
ТЕОРИЯ
МЕТАЛЛОВ

УДК 537.311.1

**ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ
И МЕЖИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ГЕЛИИ**

© 2021 г. В. Т. Швец*

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Дворянская 1/3, Одесса, 65082 Украина

**e-mail: valtarmax@ukr.net*

Поступила в редакцию 07.03.2021 г.

После доработки 27.05.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Впервые предложен нелокальный псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия для металлического гелия, рассчитанный из первых принципов. С его помощью в широком интервале плотностей найдено парное эффективное межиионное взаимодействие в случае однократно ионизированных атомов гелия. Результаты расчетов сравниваются с результатами использования более простых моделей металлического гелия, а также для металлического водорода. Использование предложенного псевдопотенциала позволяет сделать вывод о возможности существования металлического гелия в устойчивом состоянии при относительно высоких температурах в широком интервале плотностей. Такие выводы принципиально связаны с эффектом ортогонализации волновых функций электронов проводимости и волновых функций связанных электронов ионов гелия, которые учитываются при построении псевдопотенциала из первых принципов.

Ключевые слова: металлизация водорода, металлизация гелия, псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия, парное эффективное межиионное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0015323021100119

ВВЕДЕНИЕ

Большинство элементов периодической таблицы при нормальных условиях являются металлами. Однако целый ряд элементов остаются неметаллами даже при довольно экстремальных значениях их плотностей и температур. Теоретические исследования возможности металлизации последних начались довольно давно. Первая такая оценка была сделана для металлического водорода [1]. Первое сообщение об экспериментальном получении металлического водорода в результате ударного сжатия появилось в 1996 г. [2]. Параметрами металлизации водорода были: давление 1.4 Мбар, плотность 0.64 г/см³, температура 3000 К. Попытка получить металлический водород при статическом сжатии до 3.42 Мбар и низких температурах в 1998 г. [3] не привела к успеху. В 2008 году был экспериментально получен максимум на кривой плавления, указывающий на наличие металлической фазы водорода [4]. В 2011 г. появилось сообщение о получении жидкого металлического водорода при статическом сжатии до 3 Мбар [5]. В 2015 г. металлический водород был получен в импульсном режиме с помощью мощного магнитного импульса без фиксации конкретных значений термодинамических параметров [6]. В металлическом состоянии удалось

получить экспериментально и такие элементы, как кислород в 2001 г. [7] и азот в 2003 г. [8]. Однако по металлизации гелия успешных экспериментов выполнено не было. Этот факт лишь усиливает интерес к теоретическому исследованию условий металлизации гелия, и возможности его существования в стабильном состоянии при относительно высоких температурах.

Гелий в металлическом состоянии легко поддается теоретическому исследованию лишь в случае двукратно ионизированных атомов [9]. В этом случае потенциал ядра – это кулоновский потенциал точечного заряда. Детальный обзор теоретических исследований металлизации гелия можно найти в монографии [10]. Однако случай однократно ионизированных атомов гелия имеет гораздо большие перспективы для экспериментальных исследований.

В рамках теории псевдопотенциалов вместо реального потенциала, создаваемого ионами и электронами в точке расположения электрона проводимости, рассматривается псевдопотенциал. Псевдопотенциал по сравнению с потенциалом учитывает один дополнительный фактор в поведении электронов проводимости. Их волновые функции должны быть ортогональными волновым функциям связанных электронов. По-

следнее означает существенное уменьшение вероятности нахождения электронов проводимости в объеме, занятом электронами внутренних оболочек атомов и, соответственно, увеличение этой вероятности для пространства между ионными остовами. Такая локализация электронов проводимости должна увеличить интенсивность межзонного взаимодействия и увеличить шансы существования металлического гелия в стабильном состоянии при относительно высоких температурах при снятии внешнего давления.

Обычно рассчитать псевдопотенциал из первых принципов не удается. Вместо этого используют локальные модельные псевдопотенциалы с подгоночными параметрами, значения которых подбирают из эксперимента. Водород и двукратно ионизированный гелий являются уникальными металлами, поскольку для них псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия совпадает с кулоновским потенциалом точечного заряда. Однако и однократно ионизированный гелий является не менее уникальным, поскольку волновая функция и энергия основного состояния единственного связанного электрона для изолированного иона известны точно.

В данной работе псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия рассчитан из первых принципов и использован для вычисления парного эффективного межзонного взаимодействия в металлическом гелии в случае однократно ионизированных атомов. Единственным внешним параметром является плотность электронного газа электронов проводимости в металлическом состоянии. Мы считаем ее такой же, как и у металлического водорода [2].

