

Электронные явления переноса в металлическом водороде и динамика протонной подсистемы

© В. Т. Швец

Одесская государственная академия холода,
65026 Одесса, Украина

E-mail: Valtar@paco.net

(Поступила в Редакцию 30 августа 2006 г.

В окончательной редакции 8 декабря 2006 г.)

Рассчитаны электрическая проводимость и электронный вклад в теплопроводность металлического водорода в широком диапазоне температур и плотностей, включающем их значения в ядре Юпитера. Водород рассматривается как в жидком, так и твердом состояниях. Для этих условий проанализирована выполнимость закона Видемана–Франца. При этом для электронной подсистемы использована модель почти свободных электронов, а для обратных времен релаксации для электропроводности и электронного вклада в теплопроводность — второй порядок теории возмущений по электрон-протонному взаимодействию. Кулоновское электрон-электронное взаимодействие учтено в приближении случайных фаз. Обменное взаимодействие и корреляции электронов проводимости учтены в приближении локального поля. Для протонной подсистемы использована модель твердых сфер. Выяснено, что динамика протонной подсистемы для электронных явлений переноса существенна уже при значениях температур и плотностей, характерных для металлического водорода в лабораторных условиях. Ее роль еще более возрастает с возрастанием плотности водорода.

PACS: 71.10.+x, 72.10.Bg, 72.15.Cz

1. Введение

Существование металлического водорода было предсказано еще в 1935 г. [1], а его открытие с детальным исследованием зависимости сопротивления от давления и температуры произошло в 1996 г. [2]. При этом молекулярный водород в жидком состоянии подвергался ударному сжатию до высоких давлений в диапазоне 0.93–1.80 Мбар при температурах 2200–4400 К. При давлении 1.4 Мбар (плотность 0.32 mol/cm^3) и температуре 3000 К наблюдался переход металл–диэлектрик с коэффициентом электрического сопротивления металлической фазы $500 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Фактически можно рассматривать переход металл–полупроводник, поскольку запрещенная зона в молекулярном водороде не исчезла, а уменьшилась с 15 до 0.3 eV. Следует заметить, что экспериментальные и теоретические исследования предполагаемого металлического состояния водорода проводились и раньше. Так, в работе [3] электрическое сопротивление молекулярного водорода было измерено при существенно меньших давлениях (0.1–0.2 Мбар). При этом экспоненциальная зависимость сопротивления от температуры оказалась такой же, как и для полупроводников с шириной запрещенной зоны 12 eV. К 1978 г. относится первое сообщение об открытии металлического водорода: в [4] сообщается об обнаружении металлического водорода при 2 Мбар с электрическим сопротивлением $1000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

В настоящее время интенсивно ведутся исследования равновесных свойств металлического водорода [5–10]. Электронные явления переноса в металлическом водороде теоретически исследованы в меньшей степени.

Фактически выполнены только расчеты, основанные на простейших моделях, справедливых для простых жидких металлов вблизи их температуры плавления. Так, в работе [11] сопротивление металлического водорода вычислено без учета динамики протонной подсистемы в широком диапазоне температур и плотностей, но при фиксированном значении параметра плотности упаковки, характерном для жидких металлов вблизи температуры плавления, и при учете лишь первого члена разложения сопротивления в ряд по электрон-протонному взаимодействию (формула Займана в [12]). Большой интерес представляет компьютерное моделирование различных свойств металлического водорода, включая и сопротивление [13]. К сожалению, и при компьютерном моделировании исходные посылки и конечный результат практически совпадают с результатами работы [11]. К эффектам, которые могут быть существенными при рассмотрении электронных явлений переноса в неупорядоченных металлах, относятся учет членов старшего порядка теории возмущений по электрон-ионному взаимодействию и учет динамики ионной подсистемы. Первый эффект является весьма существенным во всем диапазоне существования металлической фазы и достаточно хорошо изучен для простых жидких металлов [14–27]. Начато его изучение и для металлического водорода в широком диапазоне температур и плотностей [28]. Вторым эффектом описан достаточно давно [29]. Для жидких металлов вблизи их температуры плавления, т. е. при умеренных плотностях и высоких температурах, он не представляет практического интереса ввиду его малости. Для аморфных металлов, т. е. при умеренных плотностях и низких температурах, он уже становится заметным.

