

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Критические точки конденсации в кулоновских системах

А.А. Ликальтер

Критические точки конденсации в кулоновских системах описываются модифицированным уравнением Ван-дер-Ваальса, учитывающим многочастичное обменное взаимодействие виртуальных атомов с перекрывающимися классически доступными сферами валентных электронов. Характерной особенностью кулоновских критических точек является сильная электрон-ионная связь, обусловленная близостью перехода металл–изолятор. Рассмотрены ячеечная модель обменного взаимодействия виртуальных атомов и примеры кулоновских критических точек в системе заряженных твердых сфер, в щелочных металлах, в металл-аммиачных растворах и в системе экситонов. Определены параметры кулоновских критических точек переходных металлов. Обсуждаются примеры переходов изолятор–металл в полупроводящих и диэлектрических жидкостях, образующих кулоновскую систему уже в жидкой фазе, и полупроводящее критическое состояние ртути.

PACS numbers: 64.70.Fx, 71.30.+h, 71.35.Ee

Содержание

1. Введение (831).
 2. Плазменный фазовый переход (832).
 3. Модель заряженных твердых сфер (833).
 4. Перколяция в атомных системах (835).
 5. Виртуальные атомы (837).
 6. Модель эллипсоидальных ячеек (838).
 7. Уравнение Ван-дер-Ваальса (840).
 8. Трехпараметрическое уравнение состояния (841).
 9. Металл-аммиачные растворы (843).
 10. Критическая валентность переходных металлов (844).
 11. Перколяционный переход в жидкостях (845).
 - 11.1. Роль структуры. 11.2. Ртуть. 11.3. Фосфор в кремнии.
 - 11.4. Селен. 11.5. Ксенон. 11.6. Водород.
 12. Критическая точка ртути (849).
 13. Экситонная конденсация (850).
 14. Заключение (852).
- Список литературы (853).

1. Введение

Кулоновское взаимодействие столь фундаментально, что его ограниченная роль в теории конденсации может вызывать удивление. Причина этой ограниченности — электрическая нейтральность газовой фазы, которая ниже критической температуры даже у металлов и

ионных расплавов состоит, в основном, из нейтральных атомов или молекул. Возникновение нейтральной структуры легко продемонстрировать с помощью классической системы заряженных твердых сфер, которая моделируется методом Монте-Карло. Численный эксперимент показывает, что фаза малой плотности при достаточно низкой температуре разбивается на пары Бьеррума, состоящие из сцепившихся разноименно заряженных сфер. На далеких расстояниях взаимодействие между парами как между полярными молекулами является уже не кулоновским, а дипольным. Однако остаточное кулоновское взаимодействие существует вблизи критической точки, где вследствие высокой плотности области движения ионов перекрываются, так что пары Бьеррума обмениваются ионами. Подобным же образом можно рассматривать многочастичное обменное взаимодействие виртуальных атомов с перекрывающимися классически доступными сферами валентных электронов в критических точках металлов. Такие критические точки мы будем называть кулоновскими или плазменными.

Проблема плазменных критических точек восходит к Я.Б. Зельдовичу и Л.Д. Ландау [1], заметившим, что возможны (если исключить маловероятное совпадение) два качественно различных вида фазовой диаграммы металлов. Если в окрестности критической точки нейтральный пар при сжатии переходит в металлическое состояние раньше, чем конденсируется, то в этой области сосуществуют две металлические фазы — жидкая и газовая. В противном случае около критической точки обе фазы диэлектрические. Как сейчас подтверждается экспериментально, ртуть относится ко второму случаю. Точка перехода, определенная по экстраполированной до нуля энергии активации проводимости [2] и по появлению сдвига Найта [3], находится при плотности в 1,5 раза выше критической, в то время как вблизи

А.А. Ликальтер. Институт теоретической и прикладной электродинамики. Объединенный институт высоких температур РАН, 127412 Москва, Ижорская 13/19, Российская Федерация
Тел. (095) 150-47-74
E-mail: likalter@alec.msk.ru

Статья поступила 4 мая 2000 г.,
после доработки 13 июня 2000 г.

критической точки ртуть ведет себя как полупроводник с энергетической щелью около 3 эВ и соответствующей малой проводимостью. Хотя в [1] предполагалось, что переход изолятор–металл является фазовым переходом первого рода, эксперимент явно показывает, что он непрерывен и не сопровождается каким-либо скачком термодинамических величин.

Напротив, щелочные металлы вблизи критических точек имеют минимальную металлическую проводимость [4], поэтому их фазовую диаграмму следует отнести к первому случаю. Хотя первые эксперименты в цезии и рубидии, позволяющие сделать такой вывод, появились в середине 70-х годов, они не могли быть правильно истолкованы в рамках теории неидеальной плазмы со слабым электрон-ионным взаимодействием. Одна из основных трудностей, возникающих при использовании этой теории, состоит в том, чтобы объяснить полную ионизацию цезия при критической температуре около 2000 К. Заметим, что в посвященном неидеальной плазме обзоре [5] степень ионизации в критической точке цезия оценена как 10^{-4} . На связь критических точек щелочных металлов с плазменным фазовым переходом между металлическим газом и жидкостью впервые указано в статье автора [6].

Тематика предлагаемого обзора тесно связана с опубликованным 8 лет назад обзором по газообразным металлам [7]. Но здесь главное внимание уделяется не электронным свойствам, а уравнению состояния, описывающему параметры кулоновских критических точек металлов и более широкого класса систем. Переход изолятор–металл рассматривается, в основном, лишь с точки зрения анализа фазовой диаграммы и природы критических точек конкретных систем. План изложения ясен из оглавления. Второй раздел посвящен обзору общего состояния проблемы и известных плазменных фазовых переходов. Систематическое рассмотрение начинается с модельной классической системы заряженных твердых сфер, позволяющей получить наглядное представление о существенных аспектах проблемы, а затем мы переходим к электронным системам, анализ которых должен быть основан на квантовых представлениях.

2. Плазменный фазовый переход

После работы Я.Б. Зельдовича и Л.Д. Ландау возможность кулоновской конденсации стали изучать в рамках теории неидеальной плазмы, не ограничиваясь при этом металлами [5]. Более поздние работы цитируются в книге [8] и недавнем обзоре [9]. В этом разделе мы только кратко коснемся этих работ, уделяя главное внимание самым последним, и перечислим те системы, в которых кулоновская конденсация представляется если не твердо установленной, то наиболее вероятной.

Указание на возможность плазменной конденсации содержится уже в теории Дебая–Хюккеля, приводящей к обращению в нуль производной давления по объему. Однако нуль производной находится далеко за пределами применимости этой теории, описывающей слабое кулоновское взаимодействие, и не соответствует какому-либо реальному переходу. Эта ситуация сохраняется и в более высоких порядках асимптотического разложения термодинамических величин по плазменному параметру взаимодействия.

Формально плазменная конденсация получается также в модели сильносвязанных ионов в идеальном вырожденном электронном газе высокой плотности [10]. Эта модель (однокомпонентная плазма), первоначально использованная для условий, встречающихся в астрофизике в белых карликах, описывает кристаллизацию ионов в слабополяризуемом электронном газе. Однако из-за перехода металл–изолятор модель однокомпонентной плазмы неадекватна для описания конденсации при критической плотности. Проблема не становится более ясной в случае использования интерполяционных формул, связывающих противоположные асимптотики низких и высоких плотностей (так называемых фазовых переходов типа «паде-аппроксимаций»). По этой причине плазменные фазовые переходы обычно обсуждаются как гипотетические [8, 9].

Частично ионизованная плазма состоит из атомов, свободных электронов и ионов, которые при сильном взаимодействии образуют перекрывающиеся электрон-ионные пары или виртуальные атомы. Электронная энергия складывается из внутренней энергии виртуальных атомов и энергии взаимодействия между ними. Минимальная внутренняя энергия виртуальных атомов соответствует границе в энергетическом спектре, отделяющей их от обычных возбужденных атомов. Положение этой границы, определяющее перколяционное понижение потенциала ионизации, существенно влияет на степень ионизации. Однако в сумме вкладов реальных и виртуальных атомов изменения, обусловленные сдвигом граничной энергии, компенсируются, так что полные термодинамические функции явно не зависят от этой границы.

Последнее утверждение представляет собой важный принцип (см. обзор [7]), следствием которого является то, что в уравнение состояния вносит вклад только взаимодействие между виртуальными атомами. Благодаря этому вклад виртуальных атомов в уравнение состояния имеет такой же вид, как и в случае полной ионизации выше перехода изолятор–металл. В области этого перехода перекрываются также атомы в нормальном состоянии, так что система состоит только из виртуальных атомов. В этом случае схема частичной ионизации, в которой используется различное описание свободных и связанных электронов, очевидно, теряет смысл.

В области перехода изолятор–металл обычная схема частичной ионизации остается неудовлетворительной даже с учетом поляризационного взаимодействия заряженных частиц с нейтральными (которое может сильно увеличивать степень ионизации). В рамках этой схемы оценки критического давления цезия и рубидия отличаются от экспериментальных результатов в несколько раз [9]. При реалистичном описании взаимодействия между нейтральными частицами в сильно сжатом жидком водороде эта схема дает в области перехода изолятор–металл слабый фазовый переход первого рода [11]. Однако существование скачка плотности противоречило бы выводу о непрерывности перехода изолятор–металл, следующему из детальных исследований этого перехода в ртути.

Для кулоновских критических точек характерны сильная электрон-ионная связь и близость к переходу в нейтральную жидкость. В связи с этим в последнее время разрабатывалось другое описание критического состояния металлов, подобное электронной теории конденса-

рованных сред. В [12, 13] для ионов используется модель решеточного газа, а электронные состояния описываются в приближении сильной связи (модель узких зон). В отличие от этой схемы, больше подходящей для кристалла, в [14, 15] рассматривается газ перекрывающихся виртуальных атомов с частично свободными электронами, энергия взаимодействия которых вычисляется с помощью ячеек Вигнера–Зейтца. Преимуществом последней модели является то, что она больше связана с теорией плазмы и в значительно меньшей степени — с кристаллической решеткой, имеющей довольно отдаленное отношение к критической точке. По этой причине, в основном, данная модель и рассматривается ниже.

Кулоновские критические точки кроме щелочных металлов, по-видимому, имеют также некоторые простые и переходные металлы [7]. Поэтому соответствующая теория находит достаточно широкий круг приложений. В частности, становится возможной теоретическая оценка критических параметров металлов, обычно недоступных для эксперимента и определяемых с помощью экстраполяции термодинамических зависимостей из области низких температур.

Отметим еще две системы, в которых фазовые переходы, по-видимому, имеют кулоновские критические точки. Щель растворимости, наблюдаемая в натрий-аммиачных растворах, появляется вследствие частичной конденсации натрия с образованием концентрированного металлического раствора. В критической точке раствор имеет минимальную металлическую проводимость [16], обусловленную перекрывающимися примесными состояниями атомов металла в диэлектрической среде [17]. Вблизи этой точки за фазовый переход ответственно многочастичное обменное взаимодействие виртуальных примесных атомов.

Второй пример — это экситонная система в сильно-возбужденных полупроводниках. Неравновесный фазовый переход представляет собой конденсацию экситонов с образованием металлической электрон-дырочной жидкости [18]. В критической точке плотность достаточно велика, чтобы экситоны перекрывались, так что конденсация экситонов определяется обменно-корреляционным взаимодействием между электронами и дырками (см. обзор [19] и ссылки там).

Итак, в ряде случаев гипотетические фазовые переходы, вероятно, являются артефактом приближенной теории неидеальной плазмы. Однако достаточно большое число наблюдаемых фазовых переходов вблизи критических точек с высокой вероятностью может быть отнесено к плазменным фазовым переходам.

3. Модель заряженных твердых сфер

Рассмотрение удобно начать с модельной задачи заряженных твердых сфер, в которой существование кулоновской конденсации, по-видимому, является общепринятым. Система твердых сфер диаметра d с зарядами $\pm e$ (e — заряд электрона), характеризуемая степенью упаковки (долей занятого объема) $\eta = \pi d^3 n / 6$, где n — суммарная плотность положительных и отрицательных ионов, представляет собой простейшую статистическую модель ионных расплавов и электролитов. Модель заряженных твердых сфер допускает математическое моделирование методом Монте-Карло. Благодаря

этому она имеет самостоятельное значение для анализа свойств системы многих тел и тестирования приближенных методов, в частности для оценок кулоновских критических точек.

Построим вокруг ионов сферы радиуса d , служащие геометрическим местом точек, где может находиться центр второго члена пары Бьеррума с энергией связи $D = e^2/d$. Предположим, что эти сферические оболочки перекрываются, образуя бесконечный перколяционный кластер, в котором знаки ионов чередуются, как в соответствующей ионной решетке (рис. 1). Согласно неравенству треугольника расстояние между ближайшими одинаковыми (для определенности — положительными) ионами, принадлежащими перколяционному кластеру, оказывается меньше $4d$, а потенциальный барьер между ними ниже, чем $-D$. Сглаживание потенциального рельефа позволяет отрицательному иону, находящемуся между положительными, переходить от одного положительного иона к другому (т.е. между парами Бьеррума). Таким образом, выше порога перколяции оболочек ионы, являясь временными членами бьеррумовских пар, имеют прыжковую подвижность, а система становится проводником электричества.

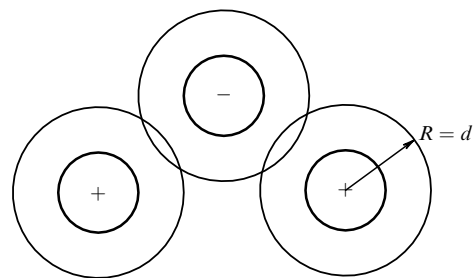


Рис. 1. Заряженные твердые сферы с перекрывающимися оболочками.

Порог перколяции в системе перекрывающихся сферических оболочек мало зависит от наличия твердой сердцевинки, если она не превышает половины их радиуса (и от дальнего взаимодействия, по-видимому, тоже). Согласно результатам монте-карловского моделирования [20] при радиусе твердых сфер, равном половине радиуса оболочек, порог достигается, когда объем оболочек составляет около $1/3$ всего объема, а соответствующая степень упаковки твердых сфер $\eta \approx 0,04$.

Поскольку степень упаковки достаточно мала, вблизи порога перколяции оболочек давление твердых сфер с хорошей точностью описывается формулой Вандер-Ваальса с исключенным учетверенным объемом сфер:

$$p_T = \frac{nT}{1 - 4\eta},$$

где p_T — тепловое давление, а T — температура. Вследствие дальнего действия кулоновских сил следует ожидать, что приближение среднего поля для притяжения также имеет хорошую точность. Кулоновская энергия пар Бьеррума включает внутреннюю энергию $-ND/2$, где N — полное число ионов, и остаточную кулоновскую энергию, которая в сильнокоррелированной классичес-

кой ионной системе имеет форму энергии Маделунга: $U = -\alpha e^2 N^{4/3} / V$, где α — маделунговский коэффициент, а V — объем системы. Заметим, что выделение внутренней энергии приводит к перенормировке обычного коэффициента Маделунга для ионной решетки. Кулоновское понижение давления получается дифференцированием энергии по объему: $\Delta p = -\partial U / \partial V$. С учетом, что внутренняя энергия пар, не зависящая от объема системы, не дает вклада в давление, имеем $\Delta p = -\alpha e^2 n^{4/3} / 3$.

Собирая члены, запишем уравнение Ван-дер-Ваальса для системы заряженных твердых сфер:

$$p = \frac{nT}{1 - 4\eta} - \frac{1}{3} \alpha e^2 n^{4/3}. \quad (1)$$

Обычная процедура определения критических параметров, состоящая в решении уравнения (1) вместе с условиями $\partial p / \partial n = \partial^2 p / \partial n^2 = 0$, дает

$$T_c = \frac{16}{49} \left(\frac{3}{14\pi} \right)^{1/3} \alpha D, \quad (2)$$

$$p_c = \frac{1}{49} \left(\frac{3}{14\pi} \right)^{1/3} \frac{\alpha D}{2\pi d^3}, \quad (3)$$

$$\eta_c = \frac{1}{28} \approx 0,036. \quad (4)$$

Отметим, что критическая степень упаковки в системе заряженных твердых сфер (4) примерно в 10 раз ниже, чем степень упаковки в нормальной жидкости $\eta_n = 0,45$, найденная по пику радиальной функции распределения [21]. В современных монте-карловских моделях вследствие невозможности подойти близко к критической точке разброс значений критической степени упаковки составляет от 0,02 до 0,04 (см. обзор [22]), так что формула (4) попадает в интервал неопределенности. Высокая степень расширения в критической точке — характерное отличие кулоновских систем от нейтральных (у которых она в среднем составляет ~ 3).

