

# ПРОВОДИМОСТЬ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ

*А. Л. Хомкин\**, *А. С. Шумихин*

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

Поступила в редакцию 13 апреля 2016 г.

Рассмотрена проводимость паров металлов в критической точке и ее окрестности. В этой области зарождается жидкометаллическая проводимость. В рамках единого подхода рассчитаны термодинамические параметры критической точки, выполнены оценки концентрации электронов проводимости и проводимости паров различных металлов. Предлагается рассматривать проводимость в критической точке — критическую проводимость — в качестве четвертого критического параметра, в дополнение к плотности, температуре и давлению.

DOI: 10.7868/S0044451016110225

## 1. ВВЕДЕНИЕ

При понижении температуры большинство газов конденсируется и переходит в жидкое состояние. Происходит фазовый переход первого рода пар–жидкость. Качественно картина перехода описывается уравнением Ван дер Ваальса. Переход в нейтральных газах (инертных, молекулярных и т. д.) достаточно хорошо изучен как теоретически, так и экспериментально [1]. В последнее время большое внимание уделяется исследованию свойств газов в околоскритической области. Состояние газа в окрестности критической точки получило специальное название сверхкритический флюид — СКФ [2]. Вопросы, которые здесь возникают, важны как с прикладной, так и с общезначимой точек зрения: каковы границы СКФ, является ли СКФ неидеальным газом или расширенной жидкостью, каково поведение первых и вторых термодинамических производных давления при приближении к критической точке и ряд других. В обзоре [2] рассмотрено состояние экспериментальных и теоретических работ в этой области применительно к нейтральным газам и жидкостям. Отмечается, что в парах металлов свойства СКФ практически не рассматривались.

Фазовый переход пар–жидкость в парах металлов отличается от обычного перехода в нейтральных газах тем, что он сопровождается переходом металл–диэлектрик. Газовая фаза — нейтральный

атомарный газ, жидкая фаза — жидкий металл с высокой проводимостью. Можно сказать, что появление проводимости в жидкой фазе является отличительной особенностью этого перехода. Применительно к парам металлов можно также рассмотреть состояния СКФ. Сразу возникает вопрос о проводимости этого газового флюида. Экспериментально параметры критических точек (плотность, температура, давление и проводимость), а также кривая сосуществования фаз (бинодаль) измерены лишь для щелочных металлов (Cs, Rb) [3–5] и ртути [6]. Хорошо промерены околоскритические изотермы, большое количество измерений проведено на изобарах в газоплазменной области ( $10^{-4}$  МПа  $< P < 10$  МПа) [7]. Отмечается, что проводимость резко меняется при приближении к критической точке, т. е. в области состояний СКФ.

Для большинства других металлов измерения термодинамических параметров на бинодали, и тем более проводимости в области СКФ практически отсутствуют или достаточно скудные. Для ряда металлов (например, Al, Cu, Fe, W) имеется достаточно большое количество динамических экспериментальных данных по импульсному нагреву и последующему взрыву проволочек и фольг в воздухе, в воде или в инертных газах под давлением [8–14]. В этих экспериментальных работах измерены энерговыделение, давление и сопротивление. Температуру обычно восстанавливают по каким-либо уравнениям состояния. Получить точно параметры критической точки таким способом довольно проблематично, тем

\* E-mail: alhomkin@mail.ru

более сложно восстановить бинадаль перехода пар–жидкость. Для остальных металлов даже таких экспериментальных данных довольно мало.

Экспериментально было замечено, что пары щелочных металлов оставались проводящими и при переходе в жидкое состояние, вплоть до критической точки. Остроту проблеме добавила работа Зельдовича и Ландау [15], в которой выдвигалась гипотеза о возможном существовании двух различных переходов: пар–жидкость и диэлектрик–металл. Если в парах щелочных металлах эти переходы, похоже, совпадают, то для ртути эти переходы, скорее, отделены друг от друга. Для большинства других металлов периодической таблицы Менделеева критические точки оказались экспериментально трудно достижимыми из-за высокой величины критической температуры ( $T_{cr} \sim 10000$  К). Естественно, отсутствуют измерения проводимости как в критических точках и на околокритических ветвях бинадали, так и в области СКФ.

Расчетам уравнения состояния и кинетических коэффициентов металлов в твердом, жидком и газоплазменном состояниях посвящены десятки монографий. С точки зрения теории можно выделить две группы проблем — это расчет термодинамических и переносных свойств. Как правило, они решаются независимо. Для твердого и жидкого состояний предложено много полуэмпирических, широкодиапазонных уравнений состояний, правда, использующих десятки подгоночных параметров и опирающихся на экспериментальные данные [16]. В основе практически всех широкодиапазонных уравнений состояния для конденсированной фазы лежит классическая теория Дебая для твердого тела. Их точность в околокритической области трудно оценить, поскольку для большинства металлов измерения в этой области отсутствуют. Что касается параметров критической точки, то имеющиеся их оценки основаны либо на общих законах подобия [17,18], либо на использовании уравнения Ван дер Ваальса с эмпирическими константами [19]. Для дальнейшего рассмотрения подчеркнем, что вопрос о проводимости или хотя бы о концентрации электронов проводимости при приближении к околокритической области в этих работах даже не ставится.

