

01,02

Электропроводность и термоэдс металлического гелия

© В.Т. Швец, С.В. Козицкий

Одесская государственная академия холода,
Одесса, Украина

E-mail: tarval@breezein.net

(Поступила в Редакцию 30 июля 2012 г.)

Рассчитаны парное эффективное межйонное взаимодействие, электрическое сопротивление и термоэдс в жидком металлическом гелии в широком диапазоне плотностей и температур. Для всех указанных характеристик металла использована теория возмущений для потенциала электрон-ионного взаимодействия. Для электронов проводимости использовано приближение случайных фаз при учете обменного взаимодействия и корреляций в приближении локального поля. Для ядерной подсистемы использована модель твердых сфер. Диаметр этих сфер является единственным параметром теории. Оценка диаметра и плотности системы, при которой происходит переход гелия из однократно в двукратно ионизированное состояние, произведена на основе анализа парного эффективного взаимодействия между ядрами гелия. Рассмотрен случай двукратно ионизированных атомов гелия. При численных расчетах учтены члены теории возмущений до третьего порядка включительно. Роль поправки третьего порядка во всех случаях значительна. Значения электрического сопротивления и его температурная зависимость в случае металлического гелия характерны для двухвалентных простых жидких металлов, как и плотностная и температурная зависимость термоэдс.

1. Введение

Проблема металлизации веществ, находящихся при нормальных условиях в газообразном состоянии, давно привлекала внимание физиков. Прогресс экспериментов по ударному сжатию вещества сделал наконец возможной металлизацию некоторых из них [1,2]. Так, в 1996–1999 гг. были получены и достаточно основательно изучены водород и дейтерий в металлическом состоянии [3–5], в 2001 г. — кислород [6], в 2003 г. — азот [7]. Экспериментально получить гелий в металлическом состоянии до сих пор не удалось. Однако теоретическое изучение процесса возможной металлизации гелия идет более результативно, хотя общее число работ по этому вопросу сравнительно невелико. Согласно одной из первых работ [8], для металлизации гелия при низких температурах необходимо давление в 100 Мбар, что делает его существование в металлическом состоянии даже в центральных областях планет-гигантов солнечной системы нереальным. Используя квантовый метод молекулярной динамики, авторы работы [9] получили достаточно неожиданный результат: переход металл–диэлектрик в жидком гелии может происходить уже при плотности 1 g/cm^3 . В [10] для получения уравнения состояния твердого гелия использовался квантовый метод Монте-Карло. Результаты авторов состоят в том, что переход металл–диэлектрик должен происходить при 21.3 g/cm^3 и давлении 25.7 Мбар. В [11] уравнение состояния и коэффициент электропроводности гелия были вычислены в рамках метода молекулярной динамики с использованием для электронной подсистемы метода функционала плотности. Авторы утверждают, что температура критическим образом влияет на электронную структуру гелия. Если при нулевой температуре запрещенная зона исчезает при плотности 13 g/cm^3 , то для температур

в 20 000 К — при плотности 6.6 g/cm^3 . Последние значения плотности и температуры уже могут быть достигнуты в центральной области Юпитера. Как следует из изложенного выше, все расчеты разнообразных свойств металлического гелия выполнены методами математического моделирования и их результаты не вполне согласуются между собой. Настоящая работа является одной из первых публикаций, посвященных применению аналитических методов для изучения различных свойств металлического гелия. В первую очередь предметом исследования данной работы являются электропроводность и термоэдс металлического гелия. Для нахождения единственного параметра теории — диаметра твердых сфер — использовано парное эффективное межйонное взаимодействие по аналогии с металлическим водородом и другими простыми металлами [12–15].

