

ПЕРЕХОД ОТ ГАЗОКИНЕТИЧЕСКОЙ К МИНИМАЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

А. Л. Хомкин*, А. С. Шумихин**

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

Поступила в редакцию 14 декабря 2016 г.

Предлагается необычная химическая модель плазмы плотных паров металлов, содержащая атомы, погруженные в электронное желе, а также свободные (термически ионизованные) электроны и ионы. Главная особенность модели — наличие электронного желе, которое существует при любой плотности атомарной компоненты. При сжатии число электронов желе растет. Процесс его возникновения может быть назван «холодной» ионизацией или ионизацией давлением. Рассчитан состав газоплазменной смеси, включая концентрацию атомов и электронов желе, а также концентрации свободных, термически ионизованных электронов и ионов. Проводимость плотных паров определяется суммой проводимостей термических электронов, рассчитываемой по формуле Фроста, и электронов желе, рассчитываемой по формуле для минимальной металлической проводимости Регеля–Иоффе. При сжатии паров концентрация термических электронов уменьшается, а электронов желе — растет. Соответственно меняется проводимость, непрерывно переходя через минимум от проводимости термических электронов к проводимости электронов желе. Расчеты проводимости сверхкритических паров металлов неплохо согласуются с результатами экспериментов.

DOI: 10.7868/S0044451017060189

1. ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритическим флюидом (СКФ) принято называть состояние вещества при плотности, давлении и температуре выше критических [1]. В иностранной литературе закрепился термин *warm dense matter* (WDM). Применительно к плотным парам металлов используют термин *expanded metals*. Слово «теплая» в аббревиатуре WDM подчеркивает, что температура хоть и выше критической, но ненамного. При достаточно высокой температуре начинаются процессы многократной ионизации и физика процессов в веществе принципиально меняется. Мы ограничим рассмотрение свойствами паров металлов в сверхкритическом состоянии при температурах несколько выше критических, лежащих в диапазоне $T \approx 10000 \text{ K} - 30000 \text{ K}$, когда еще не началась заметная двукратная термическая ионизация и пары состоят преимущественно из атомов, ионов и электронов. Главной отличительной особенностью

СКФ является высокая, близкая к жидкостной и даже твердотельной плотность паров металлов. Отсюда и слово в названии — флюид, термин, которым принято называть газовое состояние, но с плотностью жидкости. Достичь таких условий можно, двигаясь вдоль сверхкритической изотермы из состояния с малой плотностью к состоянию с высокой плотностью. При этом экспериментально зафиксирован удивительный факт. При сжатии газа достигаются состояния с металлическим уровнем проводимости, минуя область фазового перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл), и эти состояния являются газовыми (флюидными). Возможно использовать для таких состояний термин «газообразный металл», введенный Ликальтером [2]. В экспериментальных работах [3–6] по импульсному взрыву проволочек, помещенных в стеклянные капилляры, были получены высокие значения проводимости паров металлов (Al, Cu, Ni, Fe) вдоль сверхкритических изотерм. Измерения охватывали широкий диапазон плотностей: от газовых до плотностей металла при нормальных условиях. Заметим, что состояния СКФ с высокими значениями проводимости были

* E-mail: alhomkin@mail.ru

** E-mail: shum_ac@mail.ru

получены и при ударно-волновом сжатии инертных (He, Ar, Kr, Xe) [7, 8] и молекулярных (H_2 , D_2 , N_2 , O_2) [9] газов. В случае молекулярных газов физика явления несколько иная, поскольку до металлизации атомарных паров должны пройти процессы диссоциации молекул [10]. В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением эффекта металлизации в СКФ паров металлов, а к СКФ инертных и молекулярных газов вернемся позднее.

С точки зрения теории область СКФ (WDM) является трудной из-за высокой плотности вещества. Для примера рассмотрим процесс изотермического сжатия идеальной смеси атомов, электронов и ионов. При малых плотностях в рассматриваемом диапазоне температур газ полностью ионизован. По мере роста плотности, в соответствии с формулой Саха, растет количество атомов и степень ионизации убывает. В идеальном газе при дальнейшем сжатии она уменьшается до нуля и газ становится полностью атомарным. Проводимость при таком процессе также уменьшается, начиная с проводимости разреженного, полностью ионизованного газа, определяемой формулой Спитцера, до проводимости слабоионизованной плазмы, определяемой формулой Лоренца, которая также уменьшается с ростом плотности. Эксперименты [3–5] действительно демонстрируют убывание проводимости с ростом плотности при умеренных плотностях. Однако при дальнейшем увеличении плотности уменьшение проводимости прекращается и наблюдается ее резкий, проходящий через минимум, экспоненциальный рост до почти металлических значений. Похожим образом ведет себя и проводимость инертных газов при сжатии [8]. Задача теории — объяснить обнаруженный экспериментально резкий рост проводимости при сжатии атомарного газа. Можно говорить об эффекте металлизации плотного газа (флюида), поскольку проводимость достигает значений, близких к металлическим.

При расчете проводимости вещества в любом агрегатном состоянии решаются две задачи. На основе того или иного уравнения состояния определяется связь компонентного состава (в первую очередь концентрации электронов) с внешними параметрами (плотностью, давлением и температурой) вещества. Второй задачей является расчет времени релаксации импульса или собственно проводимости. Эти задачи формально не связаны и достаточно часто решаются независимо друг от друга. Для умеренно плотной газоплазменной смеси и для металлов в твердом и жидком состояниях эти проблемы практически решены (см., например, [11, 12]).