Для умеренных температур и высоких плотностей динамика ионной подсистемы вновь могла бы играть заметную роль в электронных явлениях переноса. Однако этот вопрос до сих пор остается неисследованным. Идеальной системой, соответствующей указанным условиям, является металлический водород, который и был выбран в данной работе в качестве объекта исследования.

2. Гамильтониан

Поскольку водород в металлическом состоянии был получен сжатием молекулярного водорода, находящегося в жидком состоянии, и после перехода диэлектрик–металл он остался в жидком состоянии, гамильтониан электронной подсистемы металлического водорода можно взять в виде, аналогичном простым жидким металлам,

$$H = H_0 + H_{ie}. \quad (1)$$

Гамильтониан идеального электронного газа можно записать в виде

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}, \quad (2)$$

где $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$, $a_{\mathbf{k}}$ — операторы рождения и уничтожения электронов в состоянии с волновым вектором \mathbf{k} , $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ — энергия свободного электрона, m — его масса.

Гамильтониан взаимодействия электронов с протонами возьмем в соответствии с дифракционной моделью металла, в которой электрон-электронное взаимодействие учитывается через экранировку электрон-ионного взаимодействия

$$H_{ie} = V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} W(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}) \rho^e(-\mathbf{q}). \quad (3)$$

Здесь V — объем системы, $W(\mathbf{q}) = -V(\mathbf{q})/\varepsilon(\mathbf{q})$ — экранированная потенциальная энергия электрон-протонного взаимодействия, $V(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/q^2$ — Фурье-образ потенциальной энергии кулоновского электрон-протонного взаимодействия, e — заряд электрона, $\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 + [V(\mathbf{q}) + U(\mathbf{q})]\pi_0(\mathbf{q})$ — эффективная диэлектрическая проницаемость электронного газа в приближении случайных фаз, $U(\mathbf{q}) = -2\pi e^2/(q^2 + \lambda k_F^2)$ — потенциальная энергия обменного взаимодействия и корреляций электронного газа, $\lambda \approx 2$ [30], \mathbf{k}_F — волновой вектор Ферми, $\pi_0(\mathbf{q})$ — поляризационная функция свободного электронного газа, $\rho^e(\mathbf{q}, t)$, $\rho^i(\mathbf{q}, t)$ — Фурье-образы операторов плотности электронов и ионов соответственно.

Металлический водород является единственной системой, для которой неэкранированный потенциал электрон-протонного взаимодействия известен точно. Это обстоятельство принципиально упрощает расчеты различных свойств металлического водорода, поскольку отпадает проблема моделирования электрон-протонного

взаимодействия, приводящая к появлению в теории дополнительных подгоночных параметров и влияющая на достоверность полученных результатов.

3. Кинетические коэффициенты

Для простых неупорядоченных металлов с относительно высокой проводимостью коэффициенты электропроводности R и электронного вклада в теплопроводность в приближении времени релаксации определяются следующим образом:

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m} \tau_{\sigma}, \quad (4)$$

$$\kappa = \frac{\pi^2 k_B^2 T n}{3m} \tau_{\kappa}, \quad (5)$$

где n — плотность электронного газа, τ_{σ} , τ_{κ} — времена релаксации для процессов электропроводности и теплопроводности соответственно.

Во втором порядке теории возмущений по электрон-протонному взаимодействию для соответствующих обратных времен релаксации при учете динамики протонной подсистемы можно получить следующие выражения [29]:

$$\tau_{\sigma}^{-1}(k) = \frac{mk_F^3}{12\pi^3 \hbar^3 k^3} \int_0^{2k} dq q^3 W^2(q) \times \int_{-\infty}^{\infty} S(q, \omega) \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} d\omega, \quad (6)$$

$$\tau_{\kappa}^{-1}(k) = \frac{mk_F^3}{12\pi^3 \hbar^3 k^3} \int_0^{2k} dq q^3 W^2(q) \times \int_{-\infty}^{\infty} S(q, \omega) \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \times \left[1 + \frac{3}{\pi^2} (\beta \hbar \omega)^2 \left(\frac{k^2}{q^2} - \frac{1}{6} \right) \right] d\omega, \quad (7)$$

