

УДК 538.9 + 546.11

DOI: 10.53403/9785951505309_2022_27_1_20

Исследование процесса металлизации молекулярной фазы водорода и расчет проводимости при высоких давлениях

Приведен обзор наиболее значимых экспериментальных и теоретических исследований молекулярной фазы водорода при высоких давлениях, выполненных с 1970 по 2000 гг. и посвященных обнаружению и изучению перехода диэлектрик – металл. Рассмотрены особенности проблемы перехода молекулярной фазы водорода в металлическое состояние, а также предложена модель, позволяющая вычислять проводимость водорода в широком диапазоне температур и давлений.

Е. Г. Максимов*, **В. Т. Пунин,**
Н. Р. Иванов, Ю. И. Шилов

Введение

Одна из наиболее давних, но по-прежнему до конца не решенных проблем в физике водорода – это переход диэлектрик – металл (Д-М) при высоких давлениях. Изучение этой проблемы (как теоретическое, так и экспериментальное) наиболее активно началось в 1970-е гг. Тогда же появилось несколько экспериментальных работ [1–5], в которых сообщалось о наблюдении перехода диэлектрик – металл. В работах [4, 5] использовались установки статического давления. В работе группы из Института физики высоких давлений под руководством Л. Ф. Верещагина [4] водород помещался на плоскую поверхность поликристаллического алмаза. В работе группы японских исследователей [5] водород помещался внутрь шара из карбида вольфрама, разделенного на девять секторов, и высокое давление создавалось синхронным сближением этих секторов. Авторы [4] измеряли падение напряжения между наковальной и острием и отмечали наличие перехода Д-М по резкому падению напряжения при некотором значении сжатия. Оценки соответствующего давления были в высшей степени неоднозначны. Возникал даже вопрос, не вызвано ли наблюдавшееся падение напряжения просто проколом водорода алмазным острием. Множество критических замечаний вызвала и работа японских исследователей [5]. Таким образом, до настоящего времени не ясно, действительно ли в этих работах наблюдался переход Д-М в водороде. Полное отрицание этого факта не кажется сегодня столь же убедительным, как в 1970-е гг. Дело

* Физический институт им. П. Н. Лебедева, Москва.

© Ядерная физика и инжиниринг. 2021. Т. 3, № 2. С. 132.

в том, что в работах этой же группы из Института физики высоких давлений наблюдался переход Д-М в кристаллической сере [6]. Более того, наблюдался последующий переход металлической серы в сверхпроводящее состояние. Результаты этой работы, также вызывавшей большой скепсис, позднее были подтверждены в исследованиях на алмазных наковальнях [7, 8]. Об экспериментальном наблюдении перехода Д-М сообщалось также в ранних работах по ударному сжатию, выполненных в ядерных центрах СССР (Арзамас-16) [1] и США (Ливерморская национальная лаборатория) [2]. В этих экспериментах применялось изоэнтальпическое ударное сжатие водорода для уменьшения температуры, возникающей при обычных ударных сжатиях. С этой целью использовалось сжатие металлической оболочки, окружающей водород, с помощью взрывного создания сильных магнитных полей. Идея такого взрывного сжатия для получения сильных магнитных полей была выдвинута в СССР А. Д. Сахаровым [9]. Исследователи из Арзамаса-16 использовали мощный просвечивающий гамма-спектрометр для измерения диаметра цилиндрической полости, содержащей водород. В работе американской группы также измерялось электросопротивление водорода. Фактически, помимо плотности, в этих экспериментах не измеряется больше ни одна термодинамическая переменная. Можно лишь восстановить скорости возникающих в эксперименте ударных волн. Все остальное приходится рассчитывать, используя различного рода феноменологические уравнения состояния и теорию ударных волн. В связи с этим необходимо отметить, что группе из Арзамаса-16 удалось на удивление хорошо восстановить уравнение состояния (УРС) молекулярного водорода до давлений ~ 400 ГПа. В работе [1] приводятся несколько возможных значений давления перехода со скачком плотности в зависимости от вида УРС для молекулярной фазы. В соответствии с параметрами, приводящими к наилучшему согласию с известным УРС до 120 ГПа, зафиксированный этой группой, переход существует вблизи 400 ГПа. В работе американской группы утверждалось, что переход Д-М был зафиксирован вблизи 200 ГПа, при этом удельная электропроводность водорода, согласно измерениям, составляла порядка $10^2 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$, что существенно ниже порога металлической проводимости. В работе [2] УРС не было установлено сколько-нибудь достоверно.

Мы еще вернемся к более подробному обсуждению работ исследователей из Арзамаса-16, а сейчас отметим только, что позднее появились сообщения [10] из Ливермора о наблюдении перехода Д-М в водороде при ударном сжатии.

Как видно из приведенного выше обсуждения, экспериментальное наблюдение перехода Д-М в сильно сжатом водороде представляет собой крайне сложную и до сих пор не решенную проблему. То же самое, как мы убедимся ниже, можно сказать и о теоретических расчетах этого перехода. В ранних работах [11–14] переход Д-М, как правило, связывался с переходом водорода из молекулярного состояния в атомарное. Как было отмечено позднее [15, 16], металлизация сильно сжатого водорода, скорее всего, будет возникать уже в его молекулярной фазе благодаря перекрытию электронных зон и обращению в нуль не прямой щели. Подобное явление наблюдается, например, в молекулярном йоде [17]. Последующие более детальные расчеты [18–21] подтвердили предположение о возможности перехода Д-М в молекулярной фазе водорода.

Возможные значения давления этого перехода достаточно легко поддаются оценке различными методами.

Переход Д-М в молекулярной фазе происходит тогда, когда ширина заполненной $1\sigma_g$ и пустой $1\sigma_u$ зон, возникающих из соответствующих молекулярных орбиталей, станут больше величины их расщепления. Оценки, проведенные в работе [21] с использованием вариационных слетеровских $1S$ -орбиталей в методе сильной связи, показывают, что это перекрытие должно происходить при плотностях, соответствующих $r_3 = 1,45$. Это отвечает давлению 150 ГПа. Параметр r_3 определяет радиус сферы, приходящейся на один электрон:

$$\Omega_0 = \frac{4\pi}{3} r_S^3 r_B^3.$$

Здесь Ω_0 [см³] – объем, приходящийся на один атом; r_B – борковский радиус (10^{-8} см).

Другой способ оценки давления перехода основан на очень давней идее [22] о так называемой диэлектрической катастрофе. Записывая диэлектрическую проницаемость молекулярного кристалла в виде формулы Лоренц–Лоренца

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi n\alpha}{1 - 4\pi n\alpha/3},$$

где n – плотность молекул, α – их поляризуемость (в см³), можно ожидать реализации перехода Д-М при обращении ε в бесконечность. Это имеет место при условии, что $\frac{4\pi n\alpha}{3} = 1$. Согласно

простейшим оценкам [23], основанным на значении α для свободной молекулы, это равенство выполняется опять же при $p \sim 150$ ГПа. С учетом этих оценок не кажется удивительным, что данное значение давления первоначально воспринималось как начало металлизации водорода [24].

Уже упоминавшиеся детальные расчеты [18–21] перехода Д-М в молекулярной фазе продемонстрировали, с одной стороны, разумность приведенных элементарных оценок давления перехода Д-М в молекулярной фазе. Действительно, в соответствии с этими расчетами давление перехода Д-М для многих молекулярно-кристаллических структур находится в интервале от 130 до 180 ГПа. С другой стороны, эти же расчеты выявили целый ряд трудностей, существующих при решении данной проблемы. Прежде всего, выяснилось, что давление перехода Д-М может очень существенно зависеть от кристаллической структуры молекулярного водорода. Точнее, оно зависит от ориентации осей молекул, поскольку большая часть энергетически выгодных кристаллических структур основана на ГПУ упорядочении центров молекул. Более того, наименьшими значениями давления перехода Д-М обладают как раз структуры, наименее энергетически выгодные с точки зрения диэлектрического состояния. В качестве примера можно указать структуру mhcr-c, в которой оси всех молекул ориентированы вдоль оси С. Эта структура имеет, согласно микроскопическим расчетам, основанным на методе функционала плотности (ФП) [25], наивысшую энергию по сравнению со всеми остальными структурами на основе ГПУ и наименьшую энергетическую щель при одинаковых плотностях. Ее давление металлизации также оказывается самым низким.