В большинстве работ, претендующих на теоретическое объяснение рассматриваемого эффекта металлизации плотных атомарных паров металла [13–16], доминирует практически одна идея. Резкий рост проводимости паров металлов при сжатии связывается с аномальным влиянием кулоновской неидеальности на потенциалы ионизации атомов и ионов, которая приводит к резкому росту степени ионизации, вплоть до двух–трехкратной ионизации атомов. Термин «аномальный» использован нами потому, что параметр кулоновской неидеальности Γ , определяемый отношением дебаевской энергии к температуре, (точное определение будет дано ниже) достигает значений порядка нескольких десятков. Использование рассчитанных теоретически для разреженной плазмы поправок в таких условиях ведет к абсурду [11]. Предлагаются разного рода экстраполяционные соотношения, в частности аппроксимация Паде [17], известных в литературе результатов [18]: дебаевской поправки для разреженной плазмы, поправок Гелл–Мана–Бракнера для плотного вырожденного электронного газа и маделунговской энергии для классической ионной решетки. Подход, основанный фактически на алгебраическом сложении таких разных по природе поправок, многовариантен и, конечно, уязвим для критики, особенно в случае паров металлов, где вплоть до твердого состояния весьма сильны эффекты экранировки ионного остова и ячейка Вигнера–Зейтца остается электронейтральной. Вызывает удивление и получаемая в результате расчета трехкратная, а иногда и четырехкратная ионизация атомов при температурах даже ниже 10000 К. Поправка на кулоновскую неидеальность перестает быть поправкой, поскольку иногда почти в сто раз превосходит вклад нулевого приближения — идеального газа свободных зарядов, а снижение потенциала ионизации, вызванное ею, превосходит сумму потенциалов ионизации атома и его ионов и составляет десятки электрон-вольт. Что касается расчета времени релаксации импульса, которое определяет собственно проводимость вещества, то анализ используемых подходов показывает слабую чувствительность конечного результата к выбору приближений, среди которых можно отметить метод моментов Зубарева [13], формулу Займана [14] и, наконец, простейшую аддитивную формулу сопротивлений атомарной и заряженной компонент [15].

Следует отметить рост числа работ с использованием *ab initio* методов, особенно реализованных в пакете программ VASP. В этом пакете используется комбинация метода молекулярной динамики

и метода функционала плотности для нахождения равновесной концентрации всех электронов. Проводимость рассчитывается с использованием формулы Кубо – Гринвуда. Волновые функции всех электронов ищутся в виде разложения по плоским волнам. Большинство работ посвящено расчету термодинамических и переносных свойств металлов при нормальных плотностях и ббльших [19–22]. Сверхсжатый водород при низких температурах рассмотрен в работе [23]. Проводимость флюида металлов рассмотрена в работах [24, 25]. К сожалению, *ab initio* результаты повторить затруднительно, что усложняет, например, анализ роли электронов той или другой энергии в процессах переноса.

В настоящей работе предлагается новая, достаточно простая, физическая модель металлизации атомарных паров металлов при сжатии. Она основана на введении в рассмотрение новой электронной компоненты — электронного желе. Причина появления электронного желе в плотном газе достаточно простая. Изолированный атом занимает все пространство, а атом в окружении себе подобных — лишь ограниченный объем, определяемый размером ячейки Вигнера – Зейтца. По этой причине при любой плотности хвосты волновых функций связанных электронов будут частично лежать вне ячейки Вигнера – Зейтца и, следовательно, принадлежать всем ячейкам системы. Волновая функция связанного электрона отлична от нуля на границе ячейки Вигнера – Зейтца при любых граничных условиях, кроме одного — наличия твердой стенки на границе. Возникает электронное желе — компонента, электроны которой могут перемещаться от ячейки к ячейке. При упорядочении ионных остовов электроны желе превращаются в блоховские электроны проводимости. Последовательное рассмотрение этого превращения — сложная задача теории многих тел. Тем не менее получение достаточно надежных оценок, по крайней мере, концентрации электронов желе и их вклада в проводимость возможно, что и было сделано нами в работе [26] для оценки проводимости паров металлов в критической точке.

В настоящей работе предлагается необычная трехкомпонентная химическая модель плазмы плотных паров металлов, содержащая атомы, связанные электронным желе, а также свободные (термически ионизованные) электроны и ионы. Атомарная компонента описывается точно так же, как и в наших работах по критическим точкам паров металлов (см., например, [26]). Эффект исключенного объема, связанного с наличием ионных остовов, описывается в приближении Карнахана – Старлин-

га для системы твердых шаров, а притяжение описывается когезионными, квантовыми, коллективными силами сцепления. В образовании когезионных, коллективных сил сцепления как раз и участвуют электроны желе. Во многом описание атомарной компоненты напоминает модель погруженного атома ЕАМ (embedded atom method) [27], широко используемую в теории жидких и твердых металлов. Заряженная компонента рассматривается как состоящая из свободных, слабонеидеальных, термически ионизованных электронов и ионов. Взаимодействие между свободными зарядами описывается в приближении ближайшего соседа (ПБС), т. е. мы ограничиваемся учетом взаимодействия электрона только с ближайшим к нему ионом [28], что в низкотемпературной плазме оправдано практически при любой плотности благодаря больцмановскому доминированию притяжения. В работах [29, 30] была продемонстрирована широкая область применимости ПБС в сравнении с приближением Дебая – Хюккеля. Главной особенностью модели является наличие электронного желе, непосредственно связанного с атомарной компонентой. Концентрация электронов желе определяется только концентрацией атомов так же, как в критической точке паров металлов и ее окрестности [26]. Она не входит отдельной компонентой в уравнения баланса числа частиц, так как относится к части электронов, связанных в атомы. Атомная ячейка Вигнера – Зейтца электронной нейтральна. Рассчитан состав газоплазменной смеси, включая концентрацию атомов и электронов желе, а также концентрации свободных, термически ионизованных электронов и ионов. Взаимное влияние электронов желе и термических электронов и ионов в первом приближении не рассматривается, тем более, что область их совместного существования невелика. Проводимость плотных паров определяется суммой проводимости термических электронов, рассчитываемой по формуле Фроста, и проводимости электронов желе, рассчитываемой по формуле Регеля – Иоффе. При сжатии паров проводимость меняется непрерывно и через минимум переходит от проводимости термических электронов к проводимости электронов желе. Многократная термическая ионизация отсутствует. Вместо нее происходит «холодная» ионизация давлением, приводящая к появлению электронов желе. В образовании желе участвуют связанные валентные электроны, энергия которых отрицательна. Проводимость термических электронов при этом незначительна. Снижение потенциала ионизации атомов остается меньше самого потенциала, а поправки на неидеальность

