

# УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕЛИЯ-4

*В. Д. Урлин\**

*Российский федеральный ядерный центр —  
Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики  
607188, Саров, Нижегородская обл., Россия*

Поступила в редакцию 19 марта 2018 г.

Предложена новая форма полуэмпирического уравнения состояния жидкой фазы гелия-4, основанная на предположении, что ее структура состоит из смеси диэлектрической и металлической составляющих. Постулировано, что твердый диэлектрический гелий при плотности более  $5.3 \text{ г/см}^3$  становится металлом. Вычислены значения параметров уравнений состояния обеих твердых фаз и жидкой фазы гелия. Неизвестные значения исходных данных для гелия приняты по аналогии с параметрами для дейтерия. С найденными уравнениями состояния твердых и жидкой фаз гелия-4 рассчитаны фазовая диаграмма, ударная адиабата, изэнтропы, изотермы и электропроводность в этих процессах. Проведено сопоставление результатов расчета с данными экспериментов в области давлений до 35 ГПа для изотермы, до 150 ГПа для ударной адиабаты, до 42 ГПа для кривой плавления, до 2000 ГПа для изэнтроп, показавшее вполне удовлетворительное совпадение. Выполнена численная экстраполяция кривой плавления в область сверхвысоких давлений до 8000 ГПа.

DOI: 10.1134/S004445101807012X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства сжатого гелия в широком диапазоне давлений представляют интерес для понимания процессов, происходящих в различных технических приборах и установках, а также в диапазоне сверхвысоких давлений, соответствующем внутренним областям планет-гигантов Солнечной системы. Поэтому построение широкодиапазонного аналитического уравнения состояния гелия представляется важным и нужным. Оно необходимо также для последующей разработки табличного уравнения состояния  $P = P(\rho, E)$  с целью проведения численных газодинамических расчетов на ЭВМ для определения давления и плотности в экспериментах, в которых измеряется только средняя плотность сжатого вещества.

У гелия известны два изотопа — He-4 и He-3. Первый из них, He-4, по распространенности во Вселенной является вторым веществом после водорода. В настоящей работе описано уравнение состояния только изотопа He-4. При нормальных условиях ге-

лий представляет собой одноатомный газ без цвета и запаха. Гелий — единственный элемент в природе, который в жидком состоянии не затвердевает при атмосферном давлении, как бы глубоко его не охлаждали. Наименьшее давление перехода жидкого гелия в твердый составляет 2.5 МПа (25 атм) при  $T_{pl} = 0.9 \text{ К}$ .

Экспериментальных работ по сжатию гелия высокими давлениями существенно меньше, чем для водорода. Но следует отметить, что ядро атома гелия имеет два протона и два нейтрона, как и у молекулы дейтерия. Можно ожидать, что при сильном сжатии эти конденсированные вещества будут иметь похожие термодинамические свойства. В работах [1, 2] автором предложена новая форма полуэмпирического уравнения состояния жидкой фазы изотопов водорода, основанная на предположении, что структура жидкой фазы состоит из ячеек, одна часть которых содержит молекулы, а другая — атомы водорода. В настоящей работе этот подход применен при разработке уравнения состояния жидкой фазы гелия.

Проведем обзор известных экспериментальных данных по свойствам гелия-4 при высоком давлении. В работе [3] Стюартом было измерено изотермическое сжатие твердого гелия при  $T = 4.2 \text{ К}$  до

\* E-mail: urlin@vniief.ru

$P \approx 2$  ГПа. В работе [4] методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения при комнатной температуре ( $T = 300$  К) исследована изотермическая сжимаемость гелия в ячейке с алмазными наковальнями при давлении от 15.6 до 23.3 ГПа. Позже в работе [5] этими же авторами в соавторстве с другими были представлены экспериментальные результаты по сжимаемости до 32.3 ГПа вместе с уточненными данными работы [4]. Кривая плавления гелия измерена в достаточно широкой области давлений. Более ранние данные представлены в работе [6] до значений порядка 1 ГПа. Уравнение состояния и кривая плавления гелия в работе [7] измерены до 2 ГПа. В работе [8] кривая плавления продолжена примерно до 9 ГПа. Кривая плавления при высоких давлениях найдена в работе [9] до 400 К, а в [10] определена от комнатной температуры примерно до 700 К.

При изучении уравнений состояния водорода, Ar, Xe, Kr [11–16] ставился также вопрос об обнаружении при сжатии фазового перехода из одной модификации в другую или их металлизации. В гелии по теоретическим предсказаниям металлизация происходит при очень больших давлениях и плотностях. Трубицын и Улинич [17] (1962 г.) оценили, что переход гелия в металлическое состояние произойдет при сжатии давлением  $P \approx 3$  ТПа до плотности  $\rho \approx 7$  г/см<sup>3</sup> при  $T = 300$  К. В работе [18] (1972 г.) вычисленное давление перехода в металлическое состояние составило приблизительно 9.5 ТПа. В работе [18] также говорится об ожидании, что гелий с его маленьким ядром, отсутствием  $p$ -состояния и большой энергией оптического возбуждения требует для перехода в металлическое состояние существенно более высоких давлений (вполне возможно, что максимальных в сравнении со всеми другими веществами). В работе [19] (1974 г.) предсказана возможность металлизации гелия при  $P \approx 2$  ТПа и  $\rho \approx 6$  г/см<sup>3</sup>. В недавней работе [20] (2013 г.) Швец на основе квантовомеханических вычислений оценил, что гелий становится металлом при сжатии до плотности  $\rho \approx 5.3$  г/см<sup>3</sup>. Эта статья была принята в настоящей работе за основу.

## 2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГЕЛИЯ В ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАХ

Во ВНИИЭФе было начато изучение свойств гелия при ударном сжатии, аналогичное проведенным исследованиям для водорода и дейтерия [21–24], что потребовало знания уравнения состояния это-

го вещества. Информационный поиск экспериментальных и теоретических данных теплофизических свойств гелия в широкой области исследований показал, что в настоящее время имеется определенный экспериментальный материал по исследованию гелия, дающий возможность построить для него аналитическое полуэмпирическое уравнение состояния, применимое в широкой области фазовой диаграммы.

Уравнение состояния гелия в твердой и жидкой фазах принято в форме, успешно применявшейся при описании уравнений состояния различных простых веществ, в том числе изотопов водорода и конденсированных благородных газов Ar, Kr, Xe [1, 2, 11–16].

