

Физика вещества с высокой концентрацией энергии
Научно-координационная Сессия "Исследования неидеальной плазмы"
23 - 24 ноября 2011 г.

ДИССОЦИАЦИЯ И ПЛАВЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ МЕГАБАРНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

В.С. Воробьев, *В.Г. Новиков, А.Л. Хомкин, А.С. Шумихин

***Объединенный институт высоких температур РАН,
* Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН***

Содержание

Введение

1. *Что известно о водороде при мегабарных давлениях*

- 1.1. Статические методы
- 1.2. Динамические методы
- 1.3. Численное моделирование

2. *Модель диссоциации*

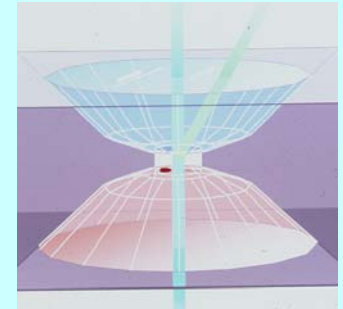
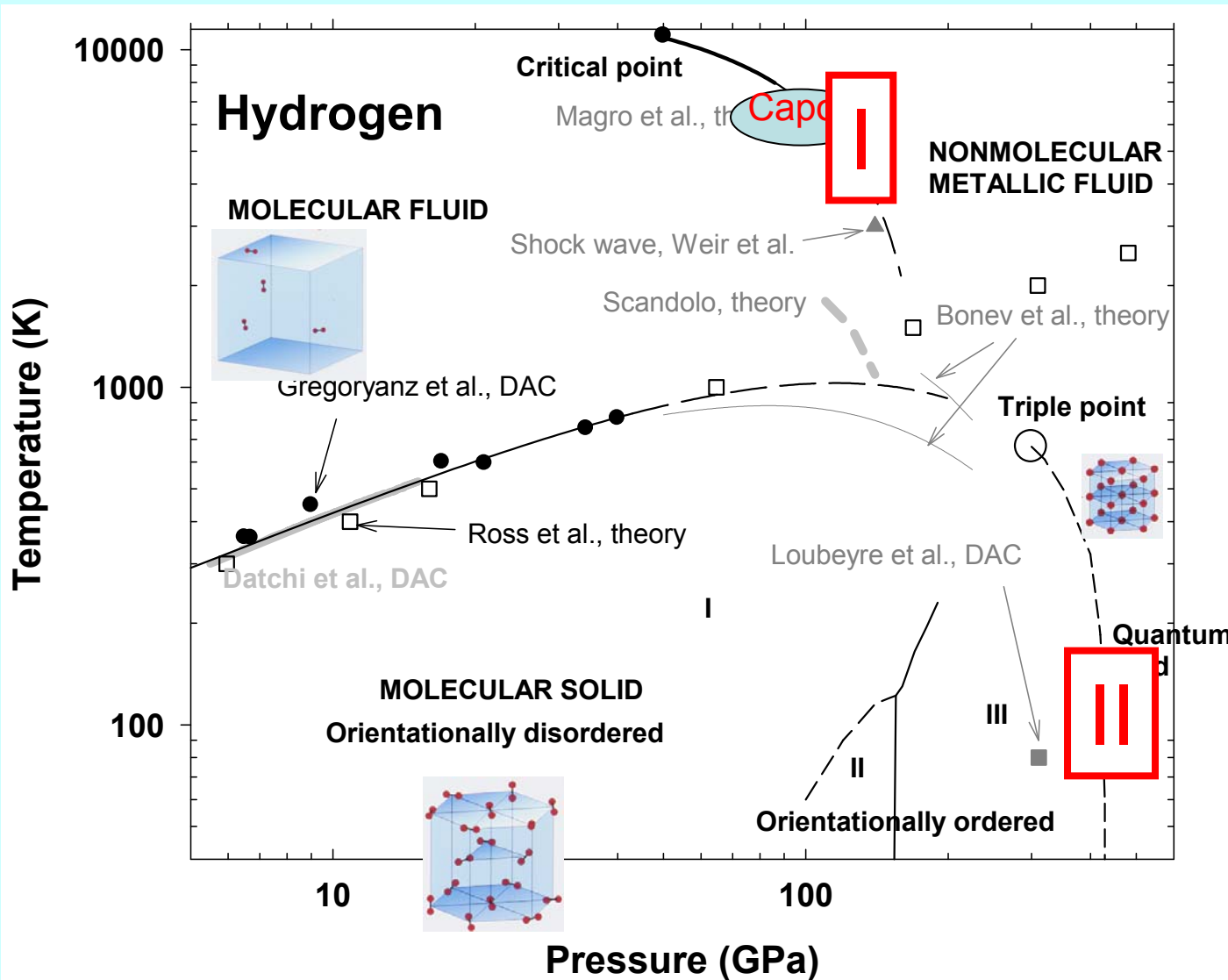
- 2.1. Энергия основного состояния атома в квазижидкости
- 2.2. Жидкостная теория возмущений
- 2.3. Обсуждение

3. *Модель плавления.*

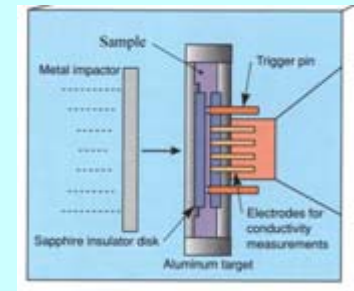
- 3.1. Ячеечная модель квантовой жидкости при $T=0$
- 3.2. Тепловой вклад вырожденных протонов
- 3.3. Обсуждение