Из сказанного следует, что при расчете давления металлизации молекулярного водорода возникает целый комплекс сложных проблем. Во-первых, необходимость точного вычисления значений энергетической щели, давления (или, по крайней мере, плотности), при котором происходит ее обращение в нуль, т. е. переход Д-М. Во-вторых, это требует точного расчета относительных энергий различных кристаллических фаз как в диэлектрическом, так и в металлическом состояниях. В-третьих, необходим учет влияния фононов как на энергию кристаллических фаз, так и на их электронное строение, в частности на значение энергетической щели. Решение всех этих проблем в настоящее время упирается в отсутствие детально разработанной теоретической базы.

Начнем рассмотрение с проблемы энергетической щели. Стандартный способ расчета энергетической структуры кристаллов, применявшийся в большинстве работ, посвященных молекулярному водороду [18, 21, 23, 26], – это метод ФП. Он сводится к решению уравнений Кона – Шэма:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{\text{эфф}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad (1)$$

$$V_{\text{эфф}}(\vec{r}) = \sum_n V_n(\vec{r} - \vec{R}_n) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}\{\rho(\vec{r})\}, \quad (2)$$

$$V_{xc}\{\rho(\vec{r})\} = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (3)$$

Здесь $V_{\text{эфф}}(\vec{r}) = \sum_n V_n(\vec{r} - \vec{R}_n)$ – внешний потенциал, который в случае кристалла есть не что иное, как сумма потенциалов ядер (протонов). Через $E_{xc}\{\rho(\vec{r})\}$ обозначен функционал обменно-корреляционной энергии. Точный вид этого функционала в настоящее время неизвестен. В большинстве расчетов используется так называемое локальное приближение. Это означает, что $E_{xc}\{\rho(\vec{r})\}$ представляется в виде

$$E_{xc}\{\rho(\vec{r})\} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}\{\rho(\vec{r})\} d\vec{r},$$

где для $\varepsilon_{xc}\{\rho(\vec{r})\}$ используется выражение, полученное для однородного электронного газа с заданной плотностью. Выражение для $\varepsilon_{xc}\{\rho(\vec{r})\}$ достаточно хорошо известно. $\rho(\vec{r}) = \sum_i^{\varepsilon_m} |\Psi_i(\vec{r})|^2$ – плотность системы невзаимодействующих электронов, находящихся во внешнем самосогласованном поле.

Решением этих уравнений является зонная структура, описываемая законом дисперсии $\varepsilon_{\vec{k}\lambda}$, где \vec{k} – волновой вектор, лежащий в первой зоне Бриллюэна, λ – номер ветви электронного спектра.

Как было установлено в работах [27, 28], метод ФП в принципе занижает значение энергетической щели в диэлектрических системах. Это обстоятельство связано с так называемой разрывностью обменно-корреляционного потенциала. Обсуждение этой проблемы можно найти в обзоре [29]. Важно подчеркнуть, как было показано в работе [30], что метод ФП занижает не только значение энергетической щели при любой заданной плотности, но и значение плотности, при котором эта щель обращается в нуль. Метод ФП, таким образом, занижает значение давления, при котором происходит переход Д-М.

Значение энергетической щели в диэлектриках должно определяться не из решения уравнений Кона–Шэма, а с помощью несколько модифицированных уравнений. Соответствующее уравнение для волновых функций имеет вид

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + \sum_n V_n(\vec{r} - \vec{R}_n) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \Psi_{\vec{k}\lambda} + \int \sum(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon_{\vec{k}\lambda}) \Psi_{\vec{k}\lambda}(\vec{r}') d\vec{r}' = \varepsilon_{\vec{k}\lambda} \Psi_{\vec{k}\lambda}. \quad (4)$$

Единственное, но существенное отличие этого уравнения от кон-шэмовского заключается в четвертом слагаемом в его левой части. Вместо локального оператора обменно-корреляционного потенциала V_{xc} в уравнение для одночастичных возбуждений входит нелокальный и зависящий от энергии оператор собственно энергетической части $\sum(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$. Это приводит не только к появлению существенно различных значений электронных зон для этих двух уравнений, но и к пере-

нормировке массы электронов вблизи поверхности Ферми. Кроме того, у возбуждений возникает конечное время жизни, обусловленное наличием мнимой части у величины $\sum(\vec{k}, \omega)$. Здесь необходимо прежде всего отметить, что задача решения даже уравнения Кона–Шэма с локальным оператором $V_{xc}(\vec{r})$ является весьма нетривиальной для трехмерных кристаллов. Ясно, что сложности лишь возрастают при переходе к решению уравнения (4). Но это, пожалуй, не самая главная трудность в рассматриваемой проблеме. Основная трудность связана с вычислением собственно энергетической части $\sum(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$. Обычно при таких расчетах ограничиваются простейшим, так называемым GW-приближением [31], которое можно записать в виде

$$\sum(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int W(\vec{r}, \vec{r}', \omega) G(\vec{r}, \vec{r}', \omega - \omega') d\omega', \quad (5)$$

где $G(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ – одночастичная функция Грина, удовлетворяющая уравнению

$$\left[\omega - \frac{\nabla^2}{2m} + \sum_n (\vec{r} - \vec{R}_n) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \int \sum(\vec{r}, \vec{r}'', \omega) G(\vec{r}, \vec{r}'', \omega) d\vec{r}'' = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (6)$$

Величина $W(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ определяет межэлектронное взаимодействие и имеет вид экранированного кулоновского потенциала:

$$W(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = e^2 \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}''|} \varepsilon^{-1}(\vec{r}'', \vec{r}', \omega) d\vec{r}'' \quad (7)$$

Функция $\varepsilon^{-1}(\vec{r}'', \vec{r}', \omega)$ представляет собой обратную электронную диэлектрическую проницаемость кристалла и обычно определяется в рамках простейшего приближения хаотических фаз. Изложенный выше подход к расчету спектра электронных возбуждений был успешно использован для ряда полупроводников и диэлектриков [32]. Были предложены также некоторые упрощения подхода, позволяющие более эффективно проводить расчеты. Подробное обсуждение этой проблемы можно найти в обзоре [33].

GW-приближение применялось также к расчету энергетических щелей и давления металлизации молекулярного водорода [34]. Было показано, что давление металлизации возрастает почти в два раза по сравнению с полученным в методе ФП.

Возвращаясь ко второй из упомянутых выше трудностей, возникающих при вычислении давления металлизации молекулярного водорода, т. е. к необходимости точного расчета энергий кристаллических структур, мы лишь добавим кое-что к уже сказанному выше о неточности используемых методов. Это «кое-что» связано с возможной несогласованностью двух подходов.

Как уже отмечалось, давление металлизации должно вычисляться не в рамках метода ФП, а исходя из уравнений для одночастичной функции Грина. Было бы естественно в таком случае использовать метод функции Грина и для расчета относительных энергий. Однако подобные попытки для кристаллических систем до сих пор не предпринимались. Исключением является работа [35], в которой метод GW был применен для расчета энергий однородного электронного газа. Его обобщения на случай кристаллических систем пока не существует.

В заключение обсуждения проблемы расчета давления металлизации в молекулярной фазе коснемся роли, которую могут играть в ней фононы и электрон-фононное взаимодействие. До сих пор при расчетах давления металлизации влияние фононов если и принималось во внимание, то только благодаря учету вклада нулевых колебаний в полную энергию кристалла [36]. Хорошо

известно, однако, что учет электрон-фононного взаимодействия в рамках многочастичной теории [37] может приводить к изменению как ширины энергетической щели, так и ее зависимости от плотности и температуры [38]. До сих пор отсутствует сколько-нибудь разработанный способ учета этих эффектов в рамках метода ФП. В то же время, принимая во внимание сильную зависимость энергетической щели в молекулярном водороде от кристаллической структуры, не вызывает сомнений возможность достаточно сильного ее изменения за счет электрон-фононного взаимодействия.