Ионным системам присуща простая кубическая решетка с чередующимися положительными и отрицательными ионами, для которой коэффициент Маделунга хорошо известен. Перенормировка маделунговского коэффициента может быть выполнена непосредственно путем исключения вклада в энергию иона в решетке, который соответствует внутренней энергии пары Бьеррума. Для вычисления энергии используется принцип электрической нейтральности, приводящей к компенсации больших вкладов с противоположными знаками. Выбирая положительный ион за начало координат, суммируем потенциальную энергию взаимодействия центрального иона с шестью ближайшими отрицательными ионами на расстоянии постоянной решетки $a = n^{-1/3}$ и равным числом положительных ионов в следующем сферическом слое на расстоянии $a\sqrt{2}$. Повторяя то же самое для отрицательного члена пары и симметризуя по зарядам, в расчете на один ион получим тот же результат. Указанная процедура, предполагающая минимизацию радиуса отклонения от электрической нейтральности, во всяком случае, оправдана для жидкости, где уже вторая координационная сфера сильно размывается. Вычисление в расчете на один положительный ион дает энергию

$$-6 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \frac{e^2}{a} = -1,75 e^2 n^{1/3},$$

где коэффициент практически совпадает с известным значением [23]. Вычитая из этого выражения энергию взаимодействия со вторым членом пары и относя энергию к полному числу ионов, получаем

$$\alpha = \frac{1,75 - 1}{2} = 0,375. \quad (5)$$

Перенормированный коэффициент α примерно в 2,3 раза меньше обычного маделунговского коэффициента, равного (в расчете на один ион) 1,75/2.

Подставляя перенормированный маделунговский коэффициент в уравнения (2) и (3), найдем критическую температуру

$$T_c = 0,05D \quad (6)$$

и давление

$$p_c = 5 \times 10^{-4} \frac{D}{d^3} = 0,01 \frac{T_c}{d^3}. \quad (7)$$

Численное моделирование позволяет воспроизвести плотности жидкой и газовой фаз в зависимости от температуры и дает критическую температуру $T_c = 0,057D$, но давление остается неопределенным из-за сильной компенсации теплового и кулоновского вкладов (см., например, [24] и ссылки там). Отклонение теоретической оценки критической температуры от данных вычислительного эксперимента составляет всего 12%. Как будет видно, такая точность характерна и для оценок критических точек щелочных металлов, известных из эксперимента. К сожалению, критические точки ионных расплавов труднодоступны, так что прямое сравнение с экспериментом для них невозможно.

Приближенное уравнение (4) дает критическую степень упаковки, которая несколько меньше оцененного выше порога перколяции оболочек. Даже если (что предполагается) критическая точка лежит выше порога, то в любом случае достаточно близко от него. Если учесть слабую зависимость давления от плотности около критической точки, то видно, что почти на всей линии фазового равновесия $p_s = p_s(T)$ газовая фаза находится ниже порога перколяции оболочек. Считая газовую фазу состоящей из частично диссоциированных пар Бьеррума и учитывая кулоновское и дипольное взаимодействия в такой системе, в [22] оценили ее критические параметры. Такой анализ больше подходит, однако, для области, где плотность значительно меньше критической.

Как известно, уравнение Ван-дер-Ваальса не учитывает критических особенностей, связанных с флуктуациями. Вопрос о критическом поведении в кулоновских системах рассмотрен в [25]. Хотя экспериментальная информация для электролитов ограничена, из-за виртуальных пар Бьеррума отличие кулоновских систем от нейтральных, по-видимому, не столь уж сильное. Тем не менее, некоторые экспериментальные результаты указывают на то, что флуктуационная область около критической точки, в которой значительно отклонение от теории среднего поля, в кулоновских системах может уменьшаться (см. [25] и ссылки там).

Проблема заряженных твердых сфер дает наиболее наглядное и, по-видимому, общепризнанное доказательство существования кулоновских критических точек. Отметим, что маделунговская энергия, хотя и без явной

перенормировки¹, с некоторым успехом использовалась для оценки критических точек ионных расплавов солей еще в [26] и обсуждается в [25]². Представленное здесь уравнение состояния электролитов получено в [27] из аналогичного уравнения для плазменных критических точек металлов.

4. Перколяция в атомных системах

Начиная с этого раздела, мы переходим к электронным системам, в которых в отличие от обмена ионами между бьеррумовскими парами существен обмен электронами между перекрывающимися оболочками атомов. Размер оболочек, в основном, определяется радиусом классически доступных сфер валентных электронов. Металлическая плазма, образованная в результате перекрытия этих сфер, отличается от ионных систем квантовой неопределенностью координат электронов, описываемых волновой функцией. Например, в атоме цезия валентный электрон имеет сферически симметричное состояние $6s$ с неопределенной угловой координатой. В этом состоянии электрон с подавляющей вероятностью находится в классически доступной сфере радиуса $R_a = e^2/I$, где I — потенциал ионизации. В последнем легко убедиться, используя асимптотическую кулоновскую волновую функцию [28]

$$\Psi(r) \approx \frac{2^v k^{v+1/2}}{4\pi v^{v+3} \Gamma(v)} r^{v-1} \exp(-kr), \quad (8)$$

где $k = (2mI/\hbar^2)^{1/2}$ — обратная длина затухания, $v = (Ry/I)^{1/2}$ — эффективное главное квантовое число, $Ry = me^4/2\hbar^2$ — потенциал ионизации атома водорода, $\Gamma(v)$ — гамма-функция. Интегрируя квадрат волновой функции (8), получим, что вероятность находиться вне классически доступной сферы [29]

$$P = \frac{\Gamma(2v + 1, 4v)}{2v^{2(v+3)} \Gamma^2(v)}, \quad (9)$$

где $\Gamma(2v + 1, 4v)$ — неполная гамма-функция. Для цезия вероятность P составляет всего 0,2% (при $I = Ry$ она возрастает до 23%). Следовательно, остаточный ион в атоме металла почти полностью экранируется валентным электроном внутри классически доступной сферы. Поскольку радиальное движение с большим квантовым числом квазиклассично, главный максимум волновой функции привязан к классически доступной сфере, так что для качественного анализа можно считать, что электрон распределен на этой сфере.

Если классически доступные сферы перекрываются, образуя бесконечный перколяционный кластер (рис. 2), между виртуальными атомами в таком кластере вероятен обмен электронами. Рассмотрим сначала отталкивание атомов с малым радиусом взаимодействия, которое можно считать парным, так как относительно него система является разреженной (многочастичное притяжение между атомами мы обсудим несколько позже).

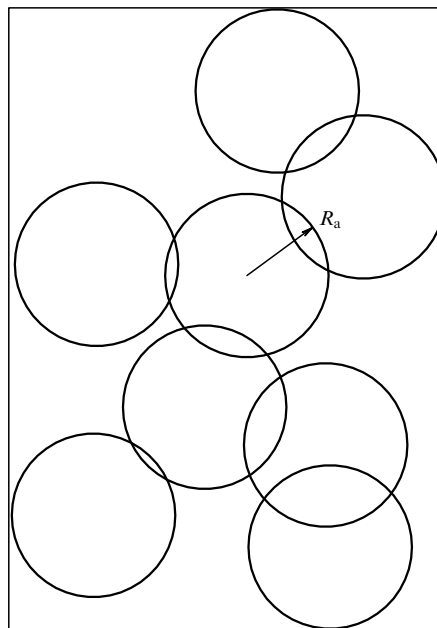


Рис. 2. Перколяционный кластер перекрывающихся классически доступных сфер.

Предположим, что направления спинов в перколяционном кластере чередуются и корреляцией между электронами с противоположными спинами можно пренебречь. Хотя оболочки двух соседних атомов перекрываются, находящиеся внутри них остаточные ионы заэкранированы. Однако если ион входит в оболочку другого атома, у него появляется добавочная энергия, складывающаяся из кулоновского потенциала второго иона и постоянного потенциала его электронной оболочки:

$$U(R) = \frac{z^2 e^2}{R} - z^2 I, \quad (10)$$

где $R \leq R_a$ — расстояние между атомами, z — валентность (зарядовое число) остаточного иона, введенная для общности. При низких температурах ($T \ll I$) зависимость $U(R)$ в тепловой шкале энергий очень крутая, следовательно, расстояние наибольшего сближения двух атомов при тепловых энергиях возбуждения приблизительно равно R_a . Нетрудно проверить, что это действительно так для основного $^1\Sigma$ терма щелочных димеров [30], отталкивательная ветвь которого описывает парное взаимодействие атомов с противоположно направленными спинами при малых расстояниях между ними.

Межатомное отталкивание на расстоянии R_a , обусловленное голым кулоновским взаимодействием остаточных ионов, моделируется твердыми сердцевинами диаметра $d = R_a$. Как можно непосредственно проверить, в жидких щелочных металлах при нормальной плотности степень упаковки твердых сфер диаметра $d = R_a$ изменяется от 0,225 для цезия до 0,45 для лития. Допуская некоторую вариацию диаметра модельных твердых сфер в зависимости от условий, это достаточно хорошо согласуется с теорией жидкостей [21].

Однако обменное отталкивание перекрывающихся электронных оболочек, которым мы пренебрегали, становится более важным и даже определяющим для многовалентных атомов с высоким потенциалом иони-

¹ Из-за ошибки в интеграле, выражающем потенциал внутри равномерно заряженной сферы, маделунговский коэффициент эффективно уменьшен вдвое, так что лишь на 15% больше перенормированной величины.

² Автор благодарен М. Фишеру за указание на эти работы.

зации. Например, в жидкой ртути при нормальной плотности $\rho_n = 13,6 \text{ г см}^{-3}$ степень упаковки твердых сфер диаметра $d = R_a$ составляет всего около 5%, т.е. слишком мала для стабильной жидкости. Это можно интерпретировать так, что плотность жидкости ограничивается большим радиусом обменного отталкивания оболочек, превышающим радиус кулоновского отталкивания ионов. По-видимому, вследствие этого ртуть уже при небольшом расширении становится полупроводником, а не металлом. Если отвлечься от молекулярной структуры, сказанное относится также к мышьяку, селену и теллуру.

Как уже отмечалось, порог перколяции оболочек со сравнительно небольшим твердым ядром достигается, когда их объем составляет около 1/3 всего объема. Рассмотрим теперь этот вопрос несколько подробнее. Относительный объем оболочек характеризуется параметром

$$\zeta_0 = \left(\frac{R_a}{R_s} \right)^3, \quad (11)$$

где $R_s = (4\pi n_a/3)^{-1/3}$ — радиус Вигнера–Зейтца, n_a — плотность атомов. Степень упаковки эффективных твердых сфер диаметра $d \approx R_a$ выражается через этот параметр следующим образом:

$$\eta = \left(\frac{d}{2R_s} \right)^3 \approx \frac{\zeta_0}{8}. \quad (12)$$

Определим среднее координационное число в перколяционном кластере, равное числу соседних атомов, перекрывающихся своими электронными оболочками с атомом в центре ячейки:

$$B = \frac{8(\zeta_0 - \eta)}{1 - 4\eta}, \quad (13)$$

где ван-дер-ваальсовский знаменатель описывает уменьшение свободного объема в системе твердых сфер при малой степени упаковки. Выразим из (13) ζ_0 через B и η :

$$\zeta_0 = \frac{B}{8} - \eta \left(\frac{B}{2} - 1 \right). \quad (14)$$

Подставляя (12) в (14) и решая получающееся уравнение для ζ_0 , найдем на пороге перколяции

$$\zeta_{pc} = \frac{B_{pc}}{8} \frac{1}{1 + (B_{pc}/2 - 1)/8} \approx 0,325. \quad (15)$$

В равенстве (15) использовано значение порогового координационного числа для идеальной системы перекрывающихся сфер $B_{pc} = 2,7$ [31], которое считается инвариантом. Заметим, что в результате компенсации двух конкурирующих эффектов значение порога (15) довольно близко к его значению для идеальной системы $B_{pc}/8 \approx 0,34$. С одной стороны, наличие твердых сердцевин ограничивает перекрытие оболочек и уменьшает необходимую для перколяции плотность, а с другой — ограничивает координационную сферу, в которой могут находиться центры атомов, перекрывающихся с центральным, увеличивая тем самым необходимую плотность.

Для полноты рассмотрим зависимость порога перколяции оболочек от относительного радиуса твердых

сфер, не фиксируя более его значения. В общем случае, если степень упаковки твердых сфер не мала, уравнение (13) записывается в виде

$$B = 8(\zeta_0 - \eta)F(\eta), \quad (16)$$

где $F(\eta)$ — функция свободного объема Карнагана–Старлинга [32]:

$$F = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (17)$$

Подставляя в выражения (16) и (17) $\eta = c^3 \zeta_0$, где $c = d/2R_a$ — относительный радиус твердых сфер, и пороговое значение координационного числа $B_{pc} = 2,7$, получаем алгебраическое уравнение, определяющее функцию $\zeta_{pc}(c)$, которая показана на рис. 3. Как видно, поведение этой функции согласуется с результатами монте-карловского моделирования [20]. При $c = 0,5$ ее значение практически совпадает с оцененной величиной порога (15). Однако при $c > 0,8$ порог повышается, а при c , близком к единице, стремится к случайной плотной упаковке $\zeta_{pc} = 0,64$.

Помимо голого кулоновского отталкивания остаточных ионов, моделируемого твердыми сферами, взаимодействие виртуальных атомов в перколяционном кластере включает обменное притяжение, которое описывается в приближении среднего поля (см. следующий раздел). Из-за эффекта усреднения, выражающегося в слабой зависимости от конфигурации атомов, эта часть взаимодействия, по-видимому, также существенно не влияет на порог перколяции.

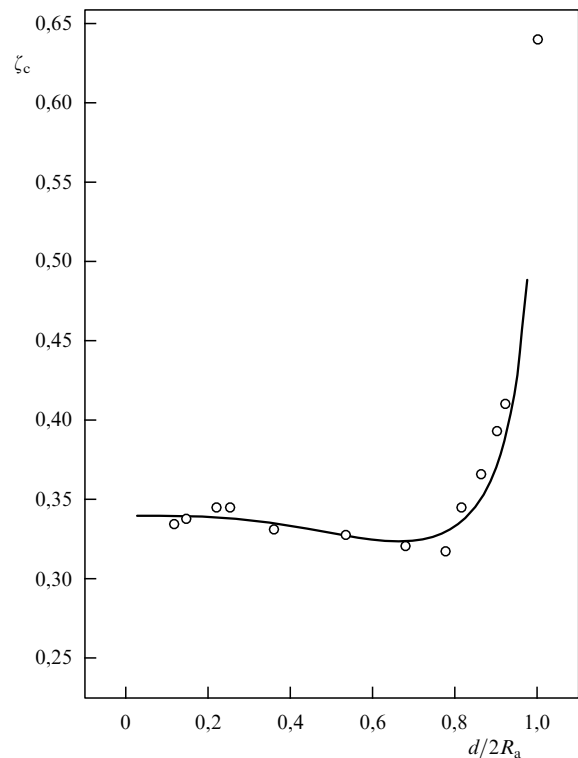


Рис. 3. Порог перколяции оболочек в зависимости от относительного диаметра твердых сфер. Точки — моделирование методом Монте-Карло [20].

5. Виртуальные атомы

Рассмотрим специфические свойства системы перекрывающихся атомов, образующих перколяционный кластер. Понятие виртуальных атомов предполагает, что при слабом перекрытии оболочек состояние электронов мало изменяется. Тем не менее электронное состояние виртуальных атомов качественно отличается от состояния изолированного атома. Поскольку классически доступные сферы валентных электронов перекрываются, атомная экранировка остаточных ионов становится коллективной и к основному атомному состоянию примешивается асимптотически свободное движение в экранированном потенциале остаточного иона. Вследствие этого виртуальные атомы имеют сплошной спектр энергии электронных возбуждений. Адекватный метод описания виртуальных атомов дает матрица плотности в представлении собственных функций атома a_{mn} . В частности, внутренняя энергия виртуального атома, выраженная через матрицу плотности,

$$E = -a_{00}I + \sum_{n \geq 1} a_{nn}(-I + \varepsilon_n) + a_{pp}\varepsilon_p, \quad (18)$$

где a_{00} и a_{mn} — диагональные матричные элементы, ε_n — энергии возбуждения атомных уровней. Матричный элемент a_{pp} соответствует асимптотически свободному движению с энергией $\varepsilon_p = p^2/2m$, где p — асимптотическое значение импульса. Феноменологически этот матричный элемент определяется условием, согласно которому энергия свободного движения ε_p играет роль возбуждения.

