

ОПТИМИЗАЦИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ СЕРОВОДОРОДА

Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур*

Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт»
115409, Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 июня 2015 г.

Рассчитаны электронные и фононные спектры, а также плотности электронных и фононных состояний фазы SH_3 и стабильной орторомбической структуры сероводорода SH_2 в интервале давлений 100–225 ГПа. Установлено, что фаза $I4/mmm$ является кандидатом, ответственным за сверхпроводящие свойства металлического сероводорода наряду с фазой SH_3 . Предложены последовательные этапы получения и сохранения фазы SH_2 . Проведено сравнение свойств двух (SH_2 и SH_3) сверхпроводящих фаз сероводорода.

DOI: 10.7868/S0044451015120159

1. ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] был обнаружен переход в сверхпроводящее состояние металлической фазы сероводорода под давлением порядка 170 ГПа при $T_c = 190 \text{ K}$ (-83°C). Высокое значение T_c в сероводороде под давлением является свойством исключительно электрон-фононной системы. В работе [2] рассчитаны электронные и фононные спектры, а также плотности электронных и фононных состояний орторомбической структуры сероводорода SH_2 в интервале давлений 100–180 ГПа. Было обнаружено, что при давлении 175 ГПа в результате структурной модификации элементарной ячейки под давлением в кристалле образуется набор параллельных плоскостей из атомов водорода с полным сосредоточением всех атомов водорода в этих плоскостях. Исследован характер коллективных а) синфазных колебаний и б) колебаний в противофазе атомов водорода в данных плоскостях, приводящих к появлению двух узких высокогенеретических пиков в плотности фононных состояний. Такие изменения электронных и фононных свойств системы ведут к переходу в сверхпроводящее состояние с высоким значением критической температуры. Изученная в работе [2] структура имела симметрию элементарной ячейки $I4/mmm$, основным структурным эле-

ментом которой является линейная квазимолекула $\text{H}-\text{S}-\text{H}$. Критически важным является изучение вопроса об области стабильности или метастабильности такой структуры в сравнении с другими симметриями.

Одним из возможных объяснений высокого значения T_c [1] в сероводороде является то, что при высоком давлении в результате диссоциации водородного соединения серы образуется гидрид SH_n ($n \leq 3$) [3–7], который и может быть причиной проявления сверхпроводимости. Основным кандидатом на роль сверхпроводящей фазы рассматривалось соединение со стехиометрией SH_3 . Однако при фазовом переходе $\text{SH}_2 \rightarrow \text{SH}_3$ сохранение стехиометрии должно приводить к определенным ограничениям. Исходное однородное пространственное распределение SH_2 в алмазной ячейке [1] должно превращаться в пространственно-неоднородное в структуре SH_3 , и система должна приобрести переколяционный характер. В экспериментах [1] указаний на переколяционный характер проводимости нет. В работах [3, 5, 6] расчет свойств фазы SH_3 проведен для давления $P = 200 \text{ ГПа}$, что гораздо выше давления, при котором имел место сверхпроводящий переход в работе [1]. В работах [4, 7] исследовались свойства фазы SH_3 , однако вопрос о стабильности исследуемой фазы SH_3 не изучался.

Для сравнения свойств двух фаз в настоящей работе представлены результаты расчетов методом *ab initio* структурных, электронных и фононных

*E-mail: eugen_mazur@mail.ru

характеристик молекулы и периодической кристаллической структуры SH_2 в интервале давлений 25–250 ГПа, а также расчеты электронных и фононных свойств фазы SH_3 в интервале давлений 125–225 ГПа. В работе использовано приближение DFT в рамках базиса плоских волн с применением корреляционного функционала GGA–PBE, для атомов серы применялся псевдопотенциал, сохраняющий норму. Рассматриваемая фаза имеет орторомбическую примитивную ячейку и содержит один атом серы и два атома водорода. Начальная симметрия примитивной ячейки периодической структуры в серии данных расчетов считалась низшей — $P1$. Далее геометрия структуры оптимизировалась для данных значений внешнего давления из принципа энергетического минимума конфигурации системы при данном давлении. При расчетах использовался повышенный уровень точности как при рассмотрении сходимости по электронной конфигурации, так и по расположению атомов ($\Delta\varepsilon \approx 5 \cdot 10^{-6}$ эВ/атом). Результатирующая симметрия определялась по смещению атомов от положения узлов решетки с точностью порядка 10^{-2} Å. Важным аспектом настоящей работы является проведение расчетов, начиная от малых значений давления, а также нормировка разности энталпии системы от значения этой разности при $P = 0$.

2. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ МОЛЕКУЛ SH_2

Установим значение давления P , при котором происходит металлизация системы молекул SH_2 , и проследим основные изменения геометрии молекул SH_2 с ростом P . На рис. 1 a показана оптимизированная по энергии геометрия молекул SH_2 при нормальных условиях. Такая молекула в основном состоянии имеет три частоты колебаний ($\nu \approx 1186.27$ см $^{-1}$,

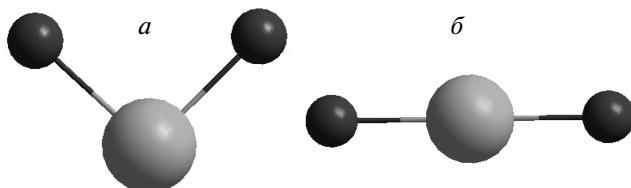


Рис. 1. Основное состояние молекулы SH_2 ($d_{\text{S-H}} \approx 1.36$ Å, $\gamma_{\text{H-S-H}} \approx 92^\circ$) (a); метастабильное состояние молекулы SH_2 в линейной конфигурации ($d_{\text{S-H}} \approx 1.33$ Å) (б)

