

# КРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

*А. Л. Хомкин\*, А. С. Шумихин*

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

Поступила в редакцию 7 февраля 2015 г.

Предложен новый метод расчета параметров критических точек и бинодали перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) в парах металлов с многоэлектронной валентной оболочкой, основанный на физической модели перехода, ранее предложенной для паров щелочных металлов, атомарного водорода и газа экситонов. В основе модели лежит предположение о том, что когезия, определяющая базовые характеристики металлов при нормальных условиях, ответственна и за свойства металлов в окрестности критической точки. Для расчета когезии многоэлектронных атомов предлагается использовать скейлинговые соотношения для энергии связи, известные из литературы для большинства металлов таблицы Менделеева и построенные на основе обработки многочисленных численных расчетов. Модель позволяет рассчитать параметры критической точки и бинодаль перехода пар–жидкость в парах металлов с использованием известных данных о свойствах металла при нормальных условиях. Найденные параметры критической точки для большого количества металлов удовлетворительно согласуются с экспериментом для щелочных металлов и с имеющимися оценками для всех других металлов. Бинодаль рассчитаны впервые.

DOI: 10.7868/S0044451015090163

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Знание критических параметров металлов имеет принципиальное значение для оценки их предельных характеристик в образцах современной техники. С общезначимой точки зрения переход из газовой в жидкометаллическую фазу представляет не меньший интерес. Еще в середине прошлого века начались экспериментальные исследования перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) и поиск критических параметров такого перехода в парах металлов. Однако только для паров щелочных металлов и ртути удалось измерить параметры критической точки. Для остальных металлов такие измерения оказались непростой задачей. Температура перехода для большинства металлов составляет величину порядка одного электронвольта и выше, что исключало возможность обычных стационарных измерений. В результате данные о критических параметрах и бинодали для большинства металлов отсутствуют.

Основной особенностью перехода пар–жидкость в парах металлов является существенное различие

свойств жидкой и газовой фаз. Газовая фаза — практически нейтральный газ атомов, а жидкая фаза — сильно проводящая жидкость, жидкий металл. Это обстоятельство существенно отличает такой переход от традиционного перехода, например в инертных газах, и затрудняет его теоретическое описание. Первые теоретические оценки параметров критической точки для многих металлов были выполнены в работе [1]. Критические параметры фазового перехода пар–жидкость были рассчитаны с использованием эмпирических констант в классическом уравнении Ван дер Ваальса, при этом константа притяжения бралась пропорциональной энергии испарения металлов при нормальных условиях.

Модель, претендующая на описание физических закономерностей перехода металл–диэлектрик в парах щелочных и ряда других металлов, была предложена в серии работ Ликальтера [2, 3]. Им была выдвинута идея о важной роли процессов перколяции (блуждания) связанных в основном состоянии электронов между атомами вблизи критической точки. Было введено весьма важное для дальнейшего рассмотрения понятие — газообразный металл, т. е. металлизированное состояние газа атомов в окрестности критической точки. Установлен ряд скейлинговых соотношений [3], связывающих параметры пе-

\*E-mail: alhomkin@mail.ru

рехода с потенциалами ионизации атомов щелочных металлов, и вычислена проводимость. Модель Ликальтера была во многом эмпирическая, поскольку не содержала выводов некоторых своих положений, а просто выдвигала их в виде гипотез.

Мы предложили [4] несколько иную, но близкую по духу модель перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) для паров щелочных металлов. В основу модели положено предположение о том, что причиной перехода является появление в плотном атомарном газе (в газовой окрестности критической точки) особого вида притяжения между атомами металла. Это притяжение обусловлено возникновением зоны проводимости и появлением электронов проводимости. При жидкометаллических плотностях такое притяжение хорошо известно — это когезия (cohesive energy). Для водорода [5] и паров щелочных металлов когезию можно рассчитать аналитически при всех плотностях в приближении Вигнера–Зейтца–Бардина [6]. Она имеет характерный вид с минимумом при твердотельных плотностях и обращается в нуль при плотностях, когда перекрытие волновых функций соседних атомов исчезает (в районе плотностей, удовлетворяющих критерию Мотта). Таким образом, можно сказать, что когезия появляется при достаточно плотной упаковке атомов металлов, что характерно для окрестности критической точки. При уменьшении плотности когезия быстро (экспоненциально) исчезает, уступая место обычным межатомным силам Ван дер Ваальса. В работе [4] в рамках такой модели выполнен расчет когезионной энергии и параметров критических точек паров щелочных металлов.