### 2.1. Уравнение состояния твердой диэлектрической фазы

Свободная энергия кристаллического твердого тела в дебаевской модели имеет вид

$$F_{solid} = E_x(\rho) + 1.125R\Theta + RT \left[ 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T) \right] + F_{el}(\rho, T) + F_{ion}(\rho, T), \quad (1)$$

где  $T$  и  $\rho$  — температура и плотность,  $R = kN_A/A_{at}$  — газовая постоянная,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро,  $A_{at}$  — атомный вес,

$$D(x) = 3x^{-3} \int_0^x \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

— функция Дебая,  $\Theta(\rho)$  — дебаевская температура.

Первое слагаемое в (1) соответствует упругому потенциалу взаимодействия атомов в кристалле, второе и третье описывают нулевые и тепловые колебания в кристалле. Последние слагаемые описывают тепловое возбуждение электронов в диэлектрике и ионизацию. Для практических целей оказались наиболее обоснованными следующие зависимости:

$$E_x = \frac{3}{\rho_k} \sum \frac{a_i(\delta^{i/3} - 1)}{i}, \quad \Theta = \Theta_0 \delta^{1/3} \left( C_x^2 - \frac{2nP_x}{3\rho} \right)^{0.5}, \quad (2)$$

где  $\delta = \rho/\rho_k$ ,  $P_x = \rho^2 dE_x/d\rho$ ,  $C_x^2 = dP_x/d\rho$ ,  $\rho_k$  — плотность при  $P_x = 0$ .

В этих формулах эмпирическими параметрами являются четыре коэффициента  $a_i$ . Три из них

определяются из условий описания плотности твердой фазы при нулевой температуре и температуре плавления при заданном давлении и значении энергии связи. Величина четвертого коэффициента  $a_i$  определяется из условия описания одной экспериментальной точки на изотерме. Величина  $\Theta_0$  определяется из значения дебаевской температуры  $\Theta = 14.5$  К при  $\rho = 0.237$  г/см<sup>3</sup>. Для  $n$  принято значение  $n = 2.5$ . С такими параметрами несколько лучше описываются экспериментальные изотермы в твердой фазе при низких температурах.

При температурах больших 1000 К в конденсированном гелии, являющемся диэлектриком, необходимо учитывать вклад электронной составляющей. Для диэлектриков эта составляющая вычисляется в соответствии с зонной теорией, когда между валентной зоной и зоной проводимости имеется энергетическая щель  $W(\rho)$ . Если считать, что валентная зона достаточно узкая и на атом гелия приходится  $N_u = 2$  электрона, то электронная составляющая свободной энергии имеет вид

$$F_{el} = RTN_u [\ln(Y Y_1) - Y_1], \quad (3)$$

где

$$Y = \sqrt{0.25 + B_f} + 0.5, \quad Y_1 = \frac{1}{1 + Y},$$

$$T_1 [\text{эВ}] = \frac{T}{11605},$$

$$B_f = 200N_u\rho \exp\left(\frac{W}{T_1}\right) \frac{(\rho/\rho_k)^{1.5}}{A_{at}T_1^{1.5}}, \quad N_e = N_u Y_1.$$

Известно, что с увеличением плотности энергетическая ширина каждой из зон увеличивается. Отсюда следует, что размер энергетической щели при этом уменьшается до нуля при  $\rho = \rho_{met}$ . В настоящих расчетах была принята зависимость

$$W = W_0 \frac{\ln(\rho_{met}/\rho)}{\ln(\rho_{met}/\rho_k)} \quad (4)$$

с численными значениями параметров  $W_0 = 20$  эВ и  $\rho_{met} = 5.3$  г/см<sup>3</sup>.

При нормальных условиях у газообразного гелия экспериментально определены значения двух потенциалов ионизации [25]:

$$U_1 = 24.46 \text{ эВ} \quad (T_{ion10} = 284 \text{ кК})$$

и

$$U_2 = 54.15 \text{ эВ} \quad (T_{ion20} = 628.4 \text{ кК}).$$

В расчетах настоящей работы приняты такие же значения потенциалов ионизации для конденсированного гелия при плотности  $\rho = \rho_k$ . Постулировано, что с увеличением плотности потенциалы ионизации уменьшаются до нуля с одинаковой относительной скоростью по формуле

$$\frac{T_{ion1}}{T_{ion10}} = \frac{T_{ion2}}{T_{ion20}} = \frac{1 - (\rho/\rho_{met})^{1/3}}{1 - (\rho_k/\rho_{met})^{1/3}} \quad (5)$$

и при  $\rho = \rho_{met}$  конденсированный гелий становится металлом.

Нулевая  $\alpha_0$ , однократная  $\alpha_1$  и двукратная  $\alpha_2$  степени ионизации гелия и число ионизованных электронов  $\alpha_e$  находятся из решения системы уравнений Саха (см., например, [26])

$$\alpha_e = \alpha_1 + 2\alpha_2, \quad \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1, \quad (6)$$

$$\alpha_1 = Q_1 \frac{\alpha_0}{\alpha_e}, \quad \alpha_2 = \frac{\alpha_1^2}{\alpha_0} Q_2,$$

$$\alpha_1 = [(0.5Q_1 + \alpha_1)^2 + Q_1(1 - \alpha_2)]^{0.5} - 0.5Q_1 - \alpha_2,$$

$$\alpha_2 = 0.25 [\alpha_1(\alpha_1 + 8Q_2)]^{0.5} - \alpha_1,$$

где

$$Q_1 = \frac{2C_{alf}T^{1.5}}{\rho} \exp(-T_{i1}), \quad Q_2 = 0.25 \exp(T_{i1} - T_{i2}),$$

$$Q_3 = \frac{C_{alf}T^{1.5}}{\rho}, \quad T_{i1} = \frac{T_{ion1}}{T}, \quad T_{i2} = \frac{T_{ion2}}{T},$$

$$C_{alf} = \frac{2A_{at}(2\pi mk)^{1.5}}{N_A h^3} = 3.21 \cdot 10^{-8} \text{ г/см}^3 \cdot \text{К}^{1.5}.$$

Составляющая свободной энергии для ионизации имеет вид

$$F_{ion} = RT[\alpha_1 \ln \alpha_1 + \alpha_2 \ln \alpha_2 + \alpha_e \ln \alpha_e - \alpha_e + \alpha_1 T_{i1} + \alpha_2(T_{i1} + T_{i2}) - \alpha_e \ln Q_3]. \quad (7)$$

## 2.2. Уравнение состояния твердой металлической фазы

Уравнение состояния твердого металлического гелия описывается выражением (1) без составляющей  $F_{ion}(\rho, T)$ . Строгое расчетно-теоретическое исследование упругого взаимодействия атомов металлического гелия не известно. В настоящей работе принята зависимость энергии упругого взаимодействия от плотности в форме, аналогичной рассмотренной в работе [27] для металлического водорода:

$$E_x(\rho) = A_{a1}x^2 + A_{a2}x + A_{a3}x^{-1} + A_{a4}x^{-2} + A_{a5}, \quad (8)$$

где  $x^3 = \rho$ .

