

О СОСТОЯНИИ ВОДОРОДА, ВОЗНИКАЮЩЕМ ПРИ ЕГО ПЛАВЛЕНИИ В МЕГАБАРНОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ

В. С. Воробьев^{a*}, В. Г. Новиков^b

^aОбъединенный институт высоких температур Российской академии наук
127412, Москва, Россия

^bИнститут прикладной математики им. М. В. Келдыша Российской академии наук
125047, Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 декабря 2009 г.

Предложена модель квантовой проводящей жидкости, возникающей при плавлении молекулярного кристалла водорода при мегабарных давлениях, объясняющая недавно обнаруженный экспериментально аномальный вид этого плавления. Модель основана на ячеечном приближении, в котором учтен вклад локализованных состояний. Показано, что эта жидкость может находиться в метастабильном состоянии с плотностью около 2.3 г/см^3 и возможно останется в этом состоянии после сброса давления.

1. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о состоянии водорода при мегабарных давлениях является одной из главных проблем в физике высоких давлений, физике планет и астрофизике. Благодаря измерениям температуры плавления при рекордно высоких давлениях (около 300–400 ГПа), полученных в алмазных наковальнях [1, 2], и некоторым результатам численного моделирования [3, 4], была обнаружена немонотонная зависимость температуры плавления от давления. Кривая плавления водорода представлена на рис. 1. Оказалось, что она при давлениях менее 100 ГПа имеет нормальный ход — температура плавления растет с ростом давления и происходит фазовый переход молекулярный кристалл–молекулярная жидкость. Однако при больших давлениях температура плавления, достигнув максимума (около 900 К), начинает падать, снижаясь практически до нуля при давлении примерно 500 ГПа. Такая зависимость температуры плавления от давления характерна для так называемого аномального плавления, когда плотность жидкой фазы на линии плавления больше плотности твердой. Подобное поведение линии плавления ранее было обнаружено для некоторых металлов [13], затвердевших и сжиженных инертных газов [14]. Для воды, например, оно на-

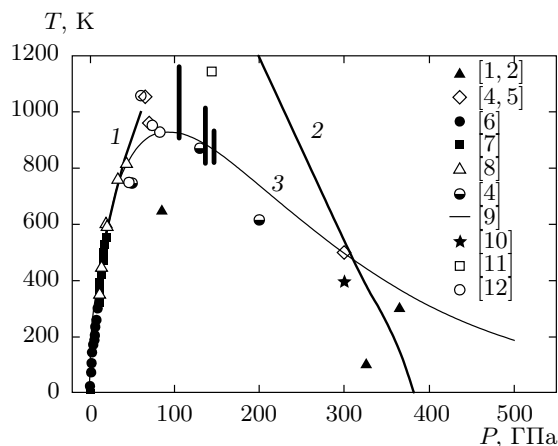


Рис. 1. Кривая плавления водорода. Эксперимент: работы [1, 2, 6–12], численное моделирование: работы [4, 5], настоящая работа: 1 — линия плавления молекулярный кристалл–молекулярная жидкость, 2 — линия плавления молекулярный кристалл–квантовая жидкость, 3 — аппроксимация экспериментальных данных

чинается сразу за тройной точкой. Сведения о состоянии жидкой фазы, в которую переходит твердый молекулярный кристалл при давлениях выше 100 ГПа, противоречивы [15]. Высказывались предположения, что водород в таких условиях будет иметь анизотропную (или квазижидкостную) струк-

*E-mail: vrby@mail.ru

туру с низкой плотностью упаковки [16–19], или, напротив, плотноупакованную структуру [20, 21]. В работах [22, 23] отмечалась также возможность фазовых переходов под давлением и, наконец, то, что водород будет представлять особый вид квантовой жидкости [24, 25].

В настоящей работе показано, что при давлениях от 100 до 600 ГПа, когда средние расстояния между протонами становятся соизмеримыми с межъядерными расстояниями в молекуле H_2 (в молекулярном ионе H_2^+), состояние молекулярного кристалла не является термодинамически наиболее выгодным. С ним может конкурировать другое менее упорядоченное состояние — квантовая проводящая жидкость (КПЖ). Предполагается, что в случае сильного взаимодействия ионы локализуются в ячейках Вигнера–Зейтца, внутри которых их заряд полностью экранируется. В центре такой ячейки находится область, в которой локализован в основном собственный электронный заряд водородного атома (виртуальной атомоподобной (ВА) структуры согласно термину, предложенному Ликальтером [26, 27]). Распределение плотности вероятности обнаружить частично локализованный электрон ВА-структуры неоднородно по ячейке и описывается волновой функцией основного состояния атома водорода. Поскольку классически доступные области таких электронов у соседних атомов перекрываются, экранирование приводит к образованию и перемешиванию «почти свободных» состояний (ПС). Такие состояния находятся преимущественно на периферии ячейки и образуют распределенный однородно смешанный заряд, который может принадлежать как данной ячейке, так и соседним, т. е. они в значительной степени делокализованы. Рассчитываются внутренняя энергия и энтропия протона и электронов ячейки с учетом кинетической энергии всех электронных состояний, их взаимодействия с центральным ионом, электрон-электронного и обменного взаимодействий. При температурах ниже 1000 К температурным вкладом электронов во внутреннюю энергию и энтропию можно пренебречь по сравнению с протонным вкладом [28]. Последний учитывается в приближении твердых сфер. Диаметр этих сфер определяется как средний размер ячейки.