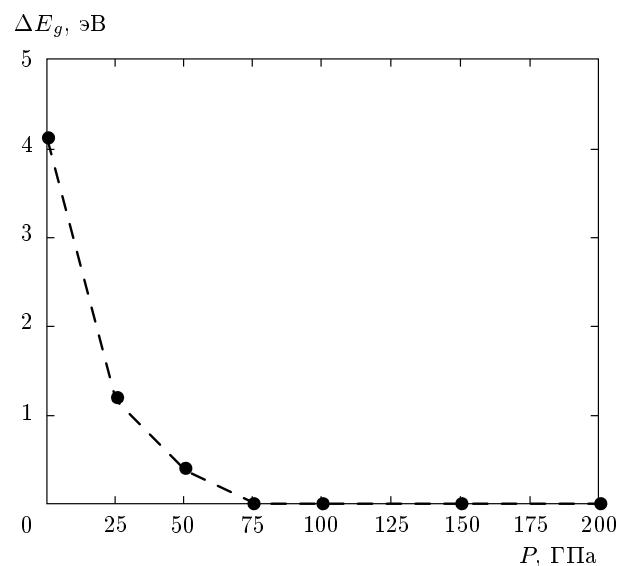


Рис. 2. Зависимость диэлектрической запрещенной зоны ΔE_g системы молекул SH_2 от давления P

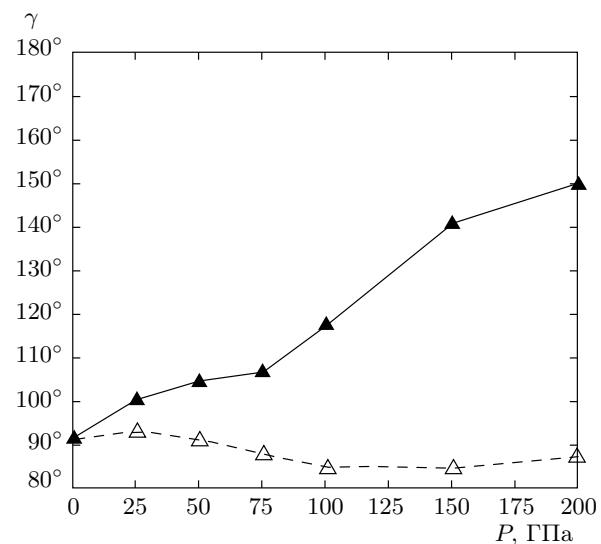


Рис. 3. Зависимость от давления P максимального и минимального значений угла γ между связями в молекулах H-S-H , возникающих при сжатии системы из восьми молекул SH_2

2650.67 см $^{-1}$, 2675.46 см $^{-1}$), наиболее низкая частота соответствует колебаниям с изменением угла связей H-S-H , одна из больших частот отвечает продольным колебаниям атомов Н.

При увеличении гидростатического давления в системе молекул SH_2 происходит уменьшение величины энергетической щели ΔE_g . На рис. 2 видно,

Таблица 1

P , ГПа	Стартовая симметрия	ΔH , эВ/форм. ед.	V , \AA^3	Результирующая симметрия	Наличие (Im) и отсутствие (Re) мнимых частот в DPhS
25	$P1$	-5.63	21.22	$P-1$	Im
50	$P1$	-2.59	17.06	$P-1$	Im
75	$P1$	-0.09	16.01	$P-1$	Im
100	$P1$	2.49	14.54	$P-1$	Im
125	$P1$	4.59	13.65	$P-1$	Im
150	$P1$	6.57	12.87	$P-1$	Im
160	$P1$	7.43	12.12	$C2-m$	Im
165	$P1$	7.79	12.16	$C2-m$	Im
170	$P1$	8.18	12.95	$C2-m$	Im
175	$P1$	8.56	11.29	$C2-m$	Im
180	$P1$	8.96	11.71	$C2-m$	Im
185	$P1$	9.33	11.82	$C2-m$	Im
190	$P1$	9.70	11.57	$I4/mmm$	Re
200	$P1$	10.42	11.42	$I4/mmm$	Re
225	$P1$	12.17	10.98	$I4/mmm$	Re
250	$P1$	13.85	10.62	$I4/mmm$	Re

что при $P = 75$ ГПа диэлектрическая щель «закрывается», т. е. система становится металлической. В системе нескольких молекул SH_2 с разной ориентацией в части из них наблюдается увеличение угла $\text{H}-\text{S}-\text{H}$, в то время как в части — такой угол незначительно уменьшается (рис. 3).

Зависимость энталпии системы молекул SH_2 от давления в интервале $P = 0$ –250 ГПа показана на рис. 4. Расчеты проведены для системы из восьми молекул, представленной на вставке. Там же представлена зависимость энталпии H системы при сжатии орторомбической примитивной ячейки с одной линейной молекулой $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ (начальная симметрия ячейки — примитивная — $P1$). Видно, что точка пересечения кривых находится при давлении $P^* \approx 125$ ГПа, т. е. система из молекул с углом $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ менее 180° более устойчива при «малых» давлениях. С ростом давления система из смеси «распрямленных» молекул и молекул, имеющих угол порядка 90° , становится метастабильной в сравнении с системой линейных молекул SH_2 . Каждая молекула попадает во все более плотное окружение других молекул, при этом потенциальные барьеры энергетического рельефа системы возрастают. В частности,

изменяется спектр фононных колебаний таким образом, что мнимые частоты в системе исчезают, и кристаллическая решетка становится устойчивой.