4. *Заключение*

Фазовая диаграмма плотного водорода



статика

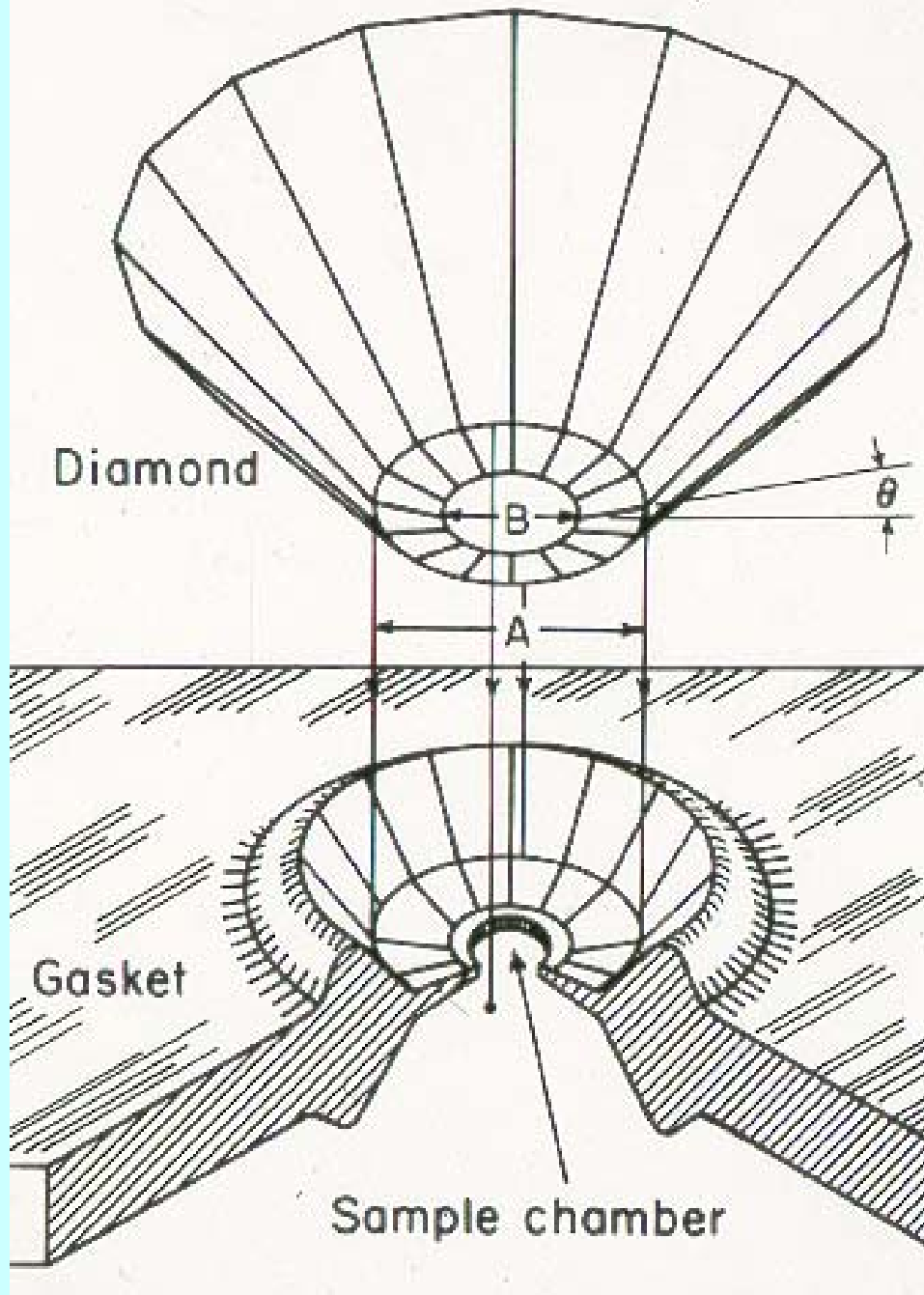


динамика



теория

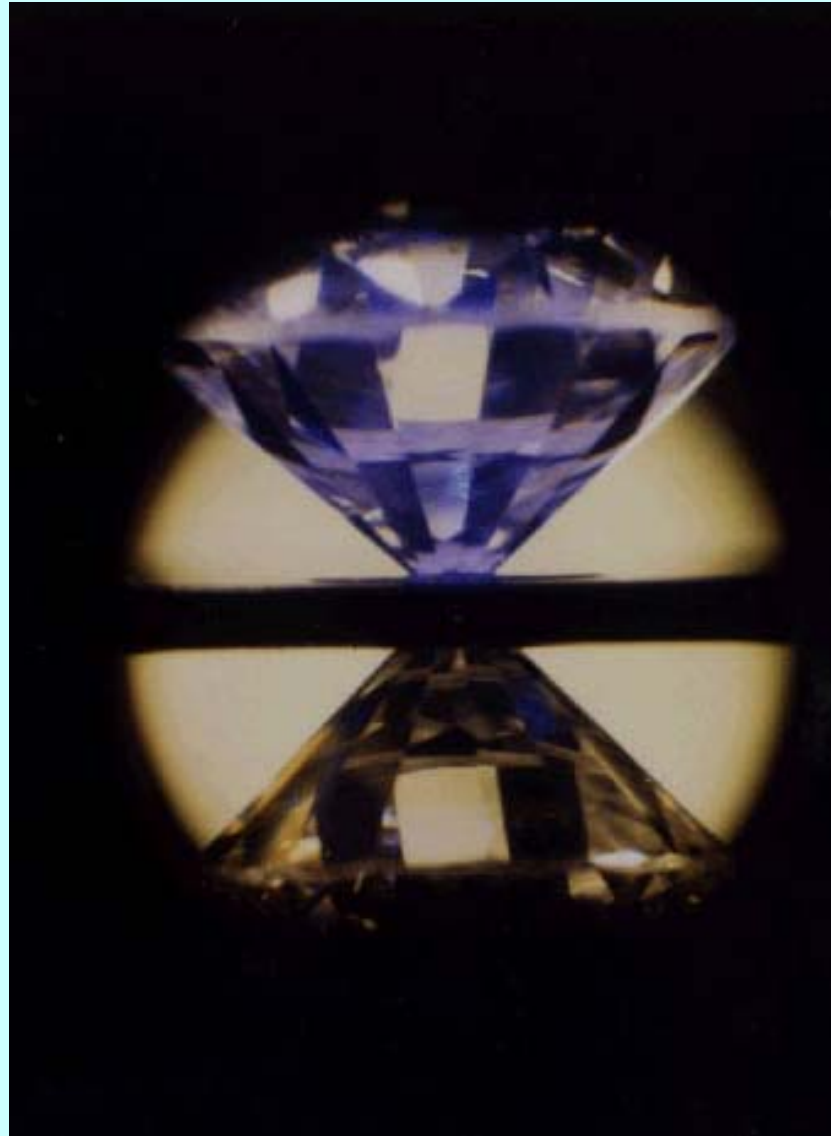
II DIAMOND ANVIL CELL

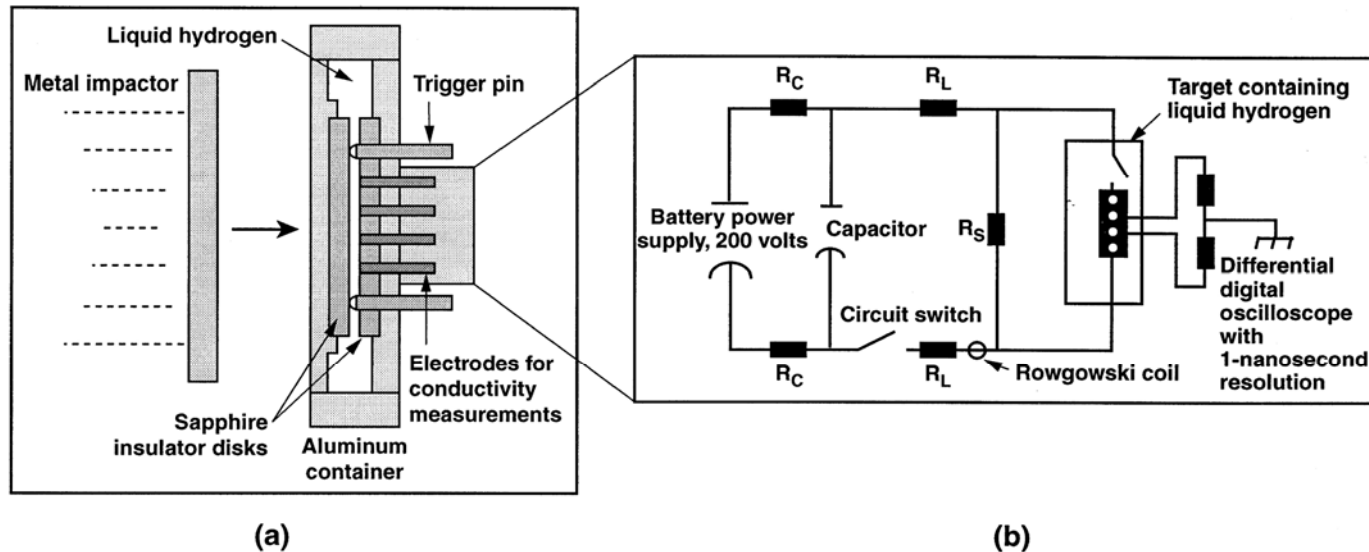


| <i>P</i> | <i>d</i> | <i>Volume</i> |
|----------|--------------------|-----------------------|
| 50 GPa | ~200 μm | ~10 nl (10^{-9} l) |
| 200 GPa | ~20 μm | ~1 pl (10^{-12} l) |



DIAMOND ANVIL CELL



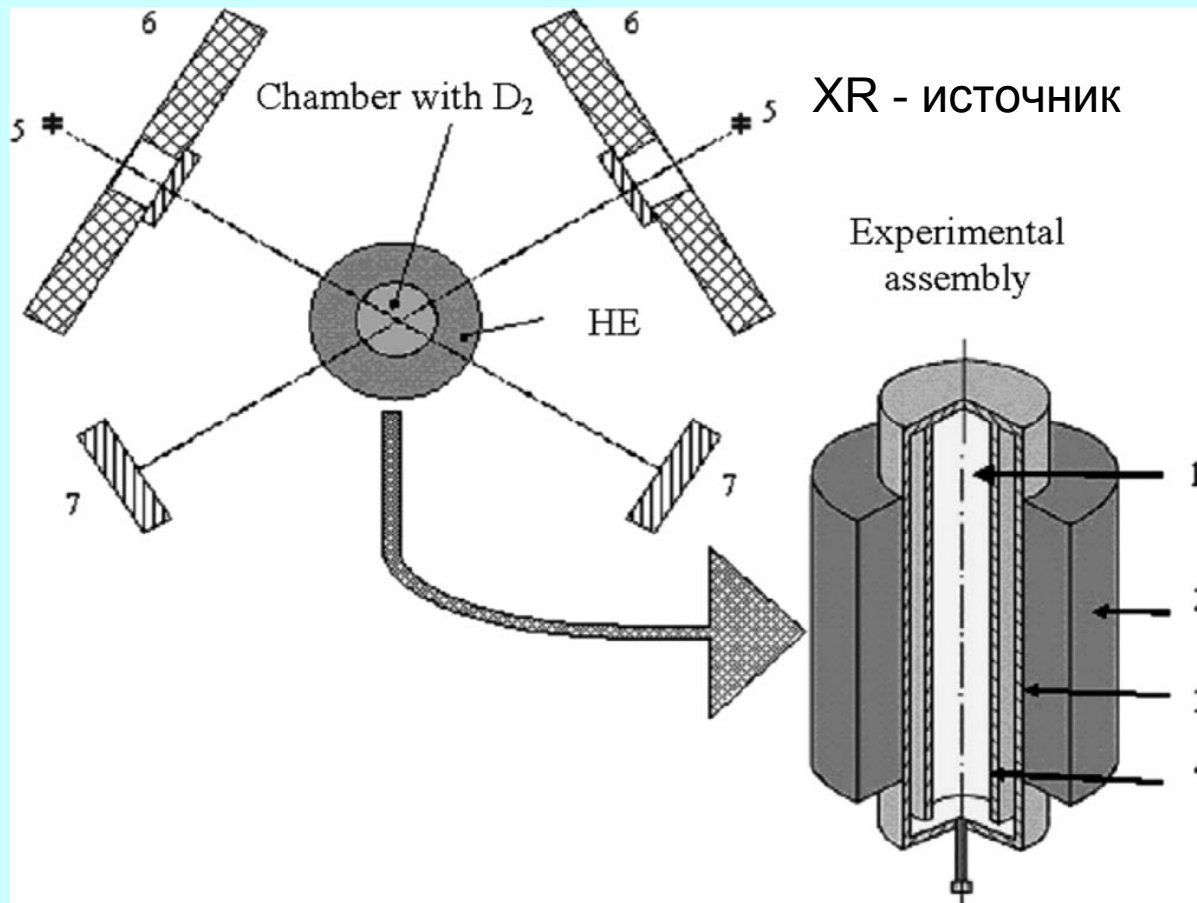


Shock Compression of Deuterium near 100 GPa Pressures

W. J. Nellis

*Lawrence Livermore National Laboratory, University of California,
Livermore, California 94550*



