Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2020, vol. 42, No. 7, pp. 901–917
https://doi.org/10.15407/mfint.42.07.0901
Reprints available directly from the publisher

© 2020 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

PACS numbers: 05.30.Fk, 05.70.Ce, 05.70.Fh, 61.50.Ks, 71.10.Ca, 72.10.Bg

Металічний водень як лужний метал. Рівняння стану

В. Т. Швець

Одеська національна академія харчових технологій,
вул. Дворянська, 1/3,
65082 Одеса, Україна

Парну ефективну міжйонну взаємодію та рівняння стану рідкого металічного водню обчислено у широкому діапазоні густин і температур. Для розрахунків використано теорію збурень за потенціалом електрон-протонної взаємодії. Обчислення виконано із врахуванням членів третього порядку теорії збурень. В усіх розглянутих випадках їхня роль виявилась суттєвою. Для електронів провідності використано наближення випадкових фаз. Їх обмінну взаємодію і кореляцію враховано у наближенні локального поля. Для йонної підсистеми обрано модель твердих сфер. Їхній діаметр вважається одним з підгінних параметрів теорії. Цей діаметр, як функцію густини і температури, одержують за допомогою аналізу парної ефективної міжпротонної взаємодії. Розрахунки для металічного водню виконано у двох варіантах. За першим варіантом другий параметр моделі твердих сфер — густину пакування одержують також з аналізу парної ефективної міжйонної взаємодії. За другим варіантом його підгонку здійснюють в одній точці — точці переходу водню в металічний стан. Тут, через відсутність відповідних даних для металічного водню, густину пакування для нього обирали такою ж, як і для інших лужних металів: літію, натрію та калію в їхніх точках плавлення, одержаних експериментально нейтронним розсіюванням. У другому варіанті узгодженість теоретичних термодинамічних параметрів із заявленими авторами для експериментально відкритого металічного водню значно вища. Досліджені густини і температури для металічного водню охоплюють діапазон від експе-

Corresponding author: Valerii Tymofiyovych Shvets
E-mail: valtarmax@ukr.net

Odesa National Academy for Food Technologies,
1/3 Dvoryanska Str., UA-65082 Odesa, Ukraine

Citation: V. T. Shvets, Metallic Hydrogen as an Alkali Metal. The Equation of State, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 7: 901–917 (2020) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.42.07.0901.

риментальних умов на Землі до спостережуваних в центральних частинах планет газових гігантів. Проаналізовано можливість існування у планет-гігантів сонячної системи твердих ядер, зумовлених металічним воднем, кристалізованим тиском.

Ключові слова: рівняння стану металічного водню, металізація водню, термодинаміка металічного водню, парна ефективна взаємодія між протонами.

The pair effective proton-proton interactions and equation of state of liquid metallic hydrogen are calculated in a wide range of densities and temperatures. For this, a perturbation theory on the potential of electron-proton interaction is used. In all cases, calculations are carried out with regard to members of the third-order perturbation theory, which today is the maximum possible accuracy of calculations. For conduction electrons the random phase approximation is used. Their exchange interaction and correlation taken into account in local field approximation. For proton subsystem the hard spheres model is used. Their diameter is one of the fitting parameters of this theory. Hard sphere diameter and parking fraction are obtained from the analysis of the pair effective proton-proton interaction. In all the above cases, the role of the third order members is significant. The investigated ranges of density and temperature correspond to the conditions observed in the central part of the gas giant planets. Analysis of the results indicates the possible existence of the solid core of the planets of Jupiter group, caused by crystal state of metallic hydrogen.

Key words: equation of state of metallic hydrogen, hydrogen metallization, thermodynamics of metallic hydrogen, pair effective interaction between protons.

(Отримано 9 грудня 2019 р.)

1. ВСТУП

У переліку тридцяти найважливіших проблем фізики і астрофізики двадцять першого сторіччя нобелівський лауреат академік В. Л. Гінзбург металізацію водню розмістив на третій позиції. Але, оскільки очікується, що металічний водень має бути надпровідником при температурах, близьких до кімнатних, то він посідає також і другу позицію [1]. Металізація водню, як фізична проблема, пройшла довгий шлях своєї еволюції. Від перших оцінок самої можливості такої металізації [2] (1935 рік) до одержання металічного водню і утримання його доволі довго у такому стані [3] (2017 рік). При цьому тиск знаходився у межах 4,65–5 Мбар, а температура дорівнювала 5,5 К. За час існування зразка дослідникам не вдалося встановити його фазовий стан — була це тверда речовина, чи рідина? Є багато аргументів на користь кожної з гіпотез. Не вдалося також виміряти більшість важливих характеристик зразка. Фактично, ви-