свободных термически ионизованных зарядов невелики. Аномалии кулоновской неидеальности отсутствуют.

2. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Рассмотрим систему, состоящую из N_a атомов, N_e электронов и N_i ионов, находящихся в объеме V , при температуре T . Введем важные для дальнейшего радиусы Вигнера–Зейтца для атомарной $R_a = (3V/4\pi N_a)^{1/3}$ и заряженной $R_i = (3V/4\pi N_i)^{1/3}$ компонент. Для нормальной плотности металла $n_0 = N_0/V$ радиус ячейки Вигнера–Зейтца обозначим через R_0 .

Свободную энергию системы запишем в виде суммы свободных энергий атомарной и заряженной компонент в аддитивном приближении:

$$F = F_a + F_{ch}, \quad (1)$$

где

$$F_a = -N_a kT \ln \frac{eV g_a \Sigma_a}{N_a \lambda_a^3} + N_a kT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y_a), \quad (2)$$

$$F_{ch} = -N_e kT \ln \frac{eV g_e}{N_e \lambda_e^3} - N_i kT \ln \frac{eV g_i}{N_i \lambda_i^3} - (N_e + N_i) \Delta f_{ei}. \quad (3)$$

Перекрестные слагаемые, связанные с взаимодействием атом–заряд в первом приближении мы не учитываем, поскольку область, где одновременно высока концентрация атомов и зарядов в рассматриваемых нами условиях, невелика.

Первое слагаемое (2) в свободной энергии (1) точно такое же, как и во всех наших предыдущих работах, посвященных околокритической области паров металлов [26, 31, 32]. Здесь λ_a, g_a, Σ_a — соответственно тепловая длина волны де Бройля, статистический вес и внутренняя статистическая сумма атома; $n_{a,e,i} = N_{a,e,i}/V$ — плотности соответствующих компонент; η — параметр упаковки; $E_{coh}(y) = E_{UBER}(\Delta E, a^*)$ — когезионная энергия сцепления (когезия) [33, 34], где

$$E_{UBER}(\Delta E, a^*) = \Delta E E^*(a^*), \quad (4)$$

$$E^*(a^*) = -(1 + a^*) \exp(-a^*), \quad (5)$$

$$a^* = (R_a - R_0)/l \quad (6)$$

(UBER — universal bind energy relation).

В (4), (5) $E^*(a^*)$ — универсальная безразмерная скейлинговая функция, ΔE — энергия испарения металла при нормальных условиях. Безразмерный параметр разряжения a^* выражается через радиусы ячейки Вигнера–Зейтца для нормальной R_0 и текущей R_a плотностей паров металла. В (6) l — длина масштабирования, связанная с изотермическим модулем упругости B соотношением $l = \sqrt{\Delta E/12\pi B R_0}$. В боровских радиусах a_0 все скейлинговые множители становятся безразмерными: $l_0 = l/a_0, y_0 = R_0/a_0, y_a = R_a/a_0$. В результате энергия связи зависит от текущей плотности (y_a) и трех параметров ($\Delta E, y_0, l_0$). Необходимые для расчета параметры $\Delta E, y_0, l_0$ для многих металлов приведены в работе [33]. В (2) $E_{coh}(y_a) = E_{UBER}(\Delta E, y_0, l_0, y_a)$.

При $a^* = -1$ когезия (5) обращается в нуль. Это происходит при определенной величине радиуса $R_{HS} = R_0 - l$ ($y_{HS} = y_0 - l_0$). Этот радиус определяет размер твердой сердцевины атома и через него выражается параметр упаковки $\eta = (4/3)\pi n_a R_{HS}^3$.

Зная плотность атомов, мы можем определить плотность электронного желе $n_j = N_j/V$ через степень «холодной» ионизации α_j , которая совпадает с зарядом ионного остова в жидком металле:

$$n_j = \alpha_j n_a. \quad (7)$$

Используемые для расчета α_j методики описаны нами в работе [26]. В следующих разделах для удобства изложения будет приведен их краткий обзор.

Второе слагаемое в выражении для свободной энергии (1) описывает ионизованную компоненту газоплазменной смеси. В (3) λ_e, λ_i — тепловые длины волн соответственно электрона и иона; g_e, g_i — статистические веса электрона и иона. Не вдаваясь в дискуссию о поправке на кулоновское взаимодействие между электроном и ионом, возьмем Δf_{ei} в ПБС: $\Delta f_{ei} = ce^2/R_i kT$. Константу выберем таким образом, чтобы в снижение потенциала ионизации атома вошла энергия взаимодействия электрона с ближайшим ионом. ПБС подробно исследовано нами в работе [29], где были продемонстрированы его преимущества по сравнению с традиционным дебаевским приближением.

