

АНОМАЛЬНАЯ СЖИМАЕМОСТЬ И МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ДЕЙТЕРИЯ И ВОДОРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин*

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 февраля 2014 г.

Зафиксированные в экспериментах по сжатию жидкого дейтерия высокие значения сжимаемости, а также значительный разброс экспериментально измеренных плотностей в районе аномальных сжимаемостей объясняются проявлениями необычного фазового перехода диэлектрик–металл: из плотного молекулярного газа в жидкометаллическую атомарную фазу. Этот переход ранее был описан авторами и назван диссоциативным фазовым переходом (ДФП). Рассчитаны кривые диссоциативного равновесия, изотермы, бинадаль ДФП и адиабата Гюгонио. Показано, что ДФП — фазовый переход нового, не ван-дер-ваальсового типа.

DOI: 10.7868/S0044451014090119

1. ВВЕДЕНИЕ

Последнее время в литературе активно обсуждаются эксперименты по ударному сжатию жидкого дейтерия и водорода [1]. Первые эксперименты [2] обнаружили высокую (даже аномальную) сжимаемость дейтерия, хотя и со значительной погрешностью. Последовавшие затем измерения (на других устройствах) таких аномальных сжатий не показали [3–5], но тем не менее равномерно заполнили определенную область на PV -плоскости, находящуюся заметно левее области экспериментов [2] (P — давление, V — объем). В кругу специалистов высказывались мнения, что первые эксперименты не точны и даже ошибочны. Однако авторы [2] не отказались от своих данных. Были предприняты многочисленные попытки объяснить полученные эксперименты. Мы не будем здесь подробно обсуждать все теоретические и экспериментальные результаты, поскольку дискуссия идет уже давно. Обсуждение экспериментов и результатов многочисленных теоретических моделей можно найти, например в книге [1], а также в оригинальных статьях. Для дальнейшего нам важно подчеркнуть, что все теоретические расчеты давали непрерывные зависимости давления от плотности на адиабате Гюгонио, так или иначе ле-

жащие в области экспериментов [3–5]. И лишь одна из них, достаточно экзотическая модель «линейной смеси» Росса [6], приводила к аномальным сжимаемостям, соответствующим данным [2]. В этой модели свободная энергия водорода (или дейтерия) определялась как линейная, с мольными долями, смесь атомарно-молекулярной и металлической компонента. Атомарно-молекулярная компонента описывалась традиционно, в рамках жидкостной теории возмущений для смеси атомов и молекул, а жидкометаллическая компонента — в приближении смеси вырожденных электронов и классических ионов. Никаких физических механизмов превращения одной компоненты в другую в модели не закладывалось. Менялась только их мольная плотность, чтобы в сумме дать заданное значение. Фактически, модель Росса это интерполяция между двумя фазами, справедливая на концах интерполяции при низких (атомарно-молекулярная флюид) и высоких (жидкий металлизированный водород) плотностях. Ударная адиабата, рассчитанная в приближении «линейной смеси» Росса [6], была непрерывной функцией объема (удельной плотности), впрочем, как и адиабаты во всех других теоретических моделях [1], но при этом (важно для дальнейшего изложения) давала высокие значения сжимаемости, что было связано с доминированием жидкометаллической компоненты при высоких плотностях. Таким образом, модель Росса впервые связала высокие сжимаемости с металлизацией дейтерия.

*E-mail: alhomkin@mail.ru

В работе [7] нами была предложена физическая модель металлизации атомарной компоненты молекулярного водорода при сжатии через диссоциацию молекул, которая происходит как фазовый переход первого рода — диссоциативный фазовый переход (ДФП). В основе модели лежит предположение о том, что в плотном молекулярном водороде взаимодействие свободных (диссоциированных) атомов становится коллективным и обусловлено появлением электронов проводимости (иногда говорят о появлении когезии). Такой вид взаимодействия хорошо известен в теории жидких щелочных металлов, а возникающая при этом энергия связи носит название когезия (cohesive energy — энергия сцепления). В работе [7] эта энергия вычислена для водорода на основе теории Вигнера–Зейтца–Бардина при всех значениях плотности и найдено ее значение в газовой области. Поскольку коллективная энергия связи диссоциированных атомов в достаточно плотном газе оказывается сравнимой с энергией атома в молекуле (половина энергии диссоциации), диссоциация молекул увеличивается. Выполненные в [7] предварительные оценки критической точки перехода показали, что она лежит в районе аномалии адиабаты Гюгонио для дейтерия.

