

# ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПАР–ЖИДКОСТЬ (ДИЭЛЕКТРИК–МЕТАЛЛ) В ПАРАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А. Л. Хомкин\**, *А. С. Шумихин\*\**

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

Поступила в редакцию 29 мая 2013 г.

Предложена простая физическая модель, описывающая фазовый переход пар–жидкость в парах щелочных металлов. В основе модели лежит предположение о характере межатомной связи между атомами в газовой фазе вблизи критической точки. Это хорошо известная в теории жидких щелочных металлов коллективная квантовая энергия связи (*cohesive energy*), возникающая за счет появления электронов проводимости, пролонгированная в газовую область в окрестности критической точки. На основе модельного расчета энергии связи для всех щелочных металлов найдены параметры критических точек перехода и бинодали. По совокупности они неплохо совпадают с экспериментом и предсказаниями других авторов. Оценена минимальная металлическая проводимость. Ее поведение позволяет сделать вывод о совпадении перехода пар–жидкость и диэлектрик–металл в парах щелочных металлов, что вносит определенную ясность в проблему Зельдовича–Ландау применительно к парам щелочных металлов.

DOI: 10.7868/S0044451014010088

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В середине прошлого века Вигнером, Зейтцем, Бардиным и др. была создана теория, объясняющая появление энергии связи, которая удерживает атомы щелочных металлов в жидком состоянии. Эта энергия связи получила название коллективной квантовой энергии связи (*cohesive energy*). Эффект притяжения возникал за счет конкуренции притягивательного электронного термина основного состояния системы атомов в целом и кинетической энергии возникающих электронов проводимости [1, 2]. Бардиным [3] был сделан решающий вклад в эту проблему — им был рассчитан спектр параболической части кинетической энергии электронов и найдена их эффективная масса. Остающейся главной проблемой на пути получения расчетных значений энергии связи оставалась задача учета влияния ионного кодра. В последовавших затем работах Кюна [4], Ван Флека [5] и др. эта проблема была решена различными приближенными способами: методом псевдопотенциала, квантового дефекта, использованием квазиклассики и т. д. В результате удалось вычис-

лить энергии связи и сжимаемости жидких щелочных металлов при нормальных условиях. В настоящее время работа в этом направлении продолжается как для щелочных, так и для других металлов с использованием современных методов Хартри–Фока [6] и метода функционала плотности [7]. Основными целями этих работ по-прежнему остаются расчеты координат минимума энергии связи и сжимаемости металлов в конденсированном состоянии.

Проблема описания фазового перехода пар–жидкость оказалась более сложной. Попытки описать этот переход в парах щелочных металлов предпринимались, начиная с работы Алдера и Райта [8], в которой с использованием эмпирических констант в классическом уравнении Ван дер Ваальса были оценены критические параметры перехода. Особенностью этого перехода является существенное различие свойств жидкой и газовой фаз. Газовая фаза представляет собой практически нейтральный газ атомов, а жидкая фаза является жидким металлом с высокой проводимостью. Такое различие в составе жидкой и газовой фаз существенно отличает переход в парах щелочных металлов от классических переходов, например, в инертных или молекулярных газах, в которых обе фазы состоят из одинаковых частиц и эта же причина затрудняет его теоретическое описание. Особую остроту дан-

\*E-mail: alhomkin@mail.ru

\*\*E-mail: shum\_ac@mail.ru

ной проблеме придала работа Зельдовича и Ландау [9], в которой выдвигалась гипотеза о возможном существовании двух независимых фазовых переходов: пар–жидкость и диэлектрик–металл. Физическая модель, претендующая на описание перехода металл–диэлектрик в парах щелочных металлов, была предложена в серии работ Ликальтера [10]. В этих работах была выдвинута идея о важной роли процессов перколяции связанных в основном состоянии электронов. Ликальтер вычислил энергию взаимодействия оставшихся квазиатомов, что позволило написать уравнение Ван дер Ваальса и определить критические параметры перехода. Было введено весьма важное для дальнейшего рассмотрения понятие — газообразный металл, металлизированное состояние газа атомов в окрестности критической точки. Установлен ряд скейлинговых соотношений, связывающих параметры перехода с потенциалами ионизации атомов щелочных металлов, и вычислена проводимость. Модель Ликальтера была во многом эмпирической, поскольку не содержала выводов некоторых своих положений, а просто выдвигала их в виде гипотез. Во многих аспектах наша модель опирается на идеи, высказанные Ликальтером в своих работах и при личных встречах. Следует отметить и работу Стишова [11], в которой обращено внимание на важную роль энергии связи в рассматриваемой нами проблеме. Утверждается, что фазовый переход пар–жидкость в парах щелочных металлов происходит при плотностях, при которых энергия связи второй раз меняет свой знак: из отрицательной становится положительной в области газовых плотностей. Плотность, при которой происходит это изменение знака, коррелирует с критической плотностью фазового перехода в парах щелочных металлов.

