

Сверхкритический флюид плазмы паров металлов, инертных газов и экситонов

А.Л. Хомкин, А.С. Шумихин

Рассмотрены переходы пар–жидкость и диэлектрик–металл, а также процесс металлизации — экспоненциальный рост проводимости при сжатии в парах металлов. Исследован механизм "холодной ионизации" на основе выдвинутой гипотезы о существовании электронного желе — зачатка зоны проводимости в газовой фазе. Предложена серия физических моделей, которые объединяет способ описания взаимодействия атомов как когезионное, коллективное, вызванное наличием электронного желе. Рассчитаны параметры критических точек и бинодали большинства металлов периодической таблицы Менделеева, рассмотрены также водород и экситоны. Установлены полезные связи твердотельных характеристик металлов и параметров критических точек. Проведено сравнение теоретических расчётов и результатов эксперимента для уравнения состояния паров металлов и проводимости в критических точках, на бинодали, а также на околокритических изотермах с учётом процессов холодной и термической ионизации. Предложена модель "скачкообразной" металлизации инертных газов при сжатии, близкой по природе к переходу Мотта. Сделано заключение, что пары металлов в окрестности критической точки проявляют металлические свойства из-за наличия процесса холодной ионизации.

Ключевые слова: сверхкритический флюид, фазовый переход пар–жидкость (диэлектрик–металл), когезия, электронное желе, металлизация

PACS numbers: 52.25.Kn, 52.27.Gr, **64.10.+h**, 64.60.F–, 64.70.F–, **71.30.+h**, **72.15.–v**

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.08.038825>

Содержание

1. Введение (1188).

2. Электронное желе — холодная ионизация (1191).

2.1. Модель изолированного атома в окрестности критической точки. 2.2. Расчёт степени холодной ионизации в ячеечном приближении с использованием волновых функций Хартри–Фока–Слэтера. 2.3. Проводимость электронного желе.

3. Коллективная энергия связи — когезия (1193).

3.1. Теория Бардина. Когезия для водорода. 3.2. Потенциал Кратцера — псевдопотенциал для атомов щелочных металлов. 3.3. Когезия для атомов щелочных металлов. 3.4. Когезия для атомов с многоэлектронной валентной оболочкой.

4. Атомарный флюид, модель 1+ (1195).

4.1. Термодинамика атомарных паров металлов для окрестности критической точки. 4.2. Критические параметры металлов и их связь с твердотельными характеристиками. 4.3. Критическая плотность. 4.4. Критическая температура. 4.5. Критическое давление. 4.6. Бинодаль перехода пар–жидкость. 4.7. Атомарный водород. 4.8. Экситоны.

5. Атомарно-молекулярный флюид, модель 2+ (1200).

5.1. Химическая модель 2+ атомарно-молекулярного водорода (дейтерия). 5.2. Изотермы и бинодаль диссоциативного фазового перехода.

6. Атомарный флюид с ионизацией, модель 3+ (1201).

6.1. Свободная энергия Гельмгольца в модели 3+. 6.2. Уравнение ионизационного равновесия. 6.3. Уравнение состояния. 6.4. Проводимость.

7. Тепло- и электрофизические свойства плотной плазмы паров металлов. Сравнение с результатами эксперимента и численного моделирования (1203).

7.1. Проводимость паров металлов на сверхкритических изотермах. 7.2. Калорическое и термическое уравнения состояния паров металлов. 7.3. Проводимость (сопротивление) за критических паров металлов на изохорах.

8. Особенности расчёта проводимости сверхкритической плазмы инертных газов (1205).

8.1. Уравнение ионизационного равновесия для плотной плазмы инертных газов. 8.2. Снижение потенциала ионизации. 8.3. Проводимость. Обсуждение результатов.

9. Газообразный металл и особенности перехода пар–жидкость и диэлектрик–металл в парах металлов (1207).

9.1. Область существования газообразного металла. 9.2. Проводимость в околокритической области. 9.3. Минимум проводимости паров металлов на изотермах. 9.4. Асимптотика изотерм проводимости при увеличении плотности.

10. Заключение (1209).

Список литературы (1210).

А.Л. Хомкин, А.С. Шумихин

Объединённый институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская 13, стр. 2, 125412 Москва, Российская Федерация
E-mail: shum_ac@mail.ru

Статья поступила 28 мая 2020 г.,
после доработки 5 июля 2020 г.

1. Введение

В середине XX века Зельдович и Ландау [1] сформулировали проблему о возможном сосуществовании в парах металлов двух фазовых переходов: пар–жидкость и диэлектрик–металл. Какова их топология на фазовой диаграмме? Происходят ли они отдельно, или это единый переход? Переход диэлектрик–металл Мотта в твёрдых телах происходит без фазового превращения вещества и связан с деформацией зонной структуры в холодном веществе. Имеет ли переход диэлектрик–металл в парах металлов аналогичную природу? Вопросы, рассмотренные в обзоре, непосредственно касаются данного круга проблем.

На рисунке 1 представлена фазовая диаграмма вещества с указанием характерных областей и точек. Отличительной чертой фазового перехода пар–жидкость является наличие критической точки, в которой производная давления по плотности обращается в нуль. Плотность, температура и давление в этой точке носят название критических параметров. Система уравнений для равенства давлений и химических потенциалов приводит к бинадали и позволяет определить плотности сосуществующих жидкости и насыщенных паров. На фазовой диаграмме температура – обратная плотность (см. рис. 1) отмечены твёрдое (SS), жидкое (L) и газообразное (Gas) состояния вещества. Условная бинадаль изображена в виде купола. Отмечены плотности: нормальная ρ_0 и критическая ρ_c , а также критическая температура T_c . Состояние вещества с температурой, плотностью и давлением выше критических в литературе [2] принято называть сверхкритическим флюидом (СКФ). Это не жидкость, это своего рода газ ($T > T_c$), но с плотностью жидкости — флюид. У флюида нет границ, разделяющих фазы, что и отличает его от жидкости. Активно обсуждаемыми и до конца не решёнными являются вопросы о границах СКФ, уравнении состояния и т.д. Весьма интересным представляется вопрос о том, чем скорее является СКФ: идеальным газом или расширенной жидкостью, или даже расширенным твёрдым телом. От решения этого вопроса зависит выбор теоретических подходов для исследования свойств СКФ. Численное моделирование показывает, что по крайней мере со стороны кривой плавления СКФ присущи многие свойства конденсированного вещества, в частности сохранение ближнего порядка.

Обсуждаются в основном нейтральные атомарные и молекулярные вещества [2, 3]. Сверхкритические состояния паров металлов отличает достаточно высокая критическая температура и, как следствие, наличие процессов термической ионизации. В [4] было предложено использовать для таких состояний термин "плазменный флюид". Основной особенностью перехода пар–жидкость в парах металлов является существенное различие свойств жидкой и газовой фазы. Газовая фаза представляет собой практически нейтральный газ атомов, а жидкая фаза — сильно проводящую жидкость, жидкий металл. На первый взгляд, переход пар–жидкость сопровождается переходом диэлектрик–металл. Это обстоятельство существенно отличает такой переход от традиционного перехода пар–жидкость, например, в инертных газах. Данная область состояний вещества является традиционно "трудной" и для теории, и для эксперимента. Достаточно высокие плотности $\rho > \rho_c$ затрудняют использование хорошо развитых вириальных

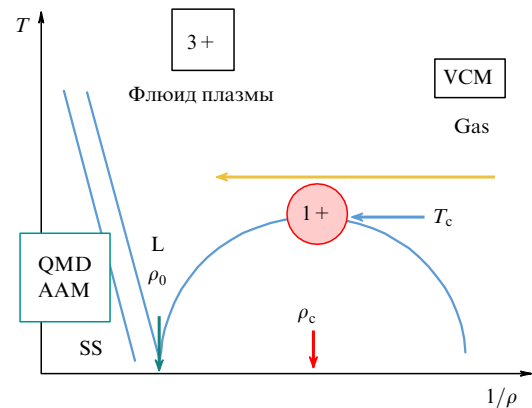


Рис. 1. Фазовая диаграмма вещества в координатах $T-1/\rho$. Отмечена нормальная ρ_0 и критическая ρ_c плотности и критическая температура T_c . Агрегатные состояния вещества: SS — твёрдое тело; L — жидкость; Gas — газ. Используемые подходы для расчётов: QMD — квантовая молекулярная динамика, AAM — модель среднего атома, VCM — вириальные химические модели.

подходов (VCM на рис. 1). Вместе с тем условие $\rho < \rho_0$ и, как следствие, отсутствие дальнего порядка не позволяют использовать хорошо развитые подходы физики твёрдого тела.

Для примера рассмотрим процесс изотермического сжатия идеальной смеси атомов, электронов и ионов, двигаясь вдоль стрелки на рис. 1. При малых плотностях в рассматриваемом диапазоне температур газ полностью ионизован. По мере увеличения плотности, в соответствии с формулой Саха, возрастает количество атомов и степень ионизации снижается. В идеальном газе при дальнейшем сжатии она спадает до нуля и газ становится полностью атомарным и нейтральным. Проводимость при таком процессе также уменьшается начиная от проводимости разреженного, полностью ионизованного газа, определяемой формулой Спитцера, до проводимости слабоионизованной плазмы, определяемой формулой Лоренца, которая также уменьшается с возрастанием плотности. Эксперименты [5] действительно демонстрируют снижение проводимости с увеличением плотности при умеренных плотностях. Однако при дальнейшем увеличении плотности падение проводимости прекращается и наблюдается её экспоненциальный рост до почти металлических значений. Мы будем называть это возрастание процессом металлизации, поскольку оно происходит плавно и без скачков. Процессам металлизации паров при сжатии мы уделим главное внимание.

Сосуществование, закономерности и особенности переходов пар–жидкость и диэлектрик–металл проявляются в различных веществах. Это пары щелочных, переходных и других металлов. Некоторые черты перехода пар–жидкость можно наблюдать при образовании экситонных капель в полупроводниках [6] и в атомарном водороде [7]. Необычный эффект металлизации (скачкообразный рост проводимости) наблюдается и при сжатии даже сугубо диэлектрических веществ — жидких инертных газов [8, 9]. Процессы металлизации могут произойти и в атомарном компоненте частично диссоциированного молекулярного водорода при сжатии. Это приводит к скачку степени диссоциации. Происходит диссоциативный фазовый переход (ДФП) [10, 11].

Особенности и закономерности процессов, происходящих в окрестности критических точек у всех упомянутых выше веществ, также рассмотрены в предлагаемом обзоре.

Исследования перехода пар–жидкость и процессов металлизации паров металлов начались давно. Первыми были экспериментально исследованы пары щелочных металлов [12–15] и ртути [16, 17], имеющие сравнительно низкую критическую температуру (~2000 К). Наиболее полная информация о термодинамических и переносных свойствах цезия и рубидия в твёрдом, жидком и газообразном состоянии представлены в фундаментальном коллективном труде [18]. Подробные данные о бинодали и проводимости вдоль неё для Cs и Rb приведены также, например, в обзоре Хенселя [19].

Данные о проводимости паров щелочных металлов на бинодали и в окрестности критической точки сразу привлекли внимание теоретиков, поскольку демонстрировали необычный и достаточно яркий эффект — экспоненциальный рост проводимости на несколько порядков на околокритических изотермах при сжатии паров. В большинстве работ этот рост связывался с хорошо известным в физике плазмы эффектом — снижением потенциала ионизации атома, что действительно приводило к экспоненциальному росту концентрации термически ионизованных электронов, а следовательно, и к возрастанию проводимости. Так, в одной из первых работ [20] был рассмотрен вклад взаимодействий электрон–атом и ион–атом. Линейная зависимость поправок от плотности атомов в снижение потенциала ионизации приводила к экспоненциальному росту плотности свободных (термически ионизованных) электронов в слабоионизованных парах, но этого оказалось недостаточно. Эта модель не позволяла найти критические точки, бинодаль и проводимость, да и концентрации электронов были невелики и сильно зависели от подгоночных параметров, связанных с неопределённостью потенциалов взаимодействия электрон–атом и ион–атом.

Дальнейшее развитие теории шло по пути поиска эффектов, приводящих к более существенному снижению потенциала ионизации. Отметим серию работ по кластерно-капельным моделям [21–24]. Предполагалось, что конверсия ионов в кластерные [21, 22] или капельные [24] ионы приведёт к более существенному увеличению концентрации свободных электронов. Отсутствие в то время (1970–1990-е годы) надёжных параметров малых (< 10 частиц в кластере) кластеров, а именно они по оценкам авторов играли главную роль, вносило неопределённости при расчёте состава. Возрастание концентрации зарядов было, но недостаточное. Кластерно-капельная модель также не позволяла рассчитывать ни критические точки, ни бинодаль, ни проводимость.

Появившиеся в литературе численные расчёты параметров малоразмерных кластеров (нейтральных, положительно и отрицательно заряженных) щелочных и других металлов [25] позволили выполнить поштучный их учёт [26]. Эти расчёты показали, что конверсия ионов действительно происходит, причём одновременно и положительных, и отрицательных ионов. Нейтральный компонент паров щелочных металлов вблизи бинодали оказался преимущественно атомарным с малой примесью молекул, что подтверждалось и другими независимыми расчётами [27]. Концентрация заряженного ком-

понента была невелика, и он оказался ионным по составу [26], что естественно приводило к весьма низким значениям проводимости в кластерной модели.

Существенный прогресс в понимании процессов металлизации в парах щелочных металлов произошёл после появления серии работ А.А. Ликальтера (см. обзоры [28, 29]). Он хотя и являлся автором кластерной модели ионной конверсии, но отказался от попыток найти "ключевое" снижение потенциала ионизации, а предположил, что в проводимости решающую роль будут играть не термически ионизованные свободные электроны, а электроны связанные, классически доступные траектории движения которых начинают перекрываться. Перекрывание траекторий приводит к образованию "перколяционных" кластеров, по которым и проходит ток. Можно говорить о появлении зачатка зоны проводимости. Идеи Ликальтера оказались весьма конструктивными и позволили рассчитать не только проводимость, но и критические точки как щелочных, так и многих других металлов [29]. Было предложено уравнение состояния для "квазиатомов" — атомов с перекрывающимися классическими орбитами [30]. Модель Ликальтера была во многом эмпирической, поскольку не содержала выводов некоторых своих положений, а просто выдвигала их в виде гипотез.

Развиваемый нами подход во многом стимулирован идеями и мыслями, высказанными в работах и при личном общении с А.А. Ликальтером, ныне покойным.

К настоящему времени предложен и используется ряд эмпирических соотношений, связывающих параметры критической точки с различными характеристиками вещества в твёрдом, жидком и газообразном состоянии. Особенно актуальны эти соотношения для веществ, у которых экспериментальные данные по критическим параметрам отсутствуют, именно к таковым следует отнести пары металлов. Отметим среди этих соотношений правило Коппа–Лэнга [31], связывающее критическую температуру с энергией испарения. Существует ряд законов подобия, связывающих характерные линии (например, Zero-line — линия единичной сжимаемости) газов и жидкостей с критическими параметрами [32–34], которые хорошо выполняются для инертных и молекулярных газов.

Применительно к парам металлов отметим одну из первых работ [35], в которой на основе принципа соответственных состояний и метода прямолинейного диаметра были рассчитаны параметры критических точек практически всех металлов. Впервые достаточно успешное использование уравнения состояния для нахождения критических параметров паров металлов было реализовано Алдером и Янгом в [36]. Было предложено уравнение состояния типа Ван-дер-Ваальса (ВдВ) с использованием формулы Карнахана–Старлинга для учёта исключённого объёма. Притягивательное слагаемое бралось пропорциональным энергии испарения металлов при нормальных условиях, что отличало это уравнение состояния от всех ранее используемых. Введение в уравнение состояния твердотельной характеристики — теплоты испарения — позволило авторам [36] выполнить расчёты критических параметров для паров щелочных и многих других металлов, ограничившись использованием всего двух констант: размера атома и теплоты испарения, что привело к весьма полезным скейлинговым соотношениям. Бинодали — плотности сосу-

существующих жидкой и газовой фаз — не рассчитывались.

В работе [37] установлена связь критических параметров паров металлов с потенциалом ионизации атомов. Критические параметры можно оценить и с помощью широкодиапазонных уравнений состояния, которые используют десятки подгоночных констант для описания имеющихся экспериментов в твёрдом и жидком состоянии (см., например, [38, 39]).

В работе [10] для учёта межатомного притяжения предложено использовать коллективную энергию межатомного сцепления — когезию [40–48] — величину, характерную для конденсированного состояния.

Экспериментальное исследование процессов металлизации в парах практически всех других металлов осложнялось высокими значениями ожидаемых критических температур (см., например, [35, 36]). По этой причине статические методы исследования оказались неприменимы. Для исследования термодинамических и транспортных свойств металлов в окрестности критической точки используются импульсные методы нагрева — электровзрывы проволочек и фольг [49–57], а также ударно-волновые методы [58, 59]. К настоящему времени получено достаточное количество экспериментальных данных на бинодали в районе кривой плавления и на околокритических изотермах и изохорах для многих металлов: Al, Cu, Ni, Fe, W. Для ряда металлов в [49–52] были измерены только проводимость и плотность, а в [53–57] — давление, внутренняя энергия, плотность и удельное сопротивление. На экспериментальных сверхкритических изотермах был обнаружен экспоненциальный рост проводимости с возрастанием плотности [5, 49–52]. Импульсная методика измерений, к сожалению, не позволяет выполнить прямых измерений температуры и ряда других термодинамических параметров, что затрудняет теоретическое описание экспериментов. Тем не менее большой массив экспериментальных данных о проводимости паров различных металлов был обработан, систематизирован в работе [5] и представлен в виде набора изотерм для различных металлов, весьма удобном для теоретических исследований. Температура в [5] восстанавливалась с использованием уравнения состояния SESAME.

Уравнение состояния, проводимость и теплопроводность металлов преимущественно в твёрдом, но и в расширенном состоянии, исследуются в настоящее время численными методами, а именно с использованием квантового метода молекулярной динамики (QMD) [60–69], методом Монте-Карло (PIMC) [70, 71] и методом среднего атома (AAM) (см., например, [72, 73]). Можно утверждать, что *ab initio* методы расчёта, которые фактически можно назвать численным моделированием, стали новым, но со своей спецификой, направлением современной теоретической физики. Безусловно, методы численного моделирования обладают массой достоинств, поскольку позволяют получать данные в недоступных пока для теории и эксперимента областях фазовой диаграммы веществ. Мы в своих работах активно используем эти данные. К сожалению, этим подходам присущи и определённые недостатки. Так, например, в QMD-кодах волновые функции всех электронных состояний, среди которых и электроны внутренних оболочек, и валентные электроны, образующие зону проводимости, и термически ионизованные электроны

ищутся в виде разложения по плоским волнам, и разделить их вклады достаточно трудно. Возникают проблемы и при больших разрежениях. В результате детально интерпретировать результаты численных расчётов QMD, как правило, довольно сложно, что затрудняет формулировку физических моделей происходящих процессов.