Термодинамические функции молекулярного кристалла водорода рассчитывались в дебаевском приближении. Для определения зависимости дебаевской температуры от плотности использовались данные работ [29, 30]. Упругие (холодные) составляющие давления молекулярного кристалла находились в соответствии с результатами [30, 31].

Для термодинамических функций молекулярной жидкости использовались представления, развитые в работах [32–34]. Рассчитанная таким способом кривая плавления хорошо согласуется с экспериментальными данными вплоть до давлений не более 100 ГПа. При больших давлениях линия плавления, рассчитанная на основе предположения о фазовом переходе молекулярный кристалл–молекулярная жидкость, становится не адекватной экспериментальной ситуации. Здесь молекулярный кристалл переходит в другое менее упорядоченное состояние. Показано, что это состояние может быть описано моделью КПЖ. Оценены параметры фазового перехода и построена соответствующая линия плавления, температура вдоль которой уменьшается с ростом давления, и этот факт находится в согласии с экспериментальными данными. Примечательно, что состояние КПЖ согласно модели является метастабильным, поскольку свободная энергия при плотностях около $1.4 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$ имеет локальный минимум с энергией связи равной примерно 10.2 эВ. С ростом температуры глубина минимума уменьшается и при $T \approx 13000 \text{ К}$ он исчезает. При температурах $T < 1000 \text{ К}$ плотность метастабильной жидкости $\rho \approx 2.3 \text{ г/см}^3$, а ее степень ионизации равна 0.6. Благодаря наличию локального минимума, такая жидкость, возможно, будет существовать как метастабильная фаза и при снятии давления. Однако этот вопрос требует дальнейших как теоретических, так и экспериментальных подтверждений.

2. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КРИСТАЛЛ–МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЖИДКОСТЬ

Прежде всего, введем следующие обозначения. Все энергии будем выражать в $Ry = me^4/2\hbar^2$, а расстояния — в боровских радиусах \hbar^2/me^2 . Атомный объем v и концентрация n в этих единицах связаны как $n = 1/v$. Случаи, когда будут использоваться другие единицы, будут оговариваться.

Свободную энергию в расчете на молекулу кристалла запишем в дебаевском приближении

$$F_s = T \left[3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T) \right] + U_s(v), \quad (1)$$

где $D(x)$ — дебаевская функция, Θ — дебаевская температура, $U_s(v)$ — упругая (холодная) составляющая свободной энергии. Зависимость дебаевской

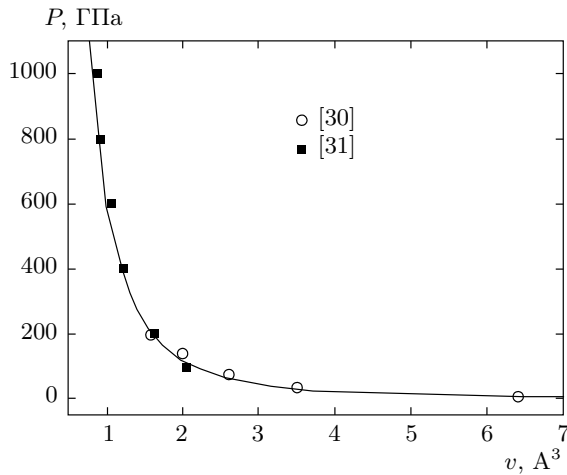


Рис. 2. Зависимость упругой составляющей давления от объема: точки — расчет, сплошная линия — аппроксимация данной работы

температуры от удельного объема выражается с помощью введения коэффициента Грюнайзена Γ

$$\Theta(v) = \Theta_0 \exp\left(-\int_{v_0}^v \Gamma d \ln v\right), \quad (2)$$

где v_0 — некоторое фиксированное значение атомного объема. Из формулы (1) вытекает, что давление кристаллической фазы можно представить как

$$p_s = 3\Gamma D \left(\frac{\Theta}{T}\right) \frac{T}{v} + \Pi_s(v), \quad (3)$$

где $\Pi_s(v) = -dU_s/dv$ — упругая составляющая давления. Зависимость дебаевской температуры от объема для молекулярного кристалла водорода, рассчитанная в работе [29], имеет вид

$$\Theta [\text{Ry}] = \frac{0.0453}{R^{3/2}} - \frac{0.023}{R^{1/2}} + 0.006R^{1/2}, \quad (4)$$

где

$$R = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} v^{1/3}, \quad (5)$$

R — радиус ячейки Вигнера–Зейтца. Близкие к (4) результаты были получены также в работе [30]. Для расчета упругой («холодной») составляющей давления молекулярного кристалла воспользуемся данными, приведенными в работах [30, 31]. На рис. 2 представлена соответствующая зависимость упругой составляющей давления от объема. Как видно, данные относительно старой работы [30] хорошо состыкуются с относительно недавними расчетами [31]. В

заданном диапазоне давлений зависимость аппроксимируется простым выражением

$$\Pi_s(n) = 600n^{7/3}, \quad (6)$$

где давление выражено в ГПа, n — плотность, выражена в Å^{-3} . Соответственно упругая составляющая энергии имеет вид

$$U_s(n) [\text{Ry}] = 0.206n^{4/3}. \quad (7)$$

На рис. 2 аппроксимация (6) показана сплошной линией.

