РІВНЯННЯ СТАНУ МЕТАЛЕВОГО ВОДНЮ

В. Т. Швець, С. В. Дацько, Є. К. Малиновський

Одеська державна академія холоду,

вул. Дворянська, 1/3, 65026, Одеса, Україна

(Отримано 30 березня 2006 р.; в остаточному вигляді — 19 жовтня 2006 р.)

Обчислено тиск металевого водню як функції густини та температури в широкому діапазоні їхніх значень. Розгляд базується на моделі майже вільних електронів. Для знаходження термодинамічних потенціалів металевого водню використано теорію збурень за електрон–протонною взаємодією. Електронну підсистему розглянуто в наближенні випадкових фаз із урахуванням обмінної взаємодії й кореляцій електронів провідності в наближенні локального поля. Протон–протонну взаємодію враховано в наближенні твердих сфер. Єдиним параметром теорії є діаметр твердих сфер. Для його обчислення використано парну ефективну електрон–протонну взаємодію, що залежить лише від характеристик електронної підсистеми. При чисельних розрахунках термодинамічних характеристик металевого водню взято до уваги внески нульового, другого і третього порядків теорії збурень за електрон–протонною взаємодією. Внесок третього порядку виявився досить суттєвим, але в усьому розглянутому інтервалі температур і тисків він є значно меншим за внесок другого порядку. Проаналізовано багато чинників, що впливають на результати чисельних розрахунків. Тиск у металевому водню виявився монотонно зростаючою функцією густини й температури. Значення тиску, отримані для температур і густин, характерних для умов одержання металевого водню в земних умовах, з високою точністю збігаються з відповідними значеннями, які наводили автори відкриття металевого водню.

Ключові слова: металевий водень, рівняння стану.

PACS number(s): 64.10.+h, 65.50.+m, 71.15.Nc, 71.10.+x

І. ВСТУП

Із практичного погляду водень цікавий тим, що є найбільш поширеним елементом у Всесвіті. На водень у металевому стані припадає основна частина маси планет Сонячної системи. З теоретичної точки зору металевий водень є унікальним об'єктом, оскільки це єдиний метал, для якого електрон–йонна взаємодія відома точно, оскільки це кулонівська взаємодія. Ця обставина дає змогу розрахувати всі властивості з використанням мінімальної кількості спрощувальних припущень і з максимальною точністю. Однак є й ускладнювальна обставина. Вона полягає в тому, що кулонівська взаємодія не є слабкою. Цей факт добре відомий у теорії електронного газу. Одне з фундаментальних наближень теорії електронного газу — наближення випадкових фаз — відповідає наближеному підсумовуванню всього ряду теорії збурень за кулонівською електрон–електронною взаємодією.

Можливість існування металевого водню вперше була передбачена в 1935 році [1]. Уважалося, що при високих тисках водень має перейти із двоатомного молекулярного стану ізолятора в одноатомний стан з металеву провідністю. Реальне відкриття металевого водню з детальним дослідженням залежності електричного опору від тиску й температури відбулось у 1996 році [2]. При цьому молекулярний водень у рідкому стані піддавався ударному стисканню до високих тисків у діапазоні 0.93–1.80 Мбар при температурах

2200–4400 К. При тиску 1.4 Мбар і температурі 3000 К спостерігався перехід метал–діелектрик із коефіцієнтом електроопору металеві фази 500 мкОм см. Далі в діапазоні тисків 1.4–1.8 Мбар і температур 3000–4400 К електричний опір майже не змінювався. Фактично мова йшла про перехід метал–напівпровідник, оскільки заборонена зона в молекулярному водні не зникла, а зменшилась з 1.5 еВ до 0.3 еВ, практично зрівнявшись із температурою зразка.

Тепер вивчення рівноважних властивостей металевого водню ведеться широким фронтом [3–6]. Значною мірою важливість таких досліджень полягає в тому, що, з огляду на екстремальні умови існування металевого водню в земних умовах, вимірюваними є невелика кількість його рівноважних характеристик, наприклад, густина й температура. Така ж важлива характеристика металевого водню, як тиск, уже є обчислюваною характеристикою. Важливою рисою дослідження рівноважних властивостей металевого водню є використання моделі майже вільних електронів. Її ми використовували і для розрахунків електропровідності металевого водню [7]. У цій статті ми також вважатимемо, що водень перебуває в справді металевому стані з нульовою забороненою зоною, а не в експериментально спостережуваному напівпровідниковому стані з шириною забороненої зони 0.3 еВ. Такий стан реалізується або при більшому тиску, або при вищих температурах. Зауважимо, що ядро Юпітера з радіусом, який дорівнює половині радіуса пла-

нети, складається з водню, що перебуває під тиском 3–40 Мбар і температурі 10000–20000 К.