Используя нормировку

$$a_{00} + \sum_{n \geq 1} a_{nn} + a_{pp} = 1, \quad (19)$$

внутреннюю энергию можно переписать в более прозрачном виде

$$E = -I(1 - a_{pp}) + a_{pp}\varepsilon_p + \sum_{n \geq 1} a_{nn}\varepsilon_n. \quad (20)$$

Согласно уравнению (20) минимум внутренней энергии $E = -I$ соответствует нулю матричных элементов $a_{pp} = a_{nn} = 0$, что представляет собой вариационный принцип квантовой механики.

При наличии возбуждения ε_p , обусловленного экранировкой, минимум внутренней энергии

$$E = -I + \varepsilon_p. \quad (21)$$

Иначе говоря, уравнение (21) является спектром энергии невзаимодействующих виртуальных атомов. Сравнивая (21) и (20) (при $a_{nn} = 0$), получаем

$$a_{pp} = \frac{x}{1+x}, \quad (22)$$

где $x = \varepsilon_p/I$. Таким образом, матричный элемент a_{pp} , описывающий возбуждения с малой энергией ($\varepsilon_p \ll I$), также мал. Остальные матричные элементы, описывающие виртуальное возбуждение атомных уровней, связаны с межатомным взаимодействием и не могут быть определены в общем виде.

Поскольку волновые функции, относящиеся к разным виртуальным атомам, различимы, даже если они перекрываются, плотность состояний частично свободных электронов виртуальных атомов возрастает по сравнению с плотностью состояний свободных электронов. Электронные состояния, принадлежащие разным атомам, различимы в течение времени перехода

$$\tau' = \frac{\tau}{\vartheta}, \quad (23)$$

где $\tau = R_s/v$ — время пролета, $v = p/m$ — асимптотическая скорость свободного движения, соответствующая возбуждению ε_p , $\vartheta < 1$ — фактор локализации, определенный уравнением (23). Выше перколяционного перехода [33]

$$\vartheta = \frac{3T/2 - \Delta_{pc}}{\Delta_{cp} - \Delta_{pc}}. \quad (24)$$

Здесь $\Delta_{pc} < 0$ — (виртуальная) щель подвижности, $\Delta_{cp} > 0$ — мягкая щель (в которой подвижность меньше минимальной газокинетической величины):

$$\Delta_i = I - \frac{e^2}{R_i}, \quad i = pc, cp, \quad (25)$$

где R_{pc} — перколяционный радиус, R_{cp} — радиус плотной упаковки, а индексы "pc" и "cp" соответствуют английским percolation и close packing. Используя экспериментальное значение доли объема классически доступных сфер в критической точке щелочных металлов $\zeta_0 = 0,365$, нетрудно оценить соответствующий фактор локализации: $\vartheta_c \approx 0,4$.

Ввиду конечного времени перехода электронные состояния определены внутри сферы радиуса R_s/ϑ . В приближении свободного движения плотность состояний

$$\frac{dg}{dp} = g_a \frac{4\pi p^2 \Omega}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (26)$$

где g_a — статистический вес основного уровня атома, $\Omega = 1/n_a \vartheta^3$ — объем сферы, в которой определены смешанные состояния виртуальных атомов.

Энергия Ферми частично свободных электронов перенормируется в соответствии с плотностью состояний. Поскольку плотность состояний возрастает пропорционально ϑ^{-3} , перенормированный импульс Ферми уменьшается пропорционально ϑ , а энергия Ферми — пропорционально ϑ^2 :

$$\frac{\varepsilon'_F}{I} = \left(\frac{9\pi\zeta_0}{16g_a} \right)^{2/3} \frac{I}{R_y} \vartheta^2, \quad (27)$$

где штрихом обозначена перенормированная энергия Ферми. В критической точке цезия перенормированная энергия Ферми примерно вдвое меньше, чем температура, так что фермиевская поправка к давлению [34] мала. Практически вырождение частично свободных электронов определяется фактором локализации и проявляется, лишь когда этот фактор близок к единице.

Учитывая квантовое размазывание электронов в пространстве, энергию остаточного кулоновского взаимодействия можно оценить с помощью модели одно-

компонентной плазмы, переформулированной так, чтобы исключить внутреннюю энергию виртуальных атомов. При сильном взаимодействии, характеризующем параметром

$$\Gamma = \frac{z^2 e^2}{R_s T} \gg 1, \quad (28)$$

эта модель эквивалентна модели ионных ячеек, а энергия взаимодействия

$$U = -\gamma n_a \frac{z^2 e^2}{R_s}, \quad (29)$$

где γ — еще один маделунговский коэффициент (связанный с коэффициентом α в выражении для энергии $-\alpha z^2 e^2 n_a^{4/3}$ очевидным соотношением $\alpha = \gamma(4\pi/3)^{1/3}$). При заданной электронной плотности, которая примерно постоянна в интервале от радиуса ионной сердцевины R_c до радиуса ячейки R_s , вычисление электростатической энергии сводится к простому интегрированию. Отнеся электронную плотность к квазимолекулам, образованным атомом в центре ячейки и соседними атомами, найдем, что перенормированная энергия взаимодействия соответствует половине полной электростатической энергии ячейки. Таким образом, энергия взаимодействия

$$U = -\frac{e^2 n}{2} \int_{R_c}^{R_s} \frac{z(r)}{r} 4\pi r^2 dr, \quad (30)$$

где $n = zn_a/(1-b)$ — электронная плотность, $b = (R_c/R_s)^3$ — доля объема ионной сердцевины, в которой плотность валентных электронов мала, и $z(r)$ — экранированный заряд:

$$z(r) = z - \frac{4\pi n}{3} (r^3 - R_c^3), \quad r > R_c. \quad (31)$$

Вычисление интеграла (30) приводит к формуле вида (29) с коэффициентом

$$\gamma = \frac{0,9 - 1,5b^{2/3}(1 - 0,4b)}{2(1 - b)^2}. \quad (32)$$

Согласно формуле (32) при R_c в интервале $(0,5-0,7)R_s$ перенормированный маделунговский коэффициент γ изменяется от 0,35 до 0,31, т.е. γ почти в 3 раза меньше, чем соответствующий коэффициент 0,9 в однокомпонентной модели плазмы. Этот вывод, имеющий существенное значение для уравнения состояния, подтверждается более детальным анализом электронной структуры атомных ячеек, к которому мы обратимся в следующем разделе.

6. Модель эллипсоидальных ячеек

Рассмотрим модель эллипсоидальных ячеек Вигнера–Зейтца, адаптированных для перколяционной структуры. Виртуальный атом в перколяционном кластере можно рассматривать как часть квазимолекул, образованных им с соседними атомами. Усредненный эффект взаимодействия описывается моделью атомных ячеек, в которой влияние соседних атомов на атом в центре ячейки представляется ячейечным потенциалом со сглаженной угловой зависимостью. Ячейечный потенциал,

соответствующий пределу бесконечного числа соседей, можно представить огибающей (в четырехмерном пространстве) самосогласованных потенциалов на оси квазимолекул. Потенциалы квазимолекул создаются двумя остаточными ионами, а также облаком распределенного электронного заряда, потенциал которого значительно слабее зависит от координат. Радикальное упрощение достигается, если вне ионной сердцевины последний считать постоянным [14].

Атомные ячейки в неупорядоченной среде представляют собой многогранники Вороного, которые в плотноупакованных структурах близки к ячейкам Вигнера–Зейтца и аппроксимируются сферами. В более рыхлой перколяционной структуре атомные ячейки аппроксимируются эллипсоидами, описанными вокруг классически доступных сфер. Поверхность атомных ячеек по построению состоит из плоскостей симметрии квазимолекул, образованных атомом в центре ячейки и его соседями. Аналогично поверхность эллипсоида можно рассматривать как геометрическое место центров симметрии таких квазимолекул.

Радиус классически доступной сферы при определенной энергии возбуждения

$$R_a(\varepsilon_p) = \frac{R_a}{1 - \varepsilon_p/I}. \quad (33)$$

Чтобы ячейки были одинаковыми, соседние атомы должны иметь такую же энергию возбуждения. Это условие, однако, не ограничивает общности, поскольку решение допускает соответствующую перенормировку. В системе возбужденных виртуальных атомов доля классически доступного объема

$$\zeta(\varepsilon_p) = \frac{\zeta_0}{(1 - \varepsilon_p/I)^3}. \quad (34)$$

Простейшая форма ячейки, которая ближе всего к сфере, — это сплюснутый эллипсоид (рис. 4)

$$R(\vartheta) = \frac{R_a(\varepsilon_p)}{\sqrt{1 - [1 - \zeta(\varepsilon_p)/f] \sin^2 \vartheta}}, \quad (35)$$

где $R(\vartheta)$ — радиус, ϑ — полярный угол, $f \approx 2/3$ — степень случайной плотной упаковки сфер. Предполагается, что вписанная классически доступная сфера в полюсах эллипсоида касается классически доступных сфер соседних атомов. Полярная ось эллипсоида равна классически доступному радиусу $R_a(\varepsilon_p)$, а его объем составляет долю

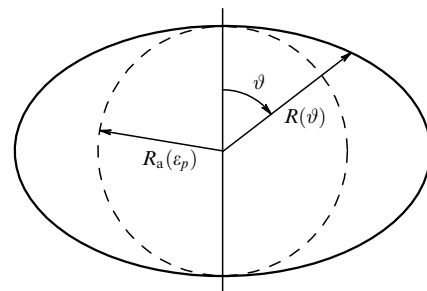


Рис. 4. Эллипсоидальная атомная ячейка, описанная вокруг классически доступной сферы возбужденного виртуального атома [15].

f объема ячейки Вигнера–Зейтца. В случае $\zeta(\varepsilon_p) = f$ ячейка совпадает с классически доступной сферой. Таким образом, вследствие возбуждения атомов эллипсоидальные ячейки округляются, приближаясь к сфере. Заметим, что физически округление ячеек связано со смещением атомов, представляющим собой медленный процесс по сравнению с электронными.

Рассмотрим одноэлектронную задачу с эффективным ячеечным потенциалом

$$V(r, \vartheta) = v[R(\vartheta) + \rho] + v[R(\vartheta) - \rho], \quad (36)$$

где $\rho = r - R(\vartheta)$, r — радиальная координата, а $v(r)$ — псевдопотенциал типа Хайне–Абаренкова:

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{e^2}{r_c}, & r < r_c, \\ -\frac{e^2}{r} + \frac{\xi I}{2}, & r > r_c, \end{cases} \quad (37)$$

где r_c — эффективный радиус ионной сердцевинки. К кулоновскому потенциалу вне ионной сердцевинки добавлен постоянный потенциал $\xi I/2$, представляющий собой (половинный) вклад электронного облака квазимолекулы. Радиус сердцевинки определен условием воспроизведения потенциала ионизации свободного атома при $\xi = 0$.

Для определения неизвестного параметра ξ используем условие перколяции, состоящее в том, что высота потенциального седла между касающимися классически доступными сферами соседних ячеек равна энергии валентного электрона:

$$E = -2(I - \varepsilon_p) + (\xi + \delta)I. \quad (38)$$

В правой части (38) первый член равен сумме кулоновских потенциалов остаточных ионов квазимолекулы. Во втором члене слагаемое, пропорциональное ξ , соответствует потенциалу электронного облака, а пропорциональное δ — центробежному потенциалу, возникающему в отсутствие сферической симметрии из-за примешивания к основному s -состоянию атома состояний с высшими угловыми моментами.

Псевдоволновая функция определяется уравнением Шрёдингера

$$\Delta \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r, \vartheta)] \Psi = 0 \quad (39)$$

с граничными условиями $\partial \Psi / \partial r = 0$ в начале координат и на поверхности ячейки. Подставляя в уравнение Шрёдингера перколяционное условие (38), получим в полюсах эллипсоида дополнительное граничное условие $\partial^2 \Psi / \partial r^2 = 0$, которое позволяет определить неизвестный фактор ξ . Волновая функция разлагается в ряд по собственным функциям углового момента

$$\Psi = \sum_{l=0,2,\dots} a_l \Phi_l(r) Y_{l0}(\cos \vartheta), \quad (40)$$

где $Y_{l0}(\cos \vartheta)$ — сферические функции с проекцией углового момента $m = 0$, $\Phi_l(r)$ — нормированные радиальные функции, a_l — коэффициенты, нормированные условием $a_0 = 1$. Подстановка разложения (40) в уравнение Шрёдингера и проектирование на состояние с

определенным моментом l приводят к системе связанных обыкновенных дифференциальных уравнений для радиальных функций $\Phi_l(r)$ [15]:

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \right] a_l \Phi_l(r) = \frac{2m}{\hbar^2} \sum V_{ll'}(r) a_{l'} \Phi_{l'}(r), \quad l = 0, 2, \dots, \quad (41)$$

где $V_{ll'}(r) = \langle Y_{l0} | V(r, \vartheta) | Y_{l'0} \rangle$ — матричный элемент потенциала. Существенный вклад в решение дает ограниченное число парциальных волн, которые находятся численным интегрированием уравнений (41) вдоль полярного, экваториального и соответствующего числа промежуточных направлений с ньютоновскими итерациями, позволяющими определить E , ξ и коэффициенты a_l , удовлетворяющие граничным условиям в центре и на поверхности ячейки. Характерной особенностью псевдоволновой функции Ψ является плато около полюсов эллипсоида, занимающее почти всю область вне ионной сердцевинки (рис. 5).

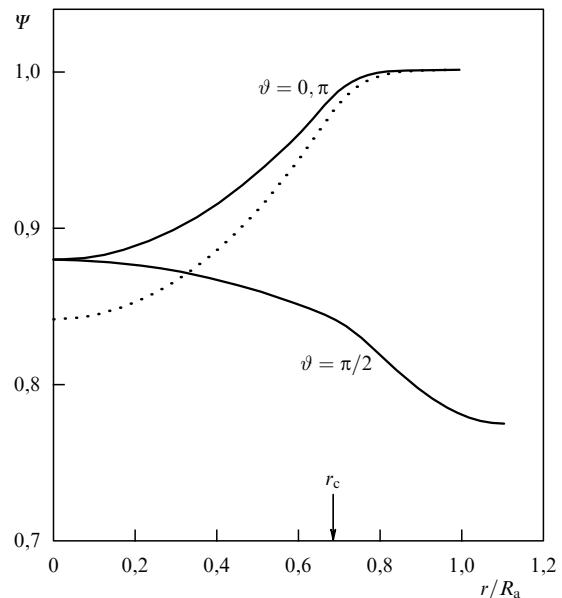


Рис. 5. Профиль псевдоволновой функции вдоль полярного и экваториального радиусов эллипсоидальной атомной ячейки при $\zeta_0/f = 0,8$ (сплошная линия) и $\zeta_0/f = 1,0$ (пунктир) [14].

Энергия взаимодействия атома с соседними атомами определяется разностью между найденным уровнем энергии E и энергией невзаимодействующих виртуальных атомов $-I + \varepsilon_p$. Поскольку при суммировании по всем атомам каждое взаимодействие входит дважды, то энергия взаимодействия в расчете на атом

$$u = \frac{1}{2} (E + I - \varepsilon_p). \quad (42)$$

Результаты расчетов [15], выполненных при значении $r_c = 0,68 R_a$, характерном для тяжелых щелочных металлов, аппроксимированы функцией (рис. 6)

$$u(\zeta_0, \zeta) = 0,0662 - 0,5183 \zeta_0 - b(1,8862 - 1,4867 \zeta_0)(\zeta - \zeta_0), \quad (43)$$

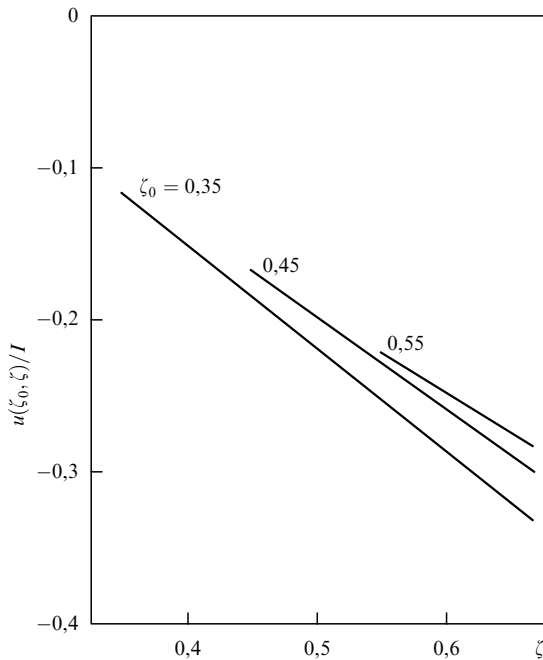


Рис. 6. Энергия взаимодействия в зависимости от классически доступного объема возбужденного электрона [15].