Расчеты проводимости твердого и жидкого металлов основаны, как правило, на использовании формулы Займана [20]. Для расчета необходимо знание структурного фактора, сечений рассеяния на ионных остовах, ну и, конечно, концентрации электронов проводимости (см., например, [21, 22]). При приближении к критической точке необходимо учи-

тывать сложный для теории эффект уменьшения концентрации электронов проводимости вплоть до нуля, связанный с процессами локализации электронов проводимости на ионных остовах. Теоретический расчет проводимости в этой области возможен только численными методами (см., например, [23]). Заметим, однако, что современные программные пакеты (например, VASP), тем не менее, не позволяют провести одновременно расчет границ двухфазной области и проводимости.

В газоплазменной области состояний паров металлов библиография работ по термодинамике и проводимости не менее обширна, но и для этих состояний трудности расчета нарастают по мере приближения к околокритической области (см., например, [24,25]). Для газоплазменных (как правило, химических) моделей характерен расчет концентрации всех компонент, число которых для паров металлов, как правило, не превышает десятка. При приближении к критической точке (например, в цезии [24] и в алюминии [26]) пары становятся атомарными, мольная доля заряженной компоненты невелика и она является ионной со слабой степенью термической ионизации. В физической модели перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл), предложенной нами [27], высокое значение проводимости в критической точке обусловлено зарождением зоны проводимости в плотном атомарном газе, приводящей к энергии сцепления между атомами — когезии. Можно предположить, что при приближении к критической точке со стороны газа, в зоне СКФ, возможно присутствие двух сортов электронов: электронов проводимости и термических. Будем в дальнейшем, условно, называть первые блоховскими, чтобы отличить их от также проводящих, но термических электронов, источником которых являются процессы термической ионизации атомов. Эти электроны вполне могут сосуществовать друг с другом в СКФ, поскольку существуют в различных энергетических интервалах: термические — при положительных энергиях, а блоховские — при отрицательных, вблизи основного связанного уровня. При сжатии и переходе к металлическим плотностям оба вида электронов объединяются и реализуется один вид — электроны проводимости. В имеющихся химических моделях, при наличии электронов термически ионизованных, блоховские электроны как компонента отсутствуют. Следствием этого является малая величина проводимости термических электронов в околокритической области, если не использовать при расчетах экзотические поправки на неидеальность [28].

В настоящей работе предложена приближенная методика и выполнен расчет концентрации блоховских электронов и проводимости ряда металлов в критической точке одновременно с расчетом параметров самой критической точки. Проводимость в критической точке можно назвать критической проводимостью и рассматривать ее в качестве четвертого критического параметра. В основу методики расчета положена физическая модель фазового перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл), предложенная ранее [27] и основанная на гипотезе об определяющей роли когезии (квантовой коллективной энергии связи) при образовании жидкометаллической фазы. Используются три способа расчета концентрации электронов в критической точке: с помощью скейлинговых соотношений [29], по Бардину [27] (только для металлов с одним валентным  $s$ -электроном), а также с использованием методики расчета плотности электронного желе в методе погруженного атома (EAM — Embedded Atom Method) с помощью волновых функций Хартри–Фока–Слэттера [30] изолированного атома. Для расчета проводимости использована формула Регеля–Иоффе. Рассчитанная проводимость в критических точках (критическая проводимость) для щелочных металлов сравнивается с экспериментом. Критическая проводимость других металлов рассчитана впервые. Критическую проводимость можно считать четвертым (в дополнение к плотности, температуре и давлению) критическим параметром, характерным для паров металлов.

## 2. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

Для расчета термодинамических параметров критических точек паров металлов воспользуемся уравнением состояния (УРС), предложенным нами ранее [27, 31]. Предполагается, что в окрестности критической точки пары металлов атомарные. Роль притяжения в нашем УРС играет когезия — коллективная энергия сцепления атомов. Исключенный объем учитывается в приближении Карнахана–Старлинга. В разреженном газе когезия исчезает, а проявляет себя лишь при приближении к критической точке, что полностью соответствует результатам Стишова — критическая точка определяется появлением когезии [32]. Когезионная энергия проявляется в окрестности критической точки вследствие перекрытия внешних валентных электронных оболочек атомов, что и

приводит к коллективным силам сцепления. Для веществ с одним валентным электроном (щелочные металлы, атомарный водород и экситоны) когезию можно рассчитать аналитически, решив уравнение Шредингера с кулоновским потенциалом или с потенциалом Кратцера [27, 33, 34] в ячейке Вигнера–Зейтца. Расчет когезии для большинства других металлов, как правило многовалентных, является трудной задачей, решить которую можно только численно с использованием метода функционала плотности. Мы воспользовались предложенным в работе [29] универсальным соотношением для энергии связи  $E_{UBER}(\Delta E, a^*)$  (UBER — Universal Bind Energy Relation), которое обобщает в аналитическом виде данные многочисленных численных расчетов и достаточно хорошо описывает различные виды энергии связи в металлах в зависимости от плотности атомов  $n_a = N_a/V$  и ряда физических величин, характерных только для рассматриваемого вещества:

$$E_{UBER}(\Delta E, a^*) = \Delta E E^*(a^*), \quad (1)$$

$$E^*(a^*) = -(1 + a^*) \exp(-a^*), \quad (2)$$

$$a^* = (r_{WZ} - r_{WZ0})/l. \quad (3)$$

В формулах (1), (2)  $E^*(a^*)$  — универсальная безразмерная скейлинговая функция,  $\Delta E$  — энергия испарения металла при нормальных условиях. Безразмерный параметр разряжения  $a^*$  выражается через радиусы ячейки Вигнера–Зейтца для нормальной  $r_{WZ0}$  и текущей плотностей  $r_{WZ}$  металла ( $4\pi n_a r_{WZ}^3/3 = 1$ ). В формуле (3)  $l$  — длина масштабирования, связанная с изотермическим модулем упругости  $B$  соотношением  $l = \sqrt{\Delta E/12\pi B r_{WZ0}}$ . В боровских радиусах все скейлинговые множители становятся безразмерными:  $l_0 = l/a_0$ ,  $y_0 = r_{WZ0}/a_0$ ,  $y = r_{WZ}/a_0$ . В результате энергия связи зависит от текущей плотности ( $y$ ) и трех параметров  $(\Delta E, y_0, l_0) - E_{UBER}(\Delta E, y_0, l_0, y)$ . Необходимые для расчета параметры  $\Delta E, y_0, l_0$  для многих металлов приведены в работе [29].

Свободная энергия Гельмгольца для  $N_a$  атомов в объеме  $V$  при температуре  $T$ , предложенная в работе [31], имеет вид

$$F = -N_a k T \ln \left( \frac{eV g_a}{N_a \lambda_a^3} \right) + N_a k T \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y), \quad (4)$$

где  $\lambda_a$ ,  $g_a$  — соответственно тепловая длина волны Де Бройля и статистический вес атомов,  $\eta$  — параметр упаковки,  $E_{coh}(y) = E_{UBER}(\Delta E, y_0, l_0, y)$  — когезионная энергия сцепления (когезия). При  $a^* = -1$  когезия (2) обращается в нуль. Это происходит при определенной величине радиуса  $r_{HS} = r_{WZO} - l$  ( $y_{HS} = y_0 - l_0$ ). Этот радиус определяет размер твердой сердцевины атома и через него выражается параметр упаковки  $\eta = 4\pi n_a r_{HS}^3 / 3$ .

С помощью выражения (4) для свободной энергии было получено УРС и рассчитаны параметры критических точек для паров щелочных металлов [27], атомарного водорода [33], экситонов [34] и практически для всех металлов периодической системы [31]. Для ряда металлов построены бинодали [31].

### 3. ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ

Плотность электронов проводимости металлов в твердом или жидком состоянии определяется зонной структурой и полной концентрацией таких электронов, которая, в свою очередь, определяется произведением эффективного заряда ионного острова и концентрации ядер. Для большинства металлов при нормальных условиях эти данные являются практически табличными и не требуют расчетных усилий, что и используется при расчете проводимости твердых и жидких металлов. Ситуация кардинально меняется при разрежении металла или при приближении к критической точке. Начинаются сложные процессы возврата блоховских электронов на атомные орбиты с образованием, в конечном итоге, нейтральных атомов, в которые и превращается жидкий металл при выходе из околоскритической СКФ-области. Эффективный заряд ионного острова  $\alpha$  (он же описывает степень «холодной» ионизации) при этом непрерывно стремится в нуль, что означает исчезновение блоховских электронов проводимости. Следует сказать, что строгий расчет степени холодной ионизации при таком переходе является непросто задачей, которая требует привлечения методов функционала плотности и молекулярной динамики, реализованных, например, в пакете VASP. Но даже с использованием этих современных численных методов такие расчеты не всегда возможны, особенно в окрестности критической точки, где начинает появляться двухфазная область и система становится сильно неоднородной. Предлагаемая в работе методика аналитических оценок может оказаться полезной, тем более в ситуации, когда и эксперимен-

тальные, и систематические расчетные данные отсутствуют. С использованием теории Бардина [35] для правильной решетки атомов с одним валентным  $s$ -электроном (водород и пары щелочных металлов) зависимость эффективного заряда  $\alpha$  от плотности можно рассчитать аналитически, что позволило сделать в работе [27] его предварительные оценки в критической точке. Величина  $\alpha$  оказалась порядка 1/3. Естественно, при дальнейшем разрежении величина  $\alpha$  обращается в нуль, но не скачком, а постепенно. Мы обратили внимание на то, что вблизи критической точки, в газовой фазе  $\alpha \neq 0$  и, следовательно, СКФ паров металла, вероятно, является тем самым газообразным металлом, о возможном существовании которого впервые заявил Ликальтер [36]. Мы вернемся к этому варианту расчета далее в разд. 3.2.

#### 3.1. Скейлинговая методика определения электронной плотности

Развитие метода погруженного атома ЕАМ [37] привело к многочисленным расчетам энергии связи произвольного атома, погруженного в электронное желе, образованное либо такими же, либо иными атомами. В работе [29] эти данные были обработаны, обобщены и представлены в виде универсальных скейлинговых зависимостей энергии связи атома как от плотности ядер, так и от плотности электронного желе. Из равенства этих зависимостей была предложена формула, связывающая безразмерную плотность электронного желе  $n_e/n_m$  с параметром разрежения плотности ядер  $a^*$  (3):

$$n_e/n_m = (e^{-a^*})^{1/\gamma} = \alpha_{Sc}. \quad (5)$$

Здесь  $n_e$ ,  $n_m$  — соответственно текущая концентрация электронов и концентрация электронов в металле при нормальной плотности; показатель степени  $\gamma = \lambda_{TF}/l$ , где величина  $l$  та же, что и в формуле (3), а  $\lambda_{TF}$  — длина экранирования Томаса – Ферми [38]:

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

Концентрация электронов в металле при нормальной плотности  $n_m$  является табличной величиной. Как правило, она может быть связана с валентностью  $Z$  и плотностью ядер металла при нормальных условиях  $n_0$  соотношением  $n_m = Zn_0$ .