Высокие температуры на околокритических изотермах в парах металлов привели в теории к серии работ, в которых наблюдаемый экспоненциальный рост проводимости, как и для паров щелочных металлов, вновь связывался с увеличением концентрации термически ионизованных электронов, вызванным эффектом снижения потенциала ионизации [74–79]. Правда, теперь на роль главного слагаемого в снижении потенциала ионизации претендовал вклад кулоновского взаимодействия между свободными зарядами. При весьма глубокой экстраполяции дебаевской энергии взаимодействия свободных зарядов или её модификации для снижения потенциала ионизации удавалось объяснить эксперименты [49–52], но при этом приходилось допускать существование плазменного фазового перехода [80, 81] при приближении к нормальной плотности и закрывать глаза на то, что в термодинамике использование той же модели вело к потере устойчивости в уравнении состояния, не обнаруженной в дальнейшем ни в экспериментах [53], ни при численном моделировании [53, 60, 61, 67].

В круг вопросов, которые обсуждаются в обзоре, мы включили проблему фазового перехода пар–жидкость в атомарном водороде и парах экситонов, во многом газ водорода напоминающих. Здесь весьма интенсивно продвигалась модель плазменного фазового перехода [80–83]. Нами показано, что возможна и иная интерпретация этого эффекта, с использованием наших наработок по фазовым переходам в парах металлов. Поскольку атомарный водород и пар экситонов не являются в общепринятом смысле парами металлов, краткий обзор литературы мы приводим в разделах 4.7 и 4.8.

Эффекты металлизации были обнаружены и при сжатии инертных газов, газов сугубо диэлектрических [84–87]. Был зафиксирован высокий, близкий к металлическому, уровень проводимости плазмы паров инертных газов при сравнительно низких температурах ($T \approx 5000–15000$ К), но высоких плотностях и давлениях. Важно подчеркнуть, что данные получены при ударно-волновом сжатии жидких инертных газов. Они демонстрируют резкий, почти скачкообразный рост проводимости [84–87], в отличие от ранее полученных высокотемпературных данных, правда зафиксированных при сжатии газообразных инертных газов [88, 89] и от плотности практически не зависящих. Во многом наблюдаемый эффект напоминает металлизацию паров металлов, отличаясь от них близким к скачкообразному росту проводимости. Возрастание проводимости демонстрируют и данные многочисленных QMD-расчётов для гелия и других инертных газов [90–93].

Физические модели эффекта металлизации в инертных газах были предложены в работах [8, 94–97]. Возрастание проводимости при сжатии объяснялось традиционно — увеличением концентрации свободных (термически ионизованных) электронов, вызванным снижением потенциала ионизации за счёт эффектов взаимодействия свободных частиц в непрерывном спектре [94–96]. В [8, 97] это преимущественно межатомное отталкивание

и эффекты перестройки спектра в модели "ограниченного атома" при умеренной величине эффектов кулоновской неидеальности. Учёт всех этих факторов приводит к возрастанию концентрации термически ионизованных электронов, но при более высоких плотностях.

При ударно-волновом сжатии водорода и дейтерия [98 – 102], находящихся в молекулярном состоянии, были зафиксированы особенности на ударных адиабатах Гю-го. Эти эксперименты привлекли большое внимание, поскольку некоторые из них [98] демонстрировали аномальную сжимаемость дейтерия. Было предложено большое количество различных моделей для объяснения аномалий, зафиксированных на ударных адиабатах, однако установить общепринятую физическую картину явления не удалось и до настоящего времени [103]. Аномалии указывали на возможное наличие нового, необычного фазового перехода [104].

Все отмеченные во введении явления, происходящие в плотных парах металлов, атомарном и молекулярном водороде, в экситонном газе и газах инертных, нам удалось рассмотреть и описать единообразно, с использованием предложенной серии моделей СКФ: модель 1+ (атомарный газ + желе); модель 2+ (атомарно-молекулярный газ + желе) и, наконец, модель 3+ (атомарная плазма + желе). Все предложенные модели СКФ связаны единым набором допущений и приближений:

1. Существование в газовой фазе электронного желе, образованного хвостами волновых функций связанных электронов, лежащих вне атомарных ячеек Вигнера–Зейтца (ВЗ). Для эффекта образования электронного желе — зачатка зоны проводимости — используется термин "холодная ионизация".

2. Когезионное коллективное взаимодействие атомов вместо попарно-аддитивного взаимодействия, используемого в вириальных подходах. Когезионное притяжение и электронное желе всегда присутствуют вместе.

3. Ограниченная сжимаемость (исключённый объём), описываемая в приближении Карнахана–Старлинга.

4. Полная проводимость плотных паров металлов определяется суммарной проводимостью термических электронов (модель 3+) и электронов желе (модели 1+, 2+ и 3+).

2. Электронное желе — холодная ионизация

При расширении твёрдого металла происходит трансформация зоны проводимости. В определённом виде она продолжает присутствовать и в жидкой фазе. Мы предположили, что при переходе в состояние СКФ следы зоны проводимости не исчезнут скачком, а сохранятся и в газовой фазе. Мы назвали эти электроны электронным желе. Электронное желе в газовой фазе образуется за счёт перекрытия хвостов волновых функций связанных электронов, лежащих вне атомарной ячейки Вигнера–Зейтца. Электроны желе могут перемещаться из ячейки в ячейку и тем самым давать вклад в проводимость паров металлов.

На возможность существования проводящего электронного желе в газовой фазе указывает полученная экспериментально достаточно высокая проводимость паров щелочных металлов (Cs, Rb) в критических точках и в околокритической области при низких температурах ($T \sim 2000$ К) [12, 14, 15].

Попытки объяснить проводимость паров щелочных металлов в окрестности критической точки, двигаясь вдоль жидкой ветви бинадали (см., например, [105, 106]), а также двигаясь вдоль газовой ветви бинадали (см. введение), не привели к успеху.

2.1. Модель изолированного атома в окрестности критической точки

Необходимость коррекции понятия "изолированный атом" — ещё один важный аспект, который лёг в обоснование нашей концепции и методики расчёта концентрации электронного желе для газообразного состояния паров металлов. Атом — частица, состоящая из ядра и связанных электронов. Атом имеет протяжённую внутреннюю структуру. Для расчёта спектра и волновых функций связанных состояний атома решается уравнение Шрёдингера с традиционным граничным условием: обращение волновых функций в нуль на бесконечности. Это и есть модель изолированного атома. Найденный спектр связанных состояний используется, например, для расчёта статистической суммы атома, а вот полученные волновые функции связанных электронов атома при расчёте уравнения состояния, состава и многих коэффициентов переноса в явном виде не используются. А ведь они отличны от нуля во всём пространстве, до бесконечности. При приближении к критической области необходима коррекция приближения изолированного атома, поскольку в газе с плотностью атомов n_a пространство, приходящееся на один атом, всегда ограничено и определяется объёмом ячейки ВЗ с радиусом R_a :

$$R_a = \left(\frac{3}{4\pi n_a} \right)^{1/3}. \quad (1)$$

Волновая функция связанного электрона спадает на бесконечности экспоненциально и поэтому эффект ограниченности объёма, приходящегося на атом в разреженном газе, невелик. Нами обращено внимание на то, что в окрестности критических точек паров металлов доля плотности связанных электронов, лежащей вне ячейки ВЗ, оказывается достаточно существенной. Эти электроны в нашей модели и образуют электронное желе. Долю плотности электронов желе n_j от плотности атомов n_a можно назвать степенью холодной ионизации, $\alpha_j = n_j/n_a$.

2.2. Расчёт степени холодной ионизации в ячеечном приближении с использованием волновых функций Хартри–Фока–Слэтера

В качестве первого приближения решения весьма сложной задачи о распределении электронной плотности в атомарном газе рассмотрим следующую, на наш взгляд, достаточно разумную итерационную процедуру.

Пусть нам известна волновая функция связанного i -го электрона $\Psi^i(r)$ в приближении изолированного атома. Вклад в электронное желе вносят хвосты плотности связанных электронов от всех атомов: и от данного, и от окружающих.

Зная волновую функцию i -го электрона изолированного атома, можно в первом приближении рассчитать долю электронной плотности, участвующей в образовании электронного желе, в ячеечном приближении. Величина α_j^i определяется интегрированием $|\Psi^i(r)|^2$ по обла-

сти вне ячейки Вигнера–Зейтца (это соответствует вкладу от окружающих ячеек в данную) и вкладом постоянного фона внутри ячейки $|\Psi^i(y_a)|^2$ (что соответствует вкладу в желе от данной ячейки):

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

где $y_a = R_a/a_0$ — радиус ячейки ВЗ в атомных единицах. Суммарная электронная плотность сохраняется, и атомарная ячейка ВЗ остаётся электронейтральной.

В [107] представлены данные по волновым функциям изолированного атома, рассчитанным численно методом Хартри–Фока. Данные охватывают все элементы вплоть до порядкового номера 54.

Волновая функция $\Psi^i(\mathbf{r})$ произвольного i -го атомного электрона, находящегося в определённом квантовом состоянии, представляется в виде разложения по слэтеровским орбиталам $\chi_{\lambda,p}(r, \theta, \phi)$:

$$\Psi^i(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda,p} C_{\lambda,p} \chi_{\lambda,p}(r, \theta, \phi). \quad (3)$$

Константы слэтеровских орбиталей (3) представлены в [107] в виде таблиц для всех электронных состояний.

Формально можно вычислить величины α_j^i для всех электронов произвольного атома. Их сумма и даст оценку искомой степени холодной ионизации. Мы в своих расчётах использовали данные [107] только для валентных электронов, поскольку вклад электронов ионного остова в наших условиях мал и не влияет на итоговую величину $\alpha_j = \sum_i \alpha_j^i$. Более того, надо иметь в виду, что в окрестности критической точки 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_j стремится к полной валентности.

На рисунке 2 в качестве примера представлены наши расчёты степени холодной ионизации α_j для различных металлов в зависимости от y_a по соотношению (2). При малых плотностях (большие y_a) она мала. С ростом плотности величина α_j стремится к валентности элемента. В критической точке А1, например, $y_a \sim 5$, а для металла в нормальном состоянии $y_a \sim 3$. Критическая плотность Cs соответствует $y_a \sim 9,8$.

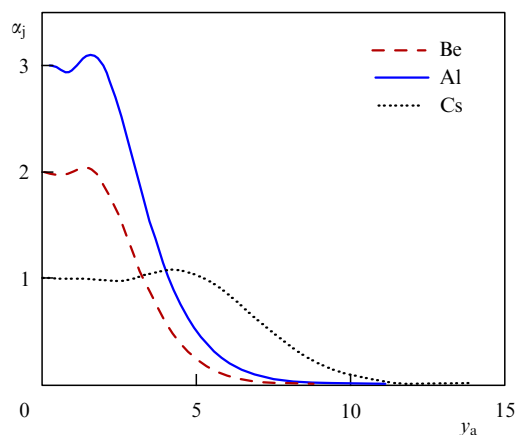


Рис. 2. Степень холодной ионизации для Al, Be, Cs в зависимости от радиуса ячейки Вигнера–Зейтца в атомных единицах.

Анализ рассчитанной зависимости степени холодной ионизации α_j от плотности (y_a) позволяет сделать вывод, что состояние электрона в плотных парах металлов перестаёт быть чисто связанным, как считалось ранее, а оказывается скорее смешанным, как отмечал ещё Ликальтер [28]: электрон в основном состоянии с отрицательной энергией одновременно пребывает и в связанном локализованном состоянии, и в делокализованном состоянии желе.

В [108] нами выполнено сравнение расчёта α_j по методике (2) с данными других методик. Так, для атомов с одним валентным s-электроном можно решить уравнение Шрёдингера с граничным условием Вигнера — обращением в нуль производной волновой функции на границе ячейки ВЗ. Найденная волновая функция основного состояния системы атомов $\Psi_w(\mathbf{r})$ не обращается в нуль на границе ячейки ВЗ, и мы приходим к оценке степени холодной ионизации по соотношению:

$$\alpha_j^w = \left[\frac{4\pi R_a^3}{3} |\Psi_w(R_a)|^2 \right]. \quad (4)$$

Заметим, что при любом граничном условии, кроме твёрдой стенки, волновая функция на границе ячейки ВЗ будет отлична от нуля и, следовательно, существование электронного желе будет возможно.

В модели погружённого атома (EAM) [109–111], широко используемой для расчётов свойств жидких и слабо расширенных металлов, электронное желе (трансформированная твердотельная зона проводимости) является фундаментальным понятием. В [48] приводится соотношение, полученное на основе *ab initio* расчётов, которое позволяет оценить отношение плотности электронного желе к плотности металла в нормальных условиях n_m в зависимости от текущей плотности металла:

$$\alpha_j^{\text{EAM}} = \frac{n_j}{n_m}. \quad (5)$$

На рисунке 3 показана зависимость степени холодной ионизации α_j от безразмерного радиуса ячейки ВЗ для рубидия, рассчитанная различными способами [108]. Сплошной линией обозначен расчёт по формуле (4), штрихпунктирной — по Хартри–Фоку (2), штриховой — расчёт по формуле (5). В [108] приведены также аналогичные расчёты для цезия и алюминия.

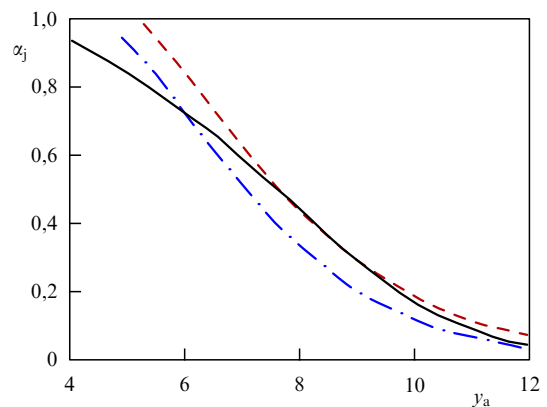


Рис. 3. Степень холодной ионизации α_j в зависимости от безразмерного радиуса ячейки ВЗ для рубидия: сплошная кривая — расчёт по формуле (4), штрихпунктирная кривая — расчёт по Хартри–Фоку (2), штриховая кривая — расчёт по формуле (5).

Таблица 1. Проводимость в критической точке для различных металлов

Металл	$\rho_{cr}, \text{г см}^{-3}$	$n_a, \text{см}^{-3}$	y_a	α_j	$n_j, \text{см}^{-3}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
Cs	0,38	$1,71 \times 10^{21}$	9,79	0,113	$1,93 \times 10^{20}$	272
Rb	0,29	$2,04 \times 10^{21}$	9,23	0,18	$3,67 \times 10^{20}$	394
Al	0,6	$1,33 \times 10^{22}$	4,94	0,54	$7,18 \times 10^{21}$	1970
Be	0,38	$2,53 \times 10^{22}$	4,0	0,6	$1,52 \times 10^{22}$	2000

Как видно из рисунка, расчёты различными способами дают близкие, но, тем не менее, различающиеся по величине степени холодной ионизации результаты. И это не удивительно, поскольку, как отмечалось, все способы расчёта являются приближёнными. Можно ожидать, что расчёт по формуле (5) хорошо работает при небольших степенях разрежения, вблизи нормальной плотности металла. Расчёт по методу Хартри–Фока (2), наоборот, работает при больших разрежениях, когда зона проводимости только зарождается и волновые функции валентных электронов слабо искажены и близки к волновым функциям изолированного атома.

2.3. Проводимость электронного желе

Электроны желе могут перемещаться из ячейки в ячейку. Естественно предположить, что преимущественно это будут перемещения между соседними ячейками, в отличие от электронов проводимости в металле. В результате в "холодном", без процессов термической ионизации, атомарном газе появляется проводимость. Для оценки проводимости электронов желе воспользуемся формулой Регеля–Иоффе для минимальной металлической проводимости [112], в которой учтён именно межъядерный механизм переноса:

$$\sigma_j = n_j \frac{e^2}{m_e} \tau, \quad (6)$$

где e и m_e — заряд и масса электрона соответственно, $n_j = \alpha_j n_a$ — плотность электронов желе, τ — время свободного пробега. Время τ определяется как время пролёта межъядерного расстояния, равного удвоенному радиусу ячейки Вигнера–Зейтца $2R_a$ ($2y_a$ в атомных единицах), с фермиевской скоростью $v_F = p_F/m_e$:

$$\frac{\tau}{m_e} = \frac{2R_a}{p_F}, \quad (7)$$

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

$$\sigma_j = n_j^{2/3} \frac{e^2}{9 \times 10^{11}} \frac{2y_a a_0}{(3\pi^2)^{1/3} \hbar}. \quad (8)$$

Проводимость электронов желе определяется их концентрацией n_j , связанной с плотностью атомов, и прямой зависимостью от плотности атомов через y_a — размер атомарной ячейки в атомных единицах. Зависимость от температуры отсутствует. Размерность всех величин в (8) — CGSE, а проводимость получается в $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$.

Для оценки проводимости паров, например Cs, Al, Be, достаточно задать их плотность из графиков, приведённых на рис. 2, найти α_j и, используя (8), рассчитать проводимость:

$$\rho \rightarrow n_a \rightarrow y_a \rightarrow n_j = \alpha_j n_a \rightarrow \sigma_j. \quad (9)$$

В таблице 1 представлен пошаговый расчёт проводимости в критических точках некоторых металлов (Be, Al, Rb, Cs). Для цезия и рубидия указана экспериментальная плотность в критической точке [13], а для алюминия и бериллия, — рассчитанная нами в [113]. Степень холодной ионизации α_j указана расчётная, но её можно оценить и из графика на рис. 2. Полученные экспериментально величины проводимости для цезия и рубидия в критической точке составляют $250 \pm 150 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [14]. Для других металлов значение проводимости в критической точке неизвестно.

Выполненное сравнение с данными эксперимента для проводимости паров щелочных металлов в критической точке служит определённым обоснованием гипотезы о возможном существовании электронного желе — зачатка зоны проводимости в газовой фазе. Существование электронного желе приводит к появлению ряда новых эффектов — процессу холодной ионизации, новому каналу проводимости и новому виду межатомного взаимодействия для паров металлов — когезии. Пары металла при наличии процессов холодной ионизации можно назвать газообразным металлом.

3. Коллективная энергия связи — когезия

Наличие электронов проводимости в металлах приводит к появлению специфической энергии связи — когезии, обусловленной связью ионных остовов с электронами проводимости. В работах [10, 114] предложено использовать квантовую коллективную энергию связи — когезию — для описания межатомного взаимодействия в плазменном флюиде водорода и паров металлов. Такой выбор альтернативы попарно-аддитивной схеме учёта межатомного взаимодействия следует считать гипотезой.