В настоящей работе нами рассчитана бинадаль ДФП и ударная адиабата Гюгонио для водорода (дейтерия) на ее низкотемпературной ветви ($T < 12000$ К). Показано, что ДФП является фазовым переходом нового типа, бинадаль которого имеет принципиально иную форму, нежели бинадаль ван-дер-ваальсового вещества. Рассчитанная в рамках модели адиабата Гюгонио обнаруживает аномальное поведение: уравнение Ренкина–Гюгонио на некотором участке давлений (в районе аномалии) имеет одно, два, три и снова два и одно решение. Третье решение соответствует неустойчивому участку изотермы и его можно считать неустойчивым. В этом случае есть основания говорить о наличии разрыва адиабаты в районе этой аномалии, что соответствует участку неопределенности экспериментальных данных по плотности. На основе полученных результатов мы приходим к принципиально иной интерпретации экспериментальных данных [2–5]. Область аномалии связана с наличием двухфазной области на адиабате, где одновременно присутствуют молекулярный флюид (газ с плотностью жидкости) и атомарная, металлизированная жидкость. Тем самым плотность в этой области является плохо определенным параметром, что и обусловило разброс экспериментально измеренных ее значений.

2. МЕЖАТОМНАЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ (COHESIVE ENERGY)

С ростом плотности расстояния между атомами приближаются к их диаметру и начинается перекрытие волновых функций атомарных электронов. Очевидно, что в таких условиях классический способ описания межатомных взаимодействий в парно-аддитивном приближении не применим. В работе [7] было предположено, что на смену парному взаимодействию приходит взаимодействие коллективное, связанное с появлением блоховских электронов и возникновением зачатка зоны проводимости. Происходит перераспределение в балансе потенциальной и кинетической энергий электрона, причем в пользу потенциальной энергии. Именно по этой причине возникает энергия связи между атомами в жидких щелочных металлах. Эта энергия связи носит название “cohesive energy”. Наши расчеты в приближении Вигнера–Зейтца–Бардина [7, 8] показали, что когезионная связь между атомами в плотном упорядоченном состоянии не исчезает вплоть до газовых, окологранных плотностей. Именно на основе этой гипотезы нами предложена физическая модель перехода диэлектрик–металл (пар–жидкость) в парах щелочных металлов [8] и в атомарном водороде [9].

Кратко рассмотрим основные результаты для энергии связи (cohesive energy) в атомарном водороде. Рассматривается плотный газ N_a атомов, находящихся в объеме V , при температуре T . В такой системе возможно существование коллективных состояний типа блоховских волн, которые образуют электроны, находящиеся в связанных, основных состояниях за счет туннельного эффекта. Дж. Бардиным для водородоподобных атомов найден спектр таких состояний E_k [10], причем при всех значениях размера ячейки Вигнера–Зейтца (плотностей атомов):

$$E_k = E_0 + \alpha \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1)$$

Здесь k — волновой вектор электрона и m — его масса, E_0 — энергия основного состояния электронов, соответствующая нулевому импульсу коллективного движения. Соотношение (1) описывает энергию (электронный терм) системы атомов в целом. Множитель α , найденный Бардиным, описывает изменение эффективной массы электрона от плотности. Усредняя (1) по распределению Ферми, получим в пределе низких температур энергию квазиатома:

$$E_a = E_0 + \alpha \cdot \frac{3}{5} E_F, \quad (2)$$

где $E_F = (3\pi^2 n_a)^{2/3} \hbar^2 / 2m$ — энергия Ферми.

Согласно теории Вигнера–Зейтца энергия связи E_{coh} определяется разностью энергии E_a и энергии связи электрона в изолированном атоме ($-Ry$). Для водорода имеем

$$E_{coh} = E_a + Ry, \quad (3)$$

где Ry — энергия связи изолированного атома водорода.

