

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Водород при высоких давлениях

Е.Г. Максимов, Ю.И. Шилов

Выполнен обзор экспериментальных и теоретических исследований твердого водорода при высоких давлениях. Наиболее подробно рассмотрены следующие проблемы. Во-первых, уравнение состояния водорода и свойства его молекулярной фазы. Как следует из экспериментальных и теоретических исследований, уже в молекулярной фазе водорода проявляется много особенностей, например, возможно образование большого количества сильно анизотропных кристаллических структур, мало отличающихся по энергии. Во-вторых, рассмотрен переход диэлектрик – металл. Ранее этот переход всегда связывали с атомизацией, т.е. диссоциацией молекул водорода, но новые теоретические исследования показали, что такой переход может происходить и в молекулярной фазе. В-третьих, уделяется значительное внимание металлической фазе, в том числе, существованию метастабильной фазы при нормальном давлении, а также возможности высоких значений критической температуры сверхпроводящего перехода в металлическом водороде.

PACS numbers: 64.30. + t, 71.20.–b, 71.30. + h, 74.25.–q

Содержание

1. Введение (1223).
 2. Свойства молекулярного водорода при больших сжатиях (1224).
 3. Переход диэлектрик – металл (1231).
 4. Свойства металлической фазы. Сверхпроводимость (1237).
 5. Заключение (1240).
- Список литературы (1241).

1. Введение

Теоретическое изучение свойств кристаллического водорода как функции давления продолжается уже более полувека, начиная с классической работы Вигнера и Хантингтона [1]. В этой работе было впервые предсказано, что водород, кристаллизующийся при низких давлениях в молекулярной диэлектрической фазе, при высоких давлениях будет переходить в атомарное металлическое состояние. Предсказанное в этой работе давление перехода оказалось достаточно низким, $p_c = 25$ ГПа. Одним из побудительных мотивов теоретических исследований кристаллического водорода была видимая про-

стота этой системы. Действительно, атом водорода — это простейшая и к тому же точно решаемая квантовая система. Молекула водорода, тоже простейшая из возможных молекул, содержит всего два электрона и поэтому может служить хорошим объектом для исследования с помощью различных приближенных методов квантовомеханических расчетов. Вскоре, однако, выяснилось, что эта простота в действительности только кажущаяся. Так, последующие расчеты p_c [2–4] привели к разбросу его значений в интервале от 25 до 1500 ГПа, т.е. от 250 кбар до 15 Мбар (1 бар = 10^5 Па, 1 атм = $1,01325 \times 10^5$ Па).

Как стало ясно из проведенных в конце 80-х – начале 90-х гг. экспериментальных и теоретических исследований (см., например, обзор [5]), кристаллический водород при высоких давлениях даже в молекулярной фазе проявляет целый ряд весьма необычных для молекулярных кристаллов свойств. При этом его поведение с большим трудом поддается однозначному теоретическому объяснению.

Еще одним из важных мотивов изучения кристаллического водорода были появившиеся в 70-е годы предсказания о возможности существования очень интересных и даже экзотических свойств металлической фазы водорода [6–8]. Так, в [6] было высказано предположение, что в металлической фазе водорода должна существовать высокотемпературная сверхпроводимость с критической температурой $T_c \sim 200$ К. Столь высокое значение T_c обусловлено, в основном, высокой дебаевской температурой водорода из-за его малой атомной массы ($\Theta_D \sim M^{-1/2}$). Были высказаны предположения о реализации в металлической фазе еще более экзотических возможностей. Например, в [7] обсуждалось существование жидкой фазы металлического водорода при достаточно низких температурах за счет квантовых нулевых

Е.Г. Максимов. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
117924 Москва, Ленинский просп. 53, Российская Федерация
Тел. (095) 135-75-11. Факс (095) 135-85-33
E-mail: maksimov@lpi.ac.ru

Ю.И. Шилов. Российский федеральный ядерный центр —
Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики
607190 Саров, Нижегородская обл., просп. Мира 37,
Российская Федерация
Тел. (831-30) 569-74. Факс (831-30) 545-65
E-mail: otd4@expd.vniief.ru

Статья поступила 14 сентября 1999 г.

колебаний по аналогии с жидким гелием. В этой ситуации при наличии двухкомпонентной ферми-жидкости (протонов и электронов для водорода) или смеси ферми- и бозе-жидкостей (для дейтерия) возможна, соответственно, либо сверхпроводимость обеих ферми-жидкостей (для H), либо сверхпроводимость электронов и сверхтекучесть бозе-жидкости (для D). Следует отметить, что именно благодаря возможности проявления в сильно сжатом водороде всех этих интересных явлений данная проблема была занесена В.Л. Гинзбургом в его хорошо известный список наиболее важных задач в физике твердого тела (проблема водорода сохраняется в этом списке и по сей день) [9].

Одна из наиболее интересных и нетривиальных идей о свойствах металлической фазы водорода была высказана в работах Ю. Кагана и его группы [8]. Проведенные ими расчеты в рамках теории возмущений по электрон-протонному потенциалу продемонстрировали возможность существования метастабильной металлической фазы водорода при нулевом давлении. Сама по себе возможность существования метастабильных фаз заведомо не противоречит никаким общим законам природы. Важно при этом, что времена существования таких фаз должны быть достаточно велики, чтобы можно было измерить их свойства и, возможно, даже найти какие-либо применения таких фаз. По крайней мере, всем хорошо известен один из примеров — существование при нулевом давлении метастабильной фазы углерода. Этой фазой является алмаз. Стабильной же фазой углерода при $p = 0$ является графит. Также хорошо известно, что времени жизни метастабильного алмаза с избытком достаточно как для исследования его свойств, так и для практического применения.

Вопрос о возможности существования метастабильной при $p = 0$ фазы металлического водорода вызвал в свое время оживленную дискуссию [10, 11]. Были высказаны соображения, ставящие под сомнение такую возможность, но проблема эта фактически не решена и до сих пор. Начиная с 70-х гг., и особенно в последнее время, был выполнен целый ряд экспериментальных исследований водорода при высоких давлениях (см. обзор [5] и ссылки в нем). Эти измерения были проведены как для статического сжатия с использованием, в основном, алмазных наковален, так и для динамического сжатия с помощью различного рода взрывных методов. Даже при статическом сжатии в алмазных наковальнях было достигнуто давление порядка 300 ГПа [12], при котором происходит 12-кратное сжатие кристаллического водорода. Большинство теоретических оценок указывало на то, что водород при этих давлениях должен уже металлизироваться. Однако экспериментально переход диэлектрик–металл в достигнутом интервале давлений, скорее всего, не наблюдался. Были опубликованы работы [13, 14], в которых сообщалось о наблюдении металлизации водорода при сжатии с помощью взрывных методик. Но здесь наиболее важной и не до конца выясненной проблемой является величина возникающих в эксперименте температур. А с этим связан и вопрос о том, не вызван ли наблюдаемый переход диэлектрик–металл непосредственным влиянием высоких температур, возникающих в системе при взрывном эксперименте.

Изложению и обсуждению большинства затронутых выше проблем и посвящен настоящий обзор.

2. Свойства молекулярного водорода при больших сжатиях

Молекулярный кристаллический водород имеет целый ряд специфических особенностей, отличающих его от других молекулярных кристаллов. Возможно, основным отличием является то, что при малых давлениях вращение молекул не подавляется даже в кристаллическом состоянии. Из-за связи ядерных спинов и вращательных состояний молекул с данным угловым моментом J существуют две модификации молекул водорода — пара- и ортоводород, обладающие соответственно четными и нечетными значениями J . При температуре $T = 0$ отношение концентрации $c_{\text{ortho}} : c_{\text{para}} = 0$. Из-за малой разницы энергий орто- и парасостояний ($\Delta E \approx 170,5$ К) при увеличении температуры до комнатной отношение их концентраций возрастает до величины 3:1. Ортоводород обладает электрическим квадрупольным моментом, и это может приводить к ряду существенных эффектов в кристалле при низких давлениях. В частности, в чистом ортоводороде возникает квадрупольное упорядочение при $T \approx 3\text{--}4$ К. Подробное описание свойств молекулярного водорода при низких давлениях содержится в обзоре [15], и мы в дальнейшем не будем касаться этого вопроса.

Теоретические и экспериментальные исследования уравнения состояния (УС), т.е. связи между давлением и объемом $p = p(V)$, молекулярного водорода имеют уже давнюю историю. Одним из важных побудительных мотивов для этих работ является то обстоятельство, что Солнце и тяжелые планеты — Юпитер и Сатурн более чем на 90 % состоят из водорода. Значительная часть этих исследований была выполнена именно с астрофизическими целями [16]. Обзор ранних работ по УС имеется в статье [17]. В последнее время был достигнут существенный прогресс в области экспериментальных исследований благодаря использованию техники алмазных наковален. В работе [18] уравнение состояния дейтерия было измерено до 32 ГПа методом нейтронной дифракции. Использование дейтерия в этой работе объясняется тем, что по сравнению с водородом он имеет втрое большее сечение когерентного рассеяния нейтронов. Была также определена кристаллическая структура дейтерия. Во всем измеренном диапазоне давлений наблюдалась ГПУ (hcr) структура с уменьшением отношения c/a от 1,634 при $p = 0$ до 1,62 при $p \approx 32$ ГПа. В работе отмечается, что погрешность в определении давления не превышает величины $\pm(0,07\text{--}0,1)$ ГПа.

В работах группы из Института Карнеги в Вашингтоне экспериментальное изучение УС водорода было продолжено сначала до давлений 42 ГПа [19], а потом и до 120 ГПа [20]. В этих работах исследовалась рентгеновская дифракция на кристаллическом водороде, сжимаемом в алмазных наковальнях. В процессе работы авторам пришлось преодолеть большие сложности, обусловленные малой эффективностью рассеяния рентгеновского излучения на водороде, а также существенным уменьшением объема алмазных камер, необходимого для достижения высоких давлений. В качестве рентгеновского источника использовалось интенсивное синхротронное излучение. Была также создана оригинальная экспериментальная техника измерений, основанная на комбинации стандартных методов

рассеяния рентгеновского излучения на монокристаллах с энергетически зависящей дифракцией [21]. Точность измерения давления оценивается авторами как $\Delta p = \pm 0,3$ ГПа и объема — как $\pm 2 \times 10^{-3}$ см³ моль⁻¹.

На рисунке 1 сплошной линией воспроизведено уравнение состояния водорода, полученное группой из Института Карнеги. Для описания своих экспериментальных данных до 120 ГПа авторы использовали уравнение Винé [22]. Основное, что нам хотелось бы отметить на этом графике, — это удивительно хорошее совпадение с новыми данными результатов для УС молекулярного водорода, полученных более 20 лет назад в экспериментах по ударному обжатию группой Кормера [13, 23] из Всероссийского научно-исследовательского института экспериментальной физики (ВНИИЭФ, в то время Арзамас-16). Результаты группы из ВНИИЭФ в диапазоне от $p \approx 40$ ГПа и до 400 ГПа с хорошей точностью ложатся на кривую, представляющую уравнение Винé и данные группы из Института Карнеги до 120 ГПа. Дополнительная точка при 400 ГПа в данных группы из ВНИИЭФ [23], так же, впрочем, как и вся кривая УС, получена с помощью проведенных в этой работе расчетов и указывает на существование при $p \approx 400$ ГПа фазового перехода с увеличением плотности на $\approx 8\%$.

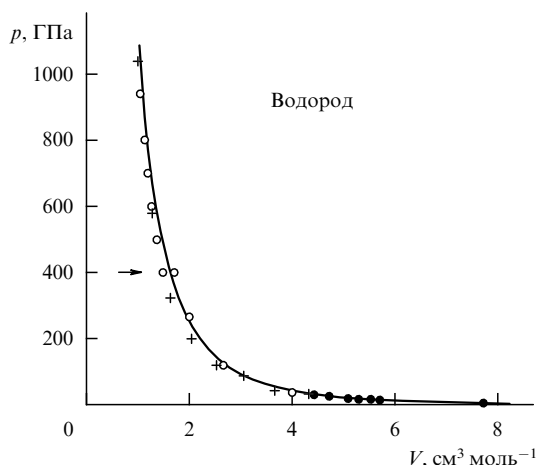


Рис. 1. Уравнение состояния твердого водорода: нейтронная дифракция при статических сжатиях [18] (●); ударное сжатие [13, 23] (○); аппроксимация с помощью уравнения Винé статических рентгеновских данных [5] (сплошная линия); первопринципные расчеты [26] (+). Стрелкой указан предполагаемый фазовый переход с 8 %-ным увеличением плотности, полученный в [13, 23] путем обработки данных по ударному сжатию.

В физике высоких давлений для описания УС достаточно часто используются уравнение Бёрча [24] и уравнение Мурнагана [25]. Уравнение Бёрча было получено в рамках теории упругих деформаций с учетом второго порядка по таким деформациям. Оно имеет следующий вид:

$$p(X) = 1,5K_0(X^{-7/3} - X^{-5/3})[1 - \xi(X^{-2/3} - 1)]. \quad (1)$$

Здесь $X = V/V_0$, V_0 — равновесный объем при $p = 0$, K_0 — модуль всестороннего сжатия и

$$\xi = 3 - \frac{3}{4} \frac{\partial K_0}{\partial p}. \quad (2)$$

Уравнение Мурнагана получается из (1) в предположении, что объемный модуль K_0 линейно зависит от давления:

$$K_0(X) = K_0 + K'_0 p(X), \quad (3)$$

$$K'_0 = \frac{\partial K_0}{\partial p}. \quad (4)$$

Оно имеет вид

$$p(X) = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(p_0 \frac{K'_0}{K_0} + 1 \right) X^{-K'_0} - 1 \right], \quad (5)$$

где p_0 обозначает $p(X = 1)$.

В буквальном смысле, т.е. при использовании экспериментальных данных о величине объемного модуля K_0 и его производной по давлению K'_0 , уравнения Бёрча и Мурнагана применимы лишь в очень ограниченном интервале сжатий и не могут быть использованы для описания УС водорода до давлений 120 ГПа, которые отвечают почти десятикратному уменьшению удельного объема. Тем не менее в ряде случаев удается довольно неплохо описать УС с помощью формул (1) и (5), используя величины K_0 и K'_0 как подгоночные параметры. Именно таким способом в работе [26] было представлено УС, определенное с помощью так называемых первопринципных расчетов для нескольких объемов.