мірювання стосувались лише оптичних властивостей. При цьому для інтерпретації цих властивостей використовували модель майже вільних електронів. На думку науковців, саме така модель є адекватною проблемі. Перші обнадійливі експериментальні результати одержані одним із дослідників ще в 2008 році. Значно раніше металічний водень був одержаний у рідкому стані при високих температурах і, відповідно, значно меншому тиску [5–7] (1996 рік). У цьому разі перехід водню у металічний стан відбувся при тиску 1,4 Мбар, густині 6,4 г/см^3 і температурі 3000 К. Експерименти проводили в доволі широкому діапазоні тисків і при цьому вдалось виміряти також і електричний опір. Для аналізу експериментальних даних також використовували модель майже вільних електронів. Пізніше, цією ж групою експериментаторів у металічному стані було одержано кисень [8] (2001 рік) і азот [9] (2003 рік). Якісно подібний результат щодо водню одержано також й іншою групою експериментаторів [10, 11] (1999). Насправді, спроб одержати водень у металічному стані було значно більше, ніж наведено вище, проте нас цікавлять експериментальні результати лише з прицілом на створення максимально точного теоретичного їх опису, а такі дані є лише в роботах [5, 9]. Хоча сучасний комп'ютерний експеримент довів свою високу ефективність на предмет прогнозування конкретних значень характеристик водню при його металізації [12–14], ми надаємо перевагу використанню мікроскопічної теорії, ґрунтованої на моделі майже вільних електронів. Проте така модель, якщо вона претендує на кількісний опис наявних експериментальних даних, не може обійтись без підгінних параметрів, для знаходження яких, у свою чергу, використовують деяку іншу експериментальну інформацію. Перші наші роботи стосовно металізації водню не використовували жодної додаткової інформації, що, однак, дозволяло з доволі високою точністю відтворити експериментальні результати. У цій роботі ми покажемо, що використання такої інформації суттєво підвищить відповідність між теоретичними і експериментальними результатами. При цьому як джерелом потрібної нам для обчислень експериментальної інформації ми скористаємось експериментальною інформацією щодо інших лужних металів, до групи яких, на нашу думку, належить і водень.

При використанні мікроскопічної моделі металу, заснованої на моделі майже вільних електронів, виникає питання про кількість підгінних параметрів, необхідних для реалізації чисельних розрахунків. Модель локального поля для опису електрон-електронної взаємодії і кореляцій електронів провідності у найпростішому і найпопулярнішому варіанті містить лише один підгінний параметр, що знаходиться в рамках самої теорії електронного газу, і будемо вважати його відомим. Взаємодія електронів і протонів у металічному водні є кулонівською, тобто відомою точно. При викори-

станні моделі твердих сфер для опису протон-протонної взаємодії потрібні два параметри: діаметр твердих сфер і безрозмірний параметр густини пакування. Оскільки між діаметром твердих сфер, густиною пакування і густиною існує універсальне співвідношення, то залишається лише один з них. При цьому, для обчислення термодинамічних характеристик металічного водню у широкому інтервалі густин і температур, нам потрібно знати залежність параметра густини пакування від густини і температури в тому самому інтервалі. Для одержання цих залежностей в рамках самої теорії ми використовуватимемо парну ефективну міжпротонну взаємодію. Перевага цієї характеристики у тому, що для металічного водню вона не містить жодного підгінного параметра, проте має і недолік, оскільки базується на теорії збурень за електрон-протонною взаємодією і, отже, є наближеною, оскільки може бути знайдена аналітично лише у другому і третьому порядках теорії збурень. Такий наближений характер міжпротонної взаємодії значною мірою впливає на величину діаметра твердих сфер, і незначною мірою, з нашої точки зору, на характер його залежності від густини і температури. Підвищити точність чисельних розрахунків у такій ситуації можна лише прив'язкою параметра, що моделюється, до якогось наперед відомого значення хоча б в одній точці. У рідких металах таку прив'язку здійснюють шляхом використання результатів розсіювання нейтронів рідкими металами. Тому, наприклад, значення густини пакування і діаметра твердих сфер відомі для більшості простих металів у точках їх плавлення [17]. Оскільки для металічного водню аналогічні експерименти з нейтронного розсіювання відсутні, ми змушені шукати інший варіант.

Цілком перспективний варіант, з нашої точки зору, випливає з факту, що металічний водень належить групі лужних металів. Три лужні метали, які в періодичній таблиці розташовані нижче Гідроену, а саме, Літій, Натрій і Калій, мають густину пакування у точці плавлення 0,46. Якщо припустити, що металічний водень має ту саму густину пакування у точці переходу в металічний стан, то всі параметри нашої теорії стають визначеними. Ще одним запозиченням від інших лужних металів буде вимога рівності нулю тиску металічного водню при нульовій температурі. Цю умову широко використовували одні з перших дослідників металічного водню [18–20]. При цьому ми, безумовно, припускаємо, що хоча б для нульової температури металічний водень існує у квазірівноважному стані.

2. ГАМІЛЬТОНІАН

Гамільтоніан металічного водню приймемо у вигляді, характерному для простих рідких металів, вважаючи протонну підсистему статичною [21–23]

$$H = H_i + H_e + H_{ie}. \tag{1}$$

Тут

$$H_i = \sum_{n=1}^{N} T_n + \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{q}} V_{ii}(q)[\rho^i(\mathbf{q})\rho^i(-\mathbf{q}) - N_i] \tag{2}$$

— гамільтоніан протонної підсистеми, яка вважається класичною. Перший доданок у правій частині рівняння (2) відповідає кінетичній енергії протонів, а другий — енергії їх взаємодії, V — об'єм системи, T_n — кінетична енергія n-го протона, $V_{ii}(q) = 4\pi z^2 e^2/q^2$ — фур'є-образ потенціальної енергії кулонівської взаємодії пари протонів, $\rho^i(\mathbf{q})$ — фур'є-образ густини протонів, N_i— кількість протонів системи.