Равновесный состав газоплазменной смеси определяется из решения уравнений баланса, главным из которых является связь химических потенциалов атомов μ_a , электронов μ_e и ионов μ_i в реакции ионизации:

$$\mu_a = \mu_e + \mu_i. \quad (8)$$

Безразмерные ($\beta = 1/kT$) химические потенциалы определяются из свободной энергии $\beta\mu_{a,e,i} = \partial\beta F/\partial N_{a,e,i}$ и равны соответственно

$$\beta\mu_a = -\ln \frac{Vg_a\Sigma_a}{N_a\lambda_a^3} + HS(\eta) - \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y_a}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a}\right), \quad (9)$$

$$\beta\mu_{e,i} = -\ln \frac{Vg_{e,i}}{N_{e,i}\lambda_{e,i}^3} - \frac{2Ry}{y_i}, \quad (10)$$

$$HS(\eta) = \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1-\eta)^3}. \quad (11)$$

Вводя степень термической ионизации $\alpha = n_{e,i}/n$, из формулы (8) получим уравнение ионизационного равновесия, которое является формулой Саха:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = n\lambda_e^3 \frac{g_a}{2g_i} \exp\left(\beta I - \frac{2\beta Ry}{y_i} - \frac{\beta E_{coh}}{2} \times \left(1 - \frac{y_a}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a} - HS(\eta)\right)\right). \quad (12)$$

Здесь I — потенциал ионизации изолированного атома, Ry — потенциал ионизации атома водорода, $y_i = R_i/a_0$. Уравнение Саха необходимо дополнить двумя уравнениями баланса:

$$n_e = n_i, \quad (13)$$

$$n = n_i + n_a. \quad (14)$$

Уравнения (12) и (13), (14) полностью определяют состав газоплазменной смеси, а уравнение (7) позволяет найти плотность новой компоненты — электронного желе. Решением этих уравнений будут зависимости $n_{a,e,i}(n)$, а при учете (7) — и $n_j(n)$.

Роль отдельных слагаемых в снижении потенциала ионизации анализируется в конце разд. 4.

3. ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННОГО ЖЕЛЕ. СТЕПЕНЬ «ХОЛОДНОЙ» ИОНИЗАЦИИ

Зная волновую функцию i -го электрона $\Psi_i(\mathbf{r})$ изолированного атома, которая вычислена в приближении Хартри–Фока и представлена в [35] в виде разложения по слэтеровским орбиталам, можно рассчитать долю электронной плотности, участвующей в образовании электронного желе в ячеечном приближении. В методе погруженного атома эта доля α_{HF}^i определяется интегрированием $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ вне ячейки Вигнера–Зейтца и вкладом постоянного фона внутри ячейки $\Psi^2(y)$:

$$\alpha_{HF}^i = \int_{y_a}^{\infty} |\Psi(\mathbf{r})|^2 r^2 dr + \frac{y_a^3}{3} \Psi^2(y_a), \quad (15)$$

где y_a — радиус ячейки Вигнера–Зейтца для текущей плотности в атомных единицах. Формально можно вычислить величины α_{HF}^i для всех электронов атома металла. Их сумма и даст оценку искомого степени «холодной ионизации». Мы в своих расчетах использовали данные [35], но только для валентных электронов, поскольку вклад электронов ионного остова в наших условиях мал и не влияет на итоговую величину $\alpha_{HF} = \sum_i \alpha_{HF}^i$. Более того, надо иметь в виду, что в окрестности критической точки, например, в образовании электронного желе даже валентные электроны участвуют лишь частично. При приближении к нормальной плотности металла в образование электронного желе вовлекаются все валентные электроны и α_{HF} стремится к полной валентности.

Концентрация электронов желе в этом варианте расчета определяется соотношением

$$n_j = \alpha_{HF} n_a, \quad (16)$$

и мы будем называть этот вариант «хартри-фоковским».

Плотность электронного желе можно определить, воспользовавшись результатами расчетов методом погруженного атома ЕАМ. В работе [33] приводится формула, основанная на анализе прямых численных расчетов методом функционала плотности, которая связывает отношение плотности электронного желе к нормальной плотности электронов в металле n_e/n_m с параметром, описывающим степень его разрежения a^* (6):

$$\frac{n_e}{n_m} = (e^{-a^*})^{1/\gamma} = \alpha_{Sc}. \quad (17)$$

Показатель степени $\gamma = \lambda_{TF}/l$, где величина l та же, что и в (6), а λ_{TF} — длина экранирования Томаса–Ферми [34]:

$$\lambda_{TF} = \frac{1}{3} \left(\frac{243\pi}{64}\right)^{1/6} n_m^{-1/6}. \quad (18)$$

Концентрация электронов в металле при нормальной плотности, n_m , является табличной величиной [36]. Как правило, она может быть связана с эффективной валентностью z_0 и плотностью ядер металла при нормальных условиях, n_0 , соотношением $n_m = z_0 n_0$.

В работе [26] мы назвали этот способ расчета электронной плотности при разрежении металла по соотношению (17) «скейлинговым».

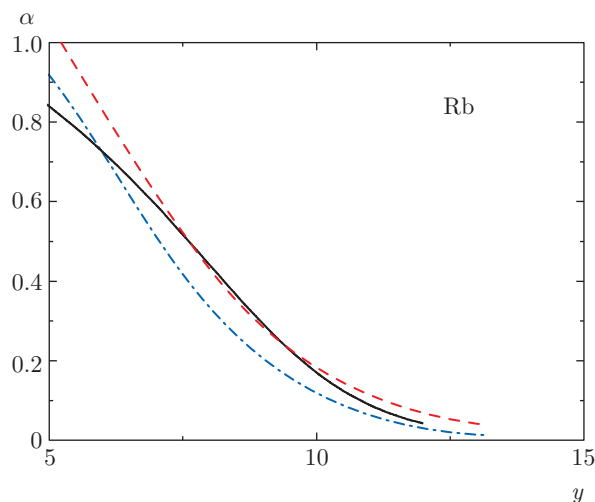


Рис. 1. Зависимости степени «холодной» ионизации от безразмерного радиуса ячейки Вигнера–Зейтца для рубидия: штрихпунктирная кривая — расчет по Хартри–Фоку (16), штриховая кривая — расчет по скейлинговой формуле (17), сплошная кривая — расчет по Бардину [26]

В работе [26] рассмотрен еще один способ расчета плотности электронного желе, использующий теорию когезии Бардина и применимый для атомов с одним валентным электроном, но в настоящей работе он не рассматривается.