Найденный Бардиным коэффициент α учитывает долю делокализованных электронов (первый множитель) и неоднородность волновой функции электрона в ячейке (второй множитель), т. е. фактически им найдена структура зарождающейся зоны проводимости и эффективная масса электрона:

$$\alpha = \frac{4\pi r_c^3}{3} R_0^2(r_c) \left[\frac{r}{R_1(r)} \frac{dR_1(r)}{dr} \right]_{r=r_c}, \quad (4)$$

где $r_c = (3/4\pi n_a)^{1/3}$ — радиус ячейки Вигнера–Зейтца для атомарной плотности, $R_0(r)$, $R_1(r)$ — решения уравнения Шредингера соответственно для s - и p -состояний. В работе [7] энергия связи E_{coh} для водорода была вычислена.

3. ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМАРНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА (ДЕЙТЕРИЯ)

Свободная энергия диссоциирующей атомарно-молекулярной смеси N_m молекул и N_a атомов, находящихся в объеме V при температуре T , в рамках жидкостной теории возмущений предложена нами в работе [7] и имеет вид

$$F = -N_a kT \ln \frac{eVg_a}{N_a \lambda_a^3} - N_m kT \ln \frac{eVg_m \Sigma_m}{N_m \lambda_m^3} + (N_a + N_m) kT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y). \quad (5)$$

Здесь $\lambda_{a,m} = (2\pi\hbar^2/m_{a,m}kT)^{1/2}$, $g_{a,m}$ — тепловая длина волны атома или молекулы и их статистические веса; Σ_m — статистическая сумма молекулы; $E_{coh}(y)$ — коллективная энергия связи в плотном атомарном водороде как функция безразмерного радиуса ячейки Вигнера–Зейтца $r_c = (3/4\pi n_a)^{1/3}$ в боровских радиусах $y = r_c/a_0$, рассчитанная в [7];

$$\eta = \frac{4}{3}\pi \left[\frac{N_a r_a^3}{V} + \frac{N_m r_m^3}{V} \right]$$

— суммарный параметр упаковки, выраженный через радиусы атомов r_a и молекул r_m . Первые три

члена описывают смесь атомов и молекул в приближении исключенного объема Карнахана–Старлинга для смеси твердых шаров, а последний, четвертый член — энергию коллективно связанных атомов.

4. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Используя известные термодинамические соотношения, можно получить выражения для давления P и химических потенциалов атомов μ_a и молекул μ_m :

$$P = P_{IG} + P_{HS} + P_{INT}, \quad (6)$$

где

$$P_{IG} = kT \frac{N_a + N_m}{V}, \quad (7)$$

$$P_{HS} = kT \frac{N_a + N_m}{V} \frac{4 - 2\eta}{(1 - \eta)^3} \times \left(\eta - \frac{4}{3}\pi \frac{N_a}{V} r_a^3 \left(\frac{y}{r_a} \frac{\partial r_a}{\partial y} \right) \right), \quad (8)$$

$$P_{INT} = -\frac{1}{2} \frac{N_a}{V} \frac{\partial E_{coh}(y)}{\partial y} \frac{y}{3}. \quad (9)$$

Для химических потенциалов молекулы и атома в температурных единицах ($\beta = 1/kT$) имеем

$$\beta\mu_m = \beta\mu_m^0 + \beta\Delta\mu_m, \quad (10)$$

$$\beta\mu_a = \beta\mu_a^0 + \beta\Delta\mu_a. \quad (11)$$

Здесь

$$\beta\mu_{m,a}^0 = -\ln \frac{Vg_{m,a}\Sigma_{m,a}}{N_{m,a}\lambda_{m,a}^3}, \quad (12)$$

$$\beta\Delta\mu_m = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} + \frac{N_a + N_m}{V} \frac{4\pi}{3} r_m^3 \frac{4 - 2\eta}{(1-\eta)^3}, \quad (13)$$

$$\beta\Delta\mu_a = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} + \frac{N_a + N_m}{V} \frac{4\pi}{3} r_a^3 \frac{4 - 2\eta}{(1-\eta)^3} \times \left(1 - \frac{y}{r_a} \frac{\partial r_a}{\partial y} \right) + \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y} \right). \quad (14)$$

