

ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

PACS numbers: 05.30.Fk, 05.70.Ce, 71.10.-w, 71.22.+i

Нелокальний псевдопотенціал і парна міжйонна взаємодія у металічному гелії

В. Т. Швець, Ю. С. Федченко, Н. Г. Коновенко

*Одеська національна академія харчових технологій,
вул. Канатна, 112,
65039 Одеса, Україна*

Вперше запропоновано нелокальний псевдопотенціал електрон-йонної взаємодії для металічного гелію, розрахований з перших принципів. За його допомогою у широкому інтервалі густин розраховано парну ефективну міжйонну взаємодію у металічному гелії у разі одноразово йонізованих атомів Гелію. До того ж не використано жодних підгінних параметрів, характерних для теорії псевдопотенціалів у фізиці металів. Результати цих розрахунків порівняні з результатами розрахунків парної ефективної міжйонної взаємодії для дворазово йонізованих атомів Гелію, та металічного гідрогену. Зроблено висновок про можливість існування металічного гелію у стійкому стані за відносно невисоких температур та у широкому інтервалі густин. Такі висновки принципово пов'язані з ефектом ортогоналізації хвильових функцій електронів провідності і хвильових функцій внутрішніх електронів йонів Гелію, саме який і враховується для побудови псевдопотенціалу.

Ключові слова: металізація гелію, парна ефективна міжйонна взаємодія, нелокальний псевдопотенціал електрон-йонної взаємодії.

For the first time, a nonlocal pseudopotential of electron-ion interaction for metallic helium is proposed and calculated from the first principles. With the help of this pseudopotential in a wide range of densities, the pairwise effective

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

*Odesa National Academy of Food Technologies,
112 Kanatna Str., 65039 Odesa, Ukraine*

Citation: V. T. Shvets, Yu. S. Fedchenko, and N. H. Konovenko, Nonlocal Pseudopotential and Paired Interionic Interaction in Metallic Helium, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 8: 995–1004 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.08.0995](https://doi.org/10.15407/mfint.43.08.0995).

tive interionic interaction in metallic helium in the case of singly ionized helium atoms is calculated. At the same time, no fitting parameters, which are the characteristic of the theory of pseudopotentials in metal physics, are used. The results of these calculations are compared with the results of calculations of pairwise effective interionic interactions for doubly ionized helium atoms and metallic hydrogen. It is concluded about the possibility of the existence of metallic helium in a stable state at relatively low temperatures and a wide range of densities. Such conclusions are fundamentally related to the effect of orthogonalization of the wave functions of the conduction electrons and the wave functions of the internal electrons of helium ions, which is taken into account when constructing the pseudopotential.

Key words: helium metallization, pairwise effective interionic interaction, nonlocal pseudopotential of electron-ion interaction.

(Отримано 18 березня 2021 р.; остаточн. варіант — 12 червня 2021 р.)

1. ВСТУП

Більшість елементів періодичної таблиці за нормальних умов є металами. Проте цілий ряд елементів залишаються неметалами навіть за доволі екстремальних значень їхніх густин і температур. Теоретичні дослідження можливості металізації останніх почалися доволі давно. Перша така оцінка була зроблена для металічного гідрогену [1]. Перше повідомлення щодо експериментального отримання металічного гідрогену в результаті ударного стискання з'явилося у 1996 році [2]. Параметрами, за яких відбулась металізація гідрогену були: тиск 1,4 Мбар, густина $0,64 \text{ г/см}^3$, температура 3000 К. Спроба отримати металічний гідроген у разі статичного стискання до 3,42 Мбар і за низьких температур у 1998 році [3] не привела до успіху. У 2008 році був експериментально отриманий максимум на кривій топлення, що вказував на наявність металічної фази гідрогену [4]. У 2011 році з'явилося повідомлення про отримання рідкого металічного гідрогену у разі статичного стискання до 3 Мбар [5]. У 2015 році металічний гідроген був отриманий в імпульсному режимі за допомогою потужного магнітного імпульсу без фіксації конкретних значень термодинамічних параметрів [6]. В металічному стані вдалося отримати експериментально і такі елементи, як кисень у 2001 році [7] і азот у 2003 році [8]. Проте щодо металізації гелію жодних успішних експериментів не було виконано. Цей факт лише підсилює інтерес до теоретичного дослідження умов металізації гелію, та можливості його існування у стабільному стані за високих температур.