На рис. 1, заимствованном из работы [26], представлены результаты расчетов степени «холодной» ионизации, выполненные различными способами. Хотелось бы подчеркнуть близость результатов расчета, выполненных на основе совершенно различных физических моделей. Различие между расчетами дает представление о точности предлагаемого подхода. При низкой плотности (большие y) степень «холодной» ионизации мала. Мала и концентрация электронов желе. В образовании желе участвуют хвосты волновых функций формально всех связанных электронов, но реально только валентных. В критической точке большинства металлов $\alpha \approx 0.3-0.5$ [26]. С ростом плотности (малые y) α растет и стремится при достижении нормальной плотности металла к эффективной валентности или заряду ионного остова. Результаты экспериментов, рассматриваемых в настоящей работе, лежат вблизи этой области, не достигая ее.

4. РАСЧЕТ ПРОВОДИМОСТИ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термически ионизованные электроны и электроны желе лежат в различных энергетических интер-

валах. Первые — в области положительных энергий, иногда говорят о непрерывном спектре. Электроны желе имеют отрицательную энергию, но при этом могут перемещаться по всему пространству. Они разделены энергией, близкой к потенциалу ионизации атома. Естественно предположить, что их вклад в суммарную проводимость σ газоплазменной смеси будет аддитивен:

$$\sigma = \sigma_t + \sigma_j. \tag{19}$$

Здесь σ_t — проводимость термических электронов, σ_j — проводимость электронов желе. Для расчета σ_t воспользуемся хорошо зарекомендовавшей себя формулой Фроста, совпадающей с точными решениями для слабо и полностью ионизованной плазмы:

$$\sigma_t = \frac{4\alpha n e^2 \beta^{5/2}}{3\sqrt{2\pi} m_e} \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} \times \int_0^\infty \frac{\exp(-\beta\varepsilon)\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon} [(1-\alpha)nQ_{ea}(\varepsilon) + \alpha n \gamma_e^{-1} Q_{ei}(\varepsilon, \Gamma)]}. \tag{20}$$

Здесь ε — энергия термического электрона, $Q_{ea}(\varepsilon)$ — транспортное сечение рассеяния электрона на атоме, $\gamma_e = 0.582$ — спитцеровский множитель, $Q_{ei}(\varepsilon, \Gamma)$ — резерфордское транспортное сечение рассеяния электрона на ионе, где

$$\Gamma = \beta e^2 \sqrt{4\pi\beta e^2 (n_e + n_i)}$$

— кулоновский параметр неидеальности, равный отношению дебаевской энергии к температуре.

Для сечений рассеяния электрона на атоме и на ионе возьмем соотношения, использованные нами ранее в ионно-молекулярной химической модели плазмы паров металлов [11]:

$$Q_{ea}(\varepsilon) = \frac{\pi^2 \sqrt{3}}{2} \sqrt{P_a} a_0^2 \sqrt{\frac{Ry}{\varepsilon}}, \tag{21}$$

$$Q_{ei}(\varepsilon, \Gamma) = 4\pi a_0^2 \left(\frac{Ry}{\varepsilon}\right)^2 \ln\left(1 + \frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}\right). \tag{22}$$

В (21) P_a — поляризуемость атома в атомных единицах [37]. Для алюминия, например, она равна 59.

Электроны желе также участвуют в проводимости, поскольку имеют возможность перемещаться от ячейки к ячейке. Естественно предположить, что в условиях потери дальнего порядка, как и в [26], длина пробега электронов желе l_p будет порядка межатомного расстояния: $l_p = 2R_a$. Использование

формулы Регеля – Иоффе для оценки проводимости электронов желе представляется вполне разумным:

$$\sigma_j = n_j \frac{e^2}{m_e} \tau. \tag{23}$$

Здесь n_j — концентрация электронов желе, τ — время их свободного пробега, которое равно времени пролета межъядерного расстояния l_p ($2y_a$ в атомных единицах) с фермиевской скоростью $v_F = p_F/m_e$:

$$\frac{\tau}{m_e} = \frac{2R_a}{p_F}, \tag{24}$$

где $p_F = (3\pi^2 n_j)^{1/3} \hbar$ — импульс Ферми. В итоге получаем следующее расчетное выражение для проводимости электронов желе:

$$\sigma_j = n_j^{2/3} \frac{e^2}{9 \cdot 10^{11}} \frac{2y_a}{(3\pi^2)^{1/3} \hbar}. \tag{25}$$

Проводимость электронов желе определяется их концентрацией n_j , связанной с плотностью атомов соотношениями (16), (17), и прямой зависимостью от плотности атомов через y_a — размер ячейки в атомных единицах. Зависимость от температуры отсутствует. Размерность всех величин в (20), (25) — ед. СГСЭ, а проводимость получается в единицах $1/(\text{Ом}\cdot\text{см})$.