Підсистема електронів провідності вважається виродженою і у представленні вторинного квантування за плоскими хвилями її гамільтоніан має вигляд

$$H_e = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_k a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{q}} V_{ee}(q)[\rho^e(\mathbf{q})\rho^e(-\mathbf{q}) - N_e]. \tag{3}$$

Перший член у правій частині рівняння (3) відповідає кінетичній енергії електронів провідності, другий — їхній кулонівській взаємодії, $a_{\mathbf{k}}^+$, $a_{\mathbf{k}}$ — оператори народження і знищення електронів у стані з хвильовим вектором $\mathbf{k}$, $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2/(2m)$ — кінетична енергія вільного електрона, $V_{ee}(q) = 4\pi e^2/q^2$ — фур'є-образом потенціальної енергії їх кулонівської взаємодії, $\rho^e(\mathbf{q})$ — фур'є-образ оператора густини електронів, N_e — оператор кількості електронів.

Гамільтоніан взаємодії між електронами і протонами має вигляд

$$H_{ie} = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}} w_{ie}(q)\rho^i(\mathbf{q})\rho^e(-\mathbf{q}), \tag{4}$$

де $w_{ei}(q)$ форм-фактор потенціалу електрон-протонної взаємодії.

Для електронної підсистеми водню цей потенціал є кулонівським

$$w_{ie}(q) = -\frac{4\pi e^2}{q^2}. \tag{5}$$

Умова електронейтральності системи вимагає не враховувати у кожній з вище наведених сум доданку з $\mathbf{q} = \mathbf{0}$.

3. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ

Внутрішню енергію системи ми одержуємо усередненням за канонічним ансамблем Ґіббса з наведеним вище гамільтоніаном системи

$$E = \langle H_i \rangle + \langle H_e \rangle + \langle H_{ie} \rangle. \tag{6}$$

Внесок протонної підсистеми в енергію металу має вигляд

$$E_i = N_i \frac{3}{2} k_B T + N_i \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}}{}' V_{ii}(q)[S_i(q) - 1]. \tag{7}$$

Штрих у знаку суми вказує на відсутність доданка з $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, T є абсолютною температурою системи. Перший доданок у правій частині рівняння (7) — кінетична енергія класичної протонної підсистеми. Другий доданок — енергія взаємодії протонів, так звана енергія Маделунга. Точність її обчислення залежить від точності виразу для статичного структурного фактора протонної підсистеми $S_i(q)$. У даній роботі використано структурний фактор для моделі твердих сфер. Він залежить від густини протонів, діаметра твердих сфер і параметра густини пакування.

Зручно розглядати сумарну енергію електронної підсистеми та енергію взаємодії електронів з протонами — енергію основного стану електронного газу в полі протонів, яку представимо рядом теорії збурень за електрон-протонною взаємодією [24]:

$$E_e + E_{ie} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n. \tag{8}$$

Кожний доданок ряду теорії збурень за електрон-протонною взаємодією слід розвинути в ряд теорії збурень за електрон-електронною взаємодією. Для члена нульового порядку за електрон-протонною взаємодією маємо

$$E_0 = \sum_{n=0}^{\infty} E_{en}. \tag{9}$$

Для низьких температур $k_B T/\varepsilon_F << 1$, де ε_F — енергія Фермі вільних електронів, кінетична енергія електронної підсистеми

$$E_{e0} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_k n(k) = N_e \frac{1{,}105}{r_s}. \tag{10}$$

Тут r_s є параметром Бракнера — радіусом сфери, об'єм якої дорівнює об'єму системи, що припадає на один електрон

$$r_s = \frac{1}{k_F} \sqrt[3]{\frac{9\pi}{4}}. \tag{11}$$

Внесок в енергію першого порядку за електрон-електронною взаємодією називають енергією обмінної взаємодії. Для його одержання достатньо використання у виразі для енергії взаємодії електрон-

ного газу статичного структурного фактора невзаємодійної електронної підсистеми $S_e(q)$ [25]. У висліді маємо

$$E_{e1} = E_{XF} = N_e \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}}{}' V_{ee}(q)[S_e^{(0)}(q) - 1] = -N_e \frac{0,458}{r_s}. \tag{12}$$