Большая часть попыток теоретического получения УС молекулярного водорода была основана на использовании различного рода приближенных выражений для межмолекулярных взаимодействий. Поскольку молекулы водорода обладают почти сферическим распределением электронного заряда и малым размером, их поведение во многих случаях сходно с поведением молекул инертных газов. Первый расчет УС молекулярной фазы водорода был выполнен Трубицыным [27], который использовал простое аналитическое выражение для межмолекулярного потенциала, включающее ван-дер-ваальсово притяжение и короткодействующее отталкивание. Свободные параметры потенциала он определил путем подгонки под имевшиеся тогда экспериментальные результаты по УС до 20 ГПа. Позднее Росс [3], используя экспериментальные данные по ударному сжатию, предпринял попытку более точно определить УС водорода до 100 ГПа. При этом он использовал то же аналитическое выражение для межмолекулярного потенциала, что и Трубицын. В работе [28] было проведено сравнение феноменологических межмолекулярных потенциалов с полученными из первопринципных расчетов на основе квантовомеханического рассмотрения двух и четырех молекул водорода. Была отмечена существенная роль многочастичных взаимодействий. В работе [29] при расчете УС молекулярного водорода был проведен последовательный учет трехчастичных взаимодействий. В реальности, как стало ясно после проведения измерений УС до 120 ГПа, все предыдущие попытки построения УС с использованием различных межмолекулярных потенциалов приводили к гораздо более жесткому УС, чем наблюдается в экспериментах.

В этом отношении представляется весьма интересным предложение, сделанное в работе [22]: написать универсальное УС для любого типа твердых тел, основанное как раз на противоположном по отношению к

обсуждавшимся ранее работам подходе. Если авторы работ [3, 27–29] исходили из представления о молекулярном водороде как о системе с почти перекрывающимися электронными оболочками молекул и с некоторым заданным межмолекулярным взаимодействием, то в [22] было высказано предположение, что УС молекулярных и ионных кристаллов, так же как и ковалентных полупроводников, определяется в основном эффектами, связанными с перекрытием электронных оболочек. Ранее соответствующее УС было написано для металлов [30], где действительно основной вклад в УС вносит электронная система с сильно перекрывающимися оболочками. Это УС имеет следующий вид:

$$p(X) = 3K_0 X^{-2/3} (1 - X^{1/3}) \times \exp \left[\frac{3}{2} (K'_0 - 1) (1 - X^{1/3}) \right]. \quad (6)$$

В работе [22] было показано, что выражение (6), которое обычно и называют уравнением Вине, очень неплохо воспроизводило имевшиеся к тому времени экспериментальные данные по УС молекулярного водорода до 25 ГПа. При этом для величин K_0 , K'_0 и V_0 использовались экспериментальные значения. Позднее в работе [19] уравнение (6) было использовано для представления экспериментальных результатов до 42 ГПа. При этом для V_0 было взято его экспериментальное значение $25,433 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$, а величины K_0 и K'_0 использовались как подгоночные параметры. Для них были получены значения $K_0 = 0,162 \text{ ГПа}$, $K'_0 = 6,813 \text{ ГПа}$, которые не очень сильно отличаются от экспериментальных данных для $p = 0$.

Помимо полуфеноменологических [3, 27–29] и чисто феноменологических [22] подходов к расчету УС молекулярного водорода, были предприняты значительные усилия по вычислению УС первопринципными методами [26, 31–34]. В работах [26, 31] использовался стандартный для современной физики твердого тела метод расчета полной энергии кристалла, основанный на теории функционала плотности (ФП) [35]. При этом протоны рассматривались как классические частицы, жестко закрепленные в узлах соответствующей кристаллической структуры. В работе [31] были вычислены фоновые спектры для ряда симметричных направлений и с их помощью получен вклад нулевых колебаний решетки в полную энергию и давление. Этот вклад оказался гораздо большим, чем для многих других молекулярных кристаллов. Это обстоятельство напрямую связано с малостью массы протонов и указывает на возможную существенную роль квантовых эффектов в поведении протонной решетки. Авторы работ [32, 33] использовали для расчета УС водорода методы квантового Монте-Карло, рассматривая и электроны, и протоны как квантовые частицы. Детальное сравнение [20] с экспериментальными данными по УС до 120 ГПа показало, что зонные расчеты приводят к занижению удельного объема при низких давлениях ($p < 100 \text{ ГПа}$) и его завышению при высоких p на величину в среднем $\sim 6\%$. Еще более существенное отличие возникает в определении величины сжимаемости. Расчеты методом Монте-Карло завышают значение удельного объема по сравнению с экспериментом на величину $\sim 8\%$. Таким образом, существующие в настоящее время первопринципные методы расчета явно не обладают необходимой

точностью для вычисления УС кристаллического водорода при высоких давлениях. Мы еще вернемся в настоящем обзоре к обсуждению возможных причин такой ситуации. Для полноты картины следует отметить недавнюю работу [34], где методом квантового Монте-Карло было получено УС для молекулярного водорода, практически совпадающее с экспериментом. Эти результаты, тем не менее, нельзя рассматривать как очень серьезное продвижение в теоретических исследованиях сильно сжатого водорода, так как в работе [34] использовались феноменологические парные потенциалы межпротонного взаимодействия с подгоночными параметрами.

Кроме УС для водорода, в основном, усилиями двух исследовательских групп в США изучена также p – T фазовая диаграмма [36–38], схематически изображенная на рис. 2. Фазовые диаграммы для обоих изотопов, H_2 и D_2 , весьма схожи и отличаются лишь поведением границы между фазами I и II. Как видно из рис. 2, в интервале давлений до $\sim 200 \text{ ГПа}$ существует, по крайней мере, три различных фазы кристаллического водорода. Имеется достаточно мало экспериментальной информации относительно того, что представляют собой эти фазы (за исключением фазы I) и какова природа переходов между ними. Можно считать твердо установленным экспериментально лишь то, что все эти три фазы соответствуют молекулярному водороду [36]. Все границы между фазами были определены экспериментально по изменению различного рода колебаний соответствующих кристаллических решеток (см. подробнее обзор [5]). Так, переход из фазы I в фазу II характеризуется появлением в спектре колебаний решетки фазы II оптически активных мод, отсутствующих в фазе I [37, 38]. Переход из фазы II в фазу III идентифицируется по наличию скачков вибранных мод колебаний и мод, активных в комбинационном рассеянии света (обычно называемых рамановскими модами). Другим отличительным свойством фазы III является резкое увеличение силы осцилляторов оптически активных мод [36].

Кристаллическая структура фазы I достаточно надежно установлена с помощью как нейтронных [18],

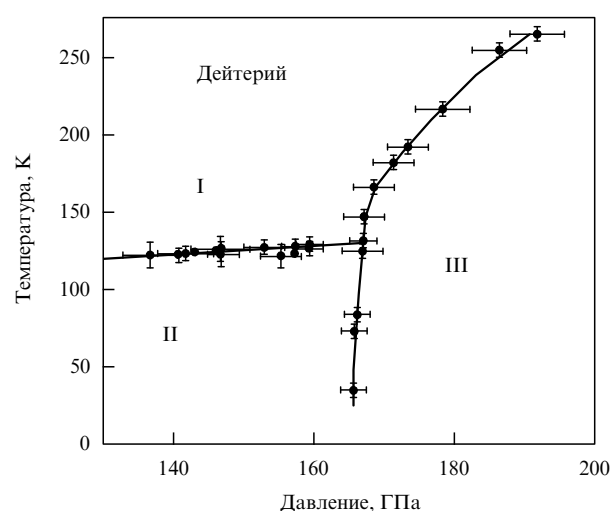


Рис. 2. Фазовая диаграмма дейтерия в мегабарном диапазоне давлений. Точки отвечают рамановским и инфракрасным измерениям [36] (отрезками прямых обозначена погрешность результатов).

так и рентгеновских [19] измерений. В этой фазе центры молекул H_2 кристаллизуются в ГПУ структуре, а сами молекулы свободно вращаются за счет как тепловых, так и нулевых возбуждений либронов (т.е. вращательных мод). Из-за почти сферического распределения электронной плотности в молекулах водорода в этой фазе отсутствуют оптически активные моды колебаний, и поглощение инфракрасного излучения происходит лишь за счет процессов второго порядка. Возникает широкая область поглощения с центром вблизи энергии внутримолекулярного виброна $\approx 4500 \text{ см}^{-1}$. Сам факт появления оптически активных мод колебаний в фазе II свидетельствует, прежде всего, о существовании некоторого упорядочения молекул в этой фазе, а также позволяет, по крайней мере, исключить некоторые возможности такого упорядочения. Однако природа соответствующего упорядочения остается неясной. Так, в работе [39] была предложена модель квантового ориентационного упорядочения молекул водорода в фазе II. Было высказано предположение, что в фазе II молекулы водорода по-прежнему остаются вращающимися с достаточно высокими значениями углового момента $J = 2, 4$, но на границе I–II происходит упорядочение осей квантования молекулярного вращения. В дальнейшем на границе фаз II–III, в соответствии с предположениями авторов работы [39], происходит уже классическое упорядочение молекулярных осей. В большинстве других теоретических работ по этой проблеме [34, 40, 41] фазовые границы и I–II, и II–III связывают с возникновением различного рода упорядочения как молекулярных осей, так и положений центров молекул. Поскольку в системах с упорядочением молекулярных осей всегда существуют тепловые возбуждения либронных (вращательных) мод, а также их нулевые колебания, то в высшей степени неясно, имеется ли какое-нибудь принципиальное отличие между квантовым упорядочением осей квантования и классическим упорядочением осей молекул. Вполне возможно, что в действительности все сведется лишь к необходимости последовательного учета влияния либронных мод на свойства систем с упорядочением молекулярных осей. В данный момент достаточно трудно дать ответ на этот вопрос, так как сколько-нибудь детальный анализ свойств квантово упорядоченной фазы в работе [39] отсутствует.

Имеется большое количество теоретических исследований структуры молекулярного водорода при высоких давлениях [39–48]. В этих работах используются, в основном, два из уже упоминавшихся нами методов первопринципных расчетов свойств кристаллических систем. Это метод функционала плотности для расчета электронной зонной структуры [38, 39, 41–44] и метод квантового Монте-Карло [34, 47, 48]. В работах [40, 46] был применен метод первопринципной молекулярной динамики (ПМД). Прежде чем переходить к сколько-нибудь детальному обсуждению этих исследований, нам хотелось бы сформулировать основные выводы, следующие из них. В молекулярном водороде при высоких давлениях существует большое количество кристаллических структур, мало отличающихся друг от друга по энергии. В этом плане УС слабо зависит от типа кристаллической структуры, существующей при данном давлении, но многие другие свойства такой системы могут очень сильно зависеть от ее кристаллической

структуры. В области высоких давлений, по крайней мере, до перехода в атомарную фазу наименьшей энергией обладают анизотропные и очень сложные структуры со многими молекулами в элементарной ячейке. Большая часть этих структур может быть получена, исходя из ГПУ решетки, характерной для фазы I, путем различного упорядочения осей молекул и малых сдвигов их центров из положений, отвечающих правильной ГПУ структуре.

Теперь коротко остановимся на описании методик первопринципных расчетов. Как уже отмечалось, большая их часть основана на теории ФП. Суть этой теории заключается в следующем. Доказывается, что энергия основного состояния системы взаимодействующих электронов E_{el} во внешнем поле (в данном случае в поле протонов) является однозначным функционалом электронной плотности. Реальное распределение плотности электронов определяется минимумом этого функционала:

$$\frac{\delta E_{el}\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0. \quad (7)$$

Энергия $E_{el}\{\rho(\mathbf{r})\}$ может быть представлена в виде

$$E_{el}\{\rho(\mathbf{r})\} = T_0\{\rho(\mathbf{r})\} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (8)$$

Здесь $T_0\{\rho(\mathbf{r})\}$ — кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов, имеющих ту же плотность, что и рассматриваемая кристаллическая система; $V_{ext}(\mathbf{r})$ — внешний потенциал, который в случае кристалла есть не что иное, как сумма потенциалов ядер (протонов):

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_n V_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (9)$$

Через $E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}$ обозначен функционал обменно-корреляционной энергии. Точный вид этого функционала в настоящее время неизвестен. В большинстве расчетов используется так называемое локальное приближение. Это означает, что $E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}$ представляется в виде

$$E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\} = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\} d\mathbf{r}, \quad (10)$$

где для $\varepsilon_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}$ используется выражение, полученное для однородного электронного газа с заданной плотностью. Выражение для $\varepsilon_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}$ достаточно хорошо известно. После этого, записывая $\rho(\mathbf{r})$ как плотность системы невзаимодействующих электронов, находящихся во внешнем самосогласованном поле

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\varepsilon_{\text{Ф}}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (11)$$

можно получить для волновых функций $\psi_i(\mathbf{r})$ уравнение Кона–Шэма [35]

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (12)$$

где эффективный потенциал $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ имеет вид

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_n V_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}, \quad (13)$$

$$V_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\} = \frac{\delta E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (14)$$

В рамках заданного локального приближения (10) для $E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}$ все величины в формулах (8)–(14) являются хорошо определенными, и задача расчета энергии основного состояния электронов может быть доведена до конца.

Процедура дальнейших расчетов формально достаточно проста. На первом этапе строится кристаллическая плотность электронов, например, по рецепту Маттейса, как суперпозиция атомных плотностей. Она подставляется в выражение (13) для эффективного потенциала. Далее решается уравнение Кона–Шэма (12) и из его решения определяется новая плотность по формуле (11). После этого по новой плотности строится новый потенциал $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ и решается уравнение Кона–Шэма. Вся эта процедура повторяется до полного самосогласования. В результате с использованием полученных решений уравнения Кона–Шэма по формуле (9) вычисляется энергия основного состояния электронов E_{el} . Для расчета полной энергии кристалла к E_{el} добавляется кулоновская энергия ядер (протонов):

$$E = E_{\text{el}} + \frac{e^2}{2} \sum_{n,n'} \frac{1}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|}. \quad (15)$$

Все эти расчеты могут быть проведены для кристаллической структуры любого типа и для любых межатомных расстояний, что позволяет получить уравнение состояния и найти решетку, отвечающую абсолютному минимуму энергии

В действительности описанная выше процедура расчетов весьма сложна и трудоемка. Это легко понять даже из того, что сама процедура решения уравнения Кона–Шэма с периодическим потенциалом и вычисление соответствующих блоховских функций $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r})$ (\mathbf{k} — вектор импульса электронов, λ — номер энергетической зоны) представляет собой большую отдельную главу в теории твердого тела [49]. Мы, естественно, не можем здесь подробно обсуждать все вопросы, связанные с реальным воплощением в жизнь процедуры зонных расчетов, а остановимся кратко на рассмотрении возможных причин различного рода погрешностей в описанной схеме. Их несколько. Прежде всего это локальное приближение в описании обменно-корреляционной энергии. Распределение электронной плотности в кристаллическом водороде далеко от однородного распределения, для которого это приближение является точным. В некоторых работах по водороду, например, [40, 42], были предприняты попытки выйти за рамки этого приближения, однако сколько-нибудь серьезных исследований этой проблемы именно в отношении расчетов кристаллического водорода не проводилось. Вторая причина, и уже специфическая именно для водорода, заключается в том, что при расчете зонной структуры протоны рассматриваются как классические частицы, жестко закрепленные в некоторой определенной решетке [39–45]. Многое, однако, указывает на то, что в

кристаллическом водороде весьма существенны квантовые эффекты в колебаниях протонов, и необходим учет нулевых колебаний даже при $T = 0$.

