

В.Т. ШВЕЦЬ, Є.В. ЧЕРЕВКО

Одеський національний технологічний університет  
(Вул. Дворянська, 1/3, Одеса 65082; e-mail: valtarmax@ukr.net, cherevko@usa.com)

УДК 539

## НЕЛОКАЛЬНИЙ ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛ І ТЕРМОДИНАМІКА МЕТАЛІЧНОГО ГЕЛІЮ

---

*Досліджені термодинамічні властивості рідкого металічного гелію в другому порядку теорії збурень за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії. При цьому використано псевдопотенціал, знайдений з перших принципів. Цей псевдопотенціал є нелокальним і нелінійним. Нелокальність псевдопотенціалу приводить до того, що у розвиненні внутрішньої енергії, вільної енергії і тиску рідкого металічного гелію в ряд за псевдопотенціалом присутній член першого порядку. Його діагональний матричний елемент виявляється того ж порядку величини, що і член нульового порядку. В результаті цей член дає важливий внесок у внутрішню і вільну енергію, а залежність їх від густини і температури стає суттєвішою. Відповідно зростає і тиск, при якому може реалізуватись рідка металічна фаза гелію. Цей тиск на порядок перевищує відповідний тиск у металічному водні і на сьогодні є недосяжним на експерименті. Аналіз ентропії дозволив з'ясувати область існування рідкої металічної фази і з'ясувати умови її кристалізації. Порівняння з густинами, тисками і температурами всередині газових гігантів Юпітера і Сатурна дозволило зробити висновок про те, що в центральних частинах цих планет не лише водень, а і гелій перебувають у металічному стані. Проте тиск в надрах планет є недостатнім для кристалізації гелію.*

*Ключові слова:* металізація гелію, псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії, внутрішня енергія металічного гелію, вільна енергія металічного гелію, рівняння стану металічного гелію.

### 1. Вступ

Сучасна теорія металів базується на теорії псевдопотенціалів [1], де потенціал взаємодії електронів провідності з іонною підсистемою, який не обов'язково є слабким, замінюється слабшим псевдопотенціалом. Останній має той суттєвий недолік, що є нелокальним і нелінійним. Оскільки для його побудови з перших принципів потрібно використовувати хвильові функції зв'язаних електронів, то остання задача стає занадто складною для використання такого псевдопотенціалу для розрахунків різноманітних властивостей більшості металів. Тому звичайно використовують модельні псевдопо-

тенціали з підгінними параметрами, якщо є достатньо експериментальних даних для їх знаходження. Єдиним металом, для якого псевдопотенціал збігається з кулонівським потенціалом протона, і де не виникає жодних технічних ускладнень, є металічний водень [2]. Проте, серед інших металів, є один метал – металічний гелій, де для хвильових функцій зв'язаних електронів, існують прості і точні аналітичні вирази і де псевдопотенціал, знайдений з перших принципів, цілком придатний для практичних розрахунків [3]. Метою даної статті є застосування запропонованого псевдопотенціалу до розрахунків рівняння стану металічного гелію. На даний момент – це єдиний можливий шлях для теоретичних розрахунків його різноманітних властивостей.

© В.Т. ШВЕЦЬ, Є.В. ЧЕРЕВКО, 2022

Перше повідомлення щодо експериментального отримання металічного водню в результаті ударного стиснення з'явилося у 1996 році [4]. Параметрами, за яких відбулась металізація водню були: тиск 1,4 Мбар, густина  $0,64 \text{ г/см}^3$ , температура 3 000 К. Спроба отримати металічний водень при статичному стисненні до 3,42 Мбар і низьких температурах у 1998 році [5] не привела до успіху. У 2011 році з'явилося повідомлення про отримання рідкого металічного водню при статичному стисненні до 3 Мбар [6]. В металічному стані вдалося отримати експериментально і такі елементи, як кисень у 2001 році [7] і азот у 2003 році [8].