Термодинамические функции молекулярной жидкости запишем, следуя приближениям, развитым в работах [32–34]. В них на основе анализа большого массива экспериментальных и расчетных данных было показано, что твердая и жидкая фазы могут быть описаны единой зависимостью дебаевской температуры от объема. Упругая составляющая энергии для жидкости $U_l(v)$ из-за меньшего числа ближайших соседей по сравнению с кристаллическим состоянием и большего расстояния между ними имеет менее глубокий минимум и несколько смещена в область больших объемов. Согласно этим представлениям отталкивательную ветвь упругой составляющей жидкости $U_l(v)$ можно представить как

$$U_l(v) = U_s(v) \frac{v_{0l}}{v_{0s}} = U_s(v) q, \quad (8)$$

где v_{0s} и v_{0l} — значения объемов для твердого и жидкого состояний, при которых потенциальная энергия обращается в нуль. В дальнейшем положим, что $v_{0l}/v_{0s} = 1.06$ (по аналогии с конденсированными состояниями инертных газов (см. более подробно работы [32–34])). Помимо этого, в свободной энергии жидкости появляется специфический конфигурационный член, связанный с различным числом способов размещения вакансий по кристаллу. С учетом этих обстоятельств запишем свободную энергию и давление в расчете на частицу молекулярной жидкости в виде

$$F_l = T \left[3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D \left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] + U_l(v) - Ts, \quad (9)$$

$$p_l = 3\Gamma D \left(\frac{\Theta}{T}\right) \frac{T}{v} + \Pi_l(v).$$

Величина s в формуле (9) характеризует так называемую конфигурационную энтропию жидкого состояния. Согласно экспериментальным данным для инертных газов $s = \ln 2$.

На линии равновесия жидкость–твердое тело имеют место соотношения

$$\begin{aligned} p_s(v_s) &= p_l(v_l) = p, \\ F_s(v_s, T) + pv_s &= F_l(v_l, T) + pv_l. \end{aligned} \quad (10)$$

Результаты численного решения уравнений (10) представлены на рис. 1 как линия 1. Как видно, они хорошо согласуются с экспериментальными данными вплоть до давлений ниже 50 МПа. При больших давлениях экспериментальная зависимость резко отклоняется от расчетной, что свидетельствует о перестройке жидкого состояния.

3. МОДЕЛЬ КВАНТОВОЙ ПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ

При давлениях (100–600) ГПа средние расстояния между протонами достигают значений $(0.3\text{--}1.7) \cdot 10^{-8}$ см. Эти расстояния соизмеримы с расстоянием между ядрами в молекуле H_2 , равном $1.06 \cdot 10^{-8}$ см, или в молекулярном ионе H_2^+ , равном $0.74 \cdot 10^{-8}$ см. Это говорит в пользу того, что молекулярные образования в этих условиях в значительной степени теряют свои индивидуальные свойства. Поэтому можно предположить, что в таких условиях система состоит из электронейтральных ячеек Вигнера–Зейтца с радиусом, определяемым формулой (5). В этих ячейках каждый протон, находящийся в центре ячейки, окружен облаком электронов, распределение которых представим в виде

$$N(r) = N_b(r) + N_f, \quad (11)$$

где $N_b(r)$, N_f — плотность соответственно частично локализованного состояния и частично свободных состояний. Наличие в ячейке некоторой доли локализованных состояний, находящихся преимущественно на расстояниях порядка боровского радиуса от ядра и соответствующих основному состоянию атома водорода с волновой функцией $R_{10}(r) = \pi^{-1/2}e^{-r}$, приводит к неравномерности распределения. Тогда

$$N_b(r, T, \mu) = \frac{1}{\pi} \frac{e^{-2r}}{1 + e^{-(E-\mu)/T}}, \quad (12)$$

где E — энергия (она равна единице в атомных единицах) основного состояния атома водорода, μ — химический потенциал, T — температура. Функция $\{1 + e^{-(1-\mu)/T}\}^{-1}$ при $T \rightarrow 0$ имеет ступенчатый вид. Она равна нулю при $\mu \rightarrow -1 - 0$ и единице при $\mu \rightarrow -1 + 0$. В точке $\mu = -1$ ее значение

1/2. Помимо локализованного состояния в ячейке содержится некоторая доля равномерно распределенных ПС-состояний (состояний непрерывного спектра), находящихся главным образом на периферии ячейки. Эта доля в приближении почти свободных вырожденных электронов [35] имеет вид

$$N_f(T, \mu) = \frac{(2T)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2}\left(\frac{\mu}{T}\right), \quad (13)$$

где

$$I_{1/2}(x) = \int_0^\infty \frac{y^{1/2}}{1 + e^{(y-x)/T}} dy \quad (14)$$

— функция Ферми–Дирака. В отсутствие связанных состояний и при $T \rightarrow 0$ величина

$$\frac{(2T)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2}\left(\frac{\mu}{T}\right) \rightarrow \frac{2^{3/2}\mu^{3/2}}{3\pi^2} \rightarrow n. \quad (15)$$