5. УРАВНЕНИЯ ДИССОЦИАТИВНОГО РАВНОВЕСИЯ

Используя соотношение $\mu_m = 2\mu_a$, получим уравнение диссоциативного равновесия:

$$n_m = n_a^2 \lambda_a^3 \frac{g_m}{g_a^2} 2\sqrt{2} \Sigma_m \exp(-\beta\Delta\mu_m + 2\beta\Delta\mu_a), \quad (15)$$

$$\Sigma_m = \exp\left(\frac{D_m}{kT}\right) \sigma(T). \quad (16)$$

В выражении (16) $D_m = 4.478$ эВ — энергия диссоциации молекулы водорода, $\sigma(T)$ — внутренняя статистическая сумма (колебательная и вращательная) молекулы. Для водорода [11]

$$\sigma(T) = \frac{T}{87.58} \frac{1}{1 - \exp(6338/2/T)}. \quad (17)$$

Введем степень диссоциации $\gamma = n_a/n$, где $n = n_a + 2n_m$ — полная плотность ядер водорода, соответственно $n_m/n = (1 - \gamma)/2$. Учитывая, что для водорода $g_a = 2$, $g_m = 1$, получим уравнение для определения γ :

$$1 - \gamma - 2\gamma^2 K(n, \gamma, T) = 0. \quad (18)$$

Константа равновесия определяется соотношением

$$K(n, \gamma, T) = n\lambda_a^3 \frac{1}{\sqrt{2}} \Sigma_m \times \exp(-\beta\Delta\mu_m + 2\beta\Delta\mu_a). \quad (19)$$

6. БИНОДАЛЬ ДИССОЦИАТИВНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Уравнение (18) является сильно нелинейным из-за сложных зависимостей поправок к химическим потенциалам от плотности и температуры. Его решение достаточно трудоемкое. В работе [7] для ускорения процедуры решения мы использовали достаточно простую аппроксимацию зависимости для $E_{coh}(y)$. В настоящей работе в итерационном процессе использована сплайн-аппроксимация точного выражения. На рис. 1 представлены изотермы степени диссоциации $\gamma = n_a/n$ в зависимости от плотности для различных значений температуры.

При малых плотностях кривая диссоциативного равновесия стремится к единице (атомарный газ). С ростом плотности величина γ уменьшается, происходит образование молекул, а затем — фактически скачкообразная диссоциация с образованием жидкой фазы атомов. Это и есть диссоциативный фазовый переход.

На рис. 2 нанесены изотермы давления для тех же значений температур $T = 12000, 10000, 8000$ К.

Отчетливо видна характерная, но несколько необычная петля Ван дер Ваальса. В связи со сложными нелинейными зависимостями константы диссоциативного равновесия от плотности поиск соответствующих корней проводился вручную, графически. Соответственно и бинадаль ДФП рассчитывалась по правилу площадей Максвелла. Результаты этой работы представлены в таблице.

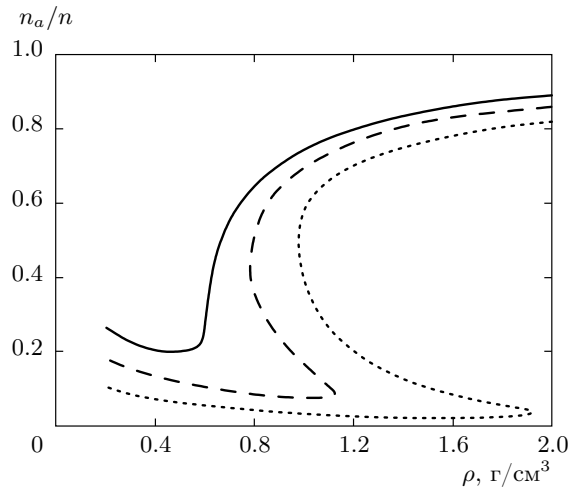


Рис. 1. Изотермы диссоциативного равновесия дейтерия: $T = 12000$ К (сплошная кривая), 10000 К (штриховая кривая), 8000 К (пунктирная кривая)