Впервые попытка учесть влияние нулевых колебаний протонов на свойства водорода при больших сжатиях была предпринята в работе [50] при расчетах металлической фазы. Полная энергия кристалла была записана в рамках теории возмущений по взаимодействию электронов и протонов:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \hbar \omega(\mathbf{q}, \lambda) + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} U(\mathbf{R}) + \text{+ слагаемые, не зависящие от структуры.} \quad (16)$$

Здесь сумма в первом слагаемом берется по фоновым частотам. Учитывая, что амплитуда нулевых колебаний протона достаточно велика и, как следствие, существенна роль ангармонизма, авторы этой работы вычисляли фоновые частоты, используя квазигармоническое приближение. В этом приближении фоновые частоты определяются из стандартного уравнения на собственные значения:

$$M \omega^2(\mathbf{q}, \lambda) e_{\alpha}(\mathbf{q}, \lambda) = e_{\beta}(\mathbf{q}, \lambda) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \left\{ (\cos \mathbf{qR} - 1) \times \right. \\ \left. \times \int \frac{4\pi e^2}{k^2 \varepsilon(\mathbf{k})} k_{\alpha} k_{\beta} \exp \left[-\frac{1}{2} k_{\mu} k_{\nu} \lambda_{\mu\nu}(\mathbf{R}) \right] \exp(i\mathbf{kR}) \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \right\}. \quad (17)$$

Здесь M — масса протона, $\mathbf{e}(\mathbf{q}, \lambda)$ — вектор поляризации фонона, и $\lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{R})$ — парная корреляционная функция смещений. Последняя в квазигармоническом приближении может быть записана как

$$\lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} [1 - \cos(\mathbf{qR})] e_{\alpha}(\mathbf{q}, \lambda) e_{\beta}(\mathbf{q}, \lambda) \omega^{-1}(\mathbf{q}, \lambda). \quad (18)$$

Уравнения (17), (18) решаются самосогласованно. Это означает, что вначале определяются фоновые частоты и векторы поляризации. Затем вычисляется корреляционная функция смещений $\lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{R})$. После этого производится расчет перенормированных силовых постоянных, и все повторяется до самосогласования. В качестве затравочного межпротонного взаимодействия в работе [50] использовался кулоновский потенциал, экранированный свободными электронами и диэлектрическая проницаемость свободного электронного газа $\varepsilon(\mathbf{k})$. В этой работе было также учтено влияние фононов и на электронный вклад в энергию. Функция $U(\mathbf{R})$ была представлена в виде

$$U(\mathbf{R}) = \int \frac{4\pi e^2}{k^2 \varepsilon(\mathbf{k})} \exp \left[-\frac{1}{2} k_{\alpha} k_{\beta} \lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \right] \exp(i\mathbf{kR}) \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (19)$$

В гармоническом приближении, т.е. в предположении $\lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = 0$, формула (16) переходит в стандартное выражение для энергии металла во втором порядке теории возмущений по электрон-ионному (протонному) потенциалу [8].

В более поздней работе [51] этот же метод расчета квазигармонических фононов был применен при изуче-

нии молекулярной фазы. В этом случае, однако, был использован метод функционала плотности для расчета затравочного межпротонного потенциала $V_0(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_{n'})$. Вычисленные таким образом фоновые частоты были использованы далее для расчета энергии нулевых колебаний, которая, в свою очередь, была включена в полную энергию кристалла. В ряде работ, например, в [31, 52], энергия нулевых колебаний вычислялась в гармоническом приближении. Выводы, сделанные в этих работах, указывают на необходимость учета нулевых колебаний при определении энергии кристаллических структур и на возможность изменения при таком учете последовательности структур, упорядоченных по полной энергии, что важно для нахождения основного состояния системы.

Попытки принять во внимание динамику колебаний протонов в кристаллическом потенциале были предприняты в расчетах, использующих метод ПМД [40, 46]. Впервые этот подход был предложен в работе Кара и Парринелло [53], и его суть кратко сводится к следующему. Проводится классическое молекулярно-динамическое моделирование системы с гамильтонианом

$$H = \sum_n \frac{\mathbf{p}_n^2}{2M} + \frac{e^2}{2} \sum_{n,n'} \frac{1}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|} + E_{\text{el}}\{\mathbf{R}_n\}, \quad (20)$$

где \mathbf{p}_n — импульсы частиц и M — их масса (в нашем случае масса протона). Электронный вклад в гамильтониан $E_{\text{el}}\{\mathbf{R}_n\}$ рассчитывается методом ФП, описанным выше. Таким образом, при каждом положении протонов самосогласованно определяется электронная энергия. Далее в рамках классических уравнений Ньютона вычисляются силы, действующие на протоны.

К недостаткам данного подхода относится, конечно, все, сказанное выше о методе ФП. Имеются и свои специфические неточности, связанные с методом ПМД. Это, во-первых, достаточно малое число частиц, вовлеченных в молекулярно-динамическое моделирование, как правило, не более 128 атомов. Второе существенное обстоятельство связано с расчетом электронной энергии. Обычно она вычисляется с помощью интегрирования по импульсному пространству. Реальное интегрирование, в свою очередь, чаще всего заменяется на вычисление интеграла по малому числу точек импульсного пространства. Во многих работах это число просто равно единице, т.е. $\mathbf{k} = 0$. В работе [40] было показано, что такой подход может приводить к существенным ошибкам даже в определении энергии кристаллических структур.

Наиболее последовательный способ учета всех особенностей поведения кристаллического водорода при высоких давлениях — это расчеты методом квантового Монте-Карло. Имеется всего несколько работ по расчету твердого водорода, выполненных этим методом [32–34, 47, 48]. В работе [47] для расчета свойств сильно сжатого водорода используется обобщение метода ПМД Кара – Парринелло для учета квантового характера движения протонов [54, 55]. Суть этого обобщения, грубо говоря, сводится к вычислению статистической суммы для квантовой системы протонов, описываемой гамильтонианом (20). Эта статистическая сумма записывается в виде интеграла по путям с последующей его заменой обычным интегралом с большим числом переменных. Каждый протон при этом представляется в виде полимерного кольца с конечным числом "бусин", равным

числу отрезков на мнимой оси времени. Для вычисления возникающих интегралов используется математический метод Монте-Карло. Результаты этой работы явно демонстрируют важность учета квантового поведения протонов. Так, в ней показано, что парная корреляционная функция протонов $g(r)$ при низких температурах ~ 50 К с учетом квантового поведения протонов имеет тот же вид, что и $g(r)$ для классических протонов, но при $T = 520$ К. Это, в частности, указывает на большую амплитуду нулевых колебаний протонов. В работах [32, 33] были проведены расчеты молекулярного водорода при давлениях от 100 до ~ 250 ГПа методом квантового Монте-Карло, в котором и протоны, и электроны рассматривались на равной основе, с полным учетом их квантового движения. Расчеты были выполнены для 48 молекул. Как мы уже указывали выше, результаты расчетов УС в этих работах оказались отличающимися от эксперимента в определении удельного объема на величину $\sim 8\%$.

Перейдем теперь к обсуждению результатов теоретических расчетов кристаллической структуры и свойств молекулярного водорода при давлениях, отвечающих фазам II и III. На рисунке 3 показано несколько возможных структур для этих фаз. Центры молекул в них лежат в узлах ГПУ решетки. Простейшая из них, впервые рассмотренная в [2] и подробно исследованная в [31], изображена на рис. 3а. В этой структуре, иногда обозначаемой как thcr-c , оси всех молекул ориентированы вдоль оси c . Однако подробный анализ устойчивости различных структур и их энергий [43–45], выполненный на основе зонных расчетов, показал, что более стабильными и обладающими меньшей энергией являются низкосимметричные, так называемые "скошенные" структуры. Две из них, обладающие орторомбической симметрией, изображены на рис. 3б, в. Как было показано ранее в работе Китайгородского и Мирской [56], одна из этих структур (рис. 3б), отвечающая пространственной группе $Pca2_1$, имеет наименьшую энергию для системы классических квадрупольей. Оси молекул в ней лежат вдоль четырех направлений в соответствии с комбинациями $\cos \theta \cong \pm 1/\sqrt{3}$ и $\cos \varphi \cong \pm 1/\sqrt{2}$, где θ — полярный угол, отсчитываемый от оси c , а φ — азимутальный угол по отношению к направлению на ближайшую молекулу. Структура, изображенная на рис. 3в, имеет пространственную группу $Cmc2_1$, в ней оси молекул из двух подрешеток, сдвинутых друг относительно друга на $c/2$, образуют с осью c углы θ и $-\theta$ соответственно, где $\theta \approx 30^\circ$.

Наиболее вероятным кандидатом на соответствие кристаллической структуре для фазы II является $Pca2_1$ (рис. 3б). Этот вывод можно сделать на основании

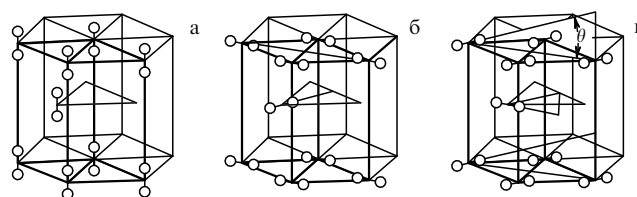


Рис. 3. Кристаллические структуры на основе ГПУ, предсказываемые для молекулярного водорода: молекулы ориентированы вдоль оси c [2, 31] (а); оси молекул лежат в плоскости ab [43] (б); молекулы расположены под углом к плоскости ab [43, 44] (в).

детального анализа энергий и динамики кристаллических структур в соответствующей области давлений, проведенного в работе [40] методом ПМД. Во-первых, как показано в [40], в рамках классического рассмотрения динамики протонов эта структура обладает наименьшей энергией из всех других. Система, будучи в начальный момент упорядоченной в любой решетке, в процессе молекулярно-динамического моделирования релаксирует именно в структуру $Pca2_1$. Вторым существенным обстоятельством является наличие в этой структуре оптически активных колебаний, которые, как установлено экспериментально, возникают на границе фаз I–II. Это неудивительно, поскольку в соответствии с симметрией $Pca2_1$, молекулы в ней могут обладать квадрупольными моментами. Наличие квадрупольных моментов Q с неизбежностью приводит к возникновению в системе электрических полей [39] $E \sim \beta Q/a^4$, где β — некоторое число, зависящее от структуры и ориентации, a — параметр решетки. Наличие электрических полей, в свою очередь, ведет к появлению у молекулы эффективных зарядов $q \sim \alpha E/d$, где α — поляризуемость молекулы и d — длина молекулярной связи. Существенным вопросом, который, однако, не был изучен сколько-нибудь детально, является механизм возникновения квадрупольного момента на молекулах водорода. Остается неясным, есть ли это тривиальное следствие кристаллического поля или же в реальных экспериментах проявляется квадрупольный момент, обусловленный также ортосостояниями молекул водорода, как фактически и предполагается в работе [39].

Эффективный заряд оптически активных колебаний в фазе II очень мал, $q \approx 0,004e$, где e — заряд электрона. В фазе III он возрастает почти на два порядка величины. В работе [39] было отмечено, что интегральная интенсивность инфракрасного поглощения в фазе III пропорциональна квадрату сдвига частоты вибрана $(\Delta\nu)^2$. Это может означать, что обе величины, q и $\Delta\nu$, зависят от единого параметра порядка, характеризующего фазу III, и пропорциональны ему. В этой работе в качестве такого параметра предлагается рассматривать квадрупольный момент молекулы. В работах [41, 57] эта интерпретация свойств фазы III была подвергнута критике и были предложены модели кристаллической структуры фазы III, в которых молекулы водорода приобретают дипольный момент, т.е. происходит перенос электронного заряда в молекуле водорода с одного протона на другой, и они приобретают некоторую долю ионной связи. Отметим, что в статье [58] уже было высказано предположение, что молекулярный водород при больших сжатиях может стать ионным соединением (типа NaCl). Ранее возможность существования полярной фазы атомарного водорода рассматривалась также в работе [59], где утверждалось, что такая фаза энергетически невыгодна.

В работе Эдвардса и Ашкрофта [41] в качестве возможных кандидатов для структуры фазы III были рассмотрены структуры $Cmc2_1$ (см. рис. 3в) и $C2/m$. Последняя обладает моноклинной симметрией и отличается от $Cmc2_1$ тем, что оси молекул в обеих подрешетках ориентированы одинаково, т.е. все они образуют с осью c угол $\theta \approx 30^\circ$. С помощью зонных расчетов было показано, что при небольшом сдвиге одной из двух подрешеток в плоскости, перпендикулярной оси c , в обеих этих структурах возникает асимметрия в распре-

делении заряда вдоль молекулярной связи. Было показано также, что искаженная таким сдвигом структура $Cmc2_1$ имеет меньшую энергию, чем $C2/m$. В работе не проводились детальные расчеты эффективного дипольного заряда и сдвига вибранных мод $\Delta\nu$. Тем не менее, выполненные в [41] простые оценки показывают, что эта модель, по крайней мере, не противоречит экспериментально наблюдаемой связи между q и $\Delta\nu$. Следует отметить, что в структуре $Cmc2_1$, искаженной за счет сдвига подрешеток, число оптически активных мод превышает их экспериментально наблюдаемое значение (2 вместо 1). В работе отмечается также, что в структуре $C2/m$, которая в соответствии с данными расчетами имеет более высокую энергию, число оптически активных и рамановских фононов находится в согласии с экспериментом. В этой связи следует отметить работу [47], где с помощью метода квантового Монте-Карло была вычислена кристаллическая структура водорода при разных давлениях. В ней было показано, что наименьшей энергией обладает именно структура, качественно подобная $C2/m$. Правда, ее характеристики — углы наклона молекул, длина молекулярной связи и параметры решетки несколько отличаются от полученных Эдвардсом и Ашкрофтом [41]. Детальное изучение частот оптических колебаний в сильно сжатом водороде было проведено японскими исследователями [45] с использованием метода ФП и стандартного метода электронных зонных расчетов. Они вычислили частоты колебаний и их зависимость от давления для трех структур — $Pca2_1$, $Cmc2_1$ и $Cmca$ и показали, что вычисленные частоты колебаний для структуры $Pca2_1$ хорошо согласуются с экспериментом. Это подтверждает результаты, полученные ранее в работе [41]. В соответствии с проведенными расчетами наиболее вероятной структурой для фазы III является $Cmc2_1$.

