

# ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

## 1. Аннотация

Проведены теоретические расчеты стабильности соединений в системе N–H при 0 К до давлений 1.5 ТПа. Эволюционный поиск стабильных структур в программе USPEX проведен с помощью метода PBEsol + vdW в рамках теории функционала плотности. Обнаружены новые стабильные структуры в соединениях NH и N<sub>3</sub>H<sub>10</sub> и уточнены границы фазовых переходов в соединениях N<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, NH<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>. При максимальных давлениях 1.5 ТПа стабильными фазами являются NH со структурами *P4<sub>1</sub>22* или *P4<sub>3</sub>22* и NH<sub>4</sub> со структурой *C2/c*. Полученные данные могут быть использованы для последующего расчета уравнений состояния фаз системы N–H, что является крайне важным для физики планет.

## 2. Тема работы

Первопринципные расчеты стабильности фаз в системе N–H при давлениях до 1.5 ТПа.

## 3. Состав коллектива

1. Литасов Константин Дмитриевич; Институт физики высоких давлений РАН, г.н.с.
2. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.
3. Инербаев Талгат Муратович; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; с.н.с.
4. Беккер Татьяна Борисовна, Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, в.н.с.
5. Сагатов Нурсултан; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, н.с.
6. Сагатова Динара; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; н.с.
7. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; аспирант, инженер.

## 4. Научное содержание работы

### 4.1. Постановка задачи

Предсказание кристаллических структур и проведение первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности для установления фазовых соотношений в системе N–H.

### 4.2. Современное состояние проблемы

Исследование поведения соединений легких элементов в системы C–O–H–N при высоких и сверхвысоких давлениях важно для понимания процессов, происходящих в недрах Земли и планет [1–5]. Основные соединения, такие как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , достаточно надежно изучены в камерах с алмазными наковальнями при статических давлениях до 100–200 ГПа и температурах до 4000–5000 К [6–11]. При более высоких давлениях доступны лишь ударно-волновые экспериментальные данные, соответствующие температурам в десятки тысяч градусов, и теоретические расчеты [12–18].

В системе N–H наиболее детально исследованы превращения в аммиаке ( $\text{NH}_3$ ). При комнатной температуре аммиак кристаллизуется при 1 ГПа в неупорядоченную гранецентрированную кубическую фазу III с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  [19]. При 4 ГПа происходит переход первого рода в ромбическую фазу IV  $P2_12_12_1$  [6, 20]. При повышенных температурах 1000–3000 К и давлении 50–300 ГПа предполагается стабильность суперионных фаз аммиака [21, 22]. В работе [23] проведено теоретическое исследование стабильности кристаллических структур аммиака при давлениях до 500 ГПа. Установлено, что при низких давлениях стабильны кубические фазы с пространственными группами  $P2_13$  (фаза I) и  $P2_1/c$ . Переход к ромбической фазе IV наблюдается при 8 ГПа, что согласуется с экспериментом. При давлениях выше 90 ГПа аммиак образует ионные модификации, состоящие из чередующихся слоев ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_2^-$  со структурами  $Pma2$  и  $Pca2_1$  [21, 23].

Эволюционный поиск стабильных структур в системе N–H при высоких давлениях до 800 ГПа проведен в работе [12]. Наряду с аммиаком установлено большое количество соединений азота и водорода с другой стехиометрией. Повышение давления стабилизирует ряд ранее не описанных соединений со специфическими структурными и электронными свойствами, таких как  $\text{N}_4\text{H}$ ,  $\text{N}_3\text{H}$ ,  $\text{N}_2\text{H}$  и  $\text{NH}$ , состоящие из азотных цепочек,  $\text{N}_9\text{H}_4$  с двумерными металлическими плоскостями из атомов азота, а также новые молекулярные фазы  $\text{N}_8\text{H}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}_3\text{H}_7$ ,  $\text{NH}_4$  и  $\text{NH}_5$ . Неожиданным результатом стало установление того факта, что  $\text{NH}_3$  становится термодинамически нестабильным при давлении выше ~460 ГПа.