Расчет когезии для металлов с многоэлектронной внешней (валентной) оболочкой возможен только численными методами, основанными на использовании метода Хартри–Фока и метода функционала плотности (см., например, [7, 8]). Таких расчетов в настоящее время достаточно много.

В работах [9, 10] было показано, что результаты многочисленных численных расчетов когезионной энергии, адгезии и ряда других характеристик большинства металлов таблицы Менделеева можно с достаточной точностью описать простыми скейлинговыми соотношениями. Эти соотношения определяются небольшим набором характеристик металлов при нормальной плотности и описывают зависимость когезионной энергии от атомарной плотности. Основное внимание уделялось исследованию поведения энергии связи в районе минимума. Замечательным оказалось то, что расчеты были выполнены в широком диапазоне плотностей вплоть до плотно-

стей газовых. В принципе наличие таких зависимостей позволяет нам в рамках модели работы [4] уверенно выполнить расчет параметров критических точек и бинодали для большинства металлов, не прибегая к сложным численным расчетам.

В настоящей работе предложена модельная свободная энергия, позволяющая рассчитать параметры критической точки и бинодаль перехода пар–жидкость в парах металлов. Притяжение между атомами описывается когезионной энергией связи, рассчитанной на основе скейлинговых соотношений [9, 10], а не аналитически, как в работах [4, 5]. Расчеты параметров критических точек и бинодали выполнены для щелочных и щелочноземельных металлов, металлов группы бора и переходных металлов, а также благородных металлов I группы. Нам представляется, что такие расчеты безусловно полезны и актуальны в ситуации, когда данные эксперимента для большинства металлов отсутствуют.

## 2. КОГЕЗИОННАЯ ЭНЕРГИЯ И СКЕЙЛИНГОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ НЕЕ

В работах [9, 10] предложено простое и универсальное выражение для различных видов энергии связи, UBER (Universal Bind Energy Relation). Это соотношение основано на обработке результатов многочисленных численных расчетов когезионной энергии связи, адгезии, хемисорбции и даже энергии связи атомов в молекулах. Оказалось, что при определенном выборе масштабных параметров все эти расчеты могут быть описаны единой, достаточно простой и универсальной функцией  $E_{UBER}(a^*)$  безразмерного параметра разряжения  $a^*$ .

Для когезионной энергии эти универсальные соотношения имеют вид

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

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

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

Здесь  $\Delta E$  — когезионная энергия связи атома металла при нормальных условиях (энергия испарения),  $E^*(a^*)$  — универсальная безразмерная скейлинговая функция. Безразмерный параметр разряжения  $a^*$  выражается через радиусы ячейки Вигнера–Зейтца для нормальной,  $r_{WZ0}$ , и текущей,  $r_{WZ}$ , плотностей металла,  $4\pi n_a r_{WZ}^3/3 = 1$ ,  $l$  — длина масштабирования,  $n_a$  — концентрация атомов.