2. Коэффициент электрического сопротивления

Для простых неупорядоченных металлов с относительно высокой проводимостью коэффициент электрического сопротивления R определяется с помощью известной формулы Друде, являющейся непосредственным следствием модели почти свободных электронов,

$$R = \frac{m}{ne^2} \tau^{-1},$$

Здесь n — плотность электронного газа, τ — время релаксации для процесса электропроводности. Так же будем определять и коэффициент электрического сопротивления металлического гелия. Для электронного вклада в термоэдс Q для модели почти свободных

электронов воспользуемся следующим выражением:

$$Q = -\frac{\pi k_B^2 T}{3|e|\varepsilon_F} \xi,$$

где безразмерная термоэдс

$$\xi = -\frac{k_F}{2R} \left[\frac{d}{dk} R(k) \right]_{k=k_F}.$$

Здесь

$$R(k) = \frac{3\pi^2 m}{e^2 k^3} \tau^{-1}(k),$$

$$\tau^{-1} = \tau^{-1}(k_F).$$

Построению теории возмущений для электропроводности жидких металлов посвящено большое число работ [16–27]. Далее для конкретных расчетов воспользуемся данными [27].

В рамках теории линейной реакции Кубо и метода двух временных запаздывающих функций Грина обратное время релаксации можно представить в виде следующего ряда по электрон-ионному взаимодействию:

$$\tau^{-1} = \sum_{n=2}^{\infty} \tau_n^{-1}.$$

Общий член этого разложения имеет вид

$$\tau_n^{-1} = \frac{N}{V^n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} V_{ie}(\mathbf{q}_1) \dots V_{ie}(\mathbf{q}_n) \times S_i(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \Gamma(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n).$$

Здесь $S_i(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ — n -частичный структурный фактор ионной подсистемы, N — количество ионов в системе, $\Gamma(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ — электронный многополюсник для процесса электропроводности, $V_{ie}(q) = 4\pi z e^2 / q^2$ — Фурье-образ потенциальной энергии кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами гелия.

Вклад второго порядка в обратное время релаксации для простых неупорядоченных металлов, впервые полученный в классической работе Займана [28], достаточно давно и детально изучен и имеет вид

$$\tau_2^{-1}(k) = \frac{mk_F^3}{12\pi^3 \hbar^3 k^3} \int_0^{2k} V_{ie}^2(x) S_i(x) x^3 dx.$$

Поэтому сразу же перейдем к рассмотрению члена третьего порядка. Он имеет вид

$$\tau_3^{-1} = \frac{N}{V^3} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} V_{ie}(\mathbf{q}_1) V_{ie}(\mathbf{q}_2) V_{ie}(\mathbf{q}_3) \times S_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \Gamma(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3).$$

Для невзаимодействующего электронного газа электронный трехполюсник, полученный с помощью кинетического уравнения и характеризующий процесс электропроводности, имеет вид

$$\Gamma(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) = \frac{\pi \hbar}{3mNk_B T} (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)^2 n(\mathbf{k}_1) [1 - n(\mathbf{k}_1)] \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1})}{\varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3}},$$

где T — абсолютная температура, k_B — постоянная Больцмана, $n(k)$ — функция распределения электронов Ферми–Дирака.

После ряда преобразований [27] выражение для вклада третьего порядка можно привести к следующему интегралу в смысле главного значения:

$$\tau_3^{-1} = \frac{m^2}{24\pi^5 \hbar^5 k_F^2} \int_0^{\infty} \frac{f(k)}{k_F - k} dk.$$

Поскольку электрон-ионное взаимодействие известно точно, главное приближение, используемое нами в дальнейшем, это геометрическое приближение для трехчастичного структурного фактора [27,29,30]

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

Следствием этой аппроксимации является выражение для подынтегральной функции

$$f(k) = \frac{1}{k_F + k} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) A_n B_n^2(k),$$

где

$$A_n = \int_0^{2k_F} V_{ie}(q) S_i(q) P_n \left(\frac{2k_F^2 - q^2}{2k_F^2} \right) q^2 dq,$$

$$B_n(k) = \int_{|k-k_F|}^{k+k_F} V_{ie}(q) S_i(q) P_n \left(\frac{k^2 + k_F^2 - q^2}{2kk_F} \right) q dq,$$

где $P_n(x)$ — полином Лежандра n -й степени.