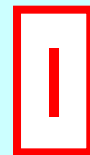


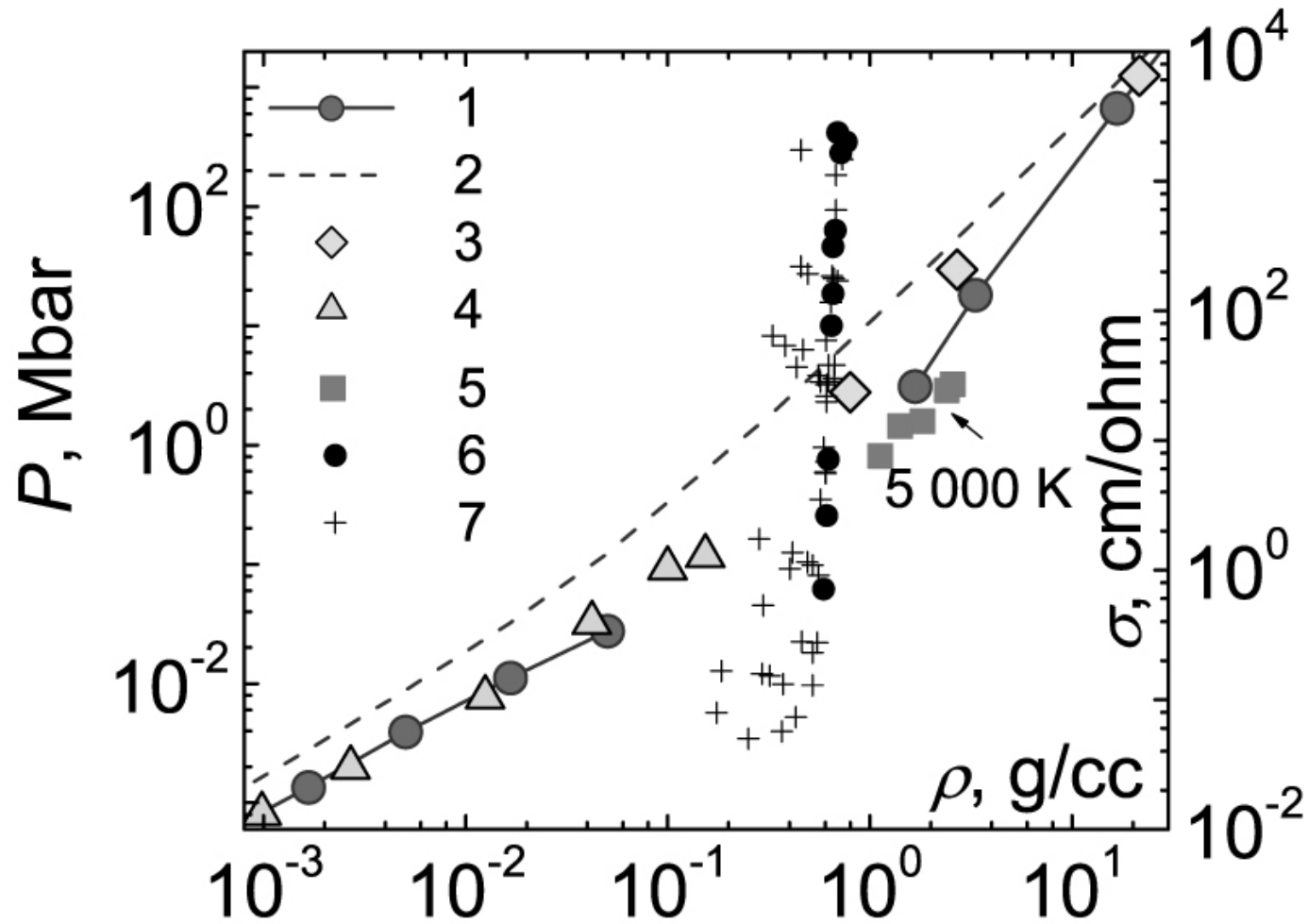
HE – 16, 24, 32 кг
 Подрыв в 640 точках
 одновременно

PRL **99**, 185001 (2007)

Phase Transition in a Strongly Nonideal Deuterium Plasma Generated by Quasi-Isentropical Compression at Megabar Pressures

V. E. Fortov, R. I. Ilkaev, V. A. Arinin, V.V. Burtzev, V. A. Golubev, I. L. Iosilevskiy, V.V. Khrustalev, A. L. Mikhailov, M. A. Mochalov, V.Ya. Ternovoi, and M.V. Zhernokletov2





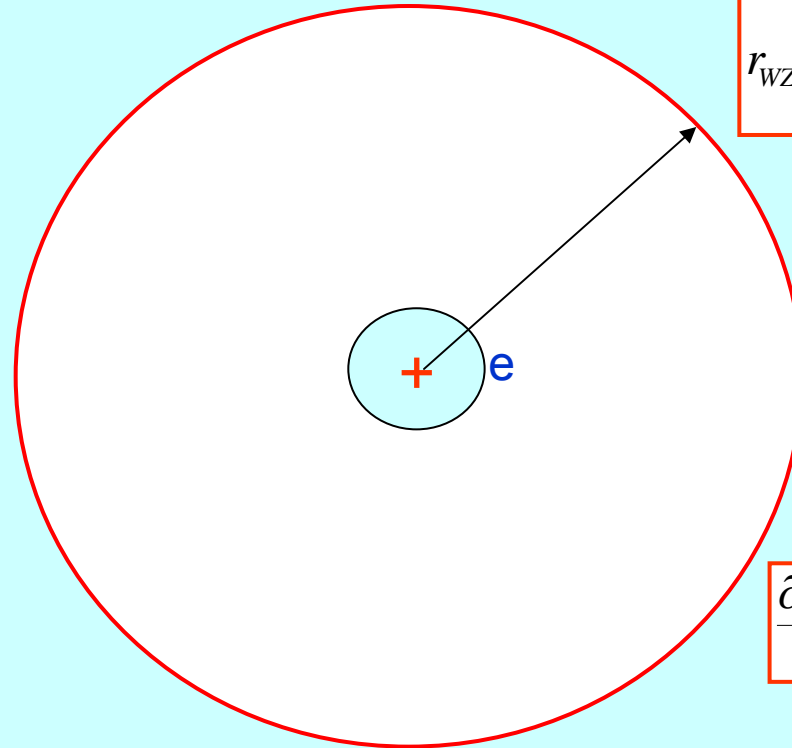
2. Модель диссоциации

Основные предположения модели

1. Атомы и молекулы имеют твердую сердцевину и формируют исключенный объем.
2. Потенциально взаимодействуют между собой только свободные атомы
3. Свободные атомы в плотном диссоциированном флюиде образуют квазижидкостную структуру
4. Взаимодействие между атомами осуществляется квантовым электронным обменом, который ведет к возникновению энергии связи (cohesive energy)

2.1. Энергия основного состояния атома в квазижидкости

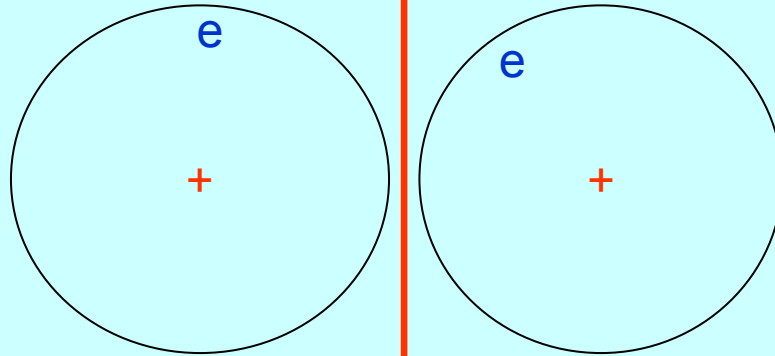
Wigner-Seitz cell



$$r_{WZ} = \left(\frac{3}{4\pi n_a} \right)^{1/3}$$

$$\left. \frac{\partial \Psi(r)}{\partial r} \right|_{r=r_{WZ}} = 0$$

$$\left. \frac{\partial \Psi(r)}{\partial r} \right|_{r=r_m} = 0$$



value of E_{coh} can be explained by the classic Wigner-Seitz formula¹

$$E_{\text{coh}} = \epsilon_s - \left(E_{\Gamma} + \frac{3}{5} \epsilon_F \right). \quad (1)$$

JULY, 1938 JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 6
An Improved Calculation of the Energies of Metallic Li and Na
J. BARDEEN*
Harvard University, Cambridge, Massachusetts
(Received April 13, 1938)