3.1. Теория Бардина. Когезия для водорода

Дж. Бардиным [40] рассмотрена задача о возникновении коллективной энергии связи (когезии) в упорядоченной системе N_a атомов с одним валентным s-электроном, находящихся в объёме V . В такой системе возможно существование коллективных электронных состояний типа блоховских волн, которые образуют электроны, находящиеся в связанных состояниях за счёт перекрытия их волновых функций. Появление таких электронов и приводит к появлению когезии. Бардиным найден спектр этих электронных состояний $E_B(k)$ [40]:

$$E_B(k) = E(0) + a \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (10)$$

Здесь \hbar — постоянная Планка, k — волновой вектор электрона и m — его масса; $E(0)$ — энергия основного состояния электронов, соответствующая нулевому импульсу коллективного движения. Соотношение (10) описывает энергию (электронный терм) системы атомов

в целом. Усредняя (10) по распределению Ферми, получаем в пределе низких температур энергию на один атом:

$$E_a = E(0) + a \frac{3}{5} E_F, \quad (11)$$

где $E_F = (3\pi^2 n_a^2)^{2/3} \hbar^2 / 2m$ — энергия Ферми, $n_a = N_a / V$ — плотность атомов. Согласно Вигнеру энергия связи атома со средой E_{coh} определяется разницей между энергией E_a и энергией связи электрона в изолированном атоме ($-Ry$). Для водорода имеем:

$$E_{\text{coh}} = E_a + Ry, \quad (12)$$

где Ry — энергия связи изолированного атома водорода.

Найденный Бардиным коэффициент a учитывает долю делокализованных электронов (первый множитель) и неоднородность волновой функции (второй множитель):

$$a = \left(\frac{4\pi R_a^3}{3} \Psi_0^2(R_a) \right) \left(\frac{R}{\Psi_1(R)} \frac{d\Psi_1(R)}{dR} \right)_{R=R_a}, \quad (13)$$

где $\Psi_0(R)$, $\Psi_1(R)$ — решения уравнения Шрёдингера для s - и p -состояний соответственно. Для случая водорода конечные в нуле координат решения хорошо известны и определяются через вырожденную гипергеометрическую функцию $F(a, b, x)$:

$$\Psi_l(R) = A_l \exp(-kR) R^l F\left(l+1 - \frac{1}{ka_0}, 2l+1, 2kR\right). \quad (14)$$

В выражении (14) $k^2 = 2m|E|/\hbar^2$, $a_0 = \hbar^2/me^2$ — боровский радиус. Для расчёта E_{coh} (12) необходимо найти энергию основного состояния $E(0)$ и рассчитать величину a . Энергия основного состояния $E(0)$ определяется из решения уравнения Шрёдингера с граничным условием Вигнера–Зейтца на границе ячейки:

$$\left. \frac{d\Psi_0(R)}{dR} \right|_{R=R_a} = 0, \quad (15)$$

а нормировочная константа A_0 находится из условия нормировки $4\pi \int_0^{R_a} (\Psi_0(R))^2 R^2 dR = 1$. Нормировочная константа A_1 не требуется, поскольку в (13) входит логарифмическая производная $\Psi_1(R)$, зависящая от $E(0)$:

$$\Psi_1(R) = A_1 \exp(-k_0 R) R^l F\left(2 - \frac{1}{ka_0}, 2+1, 2kR\right), \quad (16)$$

где $k_0^2 = 2m|E(0)|/\hbar^2$.

Формулы (11)–(13) определяют когезию, и на рис. 4 представлены её основные компоненты — энергия основного состояния (штриховая кривая), кинетическая энергия делокализованных электронов (пунктирная кривая) и вычисленная нами [10] зависимость энергии связи атомов водорода E_{coh} от радиуса ячейки Вигнера–Зейтца (в боровских радиусах) (сплошная кривая). Видно, что заметное взаимодействие атомов возникает при их достаточном (несколько a_0) сближении. Энергия связи имеет довольно глубокий минимум $\sim 2,5$ эВ.

3.2. Потенциал Кратцера — псевдопотенциал для атомов щелочных металлов

Применительно к межатомному взаимодействию атомов щелочных металлов необходимо учесть наличие

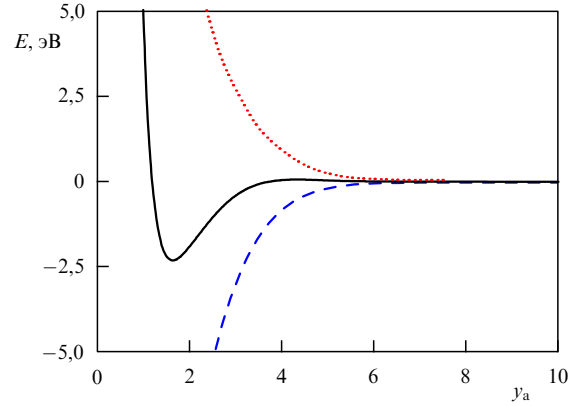


Рис. 4. Энергия связи — когезия — для водорода в зависимости от безразмерного радиуса ячейки Вигнера–Зейтца y_a : штриховая кривая — энергия основного состояния, пунктирная кривая — кинетическая энергия делокализованных электронов, сплошная кривая — коллективная энергия связи.

электронов внутренних оболочек. Эта проблема решалась ранее в квазиклассическом приближении [41, 42]. В работе [114] для описания взаимодействия валентного электрона с атомным остатком предложено использовать потенциал Кратцера [44], который на больших расстояниях совпадает с кулоновским потенциалом, а на малых расстояниях содержит отгаливительную ветвь. Главным достоинством потенциала Кратцера является его простота и "водородоподобность" решений уравнения Шрёдингера для него:

$$V_{\text{Kr}}(r) = -2D \left(\frac{a}{r} - \frac{1}{2} \frac{a^2}{r^2} \right). \quad (17)$$

Выберем параметры потенциала (17) из двух условий. На больших расстояниях он должен совпадать с кулоновским, а его основной электронный уровень E_0 должен совпадать с энергией основного уровня изолированного атома щелочного металла $-I$:

$$2Da = e^2, \quad (18)$$

$$E_0 = -I. \quad (19)$$

Таким образом, мы предполагаем, что все особенности взаимодействия валентного электрона с ионным остовом определяются потенциалом ионизации. В [114] получены соотношения, связывающие параметры потенциала (17) с потенциалом ионизации основного состояния I атома щелочного металла в атомных единицах:

$$\frac{D}{Ry} = \frac{1}{(\sqrt{Ry/I} - 1/2)^2 - 1/4}, \quad (20)$$

$$\frac{a}{a_0} = \left(\sqrt{\frac{Ry}{I}} - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4}, \quad (21)$$

и рассчитаны потенциалы Кратцера для всех щелочных металлов.

3.3. Когезия для атомов щелочных металлов

Для расчёта когезионной энергии взаимодействия атомов щелочных металлов с плотностью $n_a = N_a / V$ вновь воспользуемся результатами Бардина [40] (11)–(13). Повторяя выкладки, аналогичные приведённым для

водорода (детали см. в [10]), можно получить необходимые соотношения для когезии щелочных металлов [114]. Заметим, что измеренная в эксперименте критическая плотность паров цезия соответствует $R_a/a_0 \sim 9,4$, и она близка к точке обращения рассчитанной когезии в нуль ($R_a/a_0 \sim 10$). Это подтверждает гипотезу Стишова [115], в которой утверждается, что критическая плотность перехода в жидкое состояние близка к точке второго изменения знака когезии. Координата и величина когезионной энергии в минимуме позволяют определить энергию сублимации E_{subl} и параметр решётки L . Радиус твёрдой сердцевины R_{HS} и критическая плотность ρ_{cr} определяются координатами обращения когезии в нуль. Наши расчёты [114] неплохо соответствуют экспериментальным данным.

3.4. Когезия для атомов с многоэлектронной валентной оболочкой

Использовать формулу Бардина для атомов со сложной многоэлектронной валентной оболочкой практически невозможно. В работах [47, 48] предложено простое и универсальное выражение для различных видов энергии связи UBER (Universal Binding Energy Relation). Это соотношение основано на обработке результатов многих численных расчётов когезионной энергии связи, адгезии, хемисорбции и даже энергии связи атомов в молекулах. Оказалось, что при определённом выборе масштабных параметров все эти расчёты могут быть описаны единой, достаточно простой и универсальной функцией $E_{\text{UBER}}(a^*)$ от безразмерного параметра разрежения a^* . Для когезионной энергии эти универсальные соотношения имеют вид

$$E_{\text{UBER}}(a^*) = \Delta E E^*(a^*), \quad (22)$$

$$E^*(a^*) = -(1 + a^*) \exp(-a^*), \quad (23)$$

$$a^* = \frac{R_a - R_0}{l}. \quad (24)$$

В (22) ΔE — энергия связи атома металла в минимуме когезии, которая определяет энергию испарения при нормальных условиях. $E^*(a^*)$ — универсальная безразмерная скейлинговая функция. Безразмерный параметр разрежения a^* выражается через радиусы ячейки Вигнера – Зейтца для нормальной R_0 и текущей R_a плотности металла. В (24) l — длина масштабирования, которую можно определить через вторую производную от энергии связи по расстоянию и связать её с изотермическим модулем упругости B твёрдого металла. В [48] при нормальных условиях, когда термическими эффектами можно пренебречь, получено:

$$l = \sqrt{\frac{\Delta E}{d^2 E / da^{*2}}} = \sqrt{\frac{\Delta E}{12\pi B R_0}}. \quad (25)$$

Нормальная плотность (радиус ячейки R_0), энергия испарения ΔE и изотермический модуль упругости B известны для большинства металлов и приведены в [48] в виде таблицы. Таким образом, соотношения (22)–(24) позволяют получить зависимость когезионной энергии связи как в области с нормальной плотностью, так и в области, где она обращается в нуль. Именно эта, последняя, область в соответствии с [115] и определяет точку фазового перехода пар – жидкость.

4. Атомарный флюид, модель 1 +

Непосредственно в окрестности критической точки паров металлов в первом приближении процессами термической ионизации можно пренебречь. На это указывают многочисленные расчёты в рамках вириальных химических моделей [26, 27]. Для околоскритической области нами предложена однокомпонентная модель флюида паров металлов, в свободной энергии которой учтена коллективная энергия связи — когезия, а при расчёте степени холодной ионизации и проводимости — электронное желе.

4.1. Термодинамика атомарных паров металлов для окрестности критической точки

Рассмотрим ансамбль N_a атомов, находящихся в объёме V при температуре $k_B T = 1/\beta$. Для свободной энергии Гельмгольца F имеем

$$F = F_{\text{IG}} + F_{\text{HS}} + F_{\text{INT}}. \quad (26)$$

Здесь

$$F_{\text{IG}} = -N_a k_B T \ln \left(\frac{e V g_a \exp(\beta I)}{N_a \lambda_a^3} \right) \quad (27)$$

— вклад атомов идеального газа, $\lambda_a = [2\pi\hbar^2/(m_a k_B T)]^{1/2}$, g_a , I — тепловая длина волны атома, его статистический вес и потенциал ионизации соответственно. Второе слагаемое в (26) описывает влияние исключённого объёма. Для его описания в нашей модели используется приближение Карнахана – Старлинга, которое выражается через параметр упаковки η :

$$F_{\text{HS}} = -N_a k_B T \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad \eta = \frac{4}{3} \pi \frac{N_a}{V} R_{\text{HS}}^3, \quad (28)$$

где R_{HS} — эффективный радиус твёрдой сердцевины атома. Первые два слагаемых из (26) хорошо описывают термодинамику системы твёрдых шаров в широком диапазоне параметров. При записи F_{INT} учитывается только межатомное взаимодействие на основе гипотезы об определяющей роли квантовой коллективной энергии связи (когезии) между атомами:

$$F_{\text{INT}} = \frac{1}{2} N_a E_{\text{coh}}(y_a). \quad (29)$$

В качестве R_{HS} в (28) мы традиционно [108, 114] выбираем радиус, при котором когезия меняет знак и становится резко возрастающей положительной величиной. При использовании для когезии соотношений UBER (22)–(24) величина R_{HS} определяется аналитически из уравнения $1 + a^* = 0$. Отсюда следует простое соотношение: $R_{\text{HS}} = R_0 - l$. Безразмерная переменная $y_a = R_a/a_0$ определяет текущий радиус ячейки ВЗ в единицах борковского радиуса a_0 . Если в формуле (24) для радиуса масштабирования перейти к атомным единицам, то мы получим для переменной a^* :

$$a^* = \frac{y_a - y_0}{l_0}, \quad (30)$$

где $y_0 = R_0/a_0$ — безразмерный радиус ячейки ВЗ для нормальной плотности, а l_0 — длина масштабирования l (25) в боровских радиусах. Окончательно для когезии

получаем расчётное соотношение

$$E_{\text{coh}}(y_a) = E_{\text{UBER}}(\Delta E, y_0, l_0, y_a). \quad (31)$$

В результате для свободной энергии Гельмгольца модели 1+ получаем:

$$F = -N_a k_B T \ln \left(\frac{e V g_a \exp(\beta I)}{N_a \lambda_a^3} \right) + N_a k_B T \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{\text{coh}}(y_a). \quad (32)$$

Зная свободную энергию, можно получить выражение для давления $P = -\partial F / \partial V$, для внутренней энергии $E = \partial \beta F / \partial \beta$, а при необходимости и для любых других термодинамических функций:

$$P = P_{\text{IG}} + P_{\text{HS}} + P_{\text{INT}}, \quad (33)$$

где

$$P_{\text{IG}} + P_{\text{HS}} = k_B T \frac{N_a}{V} \left(1 + \frac{4 - 2\eta}{(1-\eta)^3} \eta \right), \quad (34)$$

$$P_{\text{INT}} = -\frac{1}{2} \frac{N_a}{V} \frac{\partial E_{\text{coh}}(y_a)}{\partial y_a} \frac{y_a}{3}. \quad (35)$$

4.2. Критические параметры металлов

и их связь с твердотельными характеристиками

На основе выражения для свободной энергии (32) можно рассчитать все термодинамические функции и найти критические параметры, определив координаты (ρ_{cr} , T_{cr} , P_{cr}) точки перегиба изотермы. В таблице 2 приведены результаты наших расчётов (жирным шрифтом) для некоторых металлов периодической таблицы Менделеева, а также исходные данные: ΔE , y_0 , l_0 . Экспериментальные данные для щелочных металлов [13, 19] выде-

Таблица 2. Параметры E_{UBER} и критические параметры металлов

Металл	ΔE , эВ	y_0	l_0	ρ_{cr} , г см ⁻³	T_{cr} , К	P_{cr} , атм	Литература
Щелочные металлы							
Cs	—	—	—	0,38	1924	92,5	[13]
—	—	—	—	0,54	1942	233	[36]
—	—	—	—	0,43	2057	144	[35]
—	0,827	5,65	1,5	0,43	1950	260	
Rb	—	—	—	0,29	2017	124,5	[13]
—	—	—	—	0,3	2060	123	[29]
—	—	—	—	0,43	2061	308	[36]
—	—	—	—	0,346	2093	159	[35]
—	0,858	5,19	1,24	0,36	2020	350	
Na	—	—	—	0,3	2485	248	[19]
—	—	—	—	0,15	2535	282	[29]
—	—	—	—	0,27	2635	921	[36]
—	—	—	—	0,206	2573	275	[35]
—	1,13	3,92	1,06	0,18	2750	900	
K	—	—	—	0,17	2178	150	[19]
—	—	—	—	0,16	2140	144	[29]
—	—	—	—	0,24	2185	396	[36]
—	0,941	4,86	1,23	0,18	2300	450	
Щёлочноземельные металлы							
Be	—	—	—	0,26	5400	460	[36]
—	—	—	—	0,35	9200	12200	[29]
—	—	—	—	0,55	8080	11700	[35]
—	3,33	2,359	0,589	0,38	8050	14000	
Mg	—	—	—	0,46	3408	1929	[36]
—	—	—	—	0,425	7000	3085	[29]
—	—	—	—	0,56	3590	1980	[35]
—	1,54	3,4	0,6	0,45	3000	3200	
Ca	—	—	—	0,4	3958	1166	[36]
—	—	—	—	0,345	5535	1200	[29]
—	—	—	—	0,49	4180	1210	[35]
—	1,825	4,11	0,91	0,34	4150	1700	
Постпереходные металлы							
Al	—	—	—	0,64	8000	4470	[35]
—	—	—	—	0,69	7150	5458	[36]
—	—	—	—	0,28	8860	3120	[29]
—	—	—	—	0,47	6890	1782	[34]
—	3,34	2,98	0,63	0,65	7400	8500	
In	—	—	—	2,05	5823	3083	[36]
—	—	—	—	1,1	8560	2725	[29]
—	—	—	—	1,84	6420	2430	[35]
—	2,6	3,47	0,68	1,8	5400	4400	

Таблица 2 (окончание)

Металл	ΔE , эВ	γ_0	l_0	ρ_{cr} , г см ⁻³	T_{cr} , К	P_{cr} , атм	Литература
Ga	—	—	—	1,77	7043	5329	[36]
—	—	—	—	0,735	8880	3150	[29]
—	—	—	—	1,77	7210	4310	[35]
—	2,78	3,164	0,661	1,38	6110	5910	
Переходные металлы							
Fe	—	—	—	2,03	9600	8250	[35]
—	—	—	—	2,04	9340	10354	[36]
—	4,29	2,662	0,517	1,98	8950	16500	
Ni	—	—	—	2,19	10330	9120	[35]
—	—	—	—	2,3	9600	11000	[36]
—	4,435	2,605	0,51	2,2	9300	18200	
Cu	—	—	—	2,33	7600	8300	[36]
—	—	—	—	2,39	8390	7460	[35]
—	—	—	—	1,4	7620	5770	[29]
—	3,5	2,662	0,513	2,3	7250	13500	
Zn	—	—	—	2,29	3190	2630	[35]
—	—	—	—	2,0	3170	2904	[36]
—	1,35	2,91	0,41	2,25	2120	5400	
Zr	—	—	—	1,79	16250	7520	[35]
—	—	—	—	1,4 ± 0,3	14500 ± 1500	4100	[141]
—	—	—	—	2,24	9660	6674	[33]
—	6,32	3,341	0,746	1,4	14400	10700	
Nb	—	—	—	2,59	19040	12520	[35]
—	—	—	—	2,02	9989	9630	[120]
—	7,47	3,077	0,63	2,0	16200	17600	
Mo	—	—	—	3,18	16140	12630	[35]
—	—	—	—	2,62	14588	11844	[36]
—	—	—	—	—	12500 ± 1000	10000 ± 1000	[59]
—	6,81	2,926	0,5	2,8	12870	22400	
Pd	—	—	—	3,2	10760	7640	[35]
—	—	—	—	3,06	8300	7085	[36]
—	3,936	2,869	0,447	3,5	6850	14900	
Cd	—	—	—	2,74	2790	1600	[35]
—	—	—	—	2,33	2619	1615	[36]
—	1,16	3,266	0,4	3,0	1600	3600	
Ta	—	—	—	5,04	20570	13500	[35]
—	—	—	—	4,28	17329	12223	[36]
—	—	—	—	4,3	12000	14000	[29]
—	—	—	—	4,26	9284	9990	[120]
—	—	—	—	4,35	11600	5000	[63]
—	—	—	—	3,83	13380	7070	[39]
—	—	—	—	3,32	13400	—	[142]
—	8,09	3,06	0,62	4,2	17400	18700	
Pt	—	—	—	5,02	14330	8700	[35]
—	—	—	—	5,5	12526	10505	[36]
—	—	—	—	4,72	9286	9490	[120]
—	—	—	—	5,08	8970	3880	[122]
—	5,852	2,888	0,447	6,2	10150	22000	
Ag	—	—	—	2,93	7010	4500	[35]
—	—	—	—	2,7	6410	4800	[36]
—	—	—	—	2,89	5130	1140	[122]
—	2,96	3,02	0,51	3,0	5500	9000	
Au	—	—	—	5,68	8970	6100	[35]
—	—	—	—	5,0	8267	6265	[36]
—	—	—	—	4,69	6520	1290	[122]
—	—	—	—	7,6 ± 1,5	7400 ± 1100	5300 ± 200	[143]
—	3,78	3,0	0,445	6,0	6250	12900	

Примечание. Жирным шрифтом выделены результаты наших расчётов, курсивом — экспериментальные данные для щелочных металлов.