В рамках предложенной модели нами была рассчитана проводимость паров металлов на изотермах в диапазоне $T = 8000 \text{ К} \div 30000 \text{ К}$ для Ni, Cu, Fe, Al. На рис. 2–8 представлены результаты расчетов только для некоторых изотерм, поскольку они все подобны друг другу.

Мы не приводим иллюстрации наших расчетов при других температурах, поскольку они все подобны. Их общей чертой является независимость асимптотики проводимости при больших плотностях от температуры, что соответствует и данным эксперимента. В нашей модели независимость асимптотики от температуры объясняется переходом при больших плотностях к проводимости электронного желе (24) по Регелю – Иоффе, не зависящей от температуры.

На рис. 7, 8 темными треугольниками нанесены данные численных *ab initio* расчетов методами функционала плотности и квантовой молекулярной динамики (QMD) [24]. Они неплохо согласуются с результатами расчетов по предлагаемой модели.

Рисунки 2–8 демонстрируют интересный физический эффект смены типа носителей заряда при сжатии паров металлов. При малых плотностях перенос осуществляется термическими электронами,

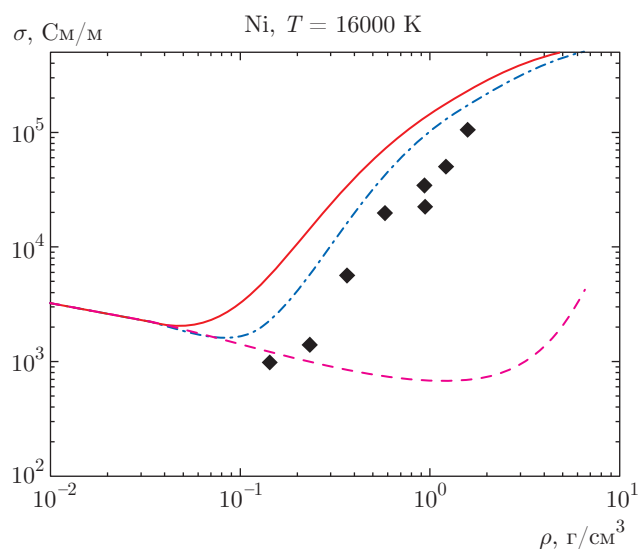


Рис. 2. Проводимость паров Ni при $T = 16000 \text{ К}$. Эксперимент: ромбы [5]. Теория: сплошная линия — полная проводимость с расчетом концентрации электронов желе по «скейлинговой» формуле (17); штрихпунктирная линия — полная проводимость с расчетом концентрации электронов желе по «Хартри–Фоку» (16); штриховая линия — проводимость термических электронов

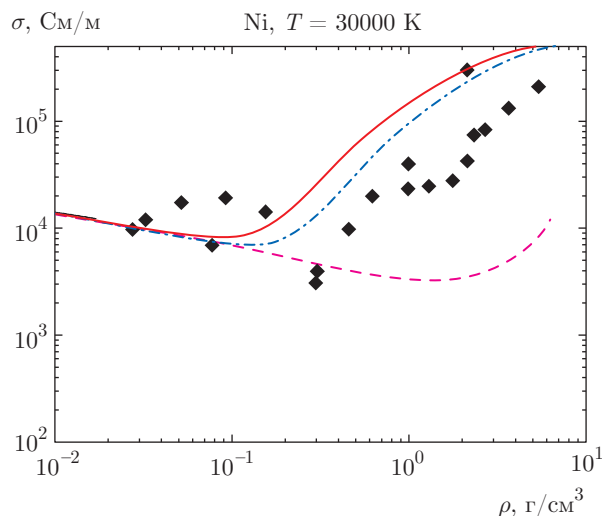


Рис. 3. Проводимость паров Ni при $T = 30000 \text{ К}$. Обозначения те же, что на рис. 2

как в обычной частично ионизованной плазме. С ростом плотности начинают проявляться твердотельные эффекты — появляется заметное количество электронов электронного желе. Зависимость проводимости от температуры практически исчезает, а зависимость от плотности становится на определенном интервале экспоненциальной. Резкий рост

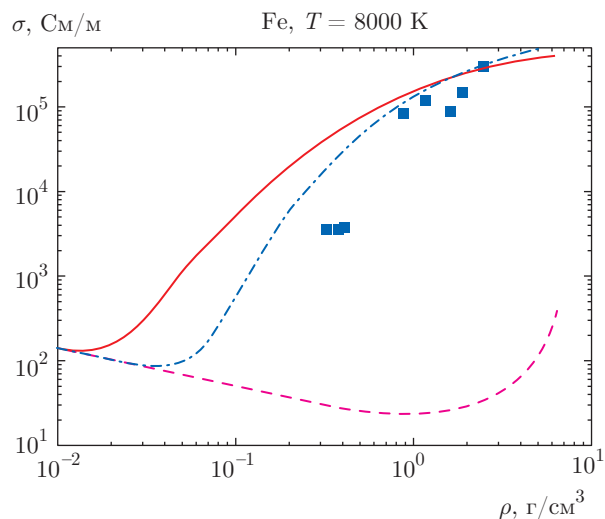


Рис. 4. Проводимость паров Fe при $T = 8000$ К. Квадраты — эксперимент [5]. Обозначения кривых те же, что на рис. 2