В работе [12] мы обратили внимание на то, что энергия связи, рассчитанная по теории Вигнера–Зейтца–Бардина, для водорода является непрерывной и гладкой функцией радиуса Вигнера–Зейтца, а следовательно, и плотности атомов. Поэтому формально она описывает связь между атомами не только в жидкой фазе, но и в газообразной. Можно предположить, что в непосредственной (ближайшей, газообразной) окрестности критической точки, где атомы продолжают пребывать в упорядоченном состоянии, энергия их связи будет определяться в соответствии с теорией Вигнера–Зейтца–Бардина (возникнет газообразный металл). Эта гипотеза использована в работе [12] для исследования низкотемпературной диссоциации плотного молекулярного водорода. Неизвестный

ранее фазовый переход пар–жидкость (диэлектрик–металл), происходящий при сжатии атомарного водорода (гипотетического, без молекул), рассмотрен в работе [13].

В настоящей работе гипотеза об определяющей роли энергии связи в окрестности критической точки положена в основу физической модели перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) в парах щелочных металлов. Иными словами, идеальный газ атомов при сжатии превращается в металлическую жидкость, проходя через стадию газообразного металла. Переходная область достаточно узкая, поскольку энергия связи экспоненциально обращается в нуль с уменьшением плотности. Проблема учета ионного кора решается выбором модельного потенциала Кратцера [14], использованного ранее для описания ионных молекул. Потенциал Кратцера совпадает с кулоновским потенциалом на больших расстояниях и содержит отталкивательный (моделирующий влияние ионного кора) член на малых расстояниях и, что самое замечательное, допускает точное решение уравнения Шредингера. Мы сознательно пошли на использование достаточно простого потенциала для описания влияния ионного кора, желая максимально сохранить аналитичность модели на пути к термодинамическим расчетам. Рассчитанная аналитически энергия связи использована затем для описания межатомного взаимодействия в рамках жидкостной термодинамической модели. Модель уверенно фиксирует наличие фазового перехода второго рода с критической точкой, параметры которой рассчитываются. Этот качественный результат, безусловно, является достоинством модели. Но при этом за возможность аналитического решения уравнения Шредингера для атомов щелочных металлов (использование потенциала Кратцера) и аналитический расчет энергии связи приходится платить. Если критические температуры и плотности неплохо согласуются с имеющимися в литературе, то критические давления превышают известные в несколько раз. Мы понимаем, что это следствие приближенного описания, в частности, потенциала ионного кора. Тем не менее, как нам кажется, в рамках простой и единой модели удастся описать весьма сложное явление — фазовый переход пар–жидкость (он же диэлектрик–металл) в парах щелочных металлов. Использование теории Бардина для расчета энергии связи позволило оценить степень «холодной», вызванной давлением, ионизации паров в критической точке и оценить поведение электропроводности в критической области.

## 2. ВНУТРИАТОМНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЕГО ПАРАМЕТРЫ

Воспользуемся для описания взаимодействия электрон–ядро в атоме щелочного металла потенциалом Кратцера, см. [15]:

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

Выберем параметры потенциала (1), исходя из двух условий. На больших расстояниях он должен совпадать с кулоновским, а его основной электронный уровень должен совпадать с энергией основного уровня изолированного атома щелочного металла  $I$ :

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

$$E_0 = -I. \quad (3)$$

Таким образом, мы предполагаем, что все особенности взаимодействия валентного электрона с ионным кором определяются потенциалом ионизации. Вводя безразмерные параметры

$$x = r/a, \quad (4)$$

$$\beta^2 = -\frac{2ma^2}{\hbar^2} E, \quad (5)$$

$$\gamma^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} D, \quad (6)$$

запишем выражение для спектра связанных состояний в потенциале Кратцера, воспользовавшись [15],

$$E_\nu = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{\gamma^4}{(\nu + \lambda)^2}, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, \quad (7)$$

где

$$\lambda = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2}. \quad (8)$$

Из уравнений (2)–(8) следуют необходимые соотношения, связывающие параметры потенциала (1) с потенциалом ионизации основного состояния ( $\nu = 0$ ) атома щелочного металла в атомных единицах:

$$\frac{D}{Ry} = \left( \left( \sqrt{\frac{Ry}{I}} - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right)^{-1}, \quad (9)$$

$$\frac{a}{a_0} = \left( \sqrt{\frac{Ry}{I}} - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4}. \quad (10)$$

В формулах (9), (10)  $Ry$  — потенциал ионизации атома водорода,  $a_0$  — боровский радиус. На рис. 1 в безразмерных единицах ( $V_{Kr}/I$ ) нанесен потенциал