лены курсивом. Более подробно результаты наших расчётов приведены в работах [113, 116–119].

4.3. Критическая плотность

В соответствии с результатами Стишова [115] критическая плотность перехода пар–жидкость в парах металлов близка к плотности, при которой когезионная энергия обращается в нуль. К сожалению, у когезии в форме UBER (22) такой характерной точки нет, в отличие от аналитического результата для паров щелочных металлов [114] и водорода [10]. Тем не менее, поскольку единственным параметром, определяющим "малость" безразмерной когезии (22), является безразмерный параметр разрежения a^* , можно ожидать, что в критической точке он будет одинаков для всех металлов. Этот вывод подтверждается нашими расчётами [113], где показано, что с достаточно хорошей точностью величина этого параметра близка к трём. Используя этот факт и соотношение для $a_{cr}^* = (y_{cr} - y_0)/l_0$, получим для безразмерного радиуса ячейки, соответствующей критической плотности y_{cr} , соотношение, связывающее его с табличными y_0, l_0 :

$$y_{cr} = y_0 + 3l_0. \quad (36)$$

Используя (36) для критической плотности ρ_{cr} , получим соотношение, связывающее эту плотность с твердотельными характеристиками:

$$\rho_{cr} = 2,68 \frac{A}{y_{cr}^3} = 2,68 \frac{A}{(y_0 + 3l_0)^3}. \quad (37)$$

В выражении (37) A — атомный вес, результат получается в г см^{-3} .

4.4. Критическая температура

Из литературы известно правило Коппа–Лэнга [31], связывающее критическую температуру T_{cr} и энтальпию испарения молекулярных и инертных газов, которая при нормальных условиях совпадает с энергией испарения (сублимации) ΔE . Правило утверждает, что между ними имеется линейная зависимость:

$$T_{cr} = \eta \Delta E. \quad (38)$$

Величина η немного различается для различных веществ, но в целом близка к 0,15–0,25. При использовании полученного массива данных для паров металлов были построены графики зависимости критической температуры от энергии испарения [113]: оказалось, что коэффициент $\eta \approx 0,2$. Это значение удивительным образом совпадает с безразмерным значением $E^*(a_{cr}^*)$. Действительно, как мы установили, в критической точке $a_{cr}^* \approx 3$. Следовательно, $E^*(a_{cr}^*) = (1 + 3) \exp(-3) = 0,199$, что соответствует величине $\eta = 0,2$. В результате предлагается соотношение для критической температуры, связывающее её с твердотельными параметрами:

$$T_{cr} = \Delta E E^*(a_{cr}^*) \approx 0,2 \Delta E. \quad (39)$$

В определённом смысле проделанные выкладки можно считать "выводом" правила Коппа–Лэнга. Переходные металлы были выделены в отдельную группу: для них $\eta \sim 0,14–0,16$. Полученное соотношение (39) раскрывает физический смысл результата Стишова и правила

Коппа–Лэнга: когезия меньше 1/5 энергии испарения не приводит к фазовому переходу пар–жидкость. Фазовый переход происходит при температуре ниже 1/5 теплоты испарения. Это и есть малая ("нулевая") величина когезии по Стишову [115].

4.5. Критическое давление

В рамках термодинамической модели (32) мы получаем несколько завышенное значение критического давления по сравнению с экспериментами в парах щелочных металлов. Наши попытки улучшить модель (32) не привели к заметному успеху. Корректируя давление, мы изменяем критическую плотность и температуру. В этой ситуации предлагается ввести феноменологический корректирующий множитель к давлению. Он оказался довольно простым. Рассчитанное в рамках модели (32) давление P_{calc}^{cr} необходимо умножить на фактор $(y_0/y_{cr})^3$ — отношение удельных объёмов при нормальных условиях и в критической точке:

$$P_{corr}^{cr} = P_{calc}^{cr} \left(\frac{y_0}{y_{cr}} \right)^3. \quad (40)$$

Корректировка (40) существенно улучшает согласие с оценками критического давления других авторов для всех рассмотренных металлов. Критические плотности, температура и давление, рассчитанные по формулам (37), (39) и (40) для большинства металлов, приведены в работе [113].

4.6. Бинодаль перехода пар–жидкость

Модель (33) позволяет аналитически рассчитать бинодали фазового перехода пар–жидкость для всех рассмотренных металлов, т.е. рассчитать плотности жидкой и газовой фазы (насыщенные пары) при их одновременном существовании. Для этого необходимо решить систему уравнений баланса на бинодали — равенства химических потенциалов и давлений для жидкой и газовой фаз.

В качестве примера на рис. 5 показана рассчитанная бинодаль молибдена. На рисунке нанесены оценки параметров критической точки других авторов [35, 36, 120–122], а также экспериментальные данные на жидкой ветви бинодали [121, 123, 124]. Бинодали для других металлов (Al, Cu, Fe, Au, W, Ta) представлены в работах [113, 116–119].

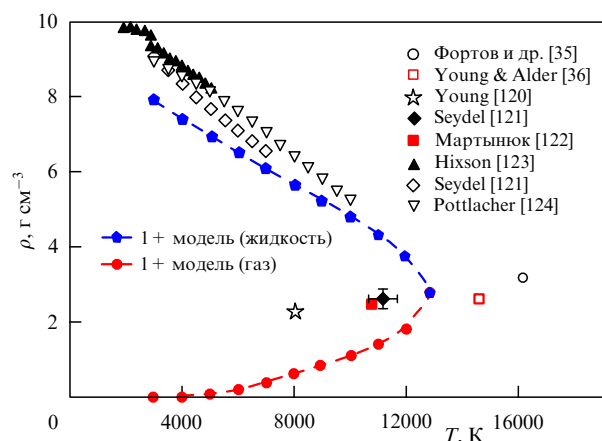


Рис. 5. Бинодаль молибдена.

4.7. Атомарный водород

Водород в нормальных условиях является молекулярным газом. В естественных условиях атомарный водород не существует. Нами в [7] рассмотрен водород гипотетический — атомарный, без молекул. Выражение для когезии водорода нами формально получено в разделе 3. С использованием соотношений модели 1+ были рассчитаны изотермы (7000–10000 К) атомарного водорода, которые отчётливо показали [7] наличие фазового перехода первого рода с характерной петлёй Ван-дер-Ваальса. Установлены параметры критической точки перехода: $P_{cr} \sim 41000$ атм, $\rho_{cr} \sim 0,1$ г см⁻³, $T_{cr} \sim 9750$ К. Переход совершается из атомарного газа в металлизированную жидкость, поскольку у неё есть когезия и присутствуют электроны желе. Действительно, в точке перехода степень холодной ионизации оказывается равной 0,386, т.е. почти половина (но не все) связанных электронов стали металлизированными. С увеличением плотности их число экспоненциально возрастает. Размер ячейки ВЗ в боровских радиусах в критической точке $y_{cr} \sim 3$, так что атом как частица ещё существует. Величина y_{cr} близка к значению $y = 3,65$, при котором энергия связи обращается в нуль, что соответствует гипотезе Стишова [115]. Энергия связи отрицательна. Конечно, в реальном водороде при найденных критических условиях присутствует значительное количество молекул, и такой переход не будет наблюдаться.

Нами рассчитана степень диссоциации для критической точки с использованием атомарно-молекулярной модели [10]. Она оказалась порядка 0,2, т.е. на 80 % газ состоит из молекул и остаётся преимущественно молекулярным. Мы провели также расчёт критической изотермы $T = 10000$ К в области плотностей, включающей наш новый переход, но с учётом молекул. Оказалось, что на чисто атомарной ветви этот переход происходит, а на атомарно-молекулярной ветви он не виден, его "забивает" вклад молекул. Если каким-либо воздействием разрушать молекулы, то, сжимая атомарный водород, можно будет получить жидкий металлический водород. В настоящее время для достижения состояний с твёрдым металлическим водородом используются методы ударно-волнового сжатия, например, сферические взрывные устройства или мощное лазерное излучение.

4.8. Экситоны

Фазовый переход экситонного газа в жидкую фазу (конденсация в электрон-дырочную каплю) был предсказан Л.В. Келдышем [125]. Затем этот эффект был установлен экспериментально [126]. Общепринятая физическая модель, которая позволяла бы рассчитать или оценить критические параметры перехода, пока не предложена. Выше нами был рассмотрен фазовый переход пар–жидкость (диэлектрик–металл), возникающий в атомарном (гипотетическом, без молекул) водороде. Имеется физическая аналогия между экситоном и атомом водорода, поэтому мы воспользовались нашим "водородным" подходом [7] для описания фазового перехода в плотном газе экситонов, тем более что роль биэкситонов (экситонных молекул) в процессе конденсации считается несущественной. Мы рассмотрели некий модельный экситонный газ без привязки к реальным полупроводниковым системам, считая главной задачей создание физической модели, приводящей к фазовому переходу и

позволяющей рассчитать критические параметры. Оказалось, что использование когезии, рассчитанной для экситонного газа, приводит к существованию фазового перехода пар–жидкость в газе экситонов. Использование когезии позволяет говорить о том, что жидкая фаза при этом металлизирована, в ней присутствуют электроны желе, следовательно, переход пар–жидкость совпадает с переходом диэлектрик–металл. Критические параметры и бинодаль качественно соответствуют наблюдаемым величинам. Полученный переход по физической природе аналогичен переходу диэлектрик–металл в атомарном водороде и в парах щелочных металлов. Отсутствие термической ионизации газа экситонов в нашей модели позволяет сделать вывод о том, что этот переход не является плазменным фазовым переходом [83].

Принято считать [125], что экситоны являются связанными состояниями электрона и дырки. Экситоны отличаются от атомов водорода следующими характеристиками: приведённой $\mu = cm_e$ и трансляционной $M = 4\mu$ массой экситона, где m_e — масса электрона, а c — численный коэффициент; эффективным зарядом $e^* = e/\sqrt{\kappa}$, где e — заряд электрона, а κ — диэлектрическая проницаемость. Уравнения Шрёдингера для экситона и атома водорода выглядят совершенно идентично, если использовать "экситонные" атомные единицы энергии Ry_{ex} и длины a_0^{ex} :

$$Ry_{ex} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \kappa^2} = Ry \frac{\mu}{m_e} \frac{1}{\kappa^2}, \quad (41)$$

$$a_0^{ex} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \kappa = a_0 \frac{m_e}{\mu} \kappa. \quad (42)$$

Для водорода когезия в атомных (водородных) единицах была рассмотрена в разделе 3 и рассчитана нами в [7]. Рассмотрим некую систему модельных экситонов с параметрами [125]: $c = 0,1$ и $\kappa = 10$. Для газа экситонов с плотностью n^{ex} , принимая во внимание совпадение всех уравнений в безразмерном виде для водорода и экситонов, получаем энергию коллективной связи экситонов (когезию), просто переходя к "экситонным" атомным единицам. Естественно, при расчётах мы использовали экситонную энергию Ферми $E_F^{ex} = E_F(m_e/\mu)$. Расчёты [6] показывают полное подобие результатов для водорода и экситонов.

Из расчёта собственно когезии экситонов уже можно сделать ряд качественных оценок. Так, энергия испарения экситона (абсолютный минимум кривой когезии) оказывается порядка 30 К. Возможно существование кристаллического состояния экситонов с нормальной плотностью $n_0^{ex} \sim 4,5 \times 10^{17}$ см⁻³ (координата минимума $y_0 = 1,53$). Когезия обращается в нуль при $y \sim 3,65$; это, согласно гипотезе Стишова [115], позволяет уже на данном этапе оценить критическую плотность перехода пар–жидкость $n_{cr}^{ex} \sim 3,3 \times 10^{16}$ см⁻³, что качественно соответствует эксперименту. Свободная энергия системы, состоящей из N_{ex} экситонов, находящихся в объёме V при температуре T , полностью аналогична использованной нами в разделе 4 для водорода и паров щелочных металлов [6]. Построенные изотермы экситонного газа для температур 7, 8,5, 9 и 10 К [6] показывают присутствие фазового перехода с характерной петлёй Ван-дер-Ваальса. Параметры критической точки перехода легко оцениваются: $P_{cr} \sim 42$ дин см⁻², $n_{cr} \sim 6 \times 10^{16}$ см⁻³,

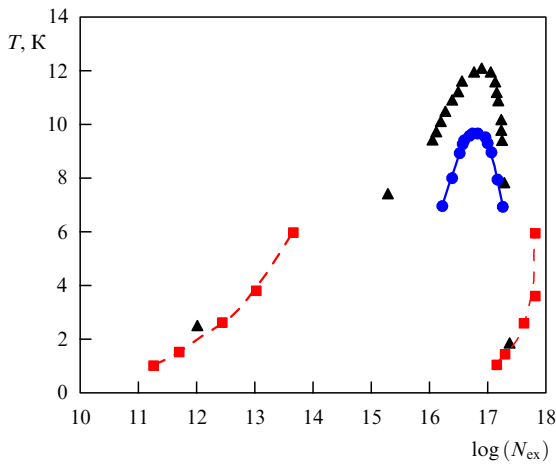


Рис. 6. Бинодаль газа экситонов: треугольники — эксперимент [126]; квадраты — данные численного моделирования [83]; кружки — модель 1+.

$T_{cr} \sim 10$ К. Переход совершается из атомарного газа экситонов в металлизированную жидкость, поскольку у неё есть коллективная энергия связи и присутствуют электроны проводимости. Решая систему уравнений баланса химических потенциалов и давлений, получаем искомого значения плотности, давления и температуры вдоль бинодали.

На рисунке 6 представлена рассчитанная нами бинодаль экситонов в координатах температура–плотность. Также нанесены данные эксперимента [126] и результаты численного расчёта квантовым методом Монте-Карло [83] для модельной кулоновской системы с плазменным фазовым переходом [80]. Можно говорить о неплохом качественном согласии расчёта [6] с экспериментом. Мы ограничились рассмотрением модельной экситонной системы без привязки к реальным полупроводникам, считая главной задачей построение модели экситонного газа, содержащей фазовый переход пар–жидкость, отличный от плазменного.

5. Атомарно-молекулярный флюид, модель 2+

Последнее время в литературе активно обсуждались эксперименты по ударному сжатию жидкого дейтерия и водорода [98–102]. Первые эксперименты [98] обнаружили высокую (даже аномальную) сжимаемость дейтерия, хотя и со значительной погрешностью. Последовавшие затем измерения (на других устройствах) таких аномальных сжатий не показали [99, 100], но, тем не менее, равномерно заполнили определённую область на PV -плоскости, находящуюся заметно левее области экспериментов [98]. В кругу специалистов высказывались мнения, что первые эксперименты не точны и даже ошибочны. Однако авторы [98] не отказались от своих данных. Были предприняты многочисленные попытки объяснить полученные результаты [103]. Для дальнейшего важно подчеркнуть, что все теоретические расчёты дают непрерывные зависимости давления от плотности на адиабате Гюгонио, так или иначе лежащие в области экспериментов [103]. И лишь одна из них, но достаточно экзотическая, модель "линейной смеси" М. Росса [127] приводила к аномальным сжимаемостям, соответствующим данным [98]. В этой модели свободная энергия

водорода (или дейтерия) определялась как линейная, с мольными долями, смесь атомарно-молекулярного и металлического компонентов. Атомарно-молекулярный компонент описывался традиционно, в рамках жидкостной теории возмущений для смеси атомов и молекул, а жидкометаллический компонент — в приближении смеси вырожденных электронов и классических ионов. Никаких физических механизмов превращения одного компонента в другой в модель не закладывалось, менялась только их мольная плотность, чтобы в сумме дать заданную. Фактически модель Росса — это интерполяция между двумя фазами, справедливая на концах интерполяции при низких (атомарно-молекулярный флюид) и высоких (жидкий металлизированный водород) плотностях. Ударная адиабата, рассчитанная в приближении линейной смеси Росса [127], была непрерывной функцией объёма и давала высокие значения сжимаемости, что было связано с доминированием жидкометаллической компоненты при высоких плотностях. Таким образом, модель Росса впервые связала высокие сжимаемости с металлизацией водорода (дейтерия).

В работе [10] нами была предложена физическая модель металлизации атомарного компонента молекулярного водорода при сжатии через диссоциацию молекул, которая происходит как уже упоминавшийся во введении фазовый переход второго рода — диссоциативный фазовый переход. В основе модели лежит предположение о том, что в плотном молекулярном водороде взаимодействие свободных (диссоциированных) атомов становится коллективным и обусловлено появлением электронов желе и когезии, точно так же как в рассмотренной ранее модели 1+. Поскольку коллективная энергия связи диссоциированных атомов в достаточно плотном газе оказывается сравнимой с энергией связи атома в молекуле (половина энергии диссоциации), диссоциация молекул увеличивается. Выполненные в [10] предварительные оценки критической точки перехода показали, что она лежит в районе аномалии адиабаты Гюгонио для дейтерия.

5.1. Химическая модель 2+ атомарно-молекулярного водорода (дейтерия)

Свободная энергия диссоциирующей атомарно-молекулярной смеси N_m молекул и N_a атомов, находящихся в объёме V при температуре T , предложенная нами в [10], имеет вид

$$F = -N_a k_B T \ln \left(\frac{e V g_a}{N_a \lambda_a^3} \right) - N_m k_B T \ln \left(\frac{e V g_m \Sigma_m}{N_m \lambda_m^3} \right) + (N_a + N_m) k_B T \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y_a), \quad (43)$$

где $\lambda_{a,m} = \sqrt{2\pi\hbar^2/(m_{a,m}k_B T)}$, $g_{a,m}$ — тепловая длина волны атома или молекулы и их статистические веса; Σ_m — статистическая сумма молекулы, $E_{coh}(y_a)$ — коллективная энергия связи в плотном атомарном водороде как функция безразмерного радиуса атомарной ячейки Вигнера–Зейтца в борзовских радиусах. В данном разделе для исключённого объёма используется выражение:

$$\eta = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{N_a}{V} R_{HSA}^3 + \frac{N_m}{V} R_{HSM}^3 \right)$$

— суммарный параметр упаковки, выраженный через радиусы твёрдых сердцевин атомов $R_{НСА}$ и молекул $R_{НСМ}$. Первые три члена в (43) описывают смесь атомов и молекул в приближении исключённого объёма Карнахана–Старлинга для смеси твёрдых шаров, а последний, четвёртый член — энергию взаимодействия атомов. Атомарный компонент описывается полностью аналогично модели 1+.