Гелій у металічному стані легко піддається теоретичному дослідженню лише у випадку дворазово йонізованих атомів [9]. У цьому разі потенціал електрон-йонної взаємодії є кулонівським, тобто ві-

домим точно. Проте випадок одноразово йонізованих атомів Гелію, що має значно більші перспективи для експериментальних досліджень у земних умовах, вже вимагає моделювання цього потенціалу через введення підгінних параметрів. Останнє викликає додаткові проблеми, оскільки в наявності немає жодних експериментів для їх знаходження. Детальний огляд таких теоретичних досліджень можна знайти в монографії [10].

В основі сучасної теорії металів лежить теорія псевдопотенціалів, у рамках якої замість реального потенціалу, створюваного йонами і електронами в точці розташування даного електрону провідності розглядають псевдопотенціал. Псевдопотенціал порівняно з потенціалом враховує один додатковий, але важливий фактор у поведінці електронів провідності. Їхні хвильові функції мають бути ортогональними не лише між собою, але і хвильовим функціям зв'язаних електронів. Останнє означає суттєве зменшення ймовірності знаходження електронів провідності в об'ємі, зайнятому електронами внутрішніх оболонок атомів і, відповідно, збільшення цієї ймовірності для простору між йонними остовами. Така локалізація електронів провідності має збільшити інтенсивність міжйонної взаємодії і підсилити шанси існування металічного гелію у стабільному стані за відносно високих температур і без зовнішнього тиску. Звичайно розрахувати псевдопотенціал із перших принципів не вдається. Замість цього використовують локальні модельні потенціали з підгінними параметрами, значення яких підбирають з одних експериментів для теоретичного прогнозування результатів інших. Гідроген і дворазово йонізований Гелій є унікальними металами з того погляду, що для них псевдопотенціал електрон-йонної взаємодії збігається з кулонівським потенціалом точкового заряду. Проте і одноразово йонізований Гелій є не менш унікальним, оскільки хвильова функція і енергія основного стану єдиного зв'язаного електрона для ізолюваного йона відомі точно.

У даній роботі псевдопотенціал електрон-йонної взаємодії розрахований з перших принципів і застосований для обчислення парної ефективної міжйонної взаємодії в металічному гелії у разі одноразово йонізованих атомів. Єдиним зовнішнім параметром, який ми використовуємо в наших розрахунках, є густина йонів (електронного газу електронів провідності) в металічному стані. Ми вважаємо, що безпосередньо пов'язана з нею густина електронів провідності для гелію є такою ж, як і у металічного гідрогену [2]. Для гідрогену вона відповідає густині рідкого металічного гідрогену у $0,64 \text{ г/см}^3$, для гелію — $2,56 \text{ г/см}^3$.

2. ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛ

У даній роботі запропонований псевдопотенціал, що повністю від-

повідает принципам побудови псевдопотенціалів електрон-йонної взаємодії [11]. Його матричний елемент за плоскими хвилями наступний

$$\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k}' \rangle = \frac{\rho(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|)}{\varepsilon(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|)} \left[\frac{1}{v_0} v(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|) - \varepsilon_0 \langle \mathbf{k} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k}' \rangle \right]. \quad (1)$$

Другий доданок праворуч якраз і враховує умову ортогональності хвильових функцій електронів провідності і хвильових функцій зв'язаних електронів. Певне спрощення цього доданку ми все таки здійснили. Його слід було б записати у вигляді елементу проекційного оператора, що проектує хвильові функції електронів провідності на хвильові функції електронів внутрішніх оболонок

$$\langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k}' \rangle = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \langle \mathbf{k} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k}' \rangle. \quad (2)$$