3. Парное эффективное межйонное взаимодействие

Так же как и в случае металлического водорода [12,31,32], парное эффективное межйонное взаимодействие в жидком металлическом гелии будем рассматривать в рамках теории возмущений, представляя его в виде ряда по степеням электрон-ионного взаимодействия [13]. При численных расчетах будем учитывать члены не старше третьего порядка. Рассмотрение парного эффективного межйонного взаимодействия для гелия начнем с достаточно высоких плотностей электронного газа. На рис. 1 приведен типичный парный эффективный потенциал в зависимости от расстояния (в атомных

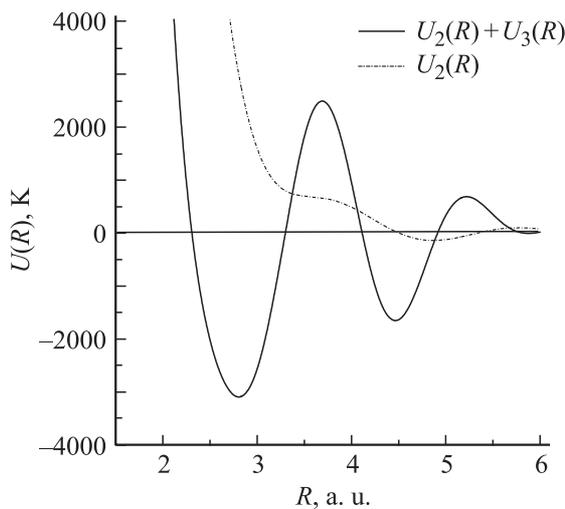


Рис. 1. Парное эффективное взаимодействие между ядрами гелия при плотности 6.7 g/cm^3 .

единицах) между ионами. Глубина первого минимума потенциальной ямы составляет примерно 3000 К, что вполне достаточно для того, чтобы жидкий металлический гелий был устойчив при меньших температурах и данной плотности. Положение первого минимума соответствует равновесному взаимному расположению ионов гелия в металлической фазе для ближайших соседей. Член третьего порядка в формировании этого минимума имеет гораздо большее значение, чем член второго порядка. Такая ситуация характерна и для металлического водорода [15]. Заметим, что при этом вклад членов третьего порядка во внутреннюю энергию металлов составляет всего несколько процентов и гораздо меньше вклада члена второго порядка.

С уменьшением плотности металла начинает формироваться потенциальная яма при гораздо меньших межъионных расстояниях. В металлическом водороде тоже наблюдается такое поведение межъионного потенциала, и оно обычно интерпретируется как начало формирования молекулярной фазы водорода [31,32]. В данном случае, видимо, речь также идет о перестройке электронной подсистемы металла, отвечающей возникновению однократно ионизованных атомов гелия. Характерной плотностью металла, разграничивающей эти две металлические фазы жидкого гелия, с нашей точки зрения, является плотность 5.3 g/cm^3 , при которой глубины двух указанных потенциальных ям сравниваются.

Таким образом, учет старших порядков теории возмущений при нахождении парного эффективного потенциала межъионного взаимодействия позволяет проследить поведение этого взаимодействия в непосредственной окрестности точки перехода между однократно и двукратно ионизованными атомами гелия. Он также является, с нашей точки зрения, важным при обсуждении вопроса об устойчивости гелия в металлическом состоянии. Согласно данным расчетам, в ши-

роком интервале плотностей глубина потенциальной ямы, соответствующей металлической связи ионов гелия, составляет несколько тысяч градусов. При более высоких температурах гелий не может находиться в стабильном жидком состоянии и представляет собой полностью ионизованную плазму, а, например, при комнатной температуре, гелий вполне мог бы находиться в стабильном жидком металлическом состоянии. Во всяком случае это не противоречит результатам наших расчетов. Вопрос о возможности существования гелия в металлическом твердом состоянии остается открытым. Так, для водорода существуют убедительные доказательства того, что существование металлического водорода в твердом состоянии невозможно [33]. Согласно этой работе, единственной твердой фазой водорода является его молекулярная фаза, а переход водорода в металлическое состояние означает переход в состояние квантовой жидкости благодаря квантовым нулевым колебаниям атомов. Результаты наших расчетов также свидетельствуют о том, что в центральных областях всех планет-гигантов солнечной системы гелий может находиться в металлическом состоянии.

