

# Плавление металлического водорода при высоких давлениях

В. В. Кечин<sup>1)</sup>

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 21 ноября 2003 г.

Использовано уравнение Линдемана для расчета плавления металлического водорода. Показано, что водород, после перехода молекулярной диэлектрической фазы в атомарную металлическую фазу, будет квантовой жидкостью благодаря квантовым нулевым колебаниям атомов. Фазовая диаграмма водорода уникальна, поскольку молекулярная фаза – единственная твердая фаза водорода.

PACS: 61.66.Bi, 62.50.+p, 64.60.-i, 67.90.+z

Вопрос о том, будет ли атомарный металлический водород твердым или жидким, является одной из главных проблем в физике высоких давлений, физике планет и астрофизике. Теоретические расчеты противоречивы [1]. В одних работах предполагается, что металлический водород будет иметь анизотропную (или квази-жидкостную) структуру с низкой плотностью упаковки [2–5], в других работах считается, что металлический водород будет иметь плотноупакованную структуру [6, 7]. В ряде работ предполагается, что в металлическом водороде под давлением будут происходить фазовые переходы [8, 9]. Наконец, предполагается, что металлический водород будет представлять собой квантовую жидкость [10, 11].

Зависимость температуры плавления  $T_m$  металлического водорода от объема  $V$  рассчитывалась различными методами: использовалась геометрическая теория Бернала [12], теория дефектов [13], теория однокомпонентной плазмы [14, 15] и теория Линдемана [16, 17] (рис.1). Для конвертирования зависимости  $T_m(V)$  в зависимость  $T_m(P)$  на рис.1 использовано уравнение состояния металлического водорода Кагана и др. [18] (поправки на тепловое давление не учитывались). Расчеты по плавлению металлического водорода охватывают период с 1966 по 1980 гг.; более поздние расчеты отсутствуют в литературе. На рис.1 представлена также кривая плавления молекулярного водорода [19]. Эта кривая представляет собой экстраполяцию экспериментальных измерений до 0.15 Мбар (1 Мбар = 100 ГПа) с помощью недавно опубликованного уравнения плавления [20]. С помощью этого уравнения было предсказано существование максимума на кривой плавления молекулярного водорода [19].

Кривые плавления металлического водорода (рис.1) не согласуются с ударно-волновыми экспери-

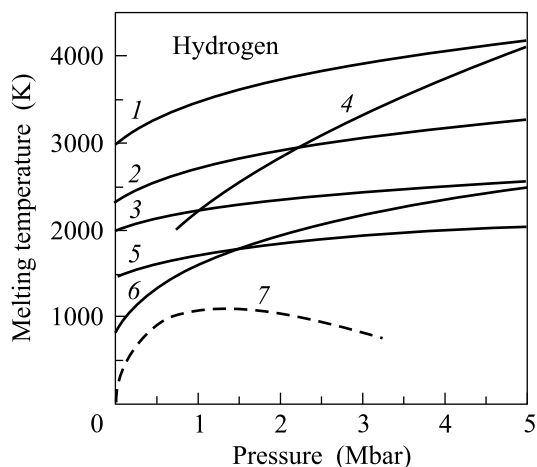


Рис.1. Кривые плавления водорода под давлением. Сплошные линии соответствуют атомарному металлическому водороду [12–17], штриховая линия соответствует молекулярному водороду [19]: 1 – теория однокомпонентной плазмы [14], 2 – геометрическая теория Бернала [12], 3 – теория плавления Линдемана [17], 4 – теория дефектов [13], 5 – теория однокомпонентной плазмы [15], 6 – теория плавления Линдемана [16], 7 – экстраполяция экспериментальных измерений плавления молекулярного водорода [19]