В дальнейшем мы будем называть способ расчета электронной плотности при разрежении металла по соотношению (5) «скейлинговым».

### 3.2. Расчет электронной плотности по Бардину

В работе [27] проведен аналитический расчет когезии и рассчитаны параметры критической точки для щелочных металлов. Доля делокализованных электронов (степень холодной ионизации) в данном случае определяется первым множителем Бардина  $\alpha_B$ , который вычисляется с использованием коллективной волновой функции для основного  $S$ -состояния  $R_{00}(r)$  с нулевой производной на границе ячейки Вигнера–Зейтца:

$$\alpha_B = \left[ \frac{4\pi r_{WZ}^3}{3} R_{00}^2(r_{WZ}) \right]. \quad (7)$$

Концентрация электронного желе в этом случае определяется следующим образом:

$$n_e = \alpha_B n_0, \quad (8)$$

где  $n_0$  — плотность ядер.

Далее этот способ (8) расчета электронной плотности будем называть расчетом «по Бардину».

### 3.3. Расчет электронной плотности с помощью волновых функций Хартри – Фока – Слэттера

В работе [30] представлены данные по волновым функциям изолированного атома, рассчитанным численно методом Хартри–Фока и представленным в виде разложений по слэттеровским орбиталам. Данные охватывают все элементы вплоть до порядкового номера 54.

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

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda, p} C_{\lambda, p} \chi_{\lambda, p}(r, \theta, \varphi). \quad (9)$$

Зная волновую функцию  $i$ -го электрона изолированного атома, можно рассчитать долю электронной плотности, участвующей в образовании электронного желе, в ячейном приближении. В методе погруженного атома эта доля  $\alpha_{HF}^i$  определяется интегрированием  $\Psi(r)^2$  вне ячейки Вигнера–Зейтца и вкладом постоянного фона внутри ячейки  $\Psi(y)^2$ :

$$\alpha_{HF}^i = \int_y^\infty \Psi(r)^2 r^2 dr + \frac{y^3}{3} \Psi(y)^2, \quad (10)$$

где  $y$  — текущий радиус ячейки Вигнера–Зейтца в атомных единицах. Слэттеровские орбитали  $\chi_{\lambda p}(r, \theta, \varphi)$  записываются в виде произведения нормированных на единицу радиальной и стандартной сферической функций:

$$\chi_{\lambda p}(r, \theta, \varphi) = R_{\lambda p}(r) Y_{\lambda p}(\theta, \varphi), \quad (11)$$

где

$$R_{\lambda p}(r) = [(2n_{\lambda p})!]^{-1/2} (2\zeta_{\lambda p})^{n_{\lambda p}+1/2} \times r^{n_{\lambda p}-1} e^{-\zeta_{\lambda p} r}. \quad (12)$$

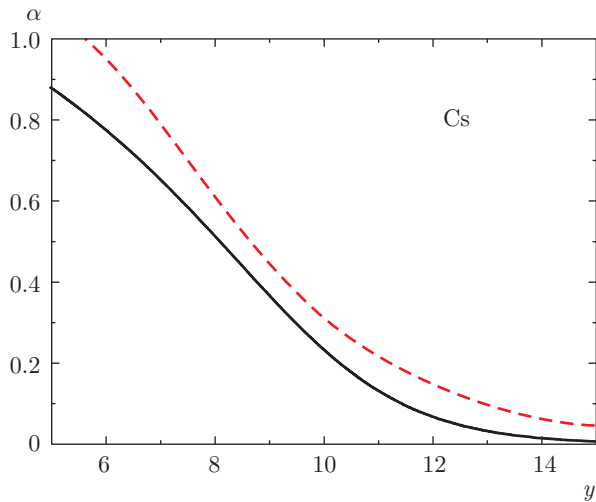
Константы слэттеровских орбиталей (11), (12) представлены в работе [30] в виде таблиц для всех электронных состояний. Формально можно вычислить величины  $\alpha_{HF}^i$  для всех электронов атома металла. Их сумма и даст оценку искомой степени «холодной ионизации». Мы в своих расчетах использовали данные [30], но только для валентных электронов, поскольку вклад электронов ионного остова в наших условиях мал и не влияет на итоговую величину  $\alpha_{HF} = \sum_i \alpha_{HF}^i$ . Более того, надо иметь в виду, что в окрестности критической точки 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  $\alpha_{HF}$  стремится к полной валентности. Лишь при дальнейшем сжатии в образование электронного желе вовлекаются электроны ионного остова.

Концентрация электронов проводимости в этом варианте расчета определяется соотношением

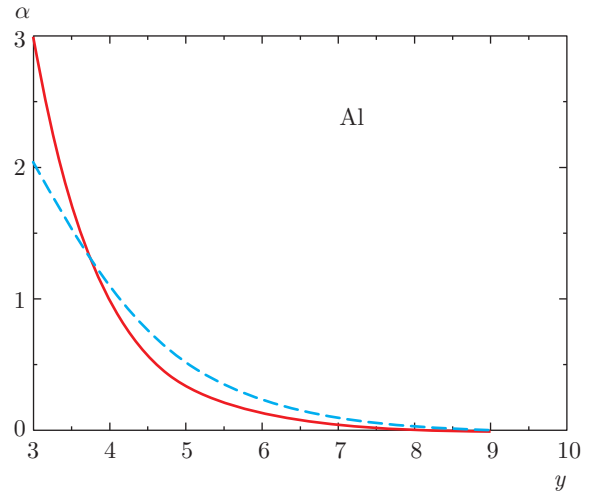
$$n_e = \alpha_{HF} n_0 \quad (13)$$

и мы будем называть этот вариант хартри-фоковским.