Отметим, что к использованию полученных результатов для нахождения диаметра твердых сфер следует относиться как к полезным оценкам. Остается открытым вопрос о роли членов более высокого, чем третий, порядков теории возмущений при расчете парного эффективного межъионного взаимодействия. Так, расчет диаметра при использовании парного эффективного межъядерного взаимодействия во втором порядке теории возмущений при температуре 10 000 К и плотности 5.3 g/cm^3 дает величину 2.101 а.е. При учете члена третьего порядка это значение будет уже 1.778 а.е. Член четвертого порядка учесть не представляется возможным. В результате вопрос о точном значении диаметра твердых сфер решить не удастся. Можно лишь предполагать, что учет членов старшего порядка приводит к дальнейшему уменьшению диаметра. Если далее предположить, что темп этих изменений образует геометрическую прогрессию, то значение диаметра твердых сфер, полученное во втором порядке теории возмущений, следует умножить на $\alpha = 0.5$. В этом случае диаметр окажется близким к диаметру первой борвской орбиты однократно ионизованного атома гелия. Найденное таким образом значение α достаточно слабо зависит и от плотности, и от температуры. По этой причине в дальнейшем будем считать этот коэффициент постоянной величиной, а зависимость диаметра твердых сфер от плотности и температуры — такой же, как в случае вычислений во втором порядке теории возмущений для электрон-ядерного взаимодействия.

4. Обсуждение результатов

Для численных расчетов будем учитывать локальное поле, характеризующее обменное взаимодействие

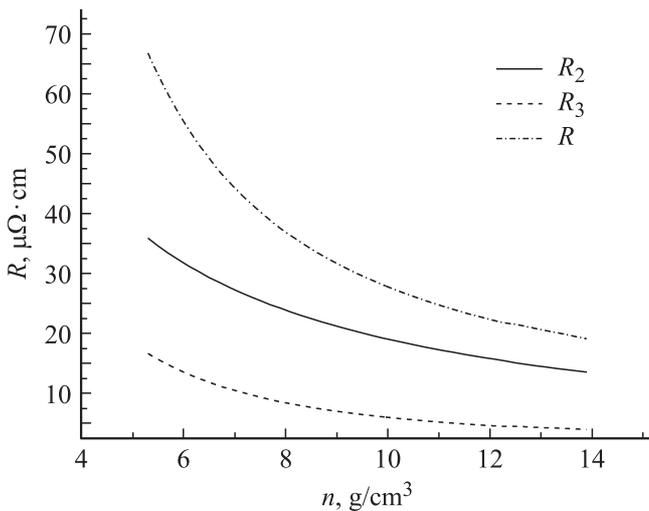


Рис. 2. Зависимость коэффициента электрического сопротивления металлического гелия от плотности при $T = 5000$ К, найденная во втором $R_2(\rho, T)$ и третьем $R_3(\rho, T)$ порядках теории возмущений, и ее оценка в произвольном порядке $R(\rho, T)$.

и корреляции электронов проводимости гелия в приближении Гелдарта–Воско [34]. Прежде всего выясним, насколько правомерно использовать теорию возмущений для электрон-ядерного взаимодействия при нахождении коэффициента электрического сопротивления металлического гелия. На рис. 2 приведены зависимости вкладов второго и третьего порядков от плотности, а также соответствующая оценка суммы ряда. Оценка коэффициента сопротивления $R(\rho, T)$ выполнена в предположении, что ряд теории возмущений представляет собой геометрическую прогрессию со знаменателем $R_3(\rho, T)/R_2(\rho, T)$.

Видно, что вклад старших порядков теории возмущений быстро убывает с возрастанием плотности. При этом практически во всем диапазоне плотностей члены ряда теории возмущений выше третьего порядка достаточно малы. Величина сопротивления попадает в интервал значений, характерных для простых двухвалентных жидких металлов вблизи их температуры плавления. Даже на левом конце интервала при плотности 5.3 g/cm^3 электрическое сопротивление не выходит за рамки этого диапазона.

На рис. 3 приведены зависимости суммы членов ряда теории возмущений для сопротивления от плотности при различных температурах. Характерной особенностью этих зависимостей является то, что электрическое сопротивление металлического гелия с возрастанием температуры уменьшается. Такая зависимость сопротивления характерна и для двухвалентных простых жидких металлов.