The wave function of an electron in a higher state is of the form

$$\psi_k = u_k(x) \exp [i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}], \quad (3)$$

$$E_p = E_0 + \alpha \frac{p^2}{2m}$$

$$E_a = E_0 + \alpha \frac{3}{5} E_F$$

$$E_{coh} = E_a + Ry$$

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

$$R_l(r) = A_l \exp(-kr) r^l F(l+1-1/ka_0, 2l+2, 2kr)$$

$$k^2 = 2m|E|/\hbar^2$$

2.2. Жидкостная теория возмущений

$$F = F_0 + F_{HS} + F_{INT}$$

$$F_0 = -N_a kT \ln\left(\frac{eV}{N_a \lambda_a^3}\right) - N_m kT \ln\left(\frac{eV \Sigma_m}{N_m \lambda_m^3}\right)$$

$$F_{HS} = (N_a + N_m) kT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}$$

$$F_{INT} = \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y)$$

$$y = r_{WS} / a_0$$

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

$$P = P_{IG} + P_{HS} + P_{INT}$$

$$P_{IG} = kT \left(\frac{N_a + N_m}{V} \right)$$

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

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

$$\beta\mu_m = \beta\mu_m^0 + \beta\Delta\mu_m$$

$$\beta\mu_a = \beta\mu_a^0 + \beta\Delta\mu_a$$

$$\beta\mu_{m,a}^0 = -\ln\left(\frac{Vg_{m,a}\Sigma_{m,a}}{N_{m,a}\lambda_{m,a}^3}\right), \quad \Sigma_a = 1$$

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

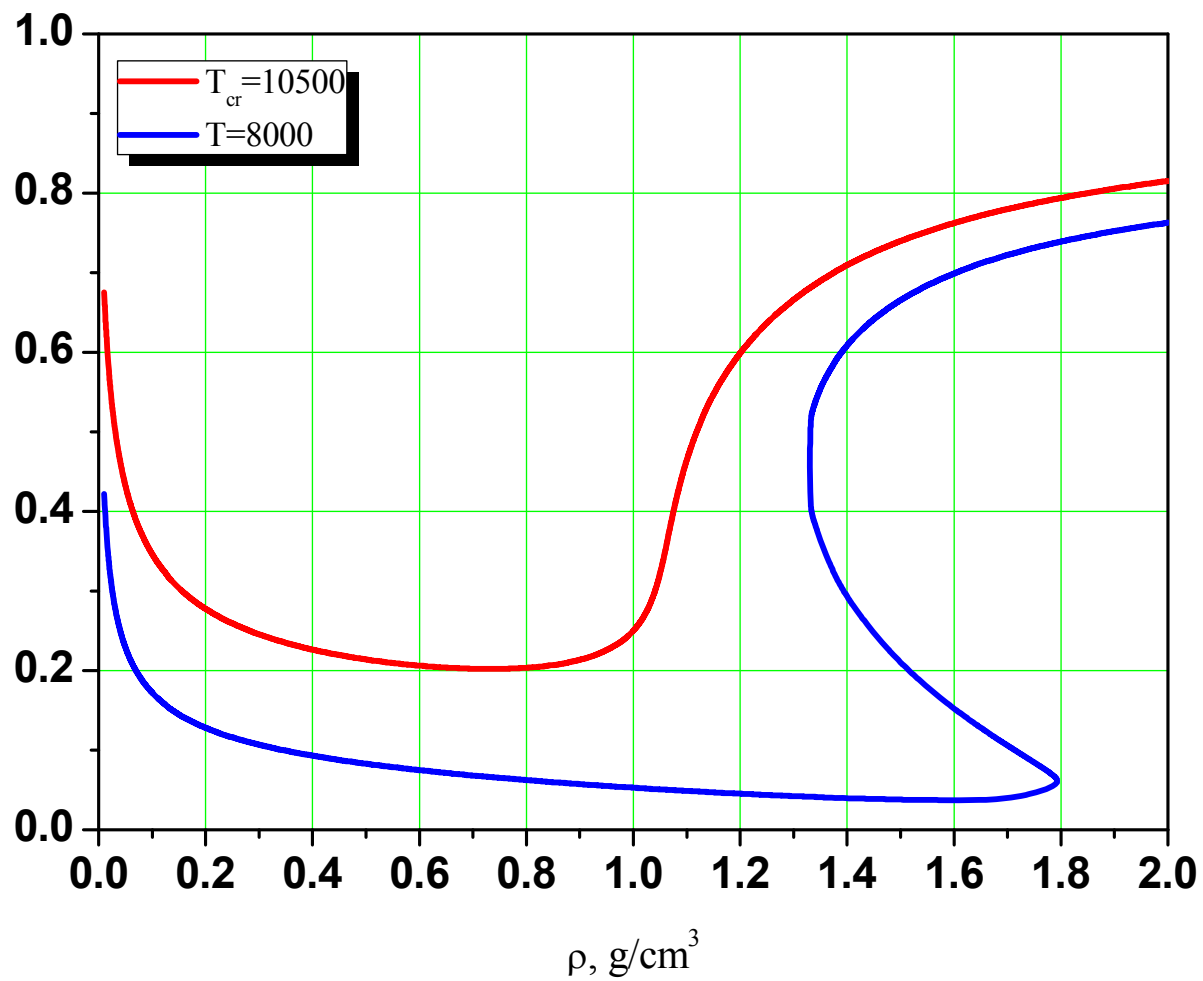
$$\beta\Delta\mu_a = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} + \left(\frac{N_a + N_m}{V}\right) \frac{4\pi}{3} r_a^3 \frac{4-2\eta}{(1-\eta)^3} \left(1 - \frac{y}{r_a} \frac{\partial r_a}{\partial y}\right) + \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y}\right)$$

