

Степень металлизации водорода при давлении 1.4 Мбар и температуре 3000 К

В. Т. Швец¹⁾, А. С. Власенко, А. Д. Буханенко

Одесская государственная академия холода, 65082 Одесса, Украина

Поступила в редакцию 11 июля 2007 г.

После переработки 11 сентября 2007 г.

Рассчитано удельное сопротивление жидкого металлического водорода при температуре 3000 К и плотности 0.35 моль/см³. Водород рассматривается как трехкомпонентная система, состоящая из электронов, протонов и нейтральных атомов водорода. Для обратного времени релаксации для электропроводности использован второй порядок теории возмущений по электрон-протонному и электрон-атомному взаимодействиям. Кулоновское электрон-электронное взаимодействие учтено в приближении случайных фаз, а обменное взаимодействие и корреляции электронов проводимости – в приближении локального поля. Для протонной и атомной подсистем использована модель твердых сфер. Концентрация электрически нейтральной атомной компоненты оказалась значительно ниже предполагавшейся авторами открытия металлического водорода.

PACS: 72.10.–d, 72.15.–v

Теоретически существование водорода в металлическом состоянии было предсказано в 1935 г. [1]. В последующие годы теоретическому описанию его свойств был посвящен ряд работ (см., например, [2, 3]). Качественный прорыв в исследовании металлического водорода произошел после ряда экспериментальных работ по ударному сжатию как молекулярного водорода в жидком состоянии, так и водородной и дейтериевой плазмы, обнаружившему резкий рост электропроводности при определенных значениях плотности, давления и температуры [4–9]. Конкретные значения этих параметров зависели от исходного состояния водорода (до сжатия). Также они несколько различались и у различных групп экспериментаторов. Для большей определенности количественных расчетов в данной статье мы будем основываться на значениях упомянутых параметров, полученных, например, в работе [4]. Однако вследствие большей полноты экспериментальных исследований в работе [5] для интерпретации полученных нами теоретических результатов будут использованы и некоторые экспериментальные результаты этой работы. Согласно работе [4], молекулярный водород в жидком состоянии подвергался ударному сжатию до давлений в диапазоне 0.93–1.80 Мбар при температурах 2200–4400 К и плотностях 0.28–0.36 моль/см³. При повышении давления до 1.4 Мбар, температуры до 3000 К и плотности до 0.32 моль/см³ ширина запрещенной зоны уменьшалась до температуры образца

(3000 К), и эту точку авторы работы [4] считают точкой перехода молекулярного водорода в металлическое состояние, хотя и в этом случае водород все еще представляет собой полупроводник. При последующем увеличении плотности водорода ширина запрещенной зоны быстро стремится к нулю [4] и уже при плотности 0.35 моль/см³ ее наличие можно не учитывать. Удельное сопротивление при переходе водорода в металлическое состояние достигало значений 500 мкОм·см в работе [4] и ≤ 1000 мкОм·см в работе [6], характерных для разогретых металлов.

По результатам многих экспериментов, в первую очередь обсуждавшихся выше, сейчас существование водорода в металлическом состоянии можно считать надежно установленным экспериментальным фактом. Теоретически такая возможность подтверждается квантово-механическими расчетами методом Монте-Карло [10].

После впечатляющего прорыва в экспериментальных исследованиях водорода в металлическом состоянии все более актуальным является теоретическое исследование различных его свойств в широком диапазоне плотностей и давлений [11, 12]. В частности, это касается условий, характерных для ядер планет-гигантов Солнечной системы: Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна. Мощным стимулом для теоретических исследований может служить и тот факт, что применяемые в земных условиях методы ударного сжатия вещества практически не имеют ограничений по давлению, позволяя получать давления гигабарного диапазона [12].

¹⁾e-mail: valtar@paco.net

Целью данной работы является исследование возможности применения модели почти свободных электронов для количественного описания удельного сопротивления металлического водорода с одновременным выяснением степени металлизации водорода при переходе металл-диэлектрик. Заметим, что степень металлизации водорода важна и при анализе равновесных свойств металлического водорода [13].