Для сравнения на рис. 4 приведены зависимости электрического сопротивления от плотности для металлического водорода [35] в интервале плотностей вблизи точки перехода водорода в металлическое состояние.

Видно, что на левом конце интервала вблизи плотности 0.64 g/cm^3 ряд теории возмущений для сопротивления начинает расходиться. На правом конце интервала при плотности 1.4 g/cm^3 значение сопротивления металлического водорода примерно равно значению сопротивления двухвалентного металлического гелия при плотности 5.3 g/cm^3 . Для оценки электрического сопротивления одновалентного металлического гелия можно воспользоваться плотностной зависимостью сопротивления металлического водорода (рис. 4), предполагая потенциал, создаваемый одновалентным ионом гелия, кулоновским, а плотность — измеряемой в грамм-атомах. При этом, возможно, переход металл–диэлектрик будет происходить при той же плотности электронного газа, соответствующей плотности гелия 2.56 g/cm^3 . Темпера-

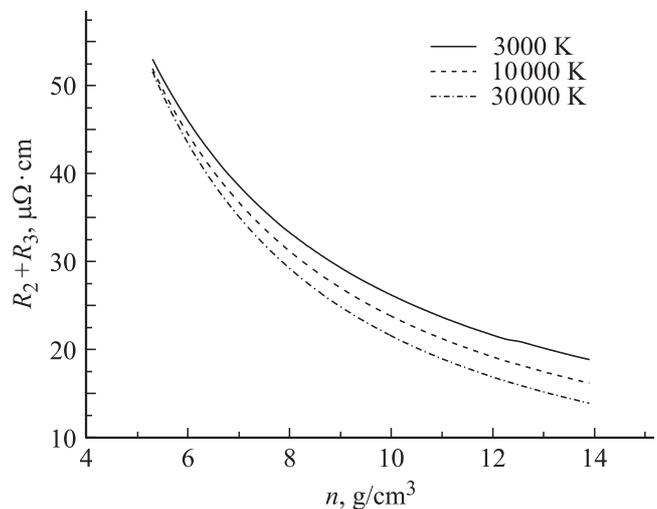


Рис. 3. Зависимость коэффициента электрического сопротивления металлического гелия от плотности при различных температурах, найденная в третьем порядке теории возмущений $R_2(\rho, T) + R_3(\rho, T)$.

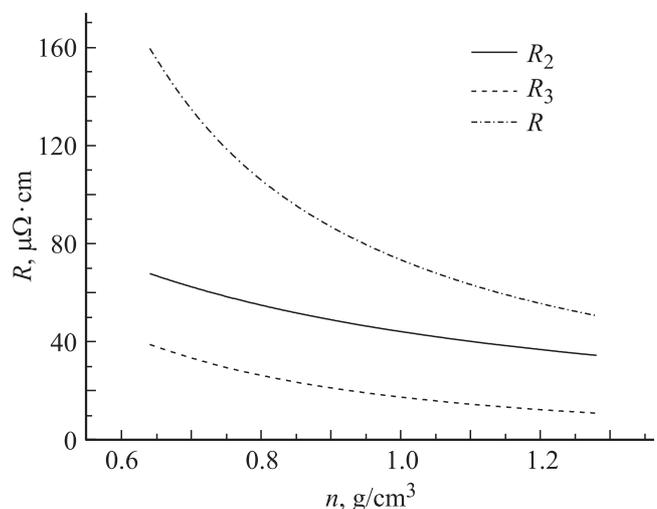


Рис. 4. Зависимость коэффициента электрического сопротивления металлического водорода от плотности при $T = 5000$ К.