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

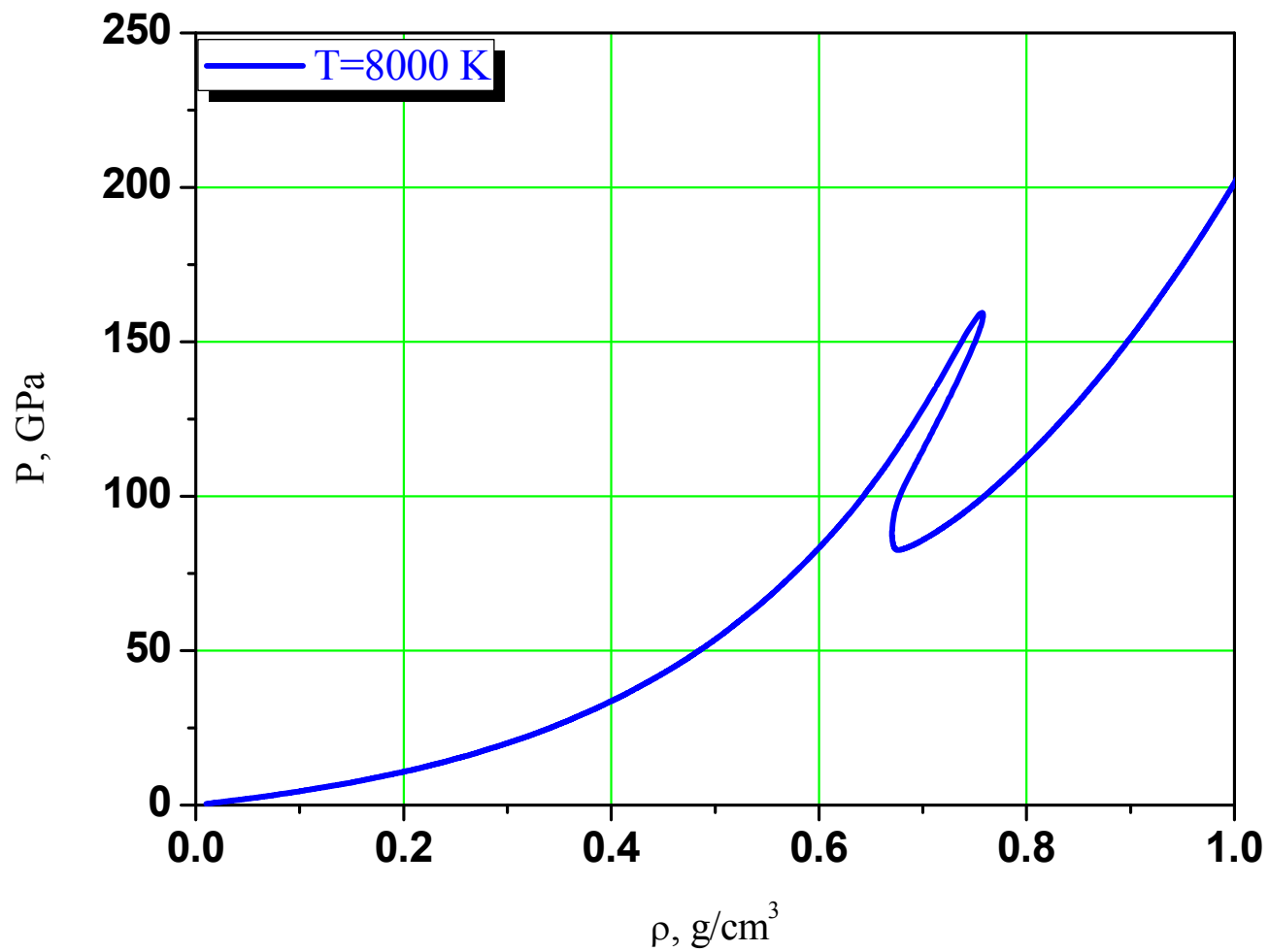
$$\gamma = n_a / n$$

$$G(n, \gamma, T) = 1 - \gamma - 2\gamma^2 K(n, \gamma, T) = 0$$

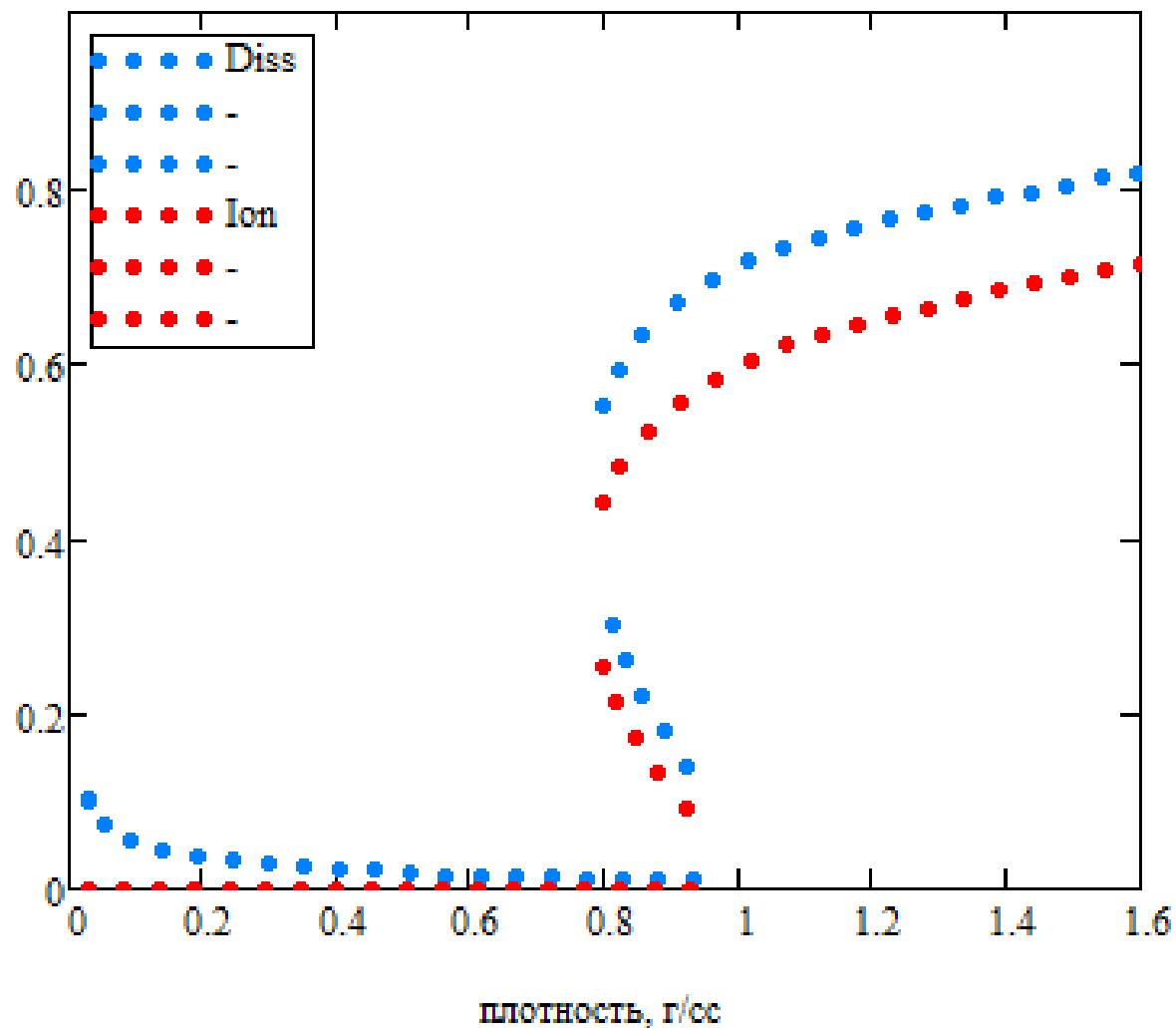
Степень диссоциации дейтерия при различных температурах



Зависимость давления от плотности для водорода



Степень диссоциации и "ионизации"



T=6000K

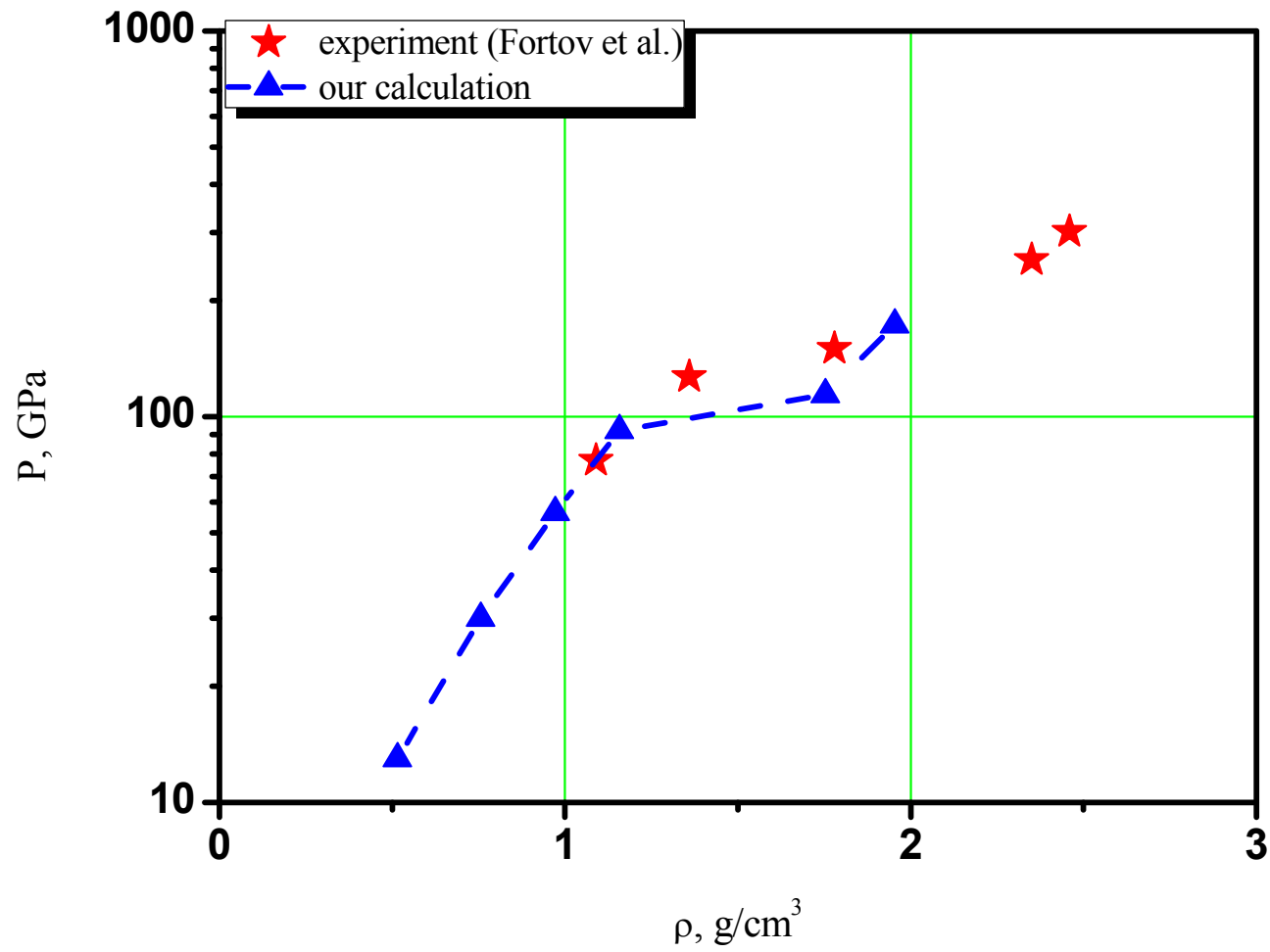
Критическая точка диссоциативного фазового перехода