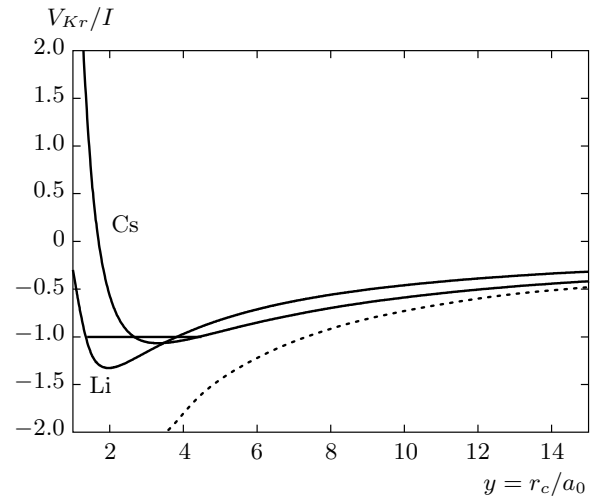


Рис. 1. Энергия связи для Cs и Li, отнесенная к соответствующему потенциалу ионизации, — сплошные линии; пунктир — кулоновский потенциал для Cs; горизонтальная прямая — положение основного уровня

Кратцера для цезия и лития, там же показаны положение основного уровня и кулоновский потенциал (для цезия). Обратим внимание на то, что вблизи внешней границы атома потенциал Кратцера близок к кулоновскому, что и используется в модели [10]. Совершенно аналогично выглядят графики для всех рассмотренных в работе щелочных металлов: Cs, Ru, K, Na, Li.

## 3. КОЛЛЕКТИВНАЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

С ростом плотности расстояния между атомами приближаются к их диаметру. Начинается перекрытие волновых функций атомарных электронов. Очевидно, что в таких условиях классический способ описания межатомных взаимодействий в попарно-аддитивном приближении перестает быть справедливым. В работе [12] было предположено, что на смену парному взаимодействию приходит взаимодействие коллективное, связанное с появлением электронов проводимости и возникновением зачатка зоны проводимости.

Приступим теперь к расчету коллективной энергии связи. Рассмотрим систему  $N_a$  атомов, находящихся в объеме  $V$ . В такой системе возможно существование коллективных состояний типа блоховских волн, которые образуют электроны, находящиеся на

основном уровне атома за счет туннельного эффекта. Бардиным найден спектр таких состояний  $E_k$  [3]:

$$E_k = E_0^b + \alpha \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (11)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $k$  — волновой вектор электрона и  $m$  — его масса;  $E_0^b$  — энергия основного состояния электронов, соответствующая нулевому импульсу коллективного движения,  $\alpha$  — множитель Бардина. Соотношение (11) описывает энергию (электронный терм) системы атомов в целом. Усредняя (11) по распределению Ферми, получим в пределе низких температур энергию атома в среде:

$$E_a = E_0^b + \alpha \frac{3}{5} E_F, \quad (12)$$

где  $E_F = (3\pi^2 n_a) \hbar^2 / 2m$  — энергия Ферми.

Согласно Вигнеру–Зейтцу, энергия связи  $E_{coh}$  определяется разницей энергии  $E_a$  и энергией связи электрона в изолированном атоме  $I$ :

$$E_{coh} = E_a + I. \quad (13)$$

Найденный Бардиным множитель  $\alpha$  учитывает долю делокализованных электронов (первый множитель) и неоднородность волновой функции электрона в ячейке (второй множитель) и может быть интерпретирован как поправка на эффективную массу:

$$\alpha = \left[ \frac{4\pi r_c^3}{3} R_0^2(r_c) \right] \left[ \frac{r}{R_1(r)} \frac{dR_1(r)}{dr} \right]_{r=r_c}, \quad (14)$$

где  $r_c = (3/4\pi n_a)^{1/3}$  — радиус ячейки Вигнера–Зейтца для атомарной плотности  $n_a$ ,  $R_0(r)$ ,  $R_1(r)$  — решения уравнения Шредингера с потенциалом Кратцера соответственно для  $s$ - и  $p$ -состояний.

Для потенциала (1) конечные в нуле координат решения уравнения Шредингера хорошо известны и определяются через вырожденную гипергеометрическую функцию  $F(a, b, x)$ :

$$R_l(x) = A_l x^{\lambda-1} \exp(-\beta x) F(\lambda - \gamma^2/\beta, 2\lambda, 2\beta x). \quad (15)$$

Для расчета  $E_{coh}$  по формуле (11) необходимо найти энергию основного состояния  $E_0^b$  и рассчитать величину  $\alpha$ . Энергия основного состояния  $E_0^b$  определяется из решения уравнения Шредингера с граничным условием Вигнера–Зейтца на границе ячейки

$$\left. \frac{dR_0(r)}{dr} \right|_{r=r_c} = 0, \quad (16)$$

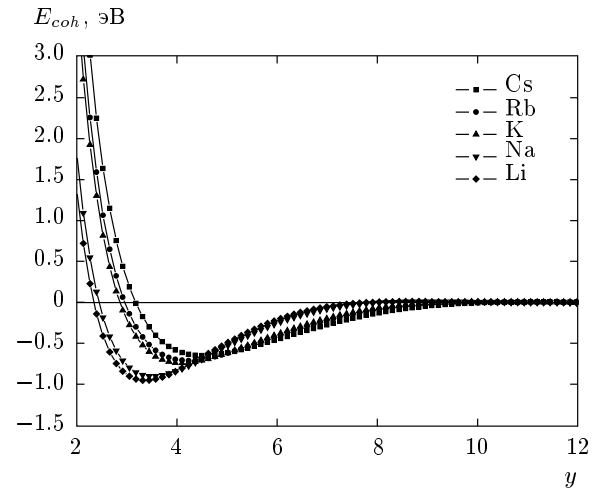


Рис. 2. Энергия связи в зависимости от безразмерного радиуса  $y$  ячейки Вигнера–Зейтца для атомов щелочных металлов