На рис. 5 видно, что при малом давлении $P = 25$ ГПа в спектре фононных колебаний присутствуют мнимые частоты, поскольку ряд молекул имеет неравновесную геометрию для данного давления. При давлении $P = 100$ ГПа колебания системы молекул уже не описываются мнимыми фононными частотами, давление «задавило» эти колебания. Такое подавление мнимых частот происходит в области металлизации системы. Максимальные частоты соответствуют колебаниям атомов водорода только некоторых молекул полученной смеси молекул. Система из восьми молекул разбивается на две подгруппы: с большим углом между связями $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ и с углом порядка 90° . Полного преобразования в линейную молекулу не наблюдается даже при давлении $P = 200$ ГПа (рис. 3). Можно сделать вывод о том, что фазовый переход к структурам из линейных молекул должен сопровождаться не только созданием высокого давления $P > 125$ ГПа, но и одновременным нагревом, разрушающим локальные энергетические барьеры, для преобразования молекул

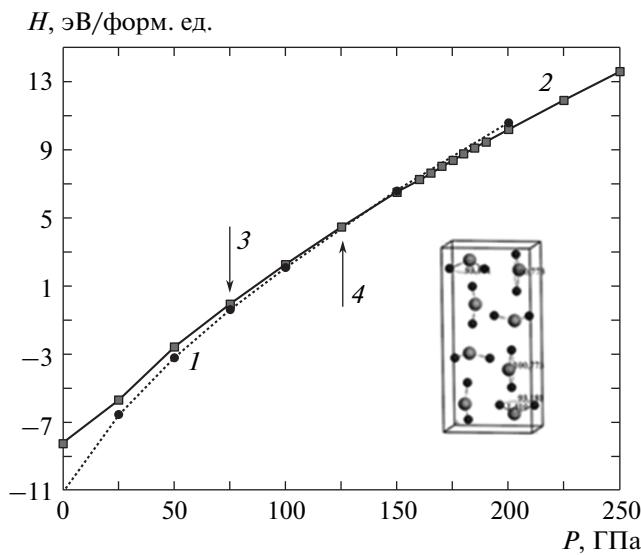


Рис. 4. Зависимость энталпии H системы молекул SH_2 от давления P : пунктирная линия 1 — энталпия H при сжатии системы из восьми молекул; сплошная линия 2 — энталпия H при сжатии орторомбической ячейки с одной линейной молекулой $\text{H}-\text{S}-\text{H}$; 3 — критическое давление «металлизации» системы; 4 — точка пересечения кривых 1 и 2 при $P^* \approx 125$ ГПа, т. е. система из молекул с углом $\text{H}-\text{S}-\text{H} < 180^\circ$ более устойчива при давлениях меньше P^*

$\text{H}-\text{S}-\text{H}$ с малым углом раскрытия в линейные конфигурации. Итак, при давлениях $P \geq P^* \approx 125$ ГПа энергетически более выгодными являются структуры из линейных молекул $\text{H}-\text{S}-\text{H}$.

3. СЖАТИЕ ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ С ЛИНЕЙНОЙ МОЛЕКУЛОЙ $\text{H}-\text{S}-\text{H}$

В нашей работе [2] рассчитаны электронные и фононные спектры, а также плотности электронных и фононных состояний орторомбической структуры сероводорода SH_2 в интервале давлений $P = 100$ –180 ГПа. Были рассчитаны свойства структуры, имеющей ячейку с симметрией $I4/mmm$, содержащей одну линейную квазимолекулу $\text{H}-\text{S}-\text{H}$. Особенностью этой симметрии является то, что в кристалле образуется набор параллельных плоскостей из атомов водорода с полным сосредоточением всех атомов водорода в этих плоскостях в результате структурной модификации элементарной ячейки под давлением. При давлении порядка 175 ГПа сосредоточение атомов H оказывается оптимальным. В структурах, имеющих примитивную орторомбиче-

скую ячейку с более низкой симметрией, например $P1$, мы такую особенность не обнаружили. В настоящей работе мы представили численный эксперимент по оптимизации геометрии структуры, исходно имеющей примитивную орторомбическую ячейку с низкой симметрией $P1$, с целью определения интервала давлений P , в котором появляется структура $\text{S}-\text{H}-\text{S}$ с результирующей симметрией $I4/mmm$, которая является энергетически наиболее выгодной и не содержит мнимых частот в фононном спектре. Как следует из табл. 1, для разных интервалов давлений получены различные результаты для конечной симметрии элементарной ячейки. В табл. 1 и на графиках величина энталпии рассчитана по формуле $\Delta H = H_{n\text{SH}_k}/n - E_0(S) - kE_0(H)$, где n — число структурных единиц SH_k ; k — число атомов водорода; $E_0(S)$ и $E_0(H)$ — полная энергия без давления соответственно атомов S и H . В работе [2] отсчет энергии проводился от значения энергии молекул E_{SH_k} .

Как видно в табл. 1, мнимые частоты (индекс Im) присутствуют для давлений до $P = 185$ ГПа при стартовой симметрии $P1$ и конечных видах симметрии, отличных от $I4/mmm$. Структура, имеющая элементарную ячейку с результирующей симметрией $I4/mmm$, появляется при давлении большем $P = 185$ ГПа, и для нее все частоты являются действительными (Re). Далее, используя элементарную ячейку с симметрией $I4/mmm$, мы провели расчеты для всего интервала давлений. Результаты приведены в табл. 2. Как видно в табл. 2, при стартовой симметрии $I4/mmm$ конечной симметрией элементарной ячейки также является симметрия $I4/mmm$. Мнимые частоты (Im) присутствуют только для давлений меньших 125 ГПа. Структура, имеющая элементарную ячейку с результирующей симметрией $I4/mmm$, при давлении более $P = 125$ ГПа имеет все действительные (Re) частоты в фононной DPhs.