Тут v_0 — об'єм, що припадає на один йон, $\varepsilon_{\alpha} = \varepsilon_0$ — енергія основного стану зв'язаного електрона, що належить атому з номером α ; $|\alpha\rangle$ — хвильова функція зв'язаного електрона; $|\mathbf{k}\rangle$ — хвильова функція електрона провідності. Наші наближення полягають у тому, що за енергію основного стану ми прийняли енергію основного стану ізолюваного йона Гелію $\varepsilon_{\alpha} = z^2 / 2$, де z — кількість протонів у ядрі атома Гелію, за хвильову функцію — хвильову функцію основного стану ізолюваного йона Гелію

$$|\alpha\rangle = \sqrt{\pi a_B^3 / z^3}^{-1} \exp(-z \mathbf{r} / a_B), \quad (3)$$

де a_B — радіус Бора,

$$|\mathbf{k}\rangle = \sqrt{V}^{-1} \exp(i \mathbf{k} \mathbf{r}) \quad (4)$$

— плоскі хвилі.

У цьому разі матричний елемент факторизується, тобто його можна представити добутком формфактора, який наведений вище, і фур'є-образу густини йонної підсистеми

$$\rho(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|) = N^{-1} \sum_{m=1}^N \exp(-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{R}_m). \quad (5)$$

Тут \mathbf{R}_m — радіус-вектори йонів, N — їх кількість. Ще одним наближенням, типовим для теорії псевдопотенціалів, є використання дифракційної моделі металів. В її рамках електрон-електронну взаємодію враховують через екранування електрон-йонної взаємодії. $\varepsilon(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|)$ — діелектрична проникність електронного газу, для якої ми використали наближення Гелдарта-Воско [12]. Фур'є-образ кулонівського потенціалу точкового йону Гелію має вигляд

$$v(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|) = -4\pi / (\mathbf{k}' - \mathbf{k})^2. \quad (6)$$

У разі врахування скінченності розмірів йону, тобто «розмазаності» заряду електрона довкола ядра за наведеною вище хвильовою функцією електронів зв'язаних станів, взаємодія електронів провідності із зв'язаними електронами визначатиметься як

$$v(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|) = 4\pi / v_0 (\mathbf{k}' - \mathbf{k})^2 \left[z - 16z^4 / (4z^2 + (\mathbf{k}' - \mathbf{k})^2)^2 \right]. \quad (7)$$

Сферична симетрія хвильових функцій основного стану зв'язаних електронів йону Гелію і простий вигляд радіальної її частини дозволяє отримати прості вирази для скалярних добутків хвильових функцій

$$\langle \mathbf{k} | \alpha \rangle = \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle = 8\sqrt{\pi} z^{3/2} / \sqrt{v_0} (1 + k^2 / z^2)^2. \quad (8)$$

3. ПАРНА ЕФЕКТИВНА МІЖІОННА ВЗАЄМОДІЯ

У даній роботі ми застосували запропонований нами псевдопотенціал до розрахунків парної ефективної міжйонної взаємодії. Це найпростіша характеристика металу, що не залежить від його структурних властивостей, а лише від псевдопотенціалу електрон-йонної взаємодії та від густини йонної підсистеми, і має велику інформаційну цінність щодо можливості існування металічного гелію у стабільному стані за достатньо високих температур. Вона має вигляд

$$V(R) = \frac{1}{R} - \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin(qR)}{qR} q^2 dq, \quad (9)$$

$$F(q) = \frac{4}{(2\pi)^2} \int \frac{\langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle}{k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2} d\mathbf{k}. \quad (10)$$

Тут R — відстань між йонами. Нелокальний характер псевдопотенціалу з перших принципів суттєво ускладнює числові розрахунки і змушує обмежитися лише другим порядком теорії збурень.