В данной работе проведены дополнительные теоретические расчеты в системе N–H с применением доработанных функционалов для установления новых стабильных структур и уточнения стабильности ранее предсказанных фаз высокого давления. При этом интервал давлений расширен до 1.5 ТПа. Полученные данные могут быть использованы для последующего расчета уравнений состояния фаз с целью применения в области физики планет-гигантов.

#### **4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы**

Все расчеты были проведены с использованием теории функционала плотности (DFT) – в пакете программ VASP 5.4.4 [25, 26]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с помощью функционала Пердью–Берка–Эрнцерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof), доработанного для более точного описания электронной структуры твердых тел (PBEsol) [27, 28]. Внутренние электроны были аппроксимированы с использованием псевдопотенциалов проекционных присоединенных волн (PAW), а валентные электроны были представлены с помощью базиса плоских волн с энергией отсечки 1000 эВ. Валентные конфигурации были выбраны как  $2s^2 2p^3$  и  $1s^1$  для N и H соответственно. Разбиение зоны Бриллюэна выполнено по схеме Монкхорста–Пака [29] с плотностью k-точек  $0.18 \text{ \AA}^{-1}$ . Поправки Ван-дер-Ваальса (vdW) учитывались методом DFT-D3 (IVDW=11) [30].

Предсказание кристаллических структур выполнялось с использованием метода эволюционных алгоритмов с помощью программы USPEX [38–40] при давлениях 500, 750, 1000, 1250 и 1500 ГПа. Расчеты проводились для 40 атомов на элементарную ячейку. В первом поколении создавалось 120 структур, из которых выбирали 50% структур с наименьшими значениями энтальпии и использовали для создания нового поколения (40% структур-потомков были созданы по механизму наследственности, 15% – за счет атомной пермутации, 15% – за счет перестановок решетки и 30% – случайным образом). В среднем, при каждом давлении производилось и релаксировалось 50 поколений. Для проведения релаксаций структур использовали метод сопряженного градиента. Энергия отсечки для базиса плоских волн выбиралась равной 600 эВ. Шаг однородной сетки k-точек Монкхорста–Пака составлял  $0.4 \text{ \AA}^{-1}$ . Параметр размытия электронных уровней по схеме Гаусса ( $\sigma$ ) составлял 0.1 эВ.

#### **4.4. Полученные результаты**

Предсказания стабильных структур с переменным составом (variable-composition searches) проводились для бинарной системы N–H при 500, 750, 1000, 1250 и 1500 ГПа. Также были рассмотрены ранее предсказанные структуры в работах [12, 21, 23]. При 500 и 750 ГПа в качестве стабильных соединений были предсказаны NH,  $N_3H_7$  и  $NH_4$ , что

соответствует предыдущим данным по предсказанию структур [12]. Стоит отметить, что при 750 ГПа для NH была найдена новая структура (даже две) отличная от структуры приведенной в работе [12]. Более подробно описано ниже. При 1000 и 1250 ГПа в качестве стабильных соединений, помимо ранее известных  $N_3H_7$  и  $NH_4$ , было предсказано одно новое промежуточное соединение  $N_3H_{10}$ . Более подробно описано ниже. При 1500 ГПа, согласно нашим расчетам по предсказанию структур, стабильными соединениями являются NH и  $NH_4$ . Стабильных соединений N–H обогащенных азотом нами не было выявлено, а в работе [21] такие соединения стабильны только в узком интервале давлений (и при относительно низких давлениях). Поэтому при рассмотрении системы N–H ниже 500 ГПа мы учитывали часть N–NH, а сосредоточились на части NH–H.