а нормировочная константа  $A_0$  — из условия нормировки

$$4\pi \int_0^{r_c} R_0^2(r) r^2 dr = 1.$$

Нормировочная константа  $A_1$  не требуется, поскольку в формулу (14) входит логарифмическая производная  $R_1(r)$ :

$$R_1(x) = A_1 x^{\lambda-1} \exp(-\beta_0 x) \times F(\lambda - \gamma^2/\beta_0, 2\lambda, 2\beta_0 x), \quad (17)$$

где

$$\beta_0^2 = -\frac{2ma^2}{\hbar^2} E_0^b.$$

На рис. 2 представлена рассчитанная в соответствии с формулой (13) энергия связи для всех щелочных металлов в зависимости от безразмерного радиуса ячейки  $y = r_c/a_0$ . Для цезия энергия в минимуме самая низкая, для лития — самая большая. Величина минимума энергии связи коррелирует с энергией сублимации, а координата минимума — с постоянной решетки щелочного металла в твердом состоянии.

На рис. 3 представлено поведение множителя Бардина  $\alpha$  в тех же переменных. Видно, что при сжатии (малые радиусы ячейки) множитель Бардина обращается в единицу, что соответствует приближению свободных электронов. В разреженном случае обмен электронами фактически прекращается, они становятся «очень тяжелыми», что в конечной

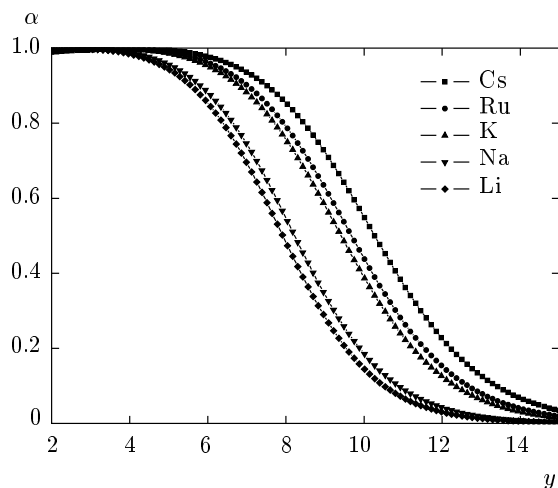


Рис. 3. Полный множитель Бардина  $\alpha$  в зависимости от  $y$

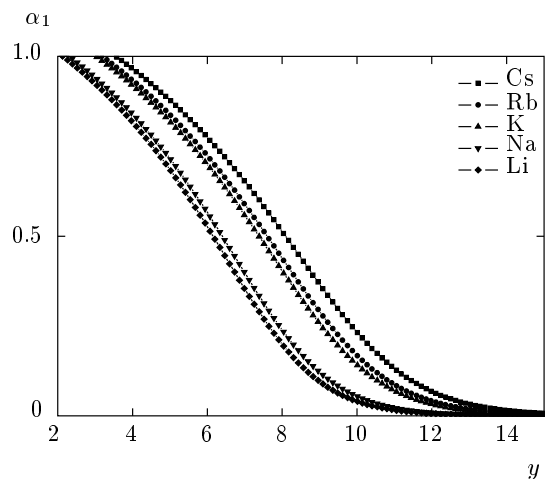


Рис. 4. Первый сомножитель  $\alpha_1$  множителя Бардина в зависимости от  $y$

степени обусловлено исчезающе малым перекрытием волновых функций.

Первый сомножитель коэффициента Бардина  $\alpha_1$  можно интерпретировать как долю делокализованных электронов, поскольку он определяется константой волновой функции на границе ячейки. Его поведение иллюстрируется на рис. 4.