Первое слагаемое в (8) описывает кинетическую энергию электронов или энергию Ферми. Его значение равно  $A_{a1} = 473.7$  кДж/г. Значения остальных  $A_{ai}$  подбирались из условия оптимального описания существующих экспериментальных данных.

Электронная составляющая для свободной энергии металла, принятая в настоящей работе, имеет вид

$$F_{elec} = 1.5RT\eta \left\{ \frac{1}{x} \ln \operatorname{ch}(x) - \int_0^x \frac{\operatorname{th}(x)}{x} dx \right\}, \quad (9)$$

где  $x = \beta_{el}T/(1.5R_a\eta\rho^{g_{el}})$ ,  $\beta_{el}$  — коэффициент электронной теплоемкости,  $g_{el} = 2/3$ ,  $\eta = 2$  — число электронов в зоне проводимости на атом,  $R$  — газовая постоянная. Значение  $\beta_{el} = 1.08 \cdot 10^{-4}$  Дж/г·К<sup>2</sup> принято по зонной теории металла.

### 2.3. Уравнение состояния жидкой фазы

Форма уравнения состояния жидкой фазы и метод определения его параметров с учетом кривой плавления были разработаны в работе [28]. Их успешное применение было показано на примере ионных кристаллов, металлов, благородных газов и водорода. Основная идея в этом подходе заключается в утверждении, что структура и уравнение состояния жидкой фазы вблизи кривой плавления, как правило, весьма близки к структуре и уравнению состояния кристалла. Это означает, что упругие составляющие в этих фазах одинаковы, но в жидкой фазе должна присутствовать поправка, описывающая наличие «дырок» в ее структуре.

Свободная энергия жидкости имеет вид

$$F_{liquid} = F_{solid} - 3RT \ln \alpha(\rho, T). \quad (10)$$

Функция  $\alpha(\rho, T)$  удовлетворяет двум предельным условиям:

а)  $F_{liquid}$  плавно переходит при высоких температурах в свободную энергию идеального газа;

б) скачки энтропии  $\Delta S = S_{liquid} - S_{solid}$  и удельного объема  $\Delta V = V_{liquid} - V_{solid}$  в точке плавления при давлении  $P_0$  соответствуют известным экспериментальным значениям.

Для удовлетворения этих условий функция  $\alpha(\rho, T)$  принята в виде

$$\alpha(\rho, T) = (1 + z)^{-0.5} \exp \left[ b(\sigma, T) - f(\sigma) \frac{T_0}{T} \right], \quad (11)$$

где

$$z = \frac{LRT}{C_x^2 - 2nP_x/3\rho}, \quad (12)$$

$L$  — константа,  $T_0$  температура плавления при  $P_0$ .

Предельные условия не накладывают ограничений на функции  $f(\sigma)$  и  $b(\sigma, T)$ . Для определенности расчетов они приняты в виде

$$f(\sigma) = c_0 + \sum_1^4 c_i(\sigma^i - 1), \quad (13)$$

$$b(\sigma, T) = b_0 + b_1 z^{b_2}, \quad (14)$$

где  $\sigma = \rho/\rho_0$ ,  $\rho_0$  — плотность жидкой фазы при  $T_0$  и  $P_0$ ,  $c_0$ – $c_4$  и  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  — эмпирические постоянные. Численные величины этих постоянных определяются из значений термодинамических параметров на кривой плавления при  $P_0$  и в одной или двух точках при высоком давлении. Величинами  $b_1$  и  $b_2$  определяется вид зависимости теплоты плавления от давления вдоль кривой плавления. Отметим, что функция  $f(\sigma)$  эффективно учитывает появление «дырок» в структуре жидкой фазы и связанное с этим изменение энергии упругого взаимодействия атомов.

### 2.4. Уравнение состояния жидкой фазы в «смесевой» форме

Если твердый диэлектрический гелий при сжатии становится металлом и этот процесс осуществляется при фазовом переходе первого рода, то кривая равновесия между этими фазами при определенном давлении пересечет кривую плавления в «тройной» точке, где сосуществуют три фазы — жидкая и две твердых. Такая ситуация была подробно рассмотрена на примере изотопов водорода в работах [1, 2]. Уравнение состояния жидкости в окрестности «тройной» точки необходимо описывать как «смесь» уравнений состояния жидких диэлектрической и металлической фаз.

«Смесь» жидких фаз в гелии несколько отличается от водородной: в гелии смешиваются атомы, а в водороде — молекулы и атомы. Поэтому число частиц здесь не увеличивается, а только меняется их природа.

В 1 г жидкого He имеется  $N$  атомов, из них  $N_{diel}$  диэлектрической фазы и  $N_{met}$  металлической фазы. Введем обозначения

$$N = N_{diel} + N_{met}, \quad y = \frac{N_{met}}{N}, \quad 1 - y = \frac{N_{diel}}{N}.$$

Термодинамический потенциал жидкой фазы в «смесевой» форме является суммой термодинамических потенциалов составляющих и энтропии смешения  $S_{mix}(y)$ :

$$\Phi_{liquid}(P, T) = (1 - y)\Phi_{diel}(P, T) + y\Phi_{met}(P, T) - RTS_{mix}(y), \quad (15)$$

где

$$S_{mix}(y) = -(1 - y)\ln(1 - y) - y\ln(y). \quad (16)$$

Вариация уравнения (15) по  $y$ , т.е.  $d\Phi_{liquid}/dy = 0$ , приводит к формулам

$$y = \frac{1}{1 + q_y}, \quad q_y = \exp\left(\frac{\Phi_{met} - \Phi_{diel}}{RT}\right).$$

В «тройной» точке  $q_y = 1$ ,  $y_{tr} = 0.5$ , энтропия смешения максимальна и равна  $S_{mix}(y_{tr}) = \ln(2)$ ,

$$\Phi_{liquid}(P_{tr}, T_{tr}) = \Phi_{diel}(P_{tr}, T_{tr}) - RT_{tr}\ln(2).$$

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ФАЗ ГЕЛИЯ. СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гелий является единственным в природе элементом, который не замерзает при давлении ниже 2.5 МПа даже при  $T = 1$  К. Поэтому численные значения параметров уравнений состояния твердой и жидкой фаз необходимо определять из экспериментальных данных при более высоком давлении. Параметры уравнения состояния гелия в твердой и жидкой фазах, представленные в табл. 1 и 2, находились из условия оптимального описания экспериментальных данных по статическому и ударному сжатию. Также учитывались экспериментальные значения температуры Дебая, коэффициента Грюнайзена и коэффициента объемного сжатия при нормальных условиях.