Наиболее подробно вопрос об эффективных дипольных зарядах в фазе III был исследован Соуза и Мартином [57]. Ими также были изучены структуры $C2/m$ и $Cmc2_1$. В рамках зонного расчета они вычислили не только распределение заряда в системе, но и поляризацию, связанную с оптически активными колебаниями. С этой целью они использовали для описания поляризации периодической диэлектрической системы фазу Берри [60], образованную из фаз электронных волновых функций. Из расчета [57] следует, что в структуре $C2/m$ эффективные заряды при давлениях, отвечающих фазе III, почти в 30 раз превышают экспериментально наблюдаемые. Более того, в этой структуре при давлениях ~ 160 ГПа закрывается энергетическая щель, и система переходит в металлическое состояние. В структуре $Cmc2_1$ закрытия энергетической щели не происходит вплоть до максимальных давлений, которые рассматривались в этой работе (~ 180 ГПа), что согласуется с результатами работ [41, 42]. Вычисленные эффективные заряды, однако, в несколько раз превосходят экспериментальные значения.

Из приведенного обсуждения структуры и свойств молекулярного водорода при высоких давлениях можно сделать следующие выводы. Прежде всего это неадекватность существующих первопринципных методов расчета в описании этих свойств. Наличие разного рода неточностей и погрешностей в этих методах при описании свойств кристаллов — давно и хорошо известный факт [61]. Для многих кристаллических систем эти

погрешности достаточно малы и не оказывают существенного влияния на результаты расчетов их свойств. Водород при высоких давлениях в этом плане оказался весьма специфической системой: большое количество кристаллических структур для него очень близки по энергии, но, как мы видели на примере $C2/m$ и $Cmc2_1$, сильно отличаются по своим характеристикам. Например, водород в структуре $C2/m$ при $p \approx 160$ ГПа становится металлом, а в $Cmc2_1$ остается диэлектриком. Более того, значения многих величин, включая эффективные заряды, очень сильно зависят от параметров решетки и длин молекулярных связей, так что ошибки в несколько процентов при их определении могут привести к гораздо более существенным изменениям величины зарядов. Ясно, что для надежного расчета свойств водорода при высоких давлениях необходимо дальнейшее повышение точности первопринципных расчетов. Эта задача может оказаться актуальной не только для водорода. Недавно появились некоторые экспериментальные и теоретические указания [62] на существование под давлением различных аномалий также и в самом легком щелочном металле литии, включая появление таких же сложных кристаллических структур и даже возможный переход лития в диэлектрическое состояние при повышении давления.

3. Переход диэлектрик – металл

Одна из наиболее давних, но по-прежнему нерешенных проблем в физике водорода — это переход диэлектрик – металл (ДМ) при высоких давлениях. Изучение этой проблемы как теоретическое, так и экспериментальное, наиболее активно началось в 70-е годы. Тогда же появилось несколько экспериментальных работ [13, 14, 23, 63, 64], в которых сообщалось о наблюдении перехода диэлектрик – металл. В двух из этих работ [63, 64] использовались установки статического давления. В работе группы из Института физики высоких давлений под руководством Л.Ф. Верещагина [63] водород помещался на плоскую поверхность поликристаллического алмаза и сдавливался тонким острием, также сделанным из поликристаллического алмаза. В работе группы японских исследователей [64] водород помещался внутри шара из карбида вольфрама, разделенного на девять секторов, и высокое давление создавалось синхронным сближением этих секторов. Авторы [63] измеряли падение напряжения между наковальней и острием и отмечали наличие перехода диэлектрик – металл по резкому падению напряжения при некоторой величине 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 [64]. Таким образом, до настоящего времени остается неясным, действительно ли в этих работах наблюдался переход ДМ в водороде. Полное отрицание этого факта не кажется в настоящее время столь же убедительным, как в 70-е годы. Дело в том, что в работах этой же группы из Института физики высоких давлений наблюдался переход ДМ в кристаллической сере [65]. Более того, наблюдался последующий переход металлической серы в сверхпроводящее состояние. Результаты этой работы, также вызывавшей большой

скепсис, были недавно подтверждены в исследованиях на алмазных наковальнях [66, 67].

Об экспериментальном наблюдении перехода ДМ сообщалось также в ранних работах по ударному сжатию [13, 14]. Эти работы были выполнены в ядерных центрах СССР (Арзамас-16) [13] и США (Ливерморская национальная лаборатория) [14]. В этих экспериментах применялось изэнтропическое 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 [68]. Исследователи из Арзамаса-16 использовали мощный просвечивающий гамма-спектрометр для измерения диаметра цилиндрической полости, содержащей водород. В работе американской группы производилось также измерение электросопротивления 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. Как отмечалось в предыдущем разделе, группе из Арзамаса-16 удалось на удивление хорошо восстановить УС молекулярного водорода до давлений ~ 400 ГПа. В работе приводится несколько возможных значений давления перехода со скачком плотности в зависимости от вида УС для молекулярной фазы. В соответствии с параметрами, приводящими к наилучшему согласию с известным теперь УС до 120 ГПа, зафиксированный этой группой переход существует вблизи 400 ГПа. В работе американской группы утверждалось, что переход ДМ был зафиксирован вблизи 200 ГПа. При этом электропроводность водорода, согласно их измерениям, составляла порядка $1 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что существенно ниже порога металлической проводимости. В работе [14] УС не было установлено сколько-нибудь достоверно.

Мы еще вернемся к более подробному обсуждению работ исследователей из Арзамаса-16, а сейчас отметим только, что недавно появились новые сообщения [69] из Ливермора о наблюдении перехода ДМ в водороде при ударных сжатиях.

Как ясно из проведенного выше обсуждения, экспериментальное наблюдение перехода ДМ в сильно сжатом водороде представляет собой крайне сложную и до сих пор нерешенную проблему. То же самое, как мы убедились ниже, можно сказать и о теоретических расчетах этого перехода. В ранних работах [1–4] переход ДМ, как правило, связывался с переходом водорода из молекулярного состояния в атомарное. Как было отмечено позднее [70, 71], 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 [72]. Последующие более детальные расчеты [42, 44, 52, 73] подтвердили предположение о возможности перехода ДМ в молекулярной фазе водорода.

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

Переход ДМ в молекулярной фазе происходит тогда, когда ширины заполненной $1\sigma_g$ и пустой $1\sigma_u$ зон, возникающих из соответствующих молекулярных орбиталей, станут больше, чем величина их расщепления. Оценки, проведенные в работе [73] с использованием вариационных слэтеровских $1s$ -орбиталей в методе сильной связи, показывают, что это перекрытие должно происходить при плотностях, соответствующих $r_s = 1,45$. Это отвечает давлениям порядка 150 ГПа. Параметр r_s определяет радиус сферы, приходящейся на один электрон:

$$\Omega_0 = \frac{4\pi}{3} r_s^3 r_B^3, \quad (21)$$

где Ω_0 — объем, приходящийся на один атом, и r_B — боровский радиус.

Другой способ оценки давления перехода основан на очень давней идее [74] о так называемой "диэлектрической катастрофе". Записывая диэлектрическую проницаемость молекулярного кристалла в виде формулы Лоренц–Лоренца

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi n\alpha}{1 - 4\pi n\alpha/3}, \quad (22)$$

где n — плотность молекул, а α — их поляризуемость, можно ожидать реализации перехода ДМ при обращении ε в бесконечность. Это имеет место при условии, что

$$\frac{4\pi n\alpha}{3} = 1. \quad (23)$$

Согласно простейшим оценкам [41], основанным на значении α для свободной молекулы, равенство (23) выполняется опять же при $p \sim 150$ ГПа. С учетом этих оценок не кажется удивительным, что первоначально фазовый переход между фазами II и III, происходящий как раз при $p \approx 150$ ГПа, был воспринят как начало металлизации водорода [37].

Уже упоминавшиеся детальные расчеты [42, 44, 52, 73] перехода ДМ в молекулярной фазе продемонстрировали, с одной стороны, разумность приведенных элементарных оценок величины давления перехода ДМ в молекулярной фазе. Действительно, в соответствии с этими расчетами давление перехода ДМ для многих молекулярно-кристаллических структур лежит в интервале 130–180 ГПа. С другой стороны, эти же расчеты выявили целый ряд трудностей, существующих при решении данной проблемы. Прежде всего выяснилось, что давление перехода ДМ может очень существенно зависеть от кристаллической структуры молекулярного водорода. Точнее сказать, 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 ДМ обладают как раз структуры, наименее энергетически выгодные с точки зрения диэлектрического состояния. В качестве примера можно указать структуру *mhcp-c*, в которой оси всех молекул ориентированы вдоль оси *c*. Эта структура имеет, согласно микроскопическим расчетам, основанном на методе ФП [43], наивысшую энергию по сравнению со всеми остальными структурами на основе ГПУ и наименьшую энергетическую щель при одинаковых плотностях. Ее давление металлизации также оказывается наинизшим.

На рисунках 4, 5, взятых из работы [43], более наглядно представлены положения молекул водорода для трех структур, схематически изображенных на рис. 3, относительные энергии для этих структур и соответствующие энергетические щели. Из рисунка 5 ясно видно, что структура *mhcp-c* действительно обладает наименьшей щелью, но является энергетически невыгодной в большом интервале сжатий. Расчеты в работе [43] были выполнены в приближении жестко закрепленных ионов, т.е. без какого-либо учета их колебаний. Несколько позднее было показано [52], что ситуация может существенно измениться при учете вклада фононов в полную энергию кристалла. На рисунке 6 из работы [52] показана относительная энергия структур для различных углов θ наклона осей молекул к оси кристалла *c*. Заметим, что $\theta = 0$ отвечает как раз случаю (а) на рис. 4 и $\theta = 60^\circ$ — случаю (в). Из рисунка 6 видно, что учет вклада нулевых колебаний

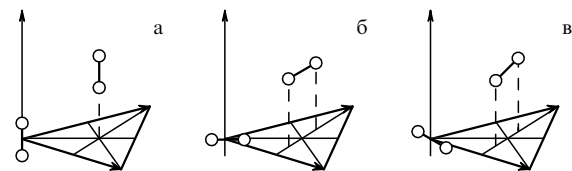


Рис. 4. Три ориентации молекул — а, б и в, соответствующие трем типам структур на рис. 3а, б, в. Стрелками показаны базисные векторы ГПУ решетки.

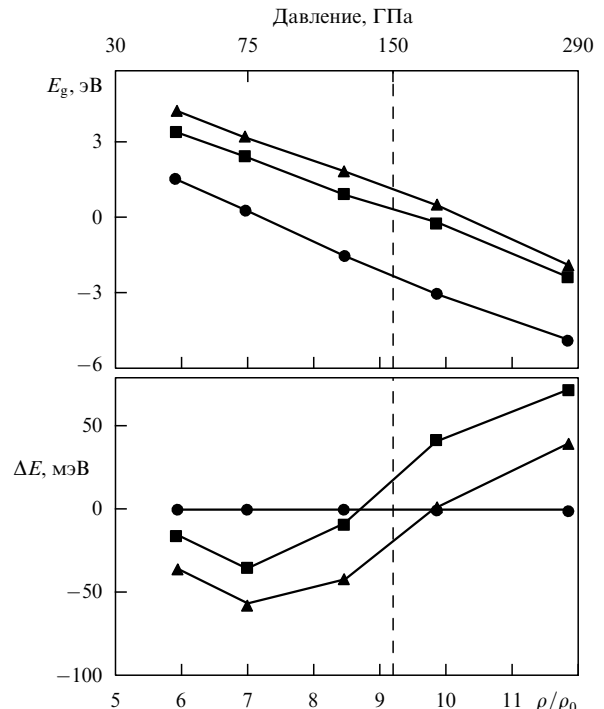


Рис. 5. Непрямая щель E_g в зонной структуре (вверху) и сравнение полных энергий на одну ГПУ ячейку для трех ориентаций молекул (внизу). Кружки, квадраты и треугольники отвечают ориентациям молекул на рис. 4а, б, в, соответственно. Значения давлений (верхняя ось абсцисс) получены из экспериментального уравнения состояния [18, 19, 21]. Вертикальной штриховой линией обозначено давление, при котором экспериментально наблюдается скачок вибронной моды.

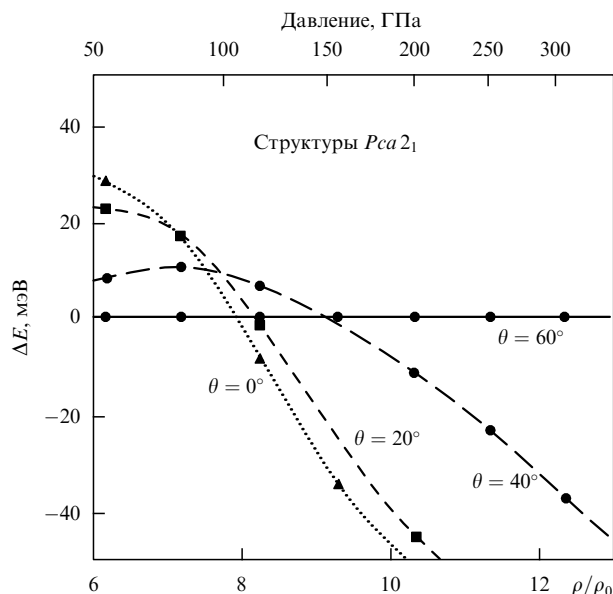


Рис. 6. Полные энергии на одну молекулу для фаз типа $Pca2_1$ (с учетом энергии нулевых колебаний вибронной моды), отсчитанные относительно энергии фазы с $\theta = 60^\circ$.