Теоретичне і експериментальне вивчення металізації гелію виявилось не таким успішним. Перша спроба теоретичної оцінки енергії основного стану, рівняння стану і стисливості металічного гелію в рамках модифікованої теорії Бракнера була здійснена доволі давно [9, 10]. Отримані результати не претендували на високу точність, але давали доволі песимістичну оцінку для тиску, за якого гелій мав переходити у металічний стан – це приблизно 20 млн атм. На час виходу цієї статті (1974 рік) про такі тиски в земних умовах можна було лише мріяти, хоча в надрах планет-гігантів сонячної системи існували і значно вищі тиски. Проїшло приблизно 30 років до першої доволі вдалої спроби отримати гелій у металічному стані [11]. Для цього використали комбіноване статичне і динамічне стискання нагрітого рідкого гелію. Контроль за агрегатним станом гелію здійснювався через спостереження відбивної здатності світла для досліджуваного зразка. Виявилось, що ознаки переходу гелію у металічний стан спостерігались вже при густині гелію в  $1,2 \text{ г/см}^3$ , яка була у декілька разів меншою від попередніх теоретичних оцінок. Правда не вдалося точно виміряти тиск в області переходу, але він виявився, за даними авторів експерименту, на 1–2 порядки меншим за попередні теоретичні оцінки.

Не простою виявилась ситуація з металічним гелієм в надрах планет-гігантів сонячної системи [12]. Тут головною проблемою стала мало досліджена проблема розчинності гелію в металічному водні і вплив останнього на параметри металізації гелію.

Доволі перспективним для дослідження металізації гелію видається метод молекулярної динаміки [13, 14]. Тут інтервал досліджуваних гу-

стин становив  $1\text{--}22 \text{ г/см}^3$ , а температур – 10 000–50 000 К. Неочікуваним результатом цих досліджень було те, що металізація гелію виявилась процесом поступовим без різкого фазового переходу першого роду. При найменшій з досліджуваних густин вона становила 10% зразка, при найбільшій – 99%.

Метод молекулярної динаміки має свої обмеження. Його результати мають порівнюватись з іншими методами теоретичних розрахунків, зокрема з прямими квантово-механічними розрахунками з перших принципів.

Гелій у металічному стані легко піддається теоретичному дослідженню лише у випадок дворазово іонізованих атомів [15]. У цьому разі потенціал електрон-іонної взаємодії є кулонівським, тобто відомим точно. Єдина характеристика металічного гелію, що була обчислена для одноразово іонізованих атомів гелію, є парна ефективна між-іонна взаємодія [3]. У цій роботі ми використовуємо запропонований псевдопотенціал для обчислення різних термодинамічних характеристик рідкого металічного гелію. Ми вважаємо, що густина електронів провідності, що відповідає металічному стану гелію, є такою самою, як і у металічного водню [4]. У цьому разі в точці переходу в металічний стан питомі густини становитимуть  $0,64 \text{ г/см}^3$  для водню і  $2,56 \text{ г/см}^3$  для гелію.

Метою даної статті є з'ясування термодинамічних умов існування рідкої металічної фази гелію та можливості її кристалізації тиском. В рамках нашого підходу тиск, при якому відбувається металізація гелію, виявляється на порядок вищим, ніж у разі металізації водню.

## 2. Енергія електронів провідності

Для внеску нульового порядку за псевдопотенціалом у внутрішню енергію електронів провідності, тобто для їх енергії прямої кулонівської, обмінної взаємодій та кореляцій, використовуємо класичний вираз, запропонований Гелл-Маном і Бракнером [16], які представили його у вигляді ряду за степенями параметра  $r_s$ :

$$E_0 = \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + 0,0622 \ln(r_s) - 0,096. \quad (1)$$

Тут  $r_s$  – радіус сфери, об'єм якої збігається з об'ємом, що припадає на один електрон.

При обчисленні псевдопотенціалу одноразово іонізованого атома гелію ми використали хвильову функцію основного стану ізолюваного іона гелію та енергію цього стану. Потенціал, створюваний іоном гелію складається з кулонівського потенціалу ядра гелію і одного зв'язаного електрона, просторовий заряд якого розташований сферично симетрично навколо ядра. Він є локальним і потенціальна енергія взаємодії електрона провідності з таким іоном має вигляд