На рис. 6б,е видно, что для представленных значений давления P уровень Ферми находится либо на пике, либо на скате вблизи пика электронной DOS. Фононный спектр (рис. 6в,жс) содержит два максимума частотных колебаний в области энергий порядка 250 мэВ. На рисунках наблюдается также небольшой сдвиг частот фононных колебаний в область больших частот с ростом давления. Аналогичный вид имеют данные зависимости для других значений внутри интервала 125–225 ГПа. Таким образом, структура с элементарной ячейкой симметрии $I4/mmm$ по частотному (фононному) критерию является устойчивой в интервале давлений 125–225 ГПа. Для оценки энергетической устойчивости относительно перехода в структуры другой сим-

Таблица 2

P , ГПа	Стартовая симметрия	ΔH , эВ/форм. ед.	V , \AA^3	Результирующая симметрия	Наличие (Im) и отсутствие (Re) мнимых частот в DPhS
25	$I4/mmm$	-5.23	19.97	$I4/mmm$	Im
50	$I4/mmm$	-2.35	17.20	$I4/mmm$	Im
75	$I4/mmm$	-0.14	15.11	$I4/mmm$	Im
100	$I4/mmm$	2.43	13.94	$I4/mmm$	Im
125	$I4/mmm$	4.52	13.09	$I4/mmm$	Re
150	$I4/mmm$	6.49	12.27	$I4/mmm$	Re
160	$I4/mmm$	7.24	12.02	$I4/mmm$	Re
165	$I4/mmm$	7.61	11.94	$I4/mmm$	Re
170	$I4/mmm$	7.99	11.83	$I4/mmm$	Re
175	$I4/mmm$	8.35	11.73	$I4/mmm$	Re
180	$I4/mmm$	8.72	11.63	$I4/mmm$	Re
185	$I4/mmm$	9.08	11.53	$I4/mmm$	Re
190	$I4/mmm$	9.44	11.44	$I4/mmm$	Re
200	$I4/mmm$	10.14	10.27	$I4/mmm$	Re
225	$I4/mmm$	11.87	10.88	$I4/mmm$	Re
250	$I4/mmm$	13.54	10.52	$I4/mmm$	Re

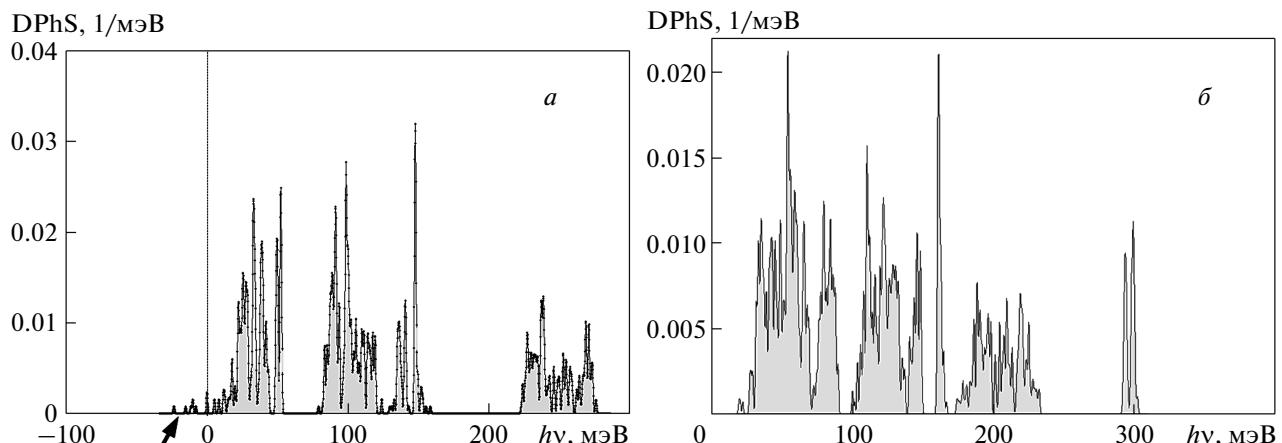


Рис. 5. Плотность числа состояний фононов DPhS системы из восьми сжимаемых молекул (стрелка указывает на мнимые частоты) для давления $P = 25$ ГПа (а), та же зависимость для давления $P = 100$ ГПа (б)

метрии на рис. 7 показан график изменения разности энталпий фазы $I4/mmm$ и фаз, рассчитанных из первоначальной низкой симметрии $P1$.

На рис. 7 видно, что в области давлений, больших 125 ГПа, разность энталпий систем оказывается отрицательной, т. е. структура с симметрией

$I4/mmm$ более предпочтительна с энергетической точки зрения. Отметим, что величина разности энергий составляет доли электронвольт, т. е. ее «сохранение» нуждается в низких температурах. Как отмечалось в наших результатах [2], при давлении $P \sim 170$ ГПа в результате структурной модифика-