#### 3.1. Статическое сжатие: изотермы и кривая плавления

В настоящее время опубликованы данные по статическому сжатию конденсированного гелия при  $T = 4.2$  К до  $P = 3$  ГПа [3] и при  $T = 300$  К до  $P = 35$  ГПа [4, 5]. За основу при отыскании упругой кривой для диэлектрического гелия были взяты данные работы [5]. Величина  $\Theta_0$  определяется из постулированного значения дебаевской температуры  $\Theta = 14.5$  К при  $\rho = 0.237$  г/см<sup>3</sup>. Для  $n$  принято значение  $n = 2.5$ . С такими параметрами несколько лучше описываются экспериментальные изотермы в твердой фазе при низких температурах.

На рис. 1 рассчитанные изотермы настоящей работы сравниваются с экспериментальными данными

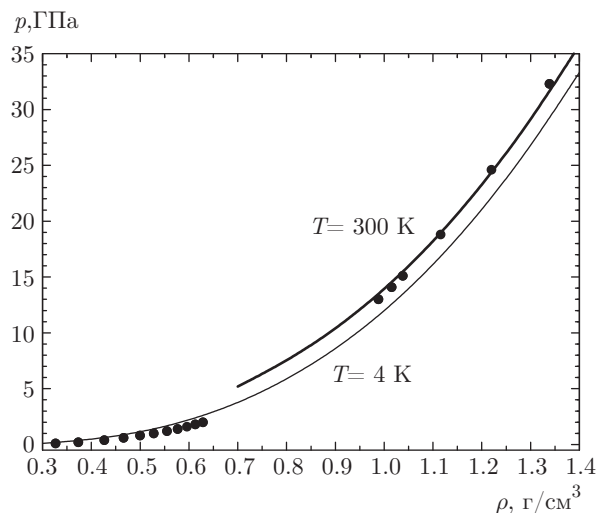


Рис. 1. Изотермы гелия: ● — эксперимент [3–5], сплошные кривые — расчет настоящей работы

по статическому сжатию: при  $T = 4.2$  К [3] и при  $T = 300$  К [4, 5]. Видно, что рассчитанная изотерма при  $T = 300$  К хорошо согласуется с уточненными данными из работы [5].

Кривая плавления гелия экспериментально изучена в работах [6–10] до  $T = 600$  К и  $P = 42$  ГПа. В работе [10] также приведена формула Кечина для расчетной аппроксимации кривой плавления:

$$T = T_0 \left(1 + \frac{P - P_0}{a}\right)^b \exp[-c(P - P_0)], \quad (17)$$

где  $T_0 = 15.06$  К,  $P_0 = 0.1135$  ГПа,  $a = 0.1259$  ГПа,  $b = 0.6672$ ,  $c = 3.9 \cdot 10^{-3}$  ГПа<sup>-1</sup>. Эта формула хорошо описывает приведенные экспериментальные данные, включая наклон кривой плавления.

Предполагая, что твердый диэлектрический гелий при  $P > 0.1$  ГПа имеет плотноупакованную кристаллическую структуру и в нем отсутствуют структурные фазовые переходы, исходную точку на кривой плавления для отыскания параметров уравнений состояний твердой и жидкой фаз мы приняли со следующими параметрами:

$$T_0 = 15.06 \text{ К}, \quad P_0 = 0.1135 \text{ ГПа},$$

$$dT/dP = 79.751 \text{ К/ГПа}.$$

По найденному уравнению состояния твердой фазы вычислено значение плотности кристаллического гелия в этой точке:  $\rho_{sol0} = 0.2797$  г/см<sup>3</sup>. По аналогии с конденсированным дейтерием постулировано, что в этих условиях

$$\Delta S/R = 1.1, \quad T_N = 20.06 \text{ К}, \quad \rho_{liqN} = 0.2737 \text{ г/см}^3.$$

Таблица 1. Параметры уравнения состояния твердой диэлектрической фазы He-4

$A_{at}$ , г/мол	$P_0$ , ГПа	$T_0$ , К	$\rho_{sol0}$ , г/см <sup>3</sup>	$\Lambda$ , кДж/г	$\rho_{met}$ , г/см <sup>3</sup>	$R$ , Дж/г·К
4.0026	0.1135	15.06	0.2947	0.33	5.3	$2.0772 \cdot 10^{-3}$
$\rho_k$ , г/см <sup>3</sup>	$n$	$a_1$ , ГПа	$a_2$ , ГПа	$a_3$ , ГПа	$a_4$ , ГПа	$\Theta_0$
0.245	2.5	-0.3634	2.4544	-4.4162	2.3252	17.164

$$R_{gaz} = 8.3144 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/мол·К}$$

Таблица 2. Параметры уравнения состояния жидкой диэлектрической фазы He-4

$P_0$ , ГПа	$T_0$ , К	$\rho_{liq0}$ , г/см <sup>3</sup>	$T_N$ , К	$\rho_{liqN}$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta S/R$	$dT/dP$ , К/ГПа	$L$
0.1135	15.06	0.2797	20.06	0.2737	1.1	79.751	10
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$
0.6035	-0.168	-0.6	-1.3	-1.175	0.9751	0.9	0.1315

Таблица 3. Параметры уравнения состояния твердой металлической фазы He-4

$\rho_{met}$ , г/см <sup>3</sup>	$n$	$\Theta_{met0}$	$P_{tr}$ , ГПа	$T_{tr}$ , К	$\rho_{dtr}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{mettr}$ , г/см <sup>3</sup>
5.3	1.5	17.0	958.6	1895.4	4.545	4.730
$A_{a1}$ , кДж/г	$A_{a2}$ , кДж/г	$A_{a3}$ , кДж/г	$A_{a4}$ , кДж/г	$A_{a5}$ , кДж/г		
473.7	-1240.0	-5.0	15.0	863.7		

Таблица 4. Параметры уравнения состояния жидкой металлической фазы He-4

$L_{met}$	$\rho_{liqtr}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{metliqtr}$ , г/см <sup>3</sup>	$dT/dP_{tr1}$ , К/ГПа	$dT/dP_{tr2}$ , К/ГПа		
1	4.564	4.657	-0.23	2.87		
$b_{met}$	$b_{met1}$	$b_{met2}$	$C_{met1}$	$C_{met2}$	$C_{met3}$	$C_{met4}$
0.0225	0.07062	-0.6	2.0	-13.2096	-18.1861	2.9125

Остальные значения параметров в табл. 2 вычислены при оптимальном описании экспериментального участка кривой плавления и начала ударной адиабаты.

