УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

533.9 + 537.311:33

ГАЗООБРАЗНЫЕ МЕТАЛЛЫ

А.А. Ликальтер

(Институт высоких температур РАН, Москва)

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	119
2.	Переход металл—неметалл	120
3.	Квазиатомные состояния	122
4.	Плазменная конденсация	123
5.	Возбуждение смещенных термов	.125
6.	Плотность квазиатомных состояний	.126
7.	Минимальная металлическая проводимость	127
8.	Перколяционная подвижность электронов	128
9.	Электрические свойства в области перехода металл—неметалл	129
10	. Оптическая проводимость	132
11.	. Флуктуационное поглощение света в ртути	133
12.	. Поляризуемость атомов и связей	137
13.	. Диэлектрическая проницаемость	.137
14	. Плазменные колебания	138
15	. Кластерная плазма	140
16	. Многократная ионизация	143
17	. Заключение	145
Сп	исок литературы	145

1. Введение

Известно, что большинство химических элементов образует конденсированные фазы со свободными валентными электронами, т.е. твердые и жидкие металлы. Испаряются металлы обычно в виде атомных газов, ионизующихся посредством теплового возбуждения атомов. Но при плотностях, сравнимых с жидкостными, вследствие перекрытия электронных оболочек атомов становится металлической также газовая фаза. Очевидно, до некоторой степени это утверждение представляет вопрос терминологии. Однако оно приобретает физическое содержание, когда в окрестности критической точки могут одновременно существовать две различные металлические фазы — жидкий и газообразный металлы. Эта ситуация, возможность которой предсказана Зельдовичем и Ландау [1], по современным данным представляется широко распространенной у металлов [2].

По своему положению на фазовой диаграмме область критической точки металлов занимает промежуточное положение между конденсированным металлом и частично ионизованным газом (плазмой), находясь на стыке интересов различных областей физики. В принципе, теория газообразных металлов должна основываться на концепциях электронной теории неупорядоченных сред. Важнейшая задача теории состоит, в частности, в исследовании перехода металл—неметалл, как и его аналога в примесных полупроводниках. Отличительная особенность металлов состоит в том, что у них этот переход оказывается размытым вследствие высоких критических температур (составляющих несколько тысяч кельвин при давлениях от ста до нескольких тысяч бар). В широком смысле понятие газообразные металлы охватывает всю переходную область и применяется как эквивалент английского "expanded metals" («расширенные» металлы).

Переход металл—неметалл изучался экспериментально в целом ряде примесных полупроводников. Аналогичные исследования в газообразных металлах начались значительно позже. Кроме того, из-за больших экспериментальных трудностей они охватывали только такие легкокипящие металлы, как цезий, рубидий и ртуть. В результате этого существует определенный разрыв между физикой газообразных металлов и исследованиями процессов с их участием, например электрического взрыва проводников, взрывной электронной эмиссии, воздействия на металлы интенсивных потоков энергии и высокоскоростного удара. Для математического моделирования такого рода процессов есть программы вычисления свойств металлов в широкой области фазовой диаграммы. Окрестность критической точки представляет обычно наибольшие трудности в широкодиапазонных расчетах, которые часто основаны на модели атомных ячеек в сжатом веществе. Преодолению указанного разрыва может способствовать теоретический анализ, обеспечивающий понимание физических особенностей газообразных металлов.

Интерес к газообразным металлам поддерживается необычностью свойств, отличающих их от системы с почти свободными электронами. Недавно показано, что эти особенности допускают простую теоретическую интерпретацию. В то же время большинство обзоров и монографий [3 — 5], в которых обсуждаются расширенные металлы, опубликованы уже около десяти лет назад. В настоящем обзоре основное внимание уделяется новым физическим моделям, которые используются для интерпретации эксперимента. Продвижение в этой области связано главным образом с концепцией перколяции перекрывающихся атомов. Поскольку здесь рассматривается размытый переход металл—неметалл, мы не обсуждаем теории слабой и сильной локализации, применяемые вдали от этого перехода. Эти направления, интенсивно развивавшиеся в последние годы, освещаются в обзорах [6, 7].

План изложения ясен из содержания. Мы рассматриваем электронные свойства в перколяционных кластерах и на этой основе анализируем различные свойства газообразных металлов в окрестности критической точки. В двух последних разделах рассматривается также частичная ионизация при пониженных плотностях и многократная ионизация при очень высоких температурах. Часть этого материала вошла также в обзор [8].

2. Переход металл—неметалл

Как известно, существование металлического состояния в неупорядоченных фазах обусловлено тем, что электрон-ионное взаимодействие заэкранировано электронным газом. В противном случае электроны образовали бы с ионами нейтральные атомы, где каждый ион экранируется своим электроном. Таким образом, переход металл—неметалл связан с изменением характера экранирования. В металлической фазе радиус экранирования однородным электронным газом совпадает с радиусом ионной ячейки. В атомах металлов валентные электроны (как правило, квазиклассические) экранируют ион около границы классически доступной области. Очевидно, в окрестности точки перехода эти величины должны быть одного порядка. Отсюда следует критерий

$$e^2 n_{\rm i}^{1/3} / I = C, \tag{1}$$

где *е* — модуль заряда электрона, *n*_i — плотность ионов, *I* — потенциал ионизации валентного электрона атома и *C* — постоянная порядка единицы.

По существу, этот критерий применим также к переходу металл—неметалл в примесных полупроводниках. В этом случае в (1) нужно заменить e^2 на e^2/ε , где ε — диэлектрическая постоянная решетки, а под *I* понимать потенциал ионизации примеси в полупроводнике. Согласно [9] такой критерий описывает корреляцию данных для различных примесных полупроводников, в которых потенциал ионизации примеси изменяется в пределах трех порядков величины. При этом получено среднее значение константы C = 0,52.

Заменяя характерную длину $e^2/21$ эффективным радиусом Бора $a_{\rm B}$, можно привести уравнение (1) к критерию Мотта [10]

$$n_{\rm i}^{1/3}a_{\rm B}\approx 0,25.$$

В таком виде критерий применим лишь для водородоподобных примесей. В известном выводе этого критерия используется длина экранирования Томаса—Ферми, которая приравнивается радиусу Бора.

В другой интерпретации изменение экранировки связано с перколяцией. Именно, если в случайной конфигурации атомов классически доступные области валентных электронов перекрываются, валентные оболочки виртуально экранируют друг друга от ионов. Поэтому перекрытие этих областей можно рассматривать как признак перехода между атомным газом и металлом. Соответствующий критерий есть порог протекания задачи перекрывающихся сфер

$$\frac{4\pi}{3}\left(\frac{e^2}{I}\right)^3 n_i = 0,34.$$

Как легко видеть, это равенство совпадает, с точностью до числа, с критерием (1). Согласно (2) объем доступных сферических областей составляет около трети всего объема. При этом «чистый» объем, который они занимают, $1 - \exp(-0.34) = 0.29$, а остальные 0.05 -это объем областей перекрытия [11].

Идея перколяции перекрывающихся электронных оболочек атомов обсуждалась Займаном, рассматривавшим модель сфер, «заполненных» волновой функцией [12]. В квазиклассическом случае роль такой сферы как раз и играет классически доступная область, возле границы которой волновая функция имеет максимум.

Включение взаимодействия, изменяя вероятность различных конфигураций, сдвигает точку перехода в том или ином направлении. Поскольку ограниченная перекрываемость атомов приводит к «экономии» их объема при заполнении пространства, порог протекания может понижаться на объем областей перекрытия. С другой стороны, при очень сильном взаимодействий (в окрестности линии плавления) образуется решетка. В структуре случайной плотной упаковки порог перекрытия повысился бы с одной до двух

(2)

А.А. ЛИКАЛЬТЕР

третей разрешенного объема. Этот предел имеет, однако, лишь отдаленное отношение к газообразным металлам. Так, точка перехода металл—неметалл в ртути, в которой плотность равна 8,8 г/см³ [13], соответствует доле классически доступного объема 0,29. Стоит также заметить, что шкала объемов более растянута по сравнению со шкалой расстояний. Поэтому весь данный диапазон значений пороговой доли доступного объема фактически не превышает разброса точек перехода в примесных полупроводниках в [9] относительно корреляционной формулы (1).

3. Квазиатомные состояния

Квазиклассические электроны валентных s- или p-оболрчек с большим главным квантовым числом *n* в атомах металлов движутся в классически доступной области кулоновского потенциала, экранируя остаточный ион. Когда эти доступные области перекрываются, они расширяются, охватывая соседний ион. Перекрывающиеся атомы образуют перколяционные кластеры с межатомными расстояниями, намного большими, чем в молекулах. При этом полного смешивания состояний не происходит, т.е. остается квазиатомная структура.

Благодаря обмену, в перколяционном кластере атомные остатки виртуально экранируются электронами соседних атомов. Вследствие этого появляются смешанные состояния валентных электронов, содержащие примесь асимптотически свободного движения над потенциальной ямой заэкранированного иона. Это служит причиной образования сплошного спектра возбуждений выше атомного уровня. Спектр внутренней энергии атома в таких смешанных состояниях (или квазиатома) имеет вид [14]

$$E_{\rm p} = -I + \varepsilon_{\rm p}, \quad \varepsilon_{\rm p} = p^2/2m,$$
 (3)

где I — потенциал ионизации атома, ε_p — энергия возбуждения, p — импульс асимптотически свободного движения электрона, m — масса электрона. Энергия атомного уровня согласно вариационному принципу квантовой механики [15] ограничивает снизу спектр внутренней энергии квазиатома.

