

Реконструкция зон в металлическом водороде

Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур¹⁾

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 февраля 2017 г.

После переработки 28 февраля 2017 г.

Обобщенная теория нормальных свойств металла на случай свойств электронной зоны электрон-фононных систем с не постоянной плотностью электронных состояний используется для изучения нормальной фазы металлического водорода под давлением 500 ГПа и при температуре 200 К. Рассчитываются частотная зависимость реальной $\text{Re } \Sigma(\omega)$ и мнимой $\text{Im } \Sigma(\omega)$ части собственно-энергетической части функции Грина электрона $\Sigma(\omega)$, а также плотность электронных состояний $N(\varepsilon)$ стабильной фазы металлического водорода с симметрией I41/AMD под давлением 500 ГПа, перенормированные сильным электрон-фононным взаимодействием. Установлено, что вблизи уровня Ферми электронная зона проводимости фазы I41/AMD металлического водорода в результате перенормировки электрон-фононным взаимодействием испытывает несущественную реконструкцию.

DOI: 10.7868/S0370274X17070037

1. Введение. В теоретических работах по исследованию свойств металлического водорода предсказана высокая критическая температура $T_c \sim 200\text{--}400$ К [1, 2]. Находясь в металлической фазе, водород может проявлять сверхпроводящие свойства при комнатной или даже более высокой температуре с формированием куперовских электронных пар в металлическом водороде. В соответствии с классическими расчетами Е.Г. Бровмана и Ю.М. Кагана [3–6] атомарная фаза водорода может быть метастабильной при понижении давления до атмосферного. Достижение сверхпроводящего состояния в атомарном металлическом водороде было бы важным как для понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости, так и, возможно, открыло бы пути достижения комнатной сверхпроводимости. Однако для превращения молекулярного водорода в металлический требуются гигантские давления порядка 400–500 ГПа [7]. Проведение *ab-initio* расчетов для предсказания области давлений, в которой возможен синтез металлической фазы водорода, исследование его устойчивости и свойств в условиях высоких давлений является актуальной задачей. В этом направлении выполнено значительное количество работ [8–14]. В работе [15] найдена фаза с симметрией I41/AMD, имеющая свойства металличности, фононный спектр которой не содержит мнимых частот в интервале давлений 450–500 ГПа. Для расчета структурных, электронных, фононных и других характеристик этой металлической нормальной фа-

зы металлического водорода при давлении 500 ГПа в [15] использован метод математического моделирования. Показано, что металлический водород, имеющий решетку с симметрией ячейки I41/AMD, является стабильной фазой при высоком гидростатическом давлении сжатия. Высокое значение $T_c = 217$ К в металлическом водороде под давлением является свойством исключительно электрон-фононной (ЭФ) системы [16].

Квантовополевая теория электронных свойств нормального состояния кристалла базируется на работе Мигдала [17], не учитывающей факт возможного изменения плотности электронных состояний колебаниями ионов при конечных температурах. При рассмотрении свойств ЭФ-системы металлического водорода критически важно принимать в учет факт резких изменений плотности электронных состояний на энергетических масштабах, соизмеримых с характерной энергией фононов. В металлическом водороде происходит совпадение и наложение роли трех ключевых факторов: заметные изменения плотности электронных состояний в такой зоне, большая энергия фононов $\hbar\omega_{ph} \sim 0.25\text{--}0.35$ эВ в металлическом водороде, а также существенно превышающая единицу константа электрон-фононной связи $\lambda \sim 1.7$. Сильная электрон-фононная связь $\lambda > 1$ в металлическом водороде возникает благодаря отсутствию электронной оболочки у протонов.

2. Электронные свойства устойчивой фазы ИМ-3М металлического водорода, не перенормированные электрон-фононным взаимодействием. В [15] найдена фаза металлического водоро-

¹⁾e-mail: eugen_mazur@mail.ru

да с симметрией I41/AMD (рис. 1), фоновый спектр которой не содержит мнимых частот при давлении $P = 500$ ГПа.