II. МОДЕЛЬ І ГАМІЛЬТОНІАН ЗАДАЧІ

Уважатимемо, що водень перебуває в неупорядкованому атомарному стані й всі його електрони колективізовані. Тоді гамільтоніан електронної підсистеми металевого водню можна взяти у вигляді, подібному до простих рідких металів

$$H = H_i + H_e + H_{ie}. \quad (1)$$

Значною мірою така модель прийнятна і при наявності поряд із атомарним воднем і молекулярного водню. Через електронейтральність молекул водню взаємодія електронів із молекулами водню суттєво менша за їх взаємодію з протонами. Тією ж мірою взаємодія молекул водню між собою і з протонами менша за протон–протонну взаємодію. Аналогічно до металів електронний газ уважатимемо виродженим, а протонну підсистему неупорядкованою і статичною. Гамільтоніан протонної підсистеми має особливо простий вигляд, оскільки протон–протонна взаємодія практично на всіх відстанях є кулонівською. Його точний вигляд такий:

$$H_i = H_{0i} + H_{ii}. \quad (2)$$

Перший член у правій частині

$$H_{0i} = \sum_{n=1}^N T_n \quad (3)$$

описує кінетичну енергію протонів, другий —

$$H_{ii} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V(q) [\rho^i(\mathbf{q}) \rho^i(-\mathbf{q}) - N] \quad (4)$$

кулонівську енергію їх взаємодії. Тут V — об'єм системи; N — кількість протонів у системі, що збігається з кількістю електронів; T_n — кінетична енергія n -го протона;

$$V(q) = 4\pi e^2 / q^2 \quad (5)$$

— фур'є-образ кулонівської взаємодії;

$$\rho^i(\mathbf{q}) = \sum_{n=1}^N \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n) \quad (6)$$

— фур'є-образ густини протонів, $\mathbf{R}_n$ — радіус-вектор n -го протона. Для досить високих температур системи протонну підсистему можна вважати класичною. У цьому випадку густина протонів буде функцією, а не оператором. Точний вигляд гамільтоніана електронної підсистеми аналогічний вигляду гамільтоніана йонної підсистеми. Натомість, при всіх розглянутих температурах електронний газ є сильно виродженим

і його поведінка є суттєво квантовою. Використовуючи наближення майже вільних електронів, для його опису доцільно використати представлення вторинного квантування за плоскими хвилями. У цьому разі

$$H_e = H_{0e} + H_{ee}, \quad (7)$$

де перший член у правій частині

$$H_{0e} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_k a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \quad (8)$$

описує кінетичну енергію електронного газу, другий

$$H_{ee} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V(q) [\rho^e(\mathbf{q}) \rho^e(-\mathbf{q}) - N] \quad (9)$$

— кулонівську енергію їх взаємодії. Тут $a_{\mathbf{k}}^+$, $a_{\mathbf{k}}$ — оператори народження і знищення електронів у стані з хвильовим вектором $\mathbf{k}$;

$$\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (10)$$

— енергія вільного електрона, m — його маса;

$$\rho^e(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \quad (11)$$

— фур'є-образ оператора електронної густини; N — оператор кількості електронів. Оскільки для вибраної моделі енергія електрона не залежить від його спіну, то надалі підсумовування за спіновими станами електронів будемо виконувати, явно його не зазначаючи, разом із підсумовуванням за значеннями хвильового вектора $\mathbf{k}$, враховуючи, що в кожному стані зі заданим значенням цього вектора можуть перебувати два електрони.

Гамільтоніан, що описує кулонівську взаємодію електронів із протонами, має такий вигляд:

$$H_{ie} = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} V(q) \rho^i(\mathbf{q}) \rho^e(-\mathbf{q}). \quad (12)$$

Оскільки надалі нам доведеться розглядати всі внески в гамільтоніан системи окремо, то доцільно спростити кожний, враховуючи електричну нейтральність системи, що забезпечує її стійкість. Цю обставину легко враховувати у вихідному гамільтоніані через відсутність у кожній сумі доданка з $\mathbf{q} = 0$. Результат такої процедури дає змогу так інтерпретувати кожний внесок у гамільтоніан системи. Гамільтоніан протонної підсистеми тепер враховує, крім кулонівської протон–протонної взаємодії, також взаємодію протонів із рівномірно розподіленим у просторі компенсуювальним від'ємним зарядом електронів. Гамільтоніан електронної підсистеми враховує, крім кулонівської електрон–електронної взаємодії, також взаємодію електронів із рівномірно розподіленим у просторі компенсуювальним додатним зарядом протонів. Такий опис електронної та протонної підсистем забезпечує електричну стійкість кожної з них окремо.

III. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ

Внутрішню енергію системи можна отримати усередненням гамільтоніана за канонічним ансамблем Гіббса

$$E = \langle H \rangle = \langle H_i \rangle + \langle H_e \rangle + \langle H_{ie} \rangle. \quad (13)$$

Особливо простий результат одержуємо для внеску в енергію протонної підсистеми

$$E_{0i} = \langle H_{0i} \rangle = N \frac{3}{2} k_B T, \quad (14)$$

$$E_{ii} = \langle H_{ii} \rangle = N \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}}' V(q) [S^i(q) - 1]. \quad (15)$$

Штрих біля знака суми означає відсутність доданка з $\mathbf{q} = 0$, T — абсолютна температура систем. Останній внесок називається енергією Маделунга, і точність його обчислення залежить від точності наближення, використаного для статичного структурного фактора протонної підсистеми

$$S^i(q) = \frac{1}{N} \langle \rho^i(\mathbf{q}) \rho^i(-\mathbf{q}) \rangle - N \Delta(\mathbf{q}). \quad (16)$$

При використанні точного гамільтоніана системи з усередненням за канонічним ансамблем добутку двох фур'є-образів протонної густини виписаний вираз для енергії Маделунга є формально точним. Відсутність доданка з $\mathbf{q} = 0$ у виразі для енергії Маделунга робить несуттєвим другий доданок, що містить символ Кронекера $\Delta(\mathbf{q})$, у правій частині останнього виразу.

Енергію електронної підсистеми й енергію взаємодії електронної і протонної підсистем зручно розглядати разом. Їх суму — енергію основного стану електронного газу в полі протонів — можна записати рядом за степенями електрон–протонної взаємодії

$$E_e = \langle H_{0e} \rangle + \langle H_{ee} \rangle + \langle H_{ie} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n. \quad (17)$$

Своєю чергою, в кожному порядку за електрон–протонною взаємодією відповідний внесок слід розвинути в ряд за електрон–електронною взаємодією. Розгляньмо детальніше член нульового порядку за електрон–протонною взаємодією. Член нульового порядку за електрон–електронною взаємодією — це кінетична енергія ідеального електронного газу

$$E_{0e} = \langle H_{0e} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}). \quad (18)$$

Оскільки функцією розподілу ідеального електронного газу за імпульсами є функція розподілу Фермі–Дірака, а остання при нульовій температурі збігається з функцією Гевісайда, то в атомних одиницях (атомні одиниці ми використовуватимемо й надалі)

$$E_{0e} = N \frac{3}{5} \varepsilon_F = N \frac{1.105}{r_s^2}. \quad (19)$$

Тут ми ввели параметр неідеальності Бракнера $r_s = (3V/4\pi N)^{1/3}$, що дорівнює радіусу сфери, об'єм якої збігається з об'ємом системи, що припадає на один електрон; ε_F — енергія Фермі. У першому порядку за електрон–електронною взаємодією внесок в енергію називається енергією Гартрі–Фока. Щоб його отримати, слід урахувати внесок у гамільтоніан системи від електрон–електронної взаємодії

$$E_{ee} = \langle H_{ee} \rangle = N \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}}' V(q) [S_0^e(q) - 1], \quad (20)$$

де як структурний фактор слід взяти структурний фактор ідеального електронного газу [9]

$$S_0^e(q) = \frac{1}{N} \langle \rho^e(\mathbf{q}) \rho^e(-\mathbf{q}) \rangle_0 - N \Delta(\mathbf{q}), \quad (21)$$

або

$$S_0^e(q) = \begin{cases} \frac{3}{4} \frac{q}{k_F} - \frac{1}{16} \left(\frac{q}{k_F} \right)^3, & q \leq 2k_F, \\ 1, & q > 2k_F. \end{cases} \quad (22)$$

Тут k_F — хвильовий вектор Фермі. У результаті після переходу від підсумовування до інтегрування у сферичній системі координат енергія Гартрі–Фока дорівнює

$$E_{\text{HF}} = -N \frac{0.458}{r_s} \text{ а.о.} \quad (23)$$

Члени вищих порядків за електрон–електронною взаємодією називаються кореляційною енергією. Їх урахування становить собою складну задачу. Вона вимагає не тільки точнішого виразу для структурного фактора електронного газу за рахунок електрон–електронної взаємодії, але й точнішого виразу для енергії окремих електронів і їх функції розподілу. У цій роботі використано інтерполяційну формулу Ноз'єра–Пайнса [9,10]

$$E_{\text{cor}} = N (-0.058 + 0.016 \ln r_s) \text{ а.о.} \quad (24)$$

Член першого порядку за електрон–протонною взаємодією в енергії основного стану електронного газу в металевому водні відсутній, оскільки електрон–протонна взаємодія є кулонівською і внесок її нульової компоненти Фур'є в енергію буде відсутнім через електричну нейтральність системи.