Химический потенциал находится из условия электронейтральности ячейки

$$4\pi \int_0^R r^2 dr [N_b(r) + N_f] = 1. \quad (16)$$

В развернутом виде формула (16) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{1 - e^{-2R}(1 + 2R + 2R^2)}{1 + \exp\left(\frac{-1 - \mu}{T}\right)} + \frac{(2T)^{3/2}}{2\pi^2 n} I_{1/2}\left(\frac{\mu}{T}\right) = \\ = x_b + x_f = 1 \end{aligned} \quad (17)$$

и определяет в неявном виде химический потенциал как функцию T и n . Первое слагаемое в формуле (17) дает долю локализованных состояний в ячейке x_b , второе — делокализованных x_f . Из условия нормировки (17) и определений (12), (13) следует, что при $T \rightarrow 0$ и $\mu \rightarrow -1 + 0$

$$\begin{aligned} N_b(r) &= e^{-2r}/\pi, \\ N_f &= e^{-2R}(1 + 2R + 2R^2)n, \\ x_b &= 1 - e^{-2R}(1 + 2R + 2R^2), \\ x_f &= e^{-2R}(1 + 2R + 2R^2). \end{aligned} \quad (18)$$

Химический потенциал связан с плотностью соотношением

$$\mu = (2\pi^2)^{2/3}(nx_f)^{2/3}. \quad (18a)$$

На рис. 3 представлены x_b и x_f в зависимости от плотности при различных температурах, рассчитанные по формулам (17), (18). Видно, что по крайней мере до $T < 0.1$ кривые практически не отличаются от случая $T = 0$. В экспериментах, о которых речь шла выше, температура не превышает 1000 К или $T < 0.003$ в атомных единицах, что позволяет в дальнейшем использовать формулы (18).

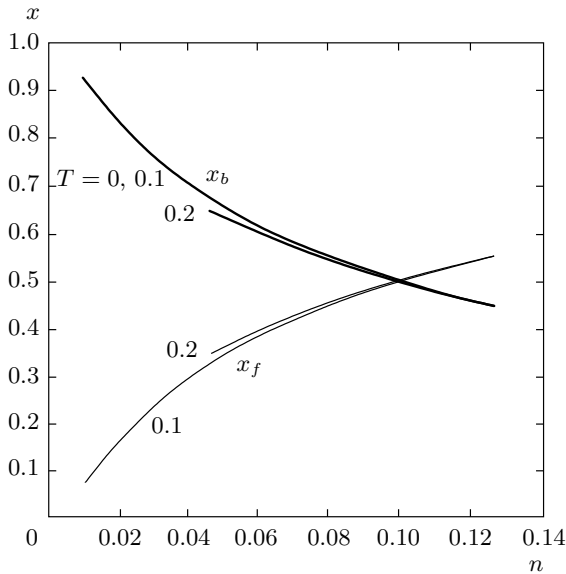


Рис. 3. Доли локализованных и делокализованных состояний в ячейке Вигнера – Зейтца в зависимости от плотности при различных температурах

4. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ЯЧЕЙКИ

Найдем сумму кинетической и потенциальной энергий электронов ячейки. Средняя кинетическая энергия ВА-электрона находится из соотношения

$$\begin{aligned}
 T_b &= \left\langle \frac{p^2}{2} \right\rangle = 4\pi \int_0^R r^2 dr R_{10}(r) \nabla^2 R_{10}(r) = \\
 &= -4 \int_0^R r^2 dr e^{-r} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} e^{-r} \right) = \\
 &= [1 - e^{-2R}(1 + 2R + 2R^2)]. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Если радиус ячейки устремить к бесконечности, то из формулы (19) следует, что $T_b = -E = 1$, где E — полная энергия атома водорода в основном состоянии. Это находится в соответствии с теоремой вириала для кулоновского потенциала. Средняя кинетическая энергия равномерно распределенных делокализованных электронов спектра находится как энергия ферми-газа

$$\begin{aligned}
 T_f &= \frac{(3\pi^2)^{2/3} 3N_f^{5/3}}{5} 4\pi \int_0^R r^2 dr = \\
 &= \frac{(3\pi^2)^{2/3} 3n^{2/3}}{5} [e^{-2R}(1 + 2R + 2R^2)]^{5/3}. \quad (20)
 \end{aligned}$$

Энергию взаимодействия электронов с центральным ионом найдем из выражения

$$\begin{aligned}
 U_{ei} &= -4\pi \cdot 2 \int_0^R r^2 dr \frac{N(r)}{r} = \\
 &= -2 \left[1 - e^{-2R}(1 + 2R) + 2\pi \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} N_f^{1/3}(r) \right] = \\
 &= U_b + U_f, \quad (21)
 \end{aligned}$$

где U_b — вклад в потенциальную энергию ВА, а U_f — ПС. В пределе низких плотностей, когда $R \rightarrow \infty$, $n \rightarrow 0$, $U_{ei} \rightarrow -2$ ($2 Ry$), что соответствует средней потенциальной энергии водородного атома. Разделим вклады в полную энергию ВА- и ПС-состояний. Для этого введем величины

$$E_b = T_b + U_b, \quad E_f = T_f + U_f. \quad (22)$$

Величина E_b дает полную энергию ВА-электрона ячейки и в пределе низких плотностей соответствует энергии атома водорода в основном состоянии. На периферии содержится смешанный электронный заряд, принадлежащий как данной, так и соседним ячейкам. Очевидно, что электростатическая энергия периферии ячейки отвечает в этой модели за взаимодействие между ВА-структурами (ион+частично локализованный электрон). Величина E_f — сумма кинетической и потенциальной энергий ПС-электронов и описывает взаимодействие ВА-структур с окружением.