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ

Предложенный нами псевдопотенциал полностью соответствует общим принципам построения псевдопотенциалов [11]. Его матричный элемент по плоским волнами следующий:

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

Второе слагаемое в правой части равенства учитывает ортогональность волновых функций электронов проводимости. Наши приближения заключаются в следующем: в качестве энергии основного состояния и волновой функции мы взяли энергию и волновую функцию основного состояния изолированного атома гелия $\varepsilon_\alpha = z^2/2$, где z – количество протонов в ядре, $|\alpha\rangle = \exp(-z\mathbf{r})/\sqrt{\pi/z^3}$. В этом случае матричный элемент факторизуется,

т. е. его можно представить произведением фактора, не зависящего от координат ионов, и фурье-образа плотности ионной подсистемы $\rho(\mathbf{q})$. Здесь v_0 – объем, который приходится на один ион, $|\mathbf{k}\rangle$ – волновая функция электрона проводимости.

Еще одним приближением, типичным для теории псевдопотенциалов, является дифракционная модель металлов. В ее рамках электрон-электронное взаимодействие учитывается экранированием электрон-ионного взаимодействия. Для диэлектрической проницаемости электронного газа $\varepsilon(q)$ использовано приближение Гелдарта–Воско [12]. Фурье-образ кулоновского потенциала точечного иона гелия имеет вид $v(q) = -4\pi/q^2$.

При учете конечности размеров иона, т. е. при использовании приведенной выше волновой функции электрона связанного состояния, потенциал будет иметь вид:

$$v(q) = \frac{4\pi}{v_0 q^2} \left[z - 16z^4 / (4z^2 + q^2)^2 \right]. \quad (2)$$

Сферическая симметрия волновых функций основного состояния электрона и простота ее радиальной части позволяют получить простые выражения для скалярных произведений:

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

ПАРНОЕ ЭФФЕКТИВНОЕ МЕЖИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В данной работе мы применили предложенный нами псевдопотенциал к расчету парного эффективного межзонного взаимодействия. Это характеристика металла, независящая от его структурных свойств, имеет большую информационную ценность относительно возможности существования металлического гелия в стабильном состоянии при высоких температурах:

$$V(R) = \frac{1}{R} - \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin(qR)}{qR} q^2 dq; \quad (4)$$

$$F(q) = \frac{4}{(2\pi)^2} \int \frac{\langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle}{\mathbf{k}^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2} d\mathbf{k}. \quad (5)$$

Здесь R – расстояние между ионами. Нелокальный характер псевдопотенциала из первых принципов существенно усложняет численные расчеты, поэтому здесь мы ограничимся лишь вторым порядком теории возмущений:

$$F(q) = F_1(q) - 2F_2(q) + F_2(q);$$

$$F_1(q) = \frac{1}{2} v^2(q) \pi_0(q);$$

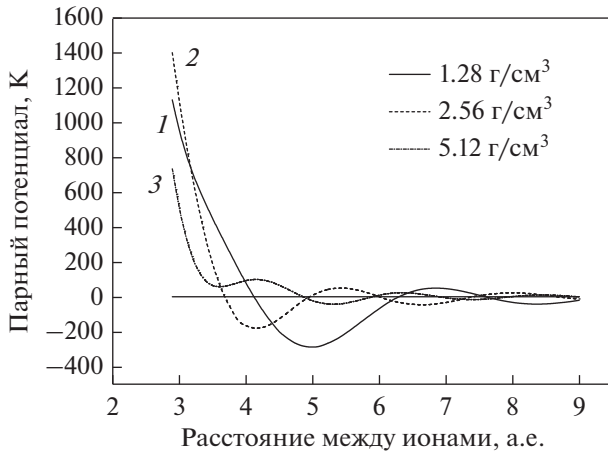


Рис. 1. Парные взаимодействия протонов и однократно ионизированных атомов гелия. Для гелия использована модель точечного иона.