Останній вираз можна спростити, обчисливши інтеграл за азимутальним кутом сферичної системи координат

$$F(q) = F_1(q) - 2F_{12}(q) + F_2(q),$$

де

$$F_1(q) = v^2(q) \pi_0(q) / 2,$$

$$F_{12}(q) = \frac{v(q)}{2\pi^2 v_0 q} \int_0^q dk k w_1(k) \int_{q^2-2kq}^{q^2+2kq} w_2(k, x) \frac{dx}{x},$$

$$F_2(q) = \frac{1}{2\pi^2 v_0 q} \int_0^q dk k w_1^2(k) \int_{q^2-2kq}^{q^2+2kq} w_2^2(k, x) \frac{dx}{x}.$$

Тут $\pi_0(q)$ — поляризаційний оператор невзаємодіючого електронного газу,

$$w_1(k) = 64\pi \frac{\varepsilon_0}{z^3} \left(1 + \frac{k^2}{z^2}\right)^{-2},$$

$$w_2(k, x) = \left(1 + \frac{k^2}{z^2} + \frac{x^2}{z^2}\right)^{-2}.$$

Оскільки парна ефективна міжйонна взаємодія не залежить від маси йонів, то у разі нехтування ортогональністю хвильових функцій електронів провідності і зв'язаних станів, зазначена взаємодія буде однаковою для металічних гідрогену і гелію за тих самих густин електронів провідності.

4. ЧИСЛОВІ РОЗРАХУНКИ

На рисунку 1 наведено парну міжйонну взаємодію для різних густин, що відповідає кулонівському потенціалу в моделі точкового йону, в околі точки переходу гелію в металічний стан, якщо, звичайно, припустити, що перехід відбувається за тієї ж густини електронного газу, що і у випадку гідрогену. Відстань між йонами подають в атомній системі одиниць, потенціал — у градусах Кельвіна. З рисунку 1 видно, що глибина потенціальної ями, яка якраз і відповідає глибині за стійкість гелію у металічному стані у другому порядку теорії збурень невелика, що ставить під сумнів можливість існування цього стану за кімнатних температур після зняття зовнішнього тиску. У разі зростання густини глибина потенціальної ями швидко зменшується, що зменшує також і можливість такого стійкого стану, а також зменшує і інтервал густин, де такий стан можливий.

На рисунку 2 аналогічний результат наведений для дворазово йонізованих атомів Гелію, потенціал яких є кулонівським потенціалом точкового заряду без жодних наближень.

Тут ми взяли для одноразово йонізованих атомів Гелію інтервал густин, що відповідає їхнім більшим значенням порівняно з рис. 1 (йде слідом за наведеним вище інтервалом). Глибина потенціальної

ями тут ще менша і її глибина також швидко прямує до нуля. Тобто для утворення стійкого стану сприятливі умови не виникають і тут.

На рисунку 3 для розрахунків парної ефективної взаємодії ми

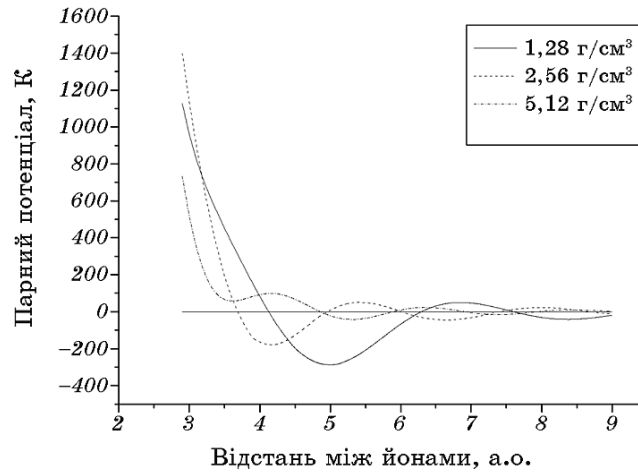


Рис. 1. Залежність парної ефективної взаємодії одноразово йонізованих атомів Гелію від відстані в моделі точкового йону.

Fig. 1. The dependence of the pair effective interaction of single ionized helium atoms on the distance in the point ion model.