Длину масштабирования  $l$  можно определить через вторую производную от энергии связи по расстоянию и связать ее с изотермическим модулем упругости  $B$  твердого металла. При нормальных условиях, когда термическими эффектами можно пренебречь, было получено [10] выражение

$$l = \sqrt{\frac{\Delta E}{d^2 E / da^*}} = \sqrt{\frac{\Delta E}{12\pi B r_{WZ0}}}. \quad (4)$$

Радиус Вигнера–Зейтца  $r_{WZ0}$ , энергия испарения  $\Delta E$  и изотермический модуль упругости  $B$  известны для большинства металлов таблицы Менделеева и приведены в работе [10] в виде таблицы. Таким образом, можно утверждать, что с использованием соотношений (1)–(3) нам известна зависимость когезионной энергии связи как в области с нормальной плотностью, так и в области, где она обращается в нуль. Именно эта, последняя, область в соответствии с нашей моделью [4] и определяет точку фазового перехода пар–жидкость, который совпадает с переходом диэлектрик–металл.

### 3. ТЕРМОДИНАМИКА ПАРОВ МЕТАЛЛОВ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Рассмотрим  $N_a$  атомов, находящихся в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Следуя работе [4], запишем свободную энергию Гельмгольца  $F$ , используя термодинамическую теорию возмущений для жидкости:

$$F = F_{IG} + F_{HS} + F_{INT}, \quad (5)$$

где

$$F_{IG} = -N_a k T \ln \left( \frac{eV g_a}{N_a \lambda_a^3} \right) \quad (6)$$

— идеально-газовый вклад атомов,  $\lambda_a = \sqrt{2\pi\hbar^2/m_a k T}$ ,  $g_a$  и  $m_a$  — соответственно тепловая длина волны атома, его статистический вес и масса,  $e$  — основание натурального логарифма.

Второе слагаемое в (5) соответствует влиянию исключенного объема. Для его описания можно воспользоваться различными приближениями. В нашей модели — это простейшее приближение Карнахана–Старлинга для параметра упаковки  $\eta$ :

$$F_{HS} = N_a k T \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad \eta = \frac{4}{3}\pi \left( \frac{N_a}{V} r_{HS}^3 \right), \quad (7)$$

где  $r_{HS}$  — эффективный радиус твердой сердцевины атома. В качестве последнего мы используем величину радиуса, где когезия впервые обращается в нуль.

Первые два слагаемых в выражении (5) хорошо описывают термодинамику системы твердых шаров в широком диапазоне параметров.

При записи величины  $F_{INT}$ , как и в [4], ограничимся учетом только межатомного взаимодействия, используя для его описания гипотезу о возникновении квантовой коллективной энергии связи (когезии) между атомами:

$$F_{INT} = \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y). \quad (8)$$

В качестве  $r_{HS}$  мы традиционно [4, 5] выбираем радиус ячейки Вигнера–Зейтца, при котором когезия меняет знак и становится резко растущей положительной величиной. Если в предыдущих работах мы нашли ее численно, то в предлагаемом варианте модели она определяется аналитически из уравнения  $1 + a^* = 0$ . Отсюда следует простое соотношение  $r_{HS} = r_{WZ0} - l$ .

Безразмерная переменная  $y = r_{WZ}/a_0$  определяет текущий радиус  $r_{WZ}$  ячейки Вигнера–Зейтца в единицах боровского радиуса  $a_0$ . Если в формуле (3) для длины масштабирования перейти к атомным единицам, то для переменной  $a^*$  получим

$$a^* = (y - y_0)/l_0, \quad (9)$$

где  $y_0 = r_{WZ0}/a_0$  — безразмерный радиус ячейки Вигнера–Зейтца для нормальной плотности, а  $l_0$  — длина масштабирования  $l$  (4) в боровских радиусах. Окончательно для когезии получим расчетное соотношение

$$E_{coh}(y) = E_{UBER}(\Delta E, y_0, l_0; y). \quad (10)$$

В работах [9, 10] можно найти рисунки, на которых проводится сравнение многочисленных данных численных расчетов когезии и расчетов с использованием UBER. Для щелочных металлов расчеты когезии при различных плотностях выполнены в работе [11]. Все они свидетельствуют о высокой (в пределах 1–2 %) точности скейлинговой функции.