Одним из свидетельств в пользу этого факта, возможно, служит сообщение [10] о наблюдении перехода Д-М в жидком водороде при давлениях ~ 140 ГПа и температурах ~ 2600 К. В этой работе измерения проводились с помощью сильных ударных волн, создаваемых разгоняемым до сверхзвуковых скоростей ударником из Al или Cu. Между двумя пластинами из Al, охлажденными до 20 К, помещался жидкий водород, окруженный наковальнями из Al_2O_3 . При столкновении ударника с пластиной из Al возникает сильная ударная волна, распространяющаяся по водороду и сжимающая его. Для уменьшения возникающей в водородной температуре используется сжатие за счет ударных волн, многократно отраженных от наковален из Al_2O_3 . В установке имеются также электроды, позволяющие измерить электросопротивление сжатого водорода. Детали установки подробно описаны в статье [10]. Параметры ударной адиабаты Гюгонио, измеренные для случая многократного отражения ударных волн, не сильно отличаются от измеренных ранее группой из Арзамаса-16 [1, 3]. Однако в обсуждаемой работе [10] не наблюдалось никакого скачкообразного фазового перехода первого рода. Удельная электропроводность водорода в этом эксперименте монотонно возрастает на 4 порядка в интервале давлений от 93 до 140 ГПа, а в области от 140 до 180 ГПа остается постоянной и приблизительно равной $2 \cdot 10^5$ См \cdot м $^{-1}$.

Экспериментальные данные по электропроводности в интервале давлений от 93 до 140 ГПа были описаны с помощью стандартного выражения для проводимости:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right).$$

Здесь значения проводимости G_0 и энергетической щели E_g рассматриваются как зависящие от плотности ρ и подгоняются по экспериментальным данным. Более того, в указанном интервале давлений достаточно хорошее описание удельной проводимости возникает при использовании линейной зависимости E_g от ρ :

$$E_g(\rho)[\text{эВ}] = 1,22 - 62,6(\rho - 0,30),$$

где ρ выражается в моль \cdot см $^{-3}$, а G_0 считается постоянной и равной $9 \cdot 10^3$ См \cdot м $^{-1}$.

Таким образом, по мнению авторов, происходит полный переход Д-М в жидком водороде ($E_g = 0$) при $p = 140$ ГПа и $T = 2600$ К. При больших давлениях электропроводность практически перестает зависеть от давления.

Как будет видно в дальнейшем, переход Д-М в условиях этого эксперимента может произойти и при $E_g > 0$ исключительно за счет температурных эффектов.

Отметим, что существуют серьезные разногласия в теоретической интерпретации самого процесса металлизации, происходящего, согласно экспериментальным данным, при $p = 140$ ГПа и $T_c = 3000$ К. Сами экспериментаторы, ссылаясь на теоретические исследования, проведенные методом молекулярной динамики [39], считают, что водород вблизи точки металлизации остается,

в основном, «молекулярным»: доля диссоциированных молекул составляет 10 % или менее. Имеется, однако, другая теоретическая работа [40], также использующая метод молекулярной динамики, авторы которой утверждают, что металлизация, наблюдавшаяся в [10], фактически происходит одновременно с постепенной диссоциацией молекул на атомы. Одна из возможных причин расхождения двух этих теоретических работ связана с различной методикой проведения расчетов. Авторы [40] использовали первопринципный метод Кара–Парринелло [41], а в работе [39] применялся полуфеноменологический подход, основанный на использовании метода сильной связи для описания электронной структуры системы. Следует отметить, что усредненные парные корреляционные функции протонов $g(\bar{R})$, вычисленные в обеих работах, не так сильно отличаются друг от друга. При низких температурах и давлениях, отвечающих началу металлизации, эти функции имеют два максимума. Один из них соответствует меньшему внутримолекулярному расстоянию, а другой – большему межмолекулярному. При повышении температуры эти максимумы сглаживаются. Это сглаживание происходит быстрее в расчетах [40], использующих метод Кара–Парринелло. Однако главный аргумент работы [40] в пользу невозможности описания структуры водорода вблизи области металлизации как «молекулярной» связан не с рассмотрением усредненной парной корреляционной функции $g(\bar{R})$, а с временными процессами. Было вычислено среднее время, которое пара протонов проводит на расстояниях, отвечающих внутримолекулярному максимуму $g(\bar{R})$. Это время жизни молекулы на пороге металлизации оказалось меньше, чем период внутримолекулярных колебаний. С точки зрения авторов [40], в этом случае нет никаких оснований говорить о существовании молекул. Просто в системе существуют короткоживущие кластеры из двух протонов, возможно также и наличие короткоживущих кластеров из большего числа протонов. Проблема эта, безусловно, требует более детального рассмотрения.

В работе [42] был также проведен подробный анализ экспериментальных данных группы из ВНИИЭФ [1], касающихся возможного наблюдения перехода Д-М. Используя УРС металлического водорода, вычисленное в [42], и УРС молекулярного водорода из [1], авторы работы [42] сделали вывод о наблюдении перехода Д-М при давлении порядка 300 ГПа. В последующей экспериментальной работе группы из ВНИИЭФ [3] были уточнены параметры УРС для молекулярной фазы и продемонстрирована возможность использования несколько измененного УРС, которая приводит к оценке давления перехода ≈ 400 ГПа.

На наш взгляд, именно эти параметры приводят к очень хорошему согласию с УРС, измеренным в экспериментах по статическому сжатию водорода в алмазных наковальнях до 120 ГПа [43].

1. Ионизационное равновесие

Итак, установлено, что при обжати молекулярного водорода при давлении порядка 150 ГПа в системе возникает скачок проводимости. Появление проводимости может быть связано с возможным в этих условиях переходом молекулярного водорода в металлическое состояние. Как показано в одной из многочисленных теоретических работ [44], посвященных расчету зонной структуры молекулярной фазы водорода, ширина запрещенной зоны является очень резкой функцией плотности и обращается в нуль при давлении (170 ± 20) ГПа, т. е. до начала в нем структурных изменений. Используя такую зависимость, может быть найдена диаграмма $T(\rho)$, отделяющая область, в которой молекулярный водород еще проявляет полупроводниковые свойства, от области, где он ведет себя уже в большей степени как металл. Появление проводимости связано с возникновением

конечной плотности свободных электронов, образующихся в процессе тепловой ионизации молекулярного водорода, и чем выше температура, тем меньше плотность водорода, при которой этот переход происходит. Появляющиеся при этом однократно заряженные молекулы водорода нарушают симметрию решетки и ведут себя по отношению к свободным электронам как заряженные примеси. Рассеяние на этих примесях является одним из механизмов, обуславливающих остаточное сопротивление молекулярного водорода в непосредственной близости от диаграммы $T(\rho)$ как в полупроводниковой, так и в металлической области. При больших плотностях, когда ширина запрещенной зоны обращается в нуль и возникает «абсолютная» металлизация молекулярного водорода, примесный механизм рассеяния должен смениться фоновым механизмом рассеяния, имеющим в этом случае сильную температурную зависимость.

Предполагается, что при обжати молекулярного водорода в системе устанавливается ионизационное равновесие и, как следствие, возникает конечная плотность свободных электронов Π_e , образующихся в процессе тепловой ионизации молекулярного водорода.

Пока плотность водорода ρ мала, а ширина запрещенной зоны E_g значительна, Π_e невелика и молекулярный водород ведет себя в значительной степени как диэлектрик. Однако по мере возрастания плотности ρ и уменьшения E_g плотность свободных электронов Π_e начинает резко увеличиваться, и молекулярный водород последовательно проходит сначала через полупроводниковую, а затем и металлическую фазы.

Равновесная концентрация свободных электронов Π_e и равная ей плотность однократно заряженных молекул водорода N_i удовлетворяет уравнению, аналогичному закону действующих масс для ионизации, ибо процесс однократной ионизации можно трактовать как химическую реакцию «диссоциации» молекулы водорода:

$$\frac{N_i N_e}{N_0} = \frac{Z_i Z_e}{Z_0}. \quad (8)$$

Статистические суммы нейтральной молекулы и однократно ионизованной отличаются только своей электронной частью, а статистическая сумма свободного электрона состоит из произведения поступательной суммы и статистического веса свободного электрона, равного двум в соответствии с двумя возможными ориентациями спина. Поэтому уравнение (8) может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{N_i \Pi_e}{N_0} = \frac{2U_i}{U_0} \left(\frac{2\pi M_e K T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{K T}} = K_i(T), \quad (9)$$

где U_0 , U_i – преобразованные электронные суммы нейтральной молекулы и однократно ионизованной.