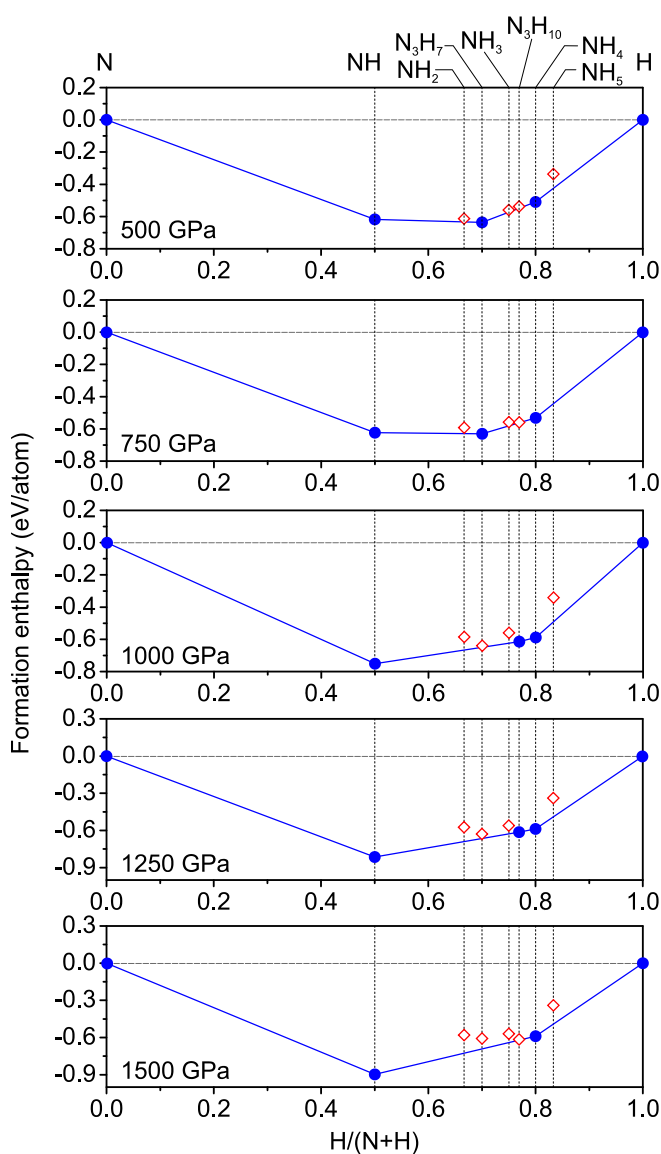


Рис. 1. Выпуклые оболочки стабильности соединений системы N–H при давлениях: (a) – 500; (b) – 750; (c) – 1000; (d) – 1250 и (e) – 1500 ГПа при нулевой температуре.

Сплошные и открытые символы обозначают стабильные и метастабильные фазы, соответственно.

**Новое соединение  $N_3H_{10}$ .** Было предсказано одно ранее неизвестное соединение,  $N_3H_{10}$ , которое стабилизируется выше 791 ГПа в структуре  $P1$  и стабильно до 1272 ГПа. Выше этого давления  $N_3H_{10}$  распадается на  $NH_4$  и  $NH$  (Рис. 2). Данное соединение является динамически стабильным, о чем свидетельствует отсутствие мнимых мод в фононном спектре (Рис. 3).

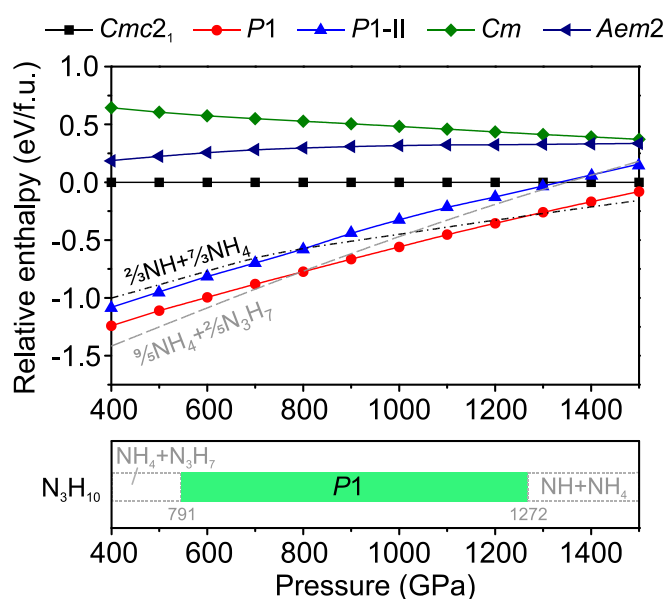


Рис. 2. Относительные энтальпии структур  $N_3H_{10}$  как функции от давления.