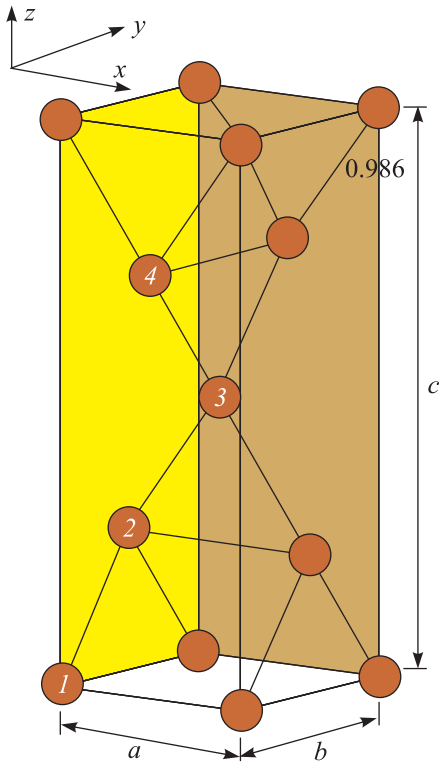


Рис. 1. (Цветной онлайн) Структура металлического водорода при давлении $P = 500$ ГПа [15] – элементарная ячейка с симметрией I41/AMD с базисом из 4-х атомов H

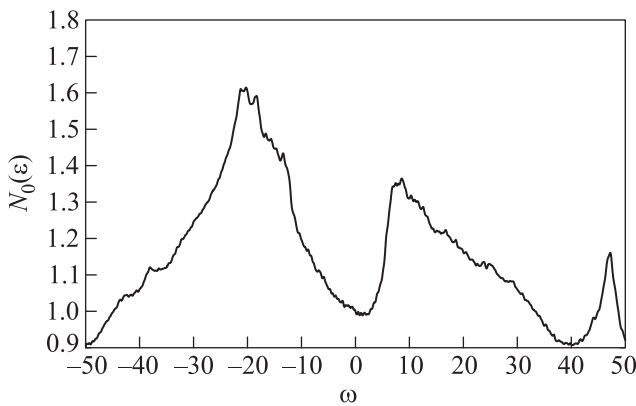


Рис. 2. Плотность числа электронных состояний DOS для структуры с симметрией I41/AMD металлического водорода при давлении $P = 500$ ГПа [15]. Частота ω выражена в безразмерных единицах (в долях максимальной частоты фононного спектра, составляющей для данной фазы металлического водорода 0.36 эВ)

На рис. 2 показана характеристика поведения безразмерной плотности $N_0(\epsilon)/N_0(0)$ электронных состояний для структуры металлического водорода с симметрией I41/AMD [15]. Для краткости безразмерная плотность электронных состояний по-прежнему обозначается как $N_0(\epsilon)$. Из [15] следует, что для плотности числа электронных состояний металлического водорода с симметрией I41/AMD при значении давления $P = 500$ ГПа уровень Ферми пересекает две зоны и находится на минимуме электронной DOS (см. рис. 2).

Представленная в работе [15] энергетическая зонная структура электронов металлического водорода, а также плотность числа электронных состояний в металлическом водороде, являются зонными структурами, учитывающими идеальную кристаллическую решетку металлического водорода симметрии I41/AMD, а также электрон-электронное взаимодействие с учетом эффектов обмена и корреляции. Данные расчетные зонные структуры металлического водорода симметрии I41/AMD никак не учитывают эффекты перенормировки зонного электронного спектра сильным электрон-фононным взаимодействием, связанные с температурными фононными колебаниями.

3. Перенормировка электронного спектра электрон-фононным взаимодействием. Учитывая все написанное выше, мы будем рассматривать ЭФ-систему с гамильтонианом, который включает электронную компоненту \hat{H}_e , ионную компоненту \hat{H}_i и компоненту, отвечающую электрон-ионному взаимодействию в гармоническом приближении \hat{H}_{e-i} , так что $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_i + \hat{H}_{e-i} - \mu\hat{N}$. Здесь μ – химический потенциал, \hat{N} – оператор числа электронов в системе.