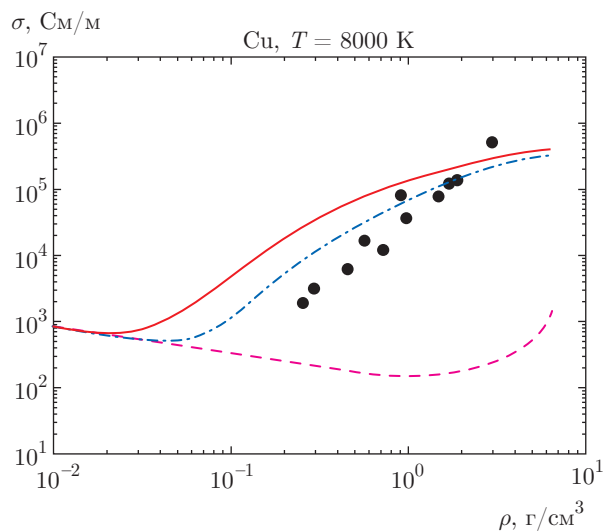


Рис. 6. Проводимость паров Cu при $T = 8000$ К. Крестики — эксперимент [5]. Обозначения кривых те же, что на рис. 2

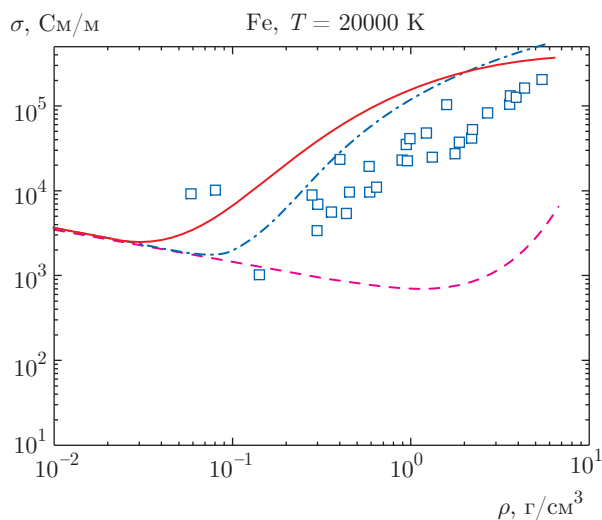


Рис. 5. Проводимость паров Fe при $T = 20000$ К. Светлые квадраты — эксперимент [5]. Обозначения кривых те же, что на рис. 2

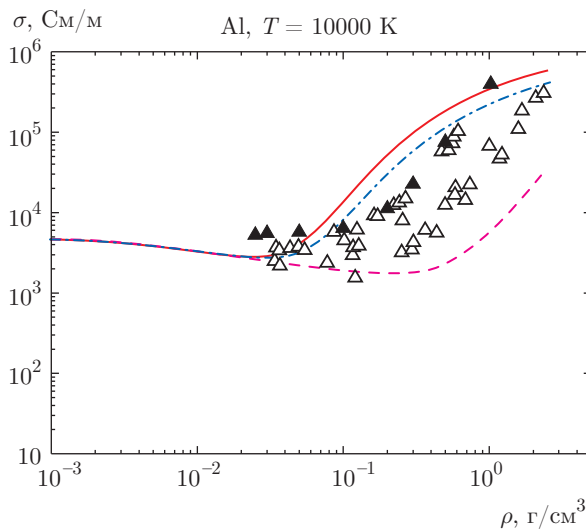


Рис. 7. Проводимость паров Al при $T = 10000$ К. Светлые треугольники — эксперимент [5]. Темные треугольники — QMD [24]; обозначения кривых те же, что на рис. 2

проводимости обусловлен экспоненциальной зависимостью концентрации связанных электронов от расстояния. В образовании желе вовлекаются все новые и новые электронные области локализации связанных электронов. Сравнение с результатами экспериментов дают основания для вывода о разумности гипотезы о существовании новой электронной компоненты в газоплазменной области и ее возможном сосуществовании с традиционной, термической компонентой. Отметим еще одну важную особен-

ность предлагаемой модели. При решении нелинейного уравнения ионизационного равновесия (12) в снижение потенциала ионизации атома дают вклад три члена: кулоновское притяжение свободных зарядов в приближении ближайшего соседа, когезионное притяжение атомов и отталкивательное слабое, описывающее эффект исключенного объема. Главную роль в рассматриваемых условиях играют первые два. Оказывается, что они действуют в противоположные стороны. Притяжение свободных за-

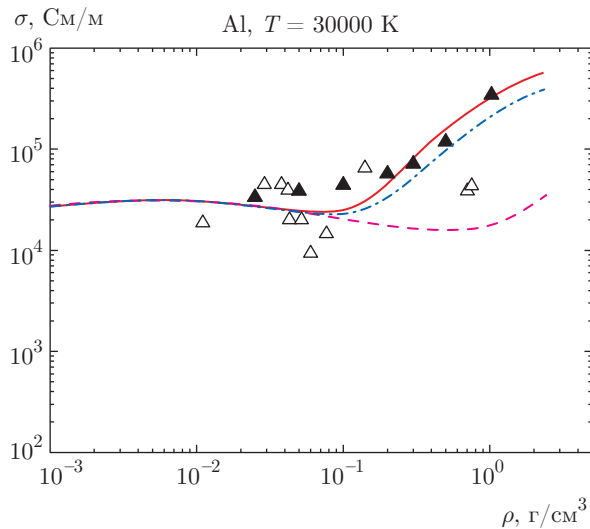


Рис. 8. Проводимость паров Al при $T = 30000$ К. Светлые треугольники — эксперимент [5]. Теория: темные треугольники — QMD [23]; обозначения кривых те же, что на рис. 2

рядов способствует дополнительной ионизации, эффективно уменьшая потенциал ионизации изолированного атома. Когезионное притяжение атомов, наоборот, препятствует ионизации, эффективно увеличивая потенциал ионизации. В результате при сжатии происходит эффект компенсации и в результате плотность свободных зарядов n_e , а вместе с ней и параметр кулоновской неидеальности Γ не увеличиваются аномально, как это свойственно упомянутым выше теоретическим моделям [13–15]. Необходимые электронные концентрации достигаются процессами «холодной» ионизации, приводящей к электронному желе. Многократная термическая ионизация атомов и ионов в рассмотренных условиях отсутствует.