Члени теорії збурень за електрон-електронною взаємодією вищих порядків називають кореляційною енергією. Їх врахування неможливо здійснити точно. Для них ми використали інтерполяційну формулу Ноз'єра–Пайнса [25, 26]

$$\sum_{n=2}^{\infty} E_{en} = E_{cor} = N_e(-0,058 + 0,016 \ln r_s). \tag{13}$$

Через електронейтральність системи і кулонівський характер електрон-протонної взаємодії член першого порядку за електрон-протонною взаємодією відсутній. Члени другого і вищих порядків за електрон-протонною взаємодією наступні

$$E_n = \frac{N_i}{V^n} \sum_{\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_n} \Gamma^{(n)}(\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_n) w_{ie}(q_1)\ldots w_{ie}(q_n) S_i(\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_n)\Delta(\mathbf{q}_1 + \ldots + \mathbf{q}_n),$$

$$n \geq 2. \tag{14}$$

Тут $S_i(\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_n)$ — n-частковий структурний фактор протонної підсистеми, що залежить лише від координат протонної підсистеми і формально точно враховує протон-протонну взаємодію, $\Delta(\mathbf{q}_1 + \ldots + \mathbf{q}_n)$ — символ Кронеккера, $\Gamma^{(n)}(\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_n)$ — електронний n-полюсник [24], який залежить лише від електронних ступенів вільності і формально точно враховує електрон-електронну взаємодію. Для практичного використання наведеної формули потрібні певні наближення. Існує декілька наближених варіантів для електронних багатополюсників [23, 24, 27, 28] і багаточасткових структурних факторів протонної підсистеми [29]. Двополюсник має наступну блокову структуру

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) = -\frac{1}{2}\frac{\pi(q)}{\varepsilon(q)}, \tag{15}$$

де $\pi(q)$ і $\varepsilon(q)$ є поляризаційною функцією і ефективною діелектричною проникністю електронного газу відповідно. У наближенні випадкових фаз із врахуванням обмінної взаємодії і кореляцій електронів провідності у наближенні локального поля діелектрична проникність має вигляд

$$\varepsilon(q) = 1 + [V_{ee}(q) + U(q)]\pi_0(q), \tag{16}$$

де $U(q) = -2\pi e^2/(q^2 + \lambda k_F^2)$ — енергія обмінної взаємодії і кореляцій електронного газу, $\lambda \approx 2$ [30], а $\pi_0(q)$ — поляризаційна функція ідеального електронного газу. Для електронного триполюсника нами обрано вираз, одержаний в [23], що цілком збігається з раніше одержаним виразом у роботі [31]. Блокова структура триполюсника є наступною

$$\Gamma^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \frac{\Lambda_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)}{\varepsilon(\mathbf{q}_1)\varepsilon(\mathbf{q}_2)\varepsilon(\mathbf{q}_3)}, \tag{17}$$

де $\Lambda_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$ є електронним триполюсником невзаємодійного електронного газу. Для членів другого і третього порядків теорії збурень за електрон-йонною взаємодією після переходу до сферичної системи координат ми одержуємо наступні вирази:

$$E_2 = -N_i \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{\pi(q)}{\varepsilon(q)} w_{ie}{}^2(q) S_i(q) q^2 dq, \tag{18}$$

$$E_3 = N_i \frac{1}{4\pi^4} \int_0^\infty q^2 dq \int_0^\infty p^2 F(q, p) dp, \tag{19}$$

де

$$F(q, p) = \frac{2n+1}{2} \times$$
$$\times \int_0^\pi \frac{\Lambda_0^{(3)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, -\mathbf{q}-\mathbf{p})}{\varepsilon(q)\varepsilon(p)\varepsilon(|\mathbf{q}-\mathbf{p}|)} w_{ie}(q) w_{ie}(p) w_{ie}(|\mathbf{q}+\mathbf{p}|) S_i(\mathbf{q}, \mathbf{p}, -\mathbf{q}-\mathbf{p}) \sin(\theta) d\theta. \tag{20}$$

Тут θ є кутом між векторами $\mathbf{q}$ і $\mathbf{p}$. Головним наближенням при обчисленні члена третього порядку є геометричне наближення для тричасткового структурного фактора [29, 32]:

$$S_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = S_i(\mathbf{q}_1) S_i(\mathbf{q}_2) S_i(\mathbf{q}_3). \tag{21}$$

4. ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ, ТИСК І ЕФЕКТИВНА ПАРНА ВЗАЄМОДІЯ МІЖ ПРОТОНАМИ

Вільну енергію визначають як

$$F = E - TS, \tag{22}$$

де S — ентропія системи, яка є сумою електронної та йонної складових:

$$S = S_e + S_{gas} + S_{conf}. \tag{23}$$

Тут

$$S_e = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{k_F^2} \tag{24}$$

— ентропія ідеального виродженого електронного газу,

$$S_{gas} = \frac{5}{2} k_B T + \frac{3}{2} k_B \ln\left(\frac{M k_B T}{2\pi n_i^{2/3}}\right) \tag{25}$$

— ентропія ідеального класичного газу протонів,

$$S_{conf} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} k_B \tag{26}$$

— конфігураційна енергія рідини твердих сфер з параметром пакування η. Вільну енергію також можна представити рядом теорії збурень за електрон-йонною взаємодією

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} F_n, \tag{27}$$

де

$$F_0 = E_0 - TS, \tag{28}$$

$$F_n = E_n, \ n \geq 1. \tag{29}$$

Відповідно тиск

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{30}$$

Тиск також можна представити рядом теорії збурень за електрон-йонною взаємодією

$$P = \sum_{n=0}^{\infty} P_n, \tag{31}$$

де

$$P_n = -\left(\frac{\partial F_n}{\partial V}\right)_T. \tag{32}$$

Для знаходження діаметра твердих сфер нами використана парна ефективна міжйонна взаємодія [33]. Діаметр твердих сфер σ є мінімальною відстанню, на яку можуть наблизитись два йони при даній температурі. Якщо кінетичну енергію йонів відраховувати

від мінімуму потенціальної ями парної протон-протонної взаємодії, то за діаметр твердих сфер можна обрати точку перетину графіка потенціальної енергії і рівня кінетичної енергії.