приводит к изменению относительных энергий фаз, и при $p \approx 78$ ГПа должен происходить кристаллографический фазовый переход из $Pca2_1$ в $m\bar{h}cp-c$. Этот переход, в соответствии с расчетами, проведенными в обсуждаемой работе, должен был бы сопровождаться переходом ДМ, поскольку фаза $m\bar{h}cp-c$ при этих давлениях является металлической. В действительности, как мы знаем, переход ДМ, скорее всего, не происходит ни при этих давлениях, ни при значительно более высоких, вплоть до 300 ГПа.

Из приведенного обсуждения следует, что при расчете давления металлизации молекулярного водорода возникает целый комплекс сложных проблем. Во-первых, это необходимость точного вычисления величины энергетической щели, значения давления (или, по крайней мере, плотности), при котором происходит ее обращение в нуль, т.е. переход ДМ. 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 энергии кристаллических фаз, так и на их электронное строение, в частности, на величину энергетической щели. Как мы убедимся ниже, решение всех этих проблем в настоящее время упирается в отсутствие детально разработанной теоретической базы.

Начнем обсуждение с проблемы энергетической щели. Стандартный способ расчета энергетической структуры кристаллов, использовавшийся в большинстве работ, посвященных молекулярному водороду [41, 42, 51, 73], — это метод ФП, кратко описанный в предыдущем разделе настоящего обзора. Он сводится к решению уравнений Кона–Шэма (12)–(14). Решением этих уравнений является зонная структура, описываемая законом дисперсии $\epsilon_{\mathbf{k}\lambda}$, где \mathbf{k} — волновой вектор, лежащий в первой зоне Бриллюэна и λ — номер ветви электронного спектра. На рисунке 7 изображена зонная структура молекулярного водорода, рассчитанная в работе [42]. Расчеты проведены для плотностей, отвечающих $r_s = 1,6$. На

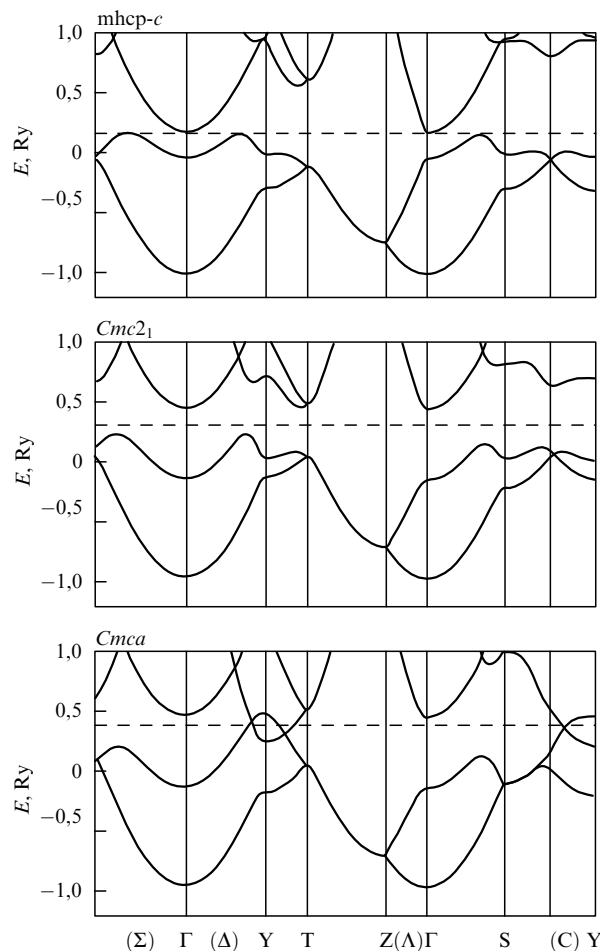


Рис. 7. Зонная структура для фаз $Cmc2_1$, $Cmca$ и $m\bar{h}cp-c$ при $r_s = 1,6$. Для всех трех структур длина молекулярной связи составляет $1,4 r_B$, для структур $Cmc2_1$ и $Cmca$ угол наклона молекул $\theta = 60^\circ$.

рисунке хорошо видна уже упоминавшаяся сильная зависимость электронной структуры и, в частности, величины энергетической щели от кристаллического строения. Так, при $r_s = 1,6$ в фазе $m\bar{h}cp-c$ происходит закрытие непрямых щелей, и система представляет собой полупроводник с нулевой запрещенной зоной, в то время как фаза $Cmc2_1$ остается диэлектриком с достаточно большой щелью $E_g \approx 1,5$ эВ. Следует также отметить, что в фазе $Cmca$ закрытие щелей происходит при более низких плотностях, а при $r_s = 1,6$ она уже является металлом. Эта структура не рассматривалась в работе [43], где отмечалось, что именно фаза $m\bar{h}cp-c$ обладает наименьшим значением давления металлизации.

Метод ФП, в принципе, как было установлено в работах [75, 76], занижает величину энергетической щели в диэлектрических системах. Это обстоятельство связано с так называемой разрывностью обменно-корреляционного потенциала. Мы не будем здесь подробно обсуждать эту проблему, отсылая заинтересованных читателей к обзору [77]. Важно подчеркнуть два обстоятельства. Во-первых, соответствующее занижение величины щели имеет место не только в приближении локальной плотности, но и для точных значений обменно-корреляционного потенциала [77]. Во-вторых,

как было показано в работе [78], метод ФП не только занижает значение энергетической щели при любой заданной плотности, но он занижает и значение плотности, при котором эта щель обращается в нуль. Метод ФП, таким образом, занижает значение давления, при котором происходит переход ДМ.

Величина энергетической щели в диэлектриках должна определяться не из решения уравнений Кона–Шэма (12)–(14), а с помощью одночастичной функции Грина. Соответствующее уравнение имеет вид

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + \sum_n V_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}). \quad (24)$$

Единственное, но существенное отличие этого уравнения от кон-шэмовского (12) заключено в четвертом слагаемом в его левой части. Вместо локального оператора обменно-корреляционного потенциала $V_{xc}(\mathbf{r})$ в уравнение для одночастичных возбуждений входит нелокальный и зависящий от энергии оператор собственно-энергетической части $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$.

Возможность появления существенно различных значений электронных зон для этих двух уравнений легко понять даже для простейшего случая однородного электронного газа. В этом случае $V_{xc}(\mathbf{r})$ является просто константой, и спектр соответствующего уравнения Кона–Шэма совпадает со спектром невзаимодействующих электронов. Совершенно иная ситуация имеет место для одночастичных возбуждений, определяемых уравнением (24). Прежде всего возникает перенормировка массы электронов вблизи поверхности Ферми. Более того, у возбуждений возникает конечное время жизни, обусловленное наличием мнимой части у величины $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$.

Переходя к обсуждению ситуации в кристаллических системах, отметим прежде всего, что задача решения даже уравнения Кона–Шэма с локальным оператором $V_{xc}(\mathbf{r})$ является весьма нетривиальной для трехмерных кристаллов. Ясно, что сложности лишь возрастают при переходе к решению уравнения (24). Но это, пожалуй, не самая главная трудность в рассматриваемой проблеме. Основная трудность связана с вычислением самой собственно-энергетической части $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Обычно при таких расчетах ограничиваются простейшим так называемым GW -приближением [79], которое можно записать в виде

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = + \frac{i}{2\pi} \int W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega - \omega') d\omega'. \quad (25)$$

Здесь $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ — одночастичная функция Грина, удовлетворяющая уравнению

$$\left[\omega - \frac{\nabla^2}{2m} + \sum_n V_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (26)$$

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

потенциала:

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = e^2 \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}'' . \quad (27)$$

Функция $\varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ представляет собой обратную электронную диэлектрическую проницаемость (ДП) кристалла и обычно определяется в рамках простейшего приближения хаотических фаз:

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + e^2 \int d\mathbf{r}'' \int d\omega' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \times \\ \times G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega - \omega') G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega'). \quad (28)$$

Вычисляя функцию ДП из уравнения (28) и переходя в импульсное представление, т.е. определяя матрицу $\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega)$ (\mathbf{K} и \mathbf{K}' — векторы обратной решетки), можно найти обратную матрицу $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega)$.

Изложенный выше подход к расчету спектра электронных возбуждений был успешно использован для ряда полупроводников и диэлектриков [80]. Были предложены также некоторые упрощения этого подхода, позволяющие эффективнее проводить соответствующие расчеты. Так, в [81] было предложено использовать для расчета собственно-энергетической части (25) не самосогласованную функцию Грина из уравнения (26), а функцию Грина, полученную в рамках метода ФП:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}')}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}} . \quad (29)$$

Были также предложены различные упрощенные методики для расчета обратной ДП (см., например, [82]). Наиболее простой способ получения спектра возбуждений диэлектрика был предложен в работе [78]. С помощью микроскопического анализа выражения (25) для собственно-энергетической части было показано, что основное ее отличие от локального обменно-корреляционного потенциала связано с нелокальностью обменного взаимодействия, учитываемого в рамках приближения Хартри–Фока. Поправку к энергии возбуждений

$$\Delta E_{\mathbf{k}\lambda} = E_{\mathbf{k}\lambda} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} , \quad (30)$$

где $E_{\mathbf{k}\lambda}$ — энергии, отвечающие уравнению (23), и $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ — энергии в методе ФП, было предложено искать в виде

$$\Delta E_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{E_{\mathbf{k}\lambda}^{\text{HF}} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}}{\varepsilon_0} . \quad (31)$$

Здесь $E_{\mathbf{k}\lambda}^{\text{HF}}$ — энергии возбуждений в методе Хартри–Фока, который переоценивает щель, и ε_0 — статическая электронная ДП. Результаты соответствующих расчетов энергетической щели и спектров возбуждений вблизи щели оказались в очень хорошем согласии с экспериментальными данными [78]. Приближение GW применялось также к расчету энергетических щелей и давления металлизации молекулярного водорода [83]. 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 в предыдущем разделе о неточности используемых методов. Это "кое-что" связано с возможной несогласованностью двух подходов. Как мы уже отмечали, давление металлизации должно вычисляться не в рамках метода ФП, а исходя из уравнения для одночастичной функции Грина. Было бы естественно в таком случае использовать метод функций Грина и для расчета относительных энергий. Однако подобные попытки для кристаллических систем до сих пор не предпринимались. Лишь совсем недавно метод *GW* был применен для расчета энергий однородного электронного газа [84]. Его обобщения на случай кристаллических систем пока не существует.

В заключение обсуждения проблемы расчета давления металлизации в молекулярной фазе мы кратко обсудим роль, которую могут играть в этой проблеме фононы и электрон-фононное взаимодействие. До сих пор при расчетах давления металлизации влияние фононов, если и принималось во внимание, то только за счет учета вклада нулевых колебаний в полную энергию кристалла [52]. Хорошо известно, однако, что учет электрон-фононного взаимодействия в рамках многочастичной теории [85] может приводить к изменению как ширины энергетической щели, так и ее зависимости от плотности и температуры [86]. 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 именно за счет электрон-фононного взаимодействия.

Одним из свидетельств в пользу этого факта, возможно, служит сообщение [69] о наблюдении перехода ДМ в жидком водороде при давлениях ~ 140 ГПа и температурах ~ 2600 К. 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, помещается 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 водороде температуры 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 [69]. Параметры ударной адиабаты Гюгоннио, измеренные для случая многократного отражения ударных волн, не очень сильно отличаются от измеренных ранее группой из Арзамаса-16 [13, 23]. Однако в обсуждаемой работе [69] не наблюдалось никакого скачкообразного фазового перехода первого рода. 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 $2000 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Эта проводимость такого же порядка, что и для плотных паров Cs и Rb при переходе ДМ в области температур ~ 2000 К [87].

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

полупроводников:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right). \quad (32)$$

Здесь величины проводимости σ_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 проводимости возникает при использовании линейной зависимости E_g от ρ :

$$E_g(\rho) [\text{эВ}] = 1,22 - 62,6(\rho - 0,30), \quad (33)$$

где ρ выражается в единицах моль см^{-3} , а σ_0 считается постоянной и равной $90 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Скорость уменьшения щели с ростом плотности, равная $62,6 \text{ эВ моль}^{-1} \text{ см}^3$, достаточно близка к вычисленной теоретически в [83] для случая твердого водорода ($40 \text{ эВ моль}^{-1} \text{ см}^3$). При плотности $0,32 \text{ моль см}^{-3}$, отвечающей давлению 120 ГПа, величина щели, выраженная в температурных единицах, становится равной примерно 2600 К. Таким образом, по мнению авторов, происходит полный переход ДМ в жидком водороде ($E_g = 0$) при $p = 140$ ГПа и $T = 2600$ К. При больших давлениях электропроводность практически перестает зависеть от давления.

Итак, в соответствии с результатами этой работы, давление металлизации водорода существенно уменьшается в жидкой фазе. Это обстоятельство, конечно, в значительной мере связано с сильной зависимостью этого давления от кристаллической структуры. В уже упоминавшихся теоретических работах было показано, что наименьшим давлением металлизации p_c обладает структура *mhcr-c*. Скошенные структуры имеют более высокие значения p_c . При учете разупорядочения осей молекул, для изучения которого в работе [83] было использовано приближение виртуального кристалла, давление металлизации падает и приближается к p_c для структуры *mhcr-c*.

Отметим, что существуют серьезные разногласия в теоретической интерпретации самого процесса металлизации, происходящего, согласно экспериментальным данным, при $p_c = 140$ ГПа и $T_c = 3000$ К. Сами экспериментаторы, ссылаясь на теоретические исследования, проведенные методом молекулярной динамики [88], считают, что водород вблизи точки металлизации остается, в основном, "молекулярным": доля диссоциированных молекул составляет 10 % или даже менее. Имеется, однако, другая теоретическая работа [89], также использующая метод молекулярной динамики, авторы которой утверждают, что металлизация, наблюдавшаяся в [69], 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 [89] использовали первопринципный метод Кара–Парринелло [53], а в работе [88] применялся полуфеноменологический подход, основанный на использовании метода сильной связи для описания электронной структуры системы. Следует отметить, что усредненные парные корреляционные функции протонов $g(\mathbf{R})$, вычисленные в обеих работах, не так уж 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 [89], использующих метод Кара–Парринелло. Однако главный аргумент работы [89] в пользу невозможности описания структуры водорода вблизи области металлизации как "молекулярной" связан не с рассмотрением усредненной парной корреляционной функции $g(\mathbf{R})$, а с временными процессами. Было вычислено среднее время, которое пара протонов проводит на расстояниях, отвечающих внутримолекулярному максимуму $g(\mathbf{R})$. Это время жизни молекулы на пороге металлизации оказалось меньше, чем период внутримолекулярных колебаний. С точки зрения авторов [89] 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.