ментами и первопринципными моделированиями. Из ударно-волновых экспериментов до 1.8 Мбар в диапазоне температур 1600–3100 К следует, что водород при этих параметрах является жидкостью и что под давлением в водороде происходит непрерывный переход от полупроводниковой молекулярной жидкости к молекулярному металлу [21]. Первопринципное моделирование водорода методом молекулярной динамики показало, что при температуре 1000 К водород является жидкостью в диапазоне давлений 0.3–3.0 Мбар [22]. Аналогичные исследования показали, что при 1.5 Мбар и 1100 К в жидком водороде происходит переход от молекулярного к атомарному

<sup>1)</sup>e-mail: kechin@hppi.troitsk.ru

металлическому состоянию, а при давлениях 3.8 и 24 Мбар водород в диапазоне температур 800–3000 К является металлической жидкостью [23], то есть при давлениях  $P \geq 3.8$  Мбар температура плавления металлического водорода  $T_m$  должна быть меньше 800 К.

**Расчет плавления.** В данной работе рассчитывается плавление металлического водорода при высоком давлении с использованием уравнения Линдемана [24]. Ранее этим методом рассчитывали плавление металлического водорода Иноуе и Ариясу [17] (кривая 3 на рис.1), а также Стивенсон и Ашкрофт [16] (кривая 6 на рис.1). В этих работах использовалось выражение Трубицына [25] для дебаевской температуры, которое базируется на простом методе, предложенном Абрикосовым [26]. Трубицын отметил, что поперечные волны, обусловленные кулоновскими силами, дают главный вклад в дебаевскую температуру. Стивенсон и Ашкрофт [16], в отличие от Иноуе и Ариясу [17], различали поперечную и продольную моды. Последняя обусловлена в основном объемной сжимаемостью электронного газа. Дебаевские температуры, рассчитанные этим методом, завышены, что и привело к неверной зависимости температуры плавления металлического водорода от давления.

Основное отличие нашей работы заключается в том, что мы использовали выражения для дебаевской температуры, полученные из фононного спектра. При всех вариантах расчетов структуры металлического водорода предполагается, что при экстремально высоких давлениях металлический водород будет иметь ГЦК решетку как наиболее стабильную. Карон [13], а также Каган и др. [18] произвели расчет фононного спектра ГЦК решетки металлического водорода. В самосогласованном гармоническом приближении Карон получил выражение для дебаевской температуры в виде [13]

$$k\Theta_D = \frac{0.0453}{r_s^{3/2}} - \frac{0.023}{r_s^{1/2}} + 0.006r_s^{1/2}\text{Ry}. \quad (1)$$

Каган и др. [18] приводят интерполяционное соотношение для энергии нулевых колебаний, из которого следует выражение для дебаевской температуры ГЦК решетки:

$$k\Theta_D = \frac{0.055}{r_s^{3/2}} - \frac{0.041}{r_s^{1/2}} + 0.024 - 0.010r_s^{1/2}\text{Ry}. \quad (2)$$

Согласно критерию плавления Линдемана, отношение  $\gamma$  средней амплитуды колебаний к ближайшему межатомному расстоянию  $R_{\min}$  в твердом теле есть величина постоянная вдоль кривой плавления. Часто вместо отношения Линдемана  $\gamma$  используют постоянную Линдемана  $C_L$ . В интересующем

нас пределе низких температур ( $T_m \ll \Theta_D \approx 2000$  К) уравнение плавления Линдемана имеет вид

$$T_m = \frac{\sqrt{6}\Theta_D}{\pi} \left( \frac{M\Theta_D V^{2/3}}{C_L^2} - \frac{1}{4} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $M$  – атомный вес,  $V$  – молекулярный объем. Число  $1/4$  в (3) обязано квантовым нулевым колебаниям атомов. Когда выражение в правой части уравнения (3) обращается в нуль, температура плавления  $T_m = 0$ . Например, кривые плавления Иноуе и Ариясу [17], а также Стивенсона и Ашкрофта [16] (кривые 3 и 6 на рис.1) предсказывают, что плавление в водороде при  $T_m = 0$  в результате квантовых нулевых колебаний атомов (так называемое “холодное плавление”) происходит при огромной плотности,  $21.9 \text{ г/см}^3$  ( $\approx 1.2 \cdot 10^3$  Мбар) и  $4.6 \cdot 10^3 \text{ г/см}^3$  ( $\approx 1.2 \cdot 10^7$  Мбар), соответственно. (Ниже будет показано, что это не так.)