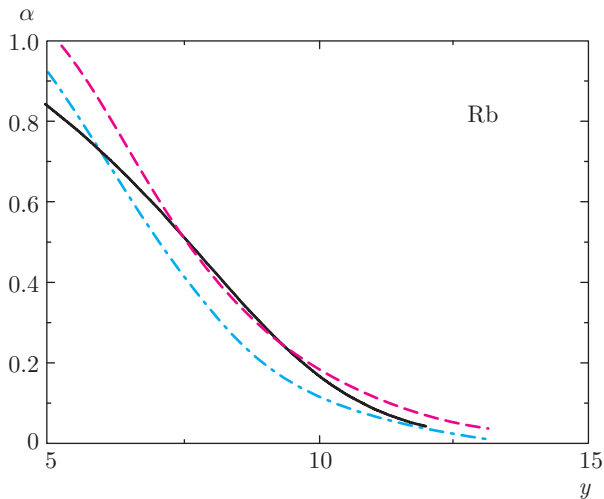
На рис. 1–3 показаны зависимости холодной степени ионизации от безразмерного радиуса ячейки Вигнера–Зейтца для цезия, рубидия и алюминия, рассчитанные различными способами. Сплошной линией обозначен расчет по Бардину (7), штрихпунктирной линией — по Хартри–Фоку (10), штриховой линией — расчет по скейлинговой формуле (5). При расчете  $\alpha$  для цезия расчет по Хартри–Фоку отсутствует (его атомный номер  $Z = 55$ ), также отсутствует расчет по Бардину для трехвалентного алюминия. Как видно на рисунках, расчеты различными способами дают близкие, но тем не менее, различающиеся по величине степени холодной ионизации. И это не удивительно, поскольку, как отмечалось, все способы расчета являются приближенными. Можно ожидать, что расчет по скейлинговой формуле (5) хорошо «работает» при небольших



**Рис. 1.** Зависимость степени холодной ионизации от безразмерного радиуса ячейки Вигнера–Зейтца для цезия: сплошная кривая — расчет по Бардину (7), штриховая кривая — расчет по скейлинговой формуле (5)



**Рис. 3.** Зависимость степени холодной ионизации от безразмерного радиуса ячейки Вигнера–Зейтца для алюминия: сплошная кривая — расчет по скейлинговой формуле (5), штриховая кривая — расчет по Хартри–Фоку (10)



**Рис. 2.** Зависимость степени холодной ионизации от безразмерного радиуса ячейки Вигнера–Зейтца для рубидия: сплошная кривая — расчет по Бардину (7), штрихпунктирная кривая — расчет по Хартри–Фоку (10), штриховая кривая — расчет по скейлинговой формуле (5)

степенях разрежения, вблизи нормальной плотности металла. Метод расчета по Хартри–Фоку, наоборот, справедлив при больших разрежениях, когда зона проводимости только зарождается и волновые функции валентных электронов слабо искажены и близки к волновым функциям изолированного атома. Формально расчет по Бардину справедлив везде, но при этом надо иметь в виду, что при его получении мы воспользовались достаточно приближен-

**Таблица 1.** Степень холодной ионизации в критической точке для различных металлов

	$\alpha_{Sc}$	$\alpha_{HF}$	$\alpha_B$
Cs	0.4		0.38
Rb	0.3	0.32	0.36
Al	0.37	0.54	
Cu	0.33	0.48	
Ag	0.31	0.51	
Fe	0.36	0.46	

ным потенциалом Кратцера для описания взаимодействия валентного электрона с ионным остовом атома щелочного металла [27]. Нам представляется, что при отсутствии точных расчетов приведенные результаты дают разумное представление о реальной величине  $\alpha$ .

В табл. 1 приведены значения степени холодной ионизации  $\alpha$ , рассчитанные по различным методам. Обращает на себя внимание, что величина  $\alpha$  меняется в интервале 0.3–0.5. С определенной долей погрешности можно говорить о близости этой величины в критических точках для различных металлов. На это обстоятельство было указано еще в работах [27, 33] для паров щелочных металлов и водорода. Можно предложить такую интерпретацию этому факту. При приближении к критической точ-

ке размер ячеек Вигнера–Зейтца начинает флуктуировать. Можно представить, что мы имеем смесь ячеек разного размера, с электроном и ионом внутри, в части которых связанный электрон может покинуть свою орбиту (перколировать по Ликальтеру). Если доля таких ячеек близка к 1/3, то по теории перколяции начинается движение электрона от ячейки к ячейке по всему образцу — появляется классический аналог зоны проводимости.