Существующие в настоящее время расчеты удельного сопротивления, использующие как формулу Займана [3, 14], так и компьютерное моделирование [15], основаны на представлении о металлическом водороде как двухкомпонентной системе, состоящей только из протонов и электронов. В обоих случаях величина удельного сопротивления оказалась равной примерно 20 мкОм·см.

К эффектам, существенным при рассмотрении электронных явлений переноса в неупорядоченных металлах, относится учет членов старшего порядка теории возмущений по электрон-ионному взаимодействию. Этот эффект является весьма существенным во всем диапазоне существования металлической фазы и достаточно хорошо изучен для простых жидких металлов [16–25]. Начато его изучение и для металлического водорода в широком диапазоне температур и плотностей [26]. С учетом членов старших порядков теории возмущений удельное сопротивление металлического водорода в предположении о полной ионизации атомов водорода при плотности 0.35 моль/см³ и температуре 3000 К, отвечающим условиям эксперимента по получению металлического водорода, удельное сопротивление уже оказывается равным примерно 50 мкОм·см. Однако такое значение удельного сопротивления все еще на порядок меньше экспериментального его значения. На такое несоответствие экспериментального и теоретического значений удельного сопротивления обратили внимание еще авторы работы [4]. Согласно их предположению, основным фактором, объясняющим такое несоответствие, является наличие в металлической фазе нейтральных атомов или молекул водорода. Доля же протонов, то есть ионизированных атомов водорода, должна, по их мнению, составлять около 5% массы системы. Однако до настоящего времени теоретического расчета удельного сопротивления металлического водорода как сложной многокомпонентной системы проведено не было. Одной из целей данной работы является восполнение и этого пробела.

Для простых неупорядоченных металлов с относительно высокой проводимостью удельное сопротивление R в приближении времени релаксации определяется следующим образом:

$$R = \frac{m}{e^2 n \tau}, \quad (1)$$

где n – плотность электронного газа, τ – времена релаксации для процесса электропроводности, e – заряд электрона, m – его масса.

Во втором порядке теории возмущений по электрон-ионному взаимодействию для обратного времени релаксации в высокотемпературном пределе можно получить следующее выражение (формулу Займана) [14, 16–26]:

$$\tau^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 \hbar^3} \int_0^{2k_F} W^2(q) S(q) q^3 dq. \quad (2)$$

Тут $S(q)$ – парный статичный структурный фактор ионной подсистемы, $W(q)$ – экранированный потенциал электрон-ионного взаимодействия. Для металлического водорода потенциал электрон-протонного взаимодействия $W_p(q) = -V(q)/\epsilon(q)$, где $V(q) = 4\pi e^2/q^2$ – фурье-образ потенциала кулоновского протон-протонного или электрон-протонного взаимодействий, $\epsilon(q) = 1 + [V(q) + \tilde{V}(q)]\pi_0(q)$ – эффективная диэлектрическая проницаемость электронного газа в приближении случайных фаз, $\tilde{V}(q) = -2\pi^2/(q^2 + \lambda k_F^2)$ – потенциал обменного взаимодействия и корреляций электронного газа $\lambda \approx 2$, [27], k_F – волновой вектор Ферми, $\pi_0(q)$ – поляризационная функция свободного электронного газа.

Металлический водород является единственной системой, для которой неэкранированный потенциал электрон-протонного взаимодействия известен точно. Вместе с тем, электрон-атомное взаимодействие носит чрезвычайно сложный характер [28]. Однако для расстояний между частицами, характерных для металлов, единственно важной составляющей этого взаимодействия является электростатическое взаимодействие, которое мы и примем во внимание.

Будем считать, что при образовании металлического водорода молекулярная фаза жидкого водорода переходит в атомарную [9] с последующей ионизацией только части атомов.