$S^i(q, \omega)$ — парный динамический структурный фактор протонной подсистемы, $\beta = 1/k_B T$. Простые металлы характеризуются двумя безразмерными температурными параметрами. Первый из них — $k_B T_D / \varepsilon_F$, где T_D — температура Дебая. Для металлического водорода этот безразмерный параметр всегда мал. Вторым параметром — T_D / T , он заведомо мал начиная с температуры плавления металла. Поскольку нас интересует именно последний параметр, выражения для обратных времен релаксации могут быть существенно упрощены. В этом случае $\beta \hbar \omega \ll 1$ и в соответствии с работой [31] обратные времена релаксации для процессов электропроводности

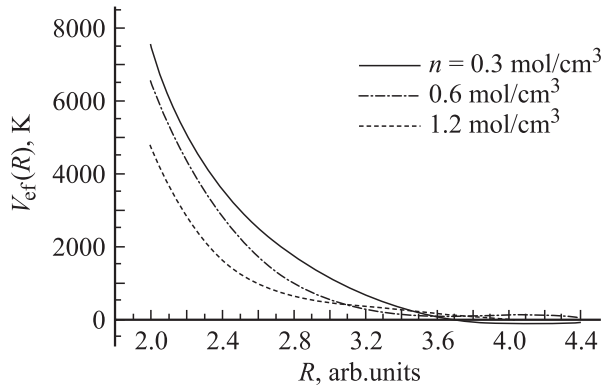


Рис. 1. Зависимость парного эффективного потенциала протон-протонного взаимодействия от расстояния при различных плотностях.

и теплопроводности могут быть записаны в следующем виде:

$$\tau_{\sigma}^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 \hbar^3 z} \int_0^{2k_F} W^2(q) \left[S(q) - \frac{1}{6} \frac{m}{M} \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \frac{q^2}{k_F^2} \right] q^3 dq, \quad (8)$$

$$\tau_{\kappa}^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 \hbar^3 z} \times \int_0^{2k_F} W^2(q) \left[S(q) - \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{\pi^2} - \frac{3k_F^2}{2\pi^2 q^2} \right) \frac{m}{M} \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \frac{q^2}{k_F^2} \right] q^3 dq. \quad (9)$$

Здесь M — масса протона.

Вклад второго порядка в обратное время релаксации для простых неупорядоченных металлов, впервые полученный в классической работе Займана [12], достаточно давно и детально изучен и имеет вид

$$\tau_2^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 \hbar^3} \int_0^{2k_F} W^2(x) S(x) x^3 dx. \quad (10)$$

Принципиально важной характеристикой для численных расчетов электрического сопротивления металлического водорода является эффективное парное межйонное взаимодействие. Выражение для эффективного парного потенциала во втором порядке теории возмущений по электрон-ионному взаимодействию хорошо известно. Приведенное выражение не содержит каких-либо подгоночных параметров, характеризующих ионную подсистему, и зависит только от волнового вектора Ферми, т. е. от плотности системы. Единственным универсальным приближением, сделанным при его получении, является приближение случайных фаз для электронной подсистемы с учетом обменного взаимодействия и корреляций электронов в приближении локального поля.

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

$$V_{\text{ef}}(\sigma) = 3k_B T/2. \quad (11)$$

Здесь величина кинетической энергии отсчитывается от минимального значения потенциальной энергии. 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. Вид эффективного парного межпротонного взаимодействия приведен на рис. 1.

Значение плотности 0.35 примерно соответствует условиям получения металлического водорода в земных условиях. Большие значения плотности соответствуют ядрам планет-гигантов солнечной системы. Отсутствие потенциальных ям у потенциалов взаимодействия при рассмотренных значениях плотностей указывает на невозможность существования металлического водорода в жидкой фазе в стабильном состоянии.