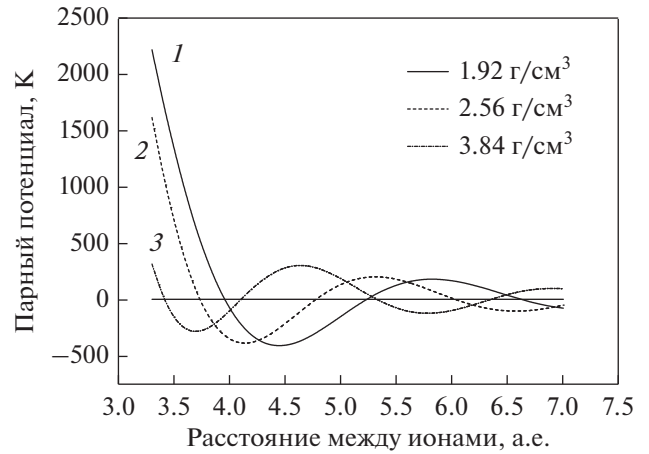


Рис. 2. Парное взаимодействие однократно ионизированных атомов гелия при использовании псевдопотенциала и модели точечного иона.

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

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

$$w_1(q) = 64\pi \frac{\epsilon_0}{z^3} \left(1 + \frac{k^2}{z^2}\right)^{-2}; \quad w_2(q) = \left(1 + \frac{k^2}{z^2} + \frac{x^2}{z^2}\right)^{-2}.$$

Здесь $\pi_0(q)$ – поляризационный оператор невзаимодействующего электронного газа.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

На рис. 1 показан результат расчета парного эффективного взаимодействия в металлических водороде и гелии при различных плотностях в окрестности точки перехода в металлическое состояние.

Для гелия использована модель точечного иона. Тогда потенциалы для водорода и гелия будут совпадать при одинаковых плотностях электронного газа. При этом предполагается, что переход в металлическое состояние для гелия происходит при той же плотности электронов проводимости, что и в случае водорода. Кривая 1 соответствует плотности 1.92 г/см³ для гелия и 0.48 г/см³ для водорода, кривая 2 – плотности 2.56 г/см³ для гелия и 0.64 г/см³ для водорода, кривая 3 – плотности 3.84 г/см³ для гелия и 0.96 г/см³ для водорода. Из рисунка видно, что глубина потенциальной ямы, которая как раз и обуславливает стойкость водорода и гелия в металлическом состоянии, невелика. Это обстоятельство ставит под сомнение возможность суще-

ствования этого состояния при комнатных температурах после снятия внешнего давления и для водорода, и для гелия. При возрастании плотности глубина потенциальной ямы лишь уменьшается.

Аналогичный результат мы получаем при рассмотрении парного эффективного взаимодействия двукратно ионизированных атомов гелия. В любом реалистичном диапазоне плотностей металла потенциальная яма оказывается неглубокой, и ее глубина быстро уменьшается с увеличением плотности.

На рис. 2 приведены результаты расчета парного эффективного межйонного взаимодействия с использованием предложенного нами псевдопотенциала и модели точечного иона гелия.

Здесь кривая 1 соответствует плотности гелия 1.92 г/см³, кривая 2 – плотности 2.56 г/см³, кривая 3 – плотности 3.84 г/см³. Как и следовало ожидать, глубина потенциальной ямы при использовании псевдопотенциала, учитывающего ортогонализацию волновых функций электронов проводимости и волновых функций связанных электронов даже в модели точечного иона, оказывается значительно большей. При увеличении плотности гелия уменьшение глубины потенциальной ямы оказалось более медленным, чем в предыдущем случае. Таким образом, даже при расчетах во втором порядке теории возмущений возникает теоретическая возможность существования металлического гелия в стабильном состоянии при комнатных температурах. Еще более интересный результат возникает при использовании наряду с псевдопотенциалом модели размазанного иона [10]. Очевидно, такая модель точнее передает характер взаимодействия электронов проводимости с ионами.

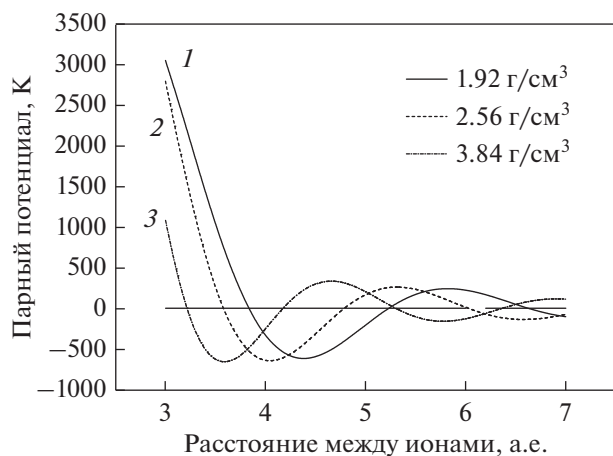


Рис. 3. Парное взаимодействие однократно ионизированных атомов гелия при использовании псевдопотенциала и модели размазанного иона.