Функция Грина электронов \hat{G} определяется выражением $\hat{G}(x, x') = -\langle T\Psi(x)\Psi^+(x') \rangle$, где $\Psi(x)$, Ψ^+ – обычные операторы рождения и уничтожения электронов.

Для мнимой компоненты собственно-энергетической части (СЧ) функции Грина $\text{Im} \Sigma(\omega) = -\text{Im} Z(\omega)\omega + \text{Im} \chi(\omega)$ с помощью тождеств $\text{th} \frac{z'}{2T} = 1 - 2f(z') = -1 + 2f(-z')$, $\text{cth} \frac{z'}{2T} = 1 + 2n_B(z)$ получаем следующее выражение:

$$\text{Im} \Sigma(\omega) = -\pi \int_0^{+\infty} dz \alpha^2(z) F(z) \{ [N(\omega - z) -$$
 (1)

$$-N(\omega + z)] n_B(z) + N(\omega - z) f(z - \omega) + N(\omega + z) f(z + \omega) \}.$$

Выражение для реальной части СЧ функции Грина $\text{Re} \Sigma(\omega) = [1 - \text{Re} Z(\omega)]\omega + \text{Re} \chi(\omega)$ находим в виде

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \Sigma(\omega) = & \\ = -P \int_0^{+\infty} dz \alpha^2(z) F(z) \int_0^{+\infty} dz' & \left\{ [n_B(z) + f(-z')] \times \right. \\ \times \left(-\frac{N(-z')}{z' + z + \omega} + \frac{N(z')}{z' + z - \omega} \right) & + [n_B(z) + f(z')] \times \\ \times \left(-\frac{N(-z')}{z' - z + \omega} + \frac{N(z')}{z' - z - \omega} \right) & \left. \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

где $n_B(z)$ – функция распределения Бозе, $f(z')$ – функция распределения Ферми, $Z(\omega)$ – комплексная перенормировка массы электрона, $\chi(\omega)$ – комплексная величина, реальная часть которой определяет перенормировку химического потенциала. В (1), (2) для краткости $N(z')/N_0(0)$ обозначено как $N(z')$. Учитывая, что $\operatorname{cth}\left(\frac{\omega p \hbar}{2T}\right) \approx 1$, можно было бы получить упрощенные формулы для нормального состояния [18]. В (1) и (2) ренормализованная ЭФ-взаимодействием плотность электронных состояний $N(z')$ выражается через “голую” плотность электронных состояний $N_0(\xi)$

$$N(z') = -\frac{1}{\pi} \int_{-\mu}^{\infty} d\xi' N_0(\xi') \operatorname{Im} g_R(\xi', z'), \quad (3)$$

причем $N(z')$ не является симметричной (четной) функцией z' . В (3) выражение для $\operatorname{Im} g_R$ вычисляется по формуле

$$\operatorname{Im} g_R(\xi, \varepsilon) = \frac{\operatorname{Im} \Sigma(\varepsilon)}{[\varepsilon - \xi - \operatorname{Re} \Sigma(\varepsilon)]^2 + [\operatorname{Im} \Sigma(\varepsilon)]^2}, \quad (4)$$

так что система (1)–(4) является нелинейной.

Формулы (1)–(4) учитывают частотную зависимость (а, следовательно, и эффект конечности ширины электронной зоны) плотности электронных состояний $N_0(\xi)$. В (1), (2) $\alpha^2(z)F(z)$ – спектральная функция ЭФ-взаимодействия, $N_0(\xi)$, напомним, представляет собой “голую” (не перенормированную ЭФ-взаимодействием) переменную плотность электронных состояний, при энергии “голых” электронов ξ . Запись (1)–(4) предполагает усреднение по всем направлениям импульса, отвечающим энергетической поверхности ξ . При написании системы (1)–(4) перенормировка фононной функции Грина ЭФ-взаимодействием не проводилась. Как показано в работе Бровмана и Кагана [19], проведение такой перенормировки приводит к двойному учету вкладов ЭФ-взаимодействия в фононную функцию Грина и, как следствие, к появлению реально отсутствующих

отрицательных фононных частот, что отвечает ложной неустойчивости решетки при значительном ЭФ-взаимодействии.

