

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 N₃H₁₀ и уточнены границы фазовых переходов в соединениях N₃H₇, NH₃ и NH₄. При максимальных давлениях 1.5 ТПа стабильными фазами являются NH со структурами *P4*₁22 или *P4*₃22 и NH₄ 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 H₂O, CO₂, CH₄, NH₃, 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 (NH₃). При комнатной температуре аммиак кристаллизуется при 1 ГПа в неупорядоченную гранецентрированную кубическую фазу III с пространственной группой *Fm3m* [19]. При 4 ГПа происходит переход первого рода в ромбическую фазу IV *P2₁2₁2₁* [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 *P2₁3* (фаза I) и *P2₁/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 NH₄⁺ и NH₂[−] со структурами *Pma2* и *Pca2₁* [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 N₄H, N₃H, N₂H и NH, состоящие из азотных цепочек, N₉H₄ с двумерными металлическими плоскостями из атомов азота, а также новые молекулярные фазы N₈H, NH₂, N₃H₇, NH₄ и NH₅. Неожиданным результатом стало установление того факта, что NH₃ 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–Эрнцерхоя (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 $2s^22p^3$ и $1s1$ для N и H соответственно. Разбиение зоны Бриллюэна выполнено по схеме Монкхорста–Пака [29] с плотностью k-точек 0.18 \AA^{-1} . Поправки Вандер-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 энталпии 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 \AA^{-1} . Параметр размытия электронных уровней по схеме Гаусса (σ) 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 NH₄. 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.

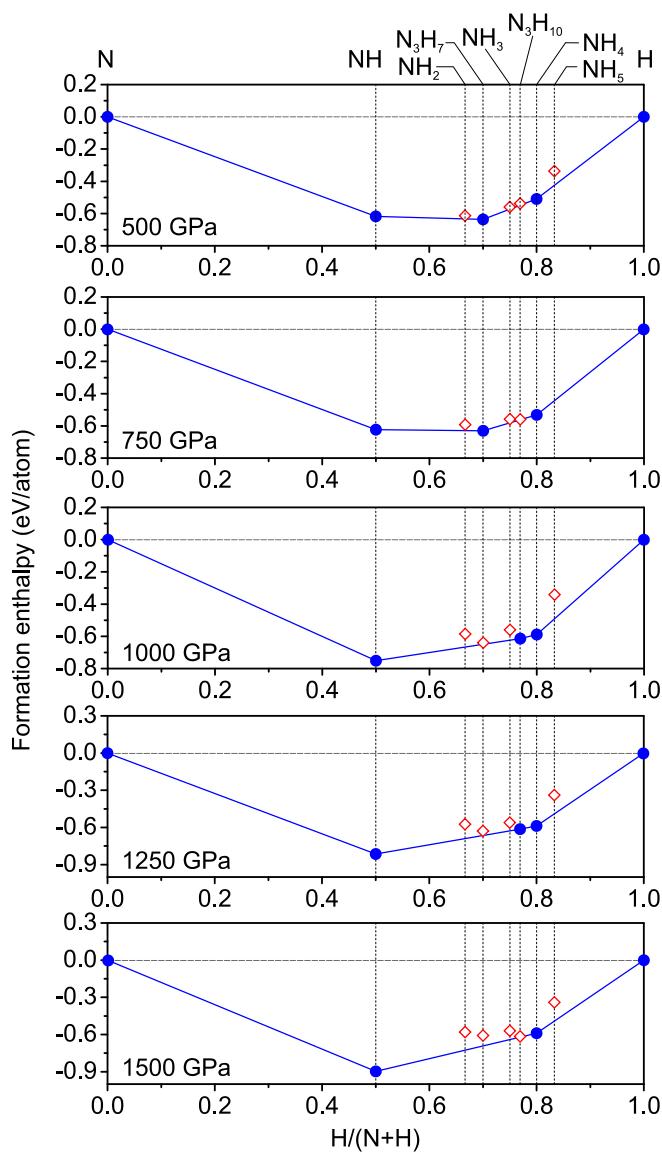


Рис. 1. Выпуклые оболочки стабильности соединений системы N–H при давлениях: (а) – 500; (б) – 750; (в) – 1000; (г) – 1250 и (д) – 1500 ГПа при нулевой температуре.