где $b = 1/2$ — коэффициент симметрии квазимолекул. Если виртуальный вклад каждой квазимолекулы зависит от среднего объема классически доступных сфер двух возбужденных атомов, то коэффициент симметрии позволяет отобразить линейную зависимость от ζ , вызванную одновременным возбуждением всех атомов, на случай возбуждения одного атома в центре ячейки.

Усреднение энергии взаимодействия по ζ существенно облегчается из-за того, что округление ячеек дает энергетический выигрыш, в значительной степени компенсирующий энергию возбуждения. В результате полная энергия возбуждения

$$\Delta E = \varepsilon_p + u(\zeta_0, \zeta) - u(\zeta_0, \zeta_0) \quad (44)$$

оказывается много меньше, чем критическая температура щелочных плазм. Поэтому все ячейки встречаются с одинаковой вероятностью, и усреднение энергии взаимодействия сводится к простому интегрированию

$$u(\zeta_0) = \frac{1}{f - \zeta_0} \int_{\zeta_0}^f u(\zeta_0, \zeta) d\zeta. \quad (45)$$

Вследствие усреднения по разным ячейкам энергия взаимодействия не зависит от их детальной электронной структуры и оказывается близкой к маделунговской энергии с коэффициентом $\gamma = 0,32-0,34$ (рис. 7). Таким образом, для тяжелых щелочных металлов с большим радиусом ионной сердцевины, соответствующим квазиклассическому случаю, модель ячеек подтверждает результат простой оценки маделунговского коэффициента, обсуждавшейся в предыдущем разделе.

В литии относительный радиус ионной сердцевины $r_c = 0,6R_a$ меньше, чем в тяжелых щелочных металлах, что приводит к численному отличию маделунговского коэффициента. Решение для сферических ячеек в случайной плотной упаковке при $\zeta_0 \approx 2/3$ показывает, что

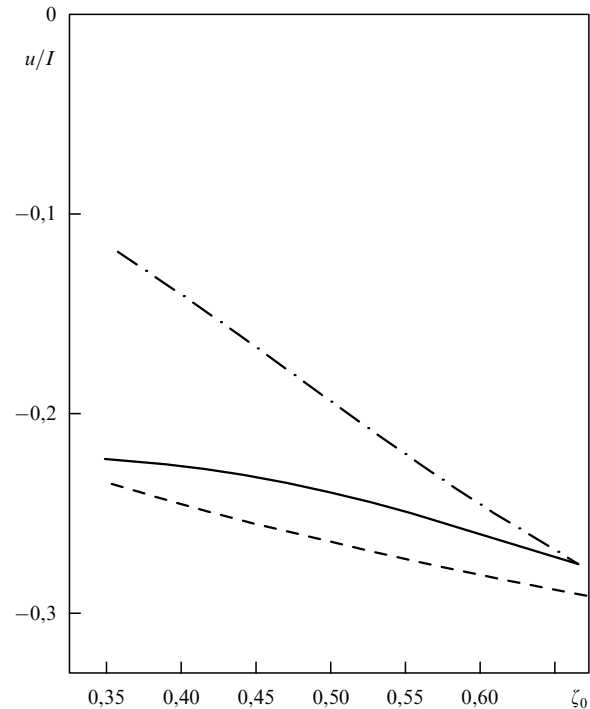


Рис. 7. Средняя энергия взаимодействия как функция доли объема классически доступных сфер [15]. Штрихпунктирная линия соответствует модели фиксированных ячеек, сплошная — округляющимся ячейкам. Штриховая линия — перенормированная маделунговская энергия.

перколяционное условие (38) выполняется лишь в предельном случае $E = -2I$, соответствующем максимальной по модулю энергии взаимодействия $u = -I/2$. Это дает оценку для маделунговского коэффициента $\gamma = -u/I \zeta_0^{1/3} \approx 0,55$, т.е. примерно в 1,5 раза больше, чем в цезии. Такое различие может быть причиной отклонения лития от законов подобия, выполняющихся для тяжелых щелочных металлов (см. раздел 7). Итак, в квазиклассическом случае модель атомных ячеек подтверждает результаты оценки (32), полученной в предположении об однородности распределения электронной плотности, но одновременно указывает на возможность вариации маделунговского коэффициента для разных металлов вследствие квантовых эффектов.

7. Уравнение Ван-дер-Ваальса

В этом разделе мы дадим прямую оценку кулоновских критических точек металлов, используя наиболее простое уравнение состояния виртуальных атомов. Это уравнение, как и для заряженных сфер, может быть представлено в форме уравнения Ван-дер-Ваальса. Однако отличительная особенность виртуальных атомов состоит в том, что валентные электроны, которые при тепловых энергиях возбуждения переходят между атомами, дают непосредственный вклад в давление. Поскольку в начальном и конечном состояниях центр волнового пакета, соответствующего электрону, совпадает с центром атома, свободный объем для электронов также совпадает с ван-дер-ваальсовским свободным объемом для атомов как составных частиц. Таким образом, с учетом электронного вклада в давление

уравнение состояния принимает вид

$$p = \frac{(z+1)n_a T}{1-4\eta} - \frac{\gamma}{3} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} z^2 e^2 n_a^{4/3}, \quad (46)$$

где z — число валентных электронов атома, η — степень упаковки твердых сфер диаметра $d = e^2/I$:

$$\eta \approx \frac{\pi}{6} \left(\frac{e^2}{I} \right)^3 n_a. \quad (47)$$

Критическая температура, определенная этим уравнением с условиями $\delta p/\delta n = \delta^2 p/\delta n_0^2$ [15],

$$T_c = \frac{16}{49} \left(\frac{2}{7} \right)^{1/3} \frac{\gamma z^2 I}{z+1}, \quad (48)$$

критическое давление

$$p_c = \frac{1}{49} \left(\frac{2}{7} \right)^{1/3} \frac{\gamma z^2 I}{2\pi} \left(\frac{I}{e^2} \right)^3 \quad (49)$$

и критическая плотность

$$n_{ac} = \frac{2}{7} \frac{3}{4\pi} \left(\frac{I}{e^2} \right)^3. \quad (50)$$

Таким образом, критические параметры оказываются выраженными через потенциал ионизации и валентность атомов. Из этих уравнений следует, что критическая величина параметра взаимодействия (28)

$$\Gamma_c = \frac{49}{16} \frac{z+1}{\gamma}. \quad (51)$$

Согласно (51) плазменная конденсация соответствует довольно сильной связи, например в щелочных плазмах $\Gamma_c \approx 18$ (заметим, что при использовании теории Дебая–Хюккеля фазовый переход появился бы уже при $\Gamma \sim 1$).

В применении к щелочным металлам формулы (48)–(50) с $z = 1$ дают достаточно хорошие оценки. Например, при $\gamma = 0,33$ критическая температура цезия отличается от экспериментального значения [35] на 15%, а давление — на 5%. Согласно этим формулам критическая доля объема классически доступных сфер $\zeta_0 = 2/7 \approx 0,286$, в то время как экспериментальное значение критической плотности [35] дает $\zeta_0 \approx 0,365$. Как видно из приведенных в таблице экспериментальных данных, такое же соответствие имеется и для других щелочных металлов (единственное исключение — критическая плотность натрия, экспериментальная оценка которой менее надежна). Это показывает, что простое уравнение Ван-дер-Ваальса правильно описывает основные особенности задачи. Заметим, что согласно уравнениям (48)–(50) имеет место приближенный скейлинг

$$T_c \propto I, \quad p_c \propto I^4, \quad n_{ac} \propto I^3, \quad (52)$$

который подтверждается имеющимися данными.

Для лития, который по всем признакам имеет кулоновскую критическую точку, тем не менее ожидается отклонение от подобия (см. конец раздела 6). Хотя экспериментально критическая точка лития не определена, на отклонение от подобия указывает сопоставление

критических параметров с экстраполированным до критической температуры давлением насыщенного пара³

$$p_s \propto T^{-m} \exp\left(-\frac{q}{T}\right), \quad m \approx 0,5, \quad (53)$$

где q — теплота испарения при $T = 0$ [36]. В то время как у всех остальных щелочных металлов критические точки лежат на кривых (53), у лития она по соотношениям подобия оказывается значительно выше. Однако формулы (48) и (49) с найденным для лития (предельным) значением маделунговского коэффициента дают критическую точку при более высокой температуре (см. таблицу), которая согласуется с уравнением (53).

Следует отметить, что упомянутые расчеты в приближении слабой электрон-ионной связи, не учитывающие перехода изолятор–металл, дают в 5 раз более высокую критическую температуру, а для модели частичной ионизации — во столько же раз большее критическое давление (за исключением лития, для которого получаются более приемлемые оценки) [9]. Ближе к экспериментальным данным результаты численных расчетов критических точек щелочных металлов [12, 13], в которых используется приближение сильной связи одно-электронной теории твердого тела в комбинации с моделью решеточного газа для ионов. Однако эти расчеты фактически хуже соответствуют эксперименту, чем оценки, основанные на уравнении Ван-дер-Ваальса для виртуальных атомов.

8. Трехпараметрическое уравнение состояния

В этом разделе мы рассмотрим скейлинг критических параметров по потенциалу ионизации и валентности ионов, который позволяет оценить неизвестные параметры для ряда металлов, используя нормировку на критические параметры цезия. Главная идея состоит в том, что параметры уравнения Ван-дер-Ваальса могут быть найдены эмпирически с использованием экспериментальных данных [6]. Однако приближенное уравнение с двумя параметрами, которыми служат радиус твердых сфер и маделунговский коэффициент, вообще говоря, не позволяет аппроксимировать значения трех термодинамических переменных. Это становится очевидным, если из уравнений (48)–(50) выразить критический фактор сжимаемости

$$Z_c = \frac{p_c}{n_{ac} T_c} = \frac{7}{48} (z+1). \quad (54)$$

Согласно (54) величина этого фактора при $z = 1$ примерно 0,29, что вследствие сложения ошибок на 45% больше экспериментального значения 0,2 [35] для щелочных металлов. В отличие от уравнения Ван-дер-Ваальса уравнение с тремя параметрами [37] позволяет аппроксимировать критические величины трех термодинамических переменных и, таким образом, непосредственно сравнивать теоретические оценки радиуса твердых сфер и

³ Поскольку теплота испарения много больше, чем критическая температура, давление экспоненциально растет вплоть до критической точки, что делает экстраполяцию давления достаточно определенной.

Таблица. Критические параметры металлических жидкостей

Металл	T_c , К	p_c , бар	ρ_c , г см ⁻³	Метод	Литература
Cs (6s)	1600	87	0,3	Уравнение Ван-дер-Ваальса для виртуальных атомов	[15]
	2000	460	0,55	Частично ионизованный газ	[9]
	2350	60	0,47	Решеточный газ и приближение сильной связи	[12]
	1924	92,5	0,38	Эксперимент	[35]
Rb (5s)	1720	115	0,24	Уравнение Ван-дер-Ваальса для виртуальных атомов	[15]
	2200	650	0,45	Частично ионизованный газ	[9]
	2475	73	0,35	Решеточный газ и приближение сильной связи	[12]
	2060	123	0,3	Скейлинг с нормировкой по цезию	[37]
	2017	124	0,29	Эксперимент	[35]
K (4s)	1790	134	0,12	Уравнение Ван-дер-Ваальса для виртуальных атомов	[15]
	2350	690	0,21	Частично ионизованный газ	[9]
	2550	70	0,22	Решеточный газ и приближение сильной связи	[12]
	2140	144	0,16	Скейлинг с нормировкой по цезию	[37]
	2178	150	0,17	Эксперимент	[75]
Na (3s)	2115	263	0,12	Уравнение Ван-дер-Ваальса для виртуальных атомов	[15]
	2400	1400	0,27	Частично ионизованный газ	[9]
	2970	128	0,22	Решеточный газ и приближение сильной связи	[12]
	2535	282	0,15	Скейлинг с нормировкой по цезию	[37]
	2485	248	0,30	Эксперимент	[75]
Li (2s)	3700	530	0,042	Уравнение Ван-дер-Ваальса для виртуальных атомов	Данная работа [9]
	3500	770	0,025	Частично ионизованный газ	
	2660	342	0,053	Скейлинг с нормировкой по цезию	
	3225	690	0,1	Экстраполяция	
Cu (4s ²)	7620	5770	1,4	Скейлинг с нормировкой по цезию	[37]
	8390	7460	2,4	Экстраполяция	[40]
Al (3s ² 3p)	8860	4680	0,28	Скейлинг с нормировкой по цезию	[37]
	8000	4470	0,64	Экстраполяция	[40]
Be (2s ²)	9200	12200	0,35	Скейлинг с нормировкой по цезию	[37]
	8100	11700	0,55	Экстраполяция	[40]
U (7s ² 7p)	9000	5000	2,6	Скейлинг с нормировкой по цезию	[45]
	11600	6100	5,3	Экстраполяция	[40]
La (6s ² 6p)	8250	3500	1,2	Скейлинг с нормировкой по цезию	[45]
	11000	3350	1,8	Экстраполяция	[40]
Y (5s ² 5p)	9500	6000	1,1	Скейлинг с нормировкой по цезию	[45]
	10800	3700	1,3	Экстраполяция	[40]

маделунговского коэффициента с экспериментальными результатами.

Область применимости уравнения состояния несколько расширяется при замене ван-дер-ваальсовского знаменателя с исключенным учетверенным объемом сфер функцией Карнагана–Старлинга (17), описывающей свободный объем при конечной степени упаковки,

$$p_T = (z+1)n_a TF(\eta). \quad (55)$$

Поскольку ячеечная модель со сглаженной угловой зависимостью потенциала соответствует пределу больших координационных чисел $N_c \sim (2R_a/R_s)^3 \gg 1$, маделунговская энергия фактически представляет собой первый член разложения по малому параметру

$$U = -\gamma n_a \frac{z^2 e^2}{R_s} \left[1 + \beta \frac{R_s}{2R_a} + \delta \left(\frac{R_s}{2R_a} \right)^2 + \dots \right]. \quad (56)$$

Ограничиваясь тремя выписанными членами разложения и требуя, чтобы энергия, рассматриваемая как функция R_a , была максимальна по модулю, когда $R_a = R_s$, получим $\beta > 0$ и $\delta = -\beta < 0$. Соответствующее разложение для давления имеет вид

$$\Delta p = -\frac{\gamma z^2 e^2 n_a}{3R_s} \left(1 + \beta \frac{R_s^2}{4R_a^2} \right), \quad (57)$$

где коэффициент δ выражен через β . Второй член в (56) не дает вклада в уравнение состояния, поскольку множитель R_s , содержащий зависимость от объема, сокращается. Собирая члены, получим уравнение

$$p = n_a [(z+1)TF(\eta) - A\eta^{1/3} - B\eta^{-1/3}], \quad (58)$$

где

$$A = \frac{\gamma z^2 I}{3c}, \quad B = \frac{\gamma \beta c z^2 I}{12}, \quad c = \frac{d}{2R_a},$$

а d — диаметр твердых сфер. Экспериментальным значениям критических параметров цезия: фактора сжимаемости $Z_c = 0,2$, объемной доли классически доступных сфер $\zeta_c = 0,365$ и температуры $T_c/I = 0,0425$ — в уравнении (58) соответствуют значения параметров $c = 0,47$, $\gamma = 0,34$ и $\beta = 0,23$ [37]. Таким образом, диаметр твердых сфер действительно примерно равен радиусу электронных оболочек, а маделунговский коэффициент, оцененный с помощью модели эллипсоидальных ячеек, практически совпадает с найденным из эксперимента. Малые значения коэффициентов β и δ говорят о том, что разложение (56) имеет смысл.

В относительных величинах давления $\pi = p/p_c$, плотности $v = n_a/n_{ac}$ и температуры $\tau = T/T_c$ уравнение (58) принимает вид

$$\pi = 10v[\tau F(\eta) - A_0\eta^{1/3} - B_0\eta^{-1/3}], \quad (59)$$

где $A_0 = 2,854$ и $B_0 = 0,03643$. Соответствующая этому уравнению двухфазная область показана на рис. 8. Вследствие большой критической степени расширения эта область значительно асимметричнее, чем у нейтральных жидкостей. Интересно, что вблизи критической точки при относительных плотностях $v = 0,5 - 1,5$ линии кипения и конденсации хорошо согласуются с экспериментальными. Неясно, однако, можно ли это интерпретировать как фактическую применимость к критическим точкам металлов теории среднего поля, поскольку граница двухфазной области и средний диаметр, по крайней мере, так же хорошо и даже в большем интервале плотностей аппроксимируются скейлинговыми зависимостями со стандартными значениями критических индексов [35].