С помощью известных термодинамических соотношений были получены выражения для давления и химических потенциалов атомов и молекул, а также уравнение диссоциативного равновесия, решая которое, можно найти концентрации атомов и молекул.

5.2. Изотермы и бинодаль диссоциативного фазового перехода

Решение уравнения диссоциативного равновесия и расчёт уравнения состояния позволили обнаружить и рассчитать бинодаль нового фазового перехода [11].

На рисунке 7 найденная нами бинодаль ДФП изображена в приведённых безразмерных координатах, где все термодинамические величины отнесены к их критическим значениям. Такое представление бинодали позволило провести сравнение с бинодалью Ван-дер-Ваальса. Из рисунка 7 видна принципиальная разница этих фазовых переходов. Во введении мы назвали этот переход диссоциативным фазовым переходом. Так что есть все основания ожидать аномалий на адиабате сжатия водорода (дейтерия), что качественно подтвердили расчёты [11].

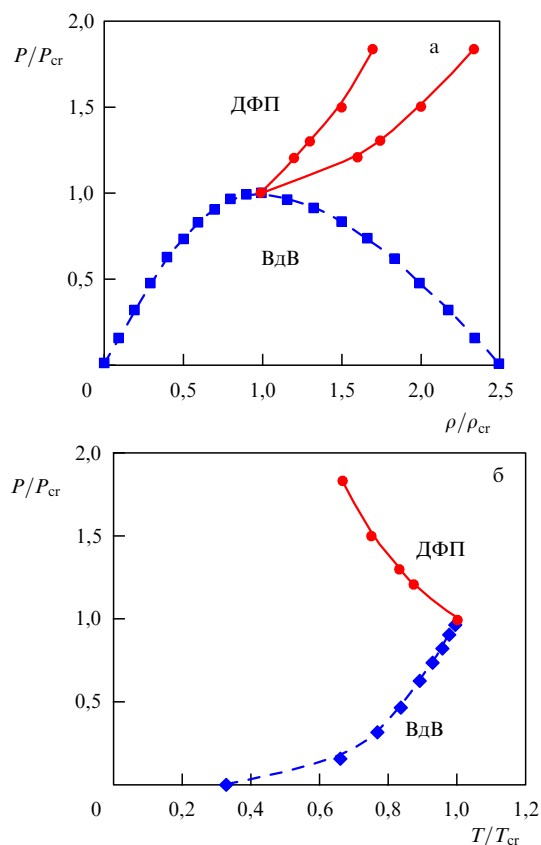


Рис. 7. Бинодаль ДФП в безразмерных переменных давление–плотность (а) и давление–температура (б). ВдВ — бинодаль Ван-дер-Ваальса, ДФП — бинодаль диссоциативного фазового перехода.

Бинодаль с падающей зависимостью критического давления от критической температуры (рис. 7б) упоминалась ещё в [80], а также была получена в работе [128], посвящённой исследованию влияния на уравнение состояния атомарной плазмы инертных газов гипотетического плазменного фазового перехода [129]. Модельная, но не физическая близость переходов обусловлена наличием диссоциативного фазового перехода в молекулярном газе [11] и плазменного фазового перехода в плазме атомарного инертного газа [129], в дальнейшем, правда, не обнаруженного.

В [11] предложена принципиально иная интерпретация экспериментальных данных [98–102]. Область аномалии связывается с наличием двухфазной области на адиабате, вызванной ДФП, где одновременно присутствуют молекулярный флюид (молекулярный газ с плотностью жидкости) и атомарная металлизированная жидкость. Тем самым плотность в этой области является плохо определённой величиной, что и приводит к сильному разбросу её значений [98] в области аномалии.

6. Атомарный флюид с ионизацией, модель 3+

Обобщением модели 1+ стала модель 3+, в которой были учтены процессы термической ионизации и, тем самым, рассмотрена смесь термически ионизованных электронов, ионов и атомов с электронами желе. Атомарный компонент описывается полностью аналогично модели 1+. Заряженный компонент, состоящий из свободных, термически ионизованных электронов и ионов, считается слабонеидеальным. Взаимодействие между свободными зарядами описывается в приближении ближайшего соседа (ПБС) [130, 131], что в низкотемпературной плазме оправдано практически при любой плотности благодаря бoльцмановскому доминированию притяжения. В работе [130] была продемонстрирована широкая область применимости ПБС по сравнению с приближением Дебая–Хюккеля. Электроны желе не входят отдельным компонентом в уравнения баланса числа частиц, так как являются частью электронов, связанных в атомы. Атомная ячейка Вигнера–Зейтца электронейтральна. Модель 3+ позволяет рассчитать состав газоплазменной смеси, включая концентрацию атомов и электронов желе (степень холодной ионизации), а также концентрации свободных, термически ионизованных электронов и ионов. Взаимное влияние желе и термических электронов и ионов в первом приближении не рассматривается, тем более что область их совместного существования невелика.

Проводимость плотных паров металлов в модели 3+ складывается из двух компонентов: проводимости термических электронов, рассчитанной по формуле Фроста, и проводимости электронов желе, рассчитанной по формуле Регеля–Иоффе. При сжатии паров проводимость изменяется непрерывно и через минимум переходит от проводимости термических электронов к проводимости желе. Многократную термическую ионизацию мы не рассматриваем, что ограничивает область применимости модели со стороны высоких температур. Снижение потенциала ионизации атомов остаётся меньше самого потенциала, а поправки на неидеальность свободных, термически ионизованных зарядов невелики. Роль кулоновской неидеальности нарастает при приближении к

кривой плавления, где необходимо учитывать также эффекты вырождения и появления дальнего порядка.

6.1. Свободная энергия Гельмгольца в модели 3+

Рассмотрим систему, состоящую из N_a атомов, N_e электронов и N_i ионов, находящихся в объёме V при температуре T . Ещё раз введём важные для дальнейшего радиусы ячейки ВЗ для атомарного, $R_a = (3V/4\pi N_a)^{1/3}$, и заряженного, $R_i = (3V/4\pi N_i)^{1/3}$, компонентов. Для нормальной плотности металла $n_0 = N_0/V$ радиус ячейки ВЗ обозначим через R_0 . Свободную энергию системы запишем в виде суммы свободных энергий атомарной и заряженной компонент в аддитивном приближении:

$$F = F_a + F_{ch}, \quad (44)$$

где

$$F_a = -N_a k_B T \ln \left(\frac{eVg_a \exp(\beta I)}{N_a \lambda_a^3} \right) + N_a k_B T \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y_a), \quad (45)$$

$$F_{ch} = -N_e k_B T \ln \left(\frac{eVg_e}{N_e \lambda_e^3} \right) - N_i k_B T \ln \left(\frac{eVg_i}{N_i \lambda_i^3} \right) - (N_e + N_i) \Delta f_{ei}. \quad (46)$$

Перекрёстные 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 (45) в выражении для свободной энергии (44) точно такое же, как и для модели 1+ (33); $n_{a,e,i} = N_{a,e,i}/V$ — плотности соответствующих компонентов; η — параметр упаковки; $E_{coh}(y_a)$ — когезионная энергия сцепления (когезия) (22). Зная плотность атомов, мы можем определить плотность электронного желе $n_j = N_j/V$ через степень холодной ионизации α_j :

$$n_j = \alpha_j n_a. \quad (47)$$

Возможные методики для расчёта α_j описаны нами в разделе 2. В дальнейшем будем использовать методику по Хартри–Фоку (2). Второе слагаемое (46) в выражении для свободной энергии (44) описывает ионизованный компонент газоплазменной смеси. В (46) λ_e, λ_i — тепловая длина волны электрона и иона соответственно, g_e, g_i — статистические веса электрона и иона. Не вдаваясь в дискуссию о поправке на кулоновское взаимодействие между электроном и ионом, используем для Δf_{ei} ПБС [130, 131]: $\Delta f_{ei} = ce^2/R_i$. Константу выберем таким образом, чтобы в снижение потенциала ионизации атома вошла энергия взаимодействия электрона с ближайшим ионом ($c = 3/4$).

6.2. Уравнение ионизационного равновесия

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:

$$\mu_a = \mu_e + \mu_i. \quad (48)$$

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

и равны соответственно:

$$\beta\mu_a = -\ln \frac{Vg_a}{N_a \lambda_a^3} + HS(\eta) - \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y_a}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a} \right), \quad (49)$$

$$\beta\mu_{e,i} = -\ln \frac{Vg_{e,i}}{N_{e,i} \lambda_{e,i}^3} - \frac{2Ry}{y_i}, \quad (50)$$

$$HS(\eta) = \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1-\eta)^3}. \quad (51)$$

Вводя степень термической ионизации $\alpha = n_{e,i}/n$, из (48) получаем уравнение ионизационного равновесия — формулу Саха:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^2} = n \lambda_e^3 \frac{g_a}{2g_i} \exp(\beta I) \times \exp \left[-\frac{2\beta Ry}{y_i} - \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y_a}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a} \right) - HS(\eta) \right]. \quad (52)$$

Формулу Саха необходимо дополнить уравнениями электронейтральности и баланса:

$$n_e = n_i, \quad (53)$$

$$n = n_i + n_a. \quad (54)$$

Уравнения (52) и (53), (54) полностью определяют состав газоплазменной смеси, а уравнение (47) позволяет найти плотность нового компонента — электронного желе. Решением этих уравнений будут зависимости $n_{a,e,i}(n)$, а в результате использования (47) — и $n_j(n)$.

6.3. Уравнение состояния

Используя базовые термодинамические формулы для давления $P = -\partial F/\partial V$ и внутренней энергии $E = \partial\beta F/\partial\beta$, для модели 3+ получаем:

$$P = n_a k_B T \left(1 + \frac{4-2\eta}{(1-\eta)^3} \eta \right) - \frac{1}{2} n_a \frac{y_a}{3} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a} + (n_e + n_i) k_B T \left(1 - \frac{1}{6} c \frac{2\beta Ry}{y_i} \right), \quad (55)$$

$$E = \frac{3}{2} k_B T (N_a + N_e + N_i) - IN_a + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y_a) - N_e c \frac{2Ry}{y_i}. \quad (56)$$

Выбор начала отсчёта энергии для паров металлов обсуждается в [4].

6.4. Проводимость

Термически ионизованные электроны и электроны желе лежат в различных энергетических интервалах. 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:

$$\sigma = \sigma_t + \sigma_j. \quad (57)$$

В (57) σ_t — проводимость термических электронов, а σ_j — проводимость электронов желе. Для расчёта проводимости термических электронов σ_t мы воспользуемся широко применяющейся в приложениях формулой,

которая в литературе называется по-разному: τ -приближение [78], формула Лоренца–Блоха [132] и формула Фроста [133, 134]. По сути, все они одинаковы и используют приближение Лоренца для проводимости лёгкой частицы в среде тяжёлых, скорректированное (или нет) для учёта электрон-электронных столкновений, учёта функции распределения электронов по скоростям Ферми–Дирака, а также структурного фактора [132]. Последний фактор становится существенным лишь при достаточно высоких плотностях. Мы будем использовать формулу Лоренца, подправленную на e – e -столкновения, с классической функцией распределения Максвелла [134]. Для краткости — формула Фроста:

$$\sigma_i = \frac{4\pi n e^2 \beta^{5/2}}{3\sqrt{2}\pi m_e} \frac{1}{9 \times 10^{11}} \times \int_0^\infty \frac{\exp(-\beta\epsilon)\epsilon^{3/2} d\epsilon}{\sqrt{\epsilon}[(1-\alpha)nQ_{ea}(\epsilon) + \alpha n\gamma_e^{-1}Q_{ei}(\epsilon, \Gamma)]}, \quad (58)$$

где ϵ — энергия термического электрона, $Q_{ea}(\epsilon)$ — транспортное сечение рассеяния электрона на атоме, $\gamma_e = 0,582$ — спитцеровский множитель, $Q_{ei}(\epsilon, \Gamma)$ — резерфордское транспортное сечение рассеяния электрона на ионе. $\Gamma = \beta e^2 \sqrt{4\pi\beta e^2(n_e + n_i)}$ — кулоновский параметр неидеальности, равный отношению дебаевской энергии к температуре.

Для сечений рассеяния электрона на атоме и на ионе возьмём соотношения, использованные нами ранее в ионно-молекулярной химической модели плазмы паров металлов [135]:

$$Q_{ea}(\epsilon) = \frac{\pi^2 \sqrt{3}}{2} \sqrt{P_a a_0^2} \sqrt{\frac{Ry}{\epsilon}}, \quad (59)$$

$$Q_{ei}(\epsilon, \Gamma) = 4\pi a_0^2 \left(\frac{Ry}{\epsilon}\right)^2 \ln\left(1 + \frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}\right). \quad (60)$$

В выражении (59) P_a — поляризуемость атома в атомных единицах [136].

Электроны желе также участвуют в проводимости, поскольку имеют возможность перемещаться от ячейки к ячейке, и их проводимость определяется формулой (8) (см. раздел 2).

7. Тепло- и электрофизические свойства плотной плазмы паров металлов. Сравнение с результатами эксперимента и численного моделирования

7.1. Проводимость паров металлов на сверхкритических изотермах

В экспериментальных работах [49–52] по импульсному взрыву проволочек, помещённых в стеклянные капилляры, была измерена зависимость проводимости паров металлов (Al, Cu, Ni, Fe, W) от плотности. Измерения охватывали широкий диапазон плотностей: от газовых до плотностей металла при нормальных условиях. Уравнение состояния при этом не измерялось. Температура восстанавливалась с использованием уравнения состояния SESAME. В [5] результаты анализа и обработки экспериментов представлены в виде изотерм.

В рамках модели 3+ нами была рассчитана проводимость паров металлов на изотермах в диапазоне $T = 8000$ – 30000 К для Al, Cu, Ni, Fe. На рисунке 8

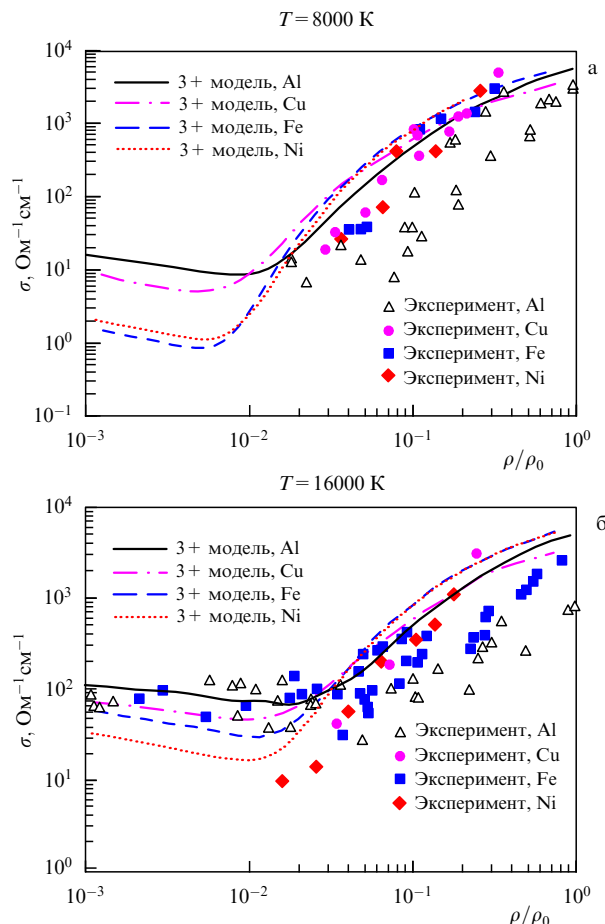


Рис. 8. Проводимость паров металлов при $T = 8000$ К (а) и $T = 16000$ К (б). Эксперимент [5]: открытые треугольники — Al, сплошные круги — Cu, сплошные квадраты — Fe, сплошные ромбы — Ni. Теория: сплошная, штрихпунктирная, пунктирная и штриховая кривые — расчёт в рамках модели 3+ с концентрацией электронов желе по Хартри–Фоку (2) для Al, Cu, Ni, Fe соответственно.

представлены результаты расчётов для изотерм $T = 8000$ К (околокритической) и $T = 16000$ К. Результаты расчётов проводимости металлов (Al, Cu, Fe, Ni, Be) на изотермах более подробно представлены в [133, 137].

На рисунках 9, 10 представлены расчёты проводимости на различных изотермах для алюминия и бериллия по сравнению с данными численных *ab initio* расчётов QMD-методом [60, 67]. Расчёты по предлагаемой модели демонстрируют довольно неплохое согласие с результатами численных расчётов. Все расчёты (см. рис. 8–10) демонстрируют интересный физический эффект смены типа носителей заряда при сжатии паров металлов. При малых плотностях перенос осуществляется термическими электронами, как в обычной частично ионизованной плазме. С ростом плотности начинают проявляться твердотельные эффекты — появляется заметное количество электронов желе. Зависимость проводимости от температуры практически исчезает, а зависимость от плотности становится на определённом интервале экспоненциальной. Сравнение с результатами экспериментов и численного моделирования может служить подтверждением нашей гипотезы о существовании электронного желе в газоплазменной области и его сосуществовании с электронами традиционной термической ионизации.

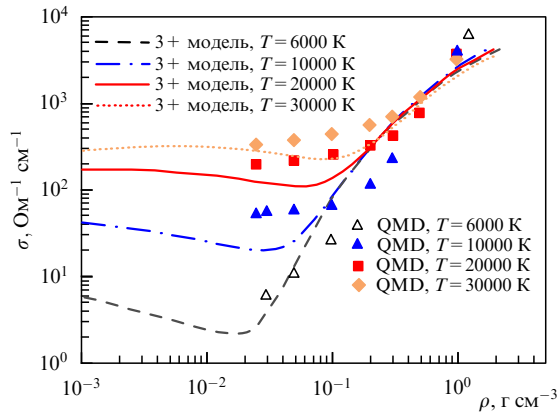


Рис. 9. Зависимость проводимости паров алюминия от плотности на различных изотермах. Результаты QMD [60]: открытые треугольники — $T = 6000$ К, сплошные треугольники — $T = 10000$ К; сплошные квадраты — $T = 20000$ К, сплошные ромбы — $T = 30000$ К. Теория: штриховая, штрихпунктирная, сплошная и пунктирная кривые соответствуют расчёту в рамках модели 3+ для изотерм $T = 6000, 10000, 20000$ и 30000 К.