Отношение Линдемана  $\gamma$  и постоянная Линдемана  $C_L$  связаны соотношением  $\gamma C_L = \beta \eta^{-1/3}$ , где  $\beta = 6^{1/6} \pi^{-2/3} \hbar N^{5/6} k^{-1/2}$ ,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана,  $N$  – число Авогадро, то есть

$$\gamma C_L = 13.41 \cdot \eta^{1/3}, \quad (4)$$

где  $\eta$  – плотность упаковки:

$$\eta = \frac{4}{3} \pi (R_{\min}/2)^3 / V_{\text{at}}, \quad (5)$$

$V_{\text{at}}$  – атомный объем. Плотность упаковки  $\eta = 0.74, 0.74, 0.68, 0.52$  и  $0.32$  для ГЦК, ГПУ (см. Приложение), ОЦК, простой кубической и для алмазной структуры, соответственно.

Температура плавления сильно зависит от величины  $C_L$ , поскольку в уравнении Линдемана она входит как  $C_L^2$ . Из уравнения Линдемана следует, что чем меньше постоянная Линдемана (чем выше плотность упаковки), тем выше температура плавления. Из экспериментов следует, что эмпирический параметр Линдемана  $C_L$  является наименьшим для кубических плотноупакованных структур, и именно эти структуры имеют более высокую температуру плавления по сравнению с анизотропными, низкоупакованными структурами [27, 28].

Для ГПУ решетки среднее значение  $C_L = 218$ ,  $C_L = 148$  для ГЦК решетки и  $C_L = 124$  для ОЦК решетки. Атомарный водород является щелочным металлом. Для щелочных металлов среднее значение  $C_L = 119$  ( $C_L = 124$  для Li и  $C_L = 114$  для Na). Из квантового монте-карловского моделирования водорода под давлением следует, что отношение Линдемана  $\gamma = 0.15$  ( $C_L = 102$ ) и  $\gamma = 0.13$  ( $C_L = 114$ )

для ОЦК и ГЦК решеток, соответственно [7]. Аналогичные более поздние исследования [9] показали, что  $\gamma = 0.12$  ( $C_L = 127$ ) для ОЦК решетки, в хорошем согласии с экспериментом.

В данной работе использовано уравнение Линдемана (3), выражения для дебаевских температур (1), (2) и различные значения  $C_L$  для расчета плавления металлического водорода. Результаты расчетов оказались неожиданными. При всех значениях  $C_L$  и при давлениях вплоть до  $3 \cdot 10^5$  Мбар, правая часть уравнения (3) мнимая. Это означает, что кривая плавления в металлическом водороде отсутствует, водород является квантовой жидкостью (в результате квантовых нулевых колебаний) при всех давлениях и температурах.

Ранее Мак-Дональд и Бургесс [10] показали, что металлический водород будет жидкостью при всех давлениях. Поскольку экранирование электронов существенно для твердого состояния и не играет роли для жидкого состояния, жидкое состояние будет иметь более низкую энергию по сравнению с твердым состоянием при всех плотностях. Недавно Ашкрофт также пришел к заключению, что металлическая фаза водорода будет жидкостью [29]. Жидкая металлическая фаза представляет собой новый класс квантовых жидкостей [30] и новое состояние материи – сверхпроводящих жидкостей [31].