Подібно випадку рідкого металу ефективну взаємодію протонів у рідкому металічному водні розглядають у рамках теорії збурень за електрон-протонною взаємодією. Її можна представити наступним рядом [24]

$$U(R) = \sum_{n=0}^{\infty} U_2^{(n)}(R), \tag{33}$$

де R — відстань між йонами. Член нульового порядку має вигляд

$$U_2^{(0)}(R) = V_{ii}(R) = e^2/R \tag{34}$$

і є енергією кулонівської взаємодії між протонами. Член першого порядку

$$U_2^{(1)}(R) = 0. \tag{35}$$

Член другого порядку має вигляд

$$U_2^{(2)}(R) = -\frac{e^2}{2\pi^2 R}\int_0^{\infty} w_{ei}{}^2(q)\frac{\pi_0(q)}{\varepsilon(q)}\sin(qR)qdq. \tag{36}$$

Член третього порядку буде таким [34]

$$U_2^{(3)}(R) = \frac{3e^2}{4\pi^4 R}\times$$
$$\times\int_0^{\infty} q_1 \sin(q_1 R)dq_1\int_0^{\infty} q_2^2 dq_2\int_{|q_1-q_2|}^{q_1+q_2}\frac{w_{ie}(q_1)w_{ie}(q_2)w_{ie}(q_3)}{\varepsilon(q_1)\varepsilon(q_2)\varepsilon(q_3)}\Lambda_0^{(3)}(q_1,q_2,q_3)dq_3. \tag{37}$$

5. ЧИСЕЛЬНІ РОЗРАХУНКИ

Рисунок 1 містить залежність потенціалу парної ефективної взаємодії від відстані між протонами. Потенціал для металічного водню має таку ж форму, як і для лужних металів. Глибина потенціальної ями для парної міжпротонної взаємодії дає одну з можливостей оцінити ймовірність існування даної речовини у стабільному конденсованому стані. Тобто відповідає на питання, чи при знятті зовнішнього тиску речовина залишиться у конденсованому стані рідини, або твердого тіла, або швидко повернеться до газоподібного стану. Звертає на себе увагу мала глибина потенціальної ями для парної взаємодії у другому порядку теорії збурень. Без аналізу членів

старшого порядку складається враження, що стабільний стан металічного водню неможливий. Проте врахування члена третього порядку виявляється суттєвим і висновок змінюється прямо на протилежний. Глибина потенціальної ями у приблизно 800 К, відповідає такій глибині для інших лужних металів. Цей результат у другому і третьому порядках теорії збурень для водню є точним.

Звертає на себе увагу значно менша відмінність відштовхувальних частин графіків потенціальних енергій у другому і третьому порядку теорії збурень порівняно з їх відмінністю в глибинах потенціальних ям. Це дозволяє використати для моделювання залежності від густини діаметра твердих сфер і параметра густини пакування саме другий порядок теорії збурень, компенсувавши це наближення введенням числового підгінного параметра $\sigma_0 = (6\eta/\pi n_e)^{1/3}$, де $\eta = 0{,}46$ — параметр густини пакування для літію, натрію і калію в їх точках плавлення. Діаметр твердих сфер для металічного водню нормований так, що в точці переходу водню в металічний стан він відповідає якраз такій густині пакування, має вигляд

$$\bar{\sigma}(\rho, T) = \sigma_0 \frac{\sigma(\rho, T)}{\sigma(\rho_{tran}, T_{tran})}. \tag{38}$$

Тут $\rho_{tran} = 0{,}64$ г/см^3 — густина і $T_{tran} = 3000$ К — температура водню у точці його переходу в металічний стан. При розгляді високих температур наведених міркувань щодо залежності діаметра твер-

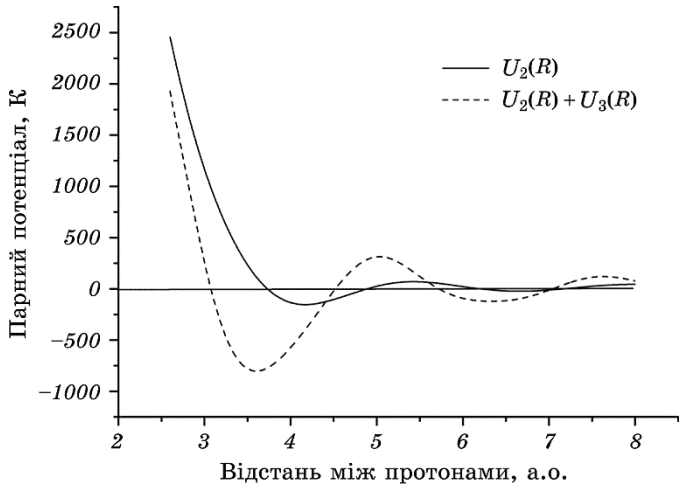

Рис. 1. Залежність парної ефективної взаємодії між протонами від відстані в точці переходу водню в металічний стан.