$$T_{cr} \approx 10000 K$$

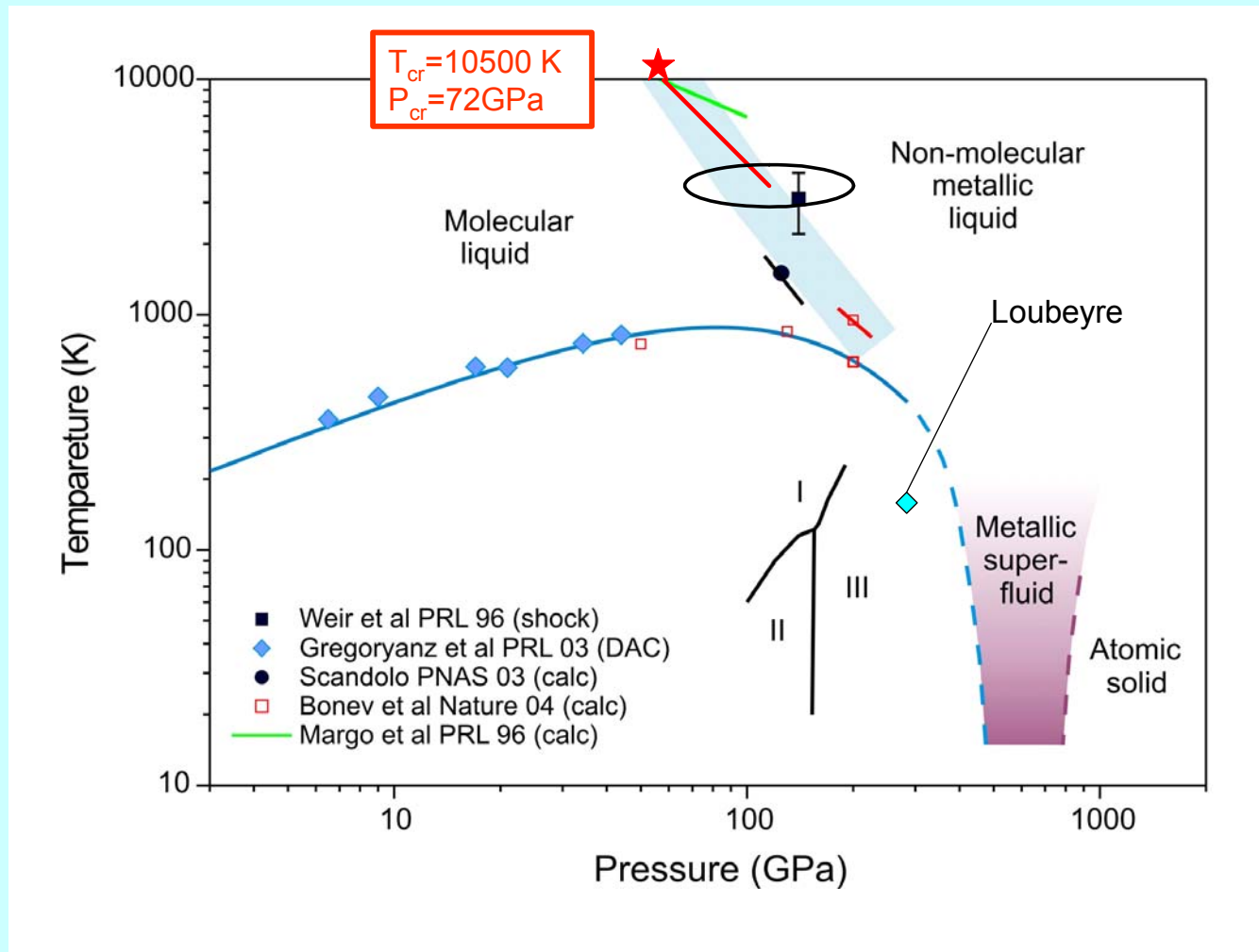
$$\rho_{cr} \approx 0.5 \text{ g / cm}^3$$

$$P_{cr} \approx 70 \text{ GPa}$$

Изэнтропа дейтерия



Фазовая диаграмма водорода с линией плавления (синяя кривая)



Красная линия со звездой – результат авторов (Хомкин, Шумихин) для линии сосуществования диссоциативного фазового перехода: молекулярный флюид-атомарная жидкость.

Черный овал – приблизительная область эксперимента: Фортон В.Е., Илькаев Р.И. и др.

PRL **99**, 185001, 2007

3. Модель плавления

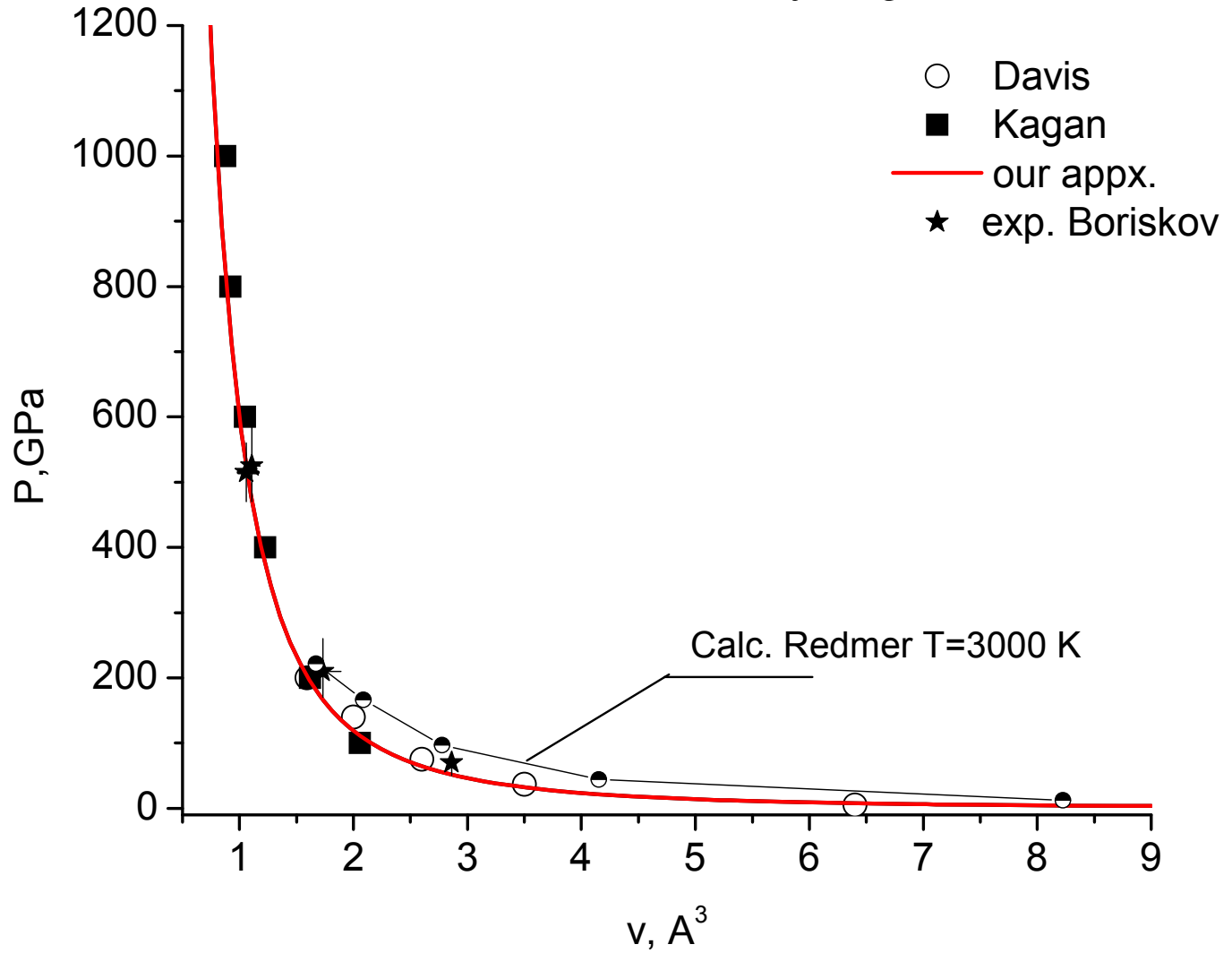
ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ О КОНДЕНСИРОВАННОЙ КОМПОНЕНТЕ (КК)

1. КК – атомарная, молекулярной компоненты нет
2. Атомарная компонента описывается в ячеичном приближении «среднего атома»

ЗАДАЧИ:

1. Найти энергию атомной ячейки.
2. Используя холодную кривую для твердого водорода, найти линию сосуществования твердой молекулярной и атомарной КК

Cold curve for Hydrogen



3.1. Ячеечная модель квантовой жидкости при $T=0$

Every ion localizes in the W-Z cell

$$R = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{N^{1/3}}$$

Electron density in the cell

$$n(r) = n_b(r) + n_f$$

Density of localized states is

$$N_b(r, T, \mu) = \frac{1}{\pi} \frac{\exp(-2r)}{1 + \exp\left[-(E - \mu)/T\right]}$$

The cell is neutral, there are continuous state over the cell, distributed uniformly over the cell, their density equals

$$N_f(T, \mu) = \frac{(2T)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2}(\mu/T)$$

$$I_{1/2}(x) = \int_0^{\infty} y^{1/2} dy / (1 + e^{(y-x)/T})$$

Cell is electrically neutral

$$4\pi \int_0^R r^2 dr \left[n_b(r) + n_f \right] = 1$$

$$\frac{1 - e^{-2R} (1 + 2R + 2R^2)}{1 + \exp\left(\frac{-1 - \mu}{T}\right)} + \frac{(2T)^{3/2}}{2\pi^2 n} I_{1/2}(\mu/T) = x_b + x_f = 1$$

$T \rightarrow 0$

$$N_b(r) = e^{-2r} / \pi \quad ; \quad N_f = e^{-2R} (1 + 2R + 2R^2) n$$

$$x_b = 1 - e^{-2R} (1 + 2R + 2R^2) \quad ; \quad x_f = e^{-2R} (1 + 2R + 2R^2)$$

$$\mu = \frac{p_F^2}{2} = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} (x_f n)^{2/3}$$

Kinetic energy of localized electrons

$$\begin{aligned} T_b &= \left\langle \frac{p^2}{2} \right\rangle = 4\pi \int_0^R r^2 dr R_{10}(r) \nabla^2 R_{10}(r) = -4 \int_0^R r^2 dr e^{-r} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} e^{-r} \right) = \\ &= \left[1 - e^{-2R} (1 + 2R + 2R^2) \right] \end{aligned}$$