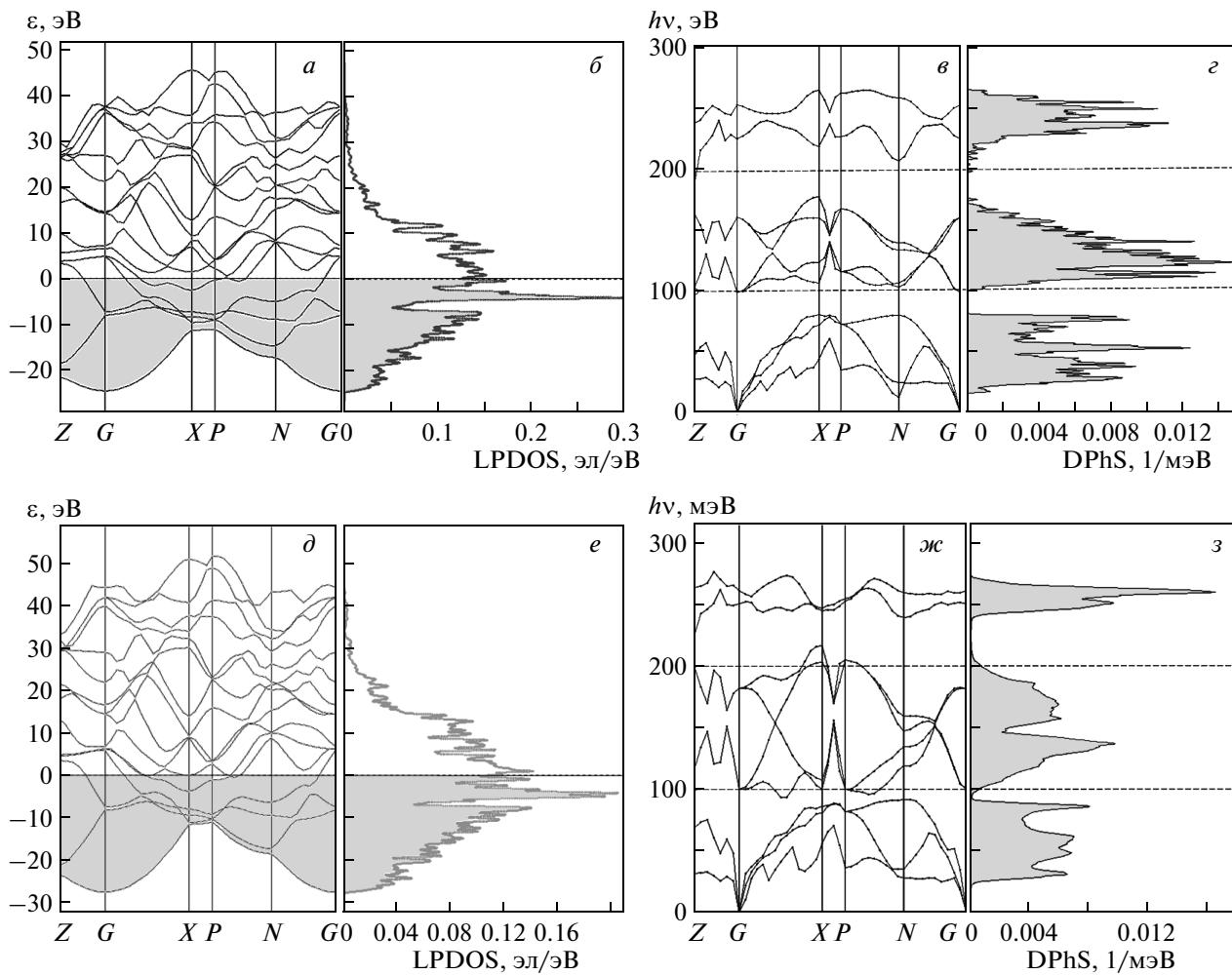


Рис. 6. Зонная структура электронов SH_2 при давлениях соответственно $P = 125, 225 \text{ ГПа}$, $E_F = 0$ — уровень Ферми (a, d); LPDOS — локальная частичная плотность числа электронных s -состояний для атомов Н в SH_2 при тех же давлениях (b, e); фононная дисперсионная зависимость SH_2 при давлениях $P = 125, 225 \text{ ГПа}$ ($c, ж$); DPhS — плотность фононных состояний SH_2 при тех же давлениях ($z, 3$)

ции элементарной ячейки под давлением в исследуемой фазе кристалла образуется набор параллельных плоскостей из атомов водорода с полным сосредоточением всех атомов водорода в этих плоскостях. В результате электронные свойства системы приобретают квазидвумерный характер. На рис. 8a показано двумерное распределение электронной плотности в такой плоскости. В более темных областях плотность электронов больше. В этих областях расположены атомы водорода, принадлежащие квазидвумерной плоскости, формируемой за счет сближения атомов под давлением. Область с уровнем электронной плотности 0.42 показана прозрачной полосой. Указанное значение, в частности, соответствует половине расстояния между ближайшими атомами водо-

дорода. При этом характерной чертой является стабилизация параметров расстояния между плоскостями водорода и определенная стабилизация электронной плотности между атомами водорода в интервале давлений 150–175 ГПа. Это видно на рис. 8б, в, где показано расстояние Δh и концентрация электронов n_e в зависимости от давления P .

На рис. 9 показаны зависимости энталпии H от давления P для различных структур SH_k . Кривые 1 и 2 соответствуют расчетным данным, представленным соответственно в табл. 1 и табл. 2. Видно, что кривая 2 в области давлений больших 170 ГПа идет ниже кривой 1, т. е. структура SH_2 с симметрией элементарной ячейки $I4/mmm$ является более предпочтительной. Кроме того, для кривых 1–4 свет-

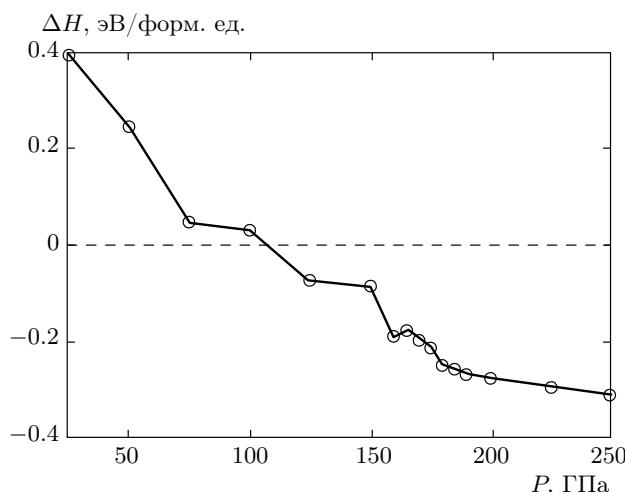


Рис. 7. Разность энталпий фазы с симметрией $I4/mmm$ и фаз, рассчитанных из первоначальной низкой симметрии $P1$ (табл. 1)

лые символы соответствуют наличию мнимых частот колебаний, а темные символы — дисперсионным фононным зависимостям, не содержащим мнимых частот. Структура SH_2 с симметрией элементарной ячейки $I4/mmm$ является устойчивой (в крайнем случае, метастабильной) по фононному спектру. На рис. 9 также представлены наши расчеты (кривая 3) для структуры из работы [8], фононные дисперсии которой по нашим расчетам содержат мнимые частоты во всех расчетных точках. Кроме того, для выяснения роли структуры SH_3 рис. 9 содержит зависимость ее энталпии H от давления P (кривая 4).

4. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РОЛИ СТРУКТУР SH_2 И SH_3

В литературе [4–6] структура SH_3 (рис. 10) рассматривается как один из претендентов на фазу, ответственную за сверхпроводимость в экспериментах [1].

Действительно, как видно на рис. 9, значение энталпии в наиболее интересном интервале значений давления P находится ниже, чем у структур SH_2 . Однако при фазовом переходе $SH_2 \rightarrow SH_3$ сохранение стехиометрии должно приводить к определенным ограничениям. Пространственно-однородное распределение SH_2 в алмазной ячейке [1] должно превращаться в пространственно-неоднородное в системе по стехиометрии SH_3 , поскольку для однородного распределения не хватает атомов водорода и система должна приобрести переколяционный характер. На рис. 9 видно, что при давлениях порядка

250 ГПа энталпия SH_3 будет превышать энталпию SH_2 , т. е. для выяснения роли структуры SH_3 необходимо рассмотреть область давлений, меньших указанной. Мы провели расчеты электронных и фононных свойств этой фазы. Квадратная элементарная ячейка этой структуры имеет симметрию $I\bar{m}-3\bar{m}$. В интервале давлений 125–170 ГПа для этой структуры наблюдаются мнимые частоты в DOS фононов. С ростом давления область состояний в зоне Бриллюэна с мнимыми частотами уменьшается. В частности, при давлении 170 ГПа мнимые частоты наблюдаются только в небольшом отрезке в середине пути, соединяющем точки высокой симметрии $G-R$. При давлениях P , больших 180 ГПа, мнимые частоты подавляются. На рис. 11 представлены графики электронных и фононных характеристик SH_3 при давлении 225 ГПа.

Отметим, что для фазы SH_3 уровень Ферми всегда находится на пике локальной электронной LPDOS плотности числа электронных σ -состояний атомов водорода для всех значений давления. Это несколько отличает результаты для фазы SH_3 от результатов для фазы SH_2 и обусловлено, вероятно, более высокой симметрией элементарной ячейки данной фазы и гидростатическим изменением давления в расчетах.

На рис. 11 σ , τ для фононной дисперсионной зависимости при давлении $P = 225$ ГПа видно, что фононный спектр не содержит мнимых частот (для расчетов при давлениях больших 180 ГПа картина аналогична). Качественно спектр колебаний SH_3 в области высоких частот отличается от результатов, полученных для SH_2 [2]. Во-первых, максимальные частоты в кристаллической фазе SH_3 несколько меньше максимальных частот в кристаллической фазе SH_2 при одинаковых давлениях, что видно из сравнения DPhS на рис. 6 и рис. 11. Во-вторых, тип колебаний атомов водорода для максимальных частот в кристаллической фазе SH_3 в интервале давлений $P = 180$ –225 ГПа в разных цепочках атомов водорода также различается. Эти колебания в фазе SH_3 синфазные и поперечные в цепочке одного направления, но имеют асинфазный характер для перпендикулярной цепочки, как это видно на рис. 12.

5. ВЫВОДЫ

- При давлении более 75 ГПа фаза SH_2 становится металлической в силу перекрытия электронных оболочек молекул.

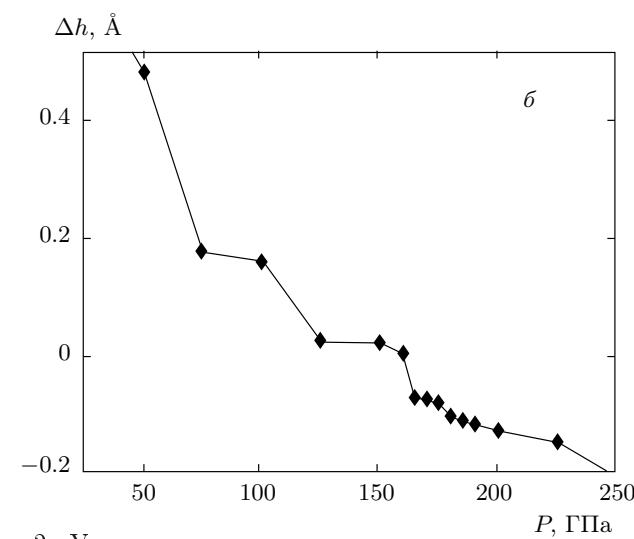
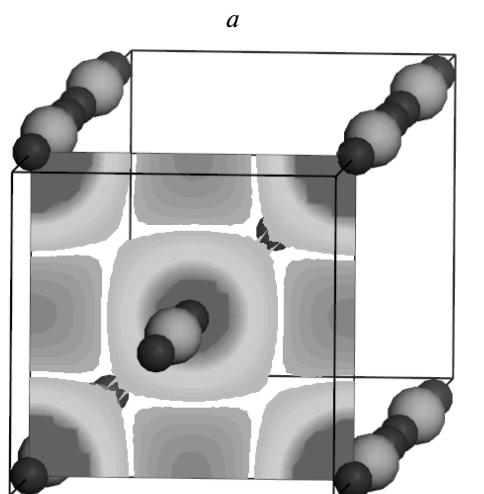
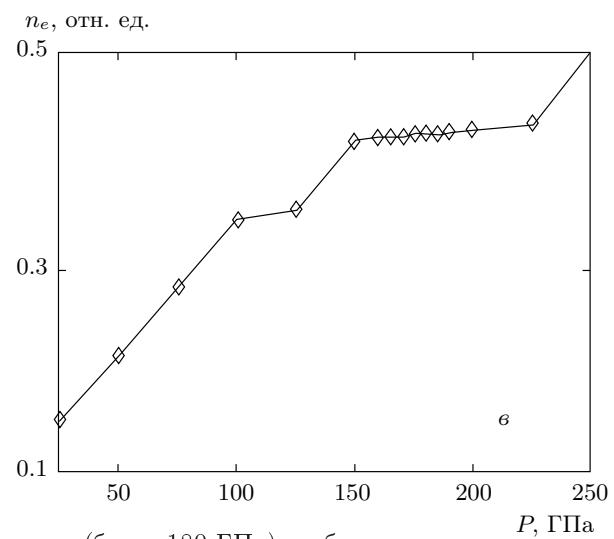