Члени другого й вищих порядків за електрон–протонною взаємодією, так звана енергія зонної структури, в позначеннях роботи [11] має вигляд

$$E_n = \frac{N}{V^n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \Gamma^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) V(q_1) \dots V(q_n) S^i(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \Delta(\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n). \quad (25)$$

Тут $S^i(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ — n -частинковий структурний фактор протонної підсистеми, який залежить лише від координат протонів і формально точно враховує протон–протонну взаємодію; $\Delta(\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n)$ — символ Кронекера; $\Gamma^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ — так званий електронний n -поліусник, який залежить тільки від електронних степенів вільності і формально точно враховує електрон–електронну взаємодію. Останній вираз є формально точним, однак непридатним для конкретних обчислень. Існує декілька варіантів наближеного обчислення як електронних багатополіусників [12–15], так і багаточастинкових структурних факторів протонної підсистеми [16]. Для електронного диполіусника загальний результат такий [11]:

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) = -\frac{1}{2} \frac{\pi(q)}{\varepsilon(q)}. \quad (26)$$

Тут $\pi(q)$ — поляризаційна функція електронного газу, а $\varepsilon(q)$ — його діелектрична проникність. Звичайним для цих двох функцій є використання наближення випадкових фаз із урахуванням обмінної взаємодії і кореляцій електронів у наближенні локального поля:

$$\varepsilon(q) = \varepsilon_{\text{eff}}(q) = 1 + [V(q) + U(q)]\pi_0(q) \quad (27)$$

— ефективна діелектрична проникність електронного газу в наближенні локального поля,

$$U(q) = -2\pi e^2 / (q^2 + \lambda k_F^2) \quad (28)$$

— потенційна енергія обмінної взаємодії і кореляцій електронного газу, $\lambda \approx 2$ [17],

$$\pi(q) = \pi_0(q) = \times \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right) \quad (29)$$

— поляризаційна функція ідеального електронного газу.

Зазначимо, що використання інтерполяційної формули Ноз'єра–Пайнса для кореляційної енергії не узгоджується з вибраним наближенням для функції локального поля. Вплив цього чинника на чисельні розрахунки з'ясуємо далі. Реальним шляхом поліпшення теорії в цьому аспекті є використання самоузгодженого підходу [18–20], хоча це і призводить до складніших чисельних розрахунків.

Для електронного триполіусника результати різних авторів суттєво відрізняються. Проведене тут обчислення електронного триполіусника для моделі ідеального електронного газу збігається з результатом, отриманим у роботі [14], тому саме цей результат ми й використовуватимемо в подальших чисельних розрахунках. Відповідно до цієї праці

$$\Gamma^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \frac{\Lambda_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)}{\varepsilon(\mathbf{q}_1)\varepsilon(\mathbf{q}_2)\varepsilon(\mathbf{q}_3)}, \quad (30)$$

$$\Lambda_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \frac{2m}{3\pi^2 \hbar^4} \frac{q_R^2}{q_1 q_2 q_3} \text{Re} \left\{ \sum_{i=1}^3 \cos(\theta_i) \ln \left| \frac{2k_F + q_i}{2k_F - q_i} \right| - \Delta \left[\frac{2\Delta \arctan(\Delta A)}{\ln \left| \frac{1-\Delta A}{1+\Delta A} \right|}, \frac{k_F/q_R > 1}{k_F/q_R < 1} \right] \right\}, \quad (31)$$

$$\Delta = |k_F^2 - q_R^2|^{1/2} q_R^{-1},$$

$$A = \frac{q_1 q_2 q_3}{(2k_F)^3} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}{(2k_F)^2} \right)^{-1},$$

$$2q_R = \frac{q_1}{\sin(\theta_1)} = \frac{q_2}{\sin(\theta_2)} = \frac{q_3}{\sin(\theta_3)},$$

$$\cos(\theta_1) = -\cos(\widehat{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3}),$$

$$\cos(\theta_2) = -\cos(\widehat{\mathbf{q}_3 \mathbf{q}_1}),$$

$$\cos(\theta_3) = -\cos(\widehat{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2}).$$

Електронні багатополіусники вищих порядків для довільних значень аргументів можуть бути зображеними тільки у вигляді інтегралів, тому їх практичне

використання ускладнене. Виняток становить чотириполіусник $\Lambda_0^{(4)}(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2)$ [11].