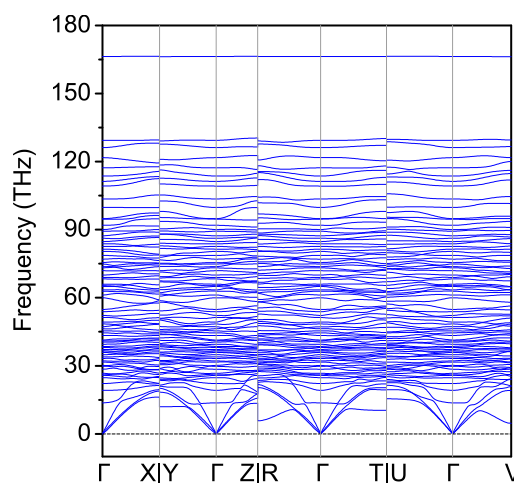


Рис. 3. Фононные дисперсионные кривые  $N_3H_{10}$  при 800 ГПа.

**Соединение  $NH_3$ .** Для соединения  $NH_3$  были воспроизведены следующие переходы  $P2_13 \rightarrow P2_1/c \rightarrow P2_12_12_1 \rightarrow Pma2 \rightarrow Pca2_1$ . Согласно нашим данным, выше 390 ГПа  $NH_3$  (имея структуру  $Pca2_1$ ) распадается на  $NH_4 + N_3N_7$ . В работе [12] для  $NH_3$  наблюдался еще

один переход от структуры  $Pca2_1$  к  $Pnma$  при  $\sim 445$  ГПа, а далее выше 460 ГПа происходит распад  $NH_3$  на  $NH_4 + N_3H_7$ . У нас в работе переход  $Pca2_1 \rightarrow Pnma$  наблюдается при 406 ГПа, т.е. он происходит метастабильно после того, как  $NH_3$  становится энергетически невыгодным относительно  $NH_4 + N_3H_7$  при 390 ГПа (Рис. 4).

Разница в значениях давления переходов заключается в использовании разных функционалов и учете vdW. В работе [12] поправка на vdW не учитывалась. А вот в работе [21] было показано, что давление перехода  $P2_12_12_1 \rightarrow Pma2$  варьируется в диапазоне 68–116 ГПа в зависимости от выбранного функционала (Таблица 1).

Таблица 1. Фазовые переходы в  $NH_3$

Переходы / Реакция	Данная работа		Работа других авторов	
$P2_13 \rightarrow P2_1/c$	3 GPa	PBEsol + vdW	6 GPa [23]	PBE
$P2_1/c \rightarrow P2_12_12_1$	6 GPa	PBEsol + vdW	8.5 GPa [23]	PBE
$P2_12_12_1 \rightarrow Pma2$	73 GPa	PBEsol + vdW	90 GPa [23] $\sim 95$ GPa [12] 68 GPa [21] 83 GPa [21] 97 GPa [21] 116 GPa [21]	PBE PBE LDA PBE+TS-vdW PBE PBE0
$Pma2 \rightarrow Pca2_1$	197 GPa	PBEsol + vdW	$\sim 225$ GPa [12] 176 [23]	PBE PBE
$Pca2_1 \rightarrow Pnma^*$	406 GPa	PBEsol + vdW	$\sim 445$ GPa [12]	PBE
Decomposition of $NH_3$ ( $NH_3 \rightarrow NH_4 + N_3H_7$ )	390 GPa	PBEsol + vdW	$\sim 460$ GPa [12]	PBE

\*согласно нашим данным, данный переход метастабильный и происходит после распада  $NH_3$  (т.е. вне поля стабильности самого соединения)