Эта формула известна под названием формулы Саха. Для численных расчетов ее удобно переписать в виде уравнения, связывающего концентрации частиц:

$$L_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\Pi_i V}{N}. \quad (10)$$

Замечая, что в области первой ионизации, представляющей для нас основной интерес, $L_i = L_e = 1 - L_0$, из (9) получим формулу для степени ионизации L_e :

$$\frac{L_e^2}{1-L_e} = \frac{2U_i}{U_0} \frac{1}{\rho N} \left(\frac{2\pi M_e K T}{\hbar} \right)^{3/2} e^{\frac{E_g}{K T}}. \quad (11)$$

Из этой формулы видно, что степень ионизации, а следовательно, и плотность свободных электронов малы как при низких температурах, так и низких значениях плотности, когда ширина запрещенной зоны E_g еще достаточно велика. При этом система свободных электронов описывается

классической функцией распределения Больцмана $f_0 = e^{\frac{\mu-\varepsilon}{K T}}$ с отрицательным значением химического потенциала

$$\mu_1 = K T \ln \left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2} \right], \quad (12)$$

где $T_0 = \frac{1}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{M_e K} \Pi_e^{2/3} = 4,35 \cdot 10^{-11} \Pi_e^{2/3}$ [град.] – температура вырождения электронного газа.

Поэтому ту область значений температур и плотностей, где $T \geq T_0$ и $\mu_1 \leq 0$, можно назвать полупроводниковой областью, в которой свободные электроны обладают указанными свойствами. И напротив, при высоких температурах и плотностях, когда степень ионизации достаточно велика, свободные электроны начинают подчиняться квантовой статистике и описываться функцией

распределения Ферми – Дирака $f_0 = \frac{1}{\frac{\varepsilon-\mu}{\exp K T} + 1}$ с положительным химическим потенциалом

$$\mu_2 = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right] = K T_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right].$$

При этом температура вырождения T_0 становится $\geq T$, а молекулярный водород по свойствам возникающей таким образом электронной системы можно считать находящимся в металлической фазе. Переход этот происходит вдоль кривой $T(\rho)$, отделяющей таким образом полупроводниковую область от металлической.

2. Кинетическое уравнение

Носители заряда в металле или полупроводнике могут подвергаться воздействию внешних полей и градиентов температуры. Они также испытывают рассеяние на примесях, колебаниях решетки и т. д. Эти эффекты должны быть сбалансированы, т. е. свободные электроны ускоряются полем, но при рассеянии теряют избыточную энергию и импульс. В дальнейшем мы рассмотрим «обычные» кинетические свойства, наблюдаемые при наложении постоянных полей.

Общий метод решения этой задачи основан на кинетическом уравнении или уравнении Больцмана для электронов. При этом рассматривается функция $f_{\vec{K}}(\vec{r})$, представляющая собой локальную концентрацию носителей заряда в состоянии \vec{K} в окрестности точки \vec{r} . Она может меняться со временем благодаря трем основным процессам: 1 – диффузии электронов в \vec{r} -про-

странстве; 2 – диффузии в \vec{K} -пространстве под действием внешних полей, 3 – процессам рассеяния. Каждый из них может быть записан в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} \text{diff} &= -\vec{V}_{\vec{K}} \frac{\partial f_{\vec{K}}}{\partial \vec{r}} = -\vec{V}_{\vec{K}} \nabla f_{\vec{K}}, \\ \frac{\partial f}{\partial t} \text{fld} &= -\dot{\vec{K}} \frac{\partial f_{\vec{K}}}{\partial \vec{K}} = -\frac{e}{\hbar} \left\{ \vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{V}_{\vec{K}} \times \vec{H}] \right\} \frac{\partial f_{\vec{K}}}{\partial \vec{K}}, \\ \frac{\partial f}{\partial t} \text{scatt} &= \int \left\{ f_{\vec{K}'} (1 - f_{\vec{K}}) - f_{\vec{K}} (1 - f_{\vec{K}'}) \right\} Q(\vec{K}, \vec{K}') d\vec{K}'. \end{aligned} \quad (13)$$

Влияние процессов рассеяния оказывается наиболее сложным, поэтому ограничимся в дальнейшем в основном упругим рассеянием. Процесс рассеяния из состояния \vec{K} в состояние \vec{K}' приводит к уменьшению $f_{\vec{K}}$. Вероятность этого процесса зависит от величины $f_{\vec{K}}$ – числа носителей в состоянии \vec{K} и от разности $(1 - f_{\vec{K}'})$ – числа свободных мест в конечном состоянии. Имеется также обратный процесс, переход из \vec{K}' в \vec{K} , который ведет к увеличению функции $f_{\vec{K}}$; он пропорционален величине $f_{\vec{K}'} (1 - f_{\vec{K}})$. Для каждой пары значений \vec{K} и \vec{K}' существует собственная вероятность перехода $Q(\vec{K}, \vec{K}')$, равная скорости перехода в случае, когда состояние \vec{K} полностью заполнено, а состояние \vec{K}' вакантно. Согласно принципу микроскопической обратимости та же функция дает и скорость перехода из \vec{K}' в \vec{K} , поэтому под интегралом, описывающим $\frac{\partial f}{\partial t} \text{scatt} = \int \left\{ f_{\vec{K}'} (1 - f_{\vec{K}}) - f_{\vec{K}} (1 - f_{\vec{K}'}) \right\} Q(\vec{K}, \vec{K}') d\vec{K}'$, появляется общий множитель. Кинетическое уравнение выражает следующее: для любой точки \vec{r} и любого значения \vec{K} полная скорость изменения функции $f_{\vec{K}}(\vec{r})$ равна нулю. Отметим, что здесь рассматривается стационарное, но не обязательно равновесное состояние. Для последнего функция распределения обозначается через $f_{\vec{K}}^0$. Она осуществляется только в отсутствие полей и градиентов температуры. Допустим, однако, что рассматриваемое стационарное распределение не слишком сильно отличается от равновесного. Будем считать также, что в каждой точке можно корректно определить локальную температуру $T(\vec{r})$ и положим

$$g_{\vec{K}}(\vec{r}) = f_{\vec{K}}(\vec{r}) - f_{\vec{K}}^0 \{ T(\vec{r}) \}, \quad (14)$$

$$\text{где } f_{\vec{K}}^0 \{ T(\vec{r}) \} = \frac{1}{\exp \left\{ \frac{\varepsilon_{\vec{K}} - \xi(\vec{r})}{KT(\vec{r})} \right\} + 1}.$$

Подставляя это выражение в полное кинетическое уравнение и используя равенство (13), получим

$$-\left(\frac{\partial f_{\vec{K}}^0}{\partial \varepsilon_{\vec{K}}} \right) \vec{V}_{\vec{K}} \left\{ \frac{(\varepsilon(\vec{K}) - \xi) \nabla T}{T} + e \left(\vec{E} - \frac{1 \nabla \xi}{e} \right) \right\} = -\frac{\partial f_{\vec{K}}}{\partial t} \text{scatt} + \vec{V}_{\vec{K}} \frac{\partial g_{\vec{K}}}{\partial \vec{r}} + \frac{e}{\hbar c} [\vec{V}_{\vec{K}} \times \vec{H}] \frac{\partial g_{\vec{K}}}{\partial \vec{K}}. \quad (15)$$

Это общее линеаризованное уравнение Больцмана для функции распределения электронов, находящихся в электрическом и магнитном полях. В нем опущен член $\vec{E} \frac{\partial g_{\vec{K}}}{\partial \vec{K}}$ порядка E^2 , соответствующий отклонениям от закона Ома; отброшен также член $\vec{V}_{\vec{K}} [\vec{V}_{\vec{K}} \times \vec{H}]$, тождественно равный нулю. В левую часть уравнения магнитное поле явно не входит. Подставляя в это уравнение выражение для $\frac{\partial f_{\vec{K}}}{\partial t} \text{scatt}$, можно убедиться, что возникает линейное интегродифференциальное уравнение относительно добавки $g_{\vec{K}}(\vec{r})$ к функции распределения. Функция $g_{\vec{K}}(\vec{r})$ определяется интенсивностью электрического поля и градиентом температуры, входящими в неоднородный член в левой части уравнения (15). В нашем случае для вычисления проводимости необходимо решить это уравнение только при наличии постоянного электрического поля.