Сейчас мы кратко рассмотрим достаточно редко обсуждаемый в последнее время процесс фазового перехода, обусловленного диссоциацией молекул. Эта проблема очень активно изучалась в 70-е и 80-е годы [4, 26, 50, 90–92]. В работах группы Кагана [4, 90] она была рассмотрена наиболее детально с использованием теории возмущений по электрон-протонному взаимодействию до 4-го порядка. Энергия металлической фазы при $T = 0$ зависит от плотности, определяемой безразмерным параметром r_s , а также от параметров γ_s , определяющих структуру элементарной ячейки. Электронная энергия может быть представлена в виде ряда по степеням электрон-протонного взаимодействия:

$$E_{el} = E^{(0)} + E^{(2)} + E^{(3)} + \dots, \quad (34)$$

где

$$E^{(n)} = \Omega \sum_{\mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_n} \Gamma^{(n)}(\mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_n) V(\mathbf{K}_1) \cdot \dots \cdot V(\mathbf{K}_n) \times \\ \times \Delta(\mathbf{K}_1 + \dots + \mathbf{K}_n). \quad (35)$$

Здесь $V(\mathbf{k})$ — электрон-ионный потенциал

$$V(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi e^2}{k^2 \Omega_0} S(\mathbf{k}), \quad (36)$$

$\mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_n$ — векторы обратной решетки, $S(\mathbf{k})$ — структурный фактор, $\Delta(\mathbf{K}_1 + \dots + \mathbf{K}_n)$ — дельта-функция Дирака. Многополюсники $\Gamma^{(n)}(\mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_n)$ представляют собой при $n = 2$ обычную линейную восприимчивость однородного электронного газа, а при $n \geq 3$ — нелинейные восприимчивости. Выражения для них приведены в работе [90]. Более детальный анализ этих многополюсников с учетом эффектов обмена и корреляций имеется в книге [93]. Для расчета полной энергии кристалла к E_{el} необходимо добавить кулоновскую энергию протонов и вклад нулевых колебаний E_{vib} :

$$E_{cr} = E_{el} + \frac{1}{2} \sum_{n, n'} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|} + E_{vib}. \quad (37)$$

При этом величина E_{vib} вычислялась в рамках гармонического приближения:

$$E_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \hbar \omega(\mathbf{q}, \lambda), \quad (38)$$

и фононный спектр определялся в сравнительно грубом приближении, основанном на использовании модулей упругости. Наибольшее внимание было уделено изучению интервала давлений 100–1000 ГПа, которому отвечает интервал плотностей

$$1,05 \lesssim r_s \lesssim 1,45. \quad (39)$$

Не вдаваясь в детали расчетов, проведенных в [4, 90], мы кратко сформулируем их результаты. Во-первых, практически во всем интервале плотностей, определяемом соотношением (39), в металлическом водороде стабильными и энергетически выгодными являются анизотропные структуры, очень мало отличающиеся по энергии связи. При этом при первоначальном возрастании плотности абсолютный минимум отвечает образованию структур с $c/a < 1$, отличающихся друг от друга смещением цепочек в продольном направлении. Однако при дальнейшем возрастании плотности становятся энергетически выгодными уже структуры с $c/a > 1$ и с фиксированным расстоянием между кристаллическими плоскостями, но с различным расположением ионов в этих плоскостях. Это обстоятельство позволило авторам работ [4, 90] сделать заключение о наличии жидкостных тенденций в металлическом водороде в интервале плотностей (39) и о возможности перехода ДМ из молекулярной фазы в жидкую металлическую.

Результаты работ [4, 90] были подвергнуты критике [50, 91, 92], особенно в части, касающейся энергетической выгоды анизотропных структур. Авторы работ [50, 91, 92] утверждали, что учет ангармонизма и фактора Дебая–Уоллера даже в рамках теории возмущений приводят к изменению ситуации с энергетикой структур и к стабилизации простых изотропных структур типа ГПУ и ОЦК. До сих пор ситуация с кристаллическим строением атомарной фазы металлического водорода остается неясной. Так, в работе [31] были подтверждены результаты, полученные группой Кагана об энергетической выгоды анизотропных структур. С другой стороны, расчеты [94], проведенные методом Монте-Карло при плотностях, отвечающих $r_s = 1,31$, показали, что анизотропные структуры энергетически выгодны лишь в статическом пределе. Согласно этим расчетам, при учете нулевых колебаний протонов наиболее устойчивой оказывается структура типа алмаза. Следует, однако, отметить, что в этих расчетах реально не были изучены анизотропные структуры с цепочечным и слоистым строением.

В работе [90] был также проведен подробный анализ экспериментальных данных группы из ВНИИЭФ [13], касающихся возможного наблюдения перехода ДМ. Используя УС металлического водорода, вычисленное в [90], и УС молекулярного водорода из [13], авторы работы [90] сделали вывод о наблюдении перехода ДМ при давлениях порядка 300 ГПа. В последующей экспериментальной работе группы из ВНИИЭФ [23] были уточнены параметры УС для молекулярной фазы и была показана возможность использования несколько измененного УС, которое приводит к оценке давления

перехода ~ 400 ГПа. Как мы уже отмечали в разделе 2 при обсуждении проблемы УС (см. рис. 1), именно эти параметры приводят к очень хорошему согласию с УС, измеренным в экспериментах по статическому сжатию водорода в алмазных наковальнях до 120 ГПа [5].

4. Свойства металлической фазы. Сверхпроводимость

Теоретическое исследование свойств металлической фазы водорода проводилось наиболее интенсивно в конце 60-х и в 70-е годы. Основная проблема, которая рассматривалась в большинстве работ — это возможность реализации в металлическом водороде сверхпроводящего состояния с высокими значениями критической температуры $T_c \gtrsim 200$ К. Такое высокое значение T_c , как было отмечено в одной из первых же работ по этой проблеме [6], представляет существенный интерес для астрофизики. Юпитер, например, как известно [16], состоит в основном из водорода. Более того, предполагается, что он имеет достаточно низкую температуру (100–200 К) и значительное магнитное поле. Наличие сверхпроводимости в этом случае может приводить к целому ряду интересных явлений, связанных со взаимодействием нормальных и сверхпроводящих токов и к временным изменениям полного магнитного поля Юпитера. Прежде, чем переходить к более подробному обсуждению проблемы сверхпроводящего состояния металлического водорода и возможных значений T_c , мы кратко обсудим проблему, положительное решение которой могло бы превратить сверхпроводимость в металлическом водороде из фундаментальной проблемы, важной для астрофизики, в важную для практики. Как отмечалось во введении, эта проблема была впервые выдвинута в работе группы Кагана [8], где она увязывалась с возможностью существования метастабильного состояния металлического водорода. В работе [8] было четко сформулировано несколько связанных между собой задач, решение которых необходимо для выяснения такой возможности:

1) нахождение энергии металлического водорода при различных значениях удельного объема и для различных кристаллических структур. Определение наинизшего состояния;

2) доказательство стабильности такой фазы, включая действительность частот всех фоновых возбуждений, а также проверку стабильности относительно тепловых (и, добавим, также квантовых) флуктуаций;

3) определение времени жизни метастабильного состояния.

В обсуждаемой работе [8] достаточно подробно была рассмотрена первая из этих проблем и частично вторая. Расчеты проводились в рамках теории возмущений по электрон-протонному взаимодействию до третьего порядка. Полная энергия записывалась в виде (34). Оценка плотности металлического водорода, отвечающей нулевому давлению $p = 0$, легко получается в пренебрежении всеми вкладками от электрон-протонного взаимодействия:

$$r_s = \frac{1,2}{\alpha^2} \left(\frac{1,5}{\pi\alpha} - \alpha_M \right), \quad (40)$$

где $\alpha = [4/(9\pi)]^2 \approx 0,521$ и α_M — постоянная Маделунга, близкая к 1,8. Это дает значение r_s около 1,65. Легко

также показать, что при таких плотностях модуль всестороннего сжатия

$$K_0 = -V \frac{\partial p}{\partial V} > 0, \quad (41)$$

что обеспечивает устойчивость состояния относительно длинноволновых возбуждений плотности.

Проведенные позднее [26, 31, 95] первопринципные расчеты полной энергии металлического водорода методом ФП подтвердили наличие минимума на кривой $E - \rho$ именно в области плотностей ρ , отвечающих $r_s \sim 1,6 - 1,8$. Гораздо сложнее обстоят дела с выяснением наиболее энергетически выгодной кристаллической структуры атомарного металлического водорода и ее динамической устойчивости. В работе [8] были подробно проанализированы все решетки Браве и наиболее важные двухатомные решетки. Обнаружена тенденция металлического водорода кристаллизоваться при $p = 0$ в резко анизотропные структуры, что, как мы уже видели в предыдущем разделе, характерно и для его молекулярной фазы. В рамках теории возмущений до третьего порядка было показано, что минимальной энергией обладает "треугольное" семейство, генерируемое простой гексагональной решеткой и дающее треугольную "нитевидную" структуру с двумерной периодичностью. Более того, было показано, что минимальной энергии для металлической фазы водорода соответствует непрерывное семейство структур, образованных из исходной гексагональной решетки с базисом a_{10} , a_{20} , a_{30} путем следующей его трансформации с помощью параметров ξ и η :

$$a_1 = a_{10} + \xi a_{30}, \quad a_2 = a_{20} + \eta a_{30}, \quad a_3 = a_{30}. \quad (42)$$

При этом различие в энергии для разных структур семейства составляет не более 10 К.

Поскольку для всех этих расчетов существенным оказывается вклад третьего порядка теории возмущений по электрон-протонному взаимодействию, а все более высокие порядки не учитывались, то естественно, что сделанные в [8] выводы о наличии долгоживущей кристаллической метастабильной фазы металлического водорода были в некоторых публикациях подвергнуты сомнению. Мы уже упоминали во введении о некоторых из них [10, 11]. Несколько более подробно эта проблема была рассмотрена в работе Авилова и Иорданского [96]. В ней был применен неограниченный метод Хартри–Фока с использованием разных орбиталей для разных спинов. Были изучены ОЦК и ПГ кристаллические структуры. Прежде всего было показано, что ОЦК структура имеет минимум при $r_s = 1,7$, т.е. очень близко к результату, полученному и по теории возмущений. При этом энергия состояния, отсчитанная от энергии свободных атомов, также достаточно близка к найденной в работе [8]. Авиллов и Иорданский [96] отмечают, однако, что при дополнительном учете корреляций минимум смещается в область $r_s = 2,3$, и энергия связи при этом резко падает. Более того, при плотностях $r_s > 2,1$ атомарная фаза водорода превращается в антиферромагнетик с щелью в спектре электронных возбуждений. Согласно расчетам, проведенным в [96], ПГ фаза, хотя и обладает меньшей энергией, чем ОЦК, но она не имеет минимума относительно величины c/a . С уменьшением плотности в системе происходит переход к практически изолированным цепочкам.

Несколько иные результаты были получены при рассмотрении атомарного водорода низкой плотности в работе группы Кагана [59] в пределе малого перекрытия электронов от разных атомов, т.е. в той же области плотностей, которая рассматривалась и в работе [96]. Из-за различного рода приближений, использованных в этих работах, и различных методов расчета достаточно трудно сделать достоверные выводы о причинах возникающих расхождений. Недавно эта проблема свойств атомарного водорода при малых плотностях была рассмотрена в рамках метода ФП в работе [97]. Результаты этой работы весьма близки к полученным в [59, 96], по крайней мере, в определении плотностей, отвечающих переходам в антиферромагнитное и в металлическое состояния. В работе [8], а также в последующей работе [90] не исключалась возможность того, что метастабильная фаза металлического водорода и даже металлическая фаза при высоких давлениях $p > p_c$ могут оказаться жидкими. Столь незначительные отличия в энергиях различных структур ($\Delta E \sim 10$ К), которые малы по сравнению с энергиями нулевых колебаний, явно подсказывают такой ответ. Эта проблема в рамках метода ФП была изучена методом Монте-Карло [95]. Было показано, что при $r_s < 1,5$ возникает заведомо кристаллическая структура, но при $r_s > 1,6$ гораздо более вероятно образование именно жидкой металлической фазы.

К сожалению, сколько-нибудь подробные расчеты свойств метастабильной фазы металлического водорода вне рамок теории возмущений и с последовательным учетом как кристаллических полей, так и эффектов обмена и корреляций к настоящему времени отсутствуют. Следует отметить здесь работу группы Кагана [98], в которой были приведены некоторые доводы в пользу применения теории возмущений в проблеме метастабильной фазы металлического водорода. Однако полного ответа на этот вопрос до сих пор нет. Отсутствует также рассмотрение влияния на время жизни такой фазы тепловых и квантовых флуктуаций. В работах Шилова и Иванова [99, 100] вычислялось время фазового перехода метастабильной молекулярной фазы при $p > p_c$ в металлическую и было показано, что эти процессы происходят достаточно быстро. По нашему мнению, которое согласуется с предположениями, высказанными в работах [10, 96], наиболее неблагоприятным для существования метастабильной фазы металлического водорода является процесс "спаривания" атомов в молекулы в цепочечных структурах, существующих в метастабильной фазе. Данный процесс в чем-то сходен с хорошо известной пайерлсовской неустойчивостью в одномерных металлах. Дополнительным аргументом в пользу этого может служить уже упоминавшееся нами экспериментальное обнаружение аномалий в сжатом Li. В недавней работе [101] проблема сильно сжатого лития рассматривалась методом ФП и было показано, что при плотностях, отвечающих $r_s \approx 2,1$ (при $p = 0$ в литии $r_s = 3,25$), происходит структурное превращение, обусловленное именно "спариванием" атомов Li в молекулы, и возникает структура $Smca$ с полуметаллическим поведением, близким к полупроводнику с нулевой запрещенной зоной. При дальнейшем сжатии происходит переход в структуру $Smc2_1$, аналогичную той, которая, как предполагается, существует в молекулярном водороде при $p > 150$ ГПа и уже является диэлектри-

ческой. В этой работе предсказывается, что лишь при $r_s < 1,78$ ($p \approx 310$ ГПа) литий снова перейдет в монокристаллическую фазу, аналогичную структуре Cs-IV.