Kinetic energy of delocalized electrons

$$T_f = \frac{(3\pi^2)^{2/3} 3n_f^{5/3}}{5} 4\pi \int_0^R r^2 dr = \frac{(3\pi^2)^{2/3} 3N^{2/3}}{5} \left[e^{-2R} (1 + 2R + 2R^2) \right]^{5/3}$$

Electron-ion energy of interaction

$$U_{ei} = -4\pi \cdot 2 \int_0^R r^2 dr \frac{n(r)}{r} = -2 \left[1 - e^{-2R} (1 + 2R) \right]$$

$$U_f = -4\pi \cdot 2 \int_0^R r^2 dr \frac{N_f(r)}{r} = -4\pi \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} x_f n^{1/3}$$

$$I = T_b + U_b = -1 + e^{-2R} (1 + 2R + 2R^2)$$

Electron-electron and exchange interactions

Self-consistent potential, formed by all charge particles

$$\Phi(r) = \frac{1}{r} - \int \frac{n(r')r'^2 dr' d\Omega'}{|r-r'|}$$

$$\Phi(r) = \frac{1}{r} - 4\pi \cdot \left[\frac{1}{r} \int_0^r r'^2 dr' n(r') + \int_r^R r' n(r') dr' \right] = \frac{1}{r} - V_b(r) - V_f(r)$$

Middle electron interaction energy

$$U_{ee} = -4\pi \int_0^R \left[V_b(r) + V_f(r) \right] n(r) r^2 dr$$

Exchange addition to potential

$$\Phi_{ex}(r) = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(r)^{1/3}$$

Exchange potential energy

$a = 1.15$ Is fitting parameter

$$U_{ex} = 8\pi a \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int_0^R r^2 dr n(r)^{4/3}$$

$$R = U_{ee} + U_{ex} = W = 4\pi \int_0^{\infty} [V_b(r) + V_f(r)] N(r) r^2 dr - 8\pi a \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int_0^{\infty} r^2 dr N(r)^{4/3}$$

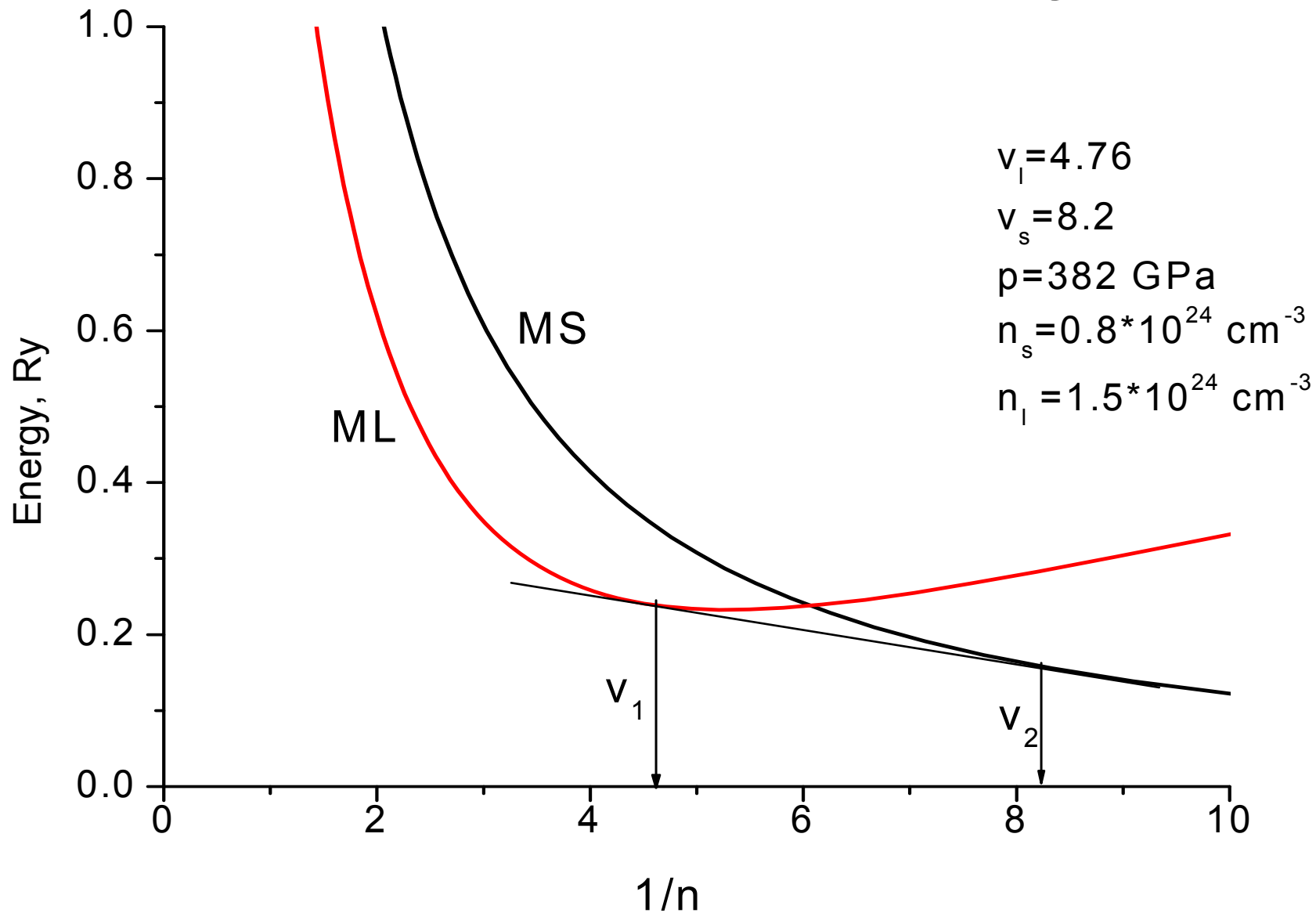
In the limit $N \rightarrow 0, R \rightarrow \infty, U_{ex} + U_{ee} \rightarrow 0$ Like as in hydrogen atom

Total Energy $E = I + R + T_f + U_f$

$$E = I(n) + R + \frac{(3\pi^2)^{2/3} 3}{5} n^{2/3} x_f^{5/3} - \alpha(n) n^{1/3}$$

$$\alpha(n) = (36\pi)^{1/3} x_f \quad (*)$$

Comparison of MS and ML free energies at T=0



3.2 Тепловой вклад вырожденных протонов

Both electrons and protons are degenerate at $T = 0$. Their wave length in this limit is .

$$\lambda = \hbar / p_F = 1 / (3\pi^2)^{1/3} n^{1/3}$$

The relation of this wave length to the cell radius equals to

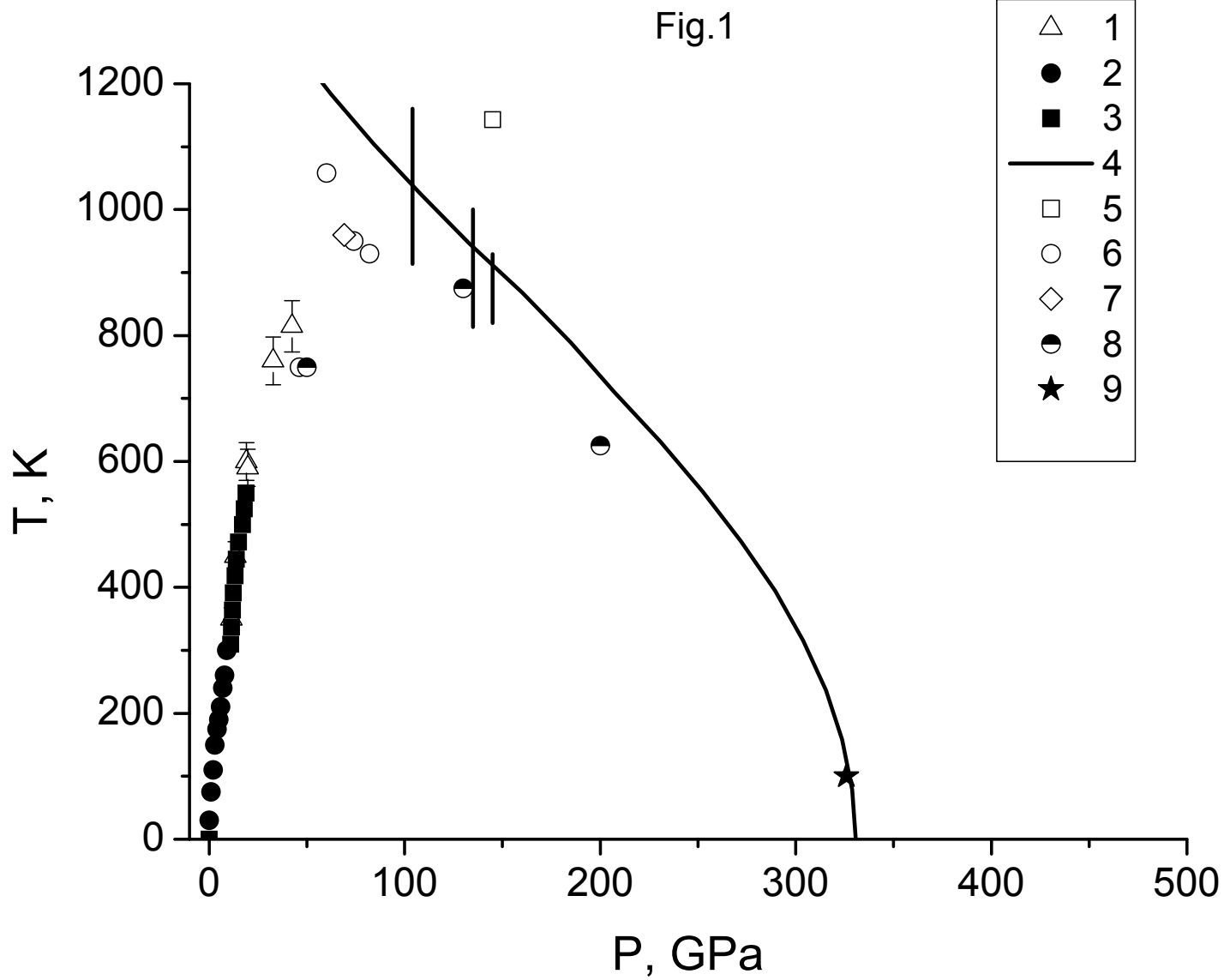
$$\lambda / R = \frac{1}{(3\pi^2)^{1/3} n^{1/3}} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} n^{1/3} = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} \approx 0.52$$