По найденным уравнениям состояния твердой и жидкой фаз диэлектрического гелия рассчитана начальная часть кривой плавления, которая сравнивается с экспериментальными значениями из работ [6–10] в  $T$ - $P$ -координатах на рис. 2 и представлена в табл. 5 (см. ниже). В этой таблице, кроме  $P$  и  $T$ , приведены значения плотностей твердой  $\rho_{sol}$  и жидкой  $\rho_{liq}$  фаз, а также скачка энтропии  $\Delta S/R$ . В ней

также показано изменение доли металлической составляющей и величины электропроводности вдоль кривой плавления.

При  $P > 100$  ГПа на кривую плавления гелия начинает сказываться влияние «металлической» составляющей жидкой фазы. В диапазоне давлений до  $P = 8$  ТПа расчетная кривая плавления гелия показана на рис. 3 и представлена в табл. 5 (см. ниже). На рис. 3 продемонстрировано весьма сильное влияние на форму кривой плавления металлической фазы изменения параметра  $C_{met1}$  и соответствующего изменения остальных указанных параметров.

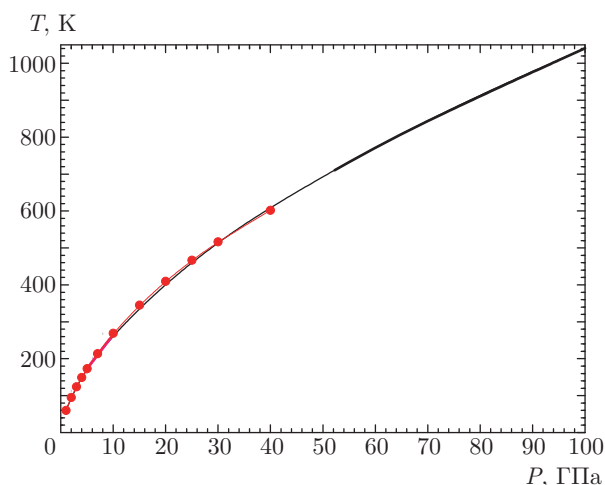


Рис. 2. Кривая плавления диэлектрического гелия: • — эксперимент [6–10], сплошные кривые — результаты расчета

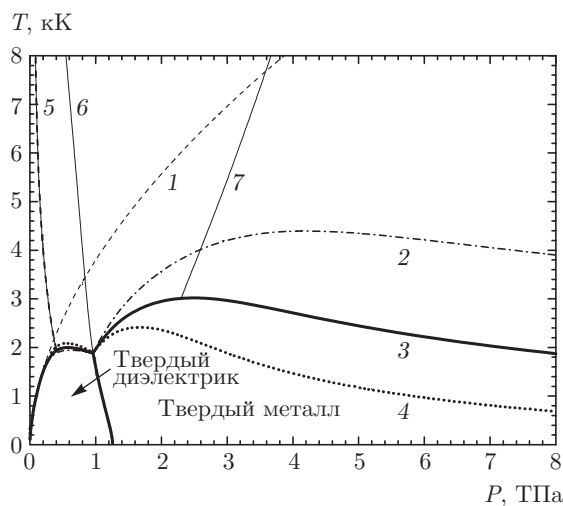


Рис. 3. Кривые плавления гелия с металлической фазой: 1 — кривая плавления диэлектрического гелия; 3 — значения параметров приведены в табл. 3 и 4; 2 — параметры  $C_{met1} = 0$ ,  $C_{met2} = 1.1284$ ,  $C_{met3} = -14.15207$ ,  $C_{met4} = 2.9226$ ,  $b_{met} = 0.0158$ ,  $b_{met1} = 0.07115$ ; 4 — параметры  $C_{met1} = 4.0$ ,  $C_{met2} = -25.2126$ ,  $C_{met3} = -22.1874$ ,  $C_{met4} = 2.9121$ ,  $b_{met} = 0.0228$ ,  $b_{met1} = 0.07060$ ; 5 —  $y_1 = 0.1$ ; 6 —  $y_2 = 0.5$ ; 7 —  $y_3 = 0.9$

На этом же рисунке представлены три линии  $y_1$ ,  $y_2$  и  $y_3$ , которые показывают обозначенные концентрации «металлической» фазы в расплавленном гелии.

### 3.2. Динамическое сжатие: ударная адиабата и изэнтропы

Ударное сжатие гелия экспериментально изучалось не столь интенсивно, как изотопы водорода.

Автору известны только три работы [29–31] по этой теме. Первые две из них выполнены американскими исследователями, третья — сотрудниками РФЯЦ ВНИИЭФ.

В работе [29] представлены данные по ударному сжатию жидкого гелия из начального состояния при  $T = 4.3$  К,  $\rho_0 = 0.1235$  г/см<sup>3</sup> и  $P_0 = 0.1$  МПа, полученные в экспериментах на газовой пушке (gaz-gun). При максимальном давлении  $P = 15.6$  ГПа в первой ударной волне было получено сжатие до плотности  $\rho \approx 0.41$  г/см<sup>3</sup>. А при двукратном сжатии из состояния на первой ударной волне при  $P = 13.8$  ГПа достигнута плотность при  $P \approx 56$  ГПа.

В работе [30] эксперименты выполнены на мощной лазерной установке Omega с энергией  $E = 3$  кДж и временем воздействия  $t \approx 1$  нс. Начальное состояние гелия было газообразным с параметрами  $T = 300$  К,  $P_0 = 0.11$  ГПа и  $\rho_0 = 0.122$  г/см<sup>3</sup>. Максимальная достигнутая плотность сжатого гелия равнялась  $\rho \approx 0.75$  г/см<sup>3</sup> при  $P = 120$  ГПа. Это соответствует сжатию  $\tilde{\rho}/\rho_0 \approx 6$ .