На рис. 5 в увеличенном масштабе вынесена зависимость энергии связи от радиуса в области малых (околокритических) плотностей. Заметим, что экспериментально измеренная критическая плотность паров цезия соответствует  $r_c/a_0 \sim 9.4$ , что близко к точке обращения энергии связи в нуль ( $r_c/a_0 \sim 10$ ),

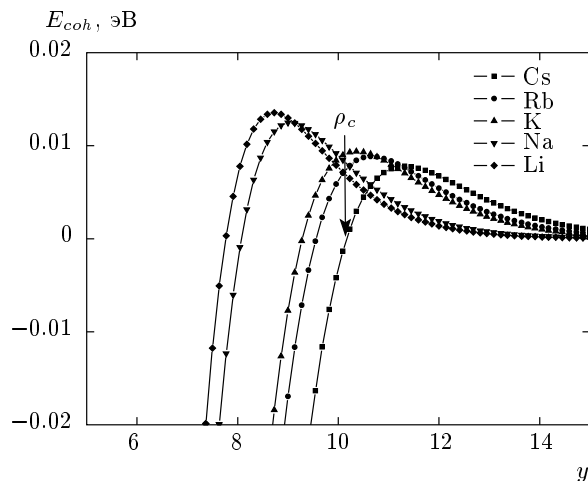


Рис. 5. Энергия связи в зависимости от безразмерного радиуса ячейки Вигнера – Зейтца  $y$  для атомов щелочных металлов (в эВ) в околокритической области. Стрелкой указана точка обращения энергии связи в нуль для Cs

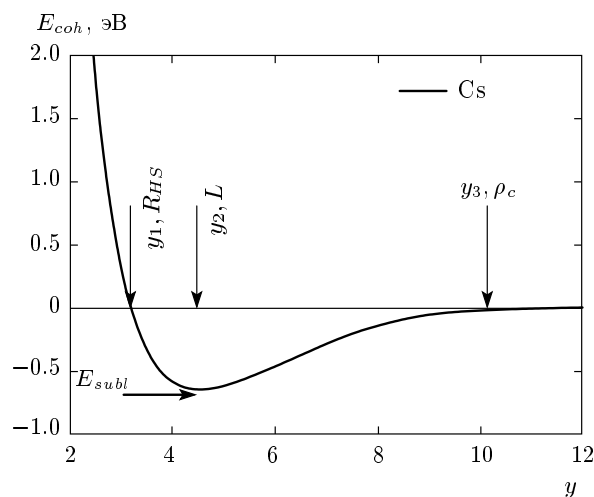


Рис. 6. Характерные точки на энергии связи:  $y_1, R_{HS}$  — параметры твердой сердцевины;  $y_2, L, E_{subl}$  — постоянная решетки и энергия сублимации;  $y_3, \rho_c$  — параметры критической точки (по Стишову)

что несомненно подтверждает гипотезу Стишова. Можно ожидать, что переход в жидкое состояние происходит действительно в районе второго изменения знака энергии связи.

Для иллюстрации информации, содержащейся в энергии связи, на рис. 6 обозначены координаты точек, соответствующих радиусу твердой сердцевины  $R_{HS}$ , энергии сублимации  $E_{subl}$ , параметру решетки

Таблица 1

Некоторые характеристики щелочных металлов, следующие из энергий связи						
	$I$ , эВ	$y_3(E_{coh} = 0)$	$\rho_c^{theor}$ , г/см <sup>3</sup> $\rho_c^{exp}$ , г/см <sup>3</sup>	$y_2, a_0$ Lat.const./2, $a_0$	$(E_{coh})_{min}$ , эВ $E_{subl}$ , эВ	$y_1(E_{coh} = 0)$ $R_{HS}$ , [16]
Cs	3.89	10.155	0.341 0.38	4.518 5.71	0.644 0.74	3.174 (3.19–5.02)
Rb	4.19	9.549	0.263 0.29	4.221 5.29	0.704 0.78	2.94
K	4.34	9.279	0.131 0.17	4.088 4.95	0.734 0.87	2.86
Na	5.14	8.066	0.118 0.3	3.508 4.01	0.894 1.13	2.45
Li	5.39	7.756	0.04 0.04–0.1	3.362 3.266	0.944 1.69	2.34 (1.8–3.5)

ки  $L$  и критической плотности, а также координаты характерных точек  $y_1, y_2, y_3$ . В табл. 1 эти рассчитанные величины сравниваются с известными литературными данными (они выделены курсивом) [16]. Видно, что гипотеза Стишова о близости критической плотности перехода пар–жидкость к координате  $y_3$  подтверждается. Неплохо согласуются с литературными данными и некоторые характеристики конденсированного состояния ( $E_{subl}$  — энергия испарения и  $L$  — постоянная решетки). Важно подчеркнуть, что эти выводы сделаны нами до термодинамических расчетов.

**4. ТЕРМОДИНАМИКА ПАРОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД**

Рассмотрим  $N_a$  атомов, находящихся в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Запишем свободную энергию Гельмгольца  $F$ , используя термодинамическую теорию возмущений для жидкости:

$$F = F_{IG} + F_{HS} + F_{INT}. \tag{18}$$

Здесь

$$F_{IG} = -N_a kT \ln \left( \frac{eV g_a}{N_a \lambda_a^3} \right) \tag{19}$$

— вклад атомов идеального газа,  $\lambda_a = 2\pi\hbar^2/m_a kT$ ,  $g_a$  — тепловая длина волны атома и его статистический вес.