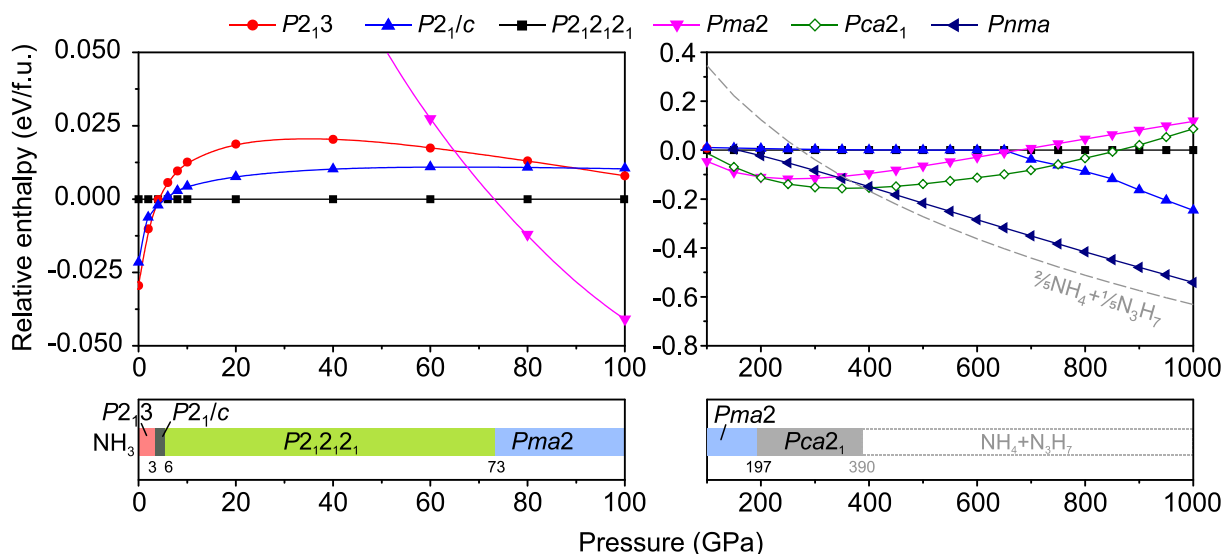


Рис. 4. Относительные энтальпии фаз  $NH_3$  как функции от давления.

**Соединение NH.** Согласно нашим расчетам, соединение NH образуется по реакции  $\text{NH}_3 + \text{N} \rightarrow \text{NH}$  выше 28 ГПа и стабильно вплоть до 1500 ГПа. Для соединения NH были воспроизведены ранее известные переходы  $P2_1/c \rightarrow P1 \rightarrow C2 \rightarrow Fdd2 \rightarrow Fddd$ . Также были предсказаны две **новые структуры** с одинаковой энергией, которые характеризуются тетрагональной группой симметрии  $P4_122$  и  $P4_322$ . Эти структуры являются **энантиоморфными** фазами, как, например, правый и левый кварц. Данные структуры являются стабильными (энергетически выгодными) выше 741 ГПа и стабильны вплоть до 1500 ГПа (Рис. 5, Таблица 2).

Таблица 2. Фазовые переходы в NH

Реакция / Переходы	Данная работа	Работа [12]
Formation of NH ( $\text{NH}_3 + \text{N} \rightarrow \text{NH}$ )	28 GPa	36 GPa
$P2_1/c \rightarrow P1$	42 GPa	54 GPa
$P1 \rightarrow C2$	140 GPa	175 GPa
$C2 \rightarrow Fdd2$	191 GPa	219 GPa
$Fdd2 \rightarrow Fddd$	350 GPa	453 GPa
$Fddd \rightarrow P4_122   P4_322$	741 GPa	—