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

Тут  $z = 2$  – заряд ядра. При використанні такого потенціалу ми не враховуємо той факт, що хвильові функції електронів провідності мають бути ортогональні хвильовим функціям електронів зв'язаних електронів. Тобто електрон провідності ніби виштовхується з області, зайнятої іонним остовом. Таку ортогональність можна врахувати заміною в гамільтоніані електронної підсистеми потенціалу на псевдопотенціал. Ця обставина додає до наведеного вище локального потенціалу нелокальний доданок

$$\langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k}' \rangle = -\frac{64\pi z^5 (E_{\mathbf{k}} - \varepsilon_0)}{(z^2 + k^2)^2 (z^2 + k'^2)^2}. \quad (3)$$

Тут  $\varepsilon_0$  – енергія основного стану електрона в іоні гелію,  $E_{\mathbf{k}}$  – енергія електрона провідності. Саме залежність формфактора псевдопотенціалу від енергії електронів провідності зумовлює його нелінійність. При побудові теорії збурень за псевдопотенціалом сам псевдопотенціал також потрібно знаходити в рамках теорії збурень. Обидва розв'язання мають узгоджуватись. Тут ми використовуємо формфактори псевдопотенціалу, знайдені у нульовому порядку за псевдопотенціалом. Це означає, що в ролі енергії електронів провідності ми беремо лише їх кінетичну енергію. Цього цілком достатньо при розрахунках внутрішньої енергії металу в рамках теорії збурень не вище другого порядку за псевдопотенціалом. Отже, псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії для одноразово іонізованого атома гелію є таким [3]:

$$\langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k}' \rangle = V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') + \langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k}' \rangle. \quad (4)$$

Єдине наближення, яке ми зробили, полягає у використанні власних чисел і власних функцій ізолюваного іона гелію. Матричні елементи скрізь беруться за плоскими хвилями.

Енергія першого порядку за псевдопотенціалом, завдяки електронейтральності металу, не містить локальної частини псевдопотенціалу і має вигляд

$$E_1 = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} \langle k | w_{nl} | \rangle k^2 dk, \quad (5)$$

$$\langle k | w_{nl} | \rangle = -\frac{64\pi z^5}{(z^2 + k^2)^4} \left( -\frac{z^2}{2} + \frac{k^2}{2} \right). \quad (6)$$

Останній інтеграл легко обчислити аналітично, проте результат буде доволі громіздким. Хоча цей доданок формально має перший порядок за псевдопотенціалом, але, насправді, він є того ж порядку величини, що і член нульового порядку. Ця обставина є наслідком усереднення внеску за іонними ступенями вільності і трансляційною інваріантністю системи у рідкому стані. Член другого порядку за псевдопотенціалом має вигляд

$$E_2 = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3. \quad (7)$$

Внесок, зумовлений локальною частиною псевдопотенціалу, буде таким:

$$\Delta_1 = -\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\pi_0(q) w^2(q)}{\varepsilon(q)} S_i(q) q^2 dq. \quad (8)$$

Тут поляризаційний оператор невзаємодіючого електронного газу

$$\pi_0(q) = \frac{k_F}{2\pi^2} \left[ 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln \left( \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right) \right], \quad (9)$$

ефективна діелектрична проникність взаємодіючого електронного газу у наближенні Гелдарту і Воско [17]:

$$\varepsilon(q) = 1 + [v(q) + \widetilde{v}(q)] \pi_0(q), \quad (10)$$

кулонівський потенціал електрон-електронної взаємодії

$$v(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}, \quad (11)$$

локальний потенціал обмінної взаємодії і кореляцій

$$\widetilde{v}(q) = -\frac{2\pi e^2}{q^2 + \lambda k_F^2}, \quad (12)$$

$\lambda \approx 2$ ,  $S_i(q)$  – парний структурний фактор іонної підсистеми в моделі твердих сфер [18]. Для внеску, зумовленого нелокальною частиною псевдопотенціалу, матимемо

$$\Delta_3 = \frac{1}{2\pi^4} \frac{m}{\hbar^2} \int_0^{k_F} dk \int_0^\infty dk' k' \langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k}' \rangle^2 \times \left( \frac{1}{k+k'} + \frac{1}{k-k'} \right) \int_{k-k'}^{k+k'} \frac{S_i(q)}{\varepsilon(q)} q dq. \quad (13)$$

Нарешті, перехресний член буде таким:

$$\Delta_2 = \frac{1}{\pi^4} \frac{m}{\hbar^2} \int_0^{k_F} dk \int_0^\infty dk' k' \langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k}' \rangle \times \left( \frac{1}{k+k'} + \frac{1}{k-k'} \right) \int_{k-k'}^{k+k'} \frac{V(q)}{\varepsilon(q)} S_i(q) q dq. \quad (14)$$