Fig. 1. The dependence of the pair effective interaction between protons on the distance at the point of transition of hydrogen to the metallic state.

дих сфер від густини і температури цілком достатньо для розрахунків термодинамічних властивостей металічного водню. Для температур, близьких до абсолютного нуля, на зазначені залежності діаметра твердих сфер починає істотно впливати поведінка потенціальної енергії поблизу першого мінімуму потенціальної енергії, там де другий і третій порядки теорії збурень дають суттєво різні результати. Для того, щоб уникнути цієї проблеми, доцільно не наближатись до мінімуму потенціальної енергії навіть для низьких температур. У найпростіший спосіб цього можна досягти, додавши до кінетичної енергії протонів довільну велику температуру. Цю температуру можна вибрати з умови рівноваги металу при нульовій температурі у відсутності зовнішнього тиску, тобто з умови

$$P(\rho_{tran}, 0) = 0. \tag{39}$$

Тут в рівнянні стану враховано також і внесок третього порядку за електрон-протонною взаємодією. Тоді рівняння для знаходження діаметра твердих сфер матиме вигляд

$$V_{ef}(\sigma) = 3k_B(T + T_0) / 2. \tag{40}$$

Тут слід зазначити, що якщо для високих температур рідка фаза металічного водню цілком відповідає умовам більшості експериментів, то для низьких температур нічого певного про стан металічно-

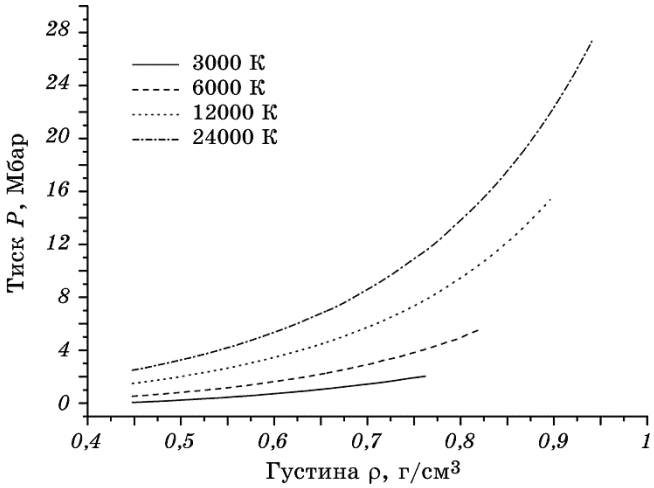

Рис. 2. Залежність тиску у другому порядку теорії збурень від густини і температури.

Fig. 2. Dependence of pressure in the second order of perturbation theory on density and temperature.

го водню на сьогодні сказати не можливо. Це може бути квантова рідина з характерним для неї явищем надпровідності, або, найімовірніше, метал у кристалічному стані. В останньому випадку у нас відсутня інформація про тип кристалічної ґратниці. Проте умова рівноваги металу за відсутності зовнішнього тиску є важливою. Її не можна ігнорувати. Єдина можливість у нашому випадку одержати конкретний результат — це використати рівняння стану для рідкого металічного водню. У цьому разі ми одержуємо $T_0 = 1200$ К. На рисунку 2 наведено залежність тиску металічного водню як функції густини і температури, розрахованого у другому порядку теорії збурень за електрон-протонною взаємодією. У точці переходу цей тиск дорівнює 1,059 Мбар, що доволі близько до 1,4 Мбар, заявленого авторами відкриття металічного водню. Діапазон густин, температур і тисків, наведений на рис. 2, цілком відповідає їхнім значенням в надрах планет газових гігантів сонячної системи та подібних їм екзопланет.

Внесок третього порядку теорії збурень в рівняння стану виявляється доволі суттєвим. У точці переходу в металічний стан внесок другого порядку в енергію зонної структури становить 0,061 а.о., член третього порядку — –0,017 а.о., або 27% від члена другого порядку. Відповідно, залежність тиску від температури з урахуванням члена третього порядку також суттєво зміниться і матиме вигляд, як на рис. 3. Звідси видно, що зі зростанням густини відносна

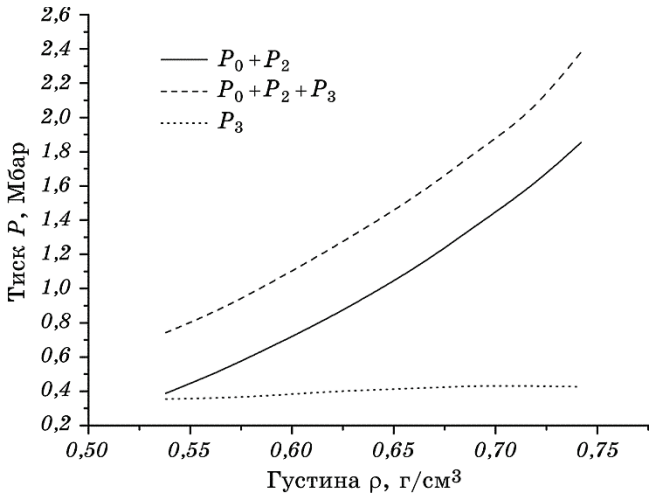

Рис. 3. Залежність тиску від густини в точці переходу в металічний стан при врахуванні члена третього порядку теорії збурень.

