

PACS numbers: 05.30.-d, 05.30.Fk, 05.70.-a, 05.70.Ce, 71.10.-w, 72.10.Bg

## Псевдопотенціал з перших принципів і рівняння стану металічного гелію

В. Т. Швець, Є. В. Черевко

*Одеський національний технологічний університет,  
вул. Дворянська, 1/3,  
65082 Одеса, Україна*

В рамках другого порядку теорії збурень за псевдопотенціалом електрон-йонної взаємодії одержане рівняння стану рідкого металічного гелію. При цьому використано псевдопотенціал, розрахований раніше з перших принципів одним з авторів. Цей псевдопотенціал відповідно до загальної теорії псевдопотенціалів є нелокальним і нелінійним. Нелокальність псевдопотенціалу приводить до того, що у розвинені внутрішньої енергії рідкого металічного гелію в ряд за псевдопотенціалом присутній член першого порядку. Його діагональний матричний елемент виявляється того ж порядку величини, що і член нульового порядку. У числових розрахунках тиску рідкого металічного гелію цей тиск виявляється суттєво більшим, ніж при використанні простих локальних потенціалів і на порядок більшим, ніж для рідкого металічного водню. Ця обставина пояснює той факт, що водень у металічному стані вже давно одержаний, а існування металічного гелію і досі експериментально не доведено.

**Ключові слова:** металізація гелію, псевдопотенціал електрон-йонної взаємодії, рівняння стану металічного гелію.

Within the framework of the second order perturbation theory by the pseudopotential of the electron-ion interaction, the equation of state of liquid metallic helium is obtained. The pseudopotential found earlier from the first principles by one of the authors, was used. This pseudopotential, according to

---

Corresponding author: Valeriy Tymofiyovych Shvets  
E-mail: [valtarmax@ukr.net](mailto:valtarmax@ukr.net)

*Odessa National Technological University,  
1/3 Dvoryanska Str., UA-65082 Odesa, Ukraine*

Citation: V. T. Shvets and E. V. Cherevko, Pseudopotential from the First Principles and Equation of State of Helium Metal, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 953–961 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.08.0953](https://doi.org/10.15407/mfint.44.08.0953)

the general theory of pseudopotentials is nonlocal and nonlinear. The non-locality of the pseudopotential leads to the fact that in the decomposition of the internal energy of the liquid metallic helium a member of the first order is present in a series of pseudopotentials. Its diagonal matrix element is of the same order of magnitude as the zero-order member. In the calculation of the pressure of liquid metallic helium, this pressure is significantly higher than when using simple local potentials and an order of magnitude higher than for liquid metallic hydrogen. This fact explains the fact that hydrogen in the metallic state has long been obtained, while the existence of metallic helium has not yet been experimentally proven.

**Key words:** helium metallization, pseudopotential of electron-ion interaction, equation of state of metallic helium.

*(Отримано 24 квітня 2022 р.; остаточн. варіант — 21 червня 2022 р.)*

## 1. ВСТУП

Сучасна теорія металів базується на теорії псевдопотенціалів [1], де потенціал взаємодії електронів провідності з йонною підсистемою, який не обов'язково є слабким, замінюється слабшим псевдопотенціалом. Останній має той суттєвий недолік, що є нелокальним і нелінійним. Оскільки для його побудови з перших принципів потрібно використовувати хвильові функції зв'язаних електронів, то остання задача стає занадто складною для використання такого псевдопотенціалу для розрахунків різноманітних властивостей більшості металів. Тому звичайно використовують модельні псевдопотенціали з підгінними параметрами. Єдиним металом, для якого псевдопотенціал збігається з Кулоновим потенціалом протона, і де не виникає жодних технічних ускладнень, є металічний водень [2]. Проте, серед інших металів, є один метал — металічний гелій, де для хвильових функцій зв'язаних електронів існують прості точні аналітичні вирази і де псевдопотенціал, знайдений з перших принципів, цілком придатний для практичних розрахунків [3]. Метою даної статті є застосування запропонованого псевдопотенціалу до розрахунків рівняння стану металічного гелію. Зауважимо, що використання для даного металу модельного псевдопотенціалу в принципі неможливе, через відсутність необхідних експериментальних даних для знаходження підгінних параметрів.

Перше повідомлення щодо експериментального одержання металічного водню в результаті ударного стискання з'явилося у 1996 році [4]. Параметрами, за яких відбулась металізація водню були: тиск 1,4 Мбар, густина 0,64 г/см<sup>3</sup>, температура 3000 К. Спроба одержати металічний водень при статичному стисканні до 3,42 Мбар і за низьких температур у 1998 році [5] не привела до успіху. У 2011 році з'явилося повідомлення про одержання рідкого металічного

водню при статичному стисканні до 3 Мбар [6]. В металічному стані вдалося одержати експериментально і такі речовини як кисень у 2001 році [7] і азот у 2003 році [8]. Проте щодо металізації гелію жодних успішних експериментів не було виконано.