#### 4. РАСЧЕТ ПРОВОДИМОСТИ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При расчете проводимости в критической точке воспользуемся тем обстоятельством, что длина пробега электрона проводимости  $l_p$ , обратно пропорциональная произведению сечения рассеяния и структурного фактора, уменьшается при разрежении металла из-за роста структурного фактора, связанного с потерей дальнего порядка. В предположении того, что длина пробега не может быть меньше среднего межчастичного расстояния  $l_p \geq 2r_{WZ}$ , была предложена простая формула для минимальной проводимости металлов Регеля–Иоффе, не содержащая произведения структурного фактора и сечения рассеяния, а использующая только минимальную длину пробега  $l_p = 2r_{WZ}$ . Использование такого приближения в критической точке представляется вполне разумным:

$$\sigma = n_e \frac{q_e^2}{m_e} \tau, \tag{14}$$

где  $q_e$  и  $m_e$  — соответственно заряд и масса электрона,  $\tau$  — время свободного пробега. Время  $\tau$  определим как время пролета межъядерного расстояния, равного удвоенному радиусу ячейки Вигнера–Зейтца (в атомных единицах) с фермиевской скоростью  $v_F = p_F/m_e$ :

$$\frac{\tau}{m_e} = \frac{2r_{WZ}}{p_F}, \tag{15}$$

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

$$\sigma = n_e^{2/3} \frac{q_e^2}{9 \cdot 10^{11}} \frac{2y}{(3\pi^2)^{1/3} \hbar}. \tag{16}$$

В окрестности критической точки минимальная проводимость определяется концентрацией электронов проводимости  $n_e$ , связанной с плотностью ядер соотношениями (5), (8), (13) и прямой зависимостью

Таблица 2. Значения проводимости в критической точке для различных металлов

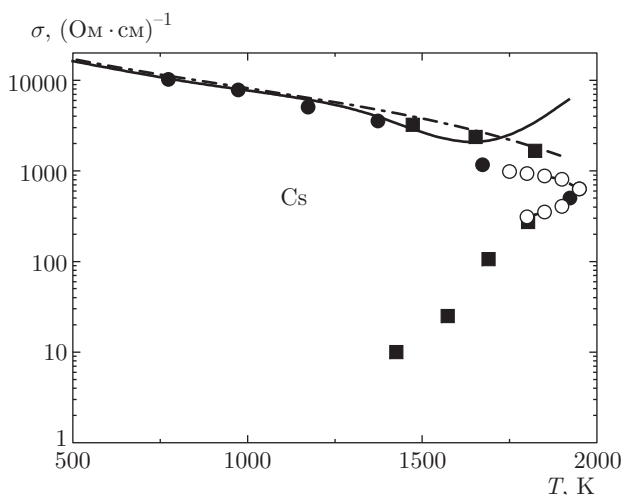
	$\sigma_{Sc}$	$\sigma_{HF}$	$\sigma_B$	$\sigma$ — эксперимент
Cs	630	330	500	300–500 [4]
Rb	660	520	600	300–500 [5]
Al	3250	1990		1056 [39]
Cu	2520	1660		
Ag	2180	1570		
Fe	3440	1620		2500 [11]

от плотности ядер через  $y$  — размер ячейки в атомных единицах. Зависимость от температуры отсутствует. Размерность всех величин в формуле (16) — СГСЭ, а проводимость получается в  $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ .

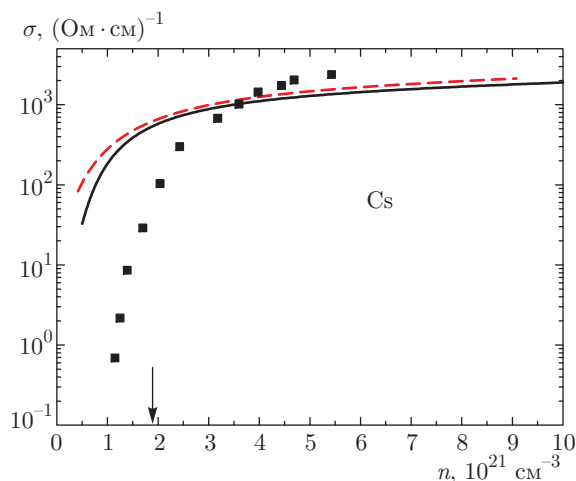
В табл. 2 представлены расчеты проводимости в критической точке для различных металлов, выполненные по формуле Регеля–Иоффе (16), но с различными значениями степени холодной ионизации  $\alpha$ . Индекс  $y$  символа проводимости  $\sigma$  указывает на способ расчета величины  $\alpha$ . Экспериментально измеренные величины проводимости для цезия и рубидия в критической точке составляют порядка  $300\text{--}500 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  [4, 5]. Оценки проводимости для алюминия [39] и железа [11] также приведены в табл. 2.

Мы также выполнили расчеты проводимости в небольшой окрестности критических точек цезия и рубидия, поскольку, как отмечалось выше, область применимости формулы (16) для проводимости невелика.

На рис. 4 показана зависимость проводимости от температуры на бинодали для цезия. Нанесены имеющиеся экспериментальные данные [3, 4] и теоретические расчеты на жидкой ветви бинодали [21, 22]. Расчет по формуле Займана [21] при приближении к критической точке дает сильно завышенный результат. Расчет [22] заметно лучше описывает проводимость на бинодали. Подчеркнем, что оба расчета используют экспериментально измеренную плотность жидкого цезия на бинодали. При отсутствии таковой определить концентрацию электронов проводимости было бы невозможно. Наши расчеты определяют параметры бинодали, критическую точку, концентрацию электронов проводимости и собственно проводимость в рамках единой методики. Можно утверждать, что они неплохо согласуются с имею-