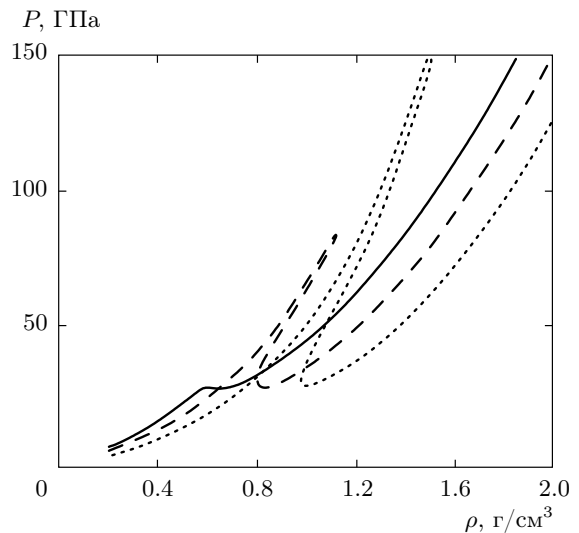


Рис. 2. Зависимость давления дейтерия от плотности на изотермах. Обозначения такие же, как на рис. 1

На рис. 3–5 найденная нами бинадаль ДФП изображена в приведенных, безразмерных координатах, где все термодинамические величины отнесены к их критическим значениям. Такое представление бинадали позволило провести сравнение с бинадалью Ван дер Ваальса.

Из рисунков видна принципиальная разница этих фазовых переходов, так что есть все основания ожидать аномалий на адиабате сжатия водорода (дейтерия).

Таблица

T, K	$P, ГПа$	$\rho_g, г/см^3$	$\rho_l, г/см^3$
12000	30	0.6	0.6
10500	36	0.72	0.96
10000	39	0.78	1.04
9000	45	0.9	1.2
8000	55	1.02	1.4

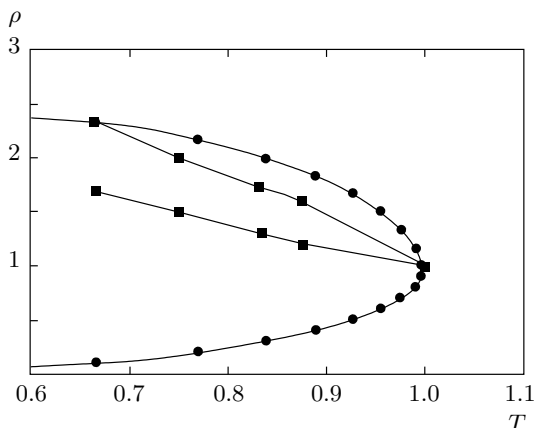


Рис. 5. Сравнение бинодали ДФП (■) и бинодали Ван дер Ваальса (●) в приведенных координатах плотность–температура

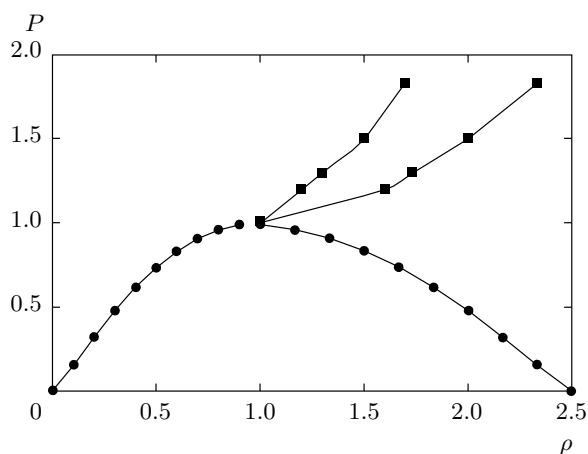


Рис. 3. Сравнение бинодали ДФП (■) и бинодали Ван дер Ваальса (●) в приведенных координатах давление–плотность