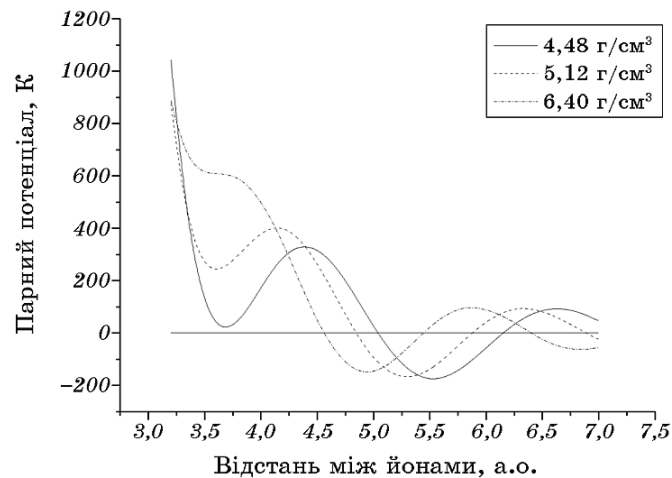


Рис. 2. Залежність парної ефективної взаємодії дворазово йонізованих атомів Гелію від відстані.

Fig. 2. Dependence of pair effective interaction of doubly ionized helium atoms on distance.

використали запропонований нами псевдопотенціал з перших принципів.

Зауважимо, що однією з складових псевдопотенціалу є потенціал створюваний йоном. У даному разі він взятий для моделі точкового йона. Другою складовою є доданок, що виникає внаслідок ортогоналізації хвильових функцій електронів провідності і зв'язаних електронів.

Як і слід було очікувати, глибина потенціальної ями виявилась більшою, ніж у разі моделі точкового йона. Із зростанням густини глибина потенціальної ями зменшується, але не так швидко, як у разі моделі точкового йона. Для наведених параметрів міжйонної взаємодії цілком можна сподіватись на існування металічного гелію за кімнатних температур у доволі широкому інтервалі температур.

Ще цікавіший результат ми отримаємо, якщо для побудови псевдопотенціалу перейдемо від моделі точкового йону до моделі розмазаного йона [10]. Очевидно, що ця модель точніше передає фізику процесу взаємодії. Як видно з рис. 4, глибина потенціальної ями збільшується ще, а із збільшенням густини вона не тільки не зменшується, а навіть дещо зростає. Це зростання можливо триватиме до повної йонізації атомів Гелію, а можливо після досягнення певної густини, почне спадати через зменшення енергії основного стану зв'язаних електронів, через вплив на нього оточуючого конденсованого середовища.

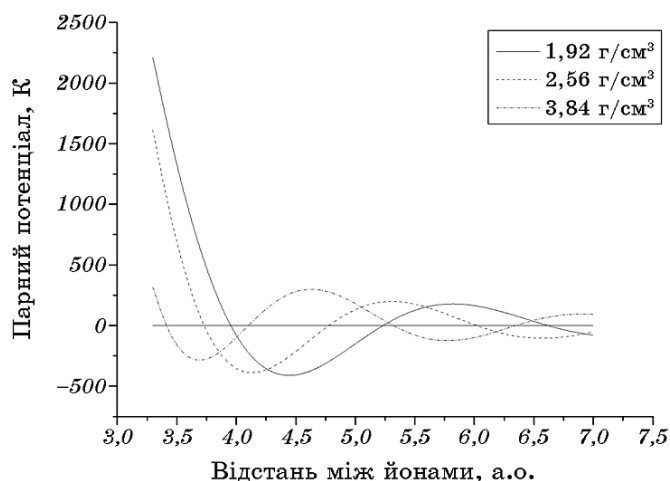


Рис. 3. Залежність парної ефективної взаємодії одноразово йонізованих атомів Гелію від відстані з використанням псевдопотенціалу і моделі точкового йону.

Fig. 3. Dependence of pair effective interaction of single ionized helium atoms on distance using pseudopotential and point ion model.