Переходя к проблеме высокотемпературной сверхпроводимости в металлическом водороде, отметим, что возможность существования высоких T_c в этой системе следует уже из самых простых оценок, основанных на теории БКШ. В этом приближении T_c может быть записана в виде

$$T_c = \omega_D \exp \left(-\frac{1}{\lambda - \mu^*} \right). \quad (43)$$

Здесь ω_D — характерная фононная частота, λ — константа электрон-фононного взаимодействия и μ^* — кулоновский псевдопотенциал.

Основные отличия металлического водорода от большинства обычных металлов, способствующие высоким значениям T_c , следующие:

а) во-первых, из-за малой массы водорода характерные значения ω_D в нем гораздо больше, чем в других металлах, и могут достигать величин порядка 1000 К;

б) во-вторых, из-за отсутствия в водороде внутренних электронных оболочек электрон-протонное взаимодействие представляет собой просто кулоновский потенциал вместо существенно менее сильного кристаллического псевдопотенциала, что приводит к значительному увеличению константы λ по сравнению с щелочными металлами;

в) в-третьих, из-за более высокой плотности электронов в металлическом водороде ($r_s < 1,4$), чем в щелочных металлах, кулоновский псевдопотенциал также оказывается достаточно малым.

Все это приводит к оценкам T_c в водороде порядка 100–300 К. Фактически, подобные оценки величин ω_D , λ и μ^* были сделаны в первых публикациях [6, 102] по проблеме высокотемпературной сверхпроводимости в металлическом водороде. Позднее были выполнены гораздо более детальные исследования этой проблемы [26, 103–107], которые мы обсудим ниже.

Стандартный метод расчета критической температуры сверхпроводящего перехода — это решение линеаризованных уравнений Элиашберга [108], которые можно записать в следующем виде:

$$Z(\omega)A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\text{Re } A(\omega')}{\omega'} \int_0^\infty d\Omega \chi^2(\Omega) F(\Omega) \times \\ \times \left[\frac{f(-\omega') + N(\Omega)}{\omega' + \Omega - \omega} + \frac{f(\omega') + N(\Omega)}{\omega' - \Omega - \omega} \right] - \\ - \mu \int_0^{\epsilon_F} d\omega' \frac{\text{Re } A(\omega')}{\omega'} \tanh \frac{\omega'}{2T_c}, \quad (44)$$

$$[1 - Z(\omega)]\omega = \int_0^\infty d\omega' \int_0^\infty d\Omega \chi^2(\Omega) F(\Omega) \times \\ \times \left[\frac{f(-\omega') + N(\Omega)}{\omega' + \Omega - \omega} - \frac{f(-\omega') + N(\Omega)}{\omega' + \Omega + \omega} + \right. \\ \left. + \frac{f(\omega') + N(\Omega)}{-\omega' + \Omega + \omega} - \frac{f(\omega') + N(\Omega)}{-\omega' + \Omega - \omega} \right]. \quad (45)$$

Здесь $A(\omega)$ — частотно-зависимый параметр порядка и $Z(\omega)$ — функция перенормировки. Параметр $A(\omega)$ отли-

чен от нуля только в сверхпроводящем состоянии, а $Z(\omega)$ отлична от нуля также и в нормальном состоянии и характеризует перенормировку электронного спектра. В частности, функция $Z(0)$ в нормальном состоянии имеет вид:

$$Z(0) = 1 + \lambda, \quad (46)$$

где λ — константа электрон-фононной связи. Функции $f(\omega)$ и $N(\omega)$ — распределения Ферми и Бозе, соответственно, и μ — усредненный матричный элемент кулоновского межэлектронного взаимодействия. Функция $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ — спектральная плотность электрон-фононного взаимодействия и представляет собой, фактически, основную величину, определяющую значение T_c . Эту функцию можно записать через интеграл по поверхности Ферми от матричного элемента электрон-фононного взаимодействия в виде

$$\alpha^2(\Omega)F(\Omega) = \frac{1}{N(\varepsilon_F)} \int \frac{dS_F}{v_F} |g_{\mathbf{q},\lambda}^{\mathbf{q},\lambda}|^2 \delta[\Omega - \omega(\mathbf{q}, \lambda)] \times \\ \times \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}). \quad (47)$$

Здесь $N(\varepsilon_F)$ — плотность состояний на поверхности Ферми, $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ — спектр электронных возбуждений на поверхности Ферми и $\omega(\mathbf{q}, \lambda)$ — фононный спектр металла. Подробный анализ возможности первопринципных расчетов этой функции для металлов был проведен в недавнем обзоре [109]. Там же приведены результаты расчетов спектральной плотности электрон-фононного взаимодействия для большого числа простых и переходных металлов, из которых видно, что функция $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ в значительной мере совпадает по форме с кривой плотности фононных состояний $F(\omega)$. Сразу же отметим, что столь детальных расчетов этой функции для металлического водорода не имеется, и их проведение представляло бы значительный интерес.

Свойства уравнений Элиашберга и их решений описаны во многих книгах и обзорах, и мы не будем здесь на этом останавливаться сколько-нибудь подробно. В качестве одного из таких подробных обзоров можно указать статью [110], опубликованную в УФН в 1982 г. Ситуация в этой области с тех пор практически не изменилась, по крайней мере, для сверхпроводников с умеренной константой электрон-фононной связи $\lambda \leq 2$, в которых отсутствуют мягкие фононные моды с частотами $\omega < T_c$. Металлический водород, скорее всего, относится к этой категории металлов. Как было показано, в частности, в обзоре [110], критическая температура T_c , определяемая путем решения уравнений Элиашберга (44), (45), довольно хорошо аппроксимируется аналитическим выражением следующего вида:

$$T_c = \frac{\omega_{\log}}{1,43} \exp \left(\frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu^*} \right). \quad (48)$$

Здесь ω_{\log} определяется как

$$\omega_{\log} = \frac{2}{\lambda} \int_0^\infty d\Omega \frac{\alpha^2(\Omega)F(\Omega)}{\Omega} \ln \Omega, \quad (49)$$

а кулоновский псевдопотенциал μ^* выражается через μ как

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln(\varepsilon_F / \omega_{\log})}. \quad (50)$$

Формула [48] хорошо согласуется с широко используемой для этих целей феноменологической формулой Макмиллана [111]. Таким образом, задача вычисления T_c или, как минимум, ее разумной оценки сводится к расчету таких величин, как ω_{\log} , λ и μ . Собственно, эта задача и была рассмотрена в большинстве работ, посвященных проблеме высокотемпературной сверхпроводимости в металлическом водороде (см., например, [6, 102, 103, 105–107]).

Простейшую оценку величины ω_{\log} можно получить из вычисления средних фононных частот. Как мы уже отмечали, из-за малой массы протона в водороде возможно существование достаточно высоких фононных частот. Плазменная частота протонов, определяющая нормировку фононных частот, может быть записана в виде

$$\omega_{pl} = \left(\frac{4\pi n e^2}{M_p} \right)^{1/2} \approx \frac{1,04}{r_s^{3/2}} \text{ эВ}. \quad (51)$$

Фононные частоты металлов можно несколько условно записать как

$$\omega^2(\mathbf{q}, \lambda) = \omega_{pl}^2 - \omega_{el}^2, \quad (52)$$

где ω_{el}^2 — электронный вклад в фононные частоты, который в гармоническом приближении выражается через матричный элемент электрон-ионного взаимодействия и восприимчивость электронов [112]. Во многих металлах электронный вклад существенно понижает средние фононные частоты по сравнению с величиной ω_{pl} . Как показывают расчеты, проведенные в работах [91, 92], металлический водород не является исключением в этом плане, и средние фононные частоты в нем не превышают значений порядка 20–40 % от ω_{pl} . Тем не менее с учетом больших значений ω_{pl} средние фононные частоты оказываются порядка 400–600 К.

Более значительную трудность представляет собой вычисление (или хотя бы оценка) спектральной плотности $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ или даже просто константы электрон-фононной связи. Эти оценки дают весьма заметный разброс значений константы связи λ . Простейшая оценка с использованием квазиизотропной модели в работе Ашкрофта [6], где, собственно, и было впервые высказано предположение о возможной высокотемпературной сверхпроводимости металлического водорода, оказалась, в действительности, очень пессимистичной. В [6] было получено значение $\lambda \approx 0,3$, которое слишком мало для реализации высоких значений T_c . Любопытно отметить, что в не так давно опубликованной работе одного из авторов настоящего обзора [107], где проводились гораздо более детальные расчеты в рамках теории возмущений по электрон-протонному взаимодействию, получен примерно тот же ответ для константы λ . Более оптимистические оценки величины λ были получены в работе [102] также с использованием теории возмущений.

Существенно более высокие значения константы связи λ получаются в результате первопринципных расчетов электронной зонной структуры металлического водорода [26, 103, 105, 106]. В уже упоминавшейся работе Макмиллана [111] λ была выражена в очень простой форме:

$$\lambda = \frac{N(\varepsilon_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}, \quad (53)$$

где $N(\varepsilon_F)\langle I^2 \rangle$ может быть выражено через фазы рассеяния δ_l электрона на ионе (протоне), непосредственно вычисляемые в зонных расчетах:

$$N(\varepsilon_F)\langle I^2 \rangle = \frac{2\varepsilon_F}{\pi^2 N(\varepsilon_F)} \sum_l (l+1) \sin^2(\delta_l - \delta_{l+1}) \times \\ \times \frac{N_l(\varepsilon_F)}{N_l^0(\varepsilon_F)} \frac{N_{l+1}(\varepsilon_F)}{N_{l+1}^0(\varepsilon_F)}. \quad (54)$$

При этом используются значения дебаевской частоты в квазигармоническом приближении, полученные Кароном [91]:

$$\omega_D = \frac{1,04}{r_s^{3/2}} - \frac{0,52}{r_s^{1/2}} + 0,018 r_s^{1/2}. \quad (55)$$

В этом выражении второе слагаемое и представляет собой уже обсуждавшееся нами понижение фононных частот по сравнению с ω_{D1} за счет электронного вклада. Константы связи λ , полученные этим методом [26], принимают значения $1 \leq \lambda \leq 2$ в интервале плотностей $1 < r_s < 2$. Значения λ примерно того же порядка получены в работах [103, 105]. Вычисленные при этом значения T_c лежат в достаточно широком интервале: $T_c \sim 80 - 250$ К.

Однако следует отметить работу Гупта и Синха [104], также основанную на электронных зонных расчетах. Во всех предыдущих работах в качестве электрон-протонного потенциала использовался прямой кулоновский потенциал. Именно из-за малости электрон-ионного псевдопотенциала константа связи λ в щелочных металлах оказывается достаточно малой величиной. Поскольку у водорода нет внутренних электронных оболочек, то казалось бы, нет и причины для замены кулоновского потенциала на псевдопотенциал. Однако Гупта и Синха [104] предположили, что при последовательном учете неадиабатичности в электрон-фононном взаимодействии следует принимать во внимание то, что вблизи протона волновая функция электрона жестко движется вместе с протоном и не принимает участия в электрон-фононном взаимодействии. Оценки, выполненные авторами [104], исходя из этой идеи, показали, что дело опять же сводится к замене кулоновского потенциала некоторым псевдопотенциалом и к уменьшению константы связи λ до значений $\sim 0,2$.

Таким образом, вопрос о реальных значениях константы электрон-фононной связи в металлическом водороде и о величине T_c в нем по-прежнему остается нерешенным, так же как и большая часть вопросов, связанных с сильно сжатым водородом. Одной из таких нерешенных задач в проблеме сверхпроводимости является вычисление кулоновского псевдопотенциала μ^* . Обычно принимают, что $\mu^* = 0,1$, как и в большинстве других металлов. Но в действительности μ^* может отличаться от этого значения в любую сторону. Следует отметить, однако, что при $\lambda \sim 1$ точное значение μ^* не столь уж и важно.

В завершение обсуждения проблемы высокотемпературной сверхпроводимости в металлическом водороде мы хотим обратить внимание на недавнюю работу Ричардсона и Ашкрофта [113], в которой рассматривались нетривиальные аспекты этой проблемы, связанные с молекулярным металлическим водородом. Дело в том,

что в молекулярном металлическом водороде электронное строение уже не может быть описано в однозонном приближении. В системе появляются, как и в полуметаллах, носители разного знака и из разных зон. Авторы работы [113] показали, что учет взаимодействия разных носителей может существенно изменить вклад кулоновского взаимодействия в сверхпроводимость, приводя к дополнительному электронному спариванию. Сама по себе такая постановка вопроса далеко не нова, она интенсивно обсуждалась в рамках общей проблемы высокотемпературной сверхпроводимости [114]. В работе [113] были проведены конкретные расчеты этих эффектов в молекулярном металлическом водороде с использованием приближенных выражений, предложенных ранее [115] для случая электрон-дырочной плазмы в полупроводниках. При этом в [113] было показано, что значение T_c существенно возрастает по сравнению с тем, которое получается при учете лишь электрон-фононного взаимодействия, и может достигать ~ 400 К.

5. Заключение

Подведем теперь краткие итоги обсуждения проблемы водорода при высоких давлениях, проведенного в настоящем обзоре. Прежде всего необходимо констатировать большой прогресс, достигнутый за последние годы в экспериментальном и теоретическом изучении этой проблемы. С достаточно хорошей точностью установлено УС молекулярной фазы до очень высоких давлений (возможно, учитывая результаты, полученные во ВНИИЭФ [13, 23], до 400 ГПа). Изучена фазовая диаграмма молекулярного водорода до давлений ~ 300 ГПа. Хорошо известна также его кристаллическая структура до давлений, как минимум, 50 ГПа.