Энергетическое представление матрицы плотности квазиатома в простейшем приближении содержит только два диагональных элемента, соответствующих вероятностям основного состояния и свободного движения. Эти матричные элементы относятся как

$$a_{\rm pp}/a_{\rm 00} = p^2/2mI,$$
 (4)

пе индекс 0 относится к основному состоянию, а p — к свободному движению. Нетрудно проверить, используя это отношение и нормировку $a_{00} + a_{pp} = 1$, что внутренняя энергия квазиатома соответствует спектру асимптотически свободного движения (3). Из (4) следует, что слабовозбужденные квазиатомные состояния мало отличаются от основного состояния атома (исключая асимптотику), так как примесь свободного движения в них мала.

Радиус локализации квазиатомных состояний определяется временем перехода электрона на виртуальную дырку в соседнем атоме. За это время электронная волна, соответствующая свободному движению со скоростью *v*, **pac**-пространяется на расстояние

$$l' = v\tau', \tag{5}$$

гле т' — время перехода. Штрихи здесь указывают на отличие этого времени от времени свободного пролета и, соответственно, радиуса локализации — от межатомного расстояния. Нужно отметить, что в частично ионизованной плазме квазиатомные состояния соответствуют атомам, возбужденным выше порога ионизации, а радиус локализации обычно совпадает со средним радиусом ионной ячейки. Фактически, на этих представлениях основан принадлежащий Мензелу вывод уравнения ионизационного равновесия Саха через формулу Больцмана для возбужденных атомов [16].

Выше отмечалось, что в газообразных металлах переход металл-неметалл размывается. Нетрудно понять, что за это ответствен непрерывный спектр квазиатомных возбуждений. При ширине распределения квазиатомов по энергии порядка температуры Т относительная ширина перехода металл неметалл, как следует из (2),

$$\Delta n_i/n_i \sim -3T/I.$$

Переход уширяется, как показывает знак минус в (6), в сторону понижения плотности.

При температуре порядка потенциала ионизации газ будет, конечно, оставаться в плазменном состоянии независимо от плотности.

4. Плазменная конденсация

Как и всякий газ, при понижении температуры ниже критической при докритическом давлении газообразный металл конденсируется. На рис. 1 показан пример фазовой диаграммы для меди. Область металлического состо-

яния находится выше линии перехода металл-неметалл, которую надо представить несколько размытой снизу. Продолжение этой линии в двухфазной области ограничивает ту часть последней около критической точки, де в металлическом состоянии находятся и жидкость и пар. С точки зрения теории конденсации особенность такой диаграммы состоит в том, что за фазовый переход в окрестности критической точки ответственно кулоновское взаимодействие электронов и ионов (плазменная конденсация).

Следует отметить, что кулоновская критическая точка конденсации газообразных металлов не является исключением. В качестве других примеров приведем критическую точку конденсации экситонен, возникающих под действием оптической накачки в полупроводниках [17], и критическую точку растворимости металлов в жидком аммиаке [18].

С 2 1 M 6000 7000 8000 T.K Рис. 1. Фазовая диаграмма меди (граница двухфазной области показана подобно цезию [22]). *С* — критическая точка, *ОМ* —

линия перехода металл-неметалл, OL -

граница области двух металлических фаз

С другой стороны, неоднократно предсказывались более сложные фазовые диаграммы частично ионизованной плазмы с дополнительным плазменным фазовым переходом, не связанным с обычной конденсацией и ее критической точкой [19,20]. Как правило, однако, использованные для анализа уравнения



№71

(6)

состояния не обеспечивают необходимой для такого вывода точности. По-видимому, по этой причине дополнительных фазовых переходов в эксперименте не обнаружено.

Описание плазменной конденсации основано на анализе кулоновской энергии сильновзаимодействующей плазмы. В квазиклассическом приближении эта энергия выражается формулой Маделунга

$$U = -\alpha_{\rm M} z^2 e^2 n_{\rm i}^{4/3},$$

где z — зарядовое число ионов. Коэффициент в этом выражении зависит от модели и в общем случае неизвестен. Чтобы перейти к уравнению состояния, можно воспользоваться теоремой вириала, по которой вклад кулоновского взаимодействия в давление равен одной трети потенциальной энергии. В дополнение к этому необходимо учесть эффект отталкивания. Качественное описание плазменной конденсации осуществляется модифицированным уравнением ван-дер-Ваальса [2,21]

$$p = \frac{nT}{1 - n_{\rm i}b_{\rm i}} - \frac{1}{3}\alpha_{\rm M}z^2 e^2 n_{\rm i}^{4/3},\tag{7}$$

где $n = n_e + n_i - суммарная плотность частиц, дающих вклад в давление,$ $<math>n_e = zn_i - плотность валентных электронов, z - число валентных электронов$ $атома, <math>b_i - вандерваальсовский минимальный объем, <math>\alpha_M - (перенормиро-ванный)$ маделунговский коэффициент. Это уравнение учитывает квазиатомную структуру сильновзаимодействующей плазмы. Параметр b_i имеет смысл минимального объема, приходящегося на атом,

$$b_{\rm i} \sim (e^2/I)^3.$$
 (8)

Второй член в (7), связанный с маделунговской энергией, описывает притяжение перекрывающихся квазиатомов. Очевидно, часть маделунговской энергии, которая в этой модели соответствует внутренней энергии квазиатомов, должна быть исключена. Это отражается на величине маделунговского коэффициента. По наиболее надежным оценкам [2] $\alpha_{\rm M} \approx 0,63$, в то время как известное значение для однокомпонентной плазмы — 1,45.

Уравнение состояния (7) позволяет получить приближенные степенные формулы для критических точек конденсации газообразных металлов:

$$T_{\rm c} \approx 0.04 z I \ \Im B, \tag{9}$$

$$p_{\rm c} \approx 0.4 z^2 I^4 \text{ foap},\tag{10}$$

N -

$$p_{\rm c}/n_{\rm c}T_{\rm c} = 0,1,$$
 (11)

где численные множители нормированы на экспериментальные параметры цезия [22]. Надо обратить внимание, что критические давления разных металлов варьируют гораздо больше, чем критические температуры. Корреляция критических параметров, следующая из соотношений (9) и (10), показана на рис. 2. Интересно заметить, что сильное кулоновское взаимодействие согласно (11) понижает давление в десять раз по сравнению с идеальным.

Фазовую диаграмму типа, показанного на рис. 1, имеют те металлы, у

которых нормальная плотность намного выше, чем в точке перехода металл-неметалл. У многих металлов это превышение действительно составляет пять и более раз, в то время как критическая плотность только в четыре — пять раз ниже нормальной плотности. Противоположный пример представляет ртуть, у которой линия перехода металл-неметалл лежит значительно выше критической плотности. Этому соответствует другой тип фазовой диаграммы, в которой около критической точки имеются две неметаллические фазы, как у диэлектрических жидкостей. B этом случае за конденсацию отвечает вандерваальсовское взаимодействие атомов, так что для качественного описания можно использовать классическое уравне-



Рис. 2. Корреляция критических параметров газообразных металлов (за точку отсчета взят цезий). $p_c \rightarrow T_c^2 J^2$ [2]

ние состояния ван-дер-Ваальса. Таким образом, в ртути нет плазменного фазового перехода, хотя существует переход металл—неметалл. Поскольку вся эта область хорошо изучена, такое утверждение можно считать экспериментально доказанным. Это служит иллюстрацией к сказанному выше по поводу предсказания дополнительного фазового перехода.

5. Возбуждение смещенных термов

Валентность ионов в газообразном металле, как видно на примере уравнения состояния, существенно влияет на его параметры. Она хорошо определена у простых металлов с s- и p-валентными электронами вне последней заполненной оболочки инертного газа. С точки зрения критерия перколяции эти электроны могут рассматриваться как эквивалентные, так как имеют либо одинаковые (в случае ns²-оболочки), либо близкие радиусы классически доступной области [15]. В переходных и благородных металлах, в которых заполняется внутренняя d-оболочка, в перколяции могут участвовать только валентные s-алектроны. Особенность этих металлов состоит в том, что в перколдацюнных кластерах валентность может измениться благодаря возбуждению электронов из d-оболочки. Это соответствует возбуждению так называемых смещенных атомных термов. При этом энергия возбуждения компенсируется понижением маделунговской энергии, пропорциональной квадрату валентности, так что возрастание валентности может быть энергетически выгодным. Например, у меди (рис. 3) в окрестности критической точки основной теры ²S_{1/2} с конфигурацией 3d¹⁰4s понижается вследствие маделунговского взаимодействия на $\alpha_{M}e^{2}n_{i}^{1/3} \approx 1$ эВ, а компоненты смещенного терма $^{2}D_{_{3/2}}$ и $^{2}D_{5/2}$, имеющие конфигурацию $3d^{9}4s^{2}$ с двумя валентными электронами, понижаются вчетверо сильнее, на 4 эВ. Так как энергия возбуждения смещенного терма около 1,5 эВ, взаимное расположение термов по энергии меняется на



Рис. 3. Энергетическая диаграмма атома со смещенным термом

обратное, т.е. возбуждение смещенного терма энергетически выгодно. Известно, что аналогичное явление изменения валентности атомов благодаря переходу в возбужденное состояние наблюдается при образовании химической связи [15].