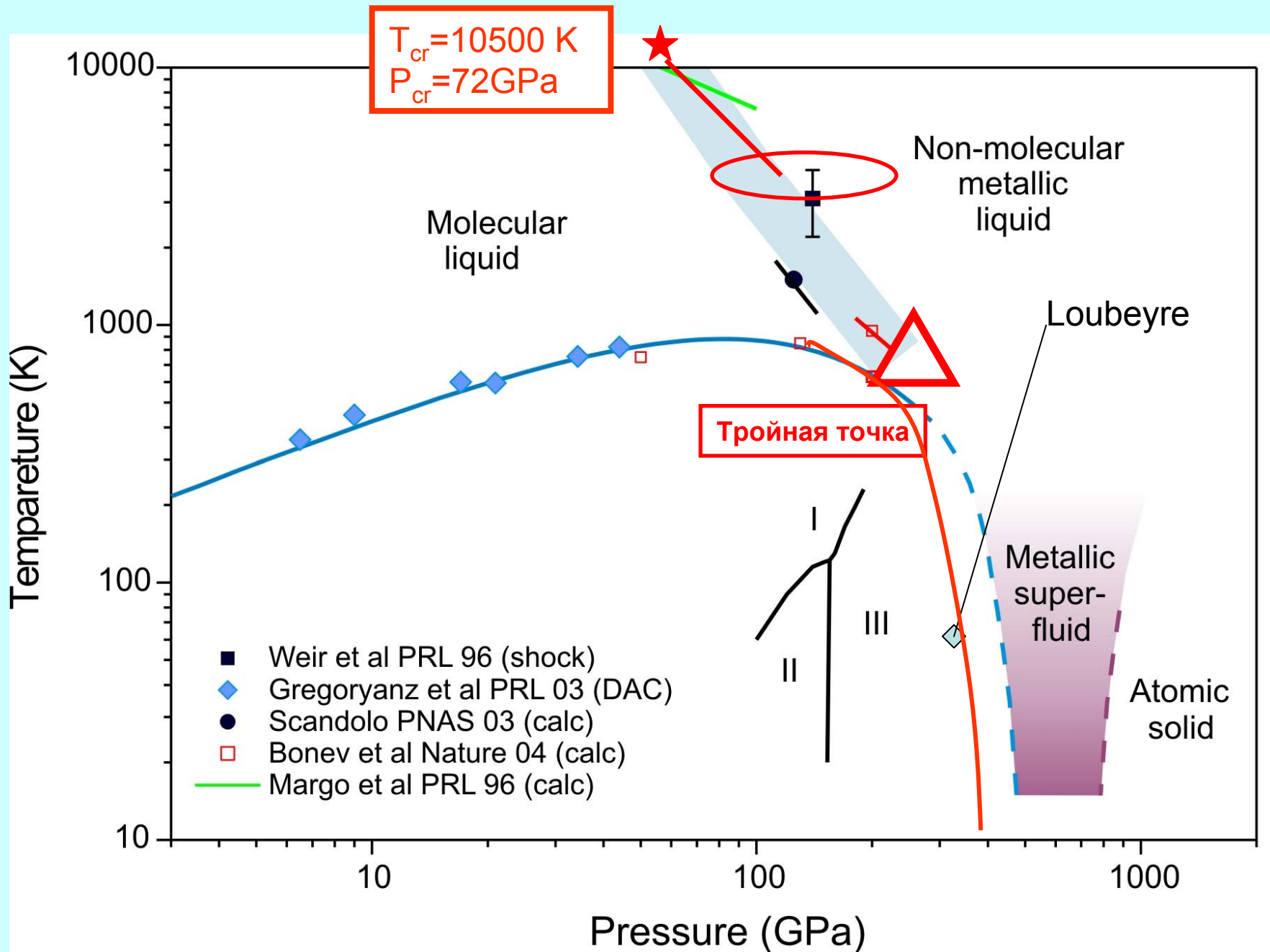
This constant does not depend on density. The proton wave length and the relation at finite temperature are $\lambda = h / \sqrt{2\pi M k T} = 1.74 \cdot 10^{-7} / \sqrt{T}$ and $\lambda / R = 28 n^{1/3} / \sqrt{T}$ (here T and n are expressed in K and \AA^{-3} correspondingly). The latter relation equals to ~ 0.42 at $n = 0.1$ and $T = 1000$ K. So we have degenerate protons over the entire domain of our consideration.

The energy of degenerate proton gas at low temperatures can be presented as

$$E_p = \frac{(3\pi^2)^{2/3} 3}{5} \frac{m}{M} n^{2/3} - \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{M}{4m} \frac{1}{n^{2/3}} T^2 ; Ry$$

$$\Delta P = n^2 \frac{dE_p}{dn}$$





СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ !!!

Conductive dense hydrogen

M. I. Eremets* and I. A. Troyan*

30. Attaccalite, C. & Sorella, S. Stable liquid hydrogen at high pressure by a novel ab initio molecular-dynamics calculation. *Phys. Rev. Lett.* 100, 114501 (2008).

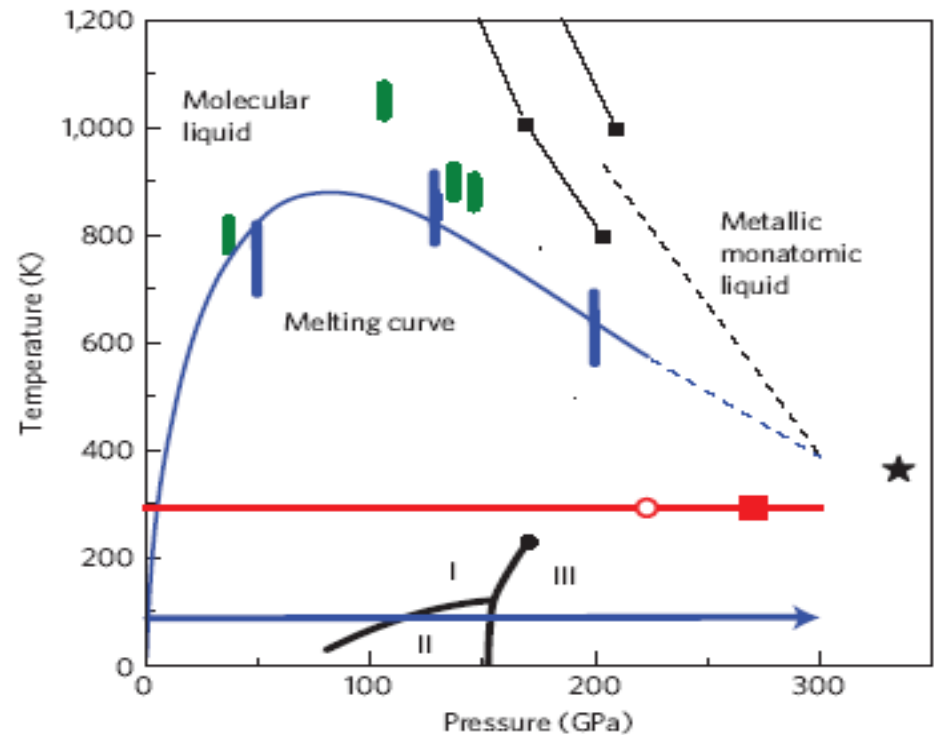


Figure 4 | Phase diagram of hydrogen. The pressure path at room temperature in the experiments described here is indicated by the red line. The red circle indicates the pressure at which the sample transformed to a new phase according to the Raman data, and the square indicates the appearance of the metallic state. For lower temperatures, the boundaries between phases I–II–III were taken from ref. 8. The blue line indicates the low-temperature path from refs 4,5. In the higher temperature range, the melting curve is plotted according to calculations in ref. 24 (blue bars). Our experimental data²⁷ for the melting of the hydrogen sample are indicated by the green points. Above the melting line is drawn a calculated phase boundary between the molecular and monatomic metallic liquids²⁵ (black symbols, thin lines; the two lines were calculated using different methods). At $P > 200$ GPa the melting and the molecular–monatomic boundaries are shown by the extrapolated lines. The black star represents conditions where hydrogen is in a liquid state according to the quantum Monte Carlo calculations³⁰.