Наведене наближення для електронного триполіусника відповідає врахуванню електрон–електронної взаємодії в наближенні самоузгодженого поля [11], у межах якого електрон–електронну взаємодію беремо до уваги лише через екранування зовнішнього поля — поля протонів.

Члени ж другого і третього порядків за електрон–протонною взаємодією після переходу від підсумовування до інтегрування у сферичній системі координат мають вигляд:

$$E_2 = -N \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{\pi(q)}{\varepsilon(q)} w^2(q) S(q) q^2 dq, \quad (32)$$

$$E_3 = N \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty dq_1 q_1^2 \int_0^\infty dq_2 q_2^2 F(q_1, q_2), \quad (33)$$

$$F(q_1, q_2) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{\Lambda_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)}{\varepsilon(q_1)\varepsilon(q_2)\varepsilon(|\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2|)} w(q_1)w(q_2)w(|\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2|) S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \sin(\theta_{12}) d\theta_{12}.$$

Оскільки електрон–протонна взаємодія відома точно, то головне наближення ми використали в подальших розрахунках внеску третього порядку за електрон–протонною взаємодією, — це геометричне наближення для тричастинкового структурного фактора [16,21,22]

$$S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = S(q_1)S(q_2)S(q_3). \quad (34)$$

Популярність цього наближення зумовлена тільки його простотою.

Отже, внутрішню енергію металевого водню можна записати так:

$$E = E_{0i} + E_{ii} + E_{0e} + E_{\text{HF}} + E_{\text{cor}} + \sum_{n=2}^{\infty} E_n. \quad (35)$$

Електронний складник цієї енергії можна взяти при $T = 0$, оскільки характерна енергія електронів — енергія Фермі — становить приблизно 200000 К. Водночас, якщо температура металевого водню становить декілька десятків тисяч градусів, то температурний складник енергії електронів уже буде помітним.

IV. ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ І ТИСК

За означенням вільної енергії

$$F = E - TS, \quad (36)$$

де E — внутрішня енергія системи, а S — її ентропія. Останню можна записати у вигляді суми електронно- та протонного складників

$$S = S_e + S_i. \quad (37)$$

S_e — електронний внесок в ентропію з урахуванням електрон–протонної взаємодії; S_i — протонний внесок в ентропію з урахуванням протон–протонної взаємодії. Як і у випадку внутрішньої енергії, провідним членом електронного внеску в ентропію є ентропія ідеального електронного газу. Однак для виродженого електронного газу вона досить мала,

$$S_e \approx S_{0e} = N \frac{\pi^2 k_F}{2} \frac{k_F T}{\varepsilon_F},$$

і нею можна знехтувати порівняно з протонним внеском в ентропію. Таке наближення цілком узгоджується з використанням енергії основного стану електронного газу при $T = 0$. Протонний внесок в ентропію можна взяти у наближенні твердих сфер [10,23]

$$S_i = S_{hs} = S_{0i} + S_i(\eta). \quad (38)$$

Тут знову протонний внесок в ентропію можна зобразити як внесок ідеального протонного газу S_{0i} і внесок, зумовлений взаємодією між протонами $S_i(\eta)$. Цього разу обидва внески є суттєвими:

$$S_{0i} = N k_B \ln \left[\frac{e}{n} \left(\frac{e M k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (39)$$

де M — маса протона, n — густина протонів,

$$S_i(\eta) = N k_B \frac{3\eta^2 - 4\eta}{(1 - \eta)^2}. \quad (40)$$

Тиск знаходимо звичайним способом

$$P(V, T) = \left[\frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \right]_T. \quad (41)$$

V. ПАРНА ЕФЕКТИВНА МІЖПРОТОННА ВЗАЄМОДІЯ

Важливою характеристикою при чисельних розрахунках різних властивостей металу є парна ефективна міжйонна взаємодія. Для нас цінність цієї характеристики полягає в тому, що єдиним параметром, від якого вона залежить, є густина системи. Оскільки за залежністю парної ефективної взаємодії від міжпротонної відстані можна визначити діаметр твердих сфер для довільної заданої температури, то ми отримуємо можливість виразити діаметр твердих сфер як функцію густини й температури.