4. Методы расчета и результаты. Спектральная функция электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2(z)F(z)$ в металлическом водороде в фазе I41/AMD при давлении 500 ГПа, представленная на рис. 3, подобна виду плотности фононных состояний в данной фазе металлического водорода.

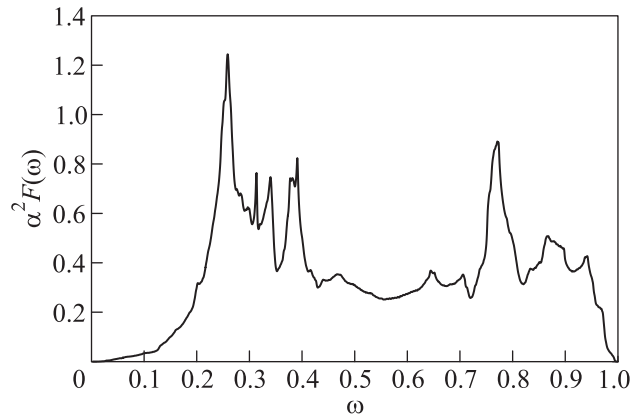


Рис. 3. Спектральная функция электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ в металлическом водороде в фазе I41/AMD при давлении 500 ГПа [15]. Частота ω выражена в указанных ранее безразмерных единицах

Свойства представленной на рис. 3 спектральной функции электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ в металлическом водороде в фазе I41/AMD при давлении 500 ГПа, а также соответствующая константа электрон-фононного взаимодействия $\lambda \approx 1.68$ совпадают с аналогичными характеристиками из [20]. В нелинейную систему интегральных уравнений (1)–(4), описывающих нормальное состояние металлического водорода, подставлялась “голая” не перенормированная ЭФ-взаимодействием плотность электронных состояний фазы I41/AMD металлического водорода [15] (рис. 2), с безразмерным аргументом, выраженным в долях максимальной фононной частоты. Основной вклад в электронную плотность состояний зона проводимости вносит при значениях энергетического аргумента, лежащих в пределах энергетического интервала примерно в несколько электронвольт как вверх, так и вниз от уровня Ферми, т.е. в пределах от -10 до $+10$ безразмерных единиц энергии. Как видим из рис. 6 [15], при значениях энергии, находящихся ниже уровня Ферми, перекрытие зоны проводимости с нижележащими зонами является незначительным. Поэтому несущественным вкладом в плотность

состояний у поверхности Ферми от иной зоны, располагающейся частично у поверхности Ферми, будем пренебрегать. Система уравнений, описывающих электронную структуру нормального состояния фазы I41/AMD металлического водорода с сильным ЭФ-взаимодействием (1)–(4), решалась при давлении $P = 500$ ГПа и температуре $T = 200$ К методом последовательных приближений до достижения эффекта самосогласованности, используя численный алгоритм, представленный в работах [21, 22].

Приведем результаты решения системы уравнений (1)–(4) для фазы I41/AMD металлического водорода. На рис. 4 представлены результаты вычисле-