Fig. 3. Dependence of pressure on density at the point of transition to the metallic state taking into account the third-order term of perturbation theory.

величина поправки швидко зменшується. Тиск в точці переходу в металічний стан при врахуванні члена третього порядку буде 1,475 Мбар. Тобто внесок члена третього порядку в тиск значно вищий, ніж в енергію зонної структури. Одержаний у третьому порядку тиск виявляється доволі близьким до експериментального значення у точці переходу в 1,4 Мбар. Якщо не наполягати на подібності металічного водню іншим лужним металам, тобто знаходити діаметр твердих сфер в рамках самої теорії, та відмовитись від умови рівноваги металу при нульовій температурі при відсутності зовнішнього тиску, то значення тиску в точці переходу в металічний стан буде у другому порядку теорії збурень 0,638 Мбар, а з урахуванням третього порядку — 1,083 Мбар. При цьому за нульової температури тиск дорівнюватиме 0,221 Мбар. Останнє означає необхідність саме такого тиску для утримання водню в металічному стані за нульової температури. Однак цей факт суперечить доволі великій глибині потенціальної ями для парної ефективної взаємодії між протонами. Як бачимо, припущення про подібність металічного водню іншим лужним металам суттєво покращує відповідність наявних експериментальних даних теоретичним розрахункам.

Кожна ізотерма на рис. 2 має не лише початок, але і кінець. Ізотерма закінчується при густині, що відповідає максимально можливій густині пакування твердих сфер. Таке пакування відповідає упорядкованій структурі, тобто переходу металічного водню з рідкого в кристалічний стан. Це так звана кристалізація тиском. Саме

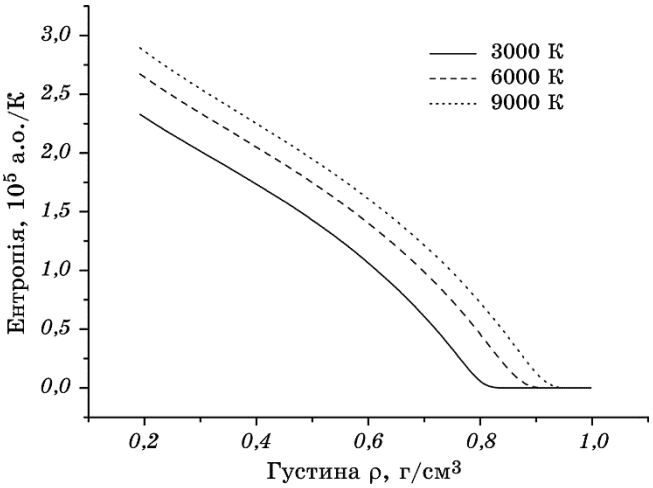

Рис. 4. Залежність ентропії рідкого металічного водню від густини і температури.

Fig. 4. Dependence of entropy of liquid metallic hydrogen on density and temperature.

завдяки їй внутрішнє металічне ядро Землі є твердим, на відміну від зовнішнього рідкого, де тиск менший. Густину переходу у кристалічний стан при заданій температурі легко визначити з аналізу ентропії рідкого металу. У кристалічному стані вона, без врахування коливань кристалічної ґратниці, стає рівною нулю. Поведінку ентропії рідкого металічного водню залежно від густини і температури показано на рис. 4.

Якщо взяти, наприклад, Юпітер, то тиск в його центрі досягає 60 Мбар при температурі у 10000–20000 К [35]. З рисунку 2 видно, що перехід рідкого металічного водню у кристалічний стан відбувається при значно менших тисках в тому ж температурному інтервалі. Це дозволяє припустити, що тверде ядро Юпітера складається не тільки зі скальних порід, як вважалось досі, але також з водню в кристалічному стані. Тут ситуація подібна до земної, де внутрішнє металеве ядро є твердим, тоді як зовнішня його частина є металом у рідкому стані.