Возбуждение смещенного терма изменяет как положение критической точки, в первую очередь благодаря возрастанию валентности, так и точки перехода металл—неметалл. Действительно, в этом случае радиус классически доступной области определяется потенциалом ионизации смещенного терма и, следовательно, возрастает. Благодаря этому плотность в

точке перехода металл—неметалл в меди понижается вдвое. Очевидно, это существенно влияет на все характеристики газообразного металла [23].

6. Плотность квазиатомных состояний

Для полной характеристики квазиатомных состояний нужно определить, помимо спектра (3), плотность состояний. Легко понять, что она больше, чем в однородном электронном газе, поскольку квазиатомные состояния, относящиеся к разным атомам, могут перекрываться. В расчете на один атом плотность состояний пропорциональна объему сферы локализации, радиус которой определен формулой (5). Для почти свободных электронов различать перекрывающиеся состояния было бы невозможным, так что соответствующий объем совпадает с ионной ячейкой, В общем случае объем сферы локализации

$$\Omega = n_{\rm i}^{-1} (\tau'/\tau)^3, \ \tau < \tau', \tag{12}$$

где т — время свободного пролета электрона между соседними ионами. Отношение времени свободного пролета к времени перехода, меньшее единицы, характеризует степень локализации электронов.

В случае хорошо определенных квазиатомных состояний время перехода электрона намного больше времени свободного пролета, а объем сферы локализации много больше ионной ячейки. На больших расстояниях потенциал иона заэкранирован, поэтому в большей части сферы локализации электрон движется как почти свободный. Тогда плотность состояний квазиатома также соответствует свободному движению. В этом приближении плотность состояний равна

$$\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}p} = g_{\mathrm{a}} \cdot \frac{4\pi p^2 \Omega}{(2\pi\hbar)^3} \,, \tag{13}$$

где g_a — статистический вес основного уровня атома.

Итак, по сравнению с идеальной плазмой в газообразном металле непрерывный спектр сдвигается по оси внутренней энергии атома на — I, а плотность состояний возрастает пропорционально $(\tau'/\tau)^3$.

Непосредственным следствием возрастания плотности состояний является

уменьшение энергии Ферми. Перенормированный импульс Ферми в случае атомов с валентной s-оболочкой равен

$$p_{\rm F}' = p_{\rm F} \tau / \tau', \tag{14}$$

где $p_{\rm F} = \hbar (3\pi^2 n_{\rm e})^{1/3}$ — импульс Ферми однородного электронного газа. Очевидно, что уменьшение энергии Ферми сужает область плотностей, где электроны вырождены. Фактически, в случае хорошо определенных квазиатомных состояний, когда $\tau \ll \tau'$, почти всегда применима больцмановская статистика [24].

Увеличение плотности состояний есть эффект в некотором смысле противоположный образованию псевдощели в электронном спектре около уровня Ферми в известном сценарии Мотта для локализации.свободных электронов [25, 26]. Тем не менее этот эффект ответствен за определенный этап перехода металл—неметалл. В дальнейшем мы еще вернемся к этому вопросу.

7. Минимальная металлическая проводимость

В перколяционных кластерах электроны совершают случайные блуждания, переходя на виртуальные дырки в соседних атомах. Это движение описывается коэффициентом диффузии

$$D_{\rm e} = \frac{l^2}{3\tau'} = \frac{1}{3} l v \frac{\tau}{\tau'} , \qquad (15)$$

где *l* — среднее межатомное расстояние, *v* — средняя скорость электронов. Как видно, коэффициент диффузии электронов представляется произведением минимального газокинетического коэффициента диффузии на отношение времени свободного пролета к времени перехода, характеризующее локализацию электронов. В согласии с критерием Иоффе—Регеля [27] локализация проявляется, когда свободный пробег, определенный для газокинетического режима, уменьшается до своего минимального значения, равного межатомному расстоянию.

Воспользовавшись соотношением Эйнштейна между коэффициентом диффузии и подвижностью, можно сразу написать выражение для подвижности

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \frac{\tau}{\tau'},\tag{16}$$

де первый множитель представляет собой минимальную газокинетическую подвижность. Благодаря фактору локализации подвижность электронов может быть много меньше газокинетической величины.

В случае, если электроны вырождены, время свободного пролета обратно пропорционально перенормированному импульсу Ферми. Вследствие соотношения (14) фактор локализации в подвижности компенсируется, так что формула (16) сводится к газокинетическому выражению с обычным импульсом Ферми. Таким образом, в вырожденном газе мы не имели бы ничего большего, чем минимальная газокинетическая подвижность и соответственно минимальная металлическая проводимость в смысле Иоффе—Регеля

$$\sigma_{\rm m} = e^2 n_{\rm e} l/p_{\rm F}.$$
(17)

Локализация в этом случае проявляется косвенно. А именно, как отме-

127

чалось, при $\tau \ll \tau'$ происходит переход к больцмановской статистике. Таким образом, минимальная металлическая проводимость не является нижней границей, а характеризует лишь смену режимов. Сложнее вопрос о минимуме проводимости при T = 0, поставленный Моттом [26] и вызвавший затем длительную дискуссию [6, 7]. В настоящее время преобладает основанная на скейлинговой теории локализации точка зрения об отсутствии такого минимума. Этот вопрос, однако, лежит несколько в стороне от темы обзора.

8. Перколяционная подвижность электронов

Выражения для кинетических коэффициентов с входящим в них фактором локализации остаются формальными, поскольку этот фактор не определен. Конкретные вычисления основаны на одноэлектронной модели перколяционной диффузии и подвижности. Предполагается, что электрон, движущийся в классически доступной области кулоновского потенциала иона, «видит» один этот ион, в то время как остальные зазкранированы. Электрон может менять свой ион, когда находится в области перекрытия классически доступных областей. Очевидно, диффузия возникает, когда доля доступного объема превышает порог перколяции.

При достаточно большой доле доступного объема диффузия становится газокинетической, т.е. переходы электрона между ионами происходят через свободное движение.

Благодаря сплошному спектру возбуждения квазиатома доля доступного объема является непрерывной функцией энергии

$$\zeta(E_{\rm p}) = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{e^2}{-E_{\rm p}}\right)^3 n_{\rm i},$$
(18)

где спектр энергии *E* определен формулой (3). Таким образом, край подвижности соответствует порогу перколяции задачи сфер. Газокинетическая величина подвижности достигается, когда $\zeta(E_p)$ порядка степени плотной упаковки, т.е. большая часть объема доступна.

Соответствующие энергии возбуждения є равны

$$\Delta_k = I - e^2 (4\pi n_i / 3\zeta_k)^{1/3}, \quad k = 1, 2, \tag{19}$$

где для края подвижности принимается, например, $\zeta_1 = 0,29,$ а для уровня минимальной газокинетической подвижности $\zeta_2 = 0,74$. В точке перехода металл—неметалл щель подвижности исчезает. Выше этой точки $\Delta_1 < 0$, т.е. (виртуальный) край подвижности находится ниже основного уровня атома.

Оценка критического индекса проводимости в скейлинговой теории локализации указывает на линейное поведение подвижности около порога [6]

$$\mu(E_{\rm p}) \operatorname{cs} \left(E_{\rm p} - E_{\rm c}\right)^{\nu}, \quad \nu \approx 1, \tag{20}$$

*E*_с — порог подвижности. В этом случае можно интерполировать подвижность $\mu_{\rm p}$ линейной функцией во всем интервале от Δ_1 до Δ_2 (рис. 4). Таким образом, вместо прямого вычисления перколяционной подвижности используется нормировка в газокинетическом пределе, что радикально упрощает задачу. Перколяционная подвижность (μ_p), усредненная по распределению Боль-

цмана с плотностью состояний (13), автоматически принимает вид (16) с определенным фактором локализации [28]. Выше точки перехода металл неметалл фактор локализации имеет вид

$$\frac{\tau}{\tau'} \approx \frac{(3T/2) - \Delta_1}{\Delta_2 - \Delta_1},$$

$$\Delta_1 \le 0, \ \Delta_2 \gg T. \tag{21}$$

Ниже точки перехода этот фактор равен

$$\frac{\tau}{\tau'} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(\Delta_1 T)^{1/2}}{\Delta_2 - \Delta_1} e^{-\Delta_1/T},$$

$$\Delta_2 > \Delta_1 \gg T.$$
 (22)

Экспоненциальная зависимость фактора локализации от температуры



Рис. 4. Перколяционная подвижность. **Δ**₁ — порог перколяции, **Δ**₂ — уровень минимальной газокинетической подвижности **μ**_m

ниже точки перехода металл—неметалл обусловлена энергией активации (возбуждения до края подвижности), исчезающей в точке перехода. Таким образом, формула (22) описывает размытие этого перехода. В области применимости одноэлектронной теории энергия активации должна быть намного меньше потенциала ионизации атома. В противном случае возбужденный электрон «видит» не ионы, а атомы, так что перколяция в полях ионов для него невозможна. Это условие ограничивает применимость формулы некоторой окрестностью точки перехода. Продолжение этой линии рассуждений приводит к выделению подсистемы возбужденных квазиатомов и рассмотрению частичной ионизации [29].