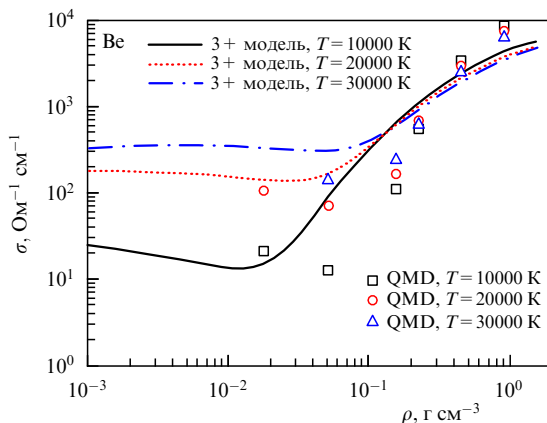


Рис. 10. Зависимость проводимости паров бериллия от плотности на различных изотермах. Результаты QMD [67]: символы соответствуют изотермам $T = 10000, 20000$ и 30000 К. Теория: сплошная, пунктирная и штрихпунктирная кривые — расчёт в рамках модели 3+, соответствующий изотермам $T = 10000, 20000$ и 30000 К.

7.2. Калорическое и термическое уравнения состояния паров металлов

Одновременное исследование уравнения состояния и проводимости выполнено в работах [53, 55–57] для плотной плазмы паров Al, Fe, Pb с использованием установок по электровзрыву фольг, зажатых между сапфировыми пластинами. Измерены зависимости давления и проводимости от внутренней энергии на различных изохорах: $V/V_0 = 9; 5,4; 4; 2,7; 1,93$, где $V_0 = 1/\rho_0$ — объём металла при нормальных условиях. Параллельно численным методом с использованием пакета VASP рассчитывался полный набор величин: давление, внутренняя энергия и проводимость, а также температура при тех же условиях. Это позволило дополнить результаты физического эксперимента, например для алюминия, данными по температуре.

На рисунке 11 показана зависимость давления от внутренней энергии на различных изохорах для алюминия (рис. 11а) и железа (рис. 11б) соответственно. Показаны экспериментальные данные [53, 55] и расчёты по модели 3+. Для бериллия отсутствуют экспериментальные данные в области сверхкритического флюида в связи

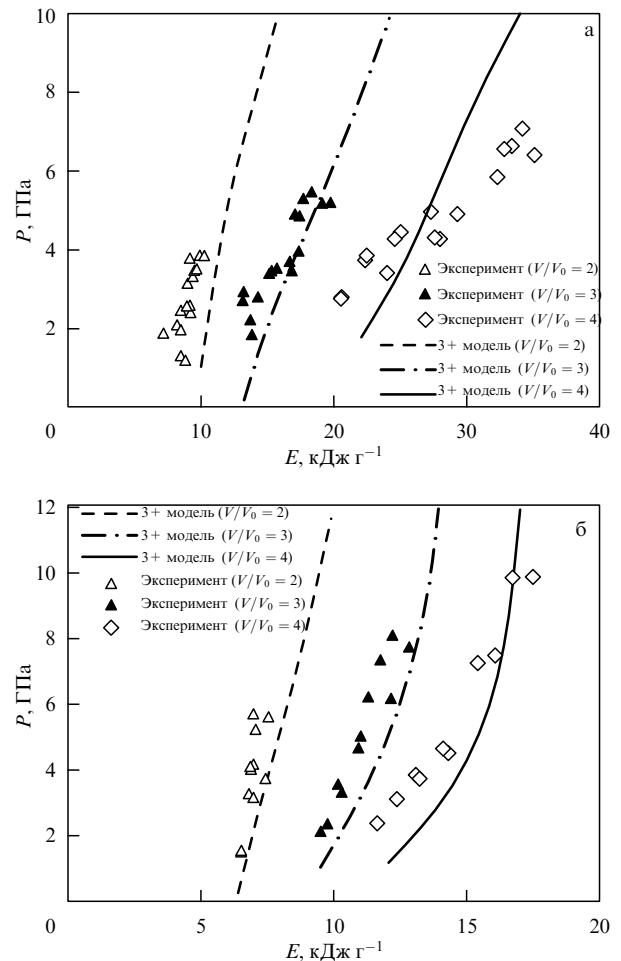


Рис. 11. Зависимость давления от внутренней энергии алюминия (а) и железа (б) на изохорах $V/V_0 = 2, 3, 4$. Эксперимент [53, 55]: символы соответствуют изохорам $V/V_0 = 2, 3, 4$. Теория: штриховая, штрихпунктирная и сплошная кривые — расчёт по модели 3+ для изохор $V/V_0 = 2, 3, 4$ соответственно.

с высокой токсичностью этого металла. В работах [67, 68] с использованием пакета VASP были рассчитаны свойства бериллия в широком диапазоне плотностей и температур, получены термическое и калорическое уравнения состояния (УРС), рассчитана проводимость при постоянном и переменном токе. Для расчёта проводимости использован формализм Кубо–Гринвуда.

Проведённое на рис. 12, 13 сравнение наших расчётов с результатами численных расчётов показывает даже лучшее их согласие для термического УРС, чем для калорического. На рисунке 13 видно зарождение петли Ван-дер-Ваальса и для QMD-расчётов, и для модели 3+, что свидетельствует о приближении к критической точке. При высоких температурах ($T > 30000$ К) наблюдается отличие расчётов по модели 3+ от численных расчётов, что связано с влиянием двукратной ионизации.

7.3. Проводимость (сопротивление) закритических паров металлов на изохорах

На рисунке 14 показаны расчёты сопротивления закритической плазмы алюминия по сравнению с результатами физического и численного эксперимента. Расчёты проводимости на основе модели 3+ неплохо описывают экспериментальные данные и численные расчёты. На рассмотренных изохорах наблюдается слабая зависи-

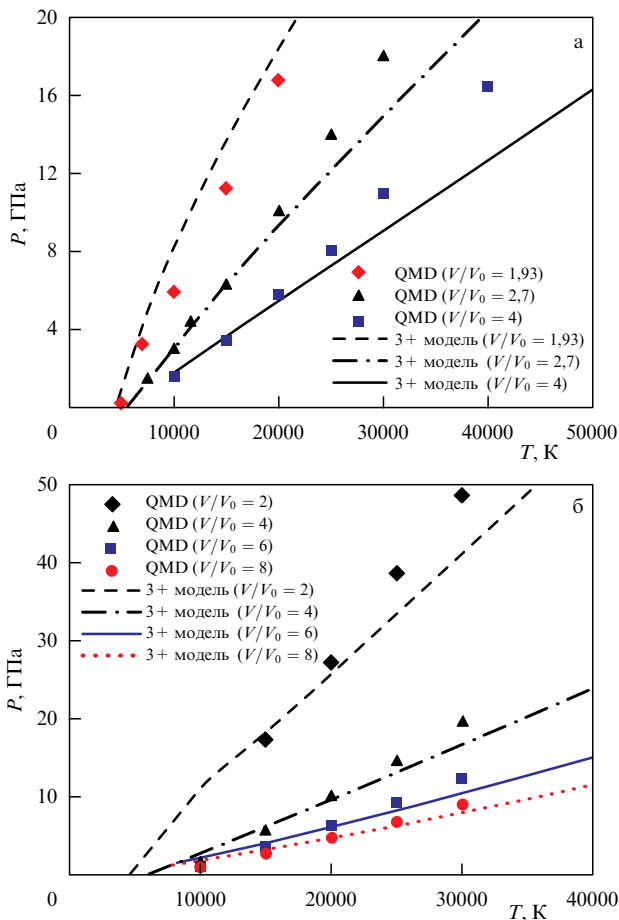


Рис. 12. Зависимость давления от температуры алюминия (а) и бериллия (б) на изохорах. (а) QMD [60]: символы соответствуют изохорам $V/V_0 = 2; 2,7; 4$. Теория: штриховая, штрихпунктирная и сплошная кривые — расчёт по модели 3+ для изохор $V/V_0 = 2; 2,7; 4$ соответственно. (б) QMD [67]: символы соответствуют изохорам $V/V_0 = 2, 4, 6, 8$; штриховая, штрихпунктирная, сплошная и пунктирная кривые — расчёт по модели 3+, соответствующий изохорам $V/V_0 = 2, 4, 6, 8$.

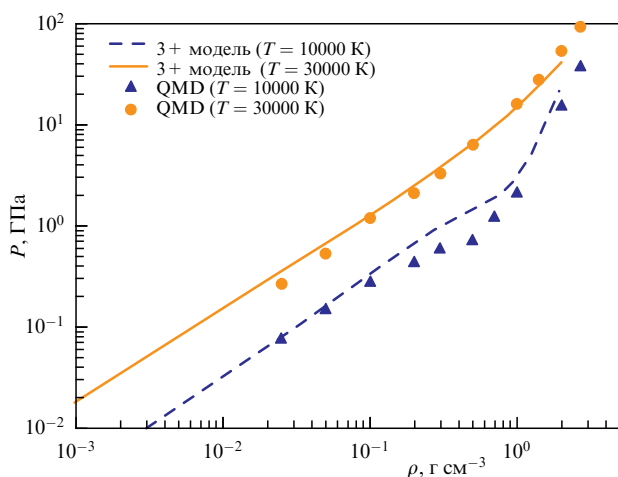


Рис. 13. Давление паров алюминия на изотермах. QMD [61]: символы соответствуют изотермам $T = 10000$ и 30000 К соответственно. Теория: штриховая и сплошная кривые — расчёты по модели 3+ при $T = 10000$ и 30000 К соответственно.

мость проводимости от температуры [4] при больших сжатиях.

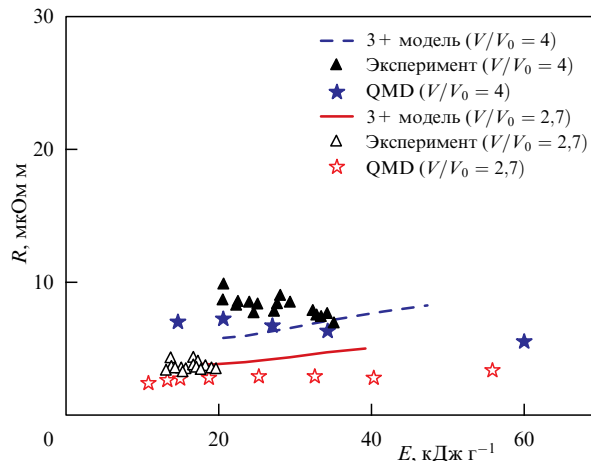


Рис. 14. Зависимость сопротивления паров алюминия от внутренней энергии для изохор $V/V_0 = 4; 2,7$. Эксперимент [53]: сплошные треугольники — $V/V_0 = 4$ [51]; полые треугольники — $V/V_0 = 2,7$. QMD [53]: сплошные звёзды — $V/V_0 = 4$, полые звёзды — $V/V_0 = 2,7$. Теория: штриховая и сплошная кривые — полное сопротивление в рамках модели 3+ для изохор $V/V_0 = 4$ и $V/V_0 = 2,7$.

8. Особенности расчёта проводимости сверхкритической плазмы инертных газов

Инертные газы принципиально отличаются от паров металлов. В газовом состоянии они являются диэлектриками и остаются таковыми при охлаждении и сжатии вплоть до жидкого и твёрдого состояний. Коллективная энергия связи согласно теории Леннарда-Джонса – Девоншира [138] формируется за счёт попарно-аддитивного взаимодействия пробного атома с его ближайшим окружением из первых координационных сфер. Использование потенциала Леннарда-Джонса для расчёта энергии связи приводит к хорошим результатам в рамках классической статистической физики [103]. Применение предложенной нами методики (2) расчёта плотности электронного желе приводит к его появлению и при сжатии инертных газов. Однако образующееся при этом желе следует считать диэлектрическим, поскольку оно возникает из полностью заполненной электронной оболочки. При этом непосредственного вклада в проводимость и в коллективную энергию связи атомов электроны желе не дают. Возникающее в инертных газах желе образовано из хвостов электронной плотности связанных состояний, и его положение на энергетической оси непосредственно примыкает к основному уровню. В [9] нами предложен новый, необычный для физики плазмы эффект, связанный с уширением основного уровня атома за счёт образования электронного желе. Появление такого уширения будет облегчать термическую ионизацию, приближая энергию основного состояния связанного электрона к континууму, действуя как своего рода снижение потенциала ионизации, но с другой стороны энергетической шкалы.

8.1. Уравнение ионизационного равновесия для плотной плазмы инертных газов

Для расчёта концентраций компонентов и зависимости проводимости от плотности на изотермах нам понадобится уравнение ионизационного равновесия. Мы воспользуемся вариантом этого уравнения, полученным для модели 3+ (52), модернизировав его с учётом новой роли

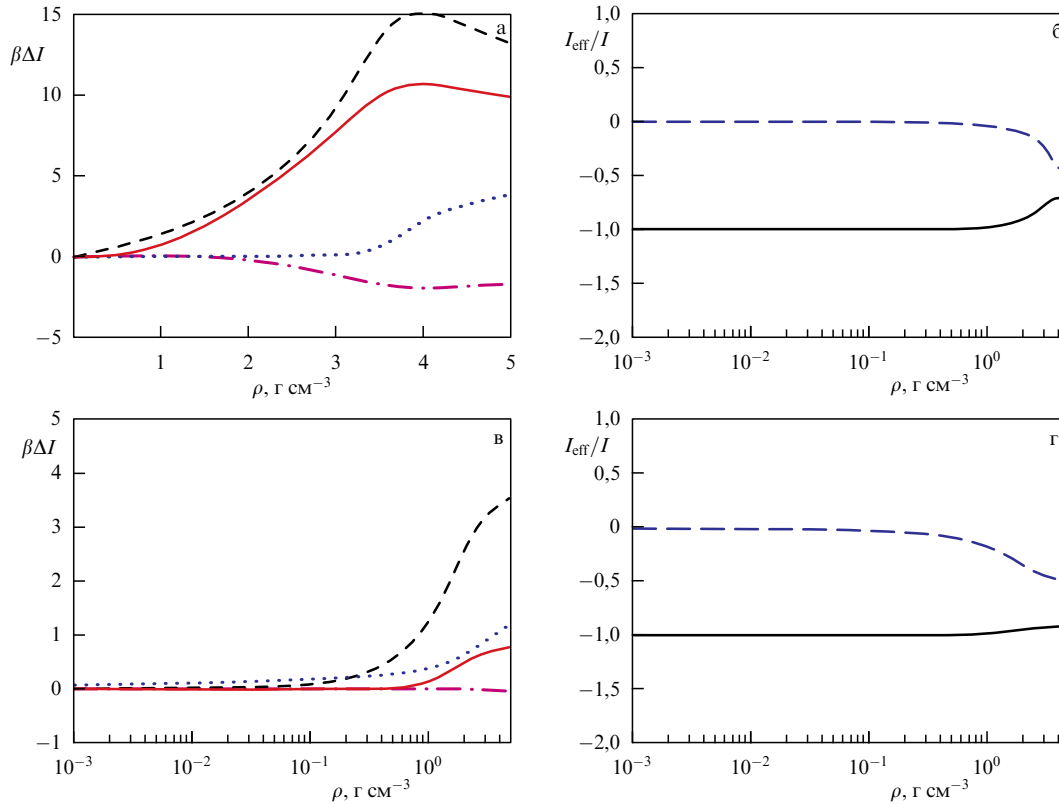


Рис. 15. Снижение потенциала ионизации атома в температурных единицах для плазмы аргона при $T = 5000$ К (а, б) и 20000 К (в, г) в зависимости от плотности. (а, в) Вклады отдельных компонентов в снижение потенциала ионизации: пунктирная кривая (ΔI_{coul}), штрихпунктирная кривая (ΔI_{coll}), штриховая кривая (ΔI_{HS}), сплошная красная кривая (ΔI_{Fermi}). (б, г) Положение континуума и основного состояния в единицах энергии связи изолированного атома: штриховая кривая — континуум с учётом снижения потенциала ионизации за счёт взаимодействия частиц в непрерывном спектре; сплошная кривая — положение основного состояния с учётом энергии Ферми желе.

электронного желе:

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = n \lambda_e^3 \frac{g_a}{2g_i} \exp(\beta I_{\text{eff}}). \quad (61)$$

Эффективный потенциал ионизации атома I_{eff} выражается через потенциал ионизации изолированного атома I и его изменения за счёт эффектов взаимодействия ΔI :

$$I_{\text{eff}} = I + \Delta I. \quad (62)$$

В качестве слагаемых в ΔI мы используем тот же набор, что и применительно к парам металлов (52), несколько изменив его для плазмы инертных газов:

$$\Delta I = \Delta I_{\text{coul}} + \Delta I_{\text{coll}} + \Delta I_{\text{HS}} + \Delta I_{\text{Fermi}}. \quad (63)$$

Первые три слагаемых практически идентичны таковым в (52). Второе слагаемое в (63), обусловленное коллективным взаимодействием атомов, формально также не меняется, однако при расчётах надо иметь в виду, что природа сил сцепления в инертных газах отличается от таковой в парах металлов, но описываются они с помощью UBER [47, 48]. Критические параметры, рассчитанные с использованием модели $1+$ применительно к инертным газам, дают величины, близкие к эксперименту [117]. Третье слагаемое описывает вклад исключённого объёма и описывается традиционно с использованием формулы Карнахана–Старлинга для модели твёрдых сфер. При вычислении параметра упаковки $\eta = 4\pi n_a R_\eta^3/3$ мы использовали $R_\eta = c R_{\text{HS}}$, где параметр

c подобран из сравнения с экспериментом. Он оказался равным $\sim 0,7-0,8$ для всех рассмотренных инертных газов. Четвёртое, новое, слагаемое описывает уменьшение потенциала ионизации атома на величину $E_{\text{Fermi}}(n_j) = (\hbar^2/2m_e)(3\pi^2 n_j)^{2/3}$, связанное с образованием диэлектрического желе. В безразмерных переменных оно имеет вид

$$\Delta I_{\text{Fermi}} = -Ry \frac{9\pi}{4} \left(\frac{\alpha_j}{y_a^3} \right)^{2/3}. \quad (64)$$

Решение уравнения Саха позволяет найти зависимость степени термической ионизации α от плотности n и температуры T . Степень холодной ионизации α_j входит как промежуточный параметр и связана с концентрацией атомов n_a .

8.2. Снижение потенциала ионизации

На рисунке 15 представлены результаты расчёта слагаемых, формирующих снижение потенциала ионизации атома в плазме аргона. При $T = 5000$ К (рис. 15а) главными компонентами являются ΔI_{HS} и ΔI_{Fermi} . С увеличением плотности становятся заметными кулоновское притяжение и коллективные силы сцепления, которые немного компенсируют друг друга. Сближение континуума и основного состояния (рис. 15б) и приводит к резкому возрастанию концентрации термически ионизованных (свободных) электронов. С повышением температуры (рис. 15в, г) роль желе уменьшается за счёт роста степени ионизации. На первый план выходят отталкивание сердцевин и кулоновское взаимодействие

свободных зарядов. Сближение запрещённой зоны (основной уровень плюс желе) с зоной проводимости (континуум) в значительной степени напоминает эффект, приводящий к переходу Мотта в полупроводниках.