2.1. Электропроводность

Пусть на систему наложено только электрическое поле \vec{E} и в бесконечной среде поддерживается постоянная температура. В этом случае полное кинетическое уравнение (15) сводится к следующему виду:

$$\left(\frac{-\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \vec{V}_{\vec{K}} e \vec{E} = \frac{-\partial f_{\vec{K}}}{\partial t} \text{scatt} = \int (f_{\vec{K}} - f_{\vec{K}'}) Q(\vec{K}, \vec{K}') d\vec{K}' = \int (g_{\vec{K}} - g_{\vec{K}'}) Q(\vec{K}, \vec{K}') d\vec{K}'. \quad (16)$$

Это простое интегральное уравнение для неизвестной функции $g_{\vec{K}}$. Вместо того, чтобы решать его, можно сделать феноменологическое предположение, а именно

$$\frac{-\partial f_{\vec{K}}}{\partial t} \text{scatt} = \frac{g_{\vec{K}}}{\tau}. \quad (17)$$

Таким образом, вводится важный параметр – время релаксации τ . При выключении поля любое отклонение $g_{\vec{K}}$ от равновесного распределения будет затухать по закону $-\frac{\partial g_{\vec{K}}}{\partial t} = \frac{g_{\vec{K}}}{\tau}$ или

$$g_{\vec{K}}(t) = g_{\vec{K}}(0) e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Эта аппроксимация разумна, но должна быть обоснована. Подставляя определение (17) в уравнение (16), находим

$$g_{\vec{K}} = \left(\frac{-\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau \vec{V}_{\vec{K}} e \vec{E}. \quad (18)$$

Для нахождения электропроводности необходимо вычислить соответствующую плотность тока:

$$\vec{J} = \int e \vec{V}_{\vec{K}} f_{\vec{K}} d\vec{K} = \int e \vec{V}_{\vec{K}} g_{\vec{K}} d\vec{K} = \frac{1}{4\pi^3} \int e^2 \tau \vec{V}_{\vec{K}} (\vec{V}_{\vec{K}} \vec{E}) \left(\frac{-\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{dS d\varepsilon}{\hbar V_{\vec{K}}}. \quad (19)$$

Здесь принято во внимание, что $\int e \vec{V}_{\vec{K}} f_{\vec{K}}^0 d\vec{K} = 0$, а также использована формула

$N(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{dS}{|\vec{V}_{\vec{K}}|}$ для преобразования объемного интеграла в \vec{K} -пространстве в интеграл по изо-

энергетической поверхности и по энергии. Здесь $\vec{V}_{\vec{K}} = \frac{\nabla_{\vec{K}}\varepsilon(\vec{K})}{\hbar}$ – вектор размерности скорости, т. е. градиент энергии в \vec{K} -пространстве. В металле функция $\left(\frac{-\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)$ ведет себя как δ -функция от $(\varepsilon - \xi)$, поэтому остается только проинтегрировать по поверхности Ферми. Таким образом,

$$\vec{J} = \frac{1}{4\pi^3\hbar} e^2\tau \int \frac{\vec{V}_{\vec{K}}(\vec{V}_{\vec{K}}\vec{E})}{|\vec{V}_{\vec{K}}|} dS_F. \quad (20)$$

Сравнив это выражение с обычной макроскопической формулой $\vec{J} = \hat{G}\vec{E}$, где \hat{G} – тензор проводимости, получим

$$\hat{G} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2\tau}{\hbar} \int \frac{\vec{V}_{\vec{K}}\vec{V}_{\vec{K}}dS_F}{|\vec{V}_{\vec{K}}|}. \quad (21)$$

В кристаллах с кубической симметрией тензор электропроводности сводится к скаляру, умноженному на единичный тензор. Поэтому $\hat{G} = G\delta_{iK}$,

где
$$G = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2\tau}{3\hbar} \int V dS_F = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{3\hbar} \int \Lambda dS_F. \quad (22)$$

Здесь $\Lambda = \tau V$ – длина свободного пробега электронов на поверхности Ферми. Это основная формула для электропроводности. В таком виде вся температурная зависимость электропроводности заключена в зависимости $\tau(T)$. Эта же формула справедлива при $T = 0$, когда распределение Ферми имеет совершенно четкую границу. Заметим также, что неравновесная функция распределения может быть представлена в виде $f_{\vec{K}} = f_{\vec{K}}^0(\varepsilon_{\vec{K}} + e\tau\vec{V}_{\vec{K}}\vec{E})$, т. е. как будто к энергии электрона в состоянии \vec{K} добавилась величина $\delta\varepsilon_{\vec{K}} = e\tau\vec{V}_{\vec{K}}\vec{E}$.

Это в точности соответствует классической ситуации, которая имела бы место, если бы электрон со скоростью \vec{V} двигался в поле \vec{E} в течение времени τ . Добавочная энергия, приобретаемая в промежутках между столкновениями с примесями, дефектами, фононами и т. д., соответствует наличию дрейфовой скорости $\delta\vec{V}$ в направлении поля, а именно $\frac{\delta\varepsilon}{\delta\vec{V}}\delta\vec{V} = e\vec{V}\tau\vec{E}$ или

$$\delta\vec{V} = \frac{e\tau V\vec{E}}{mV} \text{ для классической частицы массой } m.$$

Если концентрация частиц есть n , то полная плотность тока $\vec{J} = ne\delta\vec{V} = \frac{ne^2\tau\vec{E}}{m}$. В этом слу-

чае $G = \frac{ne^2\tau}{m}$. Это не совсем верная формула для вычисления проводимости в системе, так как из-за принципа Паули поле не может ускорять электроны, находящиеся в состояниях в глубине сферы Ферми. Поэтому в проводимости принимают участие не все свободные электроны, а только те, что «размазаны» на интервале КТ вблизи поверхности Ферми. В этом смысле последняя формула для G дает завышенный результат, но для практических оценок она удобнее формулы (22),

которая непосредственно показывает, что электропроводность зависит только от свойств электронов на поверхности Ферми, а не от полной концентрации последних.

2.2. Вычисление времени релаксации

Наиболее общее решение интегрального уравнения (16) имеет вид

$$g_{\vec{k}} = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) e\vec{E}\vec{\Lambda}(\vec{k}), \quad (23)$$

где $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ – вектор, зависящий от положения точки \vec{k} на поверхности Ферми. Элементарное решение (18) получим, если взять $\vec{\Lambda}(\vec{k}) = \tau\vec{V}_{\vec{k}}$, откуда следует, что $\vec{\Lambda}$ представляет собой векторную длину свободного пробега электронов. В общем случае длина вектора $\vec{\Lambda}(\vec{k})$ может быть переменной и его направление может не совпадать с направлением скорости $\vec{V}_{\vec{k}}$ на поверхности Ферми. Иногда предполагают, что $\vec{\Lambda}(\vec{k}) = \hat{\tau}(\vec{k})\vec{V}_{\vec{k}}$, где $\hat{\tau}(\vec{k})$ – по определению анизотропное время релаксации, зависящее от положения на поверхности Ферми. Однако эта аппроксимация не всегда дает полное решение интегрального уравнения; кроме того, не существует прямого метода вычисления функции $\hat{\tau}(\vec{k})$. Элементарная формула (18) дает, вообще говоря, единственное простое решение кинетического уравнения. Подставим его в уравнение (16) и допустим, что рассеяние упругое, т. е.

$$Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k} \cong \delta(\varepsilon - \varepsilon') L(\vec{k}, \vec{k}') d\Omega'.$$

Здесь $d\Omega'$ – элемент телесного угла в направлении вектора \vec{k}' – волнового вектора электрона после столкновения (величина вектора \vec{k}' фиксирована теперь условием неизменности энергии при рассеянии). Опуская с обеих сторон δ -функции от энергии Ферми, получаем для точек на поверхности Ферми соотношение

$$\vec{V}_{\vec{k}}\vec{E} = \tau \int (\vec{V}_{\vec{k}} - \vec{V}_{\vec{k}'}) \vec{E} L(\vec{k}, \vec{k}') d\Omega'. \quad (24)$$

Это есть функциональное соотношение, которое накладывает некоторое условие на вид функции $L(\vec{k}, \vec{k}')$. Оно выполняется, когда поверхность Ферми есть сфера, значение $|\vec{V}_{\vec{k}}|$ постоянно и $L(\vec{k}, \vec{k}') = L(\theta)$. Последнее означает, что уравнение (24) можно удовлетворить, если вероятность рассеяния зависит только от угла между двумя волновыми векторами. Если вышеуказанные условия выполняются, то из (24) сразу следует $\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos \theta) L(\theta) d\Omega'$.