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).

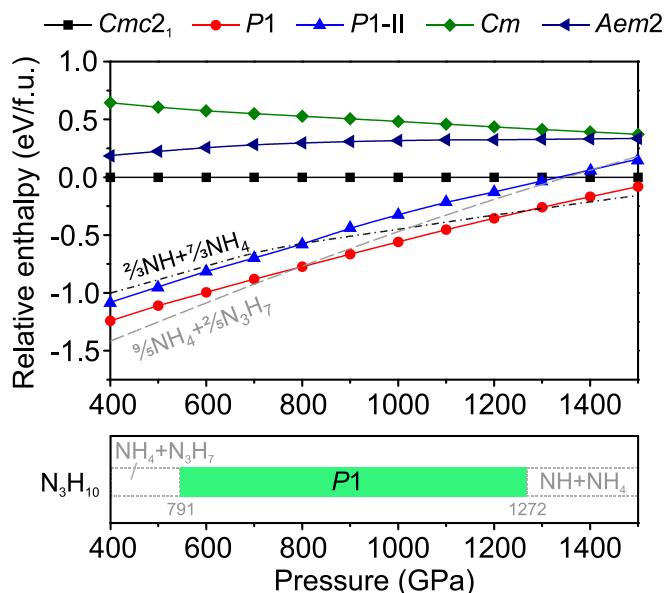


Рис. 2. Относительные энталпии структур N_3H_{10} как функции от давления.

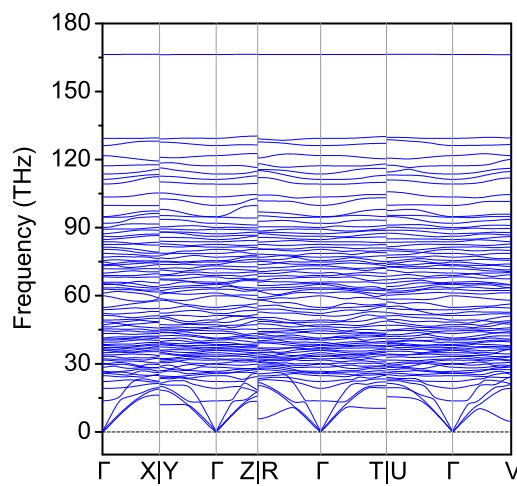


Рис. 3. Фононные дисперсионные кривые N_3H_{10} при 800 ГПа.

Соединение NH_3 . Для соединения NH_3 были воспроизведены следующие переходы $P2_{13} \rightarrow P2_{1/c} \rightarrow P2_{1212_1} \rightarrow Pma2 \rightarrow Pca2_1$. 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 ~ 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] ~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 | ~225 GPa [12] 176 [23] | PBE PBE |
| $Pca2_1 \rightarrow Pnma^*$ | 406 GPa | PBEsol + vdW | ~445 GPa [12] | PBE |
| Decomposition of NH_3 ($NH_3 \rightarrow NH_4 + N_3H_7$) | 390 GPa | PBEsol + vdW | ~460 GPa [12] | PBE |