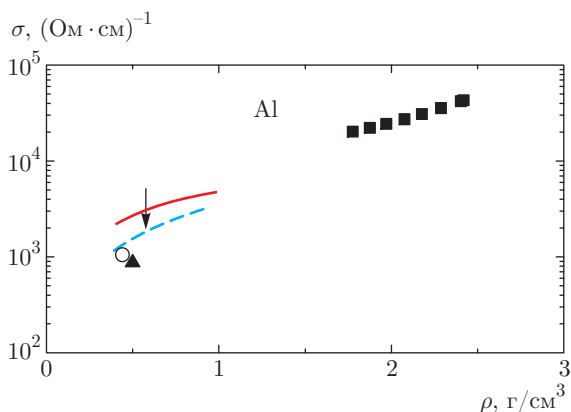
**Рис. 4.** Проводимость на бинадали цезия. Квадратами и кружками обозначены соответственно экспериментальные данные из работ [3] и [4]. Сплошная кривая — расчет [21], штрихпунктирная кривая — расчет [22]. Светлые кружки — расчет проводимости с использованием скейлинговой формулы (5) для степени холодной ионизации



**Рис. 5.** Зависимость проводимости от плотности на изотерме  $T = 2000$  К для цезия. Квадратами показаны экспериментальные данные из работы [4]. Сплошной и штриховой кривыми показаны наши расчеты соответственно по Бардину (7) и по скейлинговой формуле (5). Стрелкой показана экспериментальная критическая плотность

щимися экспериментальными данными в окрестности критической точки.

На рис. 5 показана зависимость проводимости от концентрации ядер на околочритической изотерме  $T = 2000$  К для цезия. Квадратами обозначены экспериментальные данные Хенселя [4]. Сплошной линией обозначен расчет по Бардину, штриховой линией — расчет по скейлинговой формуле (6). Конеч-

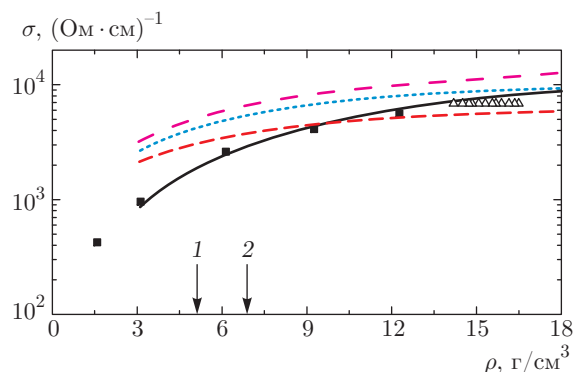


**Рис. 6.** Зависимость проводимости от плотности для алюминия. Экспериментальные данные: квадраты — [8], треугольник — [9]. Теоретические расчеты: кружок — [39], сплошная кривая — расчет по скейлинговой формуле (5), штриховая кривая — расчет по Хартри–Фоку (13)

но, в таком широком диапазоне плотностей расчет по формуле (16) носит скорее иллюстративный характер. Очевидно, что при низких плотностях необходимо использовать газоплазменные приближения, а при высоких, закритических, — жидкометаллические приближения. Мы планируем вернуться к этим вопросам в последующих публикациях.

На рис. 6 представлены данные по проводимости для алюминия. Показаны имеющиеся экспериментальные данные на жидкой ветви бинадали от точки плавления до  $T \sim 5000$  К [8]. Для алюминия треугольником показана оценка проводимости в критической точке, сделанная авторами эксперимента [9], кружком обозначена оценка проводимости по формуле Регеля–Иоффе, выполненная в работе [39]. Для оценки концентрации электронов использован критерий Мотта перехода диэлектрик–металл. Стрелкой показана критическая плотность, рассчитанная в настоящей работе. Линиями нанесены наши расчеты проводимости вдоль жидкой ветви бинадали с использованием различных способов расчета величины  $\alpha$ . В работе [9] рассмотрена изохора  $0.5 \text{ г/см}^3$ , что близко к оценке критической плотности  $0.44 \text{ г/см}^3$  из работы [39]. Наша оценка критической плотности, температуры  $\rho_{cr} = 0.6 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{cr} = 7400 \text{ К}$ , а также проводимости коррелирует с имеющимися данными. Для большинства металлов какие-либо расчеты проводимости в критической точке отсутствуют, так как сама критическая точка экспериментально неизвестна, тем более неизвестна и степень холодной ионизации металла в критической точке и ее окрестности.





**Рис. 7.** Зависимость проводимости от плотности для вольфрама. Экспериментальные данные: квадраты — [12], треугольники — [13]. Стрелками показано положение критической точки: 1 — [31], 2 — [40]. Штриховой, пунктирной и штрихпунктирной кривыми показан расчет по скейлинговой формуле (5) соответственно для валентности металла  $Z = 2, 4, 6$ . Сплошной кривой показан расчет Обручковой в ячеечном приближении [41]

На рис. 7 показан график зависимости проводимости вольфрама от плотности, для которого не известна валентность и отсутствуют данные о волновых функциях. Треугольниками обозначены экспериментальные данные на кривой плавления при импульсном нагреве проволочек в инертном газе при давлении 10 кбар, диапазон измеренных температур  $2650 \text{ К} < T < 5700 \text{ К}$  [13]. Квадратами показаны данные из работы [12] для импульсного взрыва проволочек, диапазон температур  $4000 \text{ К} < T < 13000 \text{ К}$ , плотность менялась в диапазоне  $1.3 \text{ г/см}^3 < \rho < 18.6 \text{ г/см}^3$ . Нанесены критическая плотность из работы [40] —  $\rho_c = 6.99 \text{ г/см}^3$ , а также рассчитанная нами в работе [31] —  $\rho_c = 5.18 \text{ г/см}^3$ . Плотность электронов проводимости рассчитана по скейлинговой формуле (5), с использованием различных значений валентности вольфрама  $Z = 2, 4, 6$  при известной нормальной плотности. Сплошной кривой показан расчет проводимости с использованием плотностной зависимости эффективного заряда ионного остова, выполненный по нашей просьбе Обручковой в ячеечном приближении [41].