Второе слагаемое в формуле (18) описывает влияние исключенного объема. Для его описания можно

воспользоваться различными приближениями. В нашей работе используется простейшее приближение Карнахана–Старлинга для параметра упаковки  $\eta$ :

$$F_{HS} = N_a kT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad \eta = \frac{4}{3}\pi \left[ \frac{N_a}{V} r_{HS}^3 \right], \tag{20}$$

где  $r_{HS}$  — эффективный радиус твердой сердцевины атома. В качестве последнего мы используем величину радиуса, где энергия связи впервые обращается в нуль (см. рис. 6). Первые два слагаемых из правой части формулы (18) хорошо описывают численные данные для модели твердых шаров в широком диапазоне параметров упаковки.

При записи  $F_{INT}$ , как и в работе [12], ограничимся учетом только межатомного взаимодействия, используя для его описания гипотезу о возникновении квантовой коллективной энергии связи между атомами:

$$F_{INT} = \frac{1}{2} N_a E_{coh} \left( \frac{r_c}{a_0} \right). \tag{21}$$

В результате итоговая свободная энергия Гельмгольца предлагаемой модели паров металлов имеет вид

$$F = -N_a kT \ln \left( \frac{eV g_a}{N_a \lambda_a^3} \right) + N_a kT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y). \tag{22}$$

Используя известные термодинамические соотношения, можно получить выражение для давления  $P$ ,

а при необходимости и всех других термодинамических функций:

$$P = P_{IG} + P_{HS} + P_{INT}, \quad (23)$$

где

$$P_{IG} + P_{HS} = kT \frac{N_a}{V} \left( 1 + \eta \frac{4 - 2\eta}{(1 - \eta)^3} \right), \quad (24)$$

$$P_{INT} = -\frac{1}{2} \frac{N_a}{V} \frac{\partial E_{coh}(y)}{\partial y} \frac{y}{3}. \quad (25)$$

Полученное уравнение состояния (24), (25) является уравнением ван-дер-ваальсовского типа. Первых два слагаемых (24) описывают роль исключенного объема, а (25) — притяжения. Конечно, форма этих слагаемых отлична от ван-дер-ваальсовских, особенно, последнего слагаемого (25).

### 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ТЕРМОДИНАМИКА

Вся программа расчета была реализована в математическом пакете MathCad14, т. е. по нынешним понятиям аналитически. Мы позволили себе использовать единственный подгоночный параметр. Это радиус твердой сердцевины, который является таковым во многих практических расчетах в связи с трудностями его последовательного определения. На примере цезия мы подобрали его таким образом, чтобы критическая температура соответствовала экспериментально измеренной. Оказалось, что расчетный радиус  $r_{HS}$  следует выбрать весьма близким к радиусу  $R_{HS}$ , где энергия связи первый раз обращается в нуль, т. е. притяжение сменяется сильным отталкиванием при  $r_{HS} = 1.15R_{HS}$ . В дальнейших расчетах для всех щелочных металлов мы этот коэффициент не меняли, но при этом естественно использовали соответствующие расчетные значения  $R_{HS}$ .

На рис. 7 представлены окологривические изотермы паров цезия. Они явно демонстрируют наличие петли Ван дер Ваальса, что однозначно свидетельствует о фазовом переходе пар–жидкость. Легко определяются и критические параметры. Окологривические изотермы для других щелочных металлов выглядят совершенно аналогично.

В табл. 2 представлены найденные нами термодинамические параметры критической точки щелочных металлов: температура  $T_c$ , плотность  $\rho_c$  и давление  $P_c$ . В последних двух столбцах приведены величина сжимаемости  $Z_c = P_c/n_c kT_c$ , а также «холодная степень ионизации»  $\alpha_c$ . В первой строке пред-

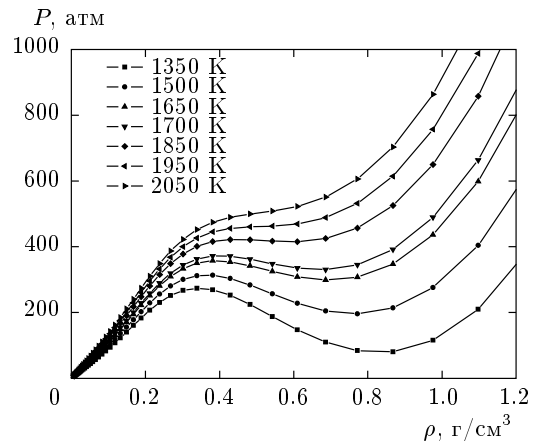


Рис. 7. Изотермы паров цезия в окрестности критической точки в зависимости от плотности

Таблица 2

	$T_c$ , К	$\rho_c$ , г/см <sup>3</sup>	$P_c$ , атм	$Z_c$	$\alpha_c$
Cs	1950	0.5	450	0.75	0.38
	1924	0.38	92.5		
Rb	2250	0.4	650	0.75	0.38
	2017	0.29	124		
K	2300	0.18	700	0.76	0.38
	2178	0.17	150		
Na	2700	0.15	1200	0.85	0.32
	2485	0.3	248		
Li	2900	0.05	1400	0.85	0.32
	?	0.1	?		