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

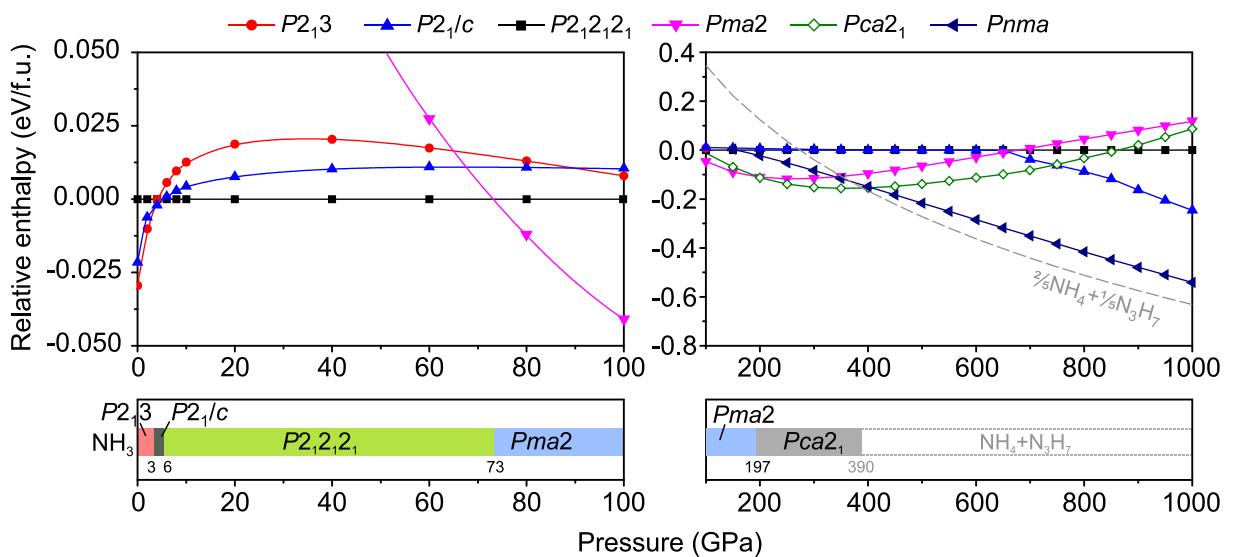


Рис. 4. Относительные энталпии фаз NH_3 как функции от давления.

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 $P4_{12}2$ и $P4_{32}2$. 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 |
| $Fddd \rightarrow P4_{12}2 P4_{32}2$ | 741 GPa | — |

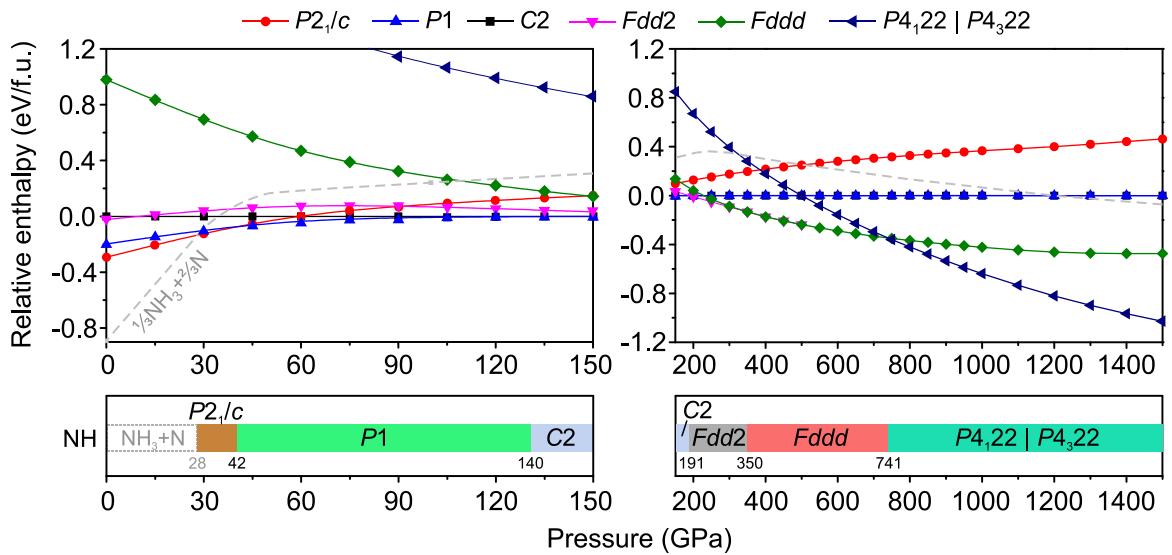


Рис. 5. Относительные энталпии фаз NH как функции от давления.