В работе исследователей РФЯЦ ВНИИЭФ (ИФЗ) [31] сжатие гелия осуществлено в сферическом взрывном устройстве. Начальное состояние гелия также было газообразным с параметрами  $T = 280$  К,  $P_0 = 0.11$  ГПа и  $\rho_0 = 0.1245$  г/см<sup>3</sup>. Максимальная полученная плотность сжатого гелия равнялась  $\rho \approx 0.75$  г/см<sup>3</sup> ( $\rho/\rho_0 \approx 6$ ) при  $P = 80$  ГПа.

Приведенные результаты ударного сжатия  $\rho/\rho_0 > 4$  однозначно показывают, что при высоком давлении происходит ионизация гелия. К такому выводу пришли и авторы работы [29]. Далее, расчетный анализ, выполненный в настоящей работе, показал необходимость учета уменьшения величины потенциалов ионизации с ростом плотности. Кроме того, для более или менее адекватного описания экспериментальной ударной адиабаты оказалось необходимым принять в формуле (5) значение  $\rho_{met} \leq 3$  г/см<sup>3</sup>. Влияние величины плотности металлизации  $\rho_{met}$  в рамках уравнения состояния диэлектрической фазы на форму ударной адиабаты оказалось невелико. Это показано на рис. 3 тремя штриховыми (штрихпунктирными) кривыми.

После опубликования расчетной работы [20] стало логичным постулировать по аналогии с водородом наличие в твердом гелии перехода из диэлектрической фазы в металлическую фазу при  $\rho_{met} = 5.3$  г/см<sup>3</sup>. Это потребовало вычисления параметров уравнения состояния металлической фазы для описания этого перехода. Алгоритм их определения принят аналогичным способом, описанному для водо-

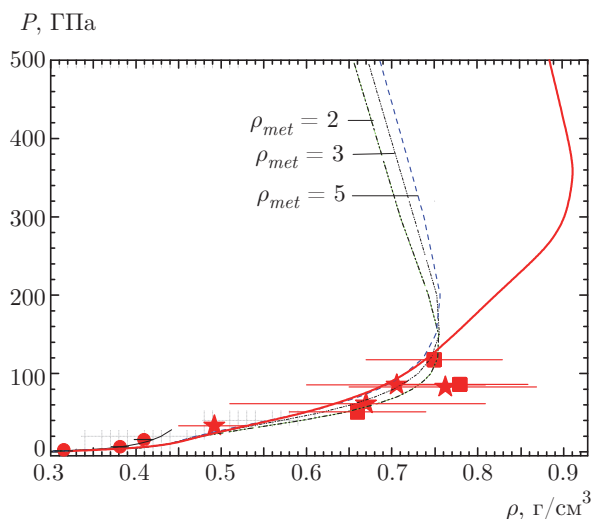


Рис. 4. Ударные адиабаты гелия. Эксперимент: круги — [29], квадраты — [30], звезды — [31]. Расчет: сплошная линия — адиабата металлического гелия, штриховая и штрихпунктирные линии — адиабаты диэлектрического гелия с разными значениями  $\rho_{met}$

рода в работах [1, 2]. Сначала с параметрами, приведенными в табл. 1 и 3, была рассчитана кривая фазового перехода диэлектрик–металл в твердом гелии<sup>1)</sup>. Результат ее расчета показан на фазовой диаграмме на рис. 3. Пересечение этой кривой с кривой плавления позволяет вычислить все термодинамические величины в тройной точке на фазовой диаграмме, где сосуществуют две твердые и жидкая фазы, а именно,  $P_{tr}$ ,  $T_{tr}$  и остальные величины (свои для каждой из твердых фаз). Эти вычисленные значения приведены в табл. 3 и 4. Для составляющих жидкой фазы приняты следующие соотношения в тройной точке:

$$\rho_{metliqtr} = \frac{\rho_{dielliqtr} \rho_{mettr}}{\rho_{dtr}}, \quad C_{metliqtr}^2 = C_{dielliqtr}^2,$$

$$S_{metliqtr} = \frac{S_{dielliqtr} S_{mettr}}{S_{dieltr}},$$

$$S_{liqtr} = (1 - y_{tr}) S_{dielliqtr} + y_{tr} S_{metliqtr} + R S_{mix}(y_{tr}).$$

Результат вычисления ударной адиабаты с найденными параметрами в «смесевой» форме жидкой фазы показан на рис. 4.

В ИФВ РФЯЦ ВНИИЭФ был выполнен ряд взрывных экспериментов по квазиизэнтропическому сжатию гелия в области терапаскальных дав-

<sup>1)</sup> Здесь следует отметить, что скачок плотности в этом фазовом переходе произвольно принят равным 3–4%. Уменьшение его величины до нуля не удалось.

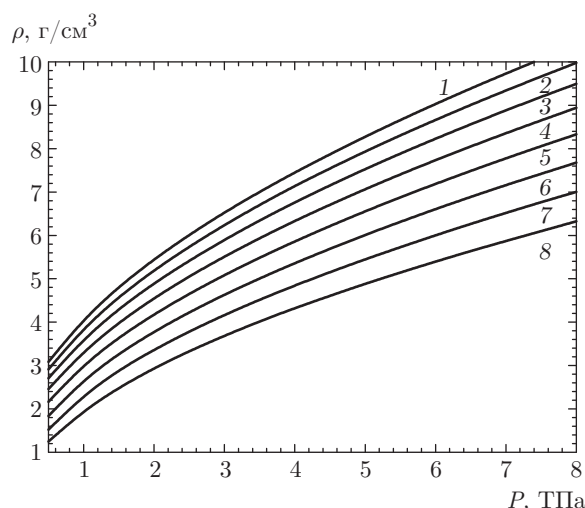


Рис. 5. Изэнтропы гелия. Значения энтропии для каждой кривой:  $S/R = 16$  (1), 17 (2), 18 (3), 19 (4), 20 (5), 21 (6), 22 (7), 23 (8)

лений [32–34]. При сопоставлении экспериментальных и расчетных данных следует учитывать различие условий при квазиизэнтропическом и изэнтропическом сжатиях. В первом случае рост нагрева и электропроводности с увеличением давления будет несколько более сильным, так как в серии отраженных ударных волн энтропия хоть и слабо, но увеличивается. В экспериментах в работах [32–34] процесс сжатия вещества во внутренней полости начинается в момент, когда скорость оболочки, судя по приведенным в работах рисункам, приблизительно равна 9 км/с. Таким будет начальное значение массовой скорости первой ударной волны в сферической геометрии в гелии. Исходное значение энтропии в первой ударной волне с такой массовой скоростью в гелии составляет  $S/R \approx 15$ . При дальнейшей циркуляции ударных волн между оболочкой и центром сферы энтропия только вырастет. Более точное определение величины энтропии в жидком гелии в момент остановки сжимающей оболочки можно осуществить после проведения газодинамических расчетов с табличным уравнением состояния гелия, найденным на основе определенного выше аналитического уравнения состояния гелия.