ставлены расчетные величины, а во второй (курсивом) — данные из работы [16]. Как уже отмечалось ранее, критические плотности и температуры неплохо согласуются с известными значениями. По давлению отмечается существенное расхождение. Причин для этого две. Во-первых, использование для учета влияния координаты понятия «твердый шар». Здесь, конечно, есть неопределенность. Вторая причина — это учет вклада в давление кинетической энергии электронов проводимости. Мы в соответствии с правилами термодинамики просто записали производную по плотности от члена  $F_{INT}$ . В принципе, возможны и иные формулы для добавки к давлению, например, с использованием теоремы вириала. Но однозначного ответа на этот вопрос нет, и мы сохранили простейший вариант модели, тем более, что он позволил

пройти путь от уравнения Шредингера для электрона в атоме щелочного металла до расчета критических параметров фазового перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл).

Совершенно новой величиной, рассчитанной в модели, является степень «холодной ионизации» в критической точке  $\alpha_c$ . Видно, что она практически совпадает для различных щелочных металлов и близка к величине  $1/3$ , что весьма близко к порогу протекания по теории Ликальтера [10]. Если на рис. 4 мысленно провести горизонтальную линию на уровне  $1/3$ , то координаты точек пересечения ее с графиками  $\alpha_1(y)$  дадут приблизительно критические плотности для соответствующих паров металлов. Это своего рода управляющая константа. Хотелось бы отметить и хороший скейлинг расчетных критических параметров, даже для давления. Завышенные значения сжимаемости, безусловно, связаны с завышенными значениями критических давлений.

Определим химический потенциал атома из соотношения  $\mu_a = \partial F / \partial N_a$ :

$$\beta\mu_a = -\ln \frac{vg_a}{N_a \lambda_a^3} + \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1-\eta)^3} - \frac{\beta E_{coh}}{2} \left( 1 - \frac{y}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y} \right). \quad (26)$$

Из условия равенства химических потенциалов и давления для жидкой и газовой фаз

$$\mu_a(\rho_l) = \mu_a(\rho_g), \quad (27)$$

$$P(\rho_l) = P(\rho_g) \quad (28)$$

были найдены бинадали перехода для Cs и Rb, которые нанесены на рис. 8, 9. Там же нанесены экспериментальные данные из работы [16]. График построен в безразмерных единицах  $x = T/T_c$  и  $y = \rho/\rho_c$ . На этих же графиках изображена бинадаль фазового перехода пар–жидкость в плотном атомарном (гипотетическом, без молекул) водороде [13]. Видна схожесть графиков, что позволяет говорить о близкой природе этих переходов.

### 6. ОЦЕНКА ПРОВОДИМОСТИ

Для оценки величины проводимости воспользуемся формулой минимальной металлической проводимости Иоффе–Ригеля:

$$\sigma = n_e^b \frac{e^2}{m} \tau. \quad (29)$$

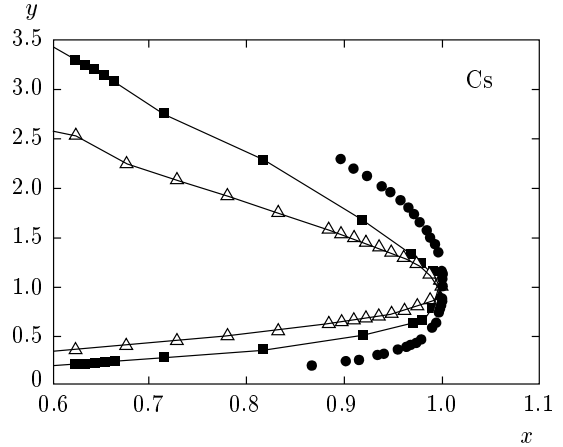


Рис. 8. Бинадаль цезия (● — эксперимент,  $\Delta$  — теория) и атомарного водорода (■ — теория) в относительных единицах: плотность ( $y = \rho/\rho_c$ ) — температура ( $x = T/T_c$ )

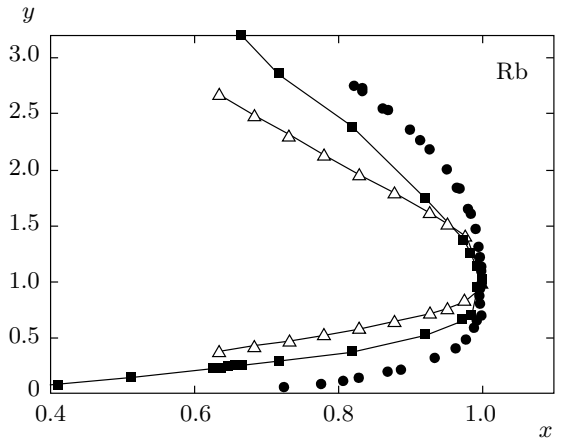


Рис. 9. Бинадаль рубидия (● — эксперимент,  $\Delta$  — теория) и атомарного водорода (■ — теория) в относительных единицах: плотность ( $y = \rho/\rho_c$ ) — температура ( $x = T/T_c$ )