Соединение NH₄. Согласно нашим расчетам, соединение NH₄ образуется по реакции $\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_4$ выше 46 ГПа и стабильно вплоть до 1500 ГПа. В отличии от работы [12], где соединение NH₄ образовывалось в структуре Pc (выше 50 ГПа), у нас (с учетом vdW) NH₄ образуется в структуре $P1$. В результатах работы [12] по NH₄ 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 «странные». 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 ($\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_4$) | 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)

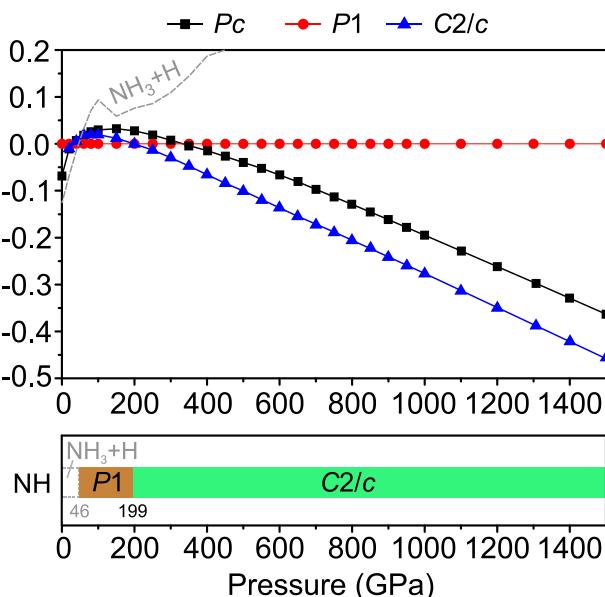


Рис. 6. Относительные энталпии фаз NH_4 как функции от давления.

Соединение N_3H_7 . Согласно нашим данным, соединение N_3H_7 образовывается по реакции $\text{NH}_3 + \text{NH} \rightarrow \text{N}_3\text{H}_7$ 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 $P2_1/m\text{-I}$ 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 |
| $C2 \rightarrow P2_1/m\text{-I}$ | 259 GPa | — |
| $C2 \rightarrow P\bar{3}m1^*$ | не происходит | ~300 GPa |
| $P\bar{3}m1 \rightarrow P2_1/m\text{-I}^*$ | не происходит | 382 GPa |
| $P2_1/m\text{-I} \rightarrow P2_1/m\text{-II}$ | 465 GPa | 689 GPa |
| Decomposition of N_3H_7 ($N_3H_7 \rightarrow N_3H_{10} + NH$) | 992 GPa | — |

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

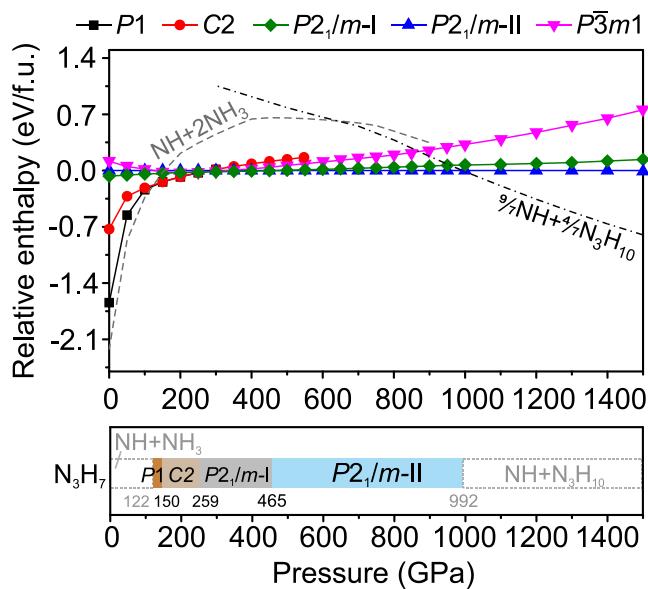


Рис. 7. Относительные энталпии фаз N_3H_7 как функции от давления.

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 NH_5 и NH_2

| Переходы / Реакция | Данная работа | Работа [12] |
|--|---------------|----------------|
| Formation of NH_2 ($\text{NH} + \text{N}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{NH}_2$) | не происходит | ~ 200 GPa |
| Decomposition of NH_2 ($\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{N}_3\text{H}_7$) | не происходит | ~ 780 GPa |
| Formation of NH_2 ($\text{NH} + \text{N}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{NH}_2$) | не происходит | ~ 55 GPa |
| Decomposition of NH_2 ($\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{N}_3\text{H}_7$) | не происходит | ~ 100 GPa |