Как видно, время релаксации обратно пропорционально интегралу по всем направлениям от вероятности рассеяния, но взятой с весовым множителем $(1 - \cos \theta)$. Последний увеличивает относительный вклад процессов рассеяния на большие углы, т. е. существенным является факт рассеяния электрона, а то, насколько изменяется при этом компонента его скорости вдоль электрического поля. Вероятность рассеяния $L(\theta)$ можно выразить через дифференциальное эффек-

тивное сечение $G(\theta)$ рассеяния на примеси через концентрацию последней N_i и через скорость V_F . Для длины свободного пробега Λ в этом случае получаем выражение

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\tau V_F} = \int (1 - \cos \theta) 2\pi N_i G(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (25)$$

3. Расчет диаграммы $T(\rho)$

Проведен расчет границы, отделяющей полупроводниковую область, где $T \geq T_0$ и $\mu_1 \leq 0$, от металлической области, в которой $T \leq T_0$ и $\mu_2 \geq 0$. Здесь T – текущее значение температуры молекулярной фазы водорода, которая меняется (возрастает) в процессе сжатия водорода; T_0 – температура вырождения электронного газа, возникающего за счет тепловой ионизации водорода; μ – химический потенциал свободных электронов. Было просчитано 5 вариантов в диапазоне изменения температуры $50 \leq T \leq 3000$ К и параметра r_S , заключенного в интервале $1,52 \geq r_S \geq 1,4$. Результаты расчета представлены в таблице.

Зависимость температуры перехода от параметров r_S и E_g

№ варианта	Параметры, определяющие температуру перехода							
	r_S	E_g , эВ	T_0^1 , К	T_0^2 , К	T_{Π}^1 , К	T_{Π}^2 , К	μ_1	μ_2
1	1,52	1,5	2382	2678	2400	2500	-0,06	0,065
2	1,5	1,0	1306	1625	1400	1500	-0,0469	0,0419
3	1,46	0,4	422	496	460	480	-0,0160	0,0098
4	1,45	0,25	262	303	270	280	-0,0077	0,0078
5	1,4	0,1	42	124	90	100	-0,008	0,0497

Примечание: r_S – безразмерный параметр плотности; E_g – диэлектрическая щель; T_0 – температура вырождения; T_{Π} – температура перехода; μ – химический потенциал. Индекс «1» означает, что параметр относится к полупроводниковой области, где $\mu_1 \leq 0$, индекс «2» – к «металлической» области, где $\mu_2 \geq 0$.

Из таблицы видно, что для $r_S \geq 1,5$, чему соответствует плотность молекулярной фазы $\rho < 1$ г/см³, температура перехода «полупроводник – металл» достаточно высока (1400–1500 К), а с уменьшением плотности ρ или, соответственно, возрастанием r_S температура перехода резко повышается. Такое резкое увеличение T_{Π} связано в первую очередь с увеличением ширины запрещенной зоны в молекулярной фазе водорода. При $r_S \approx 1,46$, когда ширина запрещенной зоны $E_g \approx 0,4$ эВ оказывается типичной для полупроводниковых соединений, температура перехода T_{Π} находится в интервале от 400 до 500 К. В этом случае с дальнейшим увеличением плотности ρ следует ожидать появления интересных эффектов, связанных с переходом молекулярной фазы водорода в сверхпроводящее состояние.

4. Удельное сопротивление, обусловленное примесным механизмом рассеяния

При высоких давлениях по мере возрастания плотности молекулярной фазы водорода появляется возможность его металлизации еще до начала структурных изменений в нем. Как показано в одной из многочисленных теоретических работ, посвященных расчету зонной структуры молекулярной фазы водорода, ширина запрещенной зоны является очень резкой функцией плотности и обращается в нуль при давлении 170 ± 20 ГПа [44]. Используя такую зависимость, может быть найдена диаграмма $T(\rho)$, отделяющая область, в которой молекулярный водород еще проявляет полупроводниковые свойства, от области, где он ведет себя уже в большей степени как металл. Появление проводимости связано с возникновением конечной плотности свободных электронов, образующихся в процессе тепловой ионизации молекулярного водорода, и чем выше температура, тем меньше плотность водорода, при которой этот переход происходит. Появляющиеся при этом однократно заряженные молекулы водорода нарушают симметрию решетки и ведут себя по отношению к свободным электронам как заряженные примеси. Рассеяние на этих примесях является одним из механизмов, обуславливающих остаточное сопротивление молекулярного водорода в непосредственной близости от диаграммы $T(\rho)$ как в полупроводниковой, так и в металлической областях. Как показано в [45], потенциал заряженной примеси при наличии свободных электронов экранируется и принимает вид

$$U(r) = \frac{Ze^2}{r} e^{-\lambda r},$$

где λ определяется как $\lambda^2 = \frac{4m_e e^2 n_e^{1/3}}{\hbar^2}$ для металлов и $\lambda^2 = \frac{4\pi e^2 n_e}{kT}$ для полупроводников; n_e – плотность свободных электронов. С помощью элементарной нестационарной теории возмущений легко вычислить в борновском приближении соответствующее сечение рассеяния:

$$G(\theta) = \left(\frac{2m_e Z e^2}{\hbar^2} \right) \frac{1}{(K^2 + \lambda^2)^2},$$

где $K = 2K_e \sin \theta/2$.

4.1. Полупроводниковая область

Вычисление удельного сопротивления или проводимости, обусловленной примесным механизмом рассеяния, начнем с полупроводниковой области. В этом случае время релаксации свободных электронов $\tau(\varepsilon)$ является функцией их энергии, а проводимость G может быть получена из общего соотношения $G = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \frac{\tau V^2}{3} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{dS d\varepsilon}{\hbar V}$, в котором, однако, f_0 представляет собой функцию распределения Максвелла – Больцмана. Для этой функции выполняется тождество $-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \frac{f_0}{kT} \left(f_0 = e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right)$, откуда получается выражение для электропроводности:

$$G = \frac{e^2}{3kT} \int \tau V^2 f_0(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Здесь $D(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{kd\Omega}{hV} = \frac{\sqrt{2\varepsilon m_e^{3/2}}}{\pi^2 \hbar^3}$ – плотность состояний на единичный интервал энергии.

Для зависимости $\tau(\varepsilon)$ имеем следующее выражение:

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} = 2\pi N_i V \int_0^\pi (1 - \cos \theta) G(\theta) \sin \theta d\theta = 2\pi N_i V \left(\frac{2m_e Z e^2}{\hbar^2} \right)^2 \int_0^\pi \frac{(1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta}{(K^2 + \lambda^2)^2},$$

где $K = 2K_e \sin \theta/2 = \frac{2m_e V}{\hbar} \sin \theta/2$, $\lambda^2 = \frac{4\pi e^2 n_e}{kT}$.

Подстановкой $Z = \sin \theta/2$ интеграл приводится к удобному виду и легко берется. Окончательное выражение для $\frac{1}{\tau(\varepsilon)}$ принимает следующий вид:

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} = 2\pi N_i V \left(\frac{2Ze^2}{m_e V^2} \right)^2 \left\{ \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{a} + 1 \right) - \frac{1}{2(1+a)} \right\},$$

где параметр $a = \frac{\lambda^2 \hbar^2}{12m_e kT} = \frac{\pi e^2 \hbar^2 n_e}{3m_e (kT)^2}$, $N_i = n_e$.

Таким образом, в полупроводниковой области, где время релаксации $\tau = A|V|^S$, электропроводность G может быть вычислена в конечном виде [46]:

$$G = \frac{e^2}{3kT} \int_0^\infty A \left(\frac{2\varepsilon}{m_e} \right)^{S/2} e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \frac{(2\varepsilon m_e)^{3/2}}{m_e \pi^2 \hbar^3} d\varepsilon.$$

В данном случае для зависимости $\tau(V)$ имеем:

$$\tau(V) = \frac{1}{2\pi N_i V \left(\frac{2Ze^2}{m_e V^2} \right)^2 \left\{ \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{1}{a} \right) - \frac{1}{2(1+a)} \right\}} = AV^3,$$

где $A = \frac{1}{2\pi N_i \left(\frac{2Ze^2}{m_e} \right)^2 \left\{ \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{1}{a} \right) - \frac{1}{2(1+a)} \right\}}$, $S = 3$.