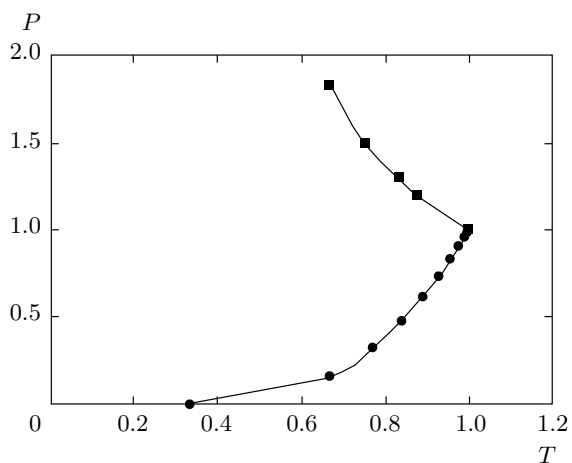


Рис. 4. Сравнение бинодали ДФП (■) и бинодали Ван дер Ваальса (●) в приведенных координатах давление–температура

Очень важно подчеркнуть, что в критической точке первый множитель Бардина, дающий оценку степени делокализации (холодной ионизации) связанного электрона, близок к одной трети. По мере сжатия он стремится к единице (подробнее см. [7]).

7. АДИАБАТА ГЮГНИО И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для нахождения адиабаты необходимо решить уравнение Ренкина–Гюгонио:

$$\frac{1}{2}(P + P_0) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right) = E - E_0. \quad (20)$$

В формуле (20) P, ρ, E — давление, плотность и удельная энергия дейтерия (водорода) на адиабате. Индексом «0» обозначены их начальные значения. Для дейтерия использовались значения $P_0 = 1$ МПа, $\rho_0 = 0.171$ г/см³. Процедура нахождения адиабаты заключалась в следующем. По формулам (7)–(9) рассчитывалась изотерма давления и полной энергии в зависимости от плотности. Вдоль изотермы в зависимости от плотности графически строилась разность левой и правой частей уравнения (20) — управляющее уравнение. Пересечение с нулем этой зависимости и определяло плотности на адиабате. В нашем случае оказалось, что в некотором интервале температур (8000–10000 К) имеются три точки пересечения. Первое и третье пересечение соответствует устойчивым ветвям изотерм, а второе пересечение — неустойчивым (см. рис. 2). Все решения ищались графически (фактически вручную) из-за сильной нелинейности всей цепочки уравнений.