Итак, показано что водород, благодаря квантовым нулевым колебаниям атомов, будет квантовой жидкостью после перехода молекулярной диэлектрической в атомарную металлическую фазу. Металлический водород остается жидкостью при всех давлениях и температурах. Фазовая диаграмма водорода необычна, поскольку молекулярная фаза – единственная твердая фаза водорода (рис.2). При построении рис.2 использованы измерения плавления под давлением Диатченко и др. ( $0 \leq P \leq 7.7$  ГПа) [32], Датчи и др. ( $6.4 \leq P \leq 15.2$  ГПа) [19], а также недавние измерения плавления в алмазных наковальнях ( $6.5 \leq P \leq 44$  ГПа) [34]. Эти данные использованы для экстраполяции кривой плавления водорода до 250 ГПа с помощью уравнения плавления [20]:  $T_m = 14.025(1 + P/0.02655)^{0.58665} \exp(-0.00637)$ . При 300 К давление перехода в металлическую фазу составляет 350 ГПа (рис.2). Рекордное давление, достигнутое в алмазных наковальнях при 300 К составляет 342 ГПа [37], то есть давление перехода почти достигнуто.

Кривая плавления молекулярной фазы уникальна. Она является одновременно границей, разделяющей твердую и жидкую фазы, диэлектрическую и метал-

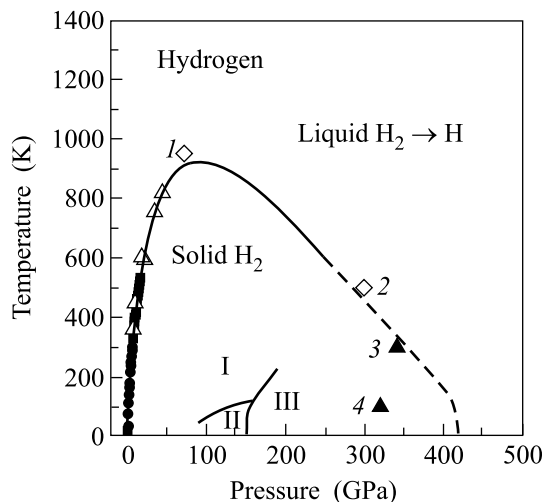


Рис.2. Фазовая диаграмма водорода. Темные кружки, темные квадраты и светлые треугольники – экспериментальные данные по плавлению молекулярного водорода [32], [19] и [33], соответственно. Сплошная кривая соответствует экстраполяции экспериментальных данных до 250 ГПа с помощью уравнения плавления [20]. Штриховая кривая – предполагаемая кривая плавления молекулярного водорода при давлении  $P > 250$  ГПа. Точка 1 соответствует нарушению непрерывности в зависимости вибронной частоты от температуры [33], возможно связанному с фазовым переходом первого рода диэлектрик – металл в жидком водороде вблизи максимума на кривой плавления, предсказанном при первопринципном моделировании методом молекулярной динамики (ПММД) [34]; 2 соответствует жидкой фазе согласно ПММД [35]; 3 и 4 – рекордные давления, полученные в алмазных наковальнях [36, 37], соответственно; II и III – низкотемпературные фазы молекулярного водорода [38]

лическую фазы, а также молекулярную и атомарную фазы.

Автор благодарит проф. Н.В. Ашкрофта за плодотворное обсуждение фазовой диаграммы водорода и А.Ф. Гончарова за предоставление численных данных по плавлению водорода. Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 02-02-17112.

#### Приложение

Для ГПУ структуры существуют две ветви для зависимости плотности упаковки от отношения осей  $\delta = c/a$ :

$$\eta = 2\sqrt{3\pi}/9\delta, \quad (\delta \geq \delta_{id} = \sqrt{8/3}),$$

$$\eta = (2\pi/27\delta) \left(1 + \frac{3}{4}\delta^2\right)^{3/2}, \quad (2/3 \leq \delta \leq \delta_{id}).$$

Чо [28] рассматривал роль решеточной структуры в теории плавления Линдемана. Для ГПУ структуры он рассмотрел только ветвь,  $\delta \geq \delta_{id}$ . Поэтому его таблицы и рисунки для ГПУ металлов, у которых  $\delta < \delta_{id}$  (Ru, Os, Re, Mg), ошибочны. (В противном случае получается, что плотность упаковки этих металлов выше, чем плотность упаковки идеальной ГПУ структуры.)