Критические параметры, определенные уравнением состояния (58), выражаются теми же функциями потен-

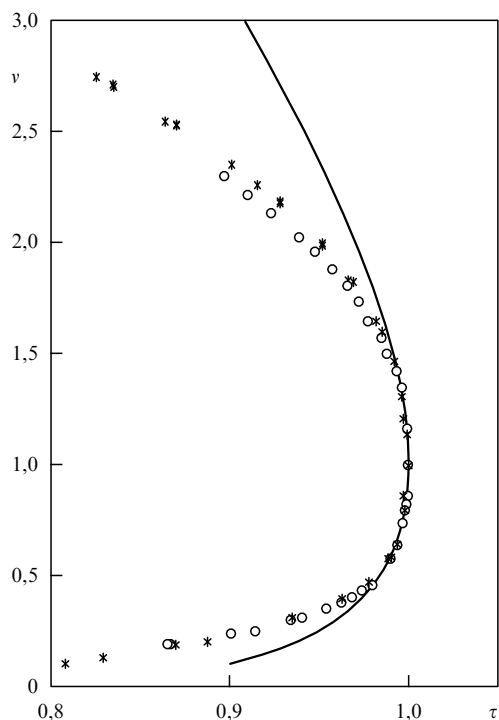


Рис. 8. Фазовая диаграмма плотность–температура в окрестности критической точки металлических жидкостей [37]. Экспериментальные точки для цезия (○) и рубидия (*) [35].

циала ионизации и валентности, что и для уравнения Вандер-Ваальса, но с численными коэффициентами, нормированными на параметры цезия в критической точке:

$$T_c \approx 0,085 \frac{z^2 I}{z+1}, \quad (60)$$

$$p_c \approx 0,405 z^2 I^4, \quad (61)$$

$$n_{ac} \approx 2,92 \times 10^{19} I^3, \quad (62)$$

$$Z_c = 0,1(z+1), \quad (63)$$

где T и I измеряются в электронвольтах, p_c — в барах, n_{ac} — число атомов в 1 см^3 . Формулы (60)–(62) несколько точнее, чем аналогичные формулы (48)–(50). Однако подобие между разными металлами имеет место лишь при одинаковых относительных радиусах твердых сфер и коэффициентах γ и β , что может выполняться лишь приближенно. Тем не менее формулы подобия позволяют быстро оценить критические параметры в отсутствие детальных вычислений для конкретных металлов.

За исключением зависимости критической температуры от валентности (сводящейся к пропорциональности при $z \gg 1$), все функции от I и z представляют собой степенные законы, соответствующие отсутствию характерных значений этих параметров. Температура в пределах неопределенности также может быть представлена степенной функцией

$$T_c \approx 0,0425 z I. \quad (64)$$

Степенные функции (61), (62) и (64) представляют собой скейлинг кулоновских критических точек металлов в зависимости от потенциала ионизации и валентности атомов. Из (61) и (64) следует также связь между критическими давлением и температурой, в которую не входит валентность,

$$p_c \approx 225 I^2 T_c^2. \quad (65)$$

Как видно из таблицы, приведенной на с. 842, скейлинг хорошо согласуется с измеренными критическими параметрами тяжелых щелочных металлов (за исключением плохо известной критической плотности натрия). Однако, например, литий заметно отклоняется от подобия, так что использование скейлинга требует известной осторожности. В качестве дополнительной информации для более определенных оценок можно учитывать также связь между температурой и давлением, вытекающую из того, что критическая точка лежит на конце кривой давления насыщенного пара. Во многих случаях [38] критические температуры и давления, следующие из формул (61) и (64), находятся в разумном соответствии с термодинамическими оценками [39, 40], основанными на характеристиках конденсированной фазы и другой доступной информации (некоторые примеры даны в таблице на с. 842).

9. Металл-аммиачные растворы

Растворы металлов, например натрия, в жидком аммиаке [41] дают уникальную возможность для наблюдения фазового перехода с кулоновской критической

точкой, сравнительно легко доступной в лаборатории. Как давно замечено, наблюдаемое ниже критической температуры 230 К расслоение раствора на концентрированную и разбавленную фазы аналогично конденсации растворенного металла. Поскольку фаза с низкой концентрацией представляет собой (поляронный) электролит, а с высокой концентрацией — металл, существовало мнение, что критическая точка растворимости связана с кулоновским взаимодействием [42]. Заметим, что плотность атомов растворенного металла в этой точке того же порядка, что и в критических точках конденсации в чистых щелочных металлах. Измерения показывают, что проводимость вблизи этой точки достигает минимальной металлической проводимости $\sim 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [43].

Отличие концентрированных растворов от разбавленных состоит в том, что в них заряды разного знака образуют пары, которые представляют собой примесные состояния щелочных атомов в жидком аммиаке. Аналогично чистым щелочным металлам вблизи критической точки растворимости фазовый переход обусловлен взаимодействием перекрывающихся примесных атомов. Однако характеристики примесных состояний и взаимодействие между ними в существенной мере определяются диэлектрической средой, которая отличается сильной частотной дисперсией и нелинейностью.

Диэлектрическая проницаемость жидкого аммиака на оптических частотах, связанная с электронной поляризацией молекул, равна $\epsilon_\infty \approx 2$. Высокая проницаемость при низких частотах ($\epsilon_0 \approx 22$) обусловлена, главным образом, ориентацией постоянных диполей молекул аммиака. Благодаря инерционности молекул электрон образует поляронную яму, которая вне области преимущественной локализации имеет вид $-(\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_0^{-1})e^2/r$ [44]. Потенциальная яма примесного состояния получается добавлением потенциальной энергии электрона $-e^2/\epsilon_0 r$ в поле иона:

$$v = -\frac{e^2}{\epsilon_\infty r}, \quad (66)$$

а радиус классически доступной сферы примесного состояния

$$R_a = \frac{e^2}{\epsilon_\infty I}, \quad (67)$$

где I — примесный потенциал ионизации. Вследствие высокой статической проницаемости примесная потенциальная яма мало отличается от поляронной. С учетом этого вместо неизвестного потенциала ионизации можно взять энергию связи полярона $I \approx 1,6$ эВ, найденную по оптическим спектрам разбавленных растворов. Аналогично щелочным плазмам примесные атомы образуют перколяционные кластеры и отталкиваются, как твердые сферы с диаметром $d = R_a$, когда остаточный ион одного входит в классически доступную сферу другого.

Взаимодействие между перекрывающимися примесными состояниями в перколяционном кластере связано с областью преимущественной локализации электронов, следовательно, определяется статической диэлектрической проницаемостью. Однако на расстоянии порядка среднего расстояния между молекулами аммиака диэлектрическая проницаемость отличается от макроскопического значения, так как поле ионов достаточно велико для насыщения поляризации. Вектор поляриза-

ции дипольных молекул в поле иона

$$P = \frac{\epsilon_{\text{eff}}(r) - \epsilon_\infty}{4\pi} \frac{e}{\epsilon_{\text{eff}}(r)r^2}, \quad (68)$$

где $\epsilon_{\text{eff}}(r)$ — эффективная диэлектрическая проницаемость, становящаяся при насыщении поляризации функцией расстояния от иона. Приравняв это выражение в области насыщения максимально возможной поляризации $P = dN$, где d — дипольный момент и N — плотность молекул аммиака, получим в качестве верхней оценки

$$\epsilon_{\text{eff}}(r) < \frac{\epsilon_\infty}{1 - r^2/R_d^2}, \quad R_0 < r < R_d \left(1 - \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0}\right)^{1/2}, \quad (69)$$

где $R_0 = (4\pi N/3)^{-1/3}$ — радиус молекулярной ячейки, $R_d = \sqrt{e/4\pi dN}$ — радиус насыщения поляризации. Усредним диэлектрическую проницаемость в примесной ячейке Вигнера–Зейтца с помощью интегрального выражения для потенциала:

$$\frac{1}{\epsilon_{\text{eff}}} = \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_s}\right)^{-1} \int_{R_0}^{R_s} \frac{dr}{\epsilon_{\text{eff}}(r)r^2}. \quad (70)$$

Используя уравнение (69) в области насыщения и $\epsilon(r) = \epsilon_0$ вне ее, получим при критической концентрации $\epsilon_{\text{eff}} < 9$. Таким образом, эффективная диэлектрическая проницаемость в два-три раза меньше макроскопической.

Но потенциал ионизации примесных состояний в жидком аммиаке и эффективную проницаемость можно оценить также по известным температуре и концентрации в критической точке растворимости натрия. С учетом диэлектрической проницаемости в формулах (47)–(49) для раствора нужно заменить I на $\epsilon_\infty I$ и γ на $\gamma/\epsilon_{\text{eff}}$. Используя нормировку на параметры в критической точке цезия, имеем

$$n_{ac} = 2,92 \times 10^{19} (\epsilon_\infty I)^3, \quad (71)$$

$$T_c = 0,0425 \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_{\text{eff}}} I. \quad (72)$$

Подставляя в эти уравнения плотность натрия, соответствующую критической концентрации 4,15 % и плотности жидкого аммиака $2,55 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, и критическую температуру $T_c = 230 \text{ К}$ [43], находим $I \approx 1,65$ эВ и $\epsilon_{\text{eff}} \approx 7$, что согласуется с приведенными выше оценками. Таким образом, параметры критической точки растворимости содержат информацию о примесных состояниях атомов металла и нелинейных диэлектрических свойствах жидкого аммиака.

10. Критическая валентность переходных металлов

Металлы составляют большинство элементов периодической системы элементов, а большая их часть — это переходные металлы с незаполненными d- и f-оболочками. Эти металлы могут иметь разную валентность (зарядовое число ионов) в конденсированном состоянии и в критической точке, которая находится вблизи перехода металл–изолятор. Основной факт состоит в том, что радиусы d- и f-оболочек значительно меньше радиуса валентных s-оболочек [28]. В конденсированном металле

d-оболочки перекрываются и их обычно относят к валентным. Однако вблизи порога перколяции s-оболочек d-оболочки еще далеки от перекрытия, и поэтому их надо рассматривать как внутренние. Вопрос о валентности ионов в критической точке сводится, таким образом, к возможности возбуждения внутренних электронов во внешние sp-оболочки.

Изменение электронной конфигурации виртуальных атомов имеет существенное значение, так как эффективная валентность ионов сильно влияет на критические температуру и давление. Многочастичное обменное взаимодействие между виртуальными атомами делает увеличение валентности ионов вследствие перехода d-электрона во внешнюю sp-оболочку энергетически выгодным. Этот эффект аналогичен изменению электронной конфигурации атомов переходных металлов при образовании молекул (но d-электроны также непосредственно участвуют в образовании химической связи, что объясняет максимальную химическую валентность, достигающую 6 [28]). Суммарный энергетический эффект зависит от соотношения между энергией возбуждения электронной конфигурации с большей валентностью ионов и соответствующим изменением энергии обменного взаимодействия.

Для основного термина электронной конфигурации $(n-1)d^k ns^2$ с большим главным квантовым числом n в грубом приближении энергию возбуждения конфигурации $(n-1)d^{k-1} ns^2 np$ можно оценить с помощью полуклассической модели. Используем полуэмпирическое правило, согласно которому d-электрон имеет почти ту же энергию, а p-электрон почти тот же характерный радиус, что и s-электрон. Тогда энергия возбуждения смещенного термина равна центробежной энергии p-электрона при характерном радиусе R_a :

$$\Delta E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mR_a^2} = \frac{I^2}{2Ry}. \quad (73)$$

Формула (73) коррелирует с энергиями возбуждения известных смещенных термов (рис. 9) и в отсутствие экспериментальных данных может быть использована для грубой оценки. Например, для урана эта формула дает энергию, близкую к известной энергии возбуждения смещенного уровня тория, а для вольфрама — смещенного уровня тантала.

Полная энергия возбуждения с учетом изменения энергии взаимодействия из-за увеличения валентности ионов есть

$$\Delta E_c = \frac{I^2}{2Ry} - \gamma(z_c^2 - z^2)I_0^{1/3}, \quad (74)$$

где $z = 2$ — валентность ионов, соответствующая основной электронной конфигурации атома, $z_c = 3$ — эффективная валентность ионов, соответствующая смещенному терму. Подставляя $\gamma = 0,33$ и значение критической доли классически доступного объема $\zeta_0 = 0,365$, нетрудно проверить, что при всех возможных потенциалах ионизации полная энергия возбуждения ΔE_c отрицательна и по порядку величины равна $-I$.

Таким образом, возбуждение смещенного термина всегда энергетически выгодно, поэтому критическую валентность ионов переходных металлов, атомы которых в большинстве случаев имеют основную электронную конфигурацию $(n-1)d^k ns^2$, следует считать равной 3. В рамках концепции виртуальных атомов, состояние

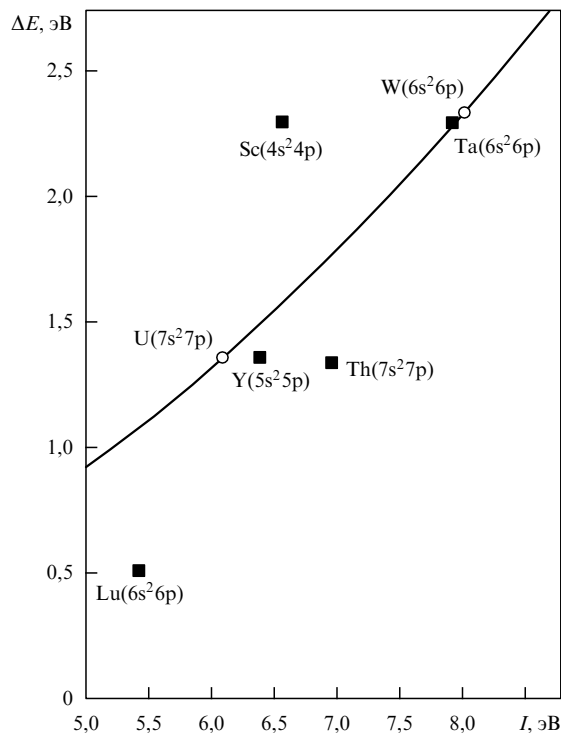


Рис. 9. Энергия возбуждения смещенных термов в атомах переходных металлов. Известные термы даны по [30] (■), а для урана и вольфрама (○) оценены. Сплошная линия — формула (73).

которых мало отличается от свободных, изменение валентности z на единицу вследствие взаимодействия формально еще можно рассматривать как малое возмущение порядка $1/z_c \sim 1/3$. Многоэлектронные переходы, при которых валентность ионов может измениться больше, чем на единицу, вероятно, вообще выходят за рамки этой концепции.

Ближайшим следствием увеличения валентности ионов является значение критического фактора сжимаемости переходных металлов $Z_c = 0,1(z_c + 1) = 0,4$, которое вдвое больше, чем у щелочных металлов. Критические температуры и давления переходных металлов, оцененные с помощью скейлинга (61), (62) и (64) при критической валентности ионов $z_c = 3$ [45], обычно неплохо коррелируют с термодинамическими оценками (см. таблицу на с. 842).

11. Перколяционный переход в жидкостях

Проблема существования кулоновских критических точек неотделима от более общей проблемы перехода изолятор–металл. Природа критической точки в существенной мере определяется ее положением на фазовой диаграмме относительно этого перехода. Помимо этого для физики неидеальной плазмы представляют интерес переходы изолятор–металл в инертных газах, водороде, полупроводящих и диэлектрических жидкостях и неупорядоченных конденсированных средах, т.е. в значительно более широком классе систем, чем жидкие металлы, имеющие кулоновские критические точки. В неупорядоченных средах переход изолятор–металл существенно отличается от такого перехода в кристаллических твердых телах, где он связан с зонной

структурой. В разных жидкостях этот переход также имеет свою специфику и отнюдь не всегда описывается известными теоретическими моделями. Вместе с тем можно выделить и то общее, что характеризует переход изолятор–металл в жидкостях. В частности, вызвавшая сначала удивление относительная легкость металлизации жидкого водорода [46] на самом деле является типичной и даже была предсказана по аналогии с йодом [47]. В этом разделе мы рассмотрим примеры таких переходов в различных системах и обсудим недавние работы, в которых рассматриваются связанные с этим переходом эффекты кулоновского взаимодействия.

11.1. Роль структуры

В полупроводящих и диэлектрических жидкостях переход изолятор–металл лежит выше критической плотности. В этом случае критическая точка соответствует равновесию между двумя диэлектрическими фазами и определяется скорее ван-дер-ваальсовским, чем кулоновским взаимодействием. К таким жидкостям относится ртуть, которая хотя и является металлом при нормальной плотности, но переходит в полупроводящее состояние уже при полуторократном расширении. Альтернативный пример — это селен, который при нормальных условиях является полупроводником с энергетической щелью около 2 эВ, но в расплаве при повышенной температуре и давлении порядка 10 кбар переходит в металлическое состояние.