При вырождении электронов в проводимость дает вклад слой шириной ~ *T* около уровня Ферми. Поэтому, когда уровень Ферми выше края подвижности, фактор локализации зависит только от положения этого уровня. Однако критерий вырождения $\varepsilon_{\rm F}' = p_{\rm F}^2/2m \gg T$ обычно выполняется, когда обычный уровень Ферми $\varepsilon_{\rm F} > \Delta_2$, т.е. уже лежит выше уровня газокинетической подвижности. При этом фактор локализации стремится к единице. Таким образом, помимо обсуждавшегося выше сокращения фактора локализации в подвижности вырожденного газа и сам этот фактор в случае вырождения почти всегда близок к единице [24].

9. Электрические свойства в области перехода металл-неметалл

Экспериментально размытый переход металл—неметалл наблюдается как непрерывное, но более или менее резкое изменение электрических свойств, в частности проводимости, в зависимости от плотности. Согласно теории перколяционной подвижности электронов изменение проводимости объясняется фактором локализации. Учет этого фактора приводит к модификации формулы Друде

$$\sigma = e n_{\rm e} \langle \mu_{\rm p} \rangle = \frac{e^2 n_{\rm e} \tau}{m} \frac{\tau}{\tau'}.$$
 (23)



Рис. 5. Проводимость в окрестности точки перехода металл—неметалл (показана стрелкой). a -Цезий, T = 2115 K; 1 -эксперимент [30], 2 -теория [14]. $\delta -$ Ртуть, T = 1800 K; 1 -эксперимент [13], 2 -теория [14]. $\epsilon -$ Медь, T = 7600 K; теория – [23]



Рис. 6. Температурный коэффициент проводимости ртути (пунктир — экстраполяция энергии активации). *1* — эксперимент — [13], *2* — теория [14]

В области своей применимости данная формула согласуется с экспериментом в различных металлах с точностью до коэффициента 2 или 3 (рис. 5,*a* и б).

Точка перехода металл—неметалл определяется экстраполяцией плотностной зависимости энергии активации (рис. 6). Теория перколяционной подвижности также дает качественно согласующуюся с экспериментом зависимость.

Поскольку единственным специфическим параметром, определяющим щель подвижности в (19), служит потенциал ионизации свободного атома, формулы для фактора локализации (21) и (22) дают практическую возможность оценГАЗООБРАЗНЫЕ МЕТАЛЛЫ

ки проводимости любого металла. В особом случае возбуждения смещенного терма, обсуждавшемся выше, в формуле (19) должен стоять потенциал ионизации этого терма. Например, таким образом рассчитана проводимость меди [23] (рис. 5,*в*). Стоит обратить внимание на величину области металлического состояния у разных металлов. Если в ртути безактивационная металлическая проводимость сохраняется при расширении до полутора раз ниже нормальной плотности, то в цезии — более чем до пяти раз, а в меди — до пятнадцати раз.

Коэффициент Холла определяется выражением [28]

$$R = -\frac{1}{en_e} \frac{\langle \mu_p^2 \rangle}{\langle \mu_p \rangle^2}.$$
 (24)

Отличие среднего квадрата перколяционной подвижности от квадрата среднего в этом выражении существенно лишь при наличии порога, т.е. ниже точки перехода металл—неметалл. Результат усреднения в этом случае имеет вид

$$R = -\frac{\sqrt{\pi}}{en_{\rm e}} \left(\frac{T}{\Delta_1}\right)^{1/2} e^{\Delta_1/T}, \quad \Delta_1 \gg T.$$
⁽²⁵⁾

Таким образом, коэффициент Холла ниже точки перехода ведет себя как обратная проводимость (рис. 7).



Рис. 7. Коэффициент Холла (ртуть, *T* = 1800 К). *1* — эксперимент [31], *2* — теория [28]



Рис. 8. Термоэлектрический коэффициент (ртуть, T = 1820 K). 1 -эксперимент [32], 2 -теория [28]

Термоэлектрический коэффициент (илитермоэдс, B/K) качественно описывается формулой [28]

$$\alpha \approx -\frac{k_{\rm B}}{eT} \frac{\langle \mu_{\rm p} \varepsilon_{\rm p} \rangle}{\langle \mu_{\rm p} \rangle},\tag{26}$$

где $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана. В этом выражений энергия возбуждения, усредненная с весом, пропорциональным $\mu_{\rm p}$ существенно отличается от 3T/2 при наличии порога подвижности, т.е. ниже точки перехода металл— неметалл. При этом термоэдс равна

$$\alpha \approx -\frac{k_{\rm B}}{e} \frac{\Delta_1}{T}, \quad \Delta_1 \gg T.$$
 (27)

№7]

Таким образом, ниже точки перехода термоэдс отрицательна и ведет себя как логарифм проводимости (рис. 8). Трудность представляет интерпретация положительного пика термоэдс, измеренной в непосредственной близости критической точки ртути [33]. Однако не исключено, что причина этой аномалии связана с расходимостью теплопроводности в критической точке, делающей затруднительным само измерение термоэдс [34].

10. Оптическая проводимость

Переход металл—неметалл сопровождается изменением спектрального распределения оптической проводимости от друде-лоренцевского, с падающей зависимостью от частоты, до типичного для диэлектрика — с окном прозрачности при низких частотах. Такие спектры получены в результате обработки эксперимента по отражению света от границы расширенной ртути с сапфиром [35]. Эволюцию спектра можно объяснить с помощью теории перколяционной подвижности.

В классическом случае **h** $\omega \ll T$ обобщение формулы (23) для статической проводимости осуществляется модифицированной формулой Друде—Лоренца

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2 n_e^{\tau}}{m} \frac{\tau}{\tau'} \frac{1}{1 - i\omega\tau},$$
(28)

где ω — частота внешнего поля. В дальнейшем обобщении на квантовый случай учитывается, что взаимодействие электрона с внешним полем в процессе диффузии сводится к поглощению (излучению) квантов. С этой точки зрения, главный эффект в перколяционной подвижности состоит в понижении порога **на** $\hbar\omega$ вследствие виртуального поглощения квантов. Этот эффект дает спектральный максимум **Re** $\sigma(\omega)$ выше точки перехода металл—неметалл, в отличие от монотонно падающей зависимости Друде—Лоренца (рис. 9). Ниже точки перехода понижение порога приводит к экспоненциальной форме спектра в области низких частот [36]



Рис. 9. Оптическая проводимость (ртуть, *T* = 1800 K) [36]

Re
$$\sigma(\omega) \approx \sigma_0 e^{\hbar \omega/T}$$
,

где σ_0 — статическая проводимость. Таким образом, падение статической проводимости ниже точки перехода металл—неметалл приводит к образованию окна относительной прозрачности при низких частотах.

При наличии окна прозрачности более удобно перейти к анализу коэффициента поглощения, связанного с проводимостью соотношением

$K = (4\pi/cn) \operatorname{Re} \sigma,$

где *с* — скорость света, *n* — коэффициент преломления. Вместе с рассмотренным оптическим поглощением, связанным с диффузией электронов, в кластерах могут поглощать атомы, переходя на возбужденные уровни (которые также расширяются в зону). На существование межзонного поглощения формально указывает то, что из-за включения фактора локализации модифицированная формула Друде—Лоренца не удовлетворяет оптическому правилу сумм, согласно которому

$$\int_{0}^{\infty} \operatorname{Re} \sigma(\omega) \mathrm{d}\omega = \frac{\pi n_{\rm e} e^2}{2m}.$$

Межзонное поглощение не обязательно связано с перколяцией, поскольку влияние кластеров фактически сводится к сдвигу и уширению уровней.

11. Флуктуационное поглощение света в ртути

Непосредственно спектр поглощения с окном прозрачности наблюдается в ртути при плотностях вдвое ниже точки перехода металл—неметалл (рис. 10) [37, 38]. Край поглощения при таких плотностях образуется в результате сдвига и уширения резонансной линии атомов во флуктуационных кластерах [39].





Рассматриваются два главных механизма уширения [40]. Первый из них связан с тем, что уровни расширяются в зоны (рис. 11). Межзонный переход с частотой ω_0 уширяется столкновениями в лоренцевский контур с полушириной $\gamma = 2/\tau$. Однако низкочастот-



Рис. 11. Энергетические зоны квазиатомов

ная ветвь, за которую отвечают переходы с высоколежащих уровней основной зоны, экспоненциально обрезается больцмановским фактором, так что контур полосы имеет вид

$$a(\omega, \omega_0) = \frac{\gamma/\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \frac{\Gamma(3/2, y)}{\Gamma(3/2)},$$
(29)

где

$$\Gamma(3/2, y) = \int_{y}^{\infty} x^{1/2} e^{-x} \mathrm{d}x$$

— неполная гамма-функция параметра $y = \hbar(\omega_0 - \omega)/T$. Край такой полосы имеет экспоненциальную форму

$$a(\omega, \omega_0) \sim e^{\hbar \omega/T}$$

Второй механизм заключается в сдвиге дна резонансной зоны. В ртути (также в цинке и кадмии) радиус классически доступной области электрона, возбужденного на резонансный уровень, возрастает втрое. В эту область попадают окружающие атомы, поляризация которых и вызывает сдвиг. Сужение щели между зонами определяется формулой

$$\Delta_s = \varepsilon_r - sq, \tag{30}$$

где ε_r — энергия резонансного возбуждения атома, q — средняя энергия поляризации атомов, s — флуктуирующее число атомов в сфере поляризации радиуса $e^2/(I - \varepsilon_r)$. В пренебрежении межатомной корреляцией вероятность флуктуаций описывается распределением Пуассона

$$P_s = (\overline{N}^s/s!)e^{-\overline{N}}; \tag{31}$$

здесь $\overline{N} = n_a \Omega$ — среднее число атомов в сфере поляризации, Ω — объем этой сферы. При больших *s* распределение Пуассона имеет вид

$$P_s \operatorname{co}(e\overline{N}/s)^s$$
,

так что вероятность больших сдвигов убывает экспоненциально.