4. Численные расчеты и обсуждение результатов

Естественными внешними параметрами являются плотность и температура системы. Наличие внутренних параметров системы связано с модельным характером расчетов. Поскольку формфактор электрон-протонного взаимодействия известен точно, а для электронной подсистемы использовано приближение случайных фаз, источником внутренних параметров системы может служить только протонная подсистема. Если для парного структурного фактора ионной подсистемы использовать точное решение уравнения Перкуса–Йевики для модели твердых сфер, то в теории действительно появляются два параметра, связанные с ионной подсистемой — это диаметр твердых сфер σ и параметр плотности упаковки η , связанные между собой простым соотношением, поэтому фактически независимым является лишь один из них. В качестве такого параметра удобно взять диаметр твердых сфер. Если температура системы также известна, то и оставшийся параметр системы может быть определен, как это показано в предыдущем разделе.

Использование модели твердых сфер ставит естественные рамки для возможных значений температур и плотностей системы, рассматриваемых в данной работе. Эти значения должны быть такими, чтобы параметр плотности упаковки не превышал максимально возможного значения, соответствующего плотной упаковке шаров, — 0.742 [32] (рис. 2).

Значения температур и плотностей в этом диапазоне заведомо превышают их значения, достижимые не только в земных условиях, но и в пределах солнечной

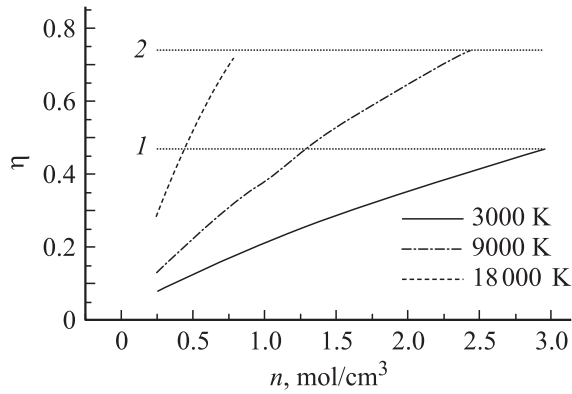


Рис. 2. Зависимость параметра плотности упаковки от плотности при различных температурах. Линии 1, 2 соответствуют значениям $\eta = 0.47$ и 0.742 .

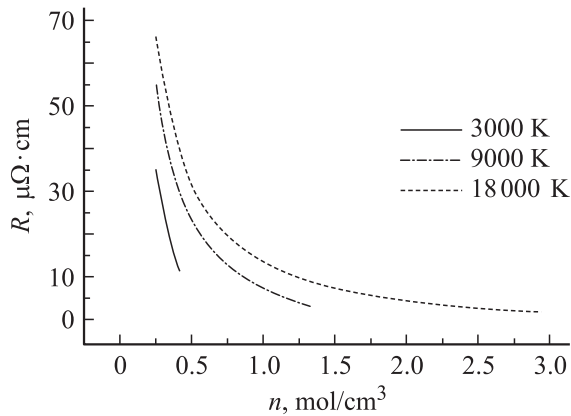


Рис. 3. Зависимость сопротивления от плотности и температуры.

системы в ядрах планет-гигантов Юпитера и Сатурна. Переходу жидкость–твердое тело соответствует значение плотности упаковки, равное 0.47 [32]. Соответственно рассматриваемый диапазон значений температуры 3000–18000 К и плотности 0.3–3 mol/cm³ включает как жидкое, так и твердое состояние металлического водорода. Анализ показывает, что в ядрах планет-гигантов металлический водород заведомо находится в жидком состоянии.

В пределах жидкометаллической фазы зависимость электрического сопротивления от плотности и температуры приведена на рис. 3. Видно, что сопротивление быстро уменьшается с увеличением плотности и возрастает с увеличением температуры, как это и должно быть у типичных металлов. Вблизи перехода жидкость–твердое тело сопротивление металлического водорода ниже сопротивления любого жидкого металла вблизи его температуры плавления. Начальная точка каждой кривой известна только при температуре 3000 К, при которой металлический водород был получен в земных условиях. При низких плотностях сопротивление, рассчитанное во втором порядке теории возмущений, становится от-

носительно большим, что ставит вопрос о законности применения модели почти свободных электронов в этом случае. Согласно критерию Иоффе–Регеля [33], модель почти свободных электронов не реализуется, если длина свободного пробега электронов проводимости приближается к межпротонному расстоянию, а электрическое сопротивление системы — к $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

На рис. 4 приведена зависимость различных вкладов в электрическое сопротивление от плотности. Из рисунка видно, что при температуре и плотности, соответствующих земным условиям получения металлического водорода, критерий применимости модели почти свободных электронов достаточно хорошо выполняется. Далее с увеличением плотности выполнимость критерия только ухудшается.