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод расчета проводимости металлов в критической точке и ее окрестности с одновременным расчетом термодинамических параметров критической точки и параметров бинодали. Для расчета термодинамических параметров

паров металлов в окрестности критической точки использована модель, хорошо зарекомендовавшая себя для паров металлов и экситонов, в которой энергия сцепления атомов определяется когезией — коллективной, квантовой энергией связи. Степень холодной ионизации, определяющая концентрацию электронов проводимости, рассчитывается тремя различными способами, основанными на различных физических концепциях. Они дают близкие значения степени холодной ионизации металлов в критической точке и позволяют оценить погрешность расчета. Достаточно близкой оказывается степень холодной ионизации для различных металлов  $0.3 < \alpha < 0.5$ . Рассчитана минимальная металлическая проводимость в критической точке и на бинодали для различных металлов. Полученные результаты качественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными для цезия и рубидия. Предложено считать критическую проводимость, рассчитанную в данной работе, четвертым критическим параметром, характерным для перехода пар–жидкость в парах металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-50-00124).

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. Byron Bird, New York, Wiley (1954).
2. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, В. Н. Рыжов и др., УФН **55**, 1061 (2012).
3. H. Renkert, F. Henseland, and E. U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **75**, 507 (1971).
4. R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner, and W. Glaser, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91**, 1327 (1987).
5. G. Franz, W. Freyland, and F. Hensel, J. Phys. **41**, C8-194 (1980).
6. И. К. Кикоин, А. П. Сенченков, ФММ **24**, 843 (1967).
7. *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, ed. by R. W. Ohse, Blackwell Scientific, New York (1985).
8. G. R. Gathers, Int. J. Thermophys. **4**, 209 (1983).
9. J. Cl'erouin, P. Noiret, V. N. Korobenko, and A. D. Rakhel, Phys. Rev. B **78**, 224203 (2008).

10. R. S. Hixson, M. A. Winkler, and M. L. Hodgson, *Phys. Rev. B* **42**, 6485 (1990).
11. В. Н. Коробенко, А. Д. Рахель, *ЖЭТФ* **139**, 746 (2011).
12. A. Kloss, T. Motzke, R. Grossjohann, and H. Hess, *Phys. Rev. E* **54**, 5851 (1996).
13. R. S. Hixson and M. A. Winkler, *Int. J. Thermophys.* **11**, 709 (1990).
14. V. N. Korobenko and A. D. Rakhel, *Phys. Rev B* **88**, 134203 (2013).
15. Я. Б. Зельдович, Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* **14**, 32 (1944).
16. А. В. Бушман, В. Е. Фортов, *УФН* **140**, 177 (1983).
17. В. Е. Фортов, А. Н. Дремин, А. А. Леонтьев, *ТВТ* **13**, 1072 (1975).
18. E. M. Apfelbaum and V. S. Vorob'ev, *Chem. Phys. Lett.* **467**, 318 (2009).
19. D. A. Young and B. J. Alder, *Phys. Rev. A* **3**, 364 (1971).
20. J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge Univ. Press, London (1972).
21. E. M. Apfelbaum, *Phys. Chem. Liq.* **48:4**, 534 (2010).
22. R. Redmer, H. Reinholtz, G. Roeske, R. Winter, F. Noll, and F. Hensel, *J. Phys.: Condens. Matt.* **4**, 1659 (1992).
23. D. V. Knyazev and P. R. Levashov, *Phys. Plasm.* **21**, 07330 (2014).
24. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *ТВТ* **51**, 663 (2013).
25. Д. И. Жуховицкий, *ТВТ* **31**, 40 (1993).
26. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *ТВТ* **50**, 329 (2012).
27. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *ЖЭТФ* **145**, 84 (2014).
28. R. Redmer, *Phys. Rev. E* **59**, 1973 (1999).
29. A. Banerjia and J. R. Smith, *Phys. Rev B* **37**, 6632 (1988).
30. E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14**, 177 (1974).
31. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *ЖЭТФ* **148**, 597 (2015).
32. S. M. Stishov, *Phys. Rev. B* **47**, 12260 (1993).
33. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *Физика плазмы* **39**, 958 (2013).
34. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *ЖЭТФ* **147**, 775 (2015).
35. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.* **6**, 367 (1938).
36. А. А. Ликальтер, *УФН* **170**, 831 (2000).
37. M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1983).
38. J. H. Rose, J. R. Smith, and J. Ferrante, *Phys. Rev. B* **28**, 1835 (1983).
39. G. Faussurier, C. Blancard, and P. L. Silvestrelli, *Phys. Rev. B* **79**, 134202 (2009).
40. H. Hess, *Phys. Chem. Liq.* **30**, 251 (1995).
41. A. F. Nikiforov, V. G. Novikov, and V. B. Uvarov, *Quantum-Statistical Models of Hot Dense Matter*, Birkhauser (2005).