Несмотря на достигнутый прогресс, в целом проблема водорода при высоких давлениях оказалась крайне сложной как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения. Так, до сих пор остается невыясненным один из кардинальных вопросов в этой проблеме — величина давления металлизации. Сложность экспериментального изучения веществ при высоких давлениях в какой-то мере самоочевидна. Другое дело, почему столь же сложным оказывается и теоретическое изучение этой проблемы. Ситуация здесь, по нашему мнению, не вполне тривиальна. Как показывают результаты расчетов, выполненных теоретиками, и обсуждение, проведенное в настоящем обзоре, дело не в том, что у теоретиков, занимающихся этой проблемой, отсутствует понимание каких-то существенных процессов, происходящих в сильно сжатом водороде. По мере сжатия в нем происходят различного рода структурные превращения, изменение электронного строения и т.п. — то же, что и в любой другой системе. Сложность теоретических исследований сильно сжатого водорода связана с тем, что какие-либо специальные модели для описания этих процессов вряд ли помогут. Здесь необходим количественный и точный расчет конкретных свойств конкретного вещества — водорода. Из-за большого количества различных структур с малым отличием в энергии связи, из-за сильной зависимости ряда свойств (включая энергетическую щель) от кристаллической структуры соответствующие расчеты именно для водорода предъявляют повышенные требования как к их точности, так и к учету многих факторов, включая,

например, нулевые колебания протонов. Теоретическая физика твердого тела оказалась не готова к решению такой задачи в полном ее объеме. Это связано с недостаточным развитием как теоретических методов расчета свойств кристаллов, так и вычислительных методик. Если для многих других систем ошибка в несколько процентов в определении удельного объема или полной энергии кристалла, возникающая, например, из-за использования локального приближения для функционала обменно-корреляционной энергии, не представляет серьезной проблемы, то для сильно сжатого водорода ошибка такого порядка уже очень важна, поскольку она ведет к разнице в энергиях различных кристаллических структур порядка долей процента.

К сожалению, сколько-нибудь последовательный подход, выходящий за рамки локального приближения, пока не разработан. Кроме того, до сих пор не решена крайне важная, по крайней мере, для сильно сжатого водорода проблема — включение эффектов электрон-фононного взаимодействия в метод функционала плотности. Сильно сжатый твердый водород — это, может быть, одна из первых проблем в физике конденсированного состояния, решение которой предъявляет столь серьезные количественные требования к методам первопринципных расчетов. Но это заведомо не единственная такая проблема. Возможно, это относится и к расчету поведения щелочных металлов в области промежуточных давлений, где эти металлы, как уже отмечалось в настоящем обзоре на примере Li, могут превращаться в диэлектрики. Впереди предстоит большая и серьезная работа по значительному повышению точности первопринципных методов расчета и их применению для исследования свойств сильно сжатого водорода и аналогичных систем.

Авторы выражают глубокую благодарность В.Л. Гинзбургу за постоянное внимание к этой работе. Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (проект N 207) и частично РФФИ (грант 99-02-16366).

Список литературы

- Wigner E, Huntington H B *J. Chem. Phys.* **3** 764 (1935)
- Абрикосов А А *Астрон. журн.* **31** 112 (1954)
- Ross M J *Chem. Phys.* **60** 3634 (1974)
- Бровман Е Г, Каган Ю, Холас А *ЖЭТФ* **62** 1492 (1972)
- Mao H K, Hemley R J *Rev. Mod. Phys.* **66** 671 (1994)
- Ashcroft N W *Phys. Rev. Lett.* **21** 1748 (1968)
- Oliva J, Ashcroft N W *Phys. Rev. B* **23** 6399 (1981)
- Бровман Е Г, Каган Ю, Холас А *ЖЭТФ* **61** 2429 (1971)
- Гинзбург В Л *УФН* **103** 87 (1971); *О физике и астрофизике* (М.: Бюро Квантум, 1995); *УФН* **169** 419 (1999)
- Иорданский С В и др. *Письма в ЖЭТФ* **17** 530 (1973)
- Neece G A, Rodgers F J, Hoover W G *Comput. Phys.* **7** 621 (1971)
- Narayana C et al. *Nature* (London) **393** 46 (1998)
- Григорьев Ф В и др. *Письма в ЖЭТФ* **16** 286 (1972); *ЖЭТФ* **69** 743 (1975)
- Hawke P S et al. *Phys. Rev. Lett.* **41** 994 (1978)
- Silvera I F *Rev. Mod. Phys.* **52** 393 (1980)
- Stevenson D J *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* **10** 257 (1982)
- Hennes H, Driessen A, Griessen R *J. Phys. C* **19** 3571 (1986)
- Глазков В П и др. *Письма в ЖЭТФ* **47** 661 (1988)
- Hemley R J et al. *Phys. Rev. B* **42** 6458 (1990)
- Loubeyre P et al. *Nature* (London) **383** 702 (1996)
- Mao H K et al. *Science* **239** 1131 (1988)
- Vinet P et al. *J. Phys. C* **19** 467 (1986)
- Григорьев Ф В и др. *ЖЭТФ* **75** 1683 (1978)
- Birch E *Geophys. Res.* **57** 227 (1952)
- Murnaghan F D *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 244 (1944)
- Min B I, Jansen H J F, Freeman A J *Phys. Rev. B* **33** 6383 (1986)
- Трубицын В П *ФТТ* **7** 3363 (1965); **8** 862 (1966)
- Ross M, Ree F H, Young D A *J. Chem. Phys.* **79** 1487 (1983)
- Петров Ю В *ЖЭТФ* **84** 776 (1983)
- Ferrante J, Smith J R, Rose J H *Phys. Rev. Lett.* **50** 1385 (1983)
- Barbee T W et al. *Phys. Rev. Lett.* **62** 1150 (1989)
- Ceperley D M, Alder B *Phys. Rev. B* **36** 2092 (1987)
- Natoli V, Martin R M, Ceperley D M *Phys. Rev. Lett.* **74** 1601 (1995)
- Cui L et al. *Phys. Rev. B* **55** 12253 (1997)
- Kohn W, Sham L J *Phys. Rev. A* **140** 1133 (1965)
- Goncharov A F et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 2514 (1995)
- Hanfland M, Hemley R J, Mao H K *Phys. Rev. Lett.* **70** 3760 (1993)
- Cui L et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 3048 (1994)
- Mazin I I et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 1066 (1997)
- Kohanoff J et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 2783 (1997)
- Edwards B, Ashcroft N W *Nature* (London) **388** 652 (1997)
- Nagao K, Takezawa T, Nagara H *Phys. Rev. B* **59** 13741 (1999)
- Kaxiras E, Broughton J B, Hemley R J *Phys. Rev. Lett.* **67** 1138 (1991)
- Nagara H, Nakamura T *Phys. Rev. Lett.* **68** 2468 (1992)
- Nagao K, Nagara H, Matsubara S *Phys. Rev. B* **56** 2295 (1997)
- Hohl D et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 541 (1993)
- Biermann S, Hohl D, Marx D *Solid State Commun.* **108** 337 (1998)
- Surh M P et al. *Phys. Rev. B* **55** 11330 (1997)
- Займан Дж *Вычисление блеховских функций* (М.: Мир, 1973)
- Straus D, Ashcroft N W *Phys. Rev. Lett.* **38** 415 (1977)
- Edwards B, Ashcroft N W, Lenosky T *Europhys. Lett.* **34** 519 (1996)
- Surh M P, Barbee T W, Mailhot C *Phys. Rev. Lett.* **70** 4090 (1993)
- Car R, Parrinello M *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471 (1985)
- Marx D, Parrinello M *Z. Phys. B* **95** 1439 (1994)
- Tuckerman M E et al. *J. Chem. Phys.* **104** 5579 (1996)
- Китайгородский А И, Мирская К В *Кристаллография* **10** 121 (1965)
- Souza I, Martin R M *Phys. Rev. Lett.* **81** 4452 (1998)
- Baranowski B *Polish J. Chem.* **69** 981 (1995)
- Каган Ю, Максимов Л А, Тренин А Е *ЖЭТФ* **75** 1709 (1978)
- King-Smith R D, Vanderbilt D *Phys. Rev. B* **47** 1651 (1993)
- Theory of Inhomogeneous Electron Gas* (Eds S Lundqvist, N H March) (New York: Plenum, 1983) [Теория неоднородного электронного газа (Русский перевод под ред. Д А Киржница, Е Г Максимова) (М.: Мир, 1987)]
- Struzhkin V V, Hemley R J, Mao H K, in *Abstr. Centenn. Meet. Amer. Phys. Soc., March 1999*, UC30.01; Mori Y, Ruoff A L *ibid.*, UC30.02; Neaton J B, Ashcroft N W *ibid.*, YC10.01
- Верещагин Л Ф, Яковлев Е Н, Тимофеев Ю А *Письма в ЖЭТФ* **21** 190 (1975)
- Kawai N, Togaya M, Mishima O *Proc. Jpn. Acad. Sci.* **51** 630 (1975)
- Яковлев Е Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **28** 369 (1978)
- Struzhkin V V et al. *Nature* (London) **380** 382 (1997)
- Kometani S et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 2564 (1997)
- Сахаров А Д *УФН* **88** 725 (1966)
- Nellis W J, Weir S T, Mitchell A C *Phys. Rev. Lett.* **76** 1860 (1996); *Phys. Rev. B* **59** 3434 (1999)
- Friedli C, Ashcroft N W *Phys. Rev. B* **16** 662 (1977)
- Ramaker D E, Kumar L, Harris F E *Phys. Rev. Lett.* **34** 812 (1975)
- Balchan A S, Drickamer H G *J. Chem. Phys.* **34** 1948 (1961)
- Mazin I I, Cohen R E *Phys. Rev. B* **52** R8597 (1995)
- Herzfeld K F *Phys. Rev.* **29** 701 (1927)
- Perdew J P, Levy M *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884 (1983)
- Sham L J, Schlüter M *Phys. Rev. Lett.* **51** 1888 (1983)
- Jones R O, Gunnarson O *Rev. Mod. Phys.* **61** 689 (1989)
- Maksimov E G et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 2493 (1989)
- Hedin L *Phys. Rev. A* **139** 796 (1965)
- Godby R W, Schlüter M, Sham L J *Phys. Rev. B* **37** 10159 (1988)
- Pickett W E, Wang C S *Phys. Rev. B* **30** 4719 (1984)
- Pickett W E *Comm. Solid State Phys.* **12** 1 (1985)
- Chacham H, Zhu X, Louie S G *Phys. Rev. B* **46** 6638 (1992)
- Holm B *Phys. Rev. Lett.* **83** 788 (1999)
- Allen P B, Heine V J *J. Phys. C* **9** 2305 (1976)
- Allen P B, Cardona M *Phys. Rev. B* **23** 1495 (1981)

87. Mott N F *Metal-Insulator Transitions* (London: Taylor and Francis, 1974) [Русский перевод: Мотт Н Ф *Переходы металл-изолятор* (М.: Наука, 1979)]
88. Lenosky T J et al. *Phys. Rev. B* **55** R11907 (1998)
89. Pfaffenzeller O, Hohl D J. *Phys.: Condens. Matter* **9** 11023 (1997)
90. Каган Ю, Пушкарёв В В, Холас А *ЖЭТФ* **73** 967 (1977)
91. Caron L G *Phys. Rev. B* **9** 5025 (1974)
92. Hammerberg J E, Ashcroft N W *Phys. Rev. B* **9** 409 (1974)
93. Gorobchenko V D, Kon V N, Maksimov E G, in *The Dielectric Function of Condensed Matter* (Eds L V Keldysh, D A Kirzhnits, A A Maradudin) (Amsterdam: North-Holland, 1989) p. 87
94. Natoli V, Martin R M, Ceperley D M *Phys. Rev. Lett.* **70** 1952 (1993)
95. Chakraverty S et al. *Phys. Rev. B* **24** 1624 (1981)
96. Авилов В В, Иорданский С В *ФТТ* **19** 3516 (1977)
97. Pfommer B G, Louie S G *Phys. Rev. B* **58** 12680 (1998)
98. Бровман Е Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **18** 260 (1973)
99. Шилов Ю И, Иванов Н Р *ФТТ* **34** 1025 (1992)
100. Шилов Ю И, Иванов Н Р *ФТТ* **34** 1035 (1992)
101. Neaton J B, Ashcroft N W *Nature* (London) **400** 141 (1999)
102. Schneider T, Stoll E *Physica* **55** 702 (1971)
103. Switendick A C, in *Superconductivity in d- and f-Band Metals* (Ed. D U Douglas) (New York: Plenum, 1976) p. 593
104. Gupta R P, Sinha S K, in *Superconductivity in d- and f-Band Metals* (Ed. D U Douglas) (New York: Plenum, 1976) p. 583
105. Papaconstantopoulos D A, Klein B M *Ferroelectrics* **17** 307 (1977)
106. Barbee T W, Garcia A, Cohen M L *Nature* (London) **340** 369 (1984)
107. Шилов Ю И, Иванов Н Р *ФТТ* **37** 1473 (1994)
108. Элиашберг Г М *ЖЭТФ* **38** 966 (1960); **39** 1437 (1960)
109. Максимов Е Г, Саврасов Д Ю, Саврасов С Ю *УФН* **167** 353 (1997)
110. Долгов О В, Максимов Е Г *УФН* **138** 95 (1982)
111. McMillan W L *Phys. Rev.* **167** 331 (1968)
112. Максимов Е Г, Саврасов С Ю *УФН* **165** 773 (1995)
113. Richardson C F, Ashcroft N W *Phys. Rev. Lett.* **78** 118 (1997)
114. *Проблема высокотемпературной сверхпроводимости* (Под ред. В Л Гинзбурга, Д А Киржница) (М.: Наука, 1977)
115. Vignale G, Singwi K S *Phys. Rev. B* **31** 2729 (1985)

Hydrogen at high pressure

E.G. Maksimov

P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences

Leninskiy prosp. 53, 117924 Moscow, Russian Federation

Tel. (7-095) 135-75 11

Fax (7-095) 135-85 33

E-mail: maksimov@lpi.ac.ru

Yu.I. Shilov

Russian Federal Nuclear Center — All-Russian Research Institute of Experimental Physics

Prosp. Mira 37, 607190 Sarov, Nizhny-Novgorod region, Russian Federation

Tel. (831-30) 569-74

Fax (831-30) 545-65

E-mail: otd4@expd.vniief.ru

Experimental and theoretical work on solid hydrogen under high pressure is reviewed with special emphasis on three aspects of the field. The first concerns the equation of state of hydrogen and the properties of its molecular phase. Both experimental and theoretical studies show that hydrogen has a rich variety of unusual properties even in its molecular phase, as the formation of many highly anisotropic crystal structures with little energy difference exemplifies. The second aspect is the insulator-metal transition which, while customarily associated with atomization, i.e., with the dissociation of hydrogen molecules, is also possible in the molecular phase according to recent theoretical studies. In discussing the metallic phase, finally, the existence of a metastable phase at normal pressure and prospects for the high superconducting transition temperature in metallic hydrogen are considered.

PASC numbers: **64.30. + t, 71.20. -b, 71.30. + h, 74.25. -q**

Bibliography — 115 references

Received 14 September 1999