В нашей модели следует учесть также электрон-электронное и обменное взаимодействия. Потенциал, вытекающий из решения уравнения Пуассона и создаваемый всеми заряженными частицами на некотором расстоянии от центра ячейки, при известном распределении электронной плотности имеет вид

$$\Phi(r) = \frac{1}{r} - \int \frac{N(r')r'^2 dr' d\Omega'}{|r - r'|}, \quad (23)$$

где $d\Omega'$ — элемент телесного угла. Первый член в правой части уравнения (23) есть кулоновское поле центрального иона, интегральный член — поле, создаваемое электронами. Это выражение можно преобразовать к виду [35]

$$\begin{aligned}
 \Phi(r) &= \frac{1}{r} - 4\pi \left[\frac{1}{r} \int_0^r r'^2 dr' N(r') + \int_r^R r' N(r') dr' \right] = \\
 &= \frac{1}{r} - V_b(r) - V_f(r), \quad (24)
 \end{aligned}$$

где $V_b(r)$ и $V_f(r)$ — вклады в самосогласованный потенциал за счет соответственно локализованных и делокализованных электронов. Энергия электрон-электронного взаимодействия получается из этого выражения вычитанием поля центрального иона. В пределе низких плотностей, когда $R \rightarrow \infty$, $V_f(r) \rightarrow 0$, формально остается только поле, создаваемое связанным электроном, и средний потенциал, создаваемый его электронным облаком $V_b(r)$, принимает известный вид [36]

$$V_b(r) = \left(\frac{1}{r} + 1\right) e^{-2r} - \frac{1}{r}.$$

Средняя энергия взаимодействия электронов находится как

$$U_{ee} = 4\pi \int_0^R [V_b(r) + V_f(r)] N(r)r^2 dr. \quad (25)$$

Все интегралы, входящие в формулу (25), вычисляются. Однако мы их не приводим ввиду громоздкости. В пределе низких плотностей, когда $R \rightarrow \infty$, $V_b(r) \rightarrow 0$, имеем $U_{ee} \rightarrow -5/8$. Добавка к самосогласованному потенциалу Φ за счет обменного взаимодействия при $T \rightarrow 0$ согласно данным работы [37] имеет вид

$$\Phi_{ex}(r) = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} N(r)^{1/3}. \quad (26)$$

Соответствующая добавка к потенциальной энергии принимает форму

$$U_{ex} = -8\pi \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int_0^R r^2 dr N(r)^{4/3}. \quad (27)$$

В пределе малых плотностей, когда происходит переход к водородным атомам, обменное взаимодействие должно компенсироваться электрон-электронным. Это означает, что величина

$$W = 4\pi \int_0^\infty V_b(r) N_b(r) r^2 dr - 8\pi \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int_0^\infty r^2 dr N_b(r)^{4/3} \quad (28)$$

в этом пределе должна равняться нулю. Значение же W , вытекающее из формул (25), (27), равно $W = 0.625 - 0.567 = 0.058$, т. е. происходит неполная компенсация обменного и электрон-электронного

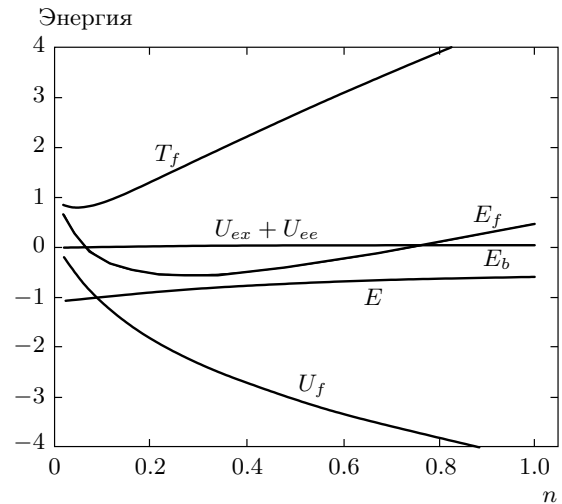


Рис. 4. Вклад различных составляющих в суммарную энергию ячейки

взаимодействий. Это может быть вызвано тем, что выражение для добавки к самосогласованному потенциалу (26) является приближенным и в различных работах приводят различные значения численного коэффициента в формуле (26) (см. обсуждение в работе [35]). Однако, как будет показано ниже, сумма этих взаимодействий во всем диапазоне рассматриваемых плотностей вносит весьма незначительный вклад в полную энергию ячейки. Поэтому вопрос о точности этой суммы при малых плотностях не имеет какого-либо значения. Полная энергия записывается как сумма