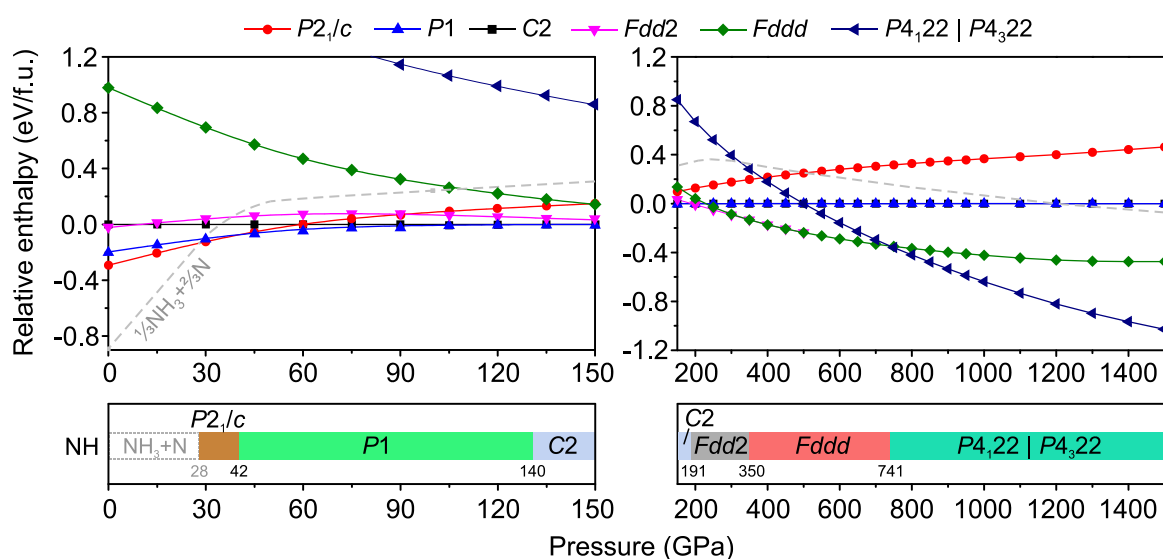


Рис. 5. Относительные энтальпии фаз NH как функции от давления.

**Соединение NH<sub>4</sub>.** Согласно нашим расчетам, соединение NH<sub>4</sub> образуется по реакции  $\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_4$  выше 46 ГПа и стабильно вплоть до 1500 ГПа. В отличие от работы [12], где соединение NH<sub>4</sub> образовывалось в структуре  $Pc$  (выше 50 ГПа), у нас (с учетом vdW) NH<sub>4</sub> образуется в структуре  $P1$ . В результатах работы [12] по NH<sub>4</sub> также присутствовала странность в диапазоне стабильности структуры  $C2/c$ . Эта структура сначала появлялась выше 27 ГПа, потом выше 33 ГПа переходила в структуру  $P1$ , а далее

выше 33 ГПа  $P1$  претерпевала переход снова в  $C2/c$ . Учет vdW в нашем случае убрал такую «странность». Согласно нашим данным,  $NH_4$  претерпевает один фазовый переход от структуры  $P1$  к структуре  $C2/c$  при 199 ГПа (Рис. 6, Таблица 3).

Таблица 3. Фазовые переходы в  $NH_4$

Переходы / Реакция	Данная работа	Работа [12]
Formation of $NH_4$ ( $NH_3 + H \rightarrow NH_4$ )	46 GPa	~50 GPa
$Pc \rightarrow C2/c$ *	27 GPa	53 GPa
$C2/c \rightarrow P1$ *	33 GPa	86 GPa
$P1 \rightarrow C2/c$	199 GPa	142 GPa

\*согласно нашим данным, данные переходы метастабильные и происходят до образования  $NH_4$  (т.е. вне поля стабильности самого соединения)