С найденным выше аналитическим уравнением состояния гелия были вычислены изэнтропы с  $S/R = 16–23$ , показанные на рис. 5.

#### 4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Расчетная электропроводность  $\Sigma$  есть произведение величин заряда, концентрации и подвижности носителей тока — в основном электронов:



$$\Sigma = eN_e\mu = \frac{e^2}{mN_e\tau}, \quad (18)$$

где  $e$ ,  $m$ ,  $N_e$  и  $\mu$  — заряд, масса, концентрация и подвижность электронов,  $\tau$  — время релаксации при их рассеянии. Современная теория электропроводности жидкой фазы гелия, как и водорода, развита слабо. Кроме того, для этого элемента нет известных данных по измерению электропроводности при его ударном или изоэнтropicном сжатии. Поэтому были выполнены оценки, аналогичные проведенным автором для дейтерия в работах [1, 2].

Достаточно большую неопределенность в оценке электропроводности вносит величина времени релаксации электронов в сложной смеси различных частиц и структур в жидкой фазе вблизи кривой плавления. Для диэлектрической составляющей она определена, как и для дейтерия в работах [1, 2], по формуле, аналогичной зависимости для жидких ионных кристаллов, описанной в [35, 36],

$$\tau_d [c] = \frac{0.375\hbar^2 e^{-2}}{C_{00}\sqrt{2\pi/(mkT)}} = \frac{1.278 \cdot 10^{-14}}{C_{00}\sqrt{T}}, \quad (19)$$

где  $C_{00} = n^{-2} - \varepsilon^{-1}$ , показатель преломления  $n = n_0^{0.5} + dn(\rho_d/\rho_0 - 1)$ ,  $n_0 = 1.236$ ,  $dn = 0.1$ ,  $\varepsilon = 100$ .

В простых чистых металлах время релаксации электронов определяется их столкновениями с фононами кристаллической решетки. Электропроводность этих металлов вполне удовлетворительно описывается формулой Блоха – Грюнайзена, предложенной еще в 1930-х гг. (см. монографию [37]):

$$\tau_e(y, \theta_m, T) = C_m \theta_m y^{C_{m1}} / J_5(\theta_m/T), \quad (20)$$

где

$$J_n(x) = 4x^{-n} \int_0^x z^n e^z (e^z - 1)^{-2} dz,$$

$C_m$  и  $C_{m1}$  — эмпирические константы,  $\theta_m$  — дебаевская температура металлической составляющей. Со множитель  $y^{C_{m1}}$  введен автором.

В «смесевом» варианте уравнения состояния гелия и концентрация, и подвижность электронов для диэлектрической и металлической составляющих имеют принципиально разные зависимости от температуры и плотности. В этом случае

$$\begin{aligned} \Sigma [(Om \cdot cm)^{-1}] &= \frac{e^2}{m} \frac{N_A}{A_{at}} \times \\ &\times [(1-y)\rho_d(N_e\tau_d a_0 + \tau_{ed} a_e) + 2y\rho_m\tau_{em}] = \\ &= \frac{1.6946 \cdot 10^{20}}{A_{at}} \times \\ &\times [(1-y)\rho_d(N_e\tau_d a_0 + \tau_{ed} a_e) + 2y\rho_m\tau_{em}], \quad (21) \end{aligned}$$

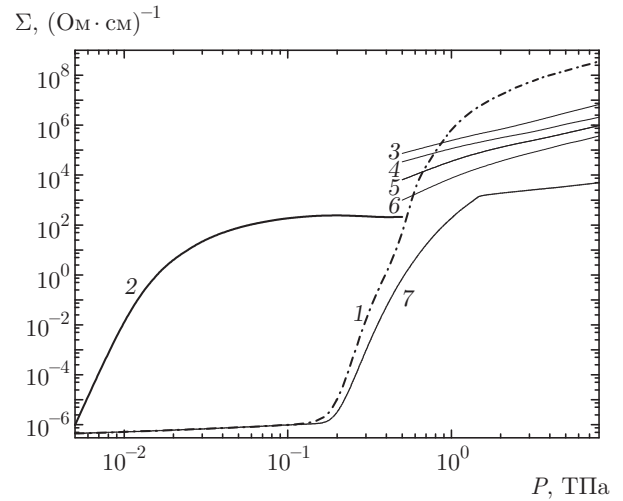


Рис. 6. Электропроводность гелия. 1 — кривая плавления; 2 — ударная адиабата; 3, 4, 5, 6 — изэнтропы с  $S/R = 16$  (3), 19 (4), 21 (5), 23 (6); 7 — электропроводность вдоль кривой плавления диэлектрического гелия

где  $\rho_d$ ,  $\rho_m$  и  $\tau_d$ ,  $\tau_m$  — плотность и время релаксации для диэлектрической и металлической составляющих жидкого гелия,  $y$  — доля металлической составляющей, параметры  $N_e$ ,  $a_0$  и  $a_e$  определены в формулах (3) и (6),

$$\tau_{ed} = \tau_e(1-y, \theta_d, T), \quad \tau_{em} = \tau_e(y, \theta_m, T),$$

$$C_m = 3.5 \cdot 10^{-16}, \quad C_{m1} = 5.$$

Численные значения параметров  $C_m$  и  $C_{m1}$  приняты аналогичными значениям для дейтерия, которые были вычислены при описании эксперимента в работе [2].