Переход к электрическому сопротивлению бинарного сплава или раствора металла в непроводящей жидкости можно формально осуществить с помощью следующей замены [29]:

$$W^2(q) S(q) \rightarrow c_1 c_2 [W_1(q) - W_2(q)]^2 + \sum_{i,j=1}^2 c_i c_j W_i(q) W_j(q) S_{ij}(q). \quad (3)$$

Тут $c_1 = c_a$, $c_2 = c_p$ – концентрации атомов водорода и протонов, соответственно, $S_{11}(q) = S_a(q) -$

структурный фактор атомной подсистемы, $S_{22}(q) = S_p(q)$ – структурный фактор протонной подсистемы, $S_{12}(q) = S_{21}(q) = S_{ap}(q)$ – смешанные структурные факторы атомов и протонов, $W_1(q) = W_a(q)$, $W_2(q) = W_p(q)$, $W_a(q) = -U(q)/\varepsilon(q)$ – экранированный потенциал электрон-атомного взаимодействия,

$$U(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \left(1 - \frac{16}{(4 + q^2)^2} \right)$$

– фурье-образ потенциала электростатического взаимодействия электрона с атомом водорода [30].

Диаметр твердых сфер или минимальное расстояние, на которое при данной температуре могут сближаться протоны, будем находить из условия равенства кинетической и потенциальной энергий протонов при их максимальном сближении [26, 31]. Найденный таким образом диаметр твердых сфер является функцией плотности и температуры. Благодаря этому все величины, зависящие от диаметра твердых сфер, также будут функциями плотности и температуры.

Без заметной потери точности последующих вычислений задача существенно упрощается, если в качестве радиуса твердой сферы, соответствующей атому водорода, взять радиус Бора. Действительно, плотностная и температурная зависимость диаметра твердых сфер, соответствующего атомам, обусловлена исключительно экранирующим действием электронной подсистемы. Для короткодействующего атомного потенциала оно достаточно мало.

Естественными внешними параметрами являются плотность и температура системы. Наличие внутренних параметров системы связано с модельным характером расчетов. Поскольку формфактор электрон-протонного взаимодействия известен точно, принятое приближение для формфактора электрон-атомного взаимодействия не содержит подгоночных параметров, а для электронной подсистемы использовано приближение случайных фаз, то источником внутренних параметров системы могут служить только протонная и атомная подсистемы. Если для парциальных парных структурных факторов протонной и атомной подсистем использовать точное решение уравнения Перкуса-Йевики для модели твердых сфер, то в теории действительно появляются параметры, связанные с этими подсистемами, – это диаметры твердых сфер σ_a , σ_p и параметры плотности упаковки η_a , η_b , связанные между собой простыми соотношениями. Легко видеть, что фактически независимым является лишь один из них. В качестве такого параметра удобно взять диаметр твердых сфер, соответствующий протонам. Если температура системы также известна,

то и оставшийся параметр системы может быть определен, согласно сказанному выше.

На рис.1 приведена зависимость удельного сопротивления металлического водорода во втором порядке теории возмущений по потенциалам электрон-

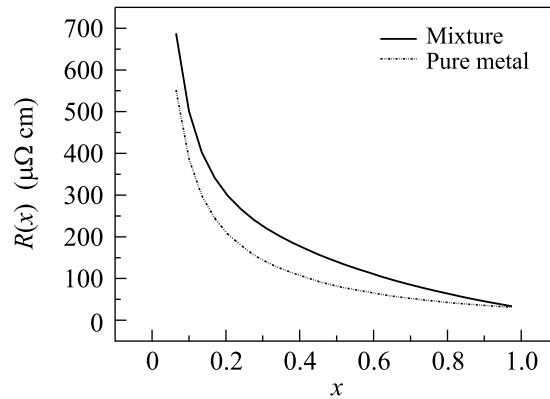


Рис.1. Зависимость удельного сопротивления металлического водорода при $T = 3000$ К от плотности протонной подсистемы