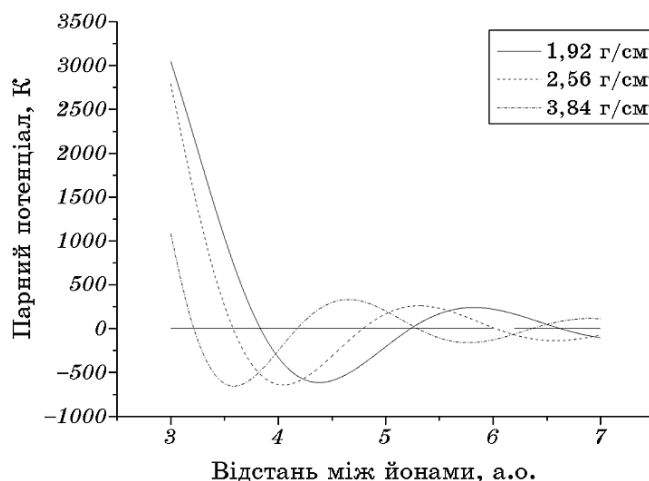


Рис. 4. Залежність парної ефективної взаємодії одноразово йонізованих атомів Гелію від відстані з використанням псевдопотенціалу і моделі розмазаного йону.

Fig. 4. Dependence of pair effective interaction of once ionized helium atoms on distance using pseudopotential and smeared ion model.

5. ВИСНОВКИ

1. Модель точкового йону дає якісно правильну залежність потенціалу ефективної парної міжйонної взаємодії одноразово йонізованих атомів Гелію в його металічному стані. Проте не дає надійної відповіді про можливість його перебування у стійкому металічному стані у разі зняття зовнішнього тиску за кімнатних температур.
2. Такий самий результат ми отримуємо у разі дворазово йонізованих атомів Гелію.
3. Використання псевдопотенціалу електрон-йонної взаємодії, отриманого з перших принципів, тобто без використання підгінних параметрів, призводить до вигляду парної ефективної міжйонної взаємодії не тільки якісно, але і кількісно, подібного простим рідким металам.
4. Використання псевдопотенціалу збільшує глибину потенціальної ями і у разі моделі точкового йона, і у разі розмазаного. У першому випадку із зростанням густини металічного гелію глибина потенціальної ями зменшується значно повільніше, ніж у разі лише моделі точкового йона. Це збільшує інтервал існування стабільного металічного стану гелію. У другому випадку із зростанням густини металічного гелію глибина потенціальної ями навіть дещо зростає.
5. Отримані результати щодо парної взаємодії роблять доволі оптимістичними сподівання на результативне використання запропоно-

ваного псевдопотенціалу для розрахунків всього спектру властивостей металічного гелію. Насамперед інтерес тут становлять значення термодинамічних параметрів в металічній фазі, що важливо для експериментального її отримання.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. Wigner and H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.*, **3**, No. 12: 764 (1935).
2. S. T. Weir, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, No. 11: 1860 (1996).
3. C. Narayana, H. Luo, J. Orloff, and A. L. Ruoff, *Nature*, **393**, No. 6680: 46 (1998).
4. S. Deemyad and I. F. Silvera, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, No. 15: 155701 (2008).
5. M. I. Eremets and I. A. Troyan, *Nature Materials*, No. 10: 927 (2011).
6. 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, *Science*, **348**, Iss. 6242: 1455 (2015).
7. M. Bastea, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, No. 14: 3108 (2001).
8. R. Chau, A. C. Mitchell, R. W. Minich, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **90**: 245501 (2003).
9. V. T. Shvets, *J. Experimental Theoretical Phys.*, **116**, No. 1: 159 (2013).
10. V. T. Shvets, *Extremalni Stan Rechovyny. Metalizatsia Gaziv* [Extreme State of Matter. Metallization of Gases] (Kherson: Vydavets Grin D. S.: 2016) (in Ukrainian).
11. W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (W. A. Benjamin, Inc., New York–Amsterdam: 1966).
12. D. J. M. Geldart and S. H. Vosko, *Can. J. Phys.*, **44**, No. 9: 2137 (1966).