Результаты расчета электропроводности гелия вдоль кривой плавления представлены в табл. 5. Эти результаты показаны также на рис. 6. Кроме того, на рис. 6 показаны результаты расчета электропроводности при изэнтропическом сжатии в terapаскальной области давлений.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенные в работе численные значения параметров уравнений состояния подлежат уточнению после появления в печати дополнительных экспериментальных данных по описанным процессам. Особенно это относится к области влияния металлической фазы. К первоочередным можно отнести три исследования. Прежде всего, необходимо перевести

Таблица 5. Кривая плавления гелия

$P$ , ГПа	$T$ , К	$\rho_{sol}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{liq}$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta S/R$	$y$	$\Sigma$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>
5	173	0.726	0.709	0.706	0	$0.45 \cdot 10^{-6}$
10	266	0.898	0.880	0.667	0	$0.52 \cdot 10^{-6}$
20	405	1.122	1.102	0.637	0	$0.61 \cdot 10^{-6}$
40	612	1.414	1.392	0.615	0	$0.74 \cdot 10^{-6}$
100	1041	1.943	1.916	0.597	0	$0.99 \cdot 10^{-6}$
300	1833	2.893	2.866	0.771	0.04	$0.17 \cdot 10^{-1}$
600	2020	3.780	3.782	1.387	0.24	$0.34 \cdot 10^4$
900	1924	4.434	4.466	1.780	0.46	$0.26 \cdot 10^6$
958.6	1895.4	4.545	4.564	1.836	0.50	$0.46 \cdot 10^6$
1000	1993	4.799	4.663	1.297	0.53	$0.69 \cdot 10^6$
1600	2771	5.702	5.647	1.214	0.78	$0.86 \cdot 10^7$
2000	2972	6.232	6.209	1.158	0.86	$0.19 \cdot 10^8$
2400	3038	6.721	6.724	1.124	0.92	$0.34 \cdot 10^8$
3000	2986	7.395	7.429	1.114	0.97	$0.63 \cdot 10^8$
4000	2731	8.402	8.466	1.203	1.00	$0.12 \cdot 10^9$
6000	2238	10.123	10.208	1.541	1.00	$0.26 \cdot 10^9$
8000	1893	11.596	11.693	1.885	1.00	$0.45 \cdot 10^9$

полученное в настоящей работе уравнение состояния гелия в аналитической форме в табличную форму. С этим табличным уравнением состояния надо рассчитать результаты измерения движения сжимающей гелий оболочки, опубликованные в работах [31, 34]. Далее, если возникнет необходимость, уточнить параметры аналитического и табличного уравнений состояния гелия.

Второе предлагаемое исследование — это измерение сжатия гелия ударной волной со скоростью 40–50 км/с. При этих значениях скорости, как видно из расчетных данных, показанных на рис. 4, достигается семикратное сжатие гелия. Такая величина сжатия объяснима только влиянием в жидком гелии металлической фазы.

И, наконец, желательно измерить электропроводность в ударно или квазиизэнтропически сжатом гелии. Это позволит существенно уточнить значения найденных параметров уравнения состояния жидкого гелия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Урлин, Препринт №109-2011, Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ (2011).
2. В. Д. Урлин, ЖЭТФ 144, 957 (2013).
3. J. W. Stewart, Phys. Rev. **129**, 1950 (1963).
4. Н. К. Мао, R. J. Hemley et al., Phys. Rev. Lett. **60**, 2649 (1988).
5. C. S. Zha, Н. К. Мао, and R. J. Hemley Phys. Rev. B **70**, 174107-1 (2004).
6. R. K. Crawford and W. B. Daniels, J. Chem. Phys. **55**, 5651 (1971).
7. R. L. Mills, D. H. Libenberg, and J. C. Bronson, Phys. Rev. B **21**, 5137 (1980).
8. J. L. Barrat, P. Loubeyre, and M. Klein, J. Chem. Phys. **90**, 5644 (1989).
9. P. Loubeyre, J. M. Besson, J. P. Pinceaux et al., Phys. Rev. Lett. **49**, 1172 (1982).

10. F. Datchi, P. Loubeyre, and R. Le Toulles, *Phys. Rev. B* **61**, 6535 (2000).
11. Ф. В. Григорьев, С. Б. Кормер, О. Л. Михайлова и др., *ЖЭТФ* **75**, 1683 (1978).
12. Ф. В. Григорьев, С. Б. Кормер, О. Л. Михайлова и др., *ЖЭТФ* **88**, 1271 (1985).
13. В. Д. Урлин, М. А. Мочалов, О. Л. Михайлова, *Матем. моделирование* **3**(7), 42 (1991).
14. V. D. Urlin, M. A. Mochalov, and O. L. Mikhailova, *High Press. Res.* **8**, 595 (1992).
15. О. Л. Михайлова, М. А. Мочалов, В. Д. Урлин и др., *ТВТ* **38**, 227 (2000).
16. В. Д. Глуходедов, О. Л. Михайлова, М. А. Мочалов, В. Д. Урлин, *ЖЭТФ* **116**, 551 (1999).
17. V. P. Trubitsyn and F. R. Ulinich, *Sov. Phys. Doklady* **7**, 45 (1962).
18. D. Brust, *Phys. Lett. A* **40**, 255 (1972).
19. E. Østgaard, *Phys. Lett. A* **46**, 417 (1974).
20. В. Т. Швец, *ЖЭТФ* **143**, 182 (2013).
21. С. И. Белов, О. Л. Михайлова, Р. Ф. Трунин и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 508 (2002).
22. С. И. Белов, О. Л. Михайлова, Р. Ф. Трунин и др., *ДАН* **392**, 755 (2003).
23. Г. В. Борисков, Р. Ф. Трунин, В. Д. Урлин и др., *Письма в ЖЭТФ* **82**, 317 (2005).
24. G. V. Boriskov, A. L. Bykov, R. I. P'kaev et al, *Phys. Rev. B* **71**, 092104 (2005).
25. *HandBook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publ. (1956).
26. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, Москва (1966).
27. Ю. М. Каган, В. В. Пушкарёв, А. Холас, *ЖЭТФ* **73**, 967 (1977).
28. В. Д. Урлин, *ЖЭТФ* **49**, 485 (1965).
29. W. J. Nellis, N. C. Holmes, A. C. Mitchell et al., *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1248 (1984).
30. J. Eggert, S. Brygoo, P. Loubeyre et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 124503 (2008).
31. М. А. Мочалов, Р. И. Ильяев, В. Е. Фортов и др., *ЖЭТФ* **152**, 1113 (2017).
32. М. А. Мочалов, Р. И. Ильяев, В. Е. Фортов и др., *ЖЭТФ* **142**, 696 (2012).
33. М. А. Мочалов, Р. И. Ильяев, В. Е. Фортов и др., *ЖЭТФ* **146**, 169 (2014).
34. М. А. Мочалов, Р. И. Ильяев, В. Е. Фортов и др., *Письма в ЖЭТФ* **101**, 575 (2015).
35. С. Б. Кормер, *УФН* **94**, 641 (1968).
36. В. Д. Урлин, в сб. *Высокие плотности энергии*, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров (1997), с. 284.
37. Дж. Займан, *Электроны и фононы*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).