Край поглощения образуется сложением парциальных полос с центрами $\omega_0 = \Delta_s / \hbar$, вес которых пропорционален пуассоновскому распределению флуктуаций. Результат вычисления для края полосы (с заменой суммирования интегрированием и оценкой интеграла по методу Лапласа) имеет вид [40]

$$a(\omega) \operatorname{scap}\left[-\frac{\varepsilon_{\mathbf{r}} - \hbar\omega}{T} + \overline{N}(e^{q/T} - 1)\right].$$
(32)

Формула (32) позволяет объяснить наблюдаемую в эксперименте экспоненциальную форму края поглощения и экспоненциальную зависимость от плотности.

При повышенных плотностях около края появляется плато поглощения, которое иногда приписывается свободным [41] или захваченным кластерами [42] электронам. Последние данные указывают, однако, на связь этого плато с критическими явлениями. Показано, что изменение формы края поглощения вблизи критической точки может объясняться непуассонорским (двугорбым) распределением вероятности флуктуаций. Плато связано со вторым максимумом распределения флуктуаций, соответствующим каплям жидкой фазы, который возрастает с приближением из газовой фазы к критической точке [43].

12. Поляризуемость атомов и связей

Помимо диффузии электронов, рассмотренной выше, электродинамичекие свойства газообразных металлов зависят от поляризации атомов в перколяционных кластерах. Диэлектрическая восприимчивость выражается через атомную поляризуемость, которая разбивается на две части: поляризуемость самих атомов и поляризуемость атомных связей (квазимолекул). Поляризуемость атомов металлов с валентной s-оболочкой допускает простое квазиклассическое описание, которое в равной мере применимо к атомам в перколяционных кластерах. Принцип состоит в том, что поляризация во внешнем поле связана со сдвигом классически доступной сферы вместе с локализованным около нее электронным зарядом. Сдвиг находится из уравнения для радиуса классически доступной области

$$(-e^2/r) - e\,\,\mathscr{E}r\,\cos\,\vartheta = -I,\tag{33}$$

где *«*— внешнее электрическое поле, *ги –* полярные координаты. Результат для поляризуемости атома имеет вид [44]

$$\alpha_{\mathbf{s}} = ze\delta x/\mathscr{E} = z(e^2/I)^3, \tag{34}$$

где $\delta x = \delta r/\cos \vartheta$ — абсолютная величина сдвига доступной сферы, противоположного электрическому полю. Формула (34) согласуется с данными для

металлов с валентными s-оболочками, полученными экспериментальными методами (рис. 12), что свидетельствует о применимости квазиклассического подхода.

Дополнительный вклад дает поляризация перекрывающихся атомов с переносом между ними электронного заряда, иначе, поляризация связей или квазимолекул. Перенос заряда означает виртуальное возбуждение ионного терма квазимолекулы

$$U(R) \approx I - \frac{e^2}{R} \approx \frac{1}{2}I,$$

це R — межатомное расстояние. Степень поляризации изменяется от 0 в свободной квазимолекуле до 1 при полной поляризации. При малой степени поляризации δ энергия возбуждения квазимолекулы равна $l\delta^2/2$, а энергия в электрическом поле

$$\frac{1}{2}I\delta^2 - \delta e\mathscr{E} \cdot 2\frac{e^2}{I}\cos\vartheta,$$





где д — угол между осью квазимолекулы и направлением поля. Минимизация этого выражения определяет зависимость степени поляризации от электрического поля, т.е. поляризуемость связей [14]

$$\alpha_{\rm b} = 4 \left(\frac{e^2}{I}\right)^3 \left\langle \cos^2 \vartheta \right\rangle = \frac{4}{3} \left(\frac{e^2}{I}\right)^3. \tag{35}$$

№7]

Суммарная атомная поляризуемость, включающая оба обсуждавшихся вклада, равна

$$\alpha = \alpha_{\rm a} + C\alpha_{\rm b},\tag{36}$$

где *С* — среднее число связей или квазимолекул на атом, выражающееся интегралом

$$C = 2\pi n_{\rm a} \int_{0}^{2e^2/I} g(R)R^2 dR,$$
 (37)

а g(R) — радиальная функция распределения атомов. Таким образом, в перколяционных кластерах поляризуемость становится функцией плотности и температуры.

Вводя полную корреляционную функцию,

$$h(R)=g(R)-1,$$

интеграл (37) можно переписать в виде

$$C = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{e^2}{I}\right)^3 n_{\rm a} + \frac{1}{2} n_{\rm a} \int_{\Omega} h(R) d\Omega, \qquad (38)$$

где интегрирование производится в сфере с удвоенным классически доступным радиусом. Этот интеграл связан с флуктуационными характеристиками известным соотношением [45]

$$n_{a}\int_{\Omega}h(R)\mathrm{d}\Omega=\frac{\langle\Delta N^{2}\rangle}{\langle\bar{N}\rangle}-1,$$

где $N - \phi$ луктуирующее число атомов в объеме **Ω.** Как можно показать [46],

$$\frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{\bar{N}} \le \max N, \tag{39}$$

где max N — наибольшее число атомов в объеме Ω . Поскольку возможно перекрытие классически доступных областей атомов, в сфере с удвоенным радиусом помещается не менее двух атомов, т.е. max $N \ge 2$.

В идеальном газе или в макроскопическом объеме средний квадрат флуктуаций связан с сжимаемостью

$$\frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{\overline{N}} = T \left(\frac{\partial n_a}{\partial p} \right)_T.$$

Используя разность $T(\partial n_a/\partial p)_T - 1$ как параметр разложения, на основе этого выражения можно построить паде-аппроксимацию, удовлетворяющую условию (39). В случае max N = 2, например, такая аппроксимация имеет вид

$$\frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{\bar{N}} = 2 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial n_a} \right)_T.$$
(40)

Таким образом, для оценки числа связей на атом, от которого зависит атомная поляризуемость, достаточно иметь уравнение состояния. В окрестности критической точки можно воспользоваться асимптотическим разложением уравнения состояния. В частности, вблизи критической изотермы [45]

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial n_{\mathbf{a}}} \right)_{T} = D |\Delta n_{\mathbf{a}}|^{\delta - 1} + F \Delta T |\Delta n_{\mathbf{a}}|^{\delta - (1/\beta) - 1}$$

при $|\Delta T| \ll |\Delta n_a|^{1/\beta}$, здесь $\Delta n_a = n_a - n_c$ и $\Delta T = T - T_c$, $\delta = 4,8$ и $\beta = 0,34$ — критические индексы, *Du F*—положительные амплитуды. Отсюда следует, в частности, что чем ниже температура, тем больше число связей на атом и, следовательно, больше атомная поляризуемость. Возрастание атомной поляризуемости ответственно, например, за диэлектрическую аномалию в ртути [46]. Обсуждение этого явления мы отложим до следующего раздела.

13. Диэлектрическая проницаемость

Электродинамические свойства газообразных металлов зависят от двух разных вкладов, обусловленных поляризацией электронов в почти локализованных состояниях и дрейфом в электрическом поле. Действительная часть диэлектрической проницаемости, включающая эти вклады, имеет вид

Re
$$\varepsilon = 1 + 4\pi \chi \left(1 - \frac{\tau}{\tau'} \right) - \frac{4\pi}{\omega} \operatorname{Im} \sigma,$$
 (41)

где χ — диэлектрическая восприимчивость, обусловленная атомной поляризуемостью. Согласно (28) Іт $\sigma \backsim \tau/\tau'$, поэтому формулу (41) можно рассматривать как первые члены разложения **Re** єпо степеням фактора локализации. Диэлектрический член дает главный вклад при сильной локализации (когда $\tau/\tau' \rightarrow 0$), но исчезает в случае слабой локализации (при $\tau/\tau' \rightarrow 1$). Впоследнем случае формулы (28) и (41) превращаются в обычные выражения Друде— Лоренца, описывающие свободные электроны. Диэлектрическая проницаемость при этом меняет знак с положительного на отрицательный.