В результате для свободной энергии Гельмгольца предлагается абсолютно то же выражение, которое было использовано для паров щелочных металлов [4] и атомарного водорода [5]:

$$F = -N_a k T \ln \left( \frac{eV g_a}{N_a \lambda_a^3} \right) + N_a k T \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y). \quad (11)$$

Имея свободную энергию, можно получить выражение для давления  $P$ , а при необходимости и для любых других термодинамических функций:

$$P = P_{IG} + P_{HS} + P_{INT}, \quad (12)$$

где

$$P_{IG} + P_{HS} = kT \frac{N_a}{V} \left[ 1 + \eta \frac{4 - 2\eta}{(1 - \eta)^3} \right], \quad (13)$$

$$P_{INT} = -\frac{1}{2} \frac{N_a}{V} \frac{\partial E_{coh}(y)}{\partial y} \frac{y}{3}. \quad (14)$$

#### 4. ПАРАМЕТРЫ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК И БИНОДАЛЬ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для отыскания критических параметров по соотношениям (12)–(14) строилась серия изотерм. Общая картина полностью соответствовала результатам работ [4, 5]. При высоких температурах изотермы вели себя монотонно, при приближении к критической (искомой) изотерме появлялась точка перегиба. Затем при понижении температуры появлялась петля Ван дер Ваальса. Полученные графики позволяли сделать предварительные оценки критической температуры  $T_{cr}$ , плотности  $\rho_{cr}$  и давления  $P_{cr}$ . В настоящей работе выполнен расчет параметров перехода пар–жидкость для щелочных и щелочноземельных металлов, а также для некоторых переходных металлов, некоторых металлов II и III групп. В таблице представлены некоторые из найденных нами параметров критических точек металлов. Приведены известные литературные данные и результаты наших расчетов [4]. Последние выделены жирным шрифтом в таблице.

Как видно из таблицы, полученные нами параметры критической точки, неплохо согласуются с другими имеющимися оценками и с экспериментальными данными для щелочных металлов. Для большинства металлов имеются только оценки критической точки, полученные в работах [1, 13]. Имеется также некоторое количество работ, основанных на использовании различных законов подобия (подобие параметров кривой насыщения и скейлинговые соотношения на основе точных экспериментальных данных для щелочных металлов, закон Голдберга и т. д.) для оценки параметров критической точки. Эти работы использованы для ряда металлов (Al, W, Ni, Cu) и далее обсуждаются в тексте.

Как правило, оценки параметров критической точки отличаются друг от друга примерно на 20%,

но для некоторых металлов, например для Al и W, разброс данных несколько больше, особенно для давления. Следует отметить, что достаточно сильно отличаются друг от друга и оценки критических плотностей и температур. В нашей модели несколько завышены оценки критического давления по сравнению с имеющимися данными других авторов, а также с экспериментом для щелочных металлов. Нам представляется, что это связано в первую очередь с простотой модели (жесткие сферы) и отсутствием подгоночных параметров.

Модель (11) позволяет аналитически рассчитать бинодали фазового перехода пар–жидкость для всех рассмотренных металлов, т. е. рассчитать плотности жидкой и газовой фаз при их одновременном существовании. Для этого необходимо решить систему уравнений баланса на бинодали: равенство химических потенциалов и давлений для жидкой и газовой фаз.

Химический потенциал  $\mu_a$  атома в безразмерных единицах ( $\beta = 1/kT$ ) определяется из соотношения  $\beta\mu_a = \partial\beta F/\partial N_a$ :

$$\beta\mu_a = -\ln\left(\frac{Vg_a}{N_a\lambda_a^3}\right) + \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y}\right). \quad (15)$$

Плотности жидкой  $\rho_l$  и газовой  $\rho_g$  фаз получаются из решения системы уравнений

$$\mu_a(\rho_l) = \mu_a(\rho_g), \quad (16)$$

$$P(\rho_l) = P(\rho_g), \quad (17)$$

из которой определяются зависимости плотностей  $\rho_g$  и  $\rho_l$  от температуры. В критической точке эти плотности сравниваются и дают критическую температуру и плотность. Давление рассчитывается с использованием соотношений (12)–(14). Практически для всех металлов бинодали неизвестна, особенно ее газовая ветвь (плотность и давление насыщенных паров). В работе [18] жидкая ветвь бинодали для цезия, алюминия и меди воспроизводится с использованием законов подобия. Широко используемый экстраполяционный метод «половинного диаметра» [13] позволяет оценить лишь параметры критической точки.