Вираз для парного ефективного потенціалу у другому порядку теорії збурень за електрон–протонною взаємодією добре відомий і має вигляд

$$V_{\text{ef}}(R) = \frac{e^2}{R} - \frac{1}{2R\pi^2} \int_0^\infty Q(q) \sin(qR) q dq, \quad (42)$$

де

$$Q(q) = V^2(q) \frac{\pi_0(q)}{\varepsilon_{\text{eff}}(q)}. \quad (43)$$

Наведений вираз не містить будь-яких підгінних параметрів, що характеризують протонну підсистему, і залежить тільки від хвильового вектора Фермі, тобто від густини системи. Єдиним універсальним наближенням, зробленим при його отриманні, є наближення випадкових фаз для електронної підсистеми з урахуванням обмінної взаємодії і кореляцій електронів у наближенні локального поля.

Тепер можна ввести корисне надалі поняття діаметра твердих сфер, тобто мінімальної відстані, на яку при цій температурі можуть наблизитись протони. Цю відстань знаходимо з умови рівності кінетичної й потенційної енергії протонів при їх взаємному зближенні

$$V_{\text{eff}}(\sigma) = 3k_B T/2. \quad (44)$$

Тут значення кінетичної енергії відраховується від дна потенційної ями. Характер парної ефективної

протон–протонної взаємодії показано на рис. 1. З нього видно, що для густини, яка відповідає густині переходу водню в металевий стан (0.3 моль/см^3), глибина потенційної ями становить приблизно 140 градусів. При більших густинах потенційна яма практично зникає. Отже, у металевому водню при високих температурах суттєвим є лише відштовхування між протонами. Це однозначно свідчить проти можливості існування металевого водню при високих температурах і знятті зовнішнього тиску. Система в цих умовах не стійка.

Рис. 1. Парна ефективна протон–протонна взаємодія $V_{\text{eff}}(R)$ у металевому водні в градусах як функція відстані між протонами R в атомних одиницях для різних густин n у моль/см³ і при температурі $T = 3000 \text{ К}$.

Доцільним є також таке зауваження. Поведінка потенціалу міжпротонної взаємодії на малих відстанях надзвичайно чутлива до апроксимації функції локального поля, особливо глибина першого мінімуму та його форма. За досить високих температур, при яких існує водень у металевому стані, роль зазначеного чинника дещо зменшується, оскільки суттєвою при визначенні діаметра твердих сфер є поведінка міжпротонної взаємодії досить далеко від першого мінімуму, а саме в ділянці сильного відштовхування. Отже, вплив конкретного вибору потенціалу локального поля зі зростанням температури спадає.

Другим важливим чинником, що впливає на точність обчислення діаметра твердих сфер, є використання першого незниклого члена теорії збурень за електрон–протонною взаємодією при обчисленні парної ефективної міжпротонної взаємодії та ігнорування тричастинкової взаємодії. Ці чинники також переважно впливають на координати першого мінімуму парного потенціалу.

VI. ЧИСЕЛЬНІ РОЗРАХУНКИ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Відсутність експериментальних даних щодо тиску металевого водню ускладнює перевірку адекватності запропонованої теорії для рівняння стану. Фактично, єдині дані, з якими можна порівняти наш результат, є дані авторів відкриття металевого водню [2]. За цими даними при температурі 3000 К і густині 0.3 моль/см^3 тиск становить 1.4 Мбар . На жаль, ці дані не супроводжуються демонстрацією моделі, яку використовували при розрахунках. За результатами наших розрахунків, за тих же умов тиск становить 1.38 Мбар . Така близькість значень тиску, з нашого погляду, свідчить не стільки про адекватність теорії умовам експерименту, скільки про подібність методик розрахунку тиску і зроблених при цьому спрощувальних припущень. Аргументи для відповіді про придатність, наприклад, моделі майже вільних електронів

слід шукати в межах самої теорії. Безрозмірним параметром, що характеризує застосовність моделі майже вільних електронів, тобто роль електрон-йонної взаємодії, є $\hbar/\varepsilon_F\tau$, де ε_F — енергія Фермі, τ — час життя електрона у стані зі заданим значенням хвильового вектора. Цей час життя близький до часу релаксації для електропровідності та теплопровідності металу. Модель майже вільних електронів застосовна в разі, коли цей параметр менший за одиницю. Якщо

цей параметр прямує до одиниці, то довжина вільного пробігу електронів провідності прямує до середньої міжпротонної відстані. На наступному рисунку (рис. 2) наведено залежність зазначеного параметра від густини й температури. Обчислення залежності часу релаксації для електропровідності від густини й температури виконується аналогічно до обчислення залежності від цих величин інших характеристик металевого водню [7].

Рис. 2. Залежність від густини й температури безрозмірного параметра $\hbar/\varepsilon_F\tau$, що характеризує застосовність наближення майже вільних електронів.