протонного и электрон-атомного взаимодействий как функция концентрации протонов (электронов) или атомов водорода. Плотность и температура такой трехкомпонентной системы соответствует условиям экспериментов по получению металлического водорода [4]. Концентрация протонов изменяется от близкой к максимально возможной, когда удельное сопротивление составляет примерно 20 мкОм·см, до минимального значения, когда удельное сопротивление достигает экспериментально измеренного значения 500 мкОм·см [4]. Для нас представляет интерес именно это минимальное значение концентрации протонов. Согласно нашим расчетам, оно составляет 10%. Для сравнения на графике приведена также зависимость удельного сопротивления металлического водорода от плотности в предположении, что все его электроны коллективизированы. Естественным в этом случае является использование формулы Займана для удельного сопротивления чистых металлов, игнорирующей наличие нейтральных атомов водорода. В этом случае экспериментальное значение удельного сопротивления достигается при плотности протонов, составляющей 7% от значения плотности образца. Последний результат практически совпадает с оценкой (5%), приведенной в работе [4]. Видимо эта оценка также основывалась на анализе формулы Займана. Еще один вывод заключается в том, что роль рассеяния электронов на нейтральных атомах весьма значительна по сравнению с их рассеянием на протонах.

Очевидной особенностью вклада рассеяния на атомах водорода является то, что он стремится к нулю не только при стремлении к нулю концентрации атомов водорода, но и тогда, когда эта концентрация становится максимально большой. Последнее обстоятельство связано с одновременным уменьшением плотности электронов проводимости, и при вычислении интеграла в выражении (2) становится существенным поведение электрон-атомного и электрон-протонного формфакторов только при малых значениях волнового вектора. При этом экранированный формфактор электрон-протонного взаимодействия стремится к своему максимально возможному значению, а формфактор электрон-атомного взаимодействия стремится к нулю.

С нашей точки зрения обе оценки доли атомов водорода нуждаются в уточнении, поскольку, согласно критерию Иоффе-Регеля [32], модель почти свободных электронов перестает работать, если длина свободного пробега электронов проводимости приближается к межпротонному расстоянию, а сопротивление системы – к 200 мкОм·см. Что именно происходит в каждой конкретной металлической системе при выполнении критерия Иоффе-Регеля, можно выяснить только при учете членов старших порядков теории возмущений по электрон-протонному взаимодействию [16–26]. При этом, поскольку речь идет только об оценке порядка величины эффекта, пренебрежем рассеянием электронов на нейтральных атомах водорода.

На рис.2 приведена зависимость вкладов второго, R_2 , и третьего, R_3 , порядков по электрон-протонному взаимодействию в удельное сопротивление металлического водорода в зависимости от плотности протонной подсистемы, вычисленная согласно работе [26]. Видно, что вклад третьего порядка сопоставим по величине с вкладом второго порядка при всех исследованных плотностях. Особенно большим он является при относительно низких плотностях. На рисунке приведен также результат приближенного суммирования ряда теории возмущений $R = R_2/(1 - R_3/R_2)$. Видно, что ряд сходится даже при достижении сопротивления 500 мкОм·см. При дальнейшем понижении плотности системы теоретическое значение сопротивления, полученное в модели почти свободных электронов, стремится к бесконечности.

По графику рис.2 можно определить доли протонов и нейтральных атомов в условиях эксперимента по получению водорода в металлическом состоянии. Видно, что учет членов старших порядков теории возмущений сдвигает нижнюю оценку для плотности протонов с 5–10% до 30–35%. При учете же дополни-

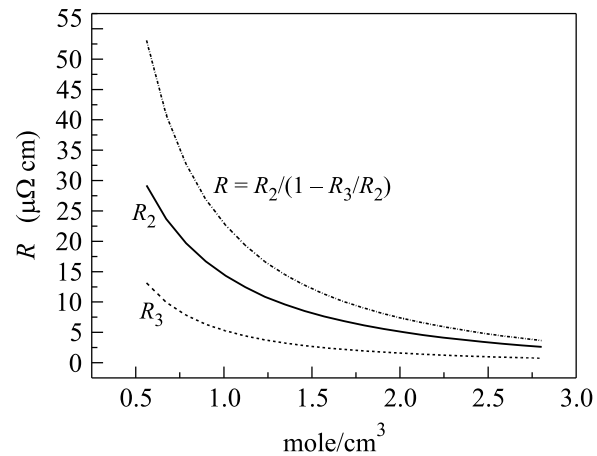


Рис.2. Зависимость удельного сопротивления металлического водорода при $T = 3000$ К от плотности при учете членов старшего порядка теории возмущений

тельного рассеяния электронов проводимости на атомах водорода в старших порядках теории возмущений удельное сопротивление достигнет экспериментального значения при еще больших плотностях протонной подсистемы. Этот теоретический результат хорошо согласуется с экспериментальным результатом работы [5], в которой доля ионизованных атомов составила $\leq 40\%$.