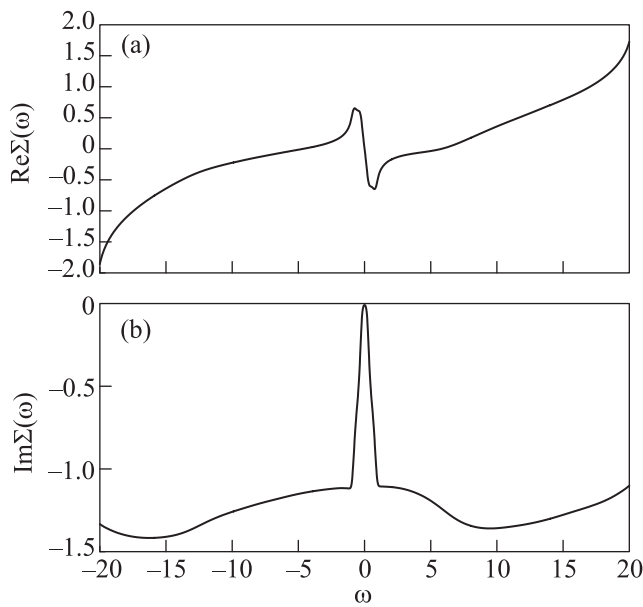


Рис. 4. (а) – Реальная часть $\text{Re}\Sigma(\omega)$ собственно-энергетической части электронной функции Грина электронов металлического водорода в фазе I41/AMD. (б) – Мнимая часть $\text{Im}\Sigma(\omega)$ собственно-энергетической части электронной функции Грина электронов для исследуемой фазы. $\text{Re}\Sigma(\omega)$, $\text{Im}\Sigma(\omega)$ и частота ω выражены в ранее указанных безразмерных единицах. Результаты получены для давления $P = 500$ ГПа для фазы металлического водорода при температуре $T = 200$ К

ний для реальной составляющей $\text{Re}\Sigma(\omega)$ собственно-энергетической части электронной функции Грина металлического водорода, для мнимой составляющей $\text{Im}\Sigma(\omega)$ в интервале безразмерной энергетической переменной от -20 до $+20$, что отвечает наиболее интересной в отношении сверхпроводимости области энергии примерно от -7.2 эВ до $+7.2$ эВ для металлического водорода.

Из рис. 5 видно, что часть зоны проводимости, отстоящая от уровня Ферми на величину порядка

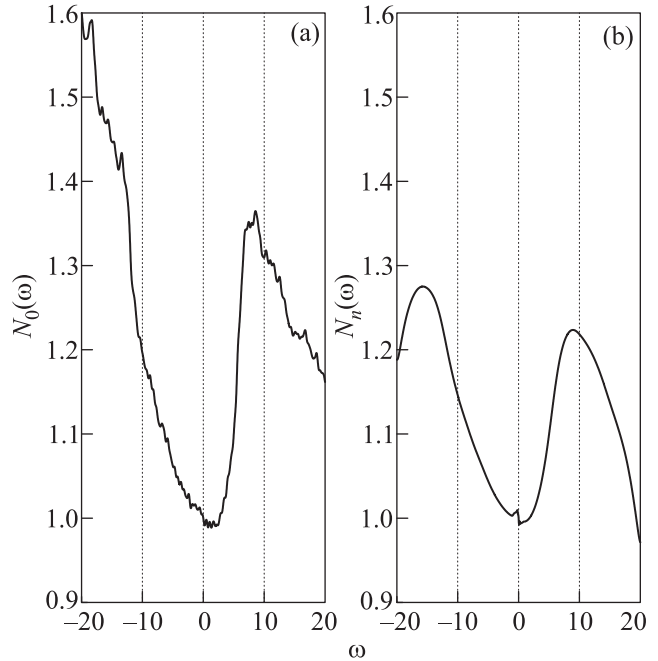


Рис. 5. (а) – “Голая” обезразмеренная плотность электронных состояний в зоне проводимости для металлического водорода, (б) – реконструированная ЭФ-взаимодействием обезразмеренная плотность электронных состояний для металлического водорода в фазе I41/AMD при $P = 500$ ГПа и $T = 200$ К, константа электрон-фононной связи $\lambda = 1.68$

нескольких электрон-вольт, испытывает реконструкцию под влиянием множественного сильного взаимодействия с фононами. При этом наиболее интересная для возможного эффекта сверхпроводимости перестроенная часть зоны проводимости располагается в пределах энергетических интервалов порядка нескольких единиц характерной фононной энергии от энергии Ферми.

Настоящие расчеты полностью воспроизводят поляронные эффекты при множественном и сильном взаимодействии электронов с фононами.