З цього рисунка видно, що для малих густин і високих температур безрозмірний параметр може бути близьким до 1. Тобто, у цьому разі модель майже вільних електронів не застосовна. Для високих густин і малих температур параметр значно менший від 1 і модель майже вільних електронів є доброю. Зокрема модель майже вільних електронів є досить доброю для густини $n = 0.3$ моль/см³, при якій металевий водень уперше отримали. При цьому параметр неідеальності r_s , наприклад, для температури 3000 K, є більшим за одиницю, змінюючись в інтервалі $2 \div 1.4$, що типово для металів. Другим важливим моментом теорії є принципова роль електрон-протонної взаємодії при формуванні не тільки кінетичних, але й термодинамічних властивостей металевого водню. Це видно з таких результатів чисельних розрахунків. Без урахування електрон-протонної взаємодії при температурі 3000 K і густині 0.3 моль/см³ тиск має нефізичне значення — 0.27 Мбар. При врахуванні електрон-протонної взаємодії у другому по-

рядку теорії збурень тиск уже дорівнює 1.13 Мбар. При подальшому врахуванні ще й члена третього порядку тиск дорівнює 1.38 Мбар. Наскільки доброю є теорія збурень для енергії електронного газу в полі протонів, видно з наступних чисельних результатів. Енергія електронного газу в нульовому наближенні за електрон-протонною взаємодією, тобто при врахуванні його кінетичної енергії та енергії обмінної взаємодії і кореляцій, дорівнює 0.45 а.о. Член другого порядку за електрон-протонною взаємодією — 0.076 а.о., член третього порядку — 0.17 а.о. Такі значення перших трьох членів ряду теорії збурень за електрон-протонною взаємодією дають змогу оптимістично оцінювати збіжність усього ряду теорії збурень. У цьому сенсі ситуація зі збіжністю ряду теорії збурень для енергії є кращою ніж, наприклад, для електричного опору [7]. В останньому випадку, як видно з наступного рисунка (рис. 3), ряд теорії збурень, що починається з членів другого порядку за електрон-протонною взаємодією, збігається доволі повільно.

Рис. 3. Електричний опір металевому водню в мкОм·см при $T = 9000$ К: R_2 — член другого порядку за електрон-протонною взаємодією; R_3 — член третього порядку за електрон-протонною взаємодією [7]; $R = R_2/(1 - R_3/R_2)$ — результат наближеного підсумовування ряду теорії збурень за електрон-протонною взаємодією.

З цього рисунка (рис. 3) видно, що член третього порядку для всіх густин менший за член другого порядку всього на декілька десятків відсотків. Видно також, що збіжність ряду теорії збурень для електричного опору поліпшуються зі зростанням густини.

Характерну поведінку тиску як функції температури й густини можна побачити на наступному рисунку (рис. 4). Видно, що тиск зростає як із підвищенням температури, так і зі збільшенням густини. Відповідні залежності мають монотонний і нелінійний характер. Наведена поведінка тиску як функції температури й густини характерна для значень цих параметрів, далеких від тих, при яких відбувається фазовий перехід рідина–тверде тіло. Цей перехід спостерігаємо або при наведених температурах і більших густинах, або при наведених густинах і менших температурах, і він є предметом окремого дослідження. Достовірність одержаних результатів при температурах, що значно перевищують 3000 К, суттєво вища, ніж при температурі, при якій отримали металевий водень у земних умовах. Причина в наявності в енергетичному спектрі електронів металевому водню при густині 0.3 моль/см³ забороненої зони шириною 3000 К. Це дає змогу застосувати запропоновану теорію, наприклад, до оцінки тиску в ядрах планет-гігантів Сонячної системи, де температури суттєво вищі.

Водночас для високих температур уже слід враховувати температурні поправки до багатополосників і діелектричної проникності електронного газу.

З наступного рисунка (рис. 5) видно, що навіть у

розглянутому діапазоні температур безрозмірний параметр $k_B T / \epsilon_F$, який характеризує виродження електронного газу, досить значний і його врахування може помітно змінити отримані результати, насамперед при високих температурах.

З цього рисунка (рис. 5) також видно, що за рахунок зростання кінетичної енергії при зростанні густини електронний газ зі збільшенням густини стає більш виродженим.

Повертаючись до значення тиску, при якому був відкритий металевий водень, зазначимо таке. Електричний опір і тиск ми розраховували в межах однієї моделі й однакових наближень. Експериментально виміряне значення електричного опору майже на порядок вище, ніж ми отримали в результаті наближеного підсумовування ряду теорії збурень для електричного опору. За цих умов отримані теоретичні значення тиску не можуть бути близькими до експериментальних. Питання про те, при якому тиску був відкритий металевий водень, і далі не з'ясоване. Причина такої невизначеності не пов'язана з використаною моделлю металевому водню. Як зазначалось вище, умови застосовності моделі досить добре виконуються. Однією причиною є ігнорування забороненої зони в енергетичному спектрі електронів, яка суттєва лише при відносно низьких температурах і густинах. Друга причина полягає в нез'ясованості питання про те, яка частка водню перебуває в атомарному стані. Ця причина також може бути суттєвою лише при відносно низьких температурах і густинах.