### 3. Внутрішня енергія, ентропія і вільна енергія

Для ентропії металу ми використали такий інтерполяційний вираз [19]:

$$S = S_e + S_{\text{gas}} + S_{\text{conf}}. \quad (15)$$

Тут внесок ідеального виродженого електронного газу в ентропію

$$S_e = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{k_F^2}, \quad (16)$$

внесок класичної іонної підсистеми в ентропії у газовому наближенні

$$S_{\text{gas}} = \frac{5}{2} k_B + \frac{3}{2} k_B \ln \left( \frac{M k_B T}{2\pi n_i^{2/3}} \right), \quad (17)$$

внесок, зумовлений відмінністю реальної іонної підсистеми від класичного ідеального газу (конфігураційний внесок):

$$S_{\text{conf}} = k_B \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2}, \quad (18)$$

де  $\eta$  – густина пакування іонів у моделі твердих сфер.

Для електростатичної енергії ми використали класичний результат [19]:

$$E_{es} = \frac{z^2}{\pi} \int_0^\infty [S_i(q) - 1] dq. \quad (19)$$

Для внутрішньої енергії у другому порядку теорії збурень за псевдопотенціалом матимемо такий вираз:

$$E = E_{es} + E_0 + E_1 + E_2. \quad (20)$$

Відповідно, для вільної енергії скористаємось її означенням

$$F = E - TS. \quad (21)$$

Диференціюючи вільну енергію за об'ємом системи при сталій температурі, отримуємо тиск, необхідний для утримання гелію в конденсованому металічному стані.

### 4. Результати та їх обговорення

Окреме дослідження ентропії системи має сенс, оскільки дозволяє визначити область існування рідкої фази металічного гелію. Якщо початкова точка графіка залежності ентропії від густини є цілком гіпотетичною, ґрунтованою на припущенні, що металізація гелію і водню відбувається при однаковій густині електронного газу, то кінцева точка графіка має цілком конкретний характер і свідчить про перехід металічного гелію з рідкого у твердий стан за рахунок його стискання. Точку переходу в твердий стан можна визначити з умови рівності нулю ентропії металу, як функції густини і температури  $S = 0$ . На рис. 1 наведена залежність ентропії рідкого металічного гелію від густини при різних температурах. Якщо відштовхуватись від початкової густини рідкої фази металічного гелію при густині 2,56 г/см<sup>3</sup> і температурі 5000 К, то ентропія із збільшенням густини монотонно спадає і досягає нульового значення при густині 3,5 г/см<sup>3</sup>. При цьому значенні густини починається кристалізація тиском рідкого металічного гелію. При температурі 10000 К кристалізація настає при децю більшій густині 3,6 г/см<sup>3</sup>. При температурі 15000 К кристалізація відбувається при ще більшій густині 3,65 г/см<sup>3</sup>. Таким чином, залежність густини, при якій відбувається