На рис. 6 представлены детальные результаты расчета для металлического водорода в фазе I41/AMD величин $\text{Re}Z(\omega)$, $\text{Im}Z(\omega)$, описывающих реальную и мнимую части перенормированной массы электрона, а также расчеты для перенормированной сильным взаимодействием с фононами реальной $\text{Re}\chi(\omega)$ и мнимой $\text{Im}\chi(\omega)$ части перенормировки химического потенциала $\chi(\omega)$ вблизи уровня Ферми в интервале частот на энергетических “расстояниях”, не превышающих 20 характерных фононных энергий, принятых за единицу. Поведение плотности электронных состояний именно в этом интервале энергий отвечает наличию основных вкладов в плотность состояний в реконструированной

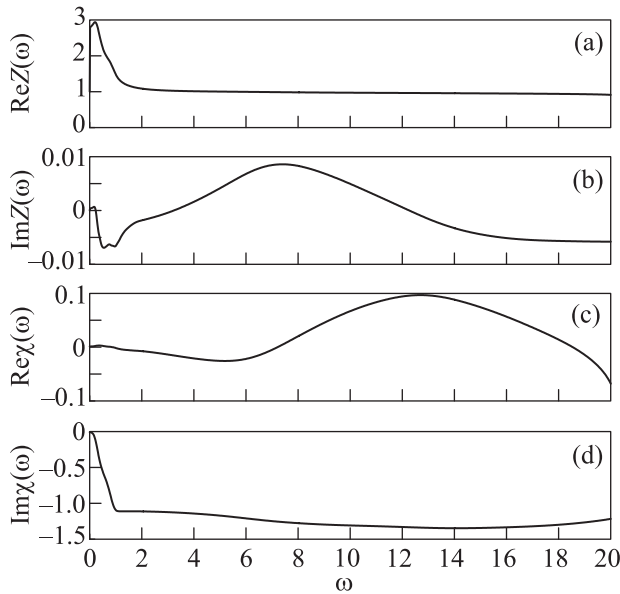


Рис. 6. Реконструированные параметры зоны проводимости металлического водорода в фазе I41/AMD. (a) – Реальная часть $\text{Re} Z(\omega)$ безразмерной перенормировки массы $Z(\omega)$ электронной функции Грина электронов. (b) – Мнимая часть $\text{Im} Z(\omega)$ безразмерной перенормировки массы электрона в собственно-энергетической части электронной функции Грина электронов. (c) – Ренормализованная электрон-фононным взаимодействием реальная часть перенормировки химического потенциала $\text{Re} \chi(\omega)$. (d) – Ренормализованная электрон-фононным взаимодействием мнимая часть перенормировки химического потенциала $\text{Im} \chi(\omega)$. Величины $\text{Re} \chi(\omega)$, $\text{Im} \chi(\omega)$ и частота ω выражены в ранее указанных безразмерных единицах. Все результаты получены для давления $P = 500$ ГПа и температуры $T = 200$ К

зоне проводимости и является определяющим для проявления сверхпроводящих свойств материала.

Как видим (см. рис. 6), в металлическом водороде практически отсутствует эффект знакопеременного поведения $\text{Im} Z(\omega)$ при малых частотах $\omega < 2$. Эффект реконструкции зоны проводимости практически отсутствует для исследуемой фазы металлического водорода. Из рис. 6 следует, что затухание электронов $\text{Im} Z(\omega)$ в металлическом водороде чрезвычайно мало, и реальная часть $\text{Re} \chi(\omega)$ величины $\chi(\omega)$, описывающая перенормировку химического потенциала в металлическом водороде, также весьма мала.

4. Выводы. В данной работе впервые получена плотность состояний электронного спектра металлического водорода в фазе I41/AMD под давлением $P = 500$ ГПа, отличающаяся от вычисленного “голого” электронного спектра без учета сильного электрон-фононного взаимодействия, учитыва-