Если положить $\varepsilon/kT = x$, то проводимость можно выразить через Γ -функцию:

$$G = \frac{e^2}{m_e} A \left(\frac{2kT}{m_e} \right)^{S/2} \frac{(2kT m_e)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} e^{\mu/kT} \int_0^\infty x^{S/2} x^{3/2} e^{-x} dx = \frac{e^2}{m_e} A \left(\frac{2kT}{m_e} \right)^{3/2} \frac{(2kT m_e)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} e^{\mu/kT} \Gamma \left(\frac{S+5}{2} \right).$$

Нормировочный множитель $e^{\mu/kT}$ может быть выражен через плотность свободных электронов n_e :

$$n_e = \int_0^{\infty} f_0(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = e^{\mu/kT} \frac{kT \sqrt{2kT m_e}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int e^{-x} \sqrt{x} dx = \frac{(kT m_e)^{3/2} e^{\mu/kT}}{\pi^{3/2} \hbar^3},$$

отсюда $e^{\mu/kT} = \frac{n_e \pi^{3/2} \hbar^3}{(kT m_e)^{3/2}}$.

Выражение для G принимает окончательный вид:

$$G = \frac{n_e \pi^{3/2} \hbar^3}{(kT m_e)^{3/2}} \frac{e^2}{m_e} A \frac{(kT m_e)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{2kT}{m_e} \right)^{3/2} \Gamma(4) = \frac{6e^2 n_e}{\sqrt{\pi m_e}} A \left(\frac{2kT}{m_e} \right)^{3/2}.$$

Видно, что численное значение проводимости в полупроводниковой области существенно определяется плотностью свободных электронов n_e , а также множителем $A \left(\frac{2kT}{m_e} \right)^{3/2}$, непосредственно связанным с временем релаксации, обусловленным процессом рассеяния электронов на заряженной примеси, роль которой в данном случае играют однократно ионизованные молекулы водорода.

4.2. Проводимость в металлической области

Для вычисления электропроводности молекулярного водорода в металлической области, содержащей заряженные примеси (их появление неизбежно при тепловой ионизации), фактически имеются все необходимые формулы. Поскольку в данном случае электронный газ сильно вырожден и удельное сопротивление обусловлено только рассеянием электронов вблизи поверхности Ферми, то усреднение по энергии фактически отсутствует и электропроводность в основном определяется временем релаксации или длиной свободного пробега Λ_e . Выражение для времени релаксации τ сейчас имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= V_F \int (1 - \cos \theta) 2\pi N_i G(\theta) \sin \theta d\theta = V_F 2\pi N_i \int (1 - \cos \theta) \sin \theta \left(\frac{2m_e Z e^2}{\hbar^2} \right) \frac{d\theta}{\left\{ (2K_F \sin \theta/2)^2 + \lambda^2 \right\}^2} = \\ &= V_F 2\pi N_i \left(\frac{2m_e Z e^2}{\hbar^2} \right)^2 \int_0^{\pi} \frac{2 \sin^2 \theta/2}{(4K_F^2)^2} \frac{2 \sin \theta/2 \cos \theta/2 d\theta}{\left\{ \sin^2 \theta/2 + \lambda^2/4G_F^2 \right\}^2}. \end{aligned}$$

Подстановкой $Z = \sin \theta/2$ интеграл снова приводится к удобному виду и легко берется. Выражение для $\frac{1}{\tau}$ принимает окончательный вид:

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi N_i \left(\frac{2\varepsilon_F}{m_e} \right)^{1/2} \left(\frac{Z e^2}{\varepsilon_F} \right)^2 \left\{ \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{a} + 1 \right) - \frac{1}{2(1+a)} \right\}.$$

Здесь параметры $a = \frac{\lambda^2 \hbar^2}{8m_e \varepsilon_F}$, $\lambda^2 = \frac{4m_e e^2 n_e^{1/3}}{\hbar^2}$, $\varepsilon_F = \mu_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2 n_e^{2/3}}{2m_e}$ существенно отличаются от аналогичных параметров в полупроводниковой области. После вычисления времени релаксации τ проводимость G в металлической области может быть записана как

$$G = \frac{n_e e^2}{m_e} \frac{1}{2\pi N_i \left(\frac{2\varepsilon_F}{m_e}\right)^{1/2} \left(\frac{Ze^2}{\varepsilon_F}\right) \left\{ \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1}{a} + 1\right) - \frac{1}{2(1+a)} \right\}}$$

Заключение

Для вычисления по полученным выше формулам электропроводности в «полупроводниковой» и «металлической» областях отдельно вычислялись: плотность свободных электронов в зависимости от температуры и ширины запрещенной зоны E_g ; параметр α , характеризующий степень экранировки потенциала однократно ионизованной молекулы водорода; параметр L – логарифмический множитель в формулах для электропроводности, характеризующий влияние экранировки потенциала непосредственно на проводимость в двух областях, а также численное значение для времени релаксации τ в зависимости от текущего значения температуры. На рис. 1 представлены зависимости $G(T)$ в «полупроводниковой» и «металлической» областях для трех значений параметров r_s и E_g .

Несмотря на то, что время релаксации τ в «полупроводниковой» области с ростом температуры в нашем рассмотрении резко убывает $\left(\tau \sim \frac{1}{n_e}\right)$ и n_e в числителе для G соответственно сокращается, проводимость с ростом температуры продолжает достаточно быстро увеличиваться в основном за счет температурного фактора в $\tau \sim \left(\frac{2kT}{m_e}\right)^{3/2}$, а в большей степени за счет логарифмического фактора L в знаменателе τ , характеризующего степень влияния на τ экранировки рассеивающего потенциала заряженной примеси, также зависящего от n_e и, следовательно, от температуры T . Соответствующие зависимости $L(T)$ представлены на рис. 2 для тех же значений параметров r_s и E_g , что и на рис. 1.

Хотя проводимость G в двух областях вычисляется по совершенно различным формулам, переход с одной зависимости на другую, отмеченный на рис. 1 «звездочкой» происходит достаточно гладко без каких-либо существенных разрывов. Влияние экранировки в «металлической» области на время релаксации становится несущественным и проводимость продолжает увеличиваться с ростом температуры в основном за счет плотности свободных электронов n_e , которая теперь не сокращается с аналогичной величиной в знаменателе τ . Из рис. 1 видно, что для $r_s = 1,52$ и $E_g = 1,5$ эВ рост проводимости в «металлической» области резко замедляется. Это обусловлено насыщением в наработке плотности свободных электронов n_e . При температуре $T = 3000$ К и плотности $r_s = 1,4$ значение проводимости G достигает 10^5 См·м⁻¹, что совпадает с экспериментальными данными работы [47].

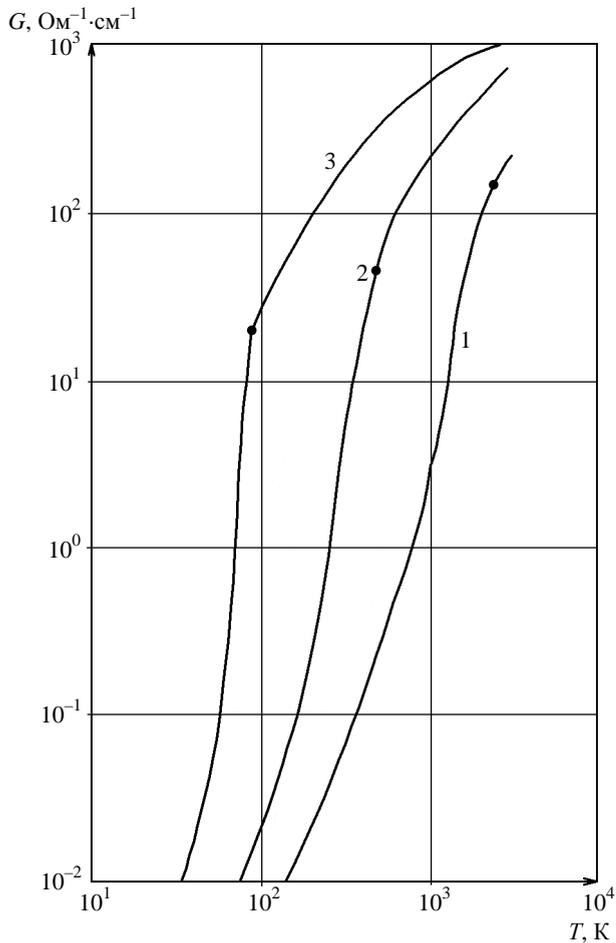


Рис. 1. Зависимости электропроводности от температуры в «полупроводниковой» и «металлической» областях для трех значений параметров r_S и E_g : 1 – $r_S = 1,52$,