Концентрацию электронов проводимости мы вычислим, используя первый сомножитель  $\alpha_1$  в множителе Бардина (14):  $n_e^b = n_a \alpha_1$ . Время между столкновениями определим как время пролета межчастичного расстояния  $2r_c$  с фермиевской скоростью:

$$\frac{\tau}{m} = \frac{2r_c}{p_F}, \quad (30)$$

где  $p_F = (3\pi^2 n_e^b)^{1/3} \hbar$ . Проводимость оказывается функцией лишь одного параметра — плотности атомов  $n_a$ . Реально она отражает рост (экспоненциальный) числа блоховских электронов, которые зарождаются уже в газовой фазе (реально лишь в



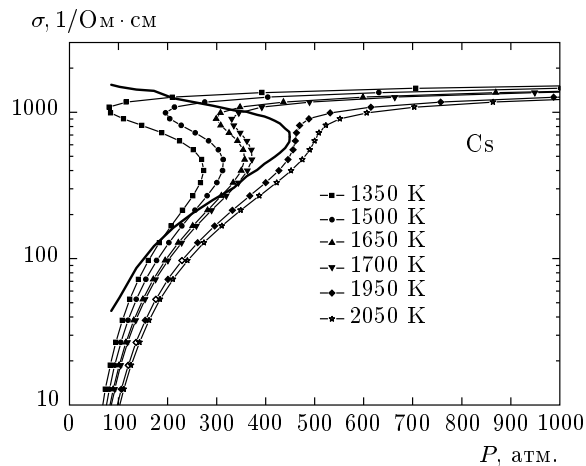


Рис. 10. Изотермы проводимости паров цезия в окрестности критической точки в зависимости от давления для различных изотерм

ближайшей окрестности критической точки), где газ атомов можно считать упорядоченным. Зависимость проводимости от давления представлена на рис. 10. Видно, что предложенная нами модель приводит к скачкообразному изменению проводимости при определенном давлении с учетом правила Максвелла для изотерм. Графики показывают, что переход пар–жидкость сопровождается переходом диэлектрик–металл, связанным со скачком проводимости, увеличивающимся по мере уменьшения температуры. Можно сказать, что бинадаль термодинамическая совпадает с «бинодалью» проводимости. Полученная нами зависимость проводимости от давления качественно описывает поведение проводимости одновременно в газовой и жидкой фазах и по порядку величин соответствует измеренной экспериментально [16]. Конечно, для количественного сравнения расчетов проводимости в газовой фазе (впрочем, как и в жидкой фазе) вдали от бинадали необходим другой, более последовательный расчет.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена физическая модель паров щелочных металлов для окрестности критической точки, содержащая переходы пар–жидкость и диэлектрик–металл. Модель позволяет определить параметры критической точки перехода и впервые оценить степень «холодной» ионизации паров в критической точке. В основу модели положена гипотеза об определяющей роли энергии связи в газовой околоскритической области параметров. Превращение атомарного газа в жидкий металл

проходит через образование необычного промежуточного состояния — газообразного металла, как и предполагалось в теории Ликальтера [10] при отсутствии термической ионизации. Полученная совокупность параметров критической точки и жидкометаллического состояния неплохо соответствует имеющимся экспериментальным и теоретическим данным. Конечно, проблемы в такой достаточно сложной физической задаче остаются, но пути их преодоления в принципе понятны.

Выражаем свою благодарность Е. М. Апфельбауму за помощь в работе. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы РАН «Вещество при высоких плотностях энергии».

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wigner and F. Zeits, Phys. Rev. **43**, 804 (1933).
2. E. Wigner and F. Zeits, Phys. Rev. **46**, 509 (1934).
3. J. Bardeen, J. Chem. Phys. **6**, 367 (1938).
4. T. S. Kunh, Phys. Rev. **79**, 515 (1950).
5. T. S. Kunh and J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **79**, 382 (1950).
6. L. A. Girifalco, Phys. Rev. B **9**, 3169 (1974).
7. J. Moriarty, Phys. Rev. B **19**, 609 (1979).
8. D. A. Young and R. J. Alder, Phys. Rev. A **3**, 364 (1971).
9. Л. Д. Ландау, Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ **14**, 32 (1944).
10. А. А. Ликальтер, УФН **170**, 831 (2000).
11. S. M. Stishov, Phys. Rev. B **47**, 12260 (1993).
12. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ЖЭТФ **141**, 101 (2012).
13. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, Физика плазмы **39**, 958 (2013).
14. A. Kratzer, Z. Phys. **3**, 289 (1920).
15. Э. Флюгге, *Задачи по квантовой механике*, Т. 1, Мир, Москва (1974).
16. *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, ed. by Roland W. Ohse, IUPAC (1985).