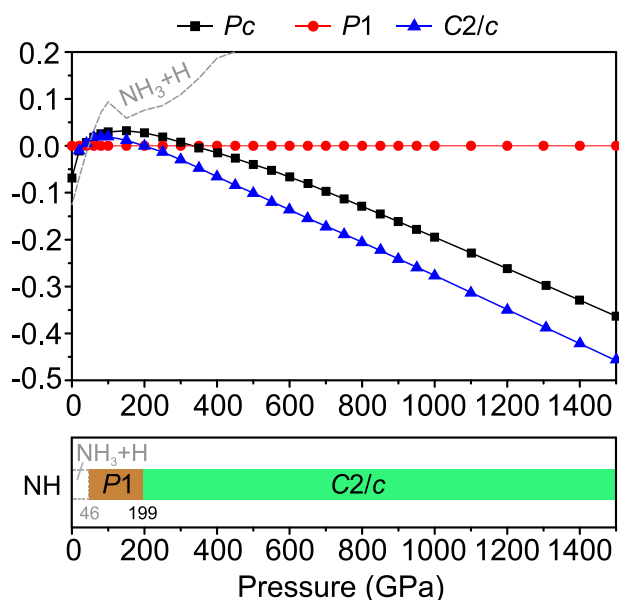


Рис. 6. Относительные энтальпии фаз  $NH_4$  как функции от давления.

**Соединение  $N_3H_7$ .** Согласно нашим данным, соединение  $N_3H_7$  образовывается по реакции  $NH_3 + NH \rightarrow N_3H_7$  выше 122 ГПа и характеризуется симметрией  $P1$ . При 150 ГПа  $N_3H_7$ - $P1$  переходит в структуру  $N_3H_7$ - $C2$ , которая является энергетически выгодной до 259 ГПа. Выше этого давления  $C2$  претерпевает переход в моноклинную структуру  $P2_1/m$ -I.  $N_3H_7$ - $P2_1/m$ -I является стабильной в диапазоне давлений 259–465 ГПа. При 465 ГПа происходит фазовый переход  $P2_1/m$ -I  $\rightarrow$   $P2_1/m$ -II. Структура  $P2_1/m$ -II является стабильной до давления 992 ГПа, выше которого данный состав перестает быть стабильным и распадается на  $N_3H_{10}$  и  $NH$  (Рис. 7).



В работе [12] между структурами  $C2$  и  $P2_1/m$ -I присутствует еще одна стабильная промежуточная структура,  $P\bar{3}m1$ . Однако в наших расчетах структура  $P\bar{3}m1$  не является энергетически выгодной относительно остальных структур (Таблица 4).

Таблица 4. Фазовые переходы в  $N_3H_7$

Переходы / Реакция	Данная работа	Работа [12]
Formation of $N_3H_7$ ( $NH_3 + NH \rightarrow N_3H_7$ )	122 GPa	~140 GPa
$P1 \rightarrow C2$	150 GPa	~200 GPa
$C2 \rightarrow P2_1/m$ -I	259 GPa	—
$C2 \rightarrow P\bar{3}m1$ *	не происходит	~300 GPa
$P\bar{3}m1 \rightarrow P2_1/m$ -I *	не происходит	382 GPa
$P2_1/m$ -I $\rightarrow P2_1/m$ -II	465 GPa	689 GPa
Decomposition of $N_3H_7$ ( $N_3H_7 \rightarrow N_3H_{10} + NH$ )	992 GPa	—

\*согласно нашим данным данные переходы не происходят, а сразу происходит переход из  $C2$  в  $P2_1/m$ -I, минуя структуру  $P\bar{3}m1$ .