Рис. 8. Двумерное распределение электронной плотности при давлении $P = 165$ ГПа (а); изменение расстояния между двумя плоскостями атомов водорода в структуре SH_2 с симметрией $I\bar{4}/m\bar{m}$ с ростом давления P (б); изменение минимального значения электронной плотности в области между двумя ближайшими атомами водорода в квазиплоскостях с ростом давления (в)



2. Установлено, что следующие последовательные этапы ее получения и сохранения являются оптимальными для проявления сверхпроводящих свойств структуры SH_2 :

повышение давления до $P \geq 125$ ГПа;

нагрев до $T \approx 2000$ К ($1/10\Delta\varepsilon$ (рис. 4)) с целью преобразования всех молекул SH_2 в линейные $\text{H}-\text{S}-\text{H}$;

охлаждение при указанном давлении до азотных температур;

повышение давления до $P \approx 200$ ГПа с целью перехода в фазу $I\bar{4}/m\bar{m}$;

понижение давления с целью «попадания» в интервал давлений, оптимальный для двумерного характера в квазиплоскостях водорода, допустимо только до значений давления $P \approx 150-160$ ГПа; при более низких давлениях будет иметь место развал структуры.

3. Структура SH_3 является фазой высокого дав-

ления (более 180 ГПа) и обладает меньшими частотами колебаний в сравнении с SH_2 . При меньших давлениях, соответствующих переходу в сверхпроводящее состояние в работе [1], фононные частоты, соответствующие фазе SH_3 , являются мнимыми. Однако в условиях первоначальной стехиометрии SH_2 , кроме SH_3 , должен появляться остаток в соответствии с реакциями типа $3\text{SH}_2 \rightarrow 2\text{SH}_3 + \text{S}$ или $5\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{H}_3\text{S} + \text{HS}_2$. Влияние этого остатка не выяснено, возможно, он может стабилизировать фононные частоты фазы SH_3 . С другой стороны, из-за начальной стехиометрии, соответствующей SH_2 в рамках экспериментов [1], образованная фаза SH_3 , вероятно, должна выпадать в дисперсном виде, а проводимость носить переколяционный характер, чего не наблюдалось в эксперименте [1].

4. Сверхпроводимость сероводорода при давлениях $P \approx 180$ ГПа и выше обусловлена фазой SH_3 . При давлениях, меньших $P \approx 180$ ГПа, фаза SH_3 имеет

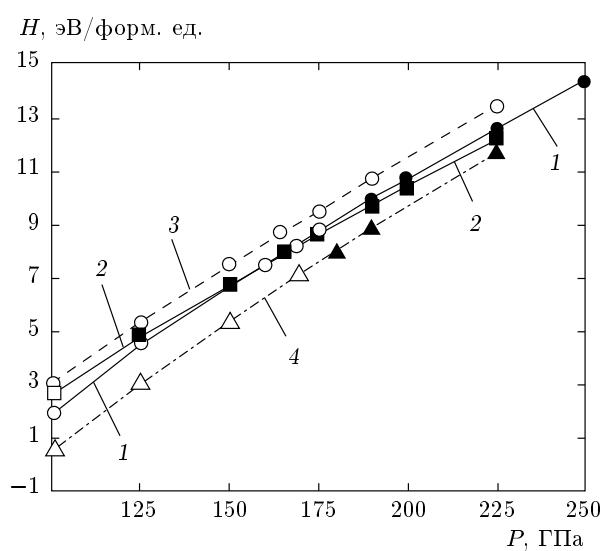


Рис. 9. Зависимости энталпии H от давления P для структур SH_2 (1,2,3) и структуры SH_3 (4): 1 — расчет с начальной низкой симметрией $P1$ элементарной ячейки (табл. 1); 2 — расчет с симметрией элементарной ячейки $I4/mmm$ (табл. 2); 3 — расчет для SH_2 структуры из работы [8]; 4 — расчет для структуры SH_3 . Для кривых 1–4 светлые символы соответствуют наличию мнимых частот колебаний, темные символы — дисперсионные фононные зависимости не содержат мнимых частот