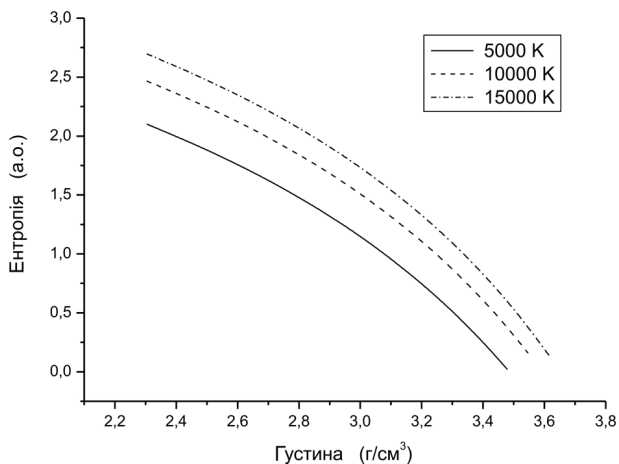


Рис. 1. Залежність ентропії від густини при різних температурах

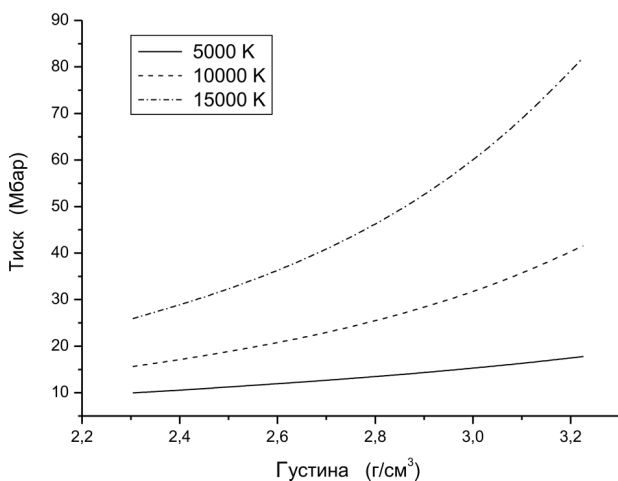


Рис. 2. Залежність тиску у рідкому металічному гелії від густини при різних температурах

кристалізація, від температури не така вже і велика. Навряд найближчим часом можна говорити про отримання кристалічного металічного гелію у земних умовах, проте в надрах Юпітера ближче до його твердого ядра такі умови нібито існують і по температурі, і по густині. Політропна модель Юпітера дає в центрі планети густину близько  $7 \text{ г/см}^3$ . При цьому температура не перевищує  $20000 \text{ К}$ . Невідповідність густини кристалізації гелію і густини речовини в центральній частині Юпітера не повинна дивувати, оскільки гелій складає лише невелику частину маси планети. Ближче до поверхні планети він рівномірно перемішаний з воднем,

що обмежує можливість збільшення його густини, а ближче до центра конденсується у вигляді рідких крапель [20] в середовищі рідкого металічного водню, як доволі ізольована субстанція, що мало впливає на загальну густину речовини. Головно планета складається з водню, який перебуває переважно у рідкому металічному стані.

Наші розрахунки показують, що тиск рідкого металічного гелію в гіпотетичних межах існування рідкої металічної фази є доволі високим і перевищує сучасні експериментальні можливості. На рис. 2 наведена залежність тиску в рідкому металічному гелії від густини при різних температурах. Видно, що температурна залежність тиску доволі сильна. Якщо при температурі  $10000 \text{ К}$  максимальному значенню тиску рідкої фази відповідає приблизно  $40 \text{ Мбар}$ , то температурі у  $15000 \text{ К}$  вже відповідає тиск у приблизно  $90 \text{ Мбар}$ . Зазначимо, що політропна модель Юпітера дає значення тиску у центрі Юпітера приблизно  $60 \text{ Мбар}$ .

Оскільки температура у центрі Юпітера дорівнює приблизно  $20000 \text{ К}$ , а тиск, потрібний для кристалізації рідкого металічного гелію, при такій температурі досягає  $90 \text{ Мбар}$ , то кристалізація малоймовірна. Тиск в надрах Юпітера достатній для металізації гелію, проте недостатній для його кристалізації. Подібна ситуація щодо металізації гелію виникає і в надрах Сатурна.

## 5. Висновки

1. Принципова відмінність між рідкими металічними воднем і гелієм з теоретичної точки зору полягає у тому, що електрон-іонна взаємодія в металічному водні описується локальним кулонівським потенціалом, а в металічному гелії – нелокальним псевдопотенціалом. Ця відмінність призводить і до суттєвих фізичних відмінностей. Гіпотетичний тиск, при якому мала б відбутись металізація гелію виявляється на порядок вищим за відповідний тиск для водню.

2. Умови у центральних частинах план-гігантів Юпітера і Сатурна цілком відповідають умовам металізації гелію, проте у земних умовах досягнуті на сьогодні експериментальні значення термодинамічних параметрів недостатні.

3. Кристалізація тиском металічного гелію не можлива навіть в надрах планет-гігантів сонячної системи.