Диэлектрическая восприимчивость выражается через атомную поляризуемость формулой Клаузиуса—Моссотти

$$\chi = \frac{n_{a}\alpha}{1-\kappa}, \quad \kappa = \frac{4\pi}{3}n_{a}\alpha. \tag{42}$$

Непосредственное применение этой формулы, однако, затруднено из-за наличия полюса при $\varkappa = 1$. По физическому смыслу этот полюс соответствует спонтанной поляризации, возможной у кристаллических сегнетоэлектриков [47]. В газах, однако, полюс не может иметь смысла, так как спонтанная поляризация невозможна. Действительно, в отсутствие внешнего поля индуцированные диполи удовлетворяют уравнениям

$$d_i = \sum a_{ik}(R_{ik})d_k, \tag{43}$$

где d_i — компоненты диполей, $a_{ik}(R_{ik})$ — коэффициенты, зависящие от межатомных расстоянии. В случае общего положения детерминант системы отличен от нуля

$$|a_{ik}(R_{ik}) - \delta_{ik}| \neq 0.$$

Поэтому единственное решение уравнений (43) нулевое, т.е. $d_i = 0$.

Таким образом, для неупорядоченной среды формулу **Клаузиуса—Мос**сотти (42) следует регуляризовать, например, с помощью разложения

$$(1 - x)^{-1} = 1 + x + x^2 + ..., x \le 1.$$

Как обычно, в случае асимптотического разложения определение числа удерживаемых членов представляет некоторый компромисс (число членов не должно быть большим; при этом добавление новых членов не должно сильно менять сумму).

Диэлектрическая проницаемость может быть измерена по отражению света от границы раздела газообразного металла с прозрачной средой, поскольку коэффициент отражения зависит от разницы показателей преломления. Такие измерения, выполненные для ртути, привели к открытию диэлектрической аномалии — сильного отклонения от уравнения Клаузиуса—Моссотти, которое хорошо работает в случае диэлектрических жидкостей [48]. Позднее была выявлена связь этой аномалии с критической точкой [38]. В частности, по этой причине попытка объяснить диэлектрическую аномалию возрастанием поляризуемости атомов из-за сдвига уровней была не вполне удачной [49].



Рис. 13. Диэлектрическая проницаемость ртути при $T = T_c$: экспериментальные точки [48, 50], теоретическая кривая [46]

В действительности связь с критическими явлениями обусловлена влиянием флуктуаций на число квазимолекул.

Особенности диэлектрической проницаемости объясняются при одновременном учете поляризации квазимолекул и диффузии электронов (рис. 13) [46]. Первый из этих факторов приводит к превышению над формулой Клаузиуса—Моссотти с постоянной величиной поляризуемости атома, причем тем более сильному, чем ниже температура. Второй объясняет спадающую ветвь диэлектрической проницаемости с изменением знака на отрицательный выше точки перехода металл неметалл.

14. Плазменные колебания

Дисперсия диэлектрической проницаемости при частотах, меньших энергии резонансного возбуждения атома, связана главным образом с проводимостью. Подставляя мнимую часть проводимости, выражение (41) можно переписать в виде

$$\operatorname{Re} \varepsilon = \varepsilon_{a} - \frac{\omega_{p}^{2} \tau^{2}}{1 + \omega^{2} \tau^{2}} \frac{\tau}{\tau'}, \tag{44}$$

где ε_{a} обозначена «атомная» часть диэлектрической проницаемости,

$$\varepsilon_{a} = 1 + 4\pi\chi \left(1 - \frac{\tau}{\tau}\right), \tag{45}$$

*ω*_р — плазменная частота свободных электронов,

 $\omega_{\rm p} = (4\pi e^2 n_{\rm e}/m)^{1/2}.$

Частота, при которой действительная часть диэлектрической проницаемости обращается в нуль, соответствует длинноволновым плазменным колебаниям. При условии слабого затухания, $\omega \tau \gg 1$, нуль диэлектрической проницаемости (44) находится на частоте [14]

$$\omega_{\mathbf{p}}' = \frac{\omega_{\mathbf{p}}}{\varepsilon_{\mathbf{a}}^{1/2}} \left(\frac{\tau}{\tau'}\right)^{1/2}.$$
(46)

Таким образом, плазменная частота перенормируется благодаря наличию атомной части диэлектрической проницаемости и фактору локализации. Физический смысл перенормировки состоит в том, что действие внешнего электрического поля на электрон эффективно ослабляется.

Чтобы пояснить смысл перенормировки плазменной частоты, рассмотрим вывод с помощью уравнения дрейфа электрона в электрическом поле

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t} = -\frac{e\,\overline{\delta}}{m}\frac{\tau}{\tau'} - \frac{\mathbf{v}}{\tau}.\tag{47}$$

Легко видеть, что стационарная скорость дрейфа, определяемая этим уравнением, соответствует подвижности (16). Комбинируя (47) с уравнением непрерывности

$$\partial \rho_e / \partial t - e n_e \nabla \mathbf{v} = 0$$

и уравнением Пуассона

$$\nabla \delta = 4\pi \rho_e / \varepsilon_a,$$

где $\rho_e = -e\delta n_e$ — плотность заряда, нолучим

$$\frac{\partial^2 \rho_e}{\partial t^2} + \omega_p'^2 \rho_e + \frac{1}{\tau} \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0.$$
(48)

Уравнение (48) описывает колебания плотности электронного заряда с перенормированной плазменной частотой ω_{p}^{*} и декрементом затухания 1/2 τ . Смысл резонансной частоты ω_{p}^{*} может сохранять, если она значительно больше декремента, т.е. $\omega_{p}^{*} \tau \gg 1$.

Аналогичным образом перенормируется дебаевский радиус экранирования электронами слабого внешнего поля $r_e = \varkappa_e^{-1}$, где

$$\kappa_e = (4\pi e^2 n_e/T)^{1/2}.$$

Экранировка описывается уравнением Пуассона-Больцмана

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi \rho_{\rm e}/c_{\rm a}^{\rm a},$$

где *φ* — электрический потенциал. Плотность заряда выражается больцмановским распределением с эффективным потенциалом, учитывающим локализацию:

$$\rho_{\rm e} \cos \exp\left(\frac{e\varphi}{T} \frac{\tau}{\tau'}\right).$$

В линейном приближении уравнение Пуассона—Больцмана принимает вид

$$\nabla^2 \varphi = \varkappa_e^{\prime 2} \varphi, \tag{49}$$

куда входит перенормированная величина обратного дебаевского радиуса

$$\varkappa_{e}^{\prime} = \frac{\varkappa_{e}}{\varepsilon_{a}^{1/2}} \left(\frac{\tau}{\tau^{\prime}}\right)^{1/2}.$$
(50)

Таким образом, соотношение между плазменной частотой (46) и радиусом электронной экранировки слабого внешнего поля (50) не изменяется по сравнению со свободными электронами. Дебаевский радиус имеет смысл, если он значительно больше среднего межатомного расстояния, т.е. $\varkappa_{l}^{2} \ll 1$.

Наконец, нужно обратить внимание, что фактор локализации в формуле (46) для плазменной частоты сам зависит от нее вследствие понижения порога перколяции, обусловленного виртуальным поглощением плазмонов. Таким образом, эта формула фактически является уравнением относительно ω_n' .

Экспериментально изменение плазменной частоты в области перехода металл—неметалл еще мало исследовано [50].

15. Кластерная плазма

При пониженных плотностях, как уже отмечалось выше, появляется необходимость выделения атомов и перекрывающихся друг с другом возбужденных квазиатомов (электронов и ионов) в отдельные подсистемы, т.е. рассматривать случай частичной ионизации. Новый вопрос, который при этом возникает, связан с некоторым произволом такого разделения, т.е. неопределенностью границы ионизации. Наиболее удобно выбрать эту границу на уровне перколяции. По определению

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{e^2}{I_e}\right)^3 n_1 \approx \frac{1}{3},\tag{51}$$

где I_e — потенциал ионизации квазиатомов, n_i — плотность квазиатомов (ионов). Одновременно I_e равен максимальной энергии связи атомов. По условию сильного взаимодействия $I_e \gg T$. Потенциальная энергия подсистемы квазиатомов

$$U = -n_{\rm i}I_{\rm e} - \alpha_{\rm M}e^2 n_{\rm i}^{4/3}, \tag{52}$$

где первый член соответствует внутренней энергии квазиатомов, а второй — взаимодействию между ними (с перенормированным маделунговским коэффициентом $\alpha_{M} \approx 0,63$).

С учетом определения (51) оба члена в (52) одинаково зависят от плотности. Однако роль этих членов совершенно различна. Последнее утверждение связано с принципом, согласно которому полные термодинамические функции, включающие вклад атомной подсистемы, не содержат явной зависимости от границы ионизации [51]. Физически этот принцип достаточно очевиден,

что особенно подчеркивается условностью границы ионизации. Непосредственное следствие отсутствия явной зависимости от границы ионизации состоит в том, что частную производную по I_e при термодинамических преобразованиях следует приравнять нулю.

С учетом указанного принципа первый (перколяционный) член в (52) дает вклад в понижение потенциала ионизации, но не давления. Таким образом, имеем

$$\Delta I = -I_{\rm e} - (4/3)\alpha_{\rm M} e^2 n_{\rm i}^{1/3},\tag{53}$$

$$\Delta p = -(1/3)\alpha_{\rm M} e^2 n_{\rm i}^{4/3}.$$
(54)

Благодаря такой асимметрии в уравнениях (53) и (54) понижение потенциала ионизации более существенно, чем термодинамические эффекты взаимодействия.