$$E_g = 1,5 \text{ эВ}; 2 - r_S = 1,46, E_g = 0,4 \text{ эВ};$$

$$3 - r_S = 1,4, E_g = 0,1 \text{ эВ}$$

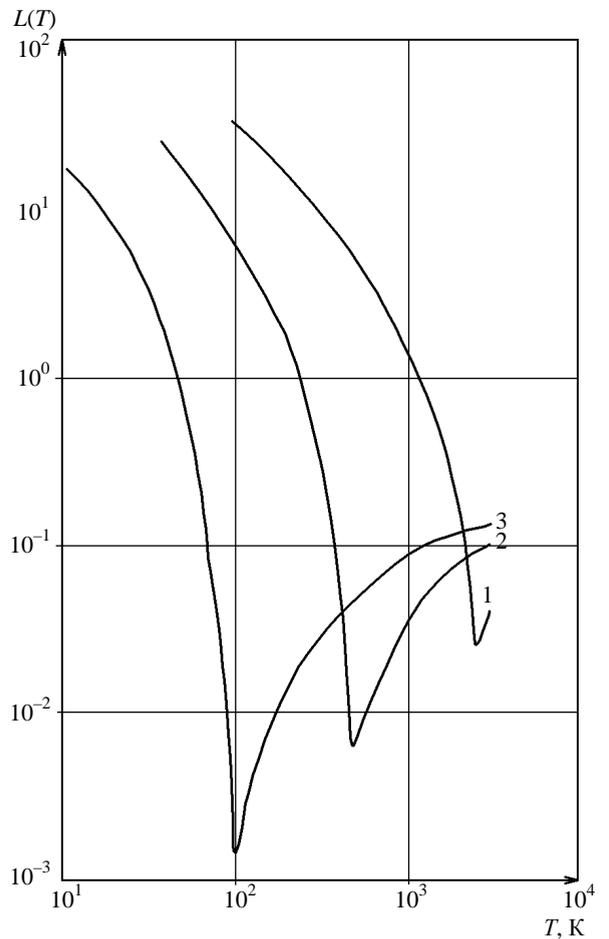


Рис. 2. Зависимость логарифмического фактора $L(T)$ от температуры для трех значений параметров r_S и E_g (см. подпись к рис. 1)

Анализ полученных зависимостей и сравнение их с экспериментальными данными подтвердили разумность проведенных расчетов и позволили сделать вывод, что переход Д-М может произойти и при $E_g > 0$ исключительно за счет температурных эффектов. Кроме того, вывод о переходе Д-М в молекулярной фазе дает больше оснований для исследования последующего перехода водорода в сверхпроводящее состояние уже в атомарной кристаллической фазе, возникающей при давлениях порядка 4 Мбар, а исследование явления сверхпроводимости в водороде позволит успешно решать аналогичные проблемы, существующие в недавно открытых высокотемпературных сверхпроводниках нового поколения.

В заключение выражаем глубокую благодарность В. Ф. Колесову за постоянный интерес и внимание к работе, а также за полезные замечания и обсуждение результатов.

Работа начиналась под общим научным руководством нобелевского лауреата по физике В. Л. Гинзбурга при поддержке Международного научно-технического центра (проект № 207) и частично РФФИ (грант 99-02-16366).

Список литературы

1. Григорьев Ф. В., Кормер С. Б., Михайлова О. Л. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 16. С. 286; ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 743.
2. Hawke P. S., Burgess T. J., Duerre D. E. et al. // Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 41. P. 994.
3. Григорьев Ф. В., Кормер С. Б., Михайлова О. Л. и др. // ЖЭТФ. 1978. Т. 15. С. 1683.
4. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Тимофеев Ю. А. // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 21. С. 190.
5. Kawai N., Togaya M., Mishima O. // Proc. Japan. Acad. Sci. 1975. Vol. 51. P. 630.
6. Яковлев Е. Н., Степанов Г. Н., Тимофеев Ю. А., Виноградов Б. В. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 369.
7. Struzhkin V. V., Hemley R. J., Mao H. et al. // Nature. 1997. Vol. 380. P. 382.
8. Kometani S. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1997. Vol. 66. P. 2564.
9. Сахаров А. Д. // УФН. 1966. Т. 88. С. 725.
10. Nellis W. J., Weir S. T., Mitchell A. C. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 1860; Phys. Rev. 1999. Vol. B59. P. 3434.
11. Wigner E., Huntington H. B. // J. Chem. Phys. 1935. Vol. 3. P. 764.
12. Абрикосов А. А. // Астрономический журнал. 1954. Т. 31. С. 112.
13. Ross M. J. // Chem. Phys. 1974. Vol. 60. P. 3634.
14. Бровман Е. Г., Каган Ю., Холас А. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. С. 1492.
15. Friedi C., Ashcroft N. W. // Phys. Rev. 1977. Vol. B16. P. 662.
16. Ramaker D. E., Kumar L., Harris F. E. // Phys. Rev. Lett. 1975. Vol. 34. P. 812.
17. Balchan A. S., Drickamer H. G. // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 34. P. 1948.
18. Nagaо K., Takezana T., Nagara H. // Phys. Rev. 1999. Vol. B59. P. 13741.
19. Nagara H., Nakamura T. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 2468.
20. Surh M. P., Barbee T. W., Mailhot C. // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 70. P. 4090.
21. Mazin I. I., Cohen R. E. // Phys. Rev. 1995. Vol. B52. P. R8597.
22. Herzfeld K. F. // Phys. Rev. 1927. Vol. 29. P. 701.
23. Edwards B., Ashcroft N. W. // Nature. 1997. Vol. 388 P. 652.
24. Hanfland M., Hemley R. J., Mao H. K. // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 70. P. 3760.

25. Kaxiras E., Broughton J. B., Hemley R. J. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. P. 1138.
26. Edwards B., Ashcraft N. W., Lenosky T. // Europhys. Lett. 1996. Vol. 34. P. 519.
27. Perdew J. P., Levy M. // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 51. P. 1884.
28. Sham L. J., Schluter M. // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 51. P. 1888.
29. Jones R. O., Gunnarson J. // Rev. Mod. Phys. 1989. Vol. 61. P. 689.
30. Maksimov E. G. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. Vol. 1. P. 2493.
31. Hedin L. // Phys. Rev. A. 1965. Vol. 139. P. 796.
32. Godhy R. W., Schluter M., Sham L. J. // Phys. Rev. 1988. Vol. B37. P. 10159.
33. Максимов Е. Г., Шилов Ю. И. // УФН. 1999. Т. 169. С. 1223.
34. Chacham H., Zhu X., Louie S. G. // Phys. Rev. 1992. Vol. B46. P. 6638.
35. Holm B. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 83. P. 788.
36. Surh M. P., Barbu T. W., Mailhot C. // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 70. P. 4090.
37. Allen P. B., Heine V. J. // Phys. C. 1976. Vol. 9. P. 2305.
38. Allen P. B., Cardona M. // Phys. Rev. 1981. Vol. B23. P. 1495.
39. Lenosky T. J., Pfaffenzeller J., Holh D. et al. // Phys. Rev. 1998. Vol. B55. P. R11907.
40. Pfaffenzeller O., Hohl D. J. // Phys.: Condens. Matter. 1997. Vol. 9. P. 11023.
41. Car R., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55. P. 2471.
42. Каган Ю., Пушкарев В. В., Холас А. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 967.
43. Мао Н. К., Hemley R. J. // Rev. Mod. Phys. 1994. Vol. 66. P. 671.
44. Min B. I., Jansen H. J. F., Freeman A. J. // Phys. Rev. 1986. Vol. B33. P. 6383.
45. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. – М.: Мир, 1967.
46. Куба Р. Статическая механика. – М.: Мир, 1967.
47. Nellis W. J. // Philosophical Magazine B. 1999. Vol. 79, N 4.

Study of Hydrogen Molecular Phase Metallization Process and Calculation of Conductance at High Pressure Values

E. G. Maksimov, V. T. Punin, N. R. Ivanov, Yu. I. Shilov

The article contains the review of most significant experimental and theoretical researches of hydrogen molecular phase at high pressure completed within a time period from 1970 till today and dedicated to consideration and detection of metal-insulator (M-I) junction. There are considered the peculiarities of the problem of hydrogen molecular phase transition to metal state and a model is advanced that makes it possible to calculate hydrogen conduction in a wide range of temperature and pressure.