При дальнейшем росте плотности когезия проходит через минимум (что соответствует нормальной плотности металла) и начинает расти. Отмеченный выше эффект компенсации исчезает. На первый план выходят кулоновская поправка и поправка Карнахана – Старлинга, которые в сумме достигают потенциала ионизации I . Нам представляется, что в этот момент и происходит объединение электронов желе и плазменных электронов в одну компоненту, которая при упорядочении ионных остовов превращается в зону проводимости. На рис. 2–8 видно, что с ростом плотности проводимость термических электронов увеличивается, так как увеличивается их концентрация. Проводимости электронов желе и термических электронов сравниваются, но это происходит при твердотельных плотностях. Очевидно, что эта переходная область требует особого рассмот-

рения, так как здесь зарождается дальний порядок и происходит упорядочение ионных остовов. Формально мы упираемся в линию сублимации — равновесия флюида и твердого тела.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена альтернативная физическая модель плотных паров металлов (флюида), в которой в виде дополнительной компоненты рассмотрено электронное желе. Электронное желе является результатом сжатия атомарного газа. В предположении независимости атомарной и ионизованной компонент рассчитан состав газоплазменного флюида паров металлов. С использованием формулы Фроста для проводимости термически ионизованных электронов и формулы Регеля – Иоффе для проводимости электронов желе рассчитана проводимость плотных паров металлов вдоль изотерм вплоть до состояний сверхкритического флюида. Проведенное сравнение с имеющимися данными экспериментов показало разумность предлагаемой модели и в определенной степени подтвердило гипотезу о существовании электронного желе в плотном атомарном газе. Нами планируется применить предложенную модель к описанию проводимости плотных паров инертных газов. Предварительные оценки указывают на важную роль электронного желе в условиях экспериментов [8].

Авторы благодарят участников семинара Теоретического отдела им. Л. М. Бибермана ОИВТ РАН за активное и конструктивное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, В. Н. Рыжов и др., УФН **55**, 1061 (2012).
2. А. А. Ликальтер, УФН **170**, 831 (2000).
3. A. W. DeSilva and H.-J. Kunze, Phys. Rev. E **49**, 4448 (1994).
4. A. W. DeSilva and J. D. Katsouras, Phys. Rev. E **57**, 5945 (1998).
5. A. W. DeSilva and A. D. Rakhel, Contrib. Plasma Phys. **45**, 236 (2005).
6. I. Krisch and H.-J. Kunze, Phys. Rev. E **58**, 6557 (1998).

7. Ю. В. Иванов, В. Б. Минцев, В. Е. Фортов, А. Н. Дремин, ЖЭТФ **71**, 216 (197) [Yu. V. Ivanov, V. B. Mintsev, V. E. Fortov, and A. N. Dremin, Sov. Phys. JETP **44**, 112 (1976)].
8. В. Е. Фортов, В. Я. Терновой, М. В. Жерноклетов и др., ЖЭТФ **124**, 288 (2003).
9. R. Chau, A. C. Mitchell, R. W. Minich, and W. J. Nellis, Phys. Rev. Lett. **90**, 245501 (2003).
10. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ЖЭТФ **141**, 101 (2012).
11. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ТВТ **50**, 329 (2012).
12. E. M. Apfelbaum, Phys. Chem. Liquids **48**, 534 (2010).
13. R. Redmer, Phys. Rev. E **59**, 1073 (1999).
14. E. M. Apfelbaum, Czech. J. Phys. **56**, B618 (2006).
15. Z. J. Fu, L.-J. Jia, J.-H. Xia et al., Acta Phys. Sinica **65**, 065201 (2016).
16. В. Б. Бобров, ТВТ **54**, 475 (2016).
17. W. Ebeling and W. Richert, Phys. Lett. A **108**, 80 (1985).
18. Л. П. Кудрин, *Статистическая физика плазмы*, Атомиздат, Москва (1974).
19. X. Sha and R. E. Cohen, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 075401 (2011).
20. D. V. Knyazev and P. R. Levashov, Phys. Plasmas **21**, 073302 (2014).
21. P. Sperling, E. J. Gamboa, H. J. Lee et al., Phys. Rev. Lett. **115**, 115001 (2015).
22. Ю. В. Петров, К. П. Мигдал, Н. А. Иногамов, С. И. Анисимов, Письма в ЖЭТФ **104**, 446 (2016).
23. D. J. Burrill, D. V. Feinblum, M. R. J. Charest, and C. E. Starrett, High Energy Density Phys. **19**, 1 (2016).
24. M. P. Desjarlais, J. D. Kress, and L. A. Collins, Phys. Rev. E **66**, 025401 (2002).
25. T. Sasaki, M. Nakajima, T. Kawamura, and K. Horioka, Phys. Plasmas **17**, 084501 (2010).
26. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ЖЭТФ **150**, 1020 (2016).
27. M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1983).
28. В. С. Воробьев, А. Л. Хомкин, ТМФ **26**, 364 (1976).
29. И. А. Муленко, А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ТВТ **42**, 835 (2004).
30. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ТВТ **54**, 851 (2016).
31. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ЖЭТФ **145**, 84 (2014).
32. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ЖЭТФ **147**, 775 (2015).
33. A. Banerjia and J. R. Smith, Phys. Rev. B **37**, 6632 (1988).
34. J. H. Rose, J. R. Smith, and J. Ferrante, Phys. Rev. B **28**, 1835 (1983).
35. E. Clementi and C. Roetti, Atom. Data Nucl. Data Tabl. **14**, 177 (1974).
36. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1971).
37. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).