ющего лишь обменное и корреляционное электрон-электронное взаимодействие в поле идеальной кристаллической решетки. Для расчетов использовались реалистичные вычисленные с высокой точностью “голые” электронные и фононные характеристики фазы I41/AMD металлического водорода для давления $P = 500$ ГПа [15]. Самосогласованный учет непостоянства плотности электронных состояний в электронной зоне с одновременным учетом сильного электрон-фононного взаимодействия приводит к возможности многофононных переходов электронов в существенной ширине электронной зоны проводимости, в отличие от обычно рассматриваемого случая с квантовыми переходами электронов в пределах слоя толщиной ω_D у поверхности Ферми. Обнаружено, что при $T = 200$ К в металлическом водороде в результате перенормировки сильным электрон-фононным взаимодействием $\lambda \sim 1.7 > 1$ электронная зона проводимости E_{cond} испытывает весьма слабую реконструкцию под влиянием нулевых и температурных колебаний протонов (см. рис. 5b). Уровень Ферми пересекает две зоны [15] и находится вблизи минимума плотности числа электронных состояний. Этот факт указывает на необходимость поиска более благоприятных для сверхпроводимости стабильных фаз металлического водорода, в которых уровень Ферми находился бы на пике плотности электронных состояний. Расположение уровня Ферми вблизи минимума плотности электронных состояний в фазе I41/AMD металлического водорода при давлении $P = 500$ ГПа частично компенсируется средней высокой плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми. Установлено, что в металлическом водороде затухание электронов $\text{Im} Z(\omega)$ чрезвычайно мало в сравнении с затуханием электронов в металлическом сероводороде. Реальная часть $\text{Re} \chi(\omega)$ величины $\chi(\omega)$, описывающая перенормировку химического потенциала в металлическом водороде, является также пренебрежимо малой. В этом смысле можно утверждать, что металлический водород является весьма простым материалом.

Авторы благодарят Ю. Кагана за глубокое и стимулирующее обсуждение данной работы. Авторы выражают благодарность Н.Н. Дегтяренко за предоставление результатов расчетов “голого” электронного и фононного спектров исследуемой фазы металлического водорода.

1. E. P. Wigner and H. V. Huntington, J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935).
2. N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968).
3. Е. Бровман, Ю. Каган, ЖЭТФ **61**, 2429 (1971).

4. Е. Бровман, Ю. Каган, *ЖЭТФ* **62**, 1492 (1972).
5. Е. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, В. В. Пушкарев, *Письма в ЖЭТФ* **18**, 269 (1973).
6. Ю. Каган, В. В. Пушкарев, А. Холас, *ЖЭТФ* **73**, 967 (1977).
7. R. P. Dias and I. F. Silvera, *Science*, 10.1126/science.aal1579 (2017).
8. J. M. McMahon and D. M. Serperley, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 165302 (2011).
9. M. D. Knudson, M. P. Desjarlais, A. Becker, R. W. Lemke, K. R. Cochrane, M. E. Savage, D. E. Bliss, T. R. Mattsson, and R. Redmer, *Sci. Rep.* **348**, 6242 (2015).
10. L. Hanyu, Z. Li, C. Wenwen, and M. Yanming, *J. Chem. Phys.* **137**, 074501 (2012).
11. I. I. Naumov, R. J. Hemley, R. Hoffmann, and N. W. Ashcroft, *J. Chem. Phys.* **143**, 064702 (2015).
12. P. Dalley-Simpson, R. T. Howie, and E. Gregoryanz, *Nature* **529**, 63 (2016).
13. M. I. Erements, I. A. Troyan, and A. P. Drozdov, arXiv: 1601.04479v1 (2016).
14. M. Zaghoo, A. Salamat, and I. F. Silvera, arXiv: 1504.00259v1 (2015).
15. Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, *Письма в ЖЭТФ* **104**(5), 329 (2016).
16. Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур, *Письма в ЖЭТФ* **104**(7), 488 (2016).
17. А. Б. Мигдал, *ЖЭТФ* **34**(6) 1438 (1958).
18. Е. А. Mazur, *Europhys. Lett.* **90**, 47005 (2010).
19. Е. Бровман, Ю. Каган, *ЖЭТФ* **52**, 557 (1967).
20. M. Borinaga, I. Errea, M. Calandra, F. Mauri, and A. Bergara, *Phys. Rev. B* **93**, 174308 (2016).
21. Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур, *ЖЭТФ* **150**(3), 558 (2016).
22. Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур, *ЖЭТФ* **151**(1), 165 (2017).