тура перехода металл–диэлектрик для гелия при этом остается неопределенной. Напомним, что металлический водород был получен при плотности 0.64 g/cm^3 и температуре 3000 K . Последняя соответствовала ширине запрещенной зоны водорода в точке перехода в металлическое состояние. Скорее всего, по аналогии с водородом при получении металлического гелия в результате ударного сжатия жидкого диэлектрического гелия температура его будет высокой и переход в металлическое состояние начнется при наличии у гелия достаточно широкой запрещенной зоны. При увеличении плотности ширина запрещенной зоны уменьшается, и переход в металлическое состояние будет наблюдаться при меньшей температуре. При высоких температурах переход в металлическое состояние произойдет при большей ширине запрещенной зоны, а следовательно, при меньшей плотности. Конкретные значения плотности и температуры в точке перехода будут определяться конкретными условиями эксперимента. Тот факт, что металлический гелий не получен до сих пор, свидетельствует, с нашей точки зрения, о том, что проблема его получения обусловлена недостаточно высокими температурами, достигаемыми в эксперименте, при достаточной плотности (либо недостаточно высокой плотностью при достигаемых температурах).

Величина термоэдс металлического гелия оказывается такой же, как и у большинства простых жидких металлов вблизи их температур плавления. Безразмерная термоэдс в рассмотренных диапазонах плотностей и температур положительна (термоэдс отрицательна), что указывает на электронный характер проводимости. Она монотонно убывает при возрастании плотности металла и монотонно возрастает при увеличении его температуры. Это видно из рис. 5.

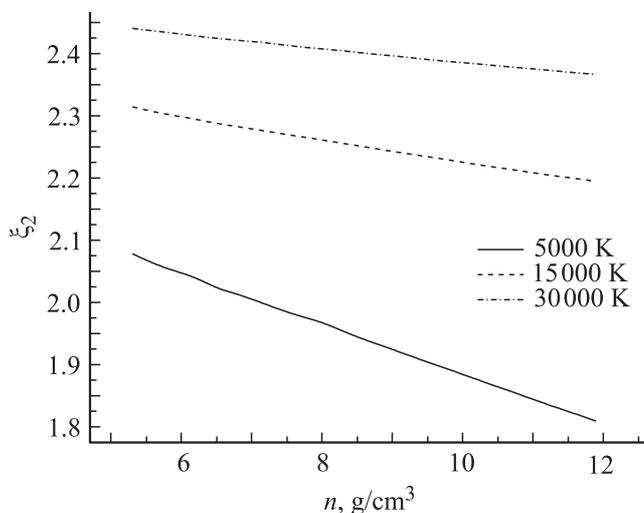


Рис. 5. Зависимость коэффициента абсолютной термоэдс металлического гелия от плотности при различных температурах, найденная во втором порядке теории возмущений.

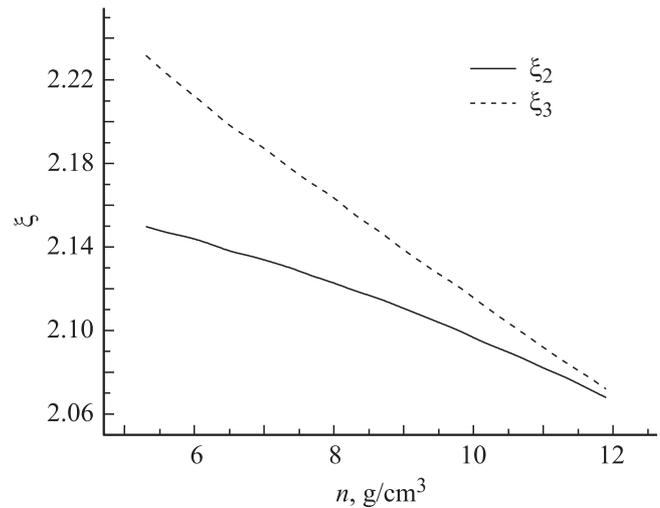


Рис. 6. Зависимость коэффициента абсолютной термоэдс металлического гелия от плотности при $T = 5000 \text{ K}$, найденная во втором и третьем порядках теории возмущений.

На рис. 6 приведена плотностная зависимость термоэдс металлического гелия, вычисленная во втором и третьем порядках теории возмущений. На начальном этапе роль поправки третьего порядка весьма значительна. С ростом плотности вклад этой поправки быстро убывает.

5. Заключение

В целом, рассмотренная картина свойств двукратно ионизированного металлического гелия представляется нам весьма реалистичной. Используемые при расчетах диапазоны плотностей, давлений и температур могут быть достигнуты экспериментально уже в ближайшем будущем. Нам представляется, что результаты расчетов являются хорошим ориентиром при изучении различных свойств однократно ионизированного металлического гелия. В этом случае теория неизбежно будет содержать большее число свободных параметров, а для их определения потребуются экспериментальная информация, связанная с металлическим состоянием гелия.