Величину вклада динамики протонной подсистемы в электрическое сопротивление можно увидеть на рис. 5. При плотности 0.44 mol/cm³, соответствующей значению параметра плотности упаковки 0.47, происходит переход жидкость–твердое тело.

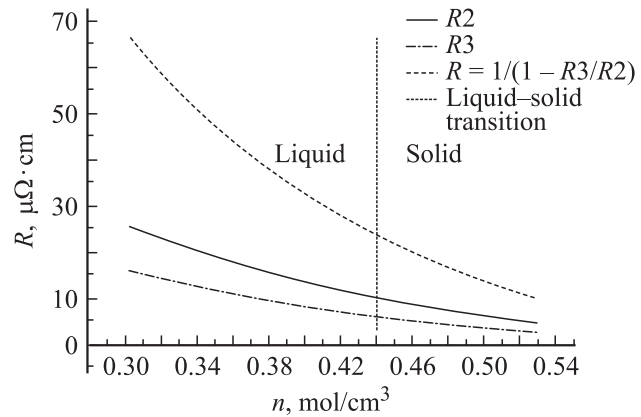


Рис. 4. Зависимость сопротивления от плотности при $T = 3000 \text{ K}$ [28]. R_2 — вклад второго порядка по электрон-протонному взаимодействию, R_3 — вклад третьего порядка, $R = 1/(1 - R_3/R_2)$ — результат приближенного суммирования ряда теории возмущений.

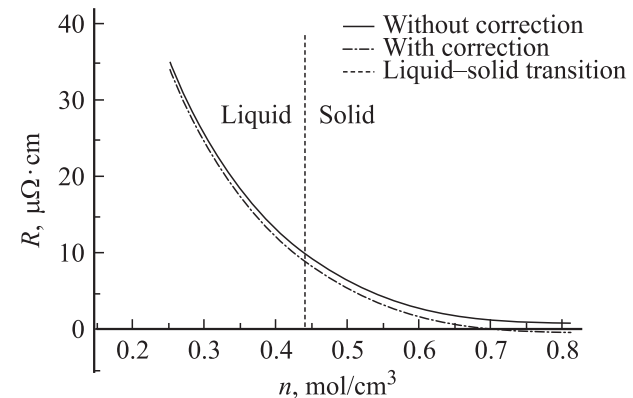


Рис. 5. Зависимость электросопротивления, рассчитанного во втором порядке теории возмущений с учетом динамики протонной подсистемы, от плотности при 3000 К.

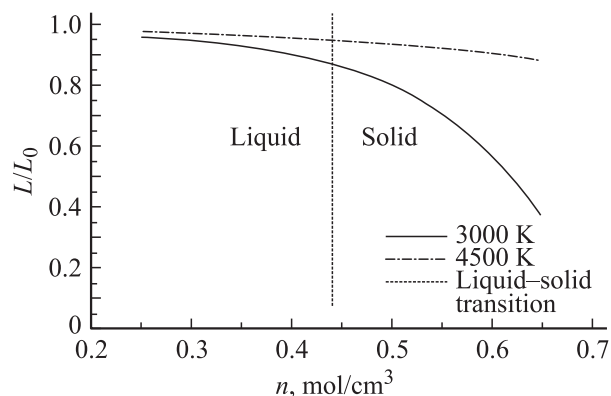


Рис. 6. Зависимость отношения коэффициентов теплопроводности и электропроводности, деленного на число Лоренца от плотности при различных температурах. Разделение жидкой и твердой фаз соответствует температуре 3000 К.

Результаты вычисления отношения коэффициентов теплопроводности и электропроводности для металлического водорода $L = \kappa/\sigma T$ как функции температуры и плотности приведены на рис. 6. Видно, что закон Видемана–Франца ($L = L_0$, где $L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3e^2$ — число Лоренца) для металлического водорода нарушается во всем диапазоне температур и плотностей существования металлического водорода. Уже при температуре 3000 К и плотности 0.32 mol/cm^3 , характерных для существования водорода в лабораторных условиях, отклонение от закона Видемана–Франца составляет несколько процентов. Далее эти отклонения увеличиваются с возрастанием плотности. Особенно большими эти отклонения становятся для металлического водорода в твердом состоянии. С увеличением температуры эти отклонения соответственно уменьшаются.