6. ВИСНОВКИ

1. Модель майже вільних електронів є цілком прийнятною для побудови мікроскопічної теорії рівноважних властивостей металічного водню у широкому діапазоні густин, температур і тисків. Зокрема є цілком виправданим застосування теорії збурень за електрон-протонною взаємодією.
2. Припущення про подібність металічного водню до інших лужних металів, зокрема літію, натрію і калію, з точки зору моделі твердих сфер дозволяє майже ідеально відтворити експериментальне значення тиску в точці переходу водню в металічний стан. Це значення тиску суттєво краще відповідає експериментальним даним, ніж у разі знаходження параметрів моделі твердих сфер в межах самої теорії без використання сторонніх експериментальних даних. Крім того, саме останній підхід залишає можливість існування металічного водню у стабільному стані без зовнішнього тиску.
3. Аналіз парної ефективної міжпротонної взаємодії в металічному водні робить цілком ймовірним припущення про можливість стабільного стану металічного водню у відсутності зовнішнього тиску за кімнатних температур.
4. Член третього порядку теорії збурень за електрон-протонною взаємодією виявляється надзвичайно суттєвим і при кількісному обчисленні термодинамічних функцій, і для якісного висновку про можливість стабільного існування металічного водню за нормальних умов.
5. Кристалізація рідкого металічного водню тиском дозволяє припустити існування твердого ядра у планет гігантів за рахунок кристалізації в їх центральних областях рідкого металічного водню.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. L. Ginzburg, *Phys.-Usp.*, **42**, No. 4: 353 (1999).
2. E. Wigner and H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.*, **3**, No. 12: 764 (1935).
3. Ranga P. Dias and Isaac F. Silvera, *Science*, **355**, No. 6326: 715 (2017).
4. S. Deemyad and I. F. Silvera, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, No. 15: 5701 (2008).
5. S. T. Weir, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, No. 11: 1860 (1996).
6. W. J. Nellis, S. T. Weir, and A. C. Mitchell, *Phys. Rev. B*, **59**, No. 5: 3434 (1999).
7. W. J. Nellis, *Philos. Mag. B*, **79**: 655 (1999).
8. M. Bastea, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 3108 (2001).
9. R. Chau, A. C. Mitchell, R. W. Minich, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **90**: 245501 (2003).
10. V. E. Fortov, V. Ya. Ternovoi, S. V. Kvitov, V. B. Mintsev, D. N. Nikolaev, A. A. Pyalling, and. A. S. Filimonov, *JETP Lett.*, **69**, No. 12: 926 (1999).
11. V. Ya. Ternovoi, A. S. Filimonov, V. E. Fortov, S. V. Kvitov, D. N. Nikolaev, and A. A. Pyaling, *Physica B (Amsterdam, Neth.)*, **265**: 6 (1999).
12. J. M. McMahon, M. A. Morales, C. Pierleoni, and D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.*, **84**: 1607 (2012).
13. J. McMinis, R. C. Clay, D. Lee, and M. A. Morales, *Phys. Rev. Lett.*, **114**: 105305 (2015).
14. S. Azadi, B. Monserrat, W. M. C. Foulkes, and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.*, **112**: 165501 (2014).
15. V. T. Shvets, *JETP*, **104**, No. 4: 655 (2007).
16. V. T. Shvets, S. V. Datsko, and Ye. K. Malinovskij, *Ukr. J. Phys.*, **52**, No. 1: 70 (2007).
17. J. Waseda and K. Suzuki, *Sci. Rep. Res. Inst., TbhokuUniv. A*, **24**, No. 4: 139 (1973).
18. E. G. Brovman, Yu. Kagan, and A. Kholas, *Soviet Physics JETP*, **34**, No. 6: 1300 (1972).
19. E. G. Brovman, Yu. Kagan, and A. Kholas, *Soviet Physics JETF*, **34**, No. 2: 394 (1971).
20. E. G. Brovman, Yu. Kagan, and A. Kholas, *Soviet Physics JETF*, **35**, No. 4: 783 (1972).
21. W. A. Harrison, *Psevdopotentsialy v Teorii Metallov* [Pseudopotentials in the Theory of Metals] (Moscow: Mir: 1968) (in Russian).
22. V. T. Shvets, *Metod Funktsiy Hrina v Teorii Metaliv* [Method of Green's Functions in the Theory of Metals] (Odesa: Latstar: 2002) (in Ukrainian).
23. V. T. Shvets, *Extremalnyj Stan Rechovyny. Metalizatsiya Gaziv* [Extreme State of Matter. Metallization of Gases] (Kherson: Grin D. S.: 2016) (in Ukrainian).
24. E. G. Brovman and Yu. M. Kagan, *Sov. Phys. Usp.*, **17**, No. 3: 125 (1974).
25. I. A. Vakarchuk, *Introduction to the Many-Body Problem* (Lviv: Lviv National University: 1999) (in Ukrainian).
26. W. H. Shih and D. Stroud, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **31**: 3715 (1985).
27. P. Lloyd and C. A. Shall, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1**, No. 6: 1620 (1968).
28. J. Hammerberg and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B: Solid State*, **9**: 3999 (1974).
29. L. Ballentine and V. Heine, *Philos. Mag.*, **9**: 617 (1964).

30. D. J. M. Geldart and S. H. Vosko, *Can. J. Phys.*, **44**, No. 9: 2137 (1966).
31. E. G. Brovman and Yu. Kagan, *Soviet Physics JETF*, **36**, No. 5: 1025 (1972).
32. V. T. Shvets, *Phys. Met. Metallogr.*, **89**, No. 3: 211 (2000).
33. V. T. Shvets, S. V. Savenko, and Ye. K. Malinovskiy, *Condens. Matter Phys.*, **9**, No. 1: 127 (2006).
34. V. T. Shvets, *JETP Lett.*, **95**, No. 1: 29 (2012).
35. V. T. Shvets, *Ukr. J. Phys.*, **55**, No. 2: 251 (2010).