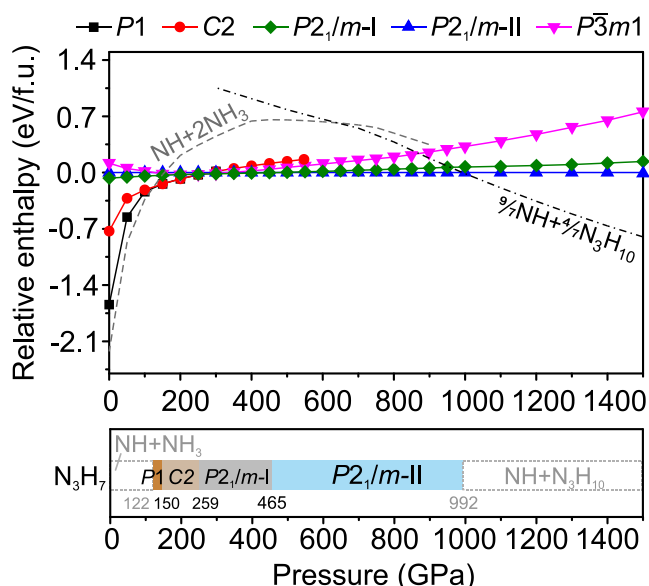


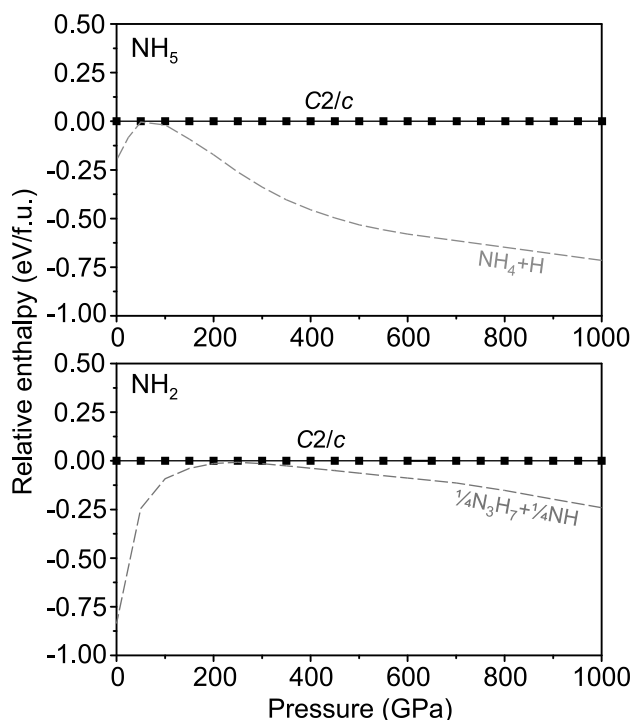
Рис. 7. Относительные энтальпии фаз  $N_3H_7$  как функции от давления.

**Соединения  $NH_2$  и  $NH_5$ .** Согласно нашим расчетам, соединения  $NH_2$  и  $NH_5$  являются не стабильными и проигрывают по энергии относительно изохимической смеси. Стоит отметить, что предсказания не проводились ниже 500 ГПа, поэтому мы можем только утверждать, что они нестабильны именно в структурах, которые были предсказаны для  $NH_2$  и  $NH_5$  в работе [12]. Если  $NH_2$  и  $NH_5$  в реальности все таки имеют поля стабильности ниже 500 ГПа, то они будут стабилизироваться в структурах отличных от предсказанных в работе [12] (Рис. 8, Таблица 4).

Таблица 4. Фазовые переходы в  $\text{NH}_5$  и  $\text{NH}_2$ 

Переходы / Реакция	Данная работа	Работа [12]
Formation of $\text{NH}_2$ ( $\text{NH} + \text{N}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{NH}_2$ )	не происходит	~200 GPa
Decomposition of $\text{NH}_2$ ( $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{N}_3\text{H}_7$ )	не происходит	~780 GPa
Formation of $\text{NH}_2$ ( $\text{NH} + \text{N}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{NH}_2$ )	не происходит	~55 GPa
Decomposition of $\text{NH}_2$ ( $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{N}_3\text{H}_7$ )	не происходит	~100 GPa

\*согласно нашим данным,  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}_5$  не имеют поля стабильности

Рис. 8. Относительные энтальпии фаз  $\text{NH}_5$  и  $\text{NH}_2$  как функции от давления.

Таким образом, в работе проведен эволюционный поиск стабильных структур с помощью программы USPEX по методу PBEsol + vdW. В результате были предсказаны новые стабильные структуры в соединениях  $\text{NH}$  и  $\text{N}_3\text{H}_{10}$  и уточнены границы фазовых переходов в соединениях  $\text{N}_3\text{H}_7$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4$ . При максимальных давлениях 1.5 ТПа стабильными фазами являются  $\text{NH}$  со структурами  $P4_122$  или  $P4_322$  и  $\text{NH}_4$  со структурой  $\text{C2/c}$ . На Рис. 9 представлена итоговая диаграмма состав–давление для соединений системы  $\text{N-H}$  в диапазоне давлений до 1.5 ГПа.