Если атомы металла образуют отрицательные ионы, существует еще одна характерная плотность кроме точки перехода металл—неметалл. Это порог перколяции для надбарьерного распространения внешнего электрона отрицательного иона. Условие перколяции для него имеет вид

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_{\rm a} e^2}{\varepsilon_{\rm i}} \right)^{3/4} n_{\rm a} \approx \frac{1}{3}, \tag{55}$$

где ε_i — энергия сродства атома к электрону. При плотности выше пороговой внешние электроны отрицательных ионов распространяются как почти свободные. При этом энергия сродства играет роль добавочного понижения потенциала ионизации [52].

Следующий, но не по важности эффект, влияющий на степень ионизации, представляет собой конверсия атомных ионов в кластерные. Обозначим долю атомных ионов, остающихся после конверсии,

$$n_1/n_1 = e^{-s},$$
 (56)

где n_1 — плотность атомных ионов, n_i — суммарная плотность положительных ионов. Предположим, что отрицательные ионы отсутствуют. Тогда плотность электронов равна

$$n_e = n_1 e^S. ag{57}$$

Исключая n₁ в уравнении Саха, можно переписать его в виде [53]

$$\frac{n_e^2}{n_a} = \frac{2g_1}{g_a} \frac{1}{\lambda_e^3} \exp\left(-\frac{I+\Delta I}{T} + S\right),$$
(58)

где $\lambda_e = (2\pi \hbar^2 / mT)^{1/2}$. Отсюда следует, что степень ионизации возрастает тем больше, чем больше степень конверсии.

В простейшей модели атомы в кластерных ионах движутся в среднем потенциале, аналогичном действующему на атом в двухатомном ионе. Иначе, кластерные ионы можно рассматривать как флуктуации с действующим на атомы самосогласованным потенциалом. Такие флуктуации описываются распределением Пуассона с перенормированным средним числом атомов. Отношение вероятности того, что в некотором объеме Ω вокруг атомного иона есть *s* атомов, к вероятности пустого объема равно

$$\frac{n_{s+1}}{n_1} = \frac{\langle s \rangle^s}{s!},\tag{59}$$

це в отсутствие взаимодействия $\langle s \rangle = n_a \Omega$. С учетом среднего потенциала кластерного иона $\Phi(R)$ объем Ω здесь надо заменить интегралом $\int \exp(-\Phi/T) d\Omega$, содержащим больцмановский фактор. Кроме того, атом входит в состав кластера с определенным спином, поэтому n_a заменяется на n_a/g_a . Интеграл вычисляется путем разложения потенциала $\Phi(R)$ в окрестности минимума. В спектроскопических обозначениях получаем среднее число связанных атомов

$$\langle s \rangle = \frac{n_{\rm g} \lambda^3}{g_{\rm g}} \frac{T^2}{B\omega_{\rm r}} e^{q_0/T},\tag{60}$$

где $\lambda = (4\pi \hbar/m_a T)^{1/2}$, m_a — масса атома, B — вращательная постоянная, ω_r — квант радиальных колебаний, q_0 — глубина ямы. Доля атомных ионов согласно распределению Пуассона равна $\exp(-\langle s \rangle)$, т.е. параметр *S* в (56), определяющий степень конверсии, равен среднему числу связанных атомов. Данный анализ остается несколько формальным, поскольку это число зависит от плохо определенных $B\omega_r п q_0$ в формуле (60). Но, с другой стороны, параметры можно определить с использованием экспериментальной информации.

В альтернативном способе вычисления степени ионизации кластерной плазмы рассматривается ионизация флуктуационных капель жидкого металла. Этот способ основан на том, что потенциалы ионизации кластеров (измеренные методом фотоионизации сильнорасширенных струй паров в массспектрометре) коррелируют с работой выхода электрона из металла с поправкой на кривизну поверхности (рис. 14). Предполагая равенство статистических сумм заряженных и нейтральных кластеров, имеем

$$\frac{n_{\rm e}n_{\rm s}^{+}}{n_{\rm s}} = \frac{2}{\lambda_{\rm e}^{3}}e^{-I_{\rm s}/T},\tag{61}$$

где *I_s* — потенциал ионизации *s*-атомного кластера. В насыщенном паре согласно теории конденсации концентрация флуктуационных капель представляется экспоненциальной функцией поверхностной энергии

$$\frac{n_s}{n_a} = \exp\left(-\frac{4\pi\sigma_l a_l^2}{T} s^{2/3}\right),\tag{62}$$

где σ_l — поверхностное натяжение, a_l — радиус атомной ячейки в жидкости. Показатель экспоненты в (62) фактически соответствует первому члену асимптотического разложения по обратным степеням радиуса капли. Оценки, основанные на формулах (61) и (62), привлекательны тем, что в них можно использовать экспериментальные потенциалы ионизации кластеров. Нужно подчеркнуть, однако, что произведенное в (61) сокращение статистических



Рис. 14. Корреляция потенциалов ионизации кластеров. $I(R) = I_m + (3/8)e^2/R$ [54]

сумм отнюдь не очевидное приближение, так как электронные термы кластерных ионов могут существенно отличаться от нейтральных.

Конверсия ионов считается ответственной за то, что электропроводность частично ионизованных насыщенных паров цезия и ртути на порядки величины превышает рассчитанную по обычному уравнению **Саха́** [55, 56]. Анализ экспериментальных данных на основе различных вариантов кластерной модели со средним полем дан в [53, 56], а капельной модели — в [57 — 59]. Еще одна модель конденсации вандерваальсовского газа вокруг иона рассмотрена в [60]. Эти работы изложены также в книгах [5, 61].

16. Многократная ионизация

При нагреве конденсированного вещества до очень высоких температур и (или) многократном сжатии образуется, вообще говоря, многократно ионизованная плазма. Эта тема выходит за рамки физики металлов и относится в равной мере к другим веществам, образующим плазму высокой плотности, свойства которой существенно зависят от межчастичного взаимодействия (на английском "strongly coupled plasma"). Экспериментально такая плазма создается в сильных ударных волнах, возбужденных в твердом теле, например, интенсивным лазерным импульсом. В качестве примера возьмем алюминий. В нормальном состоянии у него ионизована валентная 3s²p-оболочка, т.е. за-

ряд ионов равен 3. При нагреве до температуры 100 эВ и постоянной плотности заряд ионов возрастает до 6. Простая оценка среднего заряда ионов производится по формуле Райзера [62]

$$z = \frac{2}{n_f \lambda_e^3} \exp\left(-\frac{I_z}{T}\right),\tag{63}$$

где $\overline{I}_z = (I_z + I_{z+1})/2$ — средний потенциал ионизации ионов с зарядами z - 1 и z (эту формулу легко получить, рассматривая две ступени ионизации

(64)

в предположении симметрии распределения ионов около преобладающего за-ряда 2).

За исключением переменной степени ионизации такая плазма очень похожа на жидкие металлы. В принципе, аналогичными являются и методы ее описания. Например, проводимость описывается формулой Займана и зависит от структурного фактора. Особенностью плазмы, однако, является большой диапазон термодинамических параметров. Поэтому возможности используемого в теории металлов метода параметризуемого псевдопотенциала ограничены, так же как и возможность использования экспериментальных структурных факторов. Взаимодействие электронов и ионов в многократно ионизованной плазме характеризуется величиной параметра

$$\Gamma = z^2 e^2 / aT,$$

где *a* — радиус ионной ячейки. В точке плавления металлов, т.е. при температурах порядка 0,1 эВ, параметр $\Gamma \approx 170$. При температурах в несколько десятков эВ, даже с учетом увеличения заряда ионов, этот параметр уменьшается до величины порядка единицы. Таким образом, при плотности конденсированного металла по относительной величине кулоновского взаимодействия горячая плазма приближается к газовой. Это позволяет описывать ионизацию так же, как в газе [63].

Наибольшую трудность представляет анализ электронного спектра сжатого вещества, в задачу которого входит, в частности, определение степени «холодной» ионизации. Выполненный в полном объеме такой анализ приводит к модели электронной структуры атомных ячеек.



Рис. 15. Ячеечный потенциал [64]

Обычно предполагается, что потенциал статически заэкранирован вне атомной ячейки (рис. 15). Статическая экранировка приводит к сдвигу границы непрерывного спектра, а также к сдвигу дискретных уровней в ячеечном потенциале. В принципе, потенциал внутри ячейки определяется методом самосогласованного поля Хартри-Фока с условием $V(r) = -e^2/r$ около границы ячейки. Практически используются более простой для вычислений локальный метод учета обмена Хартри-Слэтера или статистический метод Томаса-Ферми [64]. Построение самосогласованного потенциала, зависящего от плотности и температуры (а во-

обще говоря, и от состояния электрона), по существу представляет собой самостоятельную тему [65, 66].

Когда ячеечный потенциал известен, в нем можно найти дискретные уровни и плотность состояний непрерывного спектра. Распределение электронов в атомной ячейке по этим уровням определяется функцией Ферми—Дирака. Зная величину химического потенциала, зависящего от числа электронов в ячейке, можно найти число электронов в дискретной и непрерывной части спектра, т.е. средний заряд ионов. Часть электронов может находиться в резонансных состояниях, возникающих при переходе в непрерывный спектр ри d-уровней с отличным от нуля орбитальным моментом. Резонансные электроны остаются частично локализованными, поэтому число электронов проводимости иногда находится по плотности состояний свободного движения, которая уже не содержит резонансных пиков.