Как видно из рис. 3, глубина потенциальной ямы стает еще больше, и с ростом плотности металла практически не меняется. Т.е. становится еще более вероятным существование металлического гелия в стабильном состоянии при высоких температурах и в широком интервале плотностей. Такое поведение потенциала вполне очевидно, поскольку за счет неточечности иона заряд ядра экранируется слабее, что лишь усиливает взаимодействие ионов.

Насколько широк интервал плотностей, при которых гелий мог бы находиться в стабильном состоянии при высоких температурах, зависит с одной стороны, от начала процесса двукратной ионизации атомов гелия, а с другой — от величины неучтенного нами эффекта уменьшения энергии основного состояния атомов гелия из-за их взаимодействия при высоких плотностях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Модель точечного иона дает правильную качественную зависимость от расстояния потенциала парного взаимодействия однократно ионизированных атомов гелия. Однако глубина потенциальной ямы оказывается малой и быстро уменьшается с ростом плотности металла.

2. Учет эффекта ортогонализации волновых функций электронов проводимости волновым функциям связанных электронов при построении псевдопотенциала электрон-ионного взаимодействия, как и ожидалось, приводит к увеличению глубины потенциальной ямы и расширению диапазона плотностей, где эта глубина превышает комнатную температуру.

3. Дополнительный учет размазки заряда связанных электронов в окрестности ядер атомов еще более усиливает указанные выше тенденции.

4. Предложенный псевдопотенциал из первых принципов не использует каких-либо подгоночных параметров и дает теоретические оценки характерных параметров парного эффективного взаимодействия в металлическом гелии. Данные оценки типичны для большинства простых жидких металлов и получены при использовании модельных псевдопотенциалов с подгоночными параметрами и необходимой для их нахождения экспериментальной информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wigner E., Huntington H.B.* On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen // *J. Chem. Phys.* 1935. V. 3. № 12. P. 764. <https://doi.org/10.1063/1.1749590>
2. *Weir S.T., Mitchell A.C., Nellis W.J.* Metallization of Fluid Molecular Hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar) // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. № 11. P. 1860. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1860>
3. *Narayana C., Luo H., Orloff J., Ruoff A.L. et al.* Solid Hydrogen at 342 GPa // *Nature.* 1998. V. 393. № 6680. P. 46. <https://doi.org/10.1038/29949>
4. *Deemyad S., Silvera I.F.* The Melting Line of Hydrogen at High Pressures // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. № 15. P. 155701. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.155701 — (arXiv: 0803.2321).
5. *Eremets M.I., Troyan I.A.* Conductive dense hydrogen // *Nature Mater.* 2011. № 10. P. 927. <https://doi.org/10.1038/nmat3175>
6. *Knudson M.D., Desjarlais M.P., Becker A., Lemke R.W., Cochran K.R., Savage M.E., Bliss D.E., Mattsson T.R., Redmer R.* Direct observation of an abrupt insulator-to-metal transition in dense liquid deuterium // *Science.* 2015. V. 348. № 6242. P. 1455. <https://doi.org/10.1126/science.aaa7471>
7. *Bastea M., Mitchell A.C., Nellis W.J.* High Pressure Insulator-Metal Transition in Molecular Fluid Oxygen // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. № 14. P. 3108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3108>
8. *Chau R., Mitchell A.C., Minich R.W., Nellis W.J.* Metallization of Fluid Nitrogen and the Mott Transition in Highly Compressed Low-Z Fluids // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. № 24. P. 245501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.245501>
9. *Shvets V.T.* Equation of State of Metallic Helium // *J. of Experimental and Theoretical Physics.* 2013. V. 116. № 1. P. 159. <https://doi.org/10.1134/S1063776113010159>
10. *Швец В.Т.* Экстремальное состояние вещества. Металлизация газов. Херсон: Грин Д. С., 2016. 277 с. (in Ukrainian).
11. *Харрисон У.* Псевдопотенциалы в теории металлов. М.: Мир, 1968. 366 с. Harrison W.A. Pseudopotentials in the theory of metals (W.A. Benjamin, Inc., New York—Amsterdam: 1966).
12. *Geldart D.J.M., Vosko S.H.* The Screening Function of an Interacting Electron Gas // *Can. J. Phys.* 1966. V. 44. № 9. P. 2137. <https://doi.org/10.1139/Can.J.Phys.44.2137>