Переход изолятор–металл зависит как от плотности, так и от атомной структуры конденсированного тела. Хорошо известно, что кристаллические и аморфные полупроводники германий и кремний становятся металлами в расплавленном состоянии [42]. Бор — изолятор в кристаллическом состоянии — при плавлении, несмотря на небольшое уменьшение плотности, становится металлом [48]. Селен [49] и йод [47] переходят в металлическое состояние при плавлении под давлением выше 35 кбар. Жидкий водород металлизуется при девятикратном сжатии [46], хотя твердый водород при достигнутых плотностях остается диэлектриком. Как видно из приведенных примеров, в жидкости переход в металлическое состояние происходит при меньшей плотности, чем в твердом теле, что можно связать с меньшим влиянием электронной дифракции. В отсутствие квантовой интерференции и андерсоновской локализации [50] на первый план выходит перколяция перекрывающихся электронных оболочек, которая в этом случае и является условием металлизации.

11.2. Ртуть

Лучше всего изучен переход металл–изолятор в расширенной жидкой ртути при температуре, близкой к критической [2]. Со стороны изолятора точка перехода определена по исчезновению (экстраполированной) энергии активации, а со стороны металла — по исчезновению сдвига Найта, причем эти методы дают согласующиеся между собой результаты. Заметим, что закрытие щели в оптическом спектре вызвано сдвигом резонансного уровня атома во флуктуационных кластерах [51, 52], а попытки связать его с переходом изолятор–металл приводили лишь к недоразумениям (см., например, [53] и ссылки там).

Плотность в точке перехода изолятор–металл $\rho_{\text{ТМ}} \approx 9 \text{ г см}^{-3}$ соответствует доле объема классически

доступных сфер $\zeta_0 = 0,3$, которая с точностью до нескольких процентов совпадает со значением перколяционного минимума для твердых сфер с перекрывающимися оболочками (см. рис. 3). Диаметр твердых сфер, найденный по $p-V-T$ -данным для насыщенной жидкости в приближении Карнагана–Старлинга, при этих плотностях проходит через минимум и равен $\sim 2,4 \text{ \AA}$ [2], что составляет около 80 % диаметра электронной оболочки. Это значение относительного диаметра твердых сфер также находится вблизи перколяционного минимума объема оболочек (см. рис. 3).

Рентгенографическое исследование структуры расширенной жидкой ртути показывает, что первый максимум радиальной функции распределения находится около 3 \AA [54], т.е. совпадает в пределах 10 % с диаметром электронной оболочки. При плотности 9 г см^{-3} среднее число соседних атомов в первом максимуме (т.е. координационное число жидкости), по разным экспериментальным оценкам, составляет от 4 до 6, и примерно половина из них находится в координационной сфере перколяции радиуса $2R_a$. Хотя оценить точное число перекрывающихся атомов таким образом достаточно сложно, структура жидкости качественно соответствует порогу перколяции.

Имеющиеся $p-V-T$ -данные [2, 55] и скорость звука [56] не показывают каких-либо термодинамических особенностей в точке перехода изолятор–металл. Очевидно, плазменный фазовый переход (вторичная конденсация), который мог быть вызван кулоновским взаимодействием, запрещен вследствие малой сжимаемости жидкости. Вывод о непрерывности перехода изолятор–металл существен для всей проблемы таких переходов в жидкостях, хотя часто игнорируется. Заметим, что в [56] сообщалось о существовании "кластерного" фазового перехода первого рода при плотности порядка критической ($\sim 6 \text{ г см}^{-3}$), но в [57] первоначальное утверждение дезавуировано, а наблюдаемый переход отнесен к росту пленки жидкости (prewetting) на смачиваемой поверхности (см. также [58]).

Электронные свойства: проводимость, коэффициент Холла и термо-э.д.с. — в окрестности перехода металл–изолятор описываются перколяционной теорией термически активированных надбарьерных прыжков по виртуальным атомам [33]. Все электронные свойства при прохождении точки перехода изменяются непрерывно. Благодаря тепловому возбуждению проводимость ниже точки перехода конечна, но быстро убывает с уменьшением плотности. Крутой спад проводимости связан с большим отношением потенциала ионизации к критической температуре I/T_c , которое достигает значения ~ 70 . Если этот параметр стремится к бесконечности, то переход металл–изолятор становится совершенно резким, что наблюдается в примесных полупроводниках (см. следующий раздел).

11.3. Фосфор в кремнии

Атомы фосфора, замещающие атомы кремния в кристаллической решетке, образуют примесные состояния с потенциалом ионизации $I_a = 45,5 \text{ мэВ}$ [23]. Классически доступный радиус примесных состояний

$$R_a = \frac{e^2}{\epsilon I_a},$$

где $\varepsilon \approx 11,5$ — диэлектрическая постоянная кремниевой матрицы, намного бóльшая постоянной решетки. Поэтому в неупорядоченной примесной системе, как и в жидкости, порог перколяции классически доступных сфер равен порогу для идеальной системы $\zeta_0 \approx 0,34$. Соответствующая плотность фосфора $n_a \approx 3,8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ практически совпадает с экспериментально определенной плотностью в точке перехода изолятор–металл [59].

При температуре порядка 1 мК отношение I/T для примесной подсистемы доходит до 5×10^5 . Вследствие этого ниже точки перехода проводимость практически исчезает, тогда как несколько выше этой точки она достигает металлической величины (рис. 10) [60]. В то же время при комнатной температуре уже невозможно различить активированную и металлическую проводимости [61]. Этот пример наглядно показывает, как при повышенных температурах маскируется различие в электронной структуре металла и диэлектрика.

Примесный полупроводник Si:P — классическая система, используемая для изучения перехода изолятор–металл в неупорядоченных средах. Преимущество этой неупорядоченной системы по сравнению с жидкостями, заключающееся в возможности изучать переход при очень низких температурах, обусловлено тем, что кулоновская конденсация запрещена, поскольку атомы примеси фиксированы в решетке кремния.

11.4. Селен

Сложная молекулярная структура, которая может изменяться в зависимости от температуры и давления,

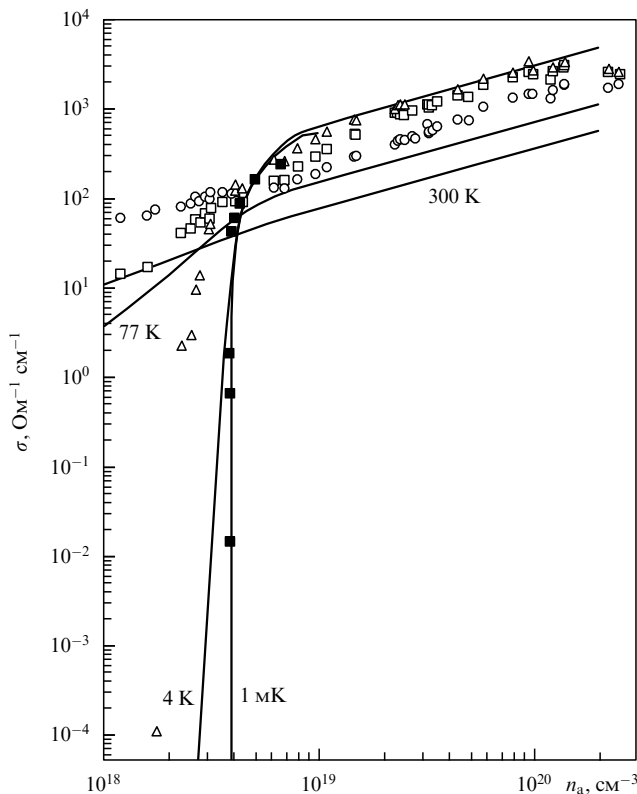


Рис. 10. Проводимость легированных полупроводников Si:P в окрестности перехода изолятор–металл как функция плотности фосфора при разных температурах [60]. Экспериментальные точки: ■ — 0 К [59], Δ — 4,2 К [61], \square — 77 К [61], \circ — 300 К [61].

придает переходу изолятор–металл в селене уникальный характер. Жидкий селен представляет собой полимерную полупроводящую жидкость с цепочечными молекулами, содержащими до 10^5 атомов, которые при повышении температуры постепенно диссоциируют. Давление на линии перехода в металлическое состояние уменьшается от 35 кбар вблизи кривой плавления до ~ 1 кбар при критической температуре (рис. 11). Вблизи кривой плавления переходу в металлическое состояние сопутствует размытый фазовый переход, на наличие которого указывает заметное уменьшение объема (примерно на 3% в интервале температур $\Delta T \sim 50$ К [49]). Линия фазового перехода описывается уравнением Клапейрона–Клаузиуса,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)},$$

где q — теплота перехода, v_1 и v_2 — удельные объемы соответственно полупроводящей и металлической фаз. Если интерпретировать наблюдаемый фазовый переход как плавление макромолекул, то отрицательный наклон линии перехода обусловлен тем, что фрагменты расплавленных полимерных молекул укладываются более плотно и объем жидкости уменьшается. Теплота перехода, оцененная по уравнению Клапейрона–Клаузиуса и равная $q \approx 45 \text{ Дж г}^{-1}$, по порядку величины совпадает с обычной теплотой плавления, что согласуется с представлением о двухступенчатом плавлении селена. Таким образом, переход в металлическое состояние в жидком селене, наблюдаемый в интервале давлений 10–35 кбар, по-видимому, является следствием плавления макромолекул в полимерном расплаве, так же как переход в металлическое состояние выше 35 кбар — следствием плавления твердого тела.

Жидкость, образующаяся в результате плавления макромолекул, состоит, главным образом, из сильно

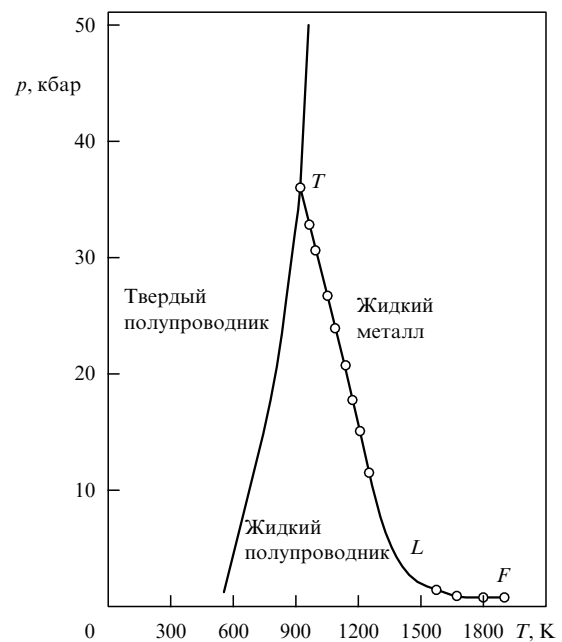


Рис. 11. Фазовая диаграмма селена: линии TL [49] — переход полупроводящая полимерная жидкость — металлическая молекулярная жидкость, LF [64–66] — переход изолятор–металл в молекулярной жидкости.

связанных димеров Se_2 . Действительно, согласно оценке для критической точки ($T_c = 1888 \text{ K}$, $p_c = 385 \text{ бар}$, $\rho_c = 1,85 \text{ г см}^{-3}$ [62]), основанной на среднем значении критического фактора сжимаемости для диэлектрических жидкостей $Z_c = 0,3$, молекулы в среднем состоят из 2,7 атомов. По данным ядерного магнитного резонанса [63], в критической точке отношение числа атомов на концах молекулярных цепей к полному числу атомов равно 1:5 (как для цепей из 10 атомов). Однако данная величина скорее характеризует цепочечную структуру жидкости, чем размер составляющих ее отдельных молекул.

При критической температуре переход изолятор–металл происходит в результате сжатия, как в расширенной жидкой ртути. Металлическая проводимость $\sim 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ достигается при плотности около $3,2 \text{ г см}^{-3}$ [64, 65], которая значительно ниже нормальной плотности полупроводящего аморфного селена $\rho_n = 4,2 \text{ г см}^{-3}$. Анализ энергии активации затруднен из-за сложной температурной зависимости проводимости, отличающейся от простой экспоненты. В отсутствие данных по энергии активации достижение уровня минимальной металлической проводимости остается главным признаком перехода в металлическое состояние [66]. Как и в случае ртути, попытки определить точку перехода по щели в оптическом спектре, которая закрывается уже в критической точке [67], могут вести лишь к недоразумениям.

Поскольку атомные оболочки в молекуле Se_2 открыты не слишком сильно (примерно на две трети классически доступного радиуса), элементами перколяционного кластера могут считаться атомы в молекулах. Но наличие молекулярной структуры, очевидно, влияет на порог перколяции атомных оболочек. Действительно, экспериментальная оценка плотности в точке перехода $3,2 \text{ г см}^{-3}$ соответствует пороговой доле классически доступного объема $\zeta_{pc} = 0,42$, заметно превышающей идеальную величину. Оценка перколяционной проводимости в точке перехода на основе такой атомной модели дает около $200 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что примерно соответствует измеренной проводимости.

11.5. Ксенон

Диэлектрические жидкости с широкой энергетической щелью переходят в металлическое состояние при многократном сжатии, когда порог перколяции оболочек повышается до случайной плотной упаковки. Другой эффект, который влияет на металлизацию многоэлектронных оболочек, состоит в том, что на расстоянии, равном классически доступному радиусу, самосогласованный потенциал круче и проходит ниже кулоновского (рис. 12). В квазиклассическом случае разность этих потенциалов можно оценить как энергию сродства для изоэлектронного отрицательного иона⁴. Вычитая электронное сродство из потенциала ионизации, получаем классически доступный радиус в кулоновском потен-

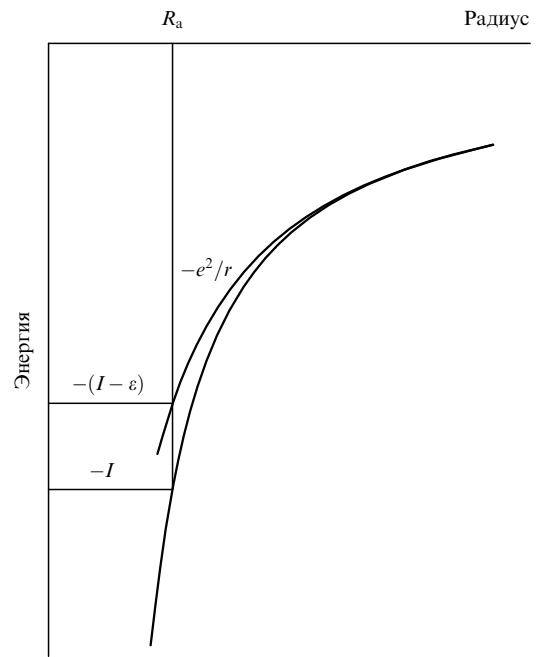


Рис. 12. Схема увеличения классически доступного радиуса в многоэлектронных оболочках вследствие отклонения потенциала от кулоновского.

циале $R_a = e^2/(I - \epsilon_a)$, где ϵ_a — энергия связи изоэлектронного отрицательного иона. Например, для ксенона изоэлектронный отрицательный ион Γ^- имеет энергию связи $\epsilon_a \approx 3 \text{ эВ}$. По этой оценке в потенциале ионизации ксенона $I \approx 12 \text{ эВ}$ кулоновская часть составляет лишь около трех четвертей. Подсчитав долю объема классически доступных сфер при плотности жидкого ксенона, найдем $\zeta_0 \approx 0,27$, так что порог перколяции, соответствующий случайной плотной упаковке, достигается уже при сжатии в 2,4 раза. Такое сжатие жидкого ксенона фактически осуществлялось в ударных волнах [68], где переход изолятор–металл маскируется высокими температурами. Заметим, что твердый ксенон металлизуется только при сжатии в 3,6 раза [69].

11.6. Водород

Жидкий водород металлизуется в ревербирующих ударных волнах, в которых при давлениях около 1,5 Мбар и умеренных температурах 2000–3000 К достигается десятикратное сжатие [46]. Молекулы водорода, имеющие потенциал диссоциации 4,5 эВ, в этих условиях лишь слабо диссоциированы. В отличие от атомных систем переход изолятор–металл в молекулярном водороде обусловлен перколяцией перекрывающихся электронных оболочек виртуальных молекул.

Классически доступная область движения электронов в молекуле водорода (рис. 13) похожа на вытянутый эллипсоид с полуосями $1,55a_B$ и $1,95a_B$, который имеет почти такой же объем, как сфера радиуса $R_m = e^2/I$, где $I \approx 16 \text{ эВ}$ — потенциал ионизации молекулы при фиксированных ядрах. При параллельных осях эллипсоидов порог перколяции не отличается от задачи сфер. В общем случае, когда оси молекул повернуты по отношению друг к другу, критерий перколяции задачи сфер, очевидно, дает верхнюю оценку. Используя для сильносжатой системы критерий случайной плотной упаковки, полу-

⁴ Поясним эту оценку на примере металлических кластеров радиуса R . Квазиклассический потенциал ионизации кластеров равен $I = W + (3/8)e^2/R$, где W — работа выхода, энергия сродства $\epsilon = W - (5/8)e^2/R$, а разность $I_C = I - \epsilon$ представляет собой кулоновский потенциал ионизации. Последний определяет классически доступный радиус электронов в кулоновском потенциале $R_a = e^2/I_C$, который равен радиусу кластера R .