8.3. Проводимость. Обсуждение результатов

Для расчёта проводимости термических электронов σ_t мы воспользуемся формулой Фроста (58). Транспортные сечения рассеяния электронов на атомах инертных газов известны экспериментально и их аналитические аппроксимации приведены, например, в работе [134]. На рисунке 16 показаны результаты расчётов изотерм проводимости плазмы аргона, выполненные по модели 3+ и модели Саха [8], представлены также экспериментальные данные [85, 88], демонстрирующие некоторую общую закономерность — расслоение на две группы; назовём их "высокотемпературные" и "низкотемпературные". Это обусловлено различными начальными состояниями при сжатии: газовым [88] и конденсированным [85]. Особенно хорошо расслоение видно для плазмы аргона. "Высокотемпературные" данные почти горизонтальные и слабо зависят от плотности. "Низкотемпературные" данные почти вертикальны, что характерно для экспоненциальных зависимостей. На рисунке 16 тонкой сплошной линией нанесены наилучшие к моменту начала данной работы теоретические расчёты по известному коду Саха [8]. Они вполне удовлетворительно описывают высокотемпературные данные и качественно — низкотемпературные.

Все выполненные расчёты для Ar, Kr, Xe подобны. Расчёт по коду Саха [8] демонстрирует рост проводимости при сжатии, но при более высоких плотностях, лежащих правее области экспериментально зафиксированного роста проводимости. Главным фактором возрастания проводимости термических электронов в коде Саха является эффект межатомного отталкивания: непосредственный — за счёт поправок к свободной энергии в приближении либо твёрдых, либо мягких сфер, а также косвенный — за счёт деформации связанных уровней

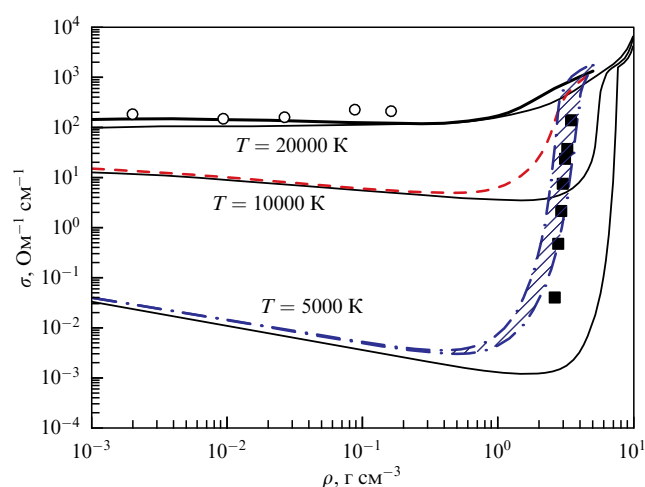


Рис. 16. Проводимость плазмы аргона. Эксперимент: полые кружки — [88]; сплошные квадраты — [85]. Теория: тонкие чёрные линии — расчёт с использованием кода Саха [8]; штрихпунктирная, штриховая и жирная сплошная кривые соответствуют расчёту по модели 3+ для температур $T = 5000, 10000$ и 20000 К соответственно ($c = 0,7$). Заштрихованная область соответствует расчёту при $T = 5000$ К для коэффициента $c = 0,7-0,8$.

атома в приближении ограниченного атома. Решающим фактором в нашей модели является учёт эффекта уширения основного состояния за счёт ферми-энергии желе. Параметры появления эффекта металлизации в инертных газах не совпадают с параметрами перехода пар-жидкость, но своим происхождением и скачкообразным характером весьма напоминают переход Мотта в полупроводниках.

9. Газообразный металл и особенности перехода пар-жидкость и диэлектрик-металл в парах металлов

В модели перехода металл-диэлектрик в парах металлов, предложенной Ликальтером [28], было введено новое понятие — газообразный металл, о возможности (правда, гипотетической) существования которого упоминалось ещё в работе [1]. Газообразный металл Ликальтера — это газ атомов, у которых произошло перекрытие классически доступных областей движения связанных электронов. Если предположить, что такое состояние существует, то фазовый переход пар-жидкость — это переход металла из жидкого состояния в состояние газообразного металла, причём отнюдь не диэлектрическое. Диэлектрическое же состояние паров по Ликальтеру возникает лишь при сильном разрежении. Если быть точным, то перехода металл-диэлектрик в окрестности критической точки не происходит. Достаточно популярная, но пока не подтверждённая экспериментально модель перехода основана на гипотезе о плазменном фазовом переходе. Утверждается, что рядом с бинадалью перехода пар-жидкость в газоплазменной области происходит переход диэлектрик-металл, обусловленный скачкообразным ростом концентрации электронов, вызванным снижением потенциала ионизации атома за счёт кулоновского взаимодействия [75, 80].

С использованием модели 3+ нами выполнено исследование ряда свойств нового плазменного состояния — газообразного металла — и обсуждена его роль в процессах перехода пар-жидкость и диэлектрик-металл в парах металлов. Во многих аспектах предлагаемая модель основана на идеях, высказанных Ликальтером [28], но не ограничивается ими. В основе предлагаемой модели газообразного металла (в отличие от модели Ликальтера) лежит представление об электронном желе, возникающем при сжатии атомарного газа. Степень холодной ионизации для различных металлов (Be, Al, Cs) показана на рис. 2. Ионные остовы, связанные вместе электронным желе, по нашим представлениям, образуют газообразный металл, который формально существует при любой плотности и этим существенно отличается от газообразного металла по модели Ликальтера, переходя в него лишь при достаточно высокой плотности. Именно в состояние газообразного металла, отнюдь не диэлектрика, и происходит переход из жидкометаллического состояния при разрежении. При сжатии газообразного металла в газовой фазе при сверхкритических температурах происходит плавный переход в состояние с металлическим уровнем проводимости.

9.1. Область существования газообразного металла

Рассмотрим совместно оба процесса ионизации: термический и холодный, и сравним их для анализа областей на

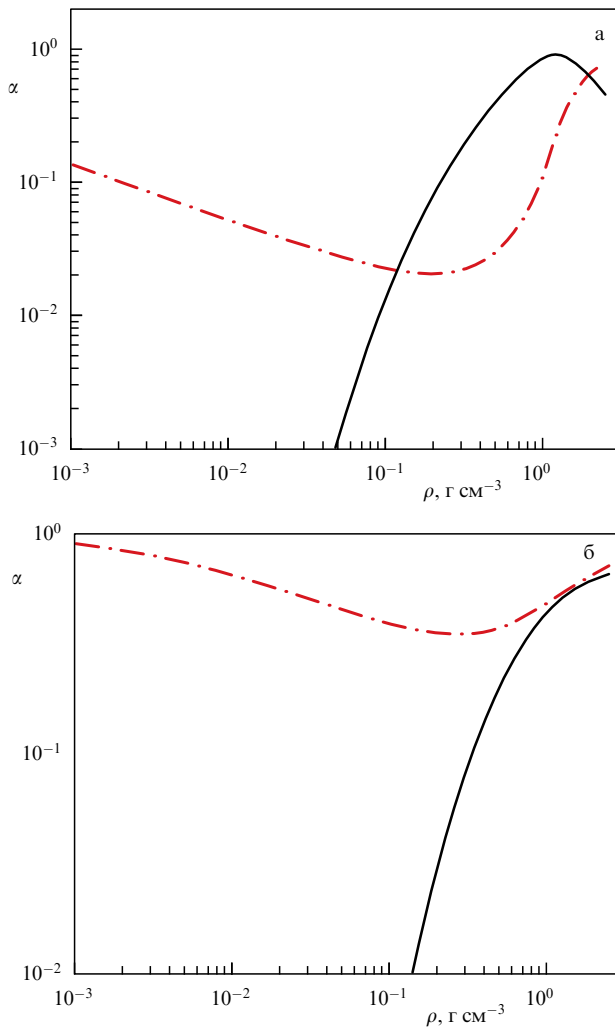


Рис. 17. Степень термической (штрихпунктирная кривая) и холодной (сплошная кривая) ионизации Al на изотермах: (а) $T = 8000$ К (околокритическая); (б) $T = 18000$ К.

фазовой диаграмме, где превалирует один из них. На рисунке 17 представлены расчёты степени термической (α) и холодной (α_j) ионизации в зависимости от плотности на изотермах алюминия. Кривые имеют две точки пересечения: при малых и больших плотностях. При малых плотностях высока термическая ионизация, атомов мало — мала и концентрация электронов желе: $\alpha > \alpha_j$. С увеличением плотности возрастает число атомов, а вместе с ним и плотность желе. Одновременно снижается доля термически ионизированных электронов $\alpha < \alpha_j$. При дальнейшем увеличении плотности начинает сказываться эффект снижения потенциала ионизации, преимущественно за счёт кулоновского взаимодействия. Это приводит к возрастанию концентрации термически ионизированных электронов и уменьшению концентрации электронов желе за счёт уменьшения числа атомов.

С повышением температуры эффект пересечения кривых ионизации исчезает и преимущественным механизмом ионизации становится термическая ионизация. Критическая температура (отсутствие эффекта пересечения) для алюминия оказывается $T_j = 18000$ К. На рисунке 18 нанесена бинодаль алюминия, рассчитанная нами в [116], совместно с имеющимися экспериментальными данными и оценками критической точки, выпол-

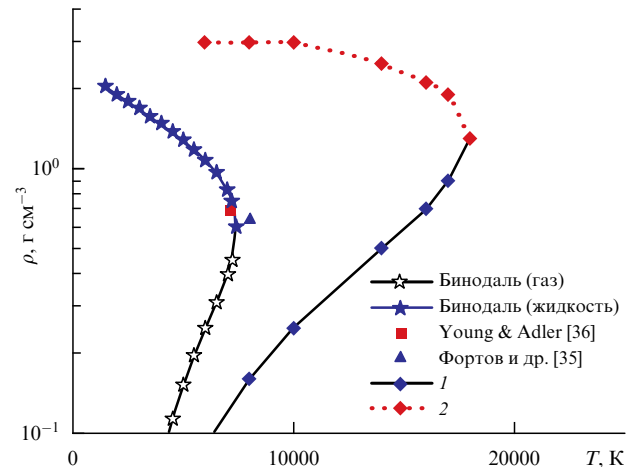


Рис. 18. Окрестность бинодали алюминия. Сплошная кривая со звёздами соответствует бинодали, рассчитанной в работе [116]. Сплошная и пунктирная кривые с ромбами (1 и 2) — степень термической ионизации равна степени холодной ионизации.

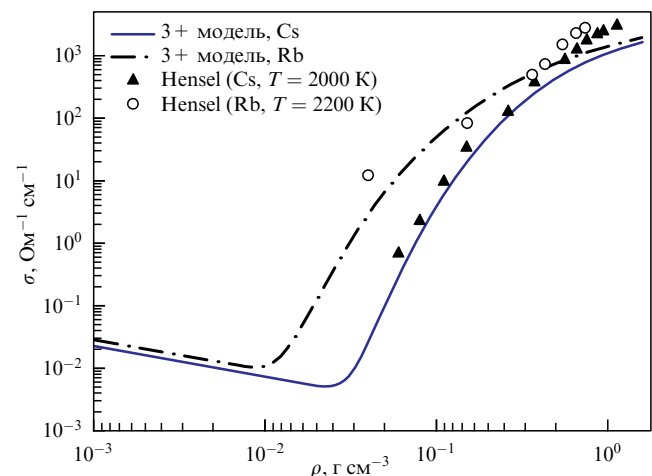


Рис. 19. Проводимость паров щелочных металлов на околокритических изотермах в зависимости от плотности. Эксперимент [14]: символы соответствуют данным для Cs и Rb соответственно. Теория: сплошная и штрихпунктирная кривые — расчёт в рамках модели 3+ для Cs и Rb соответственно.

ненными различными научными группами [35, 36]. Там же нанесена кривая, соответствующая двум корням уравнения $\alpha = \alpha_j$. Область между бинодалью и найденной нами кривой можно назвать областью с преимущественно холодным механизмом ионизации. Можно говорить, что это область, где плазма пребывает в состоянии газообразного металла, хотя и вне обозначенной области электроны желе тоже имеются, но их мало. Концентрация электронов проводимости внутри найденной области формулой Саха не определяется.

9.2. Проводимость в околокритической области

Для Cs и Rb выполнен наиболее полный набор измерений термодинамических функций и проводимости. Измерены бинодали перехода пар–жидкость и проводимость на бинодали. Такой набор экспериментальных данных позволяет с использованием модели 3+ выполнить расчёт проводимости цезия на всей бинодали [139], используя экспериментально полученные величины плотности и температуры. На рисунке 19 представлены

расчёты проводимости паров Cs и Rb на околоскритических изотермах. Главный вклад в проводимость дают электроны желе. Термическая ионизация мала. Обращаем внимание на минимум изотермы проводимости, полученный в расчётах. К нему мы вернёмся далее.

9.3. Минимум проводимости паров металлов на изотермах

Мы уже обратили внимание на наличие минимума на изотермах проводимости и выделили его наличие в отдельный пункт, поскольку этот эффект характерен для газообразного металла и ответственным за этот минимум является электронное желе. Наличие минимума качественно подтверждается нашими расчётами изотерм проводимости различных металлов [133, 137], численным моделированием и экспериментом (см. рис. 8–10). При малых плотностях мы имеем полностью ионизованную плазму, со слабой логарифмической зависимостью проводимости от плотности. С возрастанием плотности проводимость снижается, а увеличение числа атомов приводит к повышению степени холодной ионизации. Проводимость определяется электронами желе и она экспоненциально растёт с увеличением плотности. Для высокотемпературных изотерм минимум практически исчезает в связи с ионизацией атомов и исчезновением желе.

9.4. Асимптотика изотерм проводимости при увеличении плотности

На рассчитанных нами изотермах проводимости наблюдается необычное, но общее для различных металлов свойство. Все изотермы с возрастанием плотности выходят на "единую" асимптотику. Изотермы практически сливаются, и проводимость при этих плотностях перестаёт зависеть от температуры. На это свойство мы обращали внимание ранее [133]. На рисунках 20, 21 нанесены рассчитанные изотермы проводимости и проводимость паров на бинадали, как расчётная (см. рис. 20), так и экспериментальная (см. рис. 21). Асимптотика проводимости удивительным образом совпадает с проводимостью, рассчитанной вдоль бинадали. На рисунке 21 дополнительно к нашим расчётам в рамках мо-

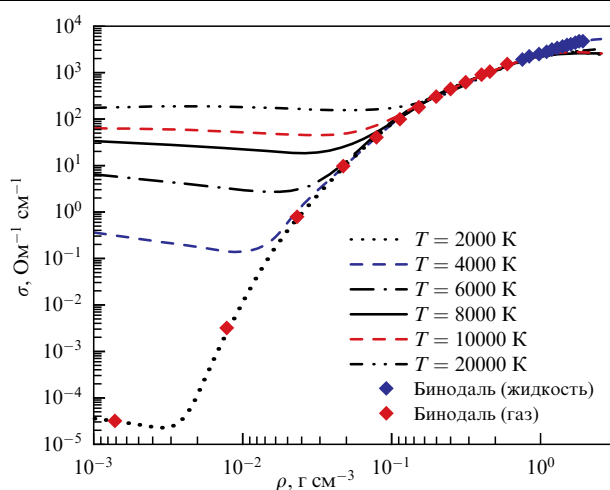


Рис. 20. Проводимость алюминия на изотермах и на бинадали. Кривые снизу вверх: $T = 2000, 4000, 6000, 8000, 10000, 20000$ К. Ромбы соответствуют проводимости на рассчитанной нами бинадали (см. рис. 18).

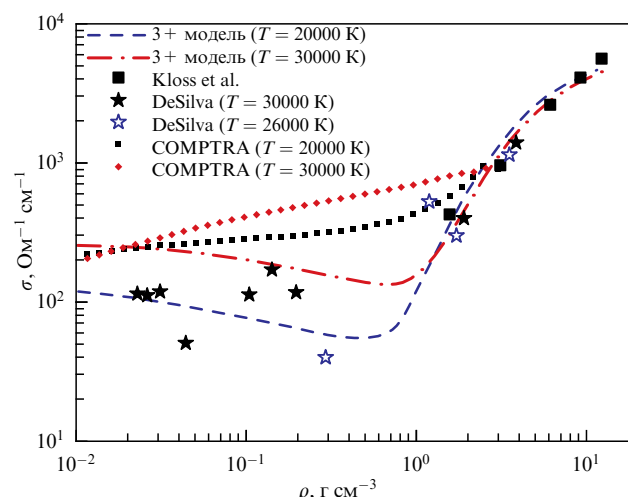


Рис. 21. Проводимость вольфрама в зависимости от плотности на изотермах. Эксперимент: открытые и сплошные звёздочки — DeSilva [5] при $T = 26000$ и 30000 К соответственно; сплошные квадраты — Kloss et al. [140]. Теория: малые квадраты и ромбики — расчёт по программе COMPTRA [75] для температур 20000 и 30000 К; штриховая и штрихпунктирная кривые соответствуют расчёту по модели 3+ для температур 20000 и 30000 К.

дели 3+ нанесены расчёты по коду COMPTRA [75], допускающему наличие плазменного фазового перехода. Наши расчёты неплохо согласуются с экспериментом [140] по измерению проводимости паров вольфрама на бинадали.

Аналитические расчёты проводимости по модели 3+ для Al и W (см. рис. 9, 10) и результаты численного моделирования [60, 67] неплохо согласуются между собой и демонстрируют два обсуждавшихся выше эффекта: наличие минимума проводимости и асимптотическое слияние изотерм. Модель газообразного металла была первоначально предложена для окрестности критической точки [28], но оказалась успешной и в более широкой области параметров [139]. Повторим, что в основе концепции газообразного металла лежат две гипотезы, имеющие твердотельное происхождение: наличие электронного желе (зачаток зоны проводимости), а также когезионное, коллективное взаимодействие атомов, в формировании которого электроны желе играют существенную роль [114].

10. Заключение

В обзоре рассмотрены закономерности фазового перехода пар–жидкость и процессы металлизации, происходящие в сверхкритическом флюиде паров металлов, атомарном и атомарно-молекулярном водороде, инертных газах и газе экситонов.

С использованием предложенных моделей рассчитаны параметры критических точек и бинадали большинства металлов периодической таблицы Менделеева, включая щелочные металлы, водород и экситоны. Установлены полезные связи твердотельных параметров и параметров критических точек. Выполнены расчёты и проведено сравнение с результатами физических и численных экспериментов для термического и калорического уравнений состояния паров металлов. Выполнены расчёты и проведено сравнение с имеющимися экспериментами для проводимости в критических точках и на

бинодали, а также на окологранных изотермах с учётом процессов холодной и термической ионизации. Предложена модель скачкообразной металлизации инертных газов при сжатии. Обнаружен и описан диссоциативный фазовый переход в частично диссоциированном молекулярном водороде (дейтерии). Исследована область существования газообразного металла вблизи бинодали. Предложена интерпретация наличия минимума и асимптотики проводимости паров металлов вдоль сверхкритических изотерм.