*согласно нашим данным, NH_2 и NH_5 не имеют поля стабильности

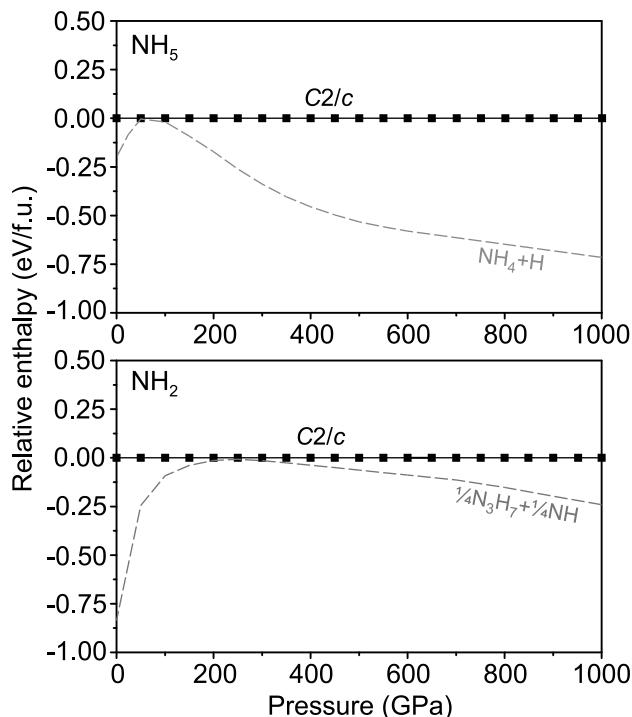


Рис. 8. Относительные энталпии фаз NH_5 и NH_2 как функции от давления.

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 NH и N_3H_{10} и уточнены границы фазовых переходов в соединениях N_3H_7 , NH_3 и NH_4 . При максимальных давлениях 1.5 ТПа стабильными фазами являются NH со структурами $P4_{1}22$ или $P4_{3}22$ и NH_4 со структурой $C2/c$. На Рис. 9 представлена итоговая диаграмма состав–давление для соединений системы N–H в диапазоне давлений до 1.5 ГПа.

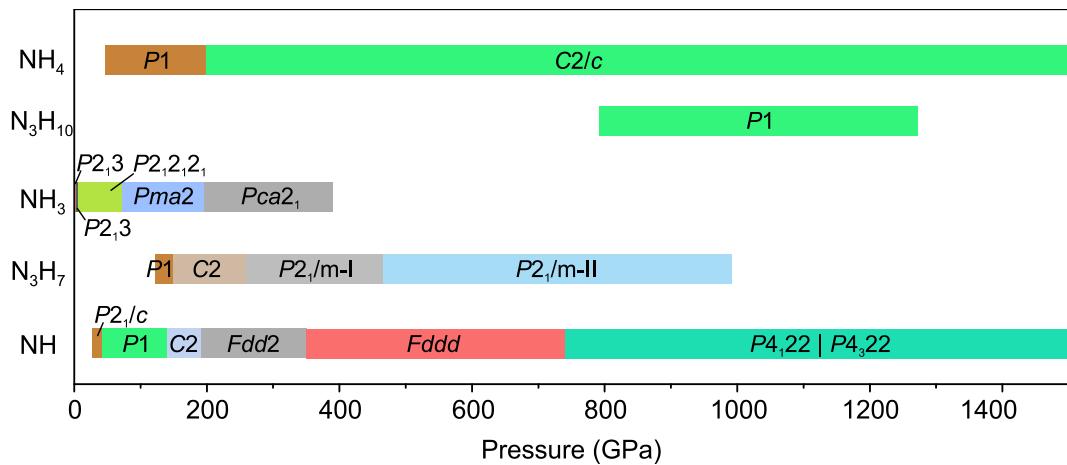


Рис. 9. Диаграмма состав–давление для системы N–H в диапазоне 0–1500 ГПа.

5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Litasov K.D., Brazhkin V.V., Sagatov N.E., Inerbaev T.M. (2025). Ab Initio Calculations of Phase Stability in the N–H System at Pressures up to 1.5 TPa. *JETP Letters*, 122(12), 821–827. (IF = 1.3)

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером нашей группы, без использования ресурсов кластера достижение большинства результатов было бы технически невозможным. Выражаю благодарность всему коллективу ИВЦ НГУ.