$$E = E'_b + E_f. \quad (29)$$

Член $E'_b = E_b + U_{ee} + U_{ex}$ в этой формуле описывает собственную энергию ВА-структуры, к которой добавлена малая величина $U_{ee} + U_{ex}$, а E_f — энергию взаимодействия этого образования с окружением. На рис. 4 представлена зависимость от плотности полной энергии E и отдельных компонент, вносящих в нее вклад. Прежде всего, отметим, что вклад обменного и электрон-электронного взаимодействий весьма мал. Энергия связи квазиатома E_b несколько уменьшается по абсолютной величине с ростом плотности. Основной вклад в полную энергию вносит растущее с плотностью отрицательное слагаемое U_f , представляющее электростатическую энергию периферии ячейки. Его компенсирует положительная кинетическая энергия делокализованных электронов T_f , также растущая с плотностью. В результате этой компенсации как у энергии E , так и у E_f образует-

ся минимум при $n \approx 0.2$, глубина минимума около 10 эВ

$$E = E'_b + \frac{(3\pi^2)^{2/3} 3}{5} n^{2/3} x_f^{5/3} - \alpha(n)n^{1/3}, \quad (30)$$

где величина α является эффективным маделунговским коэффициентом, определяемым в рамках нашей модели как

$$\alpha(n) = (36\pi)^{1/3} e^{-2R}(1 + 2R + 2R^2). \quad (31)$$

Энергия квазиатома E'_b в уравнении (30) относительно слабо зависит от плотности и переходит в пределе малых плотностей в энергию основного состояния атома водорода с точностью до малой поправки обменного и электрон-электронного взаимодействий, роль которой обсуждалась выше. Второй член в правой части формулы (30) — кинетическая энергия вырожденных делокализованных электронов. Наконец, последний маделунговский член учитывает энергию притяжения между этими электронами (между ячейками), характерную для кулоновских систем. В пределе низких плотностей притяжение отсутствует ($\alpha \rightarrow 0$). Однако с ростом плотности оно постепенно усиливается. Сопоставим полученное значение маделунговского коэффициента со значениями, реализующимися в ионных кристаллах [38]. Так, для LiF расстояние между ближайшими соседями равно примерно 2 Å. При этом $n = (a_0/2)^3 = 0.0185$. Коэффициент Маделунга согласно формуле (31) равен 0.74. Рассчитанное значение для ионного кристалла в 2.36 раз больше и равно 1.75. Этот факт в точности соответствует предсказаниям Ликальтера [27] о перенормировке маделунговского коэффициента за счет наличия квазиатомных состояний. В ионных кристаллах маделунговские силы притяжения компенсируются силами отталкивания на малых расстояниях, связанных с конечным радиусом ионов. В нашем случае отрицательная энергия маделунговского притяжения компенсируется кинетической энергией вырожденного электронного газа. Если в ионных кристаллах минимум энергии реализуется при расстояниях между ближайшими ионами порядка (2–3.6) Å [38], то в нашем случае это значительно меньшие расстояния, равные примерно 1.1 Å. Отсюда вывод: если водород сдавить до таких давлений, когда расстояния между протонами достигнут значений около 1 Å, то возникает субстанция типа расплавленного ионного кристалла с энергией связи приблизительно 10 эВ на частицу. Эта субстанция будет устойчивой и при снижении давления, поскольку для ее разрушения нужно затратить энергию.

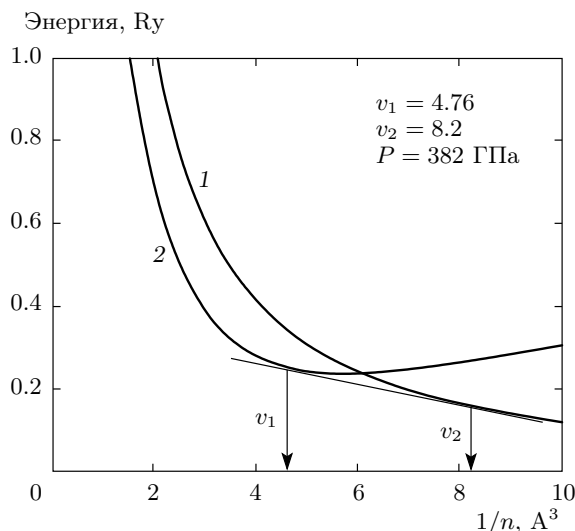


Рис. 5. Свободная энергия при $T = 0$ как функция плотности: 1 — аппроксимация расчетных данных [30, 31] для молекулярного кристалла, 2 — настоящая работа

5. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КРИСТАЛЛ–КВАНТОВАЯ ЖИДКОСТЬ ПРИ $T = 0$