Гелій у металічному стані легко піддається теоретичному дослідженню лише у випадку дворазово йонізованих атомів [9]. У цьому разі потенціал електрон-йонної взаємодії є Кулоновим, тобто відомим точно. Єдина характеристика металічного гелію, що була обчислена для одноразово йонізованих атомів гелію, є парна ефективна міжйонна взаємодія [3]. У даній роботі ми використовуємо запропонований псевдопотенціал для побудови рівняння стану металічного гелію. Ми вважаємо, що густина електронів провідності, що відповідає металічному стану гелію, є такою ж як і у металічного водню [4]. Для водню вона відповідає густині рідкого металічного водню у  $0,64 \text{ г/см}^3$ , для гелію —  $2,56 \text{ г/см}^3$ .

Прості оцінки, скажімо для моделі точкового йона гелію, показують, що гелій мав би металізуватись при тисках, співмірних з тисками металізації водню. Проте навіть при значно вищих тисках металізація не спостерігалась. Метою даної статті є запропонувати пояснення цього факту. Нами також буде показано, що для металізації гелію потрібні тиски на порядок більші, ніж для металізації водню.

## 2. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ МЕТАЛУ

У нульовому порядку за псевдопотенціалом енергія електронів провідності складається з енергії вільних електронів, енергії їх обмінної взаємодії, і кореляційної енергії. Для цього внеску у внутрішню енергію ми використовуємо класичний вираз, запропонований Гелл-Маном і Бракнером [10], які представили його у вигляді ряду за степенями параметра  $r_s$ , що пов'язаний з густиною електронного газу

$$n = \frac{3}{4\pi r_s^3}$$

наступним чином

$$E_0 = \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + 0,0622 \ln(r_s) - 0,096.$$

При обчисленні псевдопотенціалу для одноразово йонізованих атомів Гелію ми використали хвильову функцію основного стану ізолюваного йона Гелію та енергію цього стану. Потенціал, створений йоном Гелію складається з Кулонового потенціалу ядра

Гелію і одного зв'язаного електрона, просторовий заряд якого розташований сферично симетрично навколо ядра. Він є локальним і потенційна енергія взаємодії електрона провідності з таким йоном має вигляд

$$V(q) = -\frac{4\pi e^2}{q} \left[ z - \frac{16z^4}{(q^2 + 4z^2)^2} \right].$$

Тут  $z = 2$  — заряд ядра атома Гелію. Необхідність у заміні потенціалу йона на псевдопотенціал виникає тоді, коли ми враховуємо ефект ортогональності хвильових функцій електронів провідності хвильовим функціям зв'язаних електронів. Ця обставина додає до наведеного вище локального потенціалу нелокальний доданок

$$\langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = \frac{64\pi z^5 (E_{\mathbf{k}} - \varepsilon_0)}{(z^2 + k^2)^2 (z^2 + (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2)^2}.$$

Тут  $\varepsilon_0$  — енергія основного стану електрона в йоні Гелію,  $E_{\mathbf{k}}$  — енергія електрона провідності. Саме залежність формфактора псевдопотенціалу від енергії електронів провідності зумовлює його нелінійність. При побудові теорії збурень за псевдопотенціалом сам псевдопотенціал також потрібно знаходити в рамках теорії збурень. Обидва розвинення мають узгоджуватись. Тут ми використовуємо формфактори псевдопотенціалу знайдені у нульовому порядку за псевдопотенціалом. Це означає, що в якості енергії електронів провідності ми беремо лише їх кінетичну енергію. Цього цілком достатньо при розрахунках внутрішньої енергії металу в рамках теорії збурень не вище другого порядку за псевдопотенціалом. Отже, псевдопотенціал електрон-йонної взаємодії для одноразово йонізованого атома Гелію є таким [3]

$$\langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = V(q) + \langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle.$$

Єдине наближення, яке ми зробили — це використали власні числа і власні функції для ізолюваного йона Гелію. Матричні елементи скрізь беруться за плоскими хвилями.

Енергія першого порядку за псевдопотенціалом, завдяки електронейтральності металу, не містить локальної частини псевдопотенціалу і має вигляд

$$E_1 = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} \langle k | w | k \rangle k^2 dk,$$

$$\langle k | E_1 w | k \rangle = \frac{64\pi z^5}{(z^2 + k^2)^4} \left( -\frac{z^2}{2} + \frac{k^2}{2} \right).$$

Останній інтеграл легко обчислити аналітично, проте цей результат ми не наводимо через його складність. Хоча даний доданок формально має перший порядок за псевдопотенціалом, але, насправді, він є того ж порядку величини, що і член нульового порядку. Ця обставина є наслідком усереднення внеску за йонними ступенями вільності і трансляційної інваріантності системи у рідкому стані.