К числу факторов, влияющих на полученные нами результаты, относятся еще и следующие: наша теория не учитывает наличие запрещенной зоны в энергетическом спектре электронов и возможное наличие при давлении 1.4 Мбар и температуре 3000 К водорода не только в атомарном, но и в молекулярном состоянии. В этой связи следует заметить, что рассеяние электронов проводимости на молекулах водорода, если таковой присутствует, может давать хотя и не основной, но заметный вклад в сопротивление. Ширина же запрещенной зоны очень быстро убывает с ростом плотности (давления) и ее наличие вряд ли существенно при давлениях, превышающих 3 Мбар.

Список литературы

- [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] W.J. Nellis, A.C. Mitchell, P.C. McCandless, D.J. Erskine, S.T. Weir. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2937 (1992).

- [4] P.S. Hawke, T.J. Burgess, D.E. Duerre, J.G. Huebel, R.N. Keeler, H. Klapper, W.C. Wallace. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 994 (1978).
- [5] S.A. Bonev, N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. B* **64**, 224 112-1 (2001).
- [6] K. Nagao, S.A. Bonev, N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. B* **64**, 224 111-1 (2001).
- [7] C.F. Richardson, N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 118 (1997).
- [8] Е.Г. Максимов, Ю.И. Шилов. *УФН* **169**, 1223 (1999).
- [9] C. Pierleoni, D.M. Ceperley, M. Holzmann. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 146 402-1 (2004).
- [10] V.S. Filinov, M. Bonitz, V.E. Fortov, W. Ebeling, P. Levashov, M. Schlanges. *Contrib. Plasma Phys.* **44**, 388 (2004).
- [11] D.J. Stevenson, N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. A* **9**, 782 (1974).
- [12] J.M. Ziman. *Phil. Mag.* **6**, 1013 (1961).
- [13] I. Kwon, L. Collins, J. Kress, N. Troullier. *Phys. Rev. E* **54**, 2844 (1996).
- [14] B. Springer. *Phys. Rev.* **136**, 115 (1964).
- [15] B. Springer. *Phys. Rev.* **154**, 614 (1967).
- [16] J. Rubio. *J. Phys. C* **2**, 288 (1969).
- [17] T. Neal. *Phys. Rev.* **169**, 508 (1968).
- [18] T. Neal. *Phys. Fluid.* **13**, 249 (1970).
- [19] N.W. Ashcroft, W. Schaich. *Phys. Rev. B* **1**, 1370 (1970).
- [20] N.W. Ashcroft, W. Schaich. *Phys. Rev. B* **3**, 1511 (1971).
- [21] A. Bringer, D. Wagner. *Z. Phys.* **241**, 295 (1971).
- [22] J. Popielawski. *Physica* **78**, 97 (1974).
- [23] J. Goreski, J. Popielawski. *J. Phys. F* **13**, 2107 (1983).
- [24] V.T. Shvets, E.V. Belov. *Acta Phys. Pol. A* **96**, 741 (1999).
- [25] В.Т. Швец. *ФММ* **89**, 5 (2000).
- [26] В.Т. Швец. *ТВТ* **39**, 53 (2001).
- [27] В.Т. Швец. *Метод функций Грина в теории металлов*. Латстар, Одесса (2002). 400 с.
- [28] V.T. Shvets, S.V. Savenko, Ye.K. Malynovski. *Cond. Matter Physics (Ukraine)* **9**, 127 (2006).
- [29] G. Baym. *Phys. Rev.* **135** A, 1691 (1964).
- [30] D.J.M. Geldart, S.H. Vosko. *Can. J. Phys.* **44**, 2137 (1966).
- [31] M.J. Rice. *Phys. Rev. B* **2**, 4800 (1970).
- [32] Р. Балеску. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*. Мир, М. (1978). Т. 1. 406 с.
- [33] A.F. Ioffe, A.R. Regel. *Prog. Semicond.* **4**, 237 (1960).