Установлено, что фазового перехода металл–диэлектрик в рассмотренных веществах, как такового, вообще говоря, не происходит, потому что газовая фаза, особенно вблизи критической точки, содержит электронное желе — зачаток зоны проводимости — и не является чистым диэлектриком. Жидкий металл сосуществует с металлом газообразным. Уверенно можно говорить о существовании эффекта металлизации при сжатии, связанного с образованием электронного желе. Для плазмы инертных газов скачкообразный эффект металлизации происходит далеко от критической точки и его можно рассматривать как близкий к моттовскому. Сделан вывод о том, что понятие "изолированный атом", широко используемое в статистической физике газов и плазмы, требует коррекции и неприменимо к описанию плотных газоплазменных состояний вещества.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта "Экспансия" № 19-18-50188.

Список литературы

1. Зельдович Я Б, Ландау Л Д *ЖЭТФ* **14** 32 (1944); Landau L D, Zeldovich Ya B *Acta Physicochim. USSR* **18** 194 (1943)
2. Бражкин В В и др. *УФН* **182** 1137 (2012); Brazhkin V V et al. *Phys. Usp.* **55** 1061 (2012)
3. Бражкин В В *УФН* **187** 1028 (2017); Brazhkin V V *Phys. Usp.* **60** 954 (2017)
4. Хомкин А Л, Шумихин А С *ЖЭТФ* **152** 1393 (2017); Khomkin A L, Shumikhin A S *J. Exp. Theor. Phys.* **125** 1189 (2017)
5. DeSilva A W, Rakhel A D *Contrib. Plasma Phys.* **45** 236 (2005)
6. Хомкин А Л, Шумихин А С *ЖЭТФ* **141** 775 (2015); Khomkin A L, Shumikhin A S *J. Exp. Theor. Phys.* **120** 672 (2015)
7. Хомкин А Л, Шумихин А С *Физика плазмы* **39** 958 (2013); Khomkin A L, Shumikhin A S *Plasma Phys. Rep.* **39** 857 (2013)
8. Фортвов В Е и др. *ЖЭТФ* **124** 288 (2003); Fortov V E et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **97** 259 (2003)
9. Хомкин А Л, Шумихин А С *ЖЭТФ* **155** 869 (2019); Khomkin A L, Shumikhin A S *J. Exp. Theor. Phys.* **128** 739 (2019)
10. Хомкин А Л, Шумихин А С *ЖЭТФ* **141** 101 (2012); Khomkin A L, Shumikhin A S *J. Exp. Theor. Phys.* **114** 89 (2012)
11. Хомкин А Л, Шумихин А С *ЖЭТФ* **146** 518 (2014); Khomkin A L, Shumikhin A S *J. Exp. Theor. Phys.* **119** 453 (2014)
12. Renkert H, Hensel F, Franck E U *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75** 507 (1971)
13. Jünger S, Knuth B, Hensel F *Phys. Rev. Lett.* **55** 2160 (1985)
14. Franz G, Freyland W, Hensel F *J. Phys. Colloques* **41** (C8) C8-70 (1980)
15. Pfeifer H P, Freyland W, Hensel F *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** 204 (1979)
16. Кикоин И К, Сенченков А П *ФММ* **24** 843 (1967)
17. Götzlaff W, Schönherr G, Hensel F *Z. Phys. Chem.* **156** 219 (1988)
18. Ohse R W (Ed.) *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals* (New York: Wiley, 1985)
19. Hensel F, Marceca E, Pilgrim W C *J. Phys. Condens. Matter* **10** 11395 (1998)
20. Алексеев В А, Веденов А А *УФН* **102** 665 (1970); Alekseev V A, Vedenov A A *Sov. Phys. Usp.* **13** 830 (1970)
21. Ликальтер А А *Теплофизика высоких температур* **16** 1219 (1978)
22. Храпак А Г *Теплофизика высоких температур* **17** 1147 (1979)
23. Якубов И Т *ДАН СССР* **247** 841 (1979)
24. Жуховицкий Д И *Журн. физической химии* **67** 1962 (1993)
25. Ali (Basu) M et al. *J. Chem. Phys.* **124** 024325 (2006)
26. Хомкин А Л, Шумихин А С *Теплофизика высоких температур* **51** 663 (2013); Khomkin A L, Shumikhin A S *High Temp.* **51** 594 (2013)
27. Семенов А М, Петкогло Н П, Захарова О Д *Теплофизика высоких температур* **46** 374 (2008); Semenov A M, Petkoglo N P, Zakharova O D *High Temp.* **46** 337 (2008)
28. Ликальтер А А *УФН* **162** (7) 119 (1992); Likal'ter A A *Sov. Phys. Usp.* **35** 591 (1992)
29. Ликальтер А А *УФН* **170** 831 (2000); Likal'ter A A *Phys. Usp.* **43** 777 (2000)
30. Likalter A A, Schneidenbach H *Physica A* **277** 293 (2000)
31. Lang G Z. *Metallkd.* **68** 213 (1977)
32. Apfelbaum E M, Vorob'ev V S *J. Chem. Phys.* **139** 046101 (2013)
33. Apfelbaum E M, Vorob'ev V S *J. Phys. Chem. B* **119** 11825 (2015)
34. Apfelbaum E M, Vorob'ev V S *J. Phys. Chem. B* **120** 4828 (2016)
35. Фортвов В Е, Дремин А Н, Леонтьев А А *Теплофизика высоких температур* **13** 1072 (1975)
36. Young D A, Alder B J *Phys. Rev. A* **3** 364 (1971)
37. Ликальтер А А *Теплофизика высоких температур* **23** 465 (1985)
38. Бушман А В, Фортвов В Е *УФН* **140** 177 (1983); Bushman A V, Fortov V E *Sov. Phys. Usp.* **26** 465 (1983)
39. Fortov V E et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **415** 604 (1998)
40. Bardeen J *J. Chem. Phys.* **6** 367 (1938)
41. Kuhn T S *Phys. Rev.* **79** 515 (1950)
42. Kuhn T S, Van Fleck J H *Phys. Rev.* **79** 382 (1950)
43. Wigner E, Hangtinton H J *Chem. Phys.* **3** 764 (1935)
44. Kratzer A *Z. Phys.* **3** 289 (1920)
45. Daw M S, Baskes M I *Phys. Rev. B* **29** 6443 (1984)
46. Slater J C, Koster G F *Phys. Rev.* **94** 1498 (1954)
47. Banerjia A, Smith J R *Phys. Rev. B* **37** 6632 (1988)
48. Rose J H et al. *Phys. Rev. B* **29** 2963 (1984)
49. DeSilva A W, Kunze H-J *Phys. Rev. E* **49** 4448 (1994)
50. DeSilva A W, Katsourous J D *Phys. Rev. E* **57** 5945 (1998)
51. Krisch I, Kunze H-J *Phys. Rev. E* **58** 6557 (1998)
52. DeSilva A W, Katsourous J D *J. Physique IV* **10** 209 (2000)
53. Clérouin J et al. *Phys. Rev. B* **78** 224203 (2008)
54. Clérouin J et al. *Phys. Plasmas* **19** 082702 (2012)
55. Коробенко В Н, Рахель А Д *ЖЭТФ* **139** 746 (2011); Korobenko V N, Rakhel A D *J. Exp. Theor. Phys.* **112** 649 (2011)
56. Korobenko V N, Rakhel A D *Phys. Rev. B* **88** 134203 (2013)
57. Кондратьев А М, Коробенко В Н, Рахель А Д *ЖЭТФ* **154** 1168 (2018); Kondrat'ev A M, Korobenko V N, Rakhel A D *J. Exp. Theor. Phys.* **127** 1074 (2018)
58. Ternovoi V Ya, Fortov V E, Kvitov S V, Nikolaev D N *AIP Conf. Proc.* **370** 81 (1996)
59. Emelyanov A N, Nikolaev D N, Ternovoi V Ya *High Temp. High Press.* **37** 279 (2008)
60. Desjarlais M P, Kress J D, Collins L A *Phys. Rev. E* **66** 025401 (2002)
61. Mazevet S et al. *Phys. Rev. E* **71** 016409 (2005)
62. French M, Mattsson T R *Phys. Rev. B* **90** 165113 (2014)
63. Miljacic L et al. *Calphad* **51** 133 (2015)
64. Knyazev D V, Levashov P R *Phys. Plasmas* **21** 073302 (2014)
65. Minakov D V, Paramonov M A, Levashov P R *Phys. Rev. B* **97** 024205 (2018)
66. Minakov D V, Paramonov M A, Levashov P R *AIP Adv.* **8** 125012 (2018)
67. Li D et al. *Sci. Rep.* **4** 5898 (2014)
68. Ding Y H, Hu S X *Phys. Plasmas* **24** 062702 (2017)
69. Migdal K P et al. *Appl. Surf. Sci.* **478** 818 (2019)
70. Zhang S et al. *J. Chem. Phys.* **146** 074505 (2017)
71. Driver K P et al. *High Energy Density Phys.* **23** 81 (2017)
72. Ovechkin A A, Loboda P A, Falkov A L *High Energy Density Phys.* **20** 38 (2016)
73. Hou Y et al. *High Energy Density Phys.* **22** 21 (2017)
74. Redmer R *Phys. Rev. E* **59** 1073 (1999)
75. Kuhlbrodt S, Holst B, Redmer R *Contrib. Plasma Phys.* **45** 73 (2005)
76. Apfelbaum E M *Czech. J. Phys.* **56** B618 (2006)
77. Apfelbaum E M *Contrib. Plasma Phys.* **56** 176 (2016)
78. Apfelbaum E M *Contrib. Plasma Phys.* **57** 479 (2017)
79. Fu Z J et al. *Phys. Scr.* **85** 045502 (2012)
80. Норман Г Э, Старостин А Н *Теплофизика высоких температур* **8** 413 (1970); Norman G E, Starostin A N *High Temp.* **8** 381 (1970)

81. Ebeling W, Norman G E *J. Stat. Phys.* **110** 861 (2003)
82. Filinov V S et al. *Contrib. Plasma Phys.* **44** 388 (2004)
83. Filinov V S et al. *Contrib. Plasma Phys.* **43** 290 (2003)
84. Минцев В Б, Фортов В Е *Письма в ЖЭТФ* **30** 401 (1979); Mintsev V B, Fortov V E *JETP Lett.* **30** 375 (1979)
85. Гатилов Л А и др. *Прикладная механика техническая физика* (1) 99 (1985); Gatilov L A et al. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **26** 88 (1985)
86. Urlin V D, Mochalov M A, Mikhailova O L *High Press. Res.* **8** 595 (1992)
87. Глуходелов В Д и др. *ЖЭТФ* **116** 551 (1999); Glukhodedov V D et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **89** 292 (1999)
88. Фортов В Е и др. *ЖЭТФ* **71** 225 (1976); Fortov V E et al. *Sov. Phys. JETP* **44** 116 (1976)
89. Минцев В Б, Фортов В Е, Грязнов В К *ЖЭТФ* **79** 116 (1980); Mintsev V B, Fortov V E, Gryaznov V K *Sov. Phys. JETP* **52** 59 (1980)
90. Preising M et al. *Phys. Plasmas* **25** 012706 (2018)
91. Li Z-G et al. *Phys. Plasmas* **23** 052701 (2016)
92. Sun H et al. *J. Chem. Phys.* **144** 124503 (2016)
93. Wang Z-Q et al. *Phys. Rev. E* **100** 033214 (2019)
94. Adams J R et al. *Phys. Rev. E* **76** 036405 (2007)
95. Rosmej S, Reinholz H, Rörpke G *Phys. Rev. E* **95** 063208 (2017)
96. Fu Z J, Chen Q F, Chen X R *Contrib. Plasma Phys.* **52** 251 (2012)
97. Apfelbaum E M *Contrib. Plasma Phys.* **51** 395 (2011)
98. Da Silva L B et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 483 (1997)
99. Knudson M D et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 225501 (2001)
100. Holmes N C, Ross M, Nellis W J *Phys. Rev. B* **52** 15835 (1995)
101. Белов С И и др. *Письма в ЖЭТФ* **76** 508 (2002); Belov S I et al. *JETP Lett.* **76** 433 (2002)
102. Weir S T, Mitchell A C, Nellis W J *Phys. Rev. Lett.* **76** 1860 (2002)
103. Фортов В Е, Храпак А Г, Якубов И Т *Физика неидеальной плазмы* (М.: Физматлит, 2010)
104. Fortov V E et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 185001 (2007)
105. Redmer R et al. *J. Phys. Condens. Matter* **4** 1659 (1992)
106. Apfelbaum E M *Phys. Chem. Liq.* **48** 534 (2010)
107. Clementi E, Roetti C *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **14** 177 (1974)
108. Хомкин А Л, Шумихин А С *ЖЭТФ* **150** 1020 (2016); Khomkin A L, Shumikhin A S *J. Exp. Theor. Fiz.* **123** 891 (2016)
109. Puska M J, Nieminen R M *Phys. Rev. B* **43** 12221 (1991)
110. Yxklintun U, Hartford J, Holmquist T *Phys. Scr.* **55** 499 (1997)
111. Белашенко Д К *УФН* **183** 1281 (2013); Belashchenko D K *Phys. Usp.* **56** 1176 (2013)
112. Regel A R, Ioffe A F *Prog. Semicond.* **4** 237 (1960)
113. Хомкин А Л, Шумихин А С *ЖЭТФ* **151** 82 (2017); Khomkin A L, Shumikhin A S *J. Exp. Theor. Fiz.* **124** 70 (2017)
114. Хомкин А Л, Шумихин А С *ЖЭТФ* **145** 84 (2014); Khomkin A L, Shumikhin A S *J. Exp. Theor. Fiz.* **118** 72 (2014)
115. Stishov S M *Phys. Rev. B* **47** 12260 (1993)
116. Хомкин А Л, Шумихин А С *ЖЭТФ* **148** 597 (2015); Khomkin A L, Shumikhin A S *J. Exp. Theor. Fiz.* **121** 521 (2015)
117. Khomkin A L, Shumikhin A S *Contrib. Plasma Phys.* **56** 228 (2016)
118. Khomkin A L, Shumikhin A S *High Temp. High Press.* **46** 367 (2017)
119. Khomkin A L, Shumikhin A S *High Temp. High Press.* **49** 143 (2020)
120. Gathers G R *Rep. Prog. Phys.* **49** 341 (1986)
121. Seydel U, Fischer U *J. Phys. F* **8** 1397 (1978)
122. Мартынюк М М *Журн. физической химии* **57** 810 (1983)
123. Hixson R S, Winkler M A *Int. J. Thermophys.* **13** 477 (1992)
124. Pottlacher G, Kaschnitz E, Jäger H *J. Phys. Condens. Matter* **3** 5783 (1991)
125. Келдыш Л В *УФН* **100** 514 (1970); Keldysh L V *Sov. Phys. Usp.* **13** 292 (1970)
126. Thomas G A, Rice T M, Hencel J C *Phys. Rev. Lett.* **33** 219 (1974)
127. Ross M *Phys. Rev. B* **58** 669 (1998)
128. Iosilevskiy I L *J. Phys. Conf. Ser.* **653** 012077 (2015)
129. Gryaznov V K, Iosilevskiy I L *J. Phys. A* **42** 214007 (2009)
130. Муленко И А, Хомкин А Л, Шумихин А С *Теплофизика высоких температур* **42** 835 (2004); Mulenko I A, Khomkin A L, Shumikhin A S *High Temp.* **42** 842 (2004)
131. Хомкин А Л, Шумихин А С *Вестн. ОИВТ* **2** (1) 19 (2019)
132. Филиппов А В, Старостин А Н, Грязнов В К *ЖЭТФ* **153** 514 (2018); Filippov A V, Starostin A N, Gryaznov V K *J. Exp. Theor. Phys.* **126** 430 (2018)
133. Хомкин А Л, Шумихин А С *ЖЭТФ* **151** 1169 (2017); Khomkin A L, Shumikhin A S *J. Exp. Theor. Fiz.* **124** 1001 (2017)
134. Хомкин А Л *Теплофизика высоких температур* **16** 37 (1978)
135. Хомкин А Л, Шумихин А С *Теплофизика высоких температур* **50** 329 (2012); Khomkin A L, Shumikhin A S *High Temp.* **50** 307 (2012)
136. Радциг А А, Смирнов Б М *Справочник по атомной и молекулярной физике* (М.: Атомиздат, 1980); Пер. на англ. яз.: Radzig A A, Smirnov B M *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions* (Springer Series in Chemical Physics, Vol. 31) (Berlin: Springer-Verlag, 1985)
137. Хомкин А Л, Шумихин А С *Физика плазмы* **44** 832 (2018); Khomkin A L, Shumikhin A S *Plasma Phys. Rep.* **44** 958 (2018)
138. Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B (Eds) *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley, 1954)
139. Хомкин А Л, Шумихин А С *ЖЭТФ* **157** 717 (2020); Khomkin A L, Shumikhin A S *J. Exp. Theor. Phys.* **130** 602 (2020)
140. Kloss A et al. *Phys. Rev. E* **54** 5851 (1996)
141. Онуфриев С В *Теплофизика высоких температур* **49** 213 (2011); Onufriev S V *High Temp.* **49** 205 (2011)
142. Leitner M, Schröder W, Pottlacher G *Int. J. Thermophys.* **39** 124 (2018)
143. Boboridis K, Pottlacher G, Jäger H *Int. J. Thermophys.* **20** 1289 (1999)

Supercritical fluid of metal vapor plasmas, rare gases, and excitons

A.L. Khomkin, A.S. Shumikhin

Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,
ul. Izhorskaya 13, str. 2, 125412 Moscow, Russian Federation
E-mail: shum_ac@mail.ru

We discuss vapor–liquid and dielectric–metal transitions and the metallization process via an exponential increase in conductivity under compression in metal vapors. We investigate the ‘cold ionization’ mechanism based on a proposed hypothesis on electron jellium existing as a seed of the conduction band in the gas phase. A number of physical models are proposed that combine methods to describe the interaction of atoms as cohesive and collective, caused by the presence of the electron jellium. The parameters of critical points and binodals are calculated for most metals in the Mendeleev periodic table, as well as for hydrogen and excitons. Useful relations between solid-state characteristics of metals and the parameters of critical points are established. Theoretical calculations are compared with experimental results for the equation of state of metal vapors and the conductivity at the critical points, on the binodal, and on near-critical isotherms, with the cold and thermal ionization processes taken into account. We propose the model of a ‘jump-like’ metallization of inert gases under compression, similar in nature to the Mott transition. We conclude that, in the vicinity of the critical point, metal vapors exhibit properties of metals due to the presence of the cold ionization process.

Keywords: supercritical fluid, vapor–liquid (dielectric–metal) phase transition, cohesion, electron jellium, metallization

PACS numbers: 52.25.Kn, 52.27.Gr, **64.10.+h**, 64.60.F–, 64.70.F–, **71.30.+h**, **72.15.–v**

Bibliography — 143 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **191** (11) 1187–1211 (2021)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.08.038825>

Received 28 May 2020, revised 5 July 2020

Physics – Uspekhi **64** (11) (2021)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.08.038825>