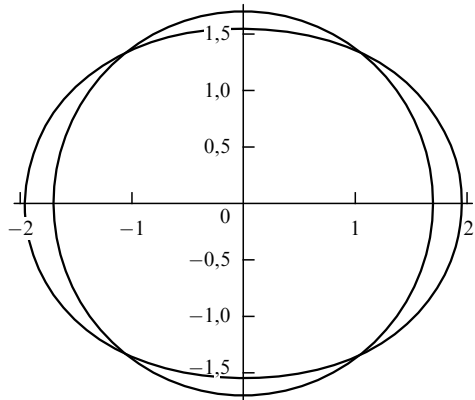


Рис. 13. Классически доступная область для электронов в молекуле водорода [70]. Показана также средняя сфера того же объема. Шкалы даны в радиусах Бора.

чаем

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{e^2}{I} \right)^3 n_m \approx 0,64, \quad (75)$$

откуда плотность молекул в точке перехода $n_m \approx 2,1 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$, а соответствующая массовая плотность $0,7 \text{ г см}^{-3}$ в 10 раз превышает нормальную плотность жидкого водорода. Эта оценка в пределах 10 % совпадает с плотностью в точке перехода, найденной экстраполяцией в нуль энергии активации проводимости [46].

Согласно теоретической модели [70] проводимость вблизи точки перехода жидкости в молекулярный металл обусловлена термически активированными надбарьерными прыжками электронов по виртуальным молекулам с перекрывающимися классически доступными областями. Хотя экспериментальных данных мало и к тому же температура (оцененная из приближенных расчетов ударноволнового сжатия) варьируется, качественное поведение проводимости в зависимости от плотности, следующее из этих данных, по-видимому, укладывается в рамки данной модели (рис. 14).

В недавних расчетах уравнения состояния [11] наблюдаемому переходу изолятор–металл сопоставляется скачок степени ионизации, сопровождаемый слабым фазовым переходом первого рода со скачком плотности около 15 % и исчезающей скрытой теплотой перехода. Поскольку фазовый переход в этой области не наблюдался (хотя и не исключается), можно искать причину в методе расчета. Действительно, полученный скачок может быть следствием несовершенства стандартной теории неидеальной плазмы, поскольку связанные и свободные состояния электронов описываются в разных приближениях без учета смешивания этих состояний при перекрытии молекулярных оболочек. С точки зрения теории неидеальной плазмы перекрытие электронных оболочек означает исчезновение дискретного электронного спектра и обращение в нуль эффективного потенциала ионизации молекул. Поэтому обычное деление электронов на связанные и свободные теряет смысл, значит, отсутствуют и скачок степени ионизации, и скачок плотности. Таким образом, с учетом смешивания свободных и связанных состояний электронов слабый

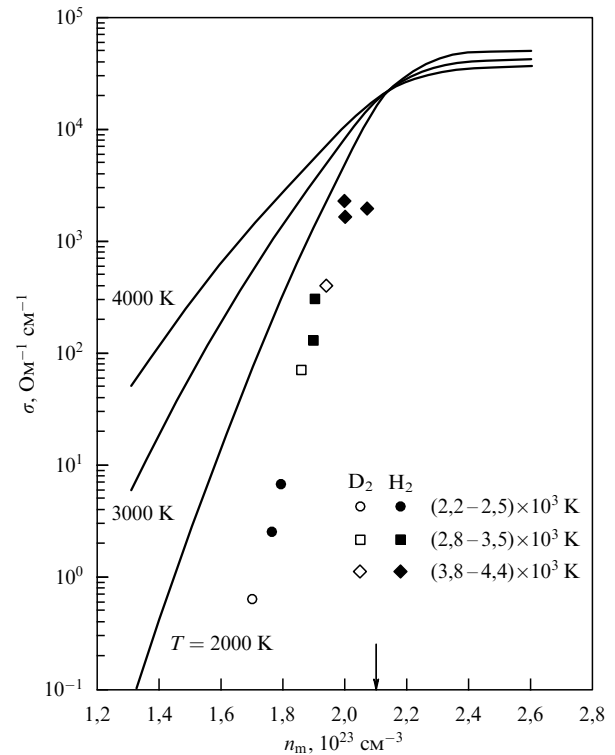


Рис. 14. Проводимость молекулярного водорода вблизи перехода изолятор–металл при разных температурах [70]. Экспериментальные точки взяты из [46]. Стрелкой показана оцененная точка перехода, соответствующая случайной плотной упаковке классически доступных областей.

переход первого рода, по-видимому, должен превратиться в непрерывный переход.

Подводя итоги, отметим, что переход изолятор–металл в жидкостях приводит к образованию кулоновской системы, что должно проявляться не только в электронных, но и в термодинамических свойствах, так как частично свободные электроны, например, дают вклад в давление. Однако в жидкой фазе этот переход, вообще говоря, не связан с фазовым переходом первого рода.

12. Критическая точка ртути

Рассмотрим природу критической точки ртути, которая находится на диэлектрической стороне перехода металл–изолятор. В отличие от диэлектрических жидкостей ртуть в критическом состоянии обладает довольно значительной электропроводностью. Параметры критической точки: $T_c = 1751 \text{ К}$, $p_c = 1763 \text{ бар}$ и $\rho_c = 5,8 \text{ г см}^{-3}$ [55]. В интервале плотности $4-6 \text{ г см}^{-3}$, т.е. начиная от критической точки и ниже, газообразная ртуть обнаруживает типичные свойства полупроводника. Проводимость падает много ниже минимальной металлической величины (хотя еще на 10 порядков величины больше, чем рассчитанная для идеального газа), а при постоянной плотности экспоненциально растет с увеличением температуры. Диэлектрическая проницаемость имеет значение от нескольких единиц до десятка, т.е. типична для полупроводников.

Главная особенность газообразного полупроводника состоит в том, что ширина энергетической щели зависит

от плотности и поэтому не может считаться экспериментально определенным параметром. В диэлектрической модели [71] ширина щели отличается от потенциала ионизации атома вследствие ослабления кулоновского притяжения на расстояниях, больших перколяционного радиуса:

$$\Delta = I - \frac{e^2}{R_{pc}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right), \quad (76)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, R_{pc} — перколяционный радиус. В случае $\varepsilon \rightarrow \infty$ (т.е. при полной экранировке) формула (76) переходит в выражение (25) для щели подвижности в системе виртуальных атомов (которая ниже точки перколяционного перехода, разумеется, положительна).

Диэлектрическая проницаемость может быть оценена с помощью формулы Клаузиуса – Моссоги (или ее регуляризованного варианта) с учетом поляризации атомов и связей в квазимолекулах [33]:

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi n_a \alpha}{1 - \kappa}, \quad (77)$$

где $\alpha = \alpha_a + B\alpha_b/2$ — суммарная поляризуемость в расчете на атом, $\alpha_a = z(e^2/I)^3$ — собственная поляризуемость атома, $z = 2$ — число поляризующихся s-электронов, $\alpha_b = (4/3)(e^2/I)^3$ — поляризуемость связи в квазимолекуле, B — среднее координационное число атомов в сфере радиуса $2e^2/I$, $\kappa = 4\pi n_a \alpha/3$. Приняв значение B равным половине координационного числа жидкости, найдем, что при критической плотности диэлектрическая проницаемость возрастает до 6, а соответствующая ширина щели $\Delta \approx 3$ эВ, т.е. типична для полупроводника. Заметим, что диэлектрическая проницаемость вблизи критической точки, определенная в [72, 73] по отражению света, достигает 10. Однако новые данные [74], учитывающие пленку полупроводящей жидкой ртути толщиной ~ 100 А, нарастающей на сапфировом окне выше температуры претветтинга [58], ближе к теоретическим оценкам.

Электронно-дырочная проводимость при минимальном свободном пробеге [71]

$$\sigma = \frac{2e^2}{\pi\hbar\lambda} \exp\left(-\frac{\Delta}{2T}\right), \quad (78)$$

где $\lambda = (2\pi\hbar^2/mT)^{1/2}$ — тепловая длина волны электрона. Заметим, что подвижность дырок обусловлена надбарьерными переходами валентных электронов от соседних атомов к голому иону, в то время как электроны в зоне проводимости движутся среди нейтральных атомов. Следующая из формул (76)–(78) зависимость проводимости от плотности и порядок ее величины в критической точке ($\sim 0,1$ Ом⁻¹ см⁻¹), соответствующий малой степени ионизации, согласуются с экспериментальными данными [75]. Термоэлектрический коэффициент

$$\alpha_T \approx \frac{k_B \Delta}{2eT} (b_h - b_e), \quad (79)$$

где k_B — постоянная Больцмана, зависящий от разности подвижностей b_h и b_e дырок и электронов, при критической плотности проходит через нуль [76], что подтверждает наличие дырочного вклада в проводимость.

Полупроводящее (т.е. слабоионизованное, в отличие от металлического) состояние ртути в критической точке является причиной того, что ее критические параметры сильно отличаются от скейлинга по потенциалу ионизации и валентности, которому приблизительно удовлетворяют металлы с кулоновскими критическими точками. Таким образом, критическая точка ртути не относится к числу кулоновских и определяется ван-дер-ваальсовским притяжением между атомами. Особенностью полупроводящей жидкости является значительный вклад (непарных) многочастичных взаимодействий. На это указывает тот факт, что соответствующая критической температуре глубина потенциала Леннарда–Джонса, которая, по разным оценкам, равна $\varepsilon \approx (0,6-0,8)T_c$ (см., например, [21]), в 1,5–2 раза превышает энергию связи ван-дер-ваальсовских молекул Hg₂ ($D = 0,06$ эВ [77]).

13. Экситонная конденсация

В заключение рассмотрим кулоновские критические точки конденсации в неравновесных системах. Предсказанная Л.В. Келдышем [18] конденсация в системе экситонов в полупроводниках — пример неравновесных фазовых переходов, ограниченных временем жизни возбужденного состояния. Конденсат, в котором экситоны перекрываются, представляет собой металлическую электрон-дырочную жидкость. Если считать, что критическая точка экситонной конденсации подобна кулоновским критическим точкам металлов и металл-аммиачных растворов, то она определяется обменным взаимодействием перекрывающихся экситонов. В рамках этой аналогии вместо модели слабосвязанных электронной и дырочной жидкостей (см. [19] и ссылки там) можно ввести модель виртуальных экситонов, учитывающую сильное электрон-дырочное взаимодействие с самого начала. Тогда критическая точка должна определяться только энергией связи экситонов и диэлектрической проницаемостью полупроводника.

Известный пример — конденсация экситонов в кремнии. Кремний является собственным полупроводником с непрямой щелью шириной 1,1 эВ между вершиной валентной зоны (в центре зоны Бриллюэна) и дном шести эквивалентных долин в зоне проводимости. Внешнее возбуждение создает свободные электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне, которые при низкой температуре связаны в экситоны с водородоподобным энергетическим спектром

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2}, \quad (80)$$

где n — главное квантовое число, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса, m_e и m_h — электронная и дырочная эффективные массы. В основном состоянии, находясь на противоположных концах диаметра от общего центра масс, электрон и дырка локализованы, главным образом, в концентрических классически доступных сферах радиусами

$$R_i = \frac{e^2}{\varepsilon I_x} \frac{\mu}{m_i} = 2\varepsilon a_B \frac{m}{m_i}, \quad i = e, h, \quad (81)$$

где $I_x = -E_1$ — потенциал ионизации экситона, $a_B = \hbar^2 / m e^2$ — обычный радиус Бора, m — масса

свободного электрона. Вследствие большой диэлектрической постоянной кремния классически доступные радиусы электронов и дырок оказываются много большими постоянной решетки, которая в этом случае играет роль диэлектрической среды. Эллипсоидальные долины в зоне проводимости имеют разные продольную и поперечную массы m_l и m_t . Для упрощения обычно рассматривают сферические долины с эффективной массой, соответствующей плотности состояний, $m_c = m_l^{1/3} m_t^{2/3} = 0,32m$ [78]. В центре зоны Бриллюэна валентная зона расщепляется на зоны тяжелых и легких дырок. Главное значение имеют тяжелые дырки с эффективной массой $m_h = 0,52m$, которые характеризуются нижней энергией возбуждения. В основном состоянии экситона электрон образует оболочку вокруг тяжелой дырки, поскольку электронный классически доступный радиус относится к дырочному как 5:3.

Не рассматривая задачи полностью, мы в дальнейшем ограничимся предельным случаем бесконечно тяжелых дырок ($m_h \gg m_c$), в котором прыгающие экситоны сводятся к метастабильным атомам с потенциалом ионизации

$$I_a = \frac{m_c}{\mu} I_x = \frac{m_c}{m} \frac{Ry}{\varepsilon^2} \quad (82)$$

и классически доступным радиусом $R_a = R_c$.

При малой плотности экситонная система представляет собой изолятор. Однако когда перекрывающиеся электронные классически доступные сферы образуют бесконечный перколяционный кластер, экранирование становится коллективным, а электроны частично свободными. Используя формулу (81), получим условие перколяции классически доступных сфер

$$\frac{4\pi}{3} \left(2\varepsilon a_B \frac{m}{m_c} \right)^3 n_x \approx \frac{1}{3}. \quad (83)$$

Легко оценить, что порог перколяции соответствует плотности экситонов $n_x \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В пределе тяжелых дырок взаимодействие экситонов сводится к взаимодействию между перекрывающимися виртуальными атомами. Аналогично нормальным атомным системам (см. раздел 4) отталкивание между экситонами на малых расстояниях моделируется твердыми сферами диаметра $d = R_a$. В приближении среднего поля притяжение описывается маделунговской энергией

$$U = -\frac{\gamma e^2}{\varepsilon R_{xx}}, \quad (84)$$

где $R_{xx} = (4\pi n_x/3)^{-1/3}$ — экситонный радиус Вигнера–Зейтца, γ — перенормированный маделунговский коэффициент. Сопоставляя экситонам случай ионной сердцевины малого радиуса (см. конец раздела б), надо принять соответствующее значение маделунговского коэффициента $\gamma \approx 0,55$.

Уравнение состояния виртуальных экситонов имеет вид

$$p = \frac{2n_x T}{1 - 4\eta} - \frac{\gamma}{3} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{e^2}{\varepsilon} n_x^{4/3}, \quad (85)$$

где $\eta = \pi d^3 n_x/6$ — степень упаковки твердых сфер. Уравнение состояния (85) определяет критическую температуру экситонной конденсации

$$T_c = \frac{16}{49} \left(\frac{2}{7} \right)^{1/3} \frac{\gamma I_a}{2}, \quad (86)$$

критическое давление

$$p_c = \frac{1}{49} \left(\frac{2}{7} \right)^{1/3} \frac{\gamma I_a}{2\pi} \left(\frac{\varepsilon I_a}{e^2} \right)^3 \quad (87)$$

и критическую плотность

$$n_{xc} = \frac{2}{7} \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\varepsilon I_a}{e^2} \right)^3. \quad (88)$$

Заметим, что согласно уравнению (86) критическая температура определяется лишь потенциалом ионизации экситонов и не зависит явно от диэлектрической постоянной полупроводника. Согласно уравнению (82) в пределе тяжелых дырок потенциал ионизации экситонов $I_a \approx 30 \text{ мэВ}$. Уравнения (86)–(88) с этим потенциалом ионизации дают критическую температуру $T_c \approx 21 \text{ К}$, давление $p_c \approx 10^{-3} \text{ бар}$ и плотность $n_c \approx 1,1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Эти оценки достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными ($T_c = 24 \text{ К}$, $n_{xc} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [79]).

Насколько известно [19], экситонная конденсация наблюдалась лишь в кристаллических полупроводниках. Чтобы продемонстрировать предсказательную силу диэлектрической модели, оценим критическую точку экситонной конденсации в сжиженном инертном газе, а именно, в жидком ксеноне. Диэлектрическая проницаемость жидкого ксенона достаточно хорошо представляется формулой Клаузиуса–Моссоти через поляризуемость атома:

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N \alpha_a}{1 - \varkappa}, \quad (89)$$

где $\varkappa = 4\pi N \alpha_a/3$. Подставляя в (89) $\alpha_a \approx 4 \times 10^{-24} \text{ см}^{-3}$ [30] и плотность числа атомов при температуре кипения ($T_b = 165 \text{ К}$) $N = 1,6 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, находим $\varepsilon \approx 2,1$, что достаточно близко к оптической диэлектрической постоянной, равной 1,85 [80]. Величина диэлектрической проницаемости определяет энергетическую щель между валентной зоной и зоной проводимости

$$\Delta = I - \frac{e^2}{R_s} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right). \quad (90)$$

Заметим, что ширина щели в нормальной жидкости выражается через обычный радиус Вигнера–Зейтца. Оценка по формуле (90) дает ширину щели 9,45 эВ.