Список литературы

- [1] Е.Г. Максимов, Ю.Т. Шилов. УФН **169**, 1223 (1999).
- [2] В.Е. Фортов. УФН **177**, 347 (2007).
- [3] S.T. Weir, A.C. Mitchell, W.J. Nellis. Phys. Rev. Lett. **76**, 1860 (1996).
- [4] В.Е. Фортов, В.Я. Терновой, С.В. Квитов, В.Б. Минцев, Д.Н. Николаев, А.А. Пяллинг, А.С. Филимонов. Письма в ЖЭТФ **69**, 874 (1999).
- [5] V.Ya. Ternovoi, A.S. Filimonov, V.E. Fortov, S.V. Kvitov, D.N. Nikolaev, A.A. Pyaling. Physica B **265**, 6 (1999).
- [6] M. Bastea, A.C. Mitchell, W.J. Nellis. Phys. Rev. Lett. **86**, 3108 (2001).

- [7] R. Chau, A.C. Mitchell, R.W. Minich, W.J. Nellis. Phys. Rev. Lett. **90**, 245501 (2003).
- [8] D.A. Young, A.K. McMahan, M. Ross. Phys. Rev. B **24**, 5119 (1981).
- [9] A. Kietzmann, B. Holst, R. Redmer, M.P. Desjarfais, T.R. Mattsson. Phys. Rev. Lett. **98**, 190 602 (2007).
- [10] S.A. Kharallah, B. Militzer. Phys. Rev. Lett. **101**, 106 407 (2008).
- [11] L. Stixrude, R. Jeanloz. Proc. of the National Acad. Sci. USA **105**, 11 071 (2008).
- [12] Е.Г. Бровман, Ю.М. Каган, А. Холас. ЖЭТФ **61**, 2429 (1971).
- [13] Е.Г. Бровман, Ю.М. Каган. УФН **112**, 369 (1974).
- [14] D.J. Stevenson, N.W. Ashcroft. Phys. Rev. A **9**, 782 (1974).
- [15] В.Т. Швец. ЖЭТФ **131**, 743 (2007).
- [16] В.Т. Швец. Метод функций Грина в теории металлов. Лагстар, Одесса (2002). 400 с.
- [17] B. Springer. Phys. Rev. **136**, 115 (1964).
- [18] B. Springer. Phys. Rev. **154**, 614 (1967).
- [19] J. Rubio. J. Phys. C **2**, 288 (1969).
- [20] T. Neal. Phys. Rev. **169**, 508 (1968).
- [21] T. Neal. Phys. Fluid. **13**, 249 (1970).
- [22] N.W. Ashcroft, W. Schaich. Phys. Rev. B **1**, 1370 (1970).
- [23] N.W. Ashcroft, W. Schaich. Phys. Rev. B **3**, 1511 (1971).
- [24] A. Bringer, D. Wagner. Z. Phys. **241**, 295 (1971).
- [25] J. Popielawski. Physica **78**, 97 (1974).
- [26] J. Gorecki, J. Popielawski. J. Phys. F **13**, 2107 (1983).
- [27] В.Т. Швец. ФММ **89**, 5 (2000).
- [28] J.M. Ziman, Phil. Mag. **6**, 1013 (1961).
- [29] D.J. Stevenson. Phys. Rev. B **12**, 3999 (1975).
- [30] W.H. Shih, D. Stroud. Phys. Rev. B **31**, 3715 (1985).
- [31] S.D. Kaim, N.P. Kovalenko, E.V. Vasiliu. J. Phys. Studies **1**, 589 (1997).
- [32] В.Т. Швец. Письма в ЖЭТФ **95**, 34 (2012).
- [33] В.В. Кечин. Письма в ЖЭТФ **79**, 46 (2004).
- [34] D.J.M. Geldart, S.H. Vosko. Can. J. Phys. **44**, 2137 (1966).
- [35] В.Т. Швец. ФТТ **49**, 1172 (2007).