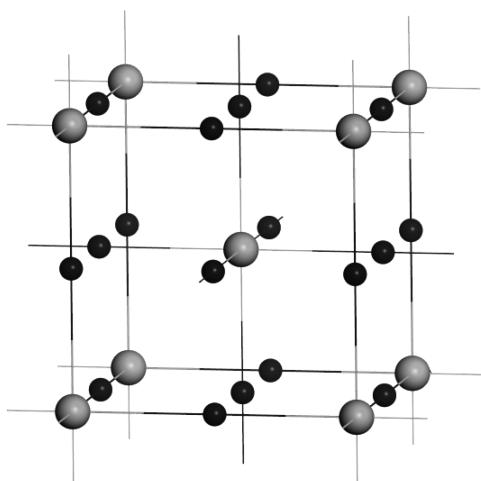


Рис. 10. Исследуемая структура SH_3 . Большие шарики — атомы серы

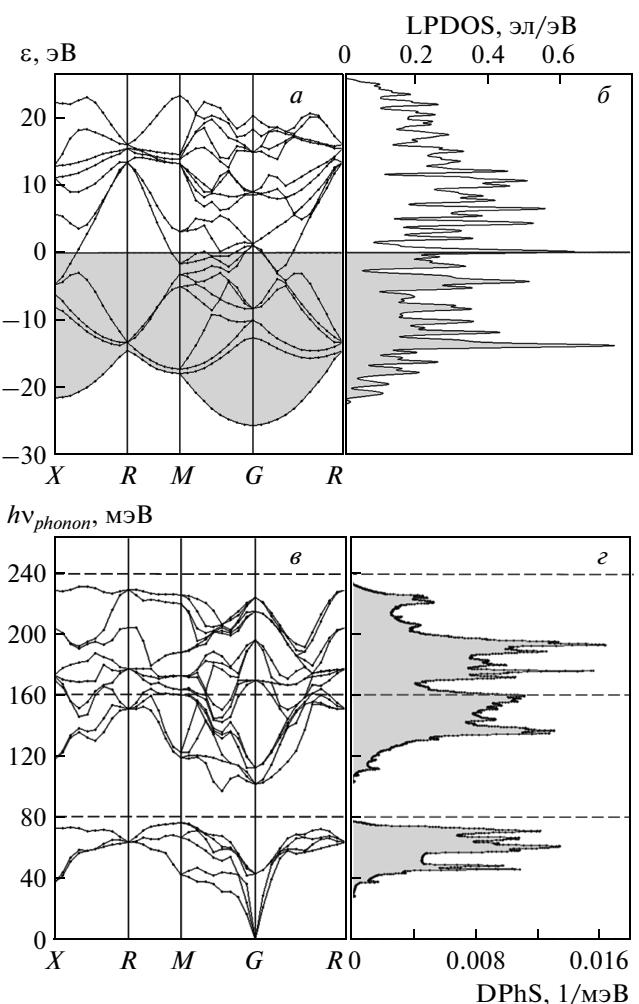


Рис. 11. Зонная структура электронов SH_3 при давлении $P = 225$ ГПа, $E_F = 0$ — уровень Ферми (а); LPDOS — локальная частичная плотность числа электронных s -состояний для атомов Н в SH_3 (б); фононная дисперсионная зависимость SH_3 (в); DPhS — плотность фононных состояний SH_3 (г)

энергию меньшую, чем фаза SH_2 , однако неустойчива по фононному спектру. Данная динамическая неустойчивость фазы SH_3 может быть стабилизирована присутствующими атомами водорода или молекулами SH_2 . Поэтому сверхпроводимость сероводорода при давлениях, меньших $P \approx 180$ ГПа, вероятно, обусловлена совместным проявлением свойств фазы SH_2 и фазы SH_3 .

5. Представлены данные, позволяющие рассматривать фазу SH_2 с симметрией элементарной ячейки $I4/mmm$ как кандидата, ответственного за сверхпроводящие свойства металлического SH_2 при дав-

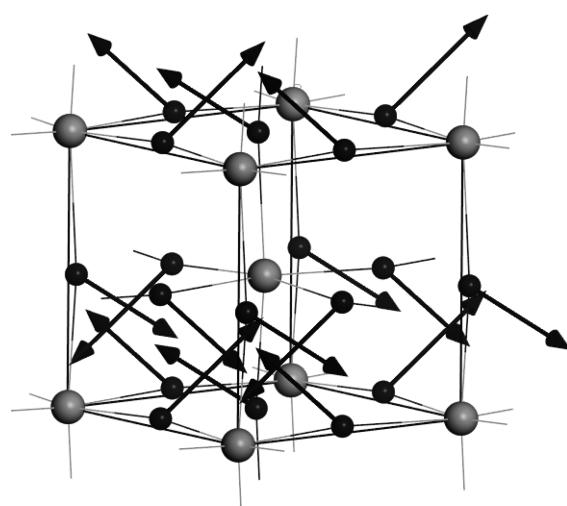


Рис. 12. Картина направлений смещений атомов водорода (малые шарики) в структуре SH_3 при давлении $P = 225$ ГПа с частотой $\nu_1 = 1806.06 \text{ см}^{-1}$

лениях, соответствующих условиям [1], наравне с энергетически более выгодной, однако, динамически нестабильной фазой SH_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. A. P. Drozdov, M. I. Eremets, and I. A. Troyan, arXiv:1412.0460.
2. Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, ЖЭТФ **148**, 289 (2015).
3. Ion Errea, Matteo Calandra, Chris J. Pickard, Joseph Nelson, Richard J. Needs, Yinwei Li, Hanyu Liu, Yunwei Zhang, Yanming Ma, and Francesco Mauri, Phys. Rev. Lett. **114**, 157004 (2015).
4. N. Bernstein, C. S. Hellberg, M. D. Johannes, and I. I. Mazin, Phys. Rev. B **91**, 060511 (2015).
5. D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, M. J. Mehl, and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **91**, 184511 (2015).
6. José A. Flores-Livas, Antonio Sanna, and E. K. U. Gross, arXiv:1501.06336.
7. Ryosuke Akashi, Mitsuaki Kawamura, Shinji Tsuneyuki, Yusuke Nomura, and Ryotaro Arita, arXiv: 1502.00936.
8. Yinwei Li, Jian Hao, Hanyu Liu, Yanling Li, and Yanming Ma, J. Chem. Phys. **140**, 174712 (2014).