1. A. Harrison. *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (W.A. Benjamin, Inc., 1966).
2. V.T. Shvets. *Extremalnyi Stan Rechovyny. Metalizatsia* (Vydavets Grin D.S., 2016) (in Ukrainian) [ISBN: 978-966-7591-59-5].
3. V.T. Shvets. First-principles pseudopotential and interionic interaction in metallic helium. *Phys. Metals Metallogr.* **122**, 950 (2021).
4. S.T. Weir, A.C. Mitchell, W.J. Nellis. Metallization of fluid molecular hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar). *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1860 (1996).
5. C. Narayana, H. Luo, J. Orloff, A.L. Ruoff *et al.* Solid hydrogen at 342 GPa: No evidence for an alkali metal. *Nature* **393**, 46 (1998).
6. M.I. Eremets, I.A. Troyan. Conductive dense hydrogen. *Nature Materials* **10**, 927 (2011).
7. M. Bastea, A.C. Mitchell, W.J. Nellis. High pressure insulator-metal transition in molecular fluid oxygen. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3108 (2001).
8. R. Chau, A.C. Mitchell, R.W. Minich, W.J. Nellis. Metallization of fluid nitrogen and the Mott transition in Highly compressed Low-Z fluid. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 245501 (2003).
9. E. Østgaard. Solid helium ground-state energy, pressure, compressibility and phase transition at high densities. *Physica* **74**, 113 (1974).
10. E. Østgaard. Solid helium. Ground-state energy, pressure, and phase transition at high densities. *Phys. Lett. A* **46**, 417 (1974).
11. J. Eggert, P. Celliers, G. Collins, D. Hicks, S. Brygoo, P. Loubeyre, R. Jeanloz, R. McWilliams, T. Boehly. Observation of metallic helium: equation of state and transport measurements under astrophysical conditions. In: *International Conference on Plasma Science, Monterey, CA, USA, 20–23 June* (2005).
12. D.J. Stevenson. Metallic helium in massive planets. *PNAS* **105** (32), 11035 (2008).
13. M. Preising, R. Redmer. Metallization of dense fluid helium from *ab initio* simulations. *Phys. Rev. B* **102**, 224107 (2020).
14. M. Preising, R. Redmer. Nonmetal-to-metal transition in dense fluid helium. *Contributions to Plasma Physics (CPP)* **61** (10), 1 (2021).
15. V.T. Shvets. Equation of state of metallic helium. *J. Exp. Theor. Phys.* **116**, 159 (2013).
16. M. Gell-Mann, K.A. Brueckner. Correlation energy of an electron gas at high density. *Phys. Rev.* **106**, 363 (1957).
17. D.J.M. Geldart, S.H. Vosko. The screening function of an interacting electron gas. *Can. J. Phys.* **44**, 2137 (1966).
18. V.T. Shvets. *Green's Function Method in the Theory of Metals* (Latstar, 2002) [ISBN: 966-8028-10-4].
19. V.T. Shvets. *Physics of Disordered Metals* (Maiak, 2007) [ISBN: 966-587-163-6].
20. Lucy-Ann McFadden, P.R. Weissman, T.V. Johnson. *Encyclopedia of the Solar System* (Academic Press, 2007).

Одержано 30.04.22

V. T. Shvets, E. V. Cherevko

#### NONLOCAL PSEUDOPOTENTIAL AND THE THERMODYNAMICS OF METALLIC HELIUM

Thermodynamic properties of liquid metallic helium have been studied in the framework of perturbation theory of the second-order in the electron-ion interaction pseudopotential. The latter was determined from the first principles and was found to be nonlocal and nonlinear. The pseudopotential nonlocality leads to the appearance of the first-order terms in the series expansions of the internal energy, free energy, and pressure of liquid metallic helium in the pseudopotential. The diagonal matrix element of this term is of the same order of magnitude as that in the zero-order term. As a result, the first-order term makes a substantial contribution to the internal and free energies, so that their dependences on the density and the temperature become stronger. Accordingly, the pressure at which the liquid phase of metallic helium can be realized increases. This pressure is an order of magnitude higher than the corresponding pressure in metallic hydrogen and is currently unattainable experimentally. The analysis of the entropy made it possible to determine the region of existence for the liquid metallic helium phase and the conditions for its crystallization. A comparison between the densities, pressures, and temperatures inside such gas giants as Jupiter and Saturn allowed us to conclude that not only hydrogen but also helium are in the metallic state in the central parts of those planets. However, the pressure in their interiors is insufficient for helium to crystallize.

*Keywords:* pseudopotential of electron-ion interaction, metallic helium, internal energy, free energy, equation of state.