Таким образом, 1) модель почти свободных электронов позволяет не только качественно, но и количественно описать удельное сопротивление металлического водорода, 2) металлический водород при температуре 3000 К и плотности 0.35 моль/см³, скорее всего, представляет, как минимум, трехкомпонентную систему. Доля протонной подсистемы в общей плотности металла составляет не менее 30–35%, а не 5%, как считалось авторами работы [4], в полном соответствии с экспериментальными результатами работы [5].

1. E. Wigner and H. B. Huntington, J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935).
2. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, ЖЭТФ **61**, 2429 (1971).
3. D. J. Stevenson and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. A **9**, 782 (1974).
4. S. T. Weir, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, Phys. Rev. Lett. **76**, 1860 (1996).
5. В. Е. Фортов, В. Я. Терновой, С. В. Квитов и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 874 (1999).
6. V. Ya. Ternovoi, A. S. Filimonov, V. E. Fortov et al., Physica B **265**, 6 (1999).
7. В. Е. Фортов, В. Я. Терновой, М. В. Жерноклетов и др., ЖЭТФ **124**, 288 (2003).

8. С. К. Гришечкин, С. К. Груздев, В. К. Грязнов и др., Письма в ЖЭТФ **80**, 452 (2004).
9. W. J. Nellis, Rep. Prog. Phys. **69**, 1479 (2006).
10. V. S. Filinov, V. E. Fortov, M. Bonitz, and P. R. Levashov, Письма в ЖЭТФ **74**, 422 (2001).
11. Е. Г. Максимов, Ю. Т. Шилов, УФН **169**, 1223 (1999).
12. В. Е. Фортвов, УФН **177**, 347 (2007).
13. В. В. Кечин, Письма в ЖЭТФ **79**, 46 (2004).
14. J. M. Ziman, Phil. Mag. **6**, 1013 (1961).
15. I. Kwon, L. Collins, J. Kress, and N. Troullier, Phys. Rev. E **54**, 2844 (1996).
16. B. Springer, Phys. Rev. **136**, 115 (1964).
17. J. Rubio, J. Phys. C **2**, 288 (1969).
18. T. Neal, Phys. Fluid. **13**, 249 (1970).
19. N. W. Ashcroft and W. Schaich, Phys. Rev. B **1**, 1370 (1970).
20. A. Bringer and D. Wagner, Z. Phys. **241**, 295 (1971).
21. J. Popielawski, Physica **78**, 97 (1974).
22. J. Gorecki and J. Popielawski, J. Phys. F **13**, 2107 (1983).
23. V. T. Shvets and E. V. Belov, Acta Physica Polonica A **96**, 741 (1999).
24. В. Т. Швец, *Метод функций Грина в теории металлов*, Одесса: Латстар, 2002.
25. В. Т. Швец, *Физика неупорядоченных металлов*, Одесса: Маяк, 2007.
26. V. T. Shvets, S. V. Savenko, and Ye. K. Malynovski, Condensed Matter Physics **9**, 127 (2006).
27. D. J. M. Geldart, and S. H. Vosko, Can. J. Phys. **44**, 2137 (1966).
28. Л. М. Биберман, В. С. Воробьев, И. Т. Якубов, *Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы*, М.: Наука, 1982.
29. T. E. Faber and J. M. Ziman, Phil. Mag. **11**, 153 (1965).
30. В. Г. Левич, Ю. А. Вдовин, В. А. Мямлин, *Курс теоретической физики*, том 2, М.: Наука, 1971.
31. В. Т. Швец, ЖЭТФ **131**, 743 (2007).
32. A. F. Ioffe and A. R. Regel, Prog. Semicond. **4**, 237 (1960).