

ДИССОЦИАЦИЯ И ДИССОЦИАТИВНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПЛОТНОМ ВОДОРОДЕ

Хомкин А.Л., Шумихин А.С.
ОИВТ РАН

Наличие диссоциации в плотных молекулярных газах зафиксировано экспериментально при ударно-волновом воздействии на молекулярные жидкости H₂, D₂, N₂, O₂, CO при высоких давлениях (30-150 ГПа) и сравнительно низких температурах (5-8кК). Традиционный, термический механизм не приводит к заметной диссоциации, поскольку энергии диссоциации молекул (5-7 эВ) велики по сравнению с температурой.

Нами выдвинута гипотеза о том, что взаимодействие между свободными атомами в диссоциирующей атомарно-молекулярной смеси происходит за счет коллективной квантовой энергией связи (cohesive energy), во многом аналогичной энергии связи атомов в щелочных металлах.

Обоснованием использования фактически квазизидкостного способа описания взаимодействия диссоциированных, свободных атомов является адиабатичность их электронной компоненты и то обстоятельство, что атомы образуются и гибнут случайным образом в достаточно плотном (область наших интересов), а следовательно и упорядоченном, молекулярном флюиде. Для расчета энергии связи используется приближение Вигнера-Зейца, применяемое для расчета энергии связи в щелочных металлах (J. Moriarty, PRB, 1979) и металлическом водороде (E. Wigner, N. Huntington, JCP, 1935). Для водорода нами найдено приближенное решение уравнения Шредингера для основного состояния квазиатомной жидкости. Оно определяется обращением в ноль производной волновой функции на границе ячейки Вигнера-Зейца (ищется симметричное решение для всех электронов свободных атомов, соответствующее нулевому импульсу их (электронов) коллективного движения). Полученная энергия основного состояния при сжатии уменьшается (увеличивается по абсолютной величине) по сравнению с энергией основного состояния атома водорода и соответствует имеющимся численным расчетам. Уменьшается и размер атома (волновой функции), что качественно коррелирует с зафиксированным в экспериментах эффектом заметного роста сжимаемости водорода и дейтерия при ударно-волновом сжатии. Энергия связи атомов (cohesive energy) получается сложением найденной энергии основного состояния и кинетической энергии Ферми делокализованных электронов, обеспечивающих связь между атомами, за вычетом энергии связи электрона в изолированном атоме. Принимается (J. Bardeen, JCP, 1938), что доля таких электронов пропорциональна квадрату волновой функции основного состояния на границе ячейки. При малой плотности найденная энергия связи отрицательна (энергия основного состояния превосходит энергию Ферми), а с ростом плотности становится положительной, проходя через минимум. Наличие коллективной энергии связи между свободными атомами с минимумом позволяет говорить о возможном квазизидкостном поведении атомарной компоненты в диссоциированной атомарно-молекулярной смеси. Появление диссоциации в достаточно холодном флюиде обусловлено тем, что с ростом плотности эффективная энергия диссоциации молекул уменьшается на величину энергии связи свободных атомов.

Предварительные расчеты показали, что в рамках нашей гипотезы о характере взаимодействия в атомарной компоненте переход в диссоциированное состояние имеет характер фазового перехода первого рода – перехода из молекулярного флюида в атомарную жидкость с критической температурой ~10 кК и скачком плотности для водорода ~(0.7-1) г/см³ при температуре 4кК. Полученные результаты качественно соответствуют положению аномалии на адиабате Гюгонио дейтерия, зафиксированной в недавних экспериментах, выполненных в Сарове (V. Fortov, R. Ilkaev et al, PRL, 2007), а также данным численных *ab initio* расчетов (W. R. Magro and D. M. Ceperley et al., PRL 1996; S. Boney, B. Militzer, and G. Galli, PRB 2004; V S Filinov, M Bonitz, V E Fortov et al. JPhA, 2006).