Член другого порядку за псевдопотенціалом має вигляд

$$E_2 = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3.$$

Внесок, зумовлений локальною частиною псевдопотенціалу, буде таким

$$\Delta_1 = -\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\pi_0(q)w^2(q)}{\varepsilon(q)} S(q)q^2 dq.$$

Тут поляризаційний оператор незваємодійного електронного газу

$$\pi_0(q) = \frac{k_F}{2\pi^2} \left( 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln \left( \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right) \right).$$

Ефективна діелектрична проникність взаємодійного електронного газу

$$\varepsilon(q) = 1 + [v(q) + \tilde{v}(q)] \pi_0(q),$$

для якої ми використали класичний вираз, запропонований Гелдарттом і Воско [11], Кулонів потенціал електрон-електронної взаємодії

$$v(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2},$$

локальний потенціал обмінної взаємодії і кореляцій

$$\tilde{v}(q) = -\frac{2\pi e^2}{q^2 + \lambda k_F^2},$$

$\lambda \approx 2$ ,  $S(q)$  — парний структурний фактор йонної підсистеми, для якого ми використовували модель твердих сфер [2]. Для внеску, зумовленого нелокальною частиною псевдопотенціалу, матимемо

$$\Delta_3 = \frac{1}{2\pi^4} \frac{m}{\hbar^2} \int_0^{k_F} dk \int_0^\infty dk' k' \langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k}' \rangle^2 \left( \frac{1}{k+k'} + \frac{1}{k-k'} \right) \int_{k-k'}^{k+k'} \frac{S(q)}{\varepsilon(q)} q dq.$$

Нарешті, перехресний член буде таким

$$\Delta_2 = \frac{1}{\pi^4} \frac{m}{\hbar^2} \int_0^{k_F} dk \int_0^\infty dk' k' \langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k}' \rangle \left( \frac{1}{k+k'} + \frac{1}{k-k'} \right) \int_{k-k'}^{k+k'} \frac{V(q)}{\varepsilon(q)} S(q) q dq,$$

$k_F$  — хвильовий вектор Фермі.

Для ентропії металу, як функцію густини і температури, використаємо наступну формулу

$$S = S_e + S_{\text{gas}} + S_{\text{conf}},$$

де електронний внесок в ентропію

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

внесок йонів, якщо їх розглядати як систему класичних неваємодійних частинок

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

конфігураційний внесок йонної підсистеми

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

Решта внесків у внутрішню енергію рідкого металічного гелію, а саме: енергія зонної структури, ентропійний член є такими самими, як і у наших попередніх дослідженнях [2, 12]. Аналогічно визначатимемо і рівняння стану рідкого металічного гелію.

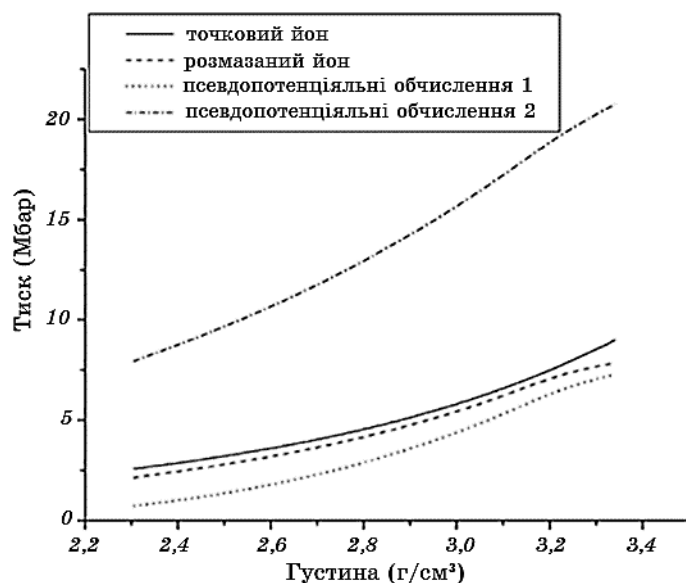
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рівняння стану рідкого металічного водню достатньо добре вивчене [2]. Ця задача спрощується самим фактом експериментального одержання водню в металічному стані. Щодо гелію, то маємо лише невдалі спроби. Вимагає пояснення сам факт таких невдач. Прості теоретичні моделі рідкого металічного гелію цього пояснити не можуть. На наступному графіку наведена залежність тиску в рідкому металічному гелії від густини. Третя знизу крива цього графіку відповідає моделю точкового йона Гелію. У цьому разі йон Гелію нічим не відрізняється від йону Гідрогену, тобто протону. Тут всі числові обчислення можна виконати надзвичайно точно, оскільки псевдопотенціал електрон-йонної взаємодії збігається з Кулоновим потенціалом точкового заряду. При густині  $2,56 \text{ г/см}^3$ , що відповідає такій же густині електронного газу, як і у металічному водні, і за

температури 5000 К, що майже вдвічі більше відповідної температури для металічного водню, тиск металічного гелію приблизно втричі більший за тиск металічного водню.