Выберем в качестве начала отсчета среднюю потенциальную энергию водородного атома при $R \rightarrow \infty$, $n \rightarrow 0$, равную $U_{ei} \rightarrow -2$. На рис. 5 для нулевой температуры представлена зависимость внутренней энергии для молекулярного кристалла (кривая 1) от удельного объема, построенная на основе обработки расчетных данных [30, 31]. Кривая 2 на этом рисунке — расчет по формуле (30). Как видно, при $1/n < 6$ состояние водорода, описываемое данной моделью, становится термодинамически более выгодным, чем состояние молекулярного кристалла. Равновесные концентрации фаз, отвечающие переходу от молекулярного кристалла к состоянию согласно данной модели, можно найти, проводя двойную касательную к кривым 1 и 2. Удельные объемы в точках касания соответствуют удельным объемам фаз, находящихся в равновесии. Так, удельный объем жидкой фазы $v_l = 1/n_l = 4.9$, соответствующая концентрация в обычных единицах равна примерно $1.4 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$. Равновесная с ней плотность твердой молекулярной фазы равна $v_s = 1/n_s = 8.2$ (т. е. примерно $0.8 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$). Как и должно быть при аномальном плавлении, плотность жидкой фазы больше плотности твердой. Наклон касательной на рисунке определяет давление фаз, находящихся в рав-

новесии. Это давление, согласно нашему расчету, составляет около 380 ГПа. Это значение лежит в диапазоне экспериментальных данных.

6. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КРИСТАЛЛ-КВАНТОВАЯ ПРОВОДЯЩАЯ ЖИДКОСТЬ ПРИ ОТЛИЧНЫХ ОТ НУЛЯ ТЕМПЕРАТУРАХ

Для расчета соответствующей линии плавления необходимо получить выражение для свободной энергии $F = E - TS$, где S — энтропия системы. При температурах $T < 1000$ К тепловой составляющей для вырожденного электронного газа во внутреннюю энергию и энтропию можно пренебречь по сравнению с протонным вкладом [28]. Последний можно учесть в приближении Карнагана–Старлинга для твердых сфер, в рамках которого

$$S = \frac{5}{2} + \frac{3\eta^2 - 4\eta}{(1 - \eta)^2} - \ln \left(\frac{4\pi n}{M_i T^{3/2}} \right), \quad (32)$$

где M_i — масса протона, η — параметр упаковки, который определяется как

$$\eta = \frac{4\pi n}{3} R^{*3}, \quad (33)$$

где R^* — эффективный радиус иона. Определим его как средний радиус распределения электронов в ячейке, т. е.

$$R^* = 4\pi \int_0^R r^3 N(r) dr = \frac{3}{2} \left[1 - e^{-2R} \left(1 + 2R + 2R^2 + \frac{4R^3}{3} \right) \right] + \frac{3}{4} \frac{RN_f}{n}. \quad (34)$$

При $n \rightarrow 0$ получаем средний размер водородного атома $R^* = 3/2$ [36]. При очень больших плотностях, когда экранировка осуществляется делокализованными электронами, $R^* \rightarrow 3R/4$. Соответствующий параметр упаковки равен 0.422, что ниже порога начала кристаллизации ($\eta = 0.494$) в модели твердых сфер [39]. Отметим, что в работе [35] для больших плотностей предложен несколько иной способ определения эффективного радиуса иона. Однако расчеты показали, что это мало влияет на окончательное положение линии плавления в рассматриваемых условиях.

Для расчета линии плавления воспользуемся уравнениями (9), в которых термодинамические функции молекулярного кристалла такие же, как и

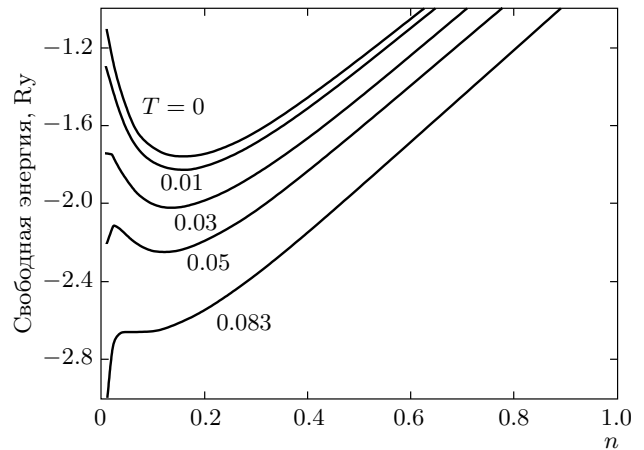


Рис. 6. Свободная энергия квантовой жидкости в зависимости от плотности при различных температурах

ранее, а для жидкой фазы воспользуемся выражениями (29) и (32). Полученная таким образом линия плавления представлена на рис. 1 как линия 2. Видно, что она находится в качественном согласии с имеющимися экспериментальными и расчетными данными и описывает аномальное плавление водорода при мегабарных давлениях.

7. МЕТАСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ЖИДКОГО ВОДОРОДА

Обратимся к рис. 5, где представлены свободные энергии молекулярного кристалла и КПЖ в зависимости от удельного объема при $T = 0$. Для молекулярного кристалла кривая монотонно убывает, что свидетельствует об отталкивании между молекулами водорода. При снятии давления молекулярный кристалл будет переходить в состояние с большим удельным объемом, пока не достигнет минимума потенциальной кривой при нормальных условиях. Для жидкости, описываемой линией 2, ситуация другая. У этой кривой имеется минимум при $1/n \approx 5$. Наличие минимума связано с тем, что силы притяжения между электронами ячейки и ионом, доминирующие при малых плотностях, начинают компенсироваться возрастающими с ростом давления фермиевскими силами отталкивания. Состояние жидкости в окрестности точки минимума является метастабильным, и жидкость в таком состоянии, возможно, будет существовать и при снятии давления. Глубина потенциальной ямы в минимуме (отсчитанная от основного состояния водородного атома) состав-

ляет по нашему расчету примерно 0.75 Ry (10.2 эВ). Рассмотрим, как меняются величина и положение минимума с ростом температуры. Свободная энергия жидкости описывается выражениями (30), (32). На рис. 6 построены свободные энергии жидкости в зависимости от плотности при различных температурах. Как видно, с ростом температуры положение минимума смещается в сторону меньших плотностей, а его глубина уменьшается. При $T = 0.083$ Ry (около 13000 К) минимум пропадает. Плотность метастабильной водородной жидкости при $T = 0$ составляет $\rho = 2.26$ г/см³, а ее степень ионизации равна примерно 0.6, поэтому такая жидкость будет обладать заметной электропроводностью.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена модель жидкого состояния водорода, удовлетворительно описывающая недавно обнаруженные аномалии его плавления. В отличие от ранее известных ячеечных моделей в ней учтен вклад локализованных состояний. Это приводит к тому, что только часть электронов в ячейке Вигнера–Зейтца оказывается свободной и может вносить вклад в фермиевское давление. Показано, что при больших плотностях это состояние становится более выгодным, чем твердое молекулярно-кристаллическое. Минимум на потенциальной кривой жидкого состояния при больших давлениях позволяет сделать предположение о возможности его реализации при сбросе давления. Выбранное в рамках данной модели распределение плотности электронов представляется физически оправданным, однако требуется подтверждение этих результатов более строгими методами, например, методом функционала плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-01-00881а, 08-08-00351а).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Narayana, H. Luo, J. Orloff, and Ruoff, *Nature* **393**, 46 (1998).
2. P. Loubeyre, F. Occelli, and R. LeToullec, *Nature* **416**, 613 (2002).
3. S. Scandolo, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **100**, 3051 (2003).
4. S. A. Bonev, E. Schwegler, T. Jgitsu, and G. Galli, *Nature* **431**, 669 (2004).
5. D. Hohl, V. Natali, D. M. Ceperley, and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 541 (1993).
6. V. Diatchenko, C. W. Chu, D. H. Lidenberg et al., *Phys. Rev. B* **25**, 223 (1982).
7. F. Datchi, P. Loubeyre, and R. LeToullec, *Phys. Rev. B* **61**, 6535 (2000).
8. E. Gregoryanz, F. F. Goncharov, K. Matsuishi et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 175701 (2003).
9. M. I. Eremetz and I. A. Trojan, *Pis'ma v ZhETF* **89**, 198 (2009).
10. C. Attaccalite and S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 114501 (2008).
11. O. Pfaffenzeller and D. Hohl, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 11023 (1997).
12. J. Vorkberger et al., *Phys. Rev. B* **75**, 024206 (2007).
13. С. М. Стишов, *УФН* **114**, 3 (1974).
14. G. Malescio, F. Saija, and S. Prestipino, *J. Chem. Phys.* **129**, 241101 (2008).
15. В. В. Кечин, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 46 (2004).
16. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, *ЖЭТФ* **62**, 1492 (1972).
17. R. Ebina and H. Miyagy, *Phys. Lett. A* **142**, 237 (1989).
18. T. W. Barbee and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **44**, 11563 (1991).
19. K. Jonson and N. W. Ashcroft, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 11135 (1977).
20. D. M. Straus and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 415 (1977).
21. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. B* **36**, 2092 (1987).
22. B. I. Min, H. J. F. Jansen, and Freeman, *Phys. Rev. B* **30**, 5076 (1984).
23. V. Natoli, R. M. Martin, and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1952 (1993).
24. A. H. MacDonald and C. P. Burgess, *Phys. Rev. B* **26**, 2849 (1982).
25. N. W. Ashcroft, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, A129 (2000).
26. В. С. Воробьев, А. А. Ликальтер, в сб. *Химия плазмы*, Вып. 15, Энергоатомиздат, Москва (1989).
27. А. А. Ликальтер, *УФН* **170**, 831 (2000).

28. В. Т. Швец, ЖЭТФ **131**, 743 (2007).
29. L. G. Caron, Phys. Rev. B **9**, 5025 (1971).
30. Ю. Каган, В. В. Пушкарев, А. Холас, ЖЭТФ **73**, 967 (1977).
31. S. M. Davis, F. B. Belonoshko, B. Johanson, N. V. Skorodumova, and A. C. T. Duin, J. Chem. Phys. **129**, 194508 (2008).
32. В. С. Воробьев, Письма в ЖЭТФ **62**, 557 (1995).
33. В. С. Воробьев, ЖЭТФ **110**, 683 (1997).
34. V. S. Vorob'ev, Int J. Thermophys. **26**, 1409 (2005).
35. А. Ф. Никифоров, В. Г. Новиков, В. Б. Уваров, *Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы*, Наука, Москва (2000).
36. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, Москва (1963).
37. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
38. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
39. W. G. Hoover and F. H. Ree, J. Chem. Phys. **49**, 3069 (1968).