Совокупность ячеечных ям эквивалентна muffin-tin потенциалу, в котором свободные электроны рассеиваются на центральном потенциале атомных ячеек. Проводимость такой системы вычисляется по формуле Займана, записанной через дифференциальное сечение рассеяния на ячеечном потенциале (метод *t*-матрицы).

Рассмотренный метод атомных ячеек применяется для расчета электронных свойств сильноионизованного вещества в широкой области фазовой диаграммы [64]. Необходимо, однако, подчеркнуть, что этот метод практически не работает в области перехода металл—неметалл и частичной ионизации, где свойства вещества определяются валентными электронами. В этом случае нужно обратиться к модели квазиатомов. Заметим, что обе эти модели представляют характерную для сильновзаимодействующей плазмы структуру, складывающуюся из нейтральных атомных элементов.

Одним из основных, а исторически—первым примененем метода атомных ячеек является построение уравнения состояния горячего сжатого вещества. Проблема уравнения состояния специально рассматривалась в обзоре [67], к которому мы и отсылаем читателя.

17. Заключение

В настоящем обзоре мы попытались рассмотреть с единых позиций достаточно широкий круг вопросов о поведении металлов при температурах порядка критической и выше. Явления в окрестности критической точки металлов так или иначе связаны с размытым переходом металл-неметалл. За отдельными исключениями, например таким, как поведение термоэдс вблизи критической точки ртути, экспериментальный материал объясняется, по крайней мере качественно, на основе сформулированной здесь физической модели плазмы с сильным электрон-ионным взаимодействием. Следует отметить ее практический характер, позволяющий в большинстве случаев непосредственно произвести необходимые оценки.

Вопросам обоснования уделялось меньше внимания. Следует признать, что регулярных методов расчета свойств сильновзаимодействующей квантовой плазмы пока не существует. За исключением случая многократной ионизации, остается неясной и перспектива численного моделирования. Это показывает, что физику газообразных металлов отнюдь нельзя еще считать завершенной. Однако достигнутый уровень понимания свойств газообразных металлов достаточен для адекватного анализа физических процессов с их участием. Это позволяет надеяться, что изложенные представления физики газообразных металлов будут полезными для различных приложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Зельдович Я.Б., Ландау Л.Д.//ЖЭТФ. 1944. Т. 14. С. 32.
- 2. Ликальтер А.А.// ТВТ. 1985. Т. 23. С. 465.
- 3. Алексеев В.А., Андреев А.А., Садовский М.В.//УФН. 1980. Т. 132. С. 47.
- 4. Alekseev V.A., Iakubov I.T.// Phys. Rept. 1983. V. 96. P. 1201.
- 5. Фортов В.Е., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984.
- 6. Lee P.A., Ramakrishnan T.V.// Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 287.
- Electron-electron Interactions in Disordered Systems/Eds. A.L. Efros, M. Pollak. Amsterdam: North-Holland, 1985.

- 8. Воробьев В.С., Ликальтер А.А.// Химия плазмы/Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1988. — Вып. 15. С. 163.
- 9. Edwards P.P., Sienko M.J.// Phys. Rev. 1978. V. B17. P. 2575.
- 10. *Mott'* N.F.// P h i 1. Mag. 1961. V. 6. P. 287.
- [11] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
- 12. Ziman J.M. Models of Disorder. Cambridge: Cambr. University Press, 1979.
- 13. Schonherr G., Schmutzter R.W., Hensel F.// Phil. Mag. 1979. V. 40B. P. 411. 14. Ликальтер А.А.//ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 157.
- 15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1989.
- 16. Unzold A. Physik die Sternatmospharen. 1955 (перевод: М.: ИЛ, 1949).
- 17. Rice T.M., Hensel J.C., Fillips T.O., Thomas G.A. Electron-hole liquid in semiconductors//Sol. State Phys. 1977. V. 32, No. 4 (перевод: М.: Мир, 1980).
- 18. Noll F., Pilgrim W.C., Winter R.// Z phys. Chem. N.F. 19. Норман Г.Э., Старостин А.Н.// ТВТ. 1970. Т. 8. С. 413. Z phys. Chem. N.F. 1988. Bd 156. S. 303.
- 20. Ebeling W., Kraeft W.D., Kremp D. Theory of Bound States and looization Equilibrium in Plasmas and Solids. — Berlin: Akademie-Verlag, 1976 (перевод: М : Мир, 1979).
- [21] Ликальтер А.А.// ДАН СССР. 1981. Т. 259. С. 96.
- 22. Jungst S., Knuth B., Hensel F.// Phys. Rev. Lett 1985. V. 55. P. 2160.
- 23. Likalter A.A.// J. Phys.: Cond. Matin- (in pTam).
- 24. Ликальтер А.А.// ТВТ. 1987. Т. 25. С. 424.
- 25. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-cristalline Materials. Oxford: Oxf. University Press, 1978 (перевод: М.: Мир, 1974).
- 26. Mott N.F.// Metal-insulator Transitions. London: Taylor and Frensis, 1974 (перевод: M.: Hayka, 1979).
- 27. Ioffe A.F., Regel A.R.//Prog. Semicond. 1960. V. 4. P. 237.
- 28. Ликальтер А.А.// ТВТ. 1984. Т. 22. С. 258. 29. Ликальтер А.А.// ТВТ. 1987. Т. 25. С. 11
- 30. Franz G., Freyland W., Hensel F.// J. Phys. 1980. V. 41. P. C8-70. [31] Even U., Jortner J.// Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. P. 31.
- 32. Alekseev V.A., Ovcharenko V.G., Ryzhkov Yu.// J. Phys. 1980. V. 41. P. C8-70.
- 33. Gotzlaff W., Schonherr G., Hensel F.//Zs. Phys. Chem. N.F. 1988. Bd. 156. S. 219.
- 34. Likalter A.A.// XX Intern. Conference on Phenomena in Ionized Gases. Contr. Papers. Pisa, Italy: Inst. of Atomic and Molecular Phys., 1991. - V. 4. P. 883.
- 35. Ikezi H., Schwarzenegger K., Simons A.L. et al.//Phys. Rev. 1978. V. 518. P. 2494.
- 36. Ликальтер А.А.// ТВТ. 1984. Т. 22. С. 799.
- Uchtmann H., Hensel F.// Phys. Lett. 1975. V. 53A. P. 239.
 Uchtmann H., Brasious U., Yao M., Hensel F.//Zs. phys. Chem. N.F. 1988. Bd. 156. S. 151.
- 39. *Bhatt R.N., Rice T.M.//* Phys. Rev. 1979. V. B20. P. 466. 40. *Ликальтер А.А.//* ТВТ. 1988. T. 26. C. 707. [41] *Hensel F.* Liquid meteis. Bristol, 1976. P. 372.

- 42. Uchtmann H., Hensel F., Overhof H.// Phil. Mag. 1980. V. B42. P. 583. 43. Likalter A.A.// J. Phys. Cond. Matter. 1991. V. 3. P. 2795.
- 44. Ликальтер А.А..// ТВТ. 1985. Т. 23. С. 1011.
- 45. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1; М.: Наука, 1976.
- 46. Ликальтер А.А.//ТВТ. 1990. Т. 28. С. 480.
- 47. The Feinman Lectures on Physics/R.P. Feinman, R.B. Leighton, M. Sands. V. 2. Addison-Wesley, 1964 (перевод: М.: Мир, 1966. — Вып. 5. С. 227). 48. *Hefner W., Hensel F.//*Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1026.
- 49. Turkevich L.A., Cohen M.H.//Ibidem. 1984. V. 53. P, 2323. 50. Hensel F.// J Non-Cryst. Sol. 1990. P. 441.

- 50. Непяет F.// СТИОН-СТУМ. 50. 1770. Т. ттт. [51] Ликальтер А.А.// ТВТ. 1987. Т. 25. С. 1. 52. Ликальтер А.А.// ТВТ. 1986. Т. 24. С. 625. 53. Ликальтер АА.// ТВТ. 1978. Т. 16. С. 1219; 1981. Т. 19. С. 746; 1983. Т. 21. С. 249. 54. Kappes M.M., Scha M., Radi P., Schumacher E.J.// J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 1863. 55. Renkert H., Hensel F., Frank E.U.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1971. Bd. 75. S. 507.
- 56. Hernandez J.P., Schönherr G., Gotzlaff W., Hensel F.// J. Phys. C.: Solid State 1984. V. 17. P. 4421.
- 57. Якубов И.Т.// ДАН СССР. 1979. Т. 247. С. 841. 58. Погосов В.В., Храпак А.Г.// ТВТ. 1988. Т. 26. С. 1209. 59. Жуховицкий Д.И.// ТВТ. 1989. Т. 27. С. 15.
- 60. Лагарьков А.Н., Сарычев А.К.//ТВТ. 1979. Т. 17. С. 466.

- 62. Зельдович Я,Б., Рейзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966.
- 63. Грязнов В.К., Фортов В.Е.// ТВТ. 1987. Т. 25. С. 1208. 64. Rinker G.A.//Phys. Rev. 1985. V. B31. P. 4207, 4220; 1988. V. A37. P. 1284.
- 65. Киржниц Д.А, Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В.//УФН. 1975. Т. 117. С. 3. 66. Ross M.// Rep. Prog. Phys. 1985. V. 48. P. 1.
- 67. Бушман А.В., Фортов В.Е.// УФН. 1983. Т. 140. С. 177.

Статья поступила 23.03.92 г.