Как нетрудно проверить, при указанной плотности $2e^2/R_s \approx I$, что позволяет электронам переходить между голым ионом и соседними атомами над потенциальным барьером, приводя к случайным блужданиям дырки. Как и в обычном полупроводнике, внешнее возбуждение может создавать свободные электроны и дырки, образующие в запрещенной зоне экситонные уровни.

При условии, что электронный классически доступный радиус много больше радиуса Вигнера–Зейтца, главное квантовое число в экситонном спектре (80)

должно быть ограничено неравенством $n \geq 2$. Экситонные пики в жидком ксеноне с энергиями около 8,6 и 9,3 эВ наблюдались в [80] по возникновению фотопроводимости. Идентифицируя эти пики как возбуждение уровней соответственно с $n = 2$ и 3, найдем⁵, что приведенная масса близка к массе свободного электрона, а ширина щели равна 9,75 эВ и хорошо соответствует оценке по формуле (90).

В пределе бесконечно тяжелых дырок ($m_h \gg m_e$, $m_e \approx m$) экситоны рассматриваются как метастабильные атомы с потенциалом ионизации $I_a = Ry/4\epsilon^2 \approx 1$ эВ. Время жизни метастабильных атомов ограничено неадиабатическим тушением: $\tau \sim R_s/vw \sim 10^{-6}$ с, где $v \approx 2 \times 10^4$ см с⁻¹ — тепловая скорость атомов, $w \sim 10^{-6}$ — вероятность тушения [81].

Используя формулы (86)–(88), получим следующие критические параметры:

$$T_c \approx 680 \text{ К}, p_c \approx 3,9 \text{ бар}, n_{xc} \approx 1,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}, \quad (91)$$

т.е. критическая температура больше, чем в кремнии, почти в 30 раз, а плотность — на два порядка величины. Заметим, что критическая температура экситонной конденсации выше критической температуры фазового перехода жидкость–газ ($T_c = 290$ К, $p_c = 58,3$ бар), поэтому экситонная конденсация возможна в газообразном ксеноне.

Капли экситонного конденсата напоминают шаровую молнию, так как запасенная энергия экситонов в критической точке достигает 200 Дж см⁻³. Однако экситонный конденсат быстро тушится вследствие обмена возбуждениями между метастабильными атомами. Резонансный процесс $x + x = 0 + e$ (где x — возбужденный атом, 0 — атом в основном состоянии, e — электрон в зоне проводимости), константа скорости которого $Q_{xx} \sim 10^{-9}$ см³ с⁻¹, создает горячие электроны, теряющие энергию в столкновениях с нормальными атомами. В случае квазиравновесного обмена возбуждениями ($n_x^2 = n_e N$, где n_e — плотность горячих электронов) баланс энергии сводится к уравнению для плотности экситонов

$$\frac{dn_x}{dt} = -K_e n_x^2, \quad (92)$$

где $K_e = (2m/M)\sigma_{ea}v_e \approx 5 \times 10^{-12}$ см³ с⁻¹ — эффективная константа тушения, M — масса атома, $\sigma_{ea} \approx 3 \times 10^{-15}$ см² — сечение рассеяния электронов, $v_e \approx 2 \times 10^8$ см с⁻¹ — тепловая скорость электронов. Согласно уравнению (92) время жизни экситонного конденсата $(K_e n_x)^{-1} \sim 10^{-9}$ с, т.е. много меньше, чем изолированных экситонов.

Экситонная конденсация — пример неравновесного плазменного фазового перехода, отличного от обычного перехода газ–жидкость. Однако и в этом случае плазменный переход вблизи критической точки является продолжением ван-дер-ваальсовской конденсации экситонов вдали от этой точки.

14. Заключение

Знаменитое уравнение Ван-дер-Ваальса, позволившее на элементарном уровне качественно описать конденсацию и критическую точку в нейтральных газах и жидкостях, еще лучше подходит для описания конденсации в кулоновских системах. Для модельной системы заряженных твердых сфер модификация этого уравнения состоит лишь в замене квадратичного по плотности члена, соответствующего дисперсионному притяжению между атомами, перенормированным маделунговским выражением со степенью 4/3, соответствующим остаточному кулоновскому взаимодействию между бьеррумовскими парами. В плазменных системах дополнительное давление дают частично свободные электроны, переходящие между виртуальными атомами при тепловых возбуждениях. Степень упаковки эффективных твердых сфер в кулоновских критических точках значительно меньше, чем в обычных, поэтому ван-дер-ваальсовское описание свободного объема в парном приближении является вполне достаточным. Многочастичное кулоновское взаимодействие описывается моделью среднего поля лучше, чем дисперсионное. Благодаря этому модифицированное уравнение Ван-дер-Ваальса для кулоновских систем позволяет делать количественные оценки критических точек без экстенсивного использования экспериментальных параметров со значительно лучшей точностью, чем для нейтральных жидкостей.

Кулоновские критические точки тесно связаны с переходом металл–изолятор. Следствием близости перехода металл–изолятор является сильная электрон-ионная связь, исключающая возможность использования теории возмущений. Поэтому электрон-ионное взаимодействие нужно включать с самого начала, для чего лучше всего подходит модель виртуальных атомов и атомных ячеек Вигнера–Зейтца. Усреднение по ячейкам различной формы приводит к тому, что детали электронной структуры не отражаются на зависимости от плотности энергии взаимодействия виртуальных атомов, которая имеет вид маделунговской энергии. Перенормированный маделунговский коэффициент значительно (в 2,7 раза) меньше, чем в модели однокомпонентной плазмы, которая дает сильно завышенную оценку энергии сцепления.

Для кулоновских критических точек характерно, что радиус обменного отталкивания между электронными оболочками атомов меньше радиуса классически доступной сферы. В этом случае радиус отталкивания определяется кулоновским взаимодействием между голыми остаточными ионами, входящими в классически доступную сферу другого атома. Обратное, если больше радиус обменного отталкивания оболочек, то металл переходит в полупроводящее состояние еще в жидкой фазе.

Во всех известных случаях плазменный фазовый переход и кулоновская критическая точка являются продолжением обычного фазового перехода, обусловленного взаимодействием между нейтральными частицами. Характер сопряжения плазменного и обычного фазовых переходов, величина флуктуационной области около плазменной критической точки и связанный с этим вопрос о том, есть ли вообще область применимости кулоновского уравнения Ван-дер-Ваальса, остаются еще не исследованными, хотя практически, видимо, не очень актуальными.

⁵ В [80] предполагается, что первый пик соответствует $n = 1$, а второй связан с порогом ионизации, который оценивается в 9,22 эВ. Такая интерпретация приводит к трудностям при сопоставлении с экситонным спектром. Кроме того, получается слишком малая эффективная масса электронов, $0,27m$, которую было бы трудно объяснить в случае жидкости.

Анализ показывает, что кулоновские критические точки определяются значениями параметров, которые не вполне универсальны и, например, для разных металлов могут несколько отличаться. Вычисление всех входящих в уравнение состояния параметров для конкретных металлов возможно, по-видимому, ценой существенного усложнения модели взаимодействия виртуальных атомов в перколяционном кластере. Очевидно, однако, что любая такая модель должна учитывать непрерывный спектр возбуждений атомов, обусловленный коллективной экранировкой остаточных ионов.

Список литературы

1. Зельдович Я Б, Ландау Л Д *ЖЭТФ* **14** 32 (1944)
2. Schönherr G, Schmutzler R W, Hensel F *Philos. Mag. B* **40** 411 (1979)
3. Warren W W, Hensel F *Phys. Rev. B* **26** 5980 (1982)
4. Franz G, Freyland W, Hensel F *J. Phys. (Paris)* **41** (Colloque C-8) 70 (1980)
5. Норман Г Э, Старостин А Н *Теплофиз. выс. темп.* **8** 413 (1970)
6. Ликальтер А А *Доклады АН СССР* **259** 96 (1981)
7. Ликальтер А А *УФН* **162** 119 (1992)
8. Kraeft W-D et al. *Quantum Statistics of Charged-Particle Systems* (New York: Plenum Press, 1986)
9. Redmer R *Phys. Rep.* **282** 35 (1997)
10. Iosilevski I L, Chigvintsev A Yu, in *Physics of Nonideal Plasmas* (Ser. Teubner – Texte zur Physik, 0233-0911, Bd. 26, Eds W Ebeling, A Förster, R Radtke) (Stuttgart: B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1992) p. 87
11. Beule D et al. *Phys. Rev. B* **59** 14177 (1999)
12. Chacon E, Hernandez J P, Tarazona P *Phys. Rev. B* **52** 9330 (1995)
13. Tarazona P, Chacon E, Hernandez J P *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 9359 (1996)
14. Likalter A A, Schneidenbach H *Письма в ЖЭТФ* **63** 849 (1996); *Phys. Scripta* **54** 644 (1996)
15. Likalter A A, Schneidenbach H *Physica A* **277** 293 (2000)
16. Mott N F *Metal-Insulator Transition* (London: Taylor and Francis, 1991)
17. Ликальтер А А *ЖЭТФ* **111** (3) 938 (1997)
18. Келдыш Л В *УФН* **100** 514 (1970)
19. Rice T M et al. *The Electron-Hole Liquid in Semiconductors* (Solid State Physics, 32) (New York: Acad. Press, 1977)
20. Bug A L et al. *Phys. Rev. Lett.* **55** 1896 (1985)
21. Хилл Т *Статистическая механика* (М.: ИИЛ, 1960)
22. Fisher M E *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 9103 (1996)
23. Анималу А *Квантовая теория кристаллических твердых тел* (М.: Мир, 1981)
24. Caillol J M *J. Chem. Phys.* **100** 2161 (1993)
25. Levin Y, Fisher M E *Physica A* **225** 164 (1996)
26. McQuarrie D A *J. Phys. Chem.* **66** 1508 (1962)
27. Likalter A A, Schneidenbach H *J. Phys. IV (Paris)* **10** Pr5-373 (2000)
28. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика* (М.: Наука, 1989)
29. Likalter A A *Contrib. Plasma Phys.* **39** 165 (1999)
30. Radzig A A, Smirnov B M *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions* (Berlin: Springer-Verlag, 1985)
31. Шкловский Б И, Эфрос А Л *Электронные свойства легированных полупроводников* (М.: Наука, 1979)
32. Carnahan N F, Starling K E *J. Chem. Phys.* **51** 635 (1969)
33. Ликальтер А А *ЖЭТФ* **94** 157 (1988)
34. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1976)
35. Jünger S, Knuth B, Hensel F *Phys. Rev. Lett.* **55** 2160 (1985)
36. Hess H, in *Physics of Nonideal Plasmas* (Ser. Teubner – Texte zur Physik, 0233-0911, Bd. 26, Eds W Ebeling, A Förster, R Radtke) (Stuttgart: B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1992) p.131
37. Likalter A A *Phys. Rev. B* **53** 4386 (1996)
38. Ликальтер А А *Теплофиз. выс. темп.* **23** 465 (1985)
39. Young D A, Alder B J *Phys. Rev. A* **3** 364 (1971)
40. Фортов В Е, Дремин А Н, Леонтьев А А *Теплофиз. выс. темп.* **13** 984 (1975)
41. Thompson J C *Electrons in Liquid Ammonia* (Oxford: Clarendon Press, 1976); [Томсон Дж *Электроны в жидком аммиаке* (М.: Наука, 1979)]
42. Mott N F, Davis E A *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1979)
43. Noll F, Pilgrim W-C, Winter R Z. *Phys. Chem. N.F.* **156** 303 (1988)
44. Jortner J *J. Chem. Phys.* **30** 839 (1959)
45. Likalter A A *Phys. Scripta* **55** 114 (1997)
46. Weir S T, Mitchell A C, Nellis W J *Phys. Rev. Lett.* **76** 1860 (1996)
47. Brazhkin V V et al. *High Pres. Res.* **6** 363 (1992)
48. Krishnan S et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 586 (1998)
49. Бражнин В В, Волошин Р Н, Попова С В *Письма в ЖЭТФ* **50** 392 (1989)
50. Lee P A, Ramakrishnan T V *Rev. Mod. Phys.* **57** 287 (1985)
51. Ликальтер А А *Теплофиз. выс. темп.* **26** 707 (1988)
52. Likalter A A *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 2795 (1991)
53. Фортов В Е, Якубов И Т *Неидеальная плазма* (М.: Энергоатомиздат, 1994)
54. Hosokawa S, Tamura K *J. Non-Cryst. Solids* **117/118** 489 (1990)
55. Hensel F *Adv. Phys.* **44** 3 (1995)
56. Kozhevnikov V F, Arnold D I, Naurzakov S P *J. Phys.: Condens. Matter* **6** A249 (1994)
57. Kozhevnikov V F et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 1735 (1997)
58. Hensel F, Yao M J. *Non-Cryst. Solids* **205–207** 231 (1996)
59. Rosenbaum T F et al. *Phys. Rev. Lett.* **45** 1723 (1980)
60. Ликальтер А А *ЖЭТФ* **107** 1996 (1995)
61. Yamanouchi C, Mizuguchi K, Sasaki W *J. Phys. Soc. Jpn.* **22** 859 (1967)
62. Hosokawa S, Kuboi T, Tamura K *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101** 120 (1997)
63. Warren W W, Jr., Dupree R *Phys. Rev. B* **22** 2257 (1980)
64. Hoshino H et al. *Philos. Mag.* **33** 255 (1976)
65. Fischer R, Schmutzler R W, in *The Physics of Selenium and Tellurium* (Springer Ser. in Solid State Science, Vol. 13, Eds E Gerlach, P Grosse) (Berlin: Springer-Verlag, 1979) p. 225
66. Warren W W, Jr. *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 506 (1999)
67. Tamura K, Hosokawa S *J. Phys. IV (Paris)* **1**, C5-39 (1991); *J. Non-Cryst. Solids* **156–158** 646 (1993)
68. Nellis W J, Van Thiel M, Mitchel A C *Phys. Rev. Lett.* **48** 816 (1982)
69. Chacham H, Zhu X, Louie S G *Phys. Rev. B* **46** 6688 (1992)
70. Likalter A A *ЖЭТФ* **113** 1094 (1998)
71. Ликальтер А А *ЖЭТФ* **106** 1663 (1994)
72. Hefner W, Hensel F *Phys. Rev. Lett.* **48** 1026 (1982)
73. Uchtmann H et al. *Z. Phys. Chem. N. F.* **156** 151 (1988)
74. Hensel F (частное сообщение)
75. Hensel F et al. *J. Phys. IV (Paris) Coll. C5*, **1** C5-191 (1991)
76. Hensel F *J. Phys.: Condens. Matter* **2** SA 33 (1990)
77. Bhatt R N, Rice T M *Phys. Rev. B* **20** 466 (1979)
78. Гантмахер В Ф, Левинсон Я Б *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках* (М.: Наука, 1984)
79. Дите А Ф, Кулаковский В Д, Тимофеев В Б *ЖЭТФ* **72** 1156 (1977)
80. Asaf V, Steinberg L T *Phys. Rev. B* **10** 4464 (1974)
81. Lechner P K, Palmer K F, Cook J D *Phys. Rev. A* **13** 1787 (1976)

Critical points of condensation in Coulomb systems

A.A. Likal'ter

Institute for Theoretical and Applied Electrodynamics, Joint Institute for High Temperatures

Izhorskaya ul. 13/19, Moscow 127412, Russian Federation

Tel. (7-095) 150-47-74

E-mail: likalter@alec.msk.ru

Critical points of condensation in Coulomb systems are investigated using a modified van der Waals equation of state which includes the many-particle exchange interaction between virtual atoms and classically accessible, overlapping valence-electron spheres. A characteristic feature of Coulomb critical points is the strong electron – ion coupling due to the proximity of the metal – insulator transition. A cell model for the interaction between virtual atoms is considered and examples of Coulomb critical points are given for a system of charged solid spheres as well as for alkali metals, metal – ammonia solutions, and for exciton systems. The parameters of Coulomb critical points in transition metals are determined. Examples of insulator – metal transitions are considered for semiconducting and dielectric liquids in which Coulomb systems only form in the liquid phase. The semiconducting critical state of mercury is discussed.

PACS numbers: 64.70.Fx, **71.30.+h**, 71.35.Ee

Bibliography — 81 references

Received 4 May 2000, revised 13 June 2000