Деяко складнішим є модель розмазаного йона Гелію — друга крива знизу на графіку. У цьому моделю йон Гелію розглядається як точковий заряд ядра і розмазаний довкола нього відповідно до його хвильової функції заряд електрона. При цьому потенціал електрон-йонної взаємодії залишається локальним і всі числові розрахунки аналогічні попередньому випадку. Тиск, який виникає у цьому разі, деяко нижчий за тиск у моделю точкового йона.

Першій кривій знизу відповідають розрахунки тиску з використанням нашого псевдопотенціалу. Тут ми не врахували у розкладі внутрішньої енергії металічного гелію член першого порядку за



**Рис. 1.** Залежність тиску (Мбар) у рідкому металічному гелію від густини (г/см<sup>3</sup>): нижня крива — псевдопотенціальні обчислення без врахування члену першого порядку у внутрішню енергію металу, друга крива знизу — модель розмазаного йона, третя крива знизу — модель точкового йона, верхня крива — псевдопотенціальні обчислення з врахуванням члену першого порядку у внутрішню енергію металу.

**Fig. 1.** Dependence of pressure (Mbar) in liquid metallic helium on density (g/cm<sup>3</sup>): lower curve—pseudopotential calculations without taking into account the first-order member of the internal energy of the metal, second curve below—smear ion model, third curve below—point ion model, upper curve—pseudopotential calculations taking into account the member of the first order in the internal energy of the metal.

псевдопотенціалом. Тиск рідкого металічного гелію виявився приблизно у два з половиною рази меншим за результат моделю точкового йону. Тиски, що відповідають цим трьом кривим, нині експериментально досяжні, але металічний гелій одержаний не був. Результати цих трьох розрахунків відрізнялись лише одним внеском у внутрішню енергію системи, вільну енергію і тиск — членом другого порядку за електрон-йонною взаємодією. Видно, що чим точніше ми враховуємо електрон-йонну взаємодію, тим тиск виявляється меншим за рахунок члена другого порядку.

Нарешті, верхній кривій графіку відповідають результати при розрахунках тиску з використанням псевдопотенціалу, де член першого порядку був врахованим. Цей внесок збільшив тиск приблизно втричі, порівняно з моделю точкового йона, і відразу перемістив значення тиску в область, недосяжну для сучасних експериментів.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Принципова відмінність між рідкими металічними воднем і гелієм з теоретичної точки зору полягає у тому, що електрон-йонна взаємодія в металічному водні описується локальним Кулоновим потенціалом, а в металічному гелії — нелокальним псевдопотенціалом.

2. Саме нелокальна частина псевдопотенціалу зумовлює внесок першого порядку у внутрішню енергію, відсутній у металічному водні. Саме цей внесок і приводить до того, що теоретичне значення тиску, при якому гіпотетично може існувати рідкий металічний гелій на порядок більше за тиск, при якому існує металічний водень.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (New York—Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc.: 1966).
2. V. T. Shvets, *Extremalnyy Stan Rezhovyny. Metalizatsiya Gaziv* [Extreme State of Matter. Metallization of Gases] (Kherson: Vydavets Grin D. S.: 2016) (in Ukrainian).
3. V. T. Shvets, *Phys. Metals Metallogr.*, **122**, Iss. 10: 950 (2021).
4. S. T. Weir, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, No. 11: 1860 (1996).
5. C. Narayana, H. Luo, J. Orloff, and A. L. Ruoff, *Nature*, **393**, Iss. 6680: 46 (1998).
6. M. I. Eremets and I. A. Troyan, *Nature Materials*, No. 10: 927 (2011).
7. M. Bastea, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, Iss. 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. Exp. Theor. Phys.*, **116**, No. 1: 159 (2013).
  10. M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, *Phys. Rev.*, **106**, Iss. 2: 364 (1957).
  11. D. J. M. Geldart and S. H. Vosko, *Can. J. Phys.*, **44**, No. 9: 2137 (1966).
  12. V. T. Shvets and S. V. Kozytskiy, *Ukr. J. Phys.*, **58**, No. 5: 458 (2013).