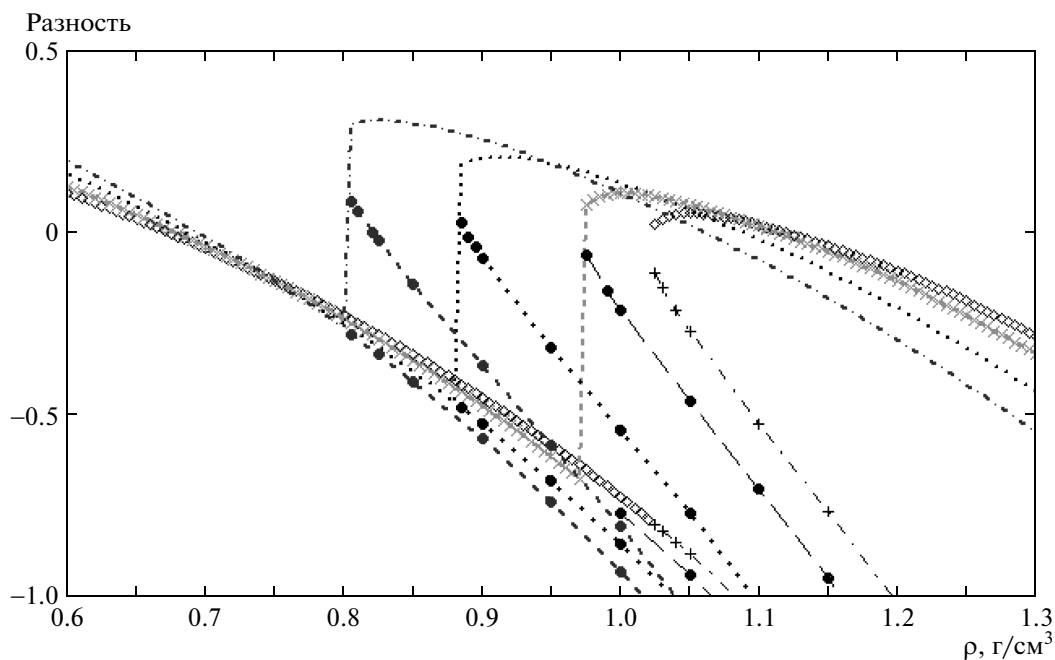


Рис. 6. Рабочий график для поиска корней уравнения Гюгонио–Ренкина

На рис. 6 для иллюстрации представлен рабочий график зависимости разности правой и левой частей уравнения (20) от плотности вдоль изотерм 7500–10000 К, иллюстрирующий наличие трех корней.

На следующих рисунках представлены найденные нами решения для адиабаты Гюгонио для двух вариантов определения диаметра твердого шара для молекулы дейтерия (водорода): фиксированный диаметр (рис. 7) и найденный из вариационного расчета [11], зависящий от температуры и плотности (рис. 8).

Результаты расчетов, естественно, различаются при низких температурах (низких плотностях), где газ преимущественно молекулярный (сказывается разница диаметров шаров), и совпадают при высоких температурах (больших сжатиях), где среда становится атомарной и металлизированной. Из теоретических расчетов других авторов мы ограничились лишь теми, в которых, на наш взгляд, схвачена физическая сторона явления. Это, прежде всего, расчеты Росса [6], в которых к свободной энергии молекулярно-атомарного флюида в линейном приближении добавлена металлическая фаза. Также нами нанесены результаты расчетов в ячеечном приближении системы электронов и ионов [12], а также расчетов квантовым методом Монте-Карло [13] для той же системы. Эти рас-

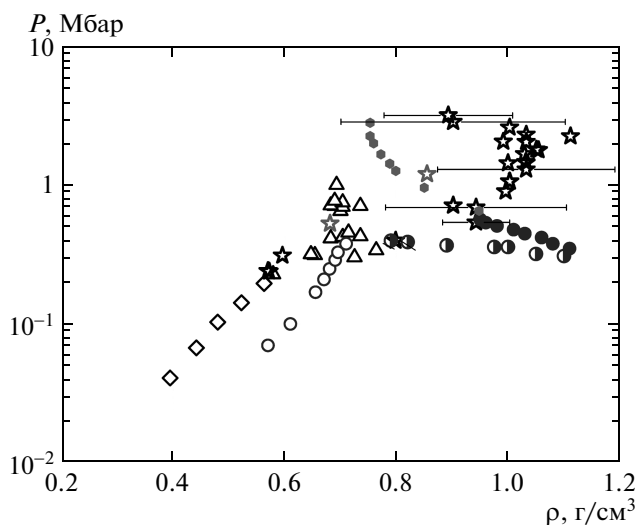


Рис. 7. Адиабата Гюгонио для дейтерия при фиксированном диаметре молекулы ($d_m = 2.8a_0$). Наш расчет: светлые кружки — первый корень, темно-серые кружки — второй корень, темно-серые полукруглые кружки — третий корень; эксперимент: черные звездочки — [2] (Nova Laser), серые звездочки — [5], треугольники — [3], ромбы — (gas gun) [4]; теория: светло-серые кружки — ячеечная модель [12]