Рис. 4. Тиск у Мбар як функція густини й температури.

Рис. 5. Залежність безрозмірного параметра $k_B T / \epsilon_F$, що характеризує ступінь виродження електронного газу, від густини й температури.

Отже, теорія, яку ми запропонували, претендує на кількісний опис як рівноважних, так і нерівноважних властивостей металевого водню лише в діпазоні порівняно високих температур і густин. При цьо-

му якщо температура дорівнює 3000 K, то густина має значно перевищувати 0.3 моль/см³. Якщо густина дорівнює 0.3 моль/см³, то температура має значно перевищувати 3000 K.

-
- [1] E. Wigner, H. B. Huntington, J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935).
 [2] S. T. Weir, A. C. Mitchell, W. J. Nellis. Phys. Rev. Lett. **76**, 1860 (1996).
 [3] S. A. Bonev, N. W. Ashcroft, Phys. Rev. B **64**, 224112 (2001).
 [4] K. Nagao, S. A. Bonev, N. W. Ashcroft. Phys. Rev. B **64**, 224111 (2001).
 [5] C. F. Richardson, N. W. Ashcroft. Phys. Rev. Lett. **78**, 118 (1997).
 [6] E. G. Maksimov, Yu. I. Shilov, Phys. Usp. **42**, 1121 (1999).
 [7] V. T. Shvets, S. V. Savenko, Ye. K. Malinovskij, Condens. Matter Phys. **9**, 1 (2006).
 [8] В. Т. Швець, *Метод функцій Гріна в теорії металів* (Латстар, Одеса, 2002).
 [9] І. О. Вакарчук, *Вступ до проблеми багатъох тіл* (Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 1999).
 [10] W. H. Shih, D. Stroud. Phys. Rev. B **31**, 3715 (1985).
 [11] Е. Г. Бровман, Ю. М. Каган, Усп. физ. наук **112**, 369 (1974).
 [12] P. Lloyd, C. A. Sholl, J. Phys. C **1**, 1620 (1968).
 [13] Е. Г. Бровман, Ю. Каган, Журн. эксп. теор. физ. **63**, 1937 (1972).
 [14] M. Vavrukh, T. Krokhmal'skii, Phys. Status Solidi (b) **169**, 451 (1992).
 [15] M. Vavrukh, V. Solovyan, N. Vavrukh, Phys. Status Solidi (b) **177**, 361 (1993).
 [16] M. Vavrukh, V. Paslavskii, Phys. Status Solidi (b) **208**, 91 (1998).
 [17] V. T. Shvets, E. V. Belov, Acta Phys. Pol. A **96**, 741 (1999).

THE EQUATION OF STATE OF METALLIC HYDROGEN

V. T. Shvets, S. V. Datsko, Ye. K. Malynovskij
Odesa State Academy of Refrigeration,
1/3 Dvorianska St., Odesa, UA-65026, Ukraine,
e-mail: valtar@paco.net

We have calculated the pressure of the liquid metallic hydrogen. The whole consideration is based on a nearly free electrons model. The series of perturbation theory over degrees of an electron–proton interaction is used for calculation of thermodynamic potentials of metallic hydrogen. The electron subsystem was considered in the random phase approximation with the exchange interaction and the correlations in the local field approximation taken into account. A proton–proton interaction is taken into account in the hard sphere approximation. As for the metallic hydrogen the electron–proton interaction is known precisely, for fixed temperature and density the unique parameter of the theory is the hard sphere diameter. For its determination the effective pair proton–proton interaction was used. For numerical calculations the zeroth, second and third members of the series of perturbation theory on an electron–proton interaction were taken into account. The third-order contribution on an electron–proton interaction for pressure is essential, but it is significantly smaller than the second-order one in all the investigated temperatures and density range. This range is characteristic as for experiments on deriving metallic hydrogen in laboratory conditions, as well for gas giant planets of the Solar system. The pressure has appeared to be monotonically growing function of temperature and density at all investigated temperatures and densities. The comparative analysis of perturbation theory series behavior for an electrical resistivity is executed too. The pressure significances obtained by us for temperatures and densities, characteristic for conditions of metal hydrogen deriving, are quite close to significances indicated by the authors of metallic hydrogen discovery.