1. Е. Г. Максимов, Ю. И. Шилов, УФН **169**, 1223 (1999).
2. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, ЖЭТФ **62**, 1492 (1972).
3. К. Ebina and H. Miyagi, Phys. Lett. **A142**, 237 (1989).
4. T. W. Barbee and M. L. Cohen, Phys. Rev. **B44**, 11563 (1991).
5. K. Johnson and N. W. Ashcroft, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 11135 (1998).
6. D. M. Straus and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **38**, 415 (1977).
7. D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. **B36**, 2092 (1987).
8. B. I. Min, H. J. F. Jansen, and A. J. Freeman, Phys. Rev. **B30**, 5076 (1984).
9. V. Natoli, R. M. Martin, and D. M. Ceperley, Phys. Rev. Lett. **70**, 1952 (1993).
10. A. H. MacDonald and C. P. Burgess, Phys. Rev. **B26**, 2849 (1982).
11. N. W. Ashcroft, J. Phys.: Condens. Matter **12**, A129 (2000).
12. L. G. Caron, J. Chem. Phys. **55**, 5227 (1971).
13. L. G. Caron, Phys. Rev. **B9**, 5025 (1974).
14. H. M. Van Horn, Astrophys. J. **151**, 227 (1968).
15. S. G. Brush, H. L. Sahlin, and E. Teller, J. Chem. Phys. **45**, 2102 (1966).
16. D. J. Stevenson and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. **A9**, 782 (1974).
17. K. Inoue and T. Ariyasu, J. Phys. Soc. Japan **48**, 2179 (1980).
18. Ю. Каган, В. В. Пушкарев, А. Холас, ЖЭТФ **73**, 967 (1977).
19. F. Datchi, P. Loubeyre, and R. LeToullec, Phys. Rev. **B61**, 6535 (2000).
20. V. V. Kechin, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 531 (1995); Phys. Rev. **B65**, 052102 (2001).
21. S. T. Weir, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 11147 (1998).
22. A. Alavi, M. Parinello, and D. Frenkel, Science **269**, 1252 (1995).
23. O. Pfaffenzeller and D. Hohl, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 11023 (1997).
24. F. A. Lindemann, Physik Z. **11**, 609 (1910).
25. В. П. Трубицын, ФТТ **8**, 862 (1966).
26. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ **39**, 1797 (1960).
27. K. Ishizaki, I. L. Spain, and P. Bolsaitis, J. Chem. Phys. **63**, 1401 (1975).
28. S.-A. Cho, J. Phys. F: Met. Phys. **12**, 1069 (1982).
29. N. W. Ashcroft (Bridgman award), in *International Conference on High Pressure Science and Technology*, (Bridgman award), Proc. of the 19<sup>th</sup> AIRAPT-41th EHPRG Conf., July 7–11, 2003, Bordeaux, France.
30. J. Oliva and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. **B25**, 223 (1982).
31. J. E. Jaffe and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. **B23**, 6176 (1981).
32. V. Diatschenko, C. W. Chu, D. H. Liebenberg et al., Phys. Rev. **B25**, 223 (1982).
33. E. Gregoryanz, A. F. Goncharov, K. Matsuishi et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 175701 (2003).
34. S. Scandolo, PNAS **100**, 3051 (2003).
35. D. Hohl, V. Natally, D. M. Ceperley, and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **71**, 541 (1993).
36. C. Narayana, H. Luo, J. Orloff, and A. L. Ruoff, Nature **393**, 46 (1998).
37. P. Loubeyre, F. Oseeilll, and R. LeToullec, Nature **416**, 613 (2002).
38. I. I. Mazin, R. J. Hemley, A. F. Goncharov et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 1066 (1997).