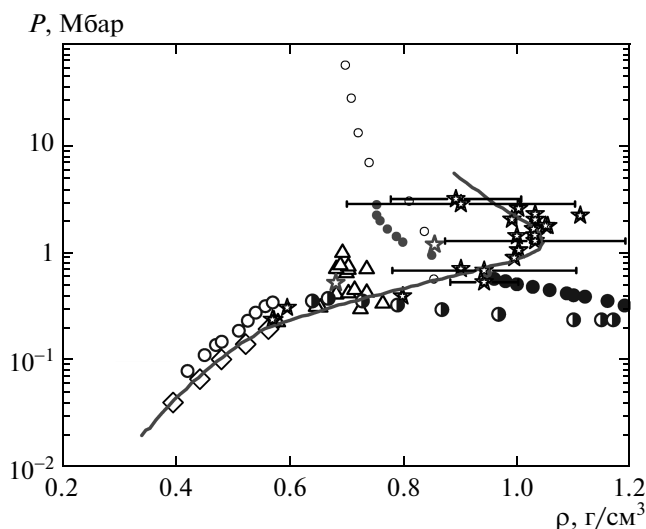


Рис. 8. Адиабата Гюгонии для дейтерия при мягком диаметре молекулы ($d_m = f(n, T)$). Наш расчет: большие светлые кружки — первый корень, темно-серые кружки — второй корень, темно-серые полуоткрытые кружки — третий корень; эксперимент: черные звездочки — [2] (Nova Laser), серые звездочки — [5], треугольники — [3], ромбы — (gas-gun) [4]; теория: сплошная серая кривая — [6], светло-серые кружки — ячеечная модель [12], маленькие светлые кружки — [13]

четы в определенной степени подтверждают наш вывод о металлизации молекулярного дейтерия при сжатии. Главным же качественным результатом работы следует считать появление на адиабате сжатия атомарно-молекулярной смеси в рамках предложенной модели участка с неопределенной плотностью (корни под номером три, соответствующие неустойчивым ветвям изотерм). Это необычный теоретический результат, который приводит к совершенно новой интерпретации экспериментов при сжатии дейтерия. Непогрешности первого эксперимента [2] привели к расхождению данных с последующими [3–5], а наличие участка с неопределенной плотностью (аналогично обычной двухфазной области пар–жидкость). По давлению область аномалии лежит несколько ниже экспериментальной, но более важным мы считаем факт наличия собственно аномалии в нашей модели, в отличие от всех других теоретических расчетов. Продолжается работа по усовершенствованию нашей модели для устранения имеющихся недостатков.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках ранее предложенной модели плотного диссоциирующего молекулярного водорода найдена бинодаль диссоциативного фазового перехода. Проведенное сравнение с бинодалью традиционного перехода пар–жидкость, описываемого уравнением Ван дер Ваальса, показало их существенную разницу. Рассчитанная в рамках модели адиабата Гюгонии имеет аномалию в районе максимального разброса экспериментальных данных (в обиходе так называемое «пузо» на адиабате). Дана принципиально новая интерпретация экспериментальных данных [2–5]. Область аномалии связана с наличием двухфазной области на адиабате, где одновременно присутствуют молекулярный флюид (газ с плотностью жидкости) и атомарная, металлизированная жидкость. Тем самым плотность в этой области является плохо определенным параметром.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-01235).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. E. Fortov, A. G. Khrapak, and I. T. Yakubov, *Physics of Strongly Coupled Plasmas*, Oxford Univ. Press, New York (2005).
2. L. B. Da Silva, P. Celliers, G. W. Collins et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 483 (1997).
3. M. D. Knudson, D. L. Hanson, J. E. Bailey et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 225501 (2001).
4. N. C. Holmes, M. Ross, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. B* **52**, 15835 (1995).
5. С. И. Белов, Г. В. Борисков, А. И. Быков и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 508 (2002). [*Pis'ma v Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **76**, 433 (2002).]
6. M. Ross, *Phys. Rev. B* **58**, 669 (1998).
7. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *ЖЭТФ* **141**, 101 (2012).
8. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *ЖЭТФ* **145**, 84 (2014).
9. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *Физика плазмы* **39**, 958 (2013).
10. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.* **6**, 367 (1938).
11. H. Juranek and R. Redmer, *J. Chem. Phys.* **112**, 3780 (2000).
12. В. С. Воробьев, В. Г. Новиков, *J. Chem. Phys.* **134**, 114509 (2011).
13. V. S. Filinov, P. R. Levashov, A. V. Botan et al., *J. Phys. A: Math. Theor.* **42**, 214002 (2009).