На рис. 1–3 представлены бинодали для нескольких металлов. На рис. 1 показано сравнение бинодалей цезия и рубидия, рассчитанных по нашей модели, с экспериментально измеренными [12]. На рис. 2 и 3 приведены результаты расчета бинодалей

Таблица. Параметры  $E_{UBER}$ , критическая плотность  $\rho_{cr}$ , температура  $T_{cr}$  и давление  $P_{cr}$ 

Металл	$\Delta E$ , эВ	$r_{WZO}/a_0$	$l/a_0$	$\rho_{cr}$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{cr}$ , К	$P_{cr}$ , бар	Источник
Щелочные металлы							
Cs	0.827	5.65	1.5	0.38	1924	92.5	[12]
				0.43	2057	144	[13]
				0.53	1942	233	[1]
				0.5	1950	450	[4]
				<b>0.43</b>	<b>1950</b>	<b>250</b>	
Li	1.65	3.24	1.01	0.053	2660	335	[14]
				0.053	3350	430	[3]
				0.1	3225	690	[15]
				0.147	3831	2422	[1]
				0.05	2900	1400	[4]
			<b>0.095</b>	<b>4300</b>	<b>1900</b>		
Na	1.13	3.92	1.06	0.15	2535	282	[14]
				0.3	2485	248	[12]
				0.206	2573	275	[13]
				0.27	2635	921	[1]
				0.15	2700	1200	[4]
			<b>0.18</b>	<b>2750</b>	<b>900</b>		
K	0.941	4.86	1.23	0.16	2140	144	[14]
				0.17	2178	150	[12]
				0.24	2185	396	[1]
				0.18	2300	700	[4]
				<b>0.18</b>	<b>2300</b>	<b>450</b>	
Rb	0.838	5.19	1.24	0.3	2060	123	[14]
				0.29	2017	124.5	[12]
				0.43	2061	308	[1]
				0.4	2250	650	[4]
				<b>0.36</b>	<b>2020</b>	<b>350</b>	
Щелочноземельные металлы							
Mg	1.53	3.4	0.60	0.46	3408	1929	[1]
				0.425	7000	3085	[3]
				0.56	3590	1980	[13]
				<b>0.45</b>	<b>3000</b>	<b>3200</b>	
Ca	1.825	4.11	0.91	0.4	3958	1166	[1]
				0.345	5535	1200	[3]
				0.49	4180	1210	[13]
				<b>0.34</b>	<b>4150</b>	<b>1700</b>	

Таблица. Продолжение

Металл	$\Delta E$ , эВ	$r_{WZ0}/a_0$	$l/a_0$	$\rho_{cr}$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{cr}$ , К	$P_{cr}$ , бар	Источник
Металлы группы бора							
Al	3.34	2.98	0.63	0.28	8860	3120	[3]
				0.64	8000	4470	[13]
					9300	5700	[16]
				0.69	7150	5458	[1]
					7500	6000	[17]
				0.45	6378	1045	[18]
	<b>0.65</b>	<b>7400</b>	<b>8500</b>				
In	2.6	3.47	0.68	2.05	5823	3083	[1]
				1.1	8560	2725	[3]
				1.84	6420	2430	[13]
				<b>1.8</b>	<b>5400</b>	<b>4400</b>	
Tl	1.87	3.58	0.62	3.29	4353	2080	[1]
				2.25	9040	3380	[3]
				3.16	4470	1630	[13]
				<b>3.2</b>	<b>3600</b>	<b>3300</b>	
Переходные металлы							
Cu	3.5	3.60	0.51	1.94	8440	6510	[3]
				2.39	8390	7460	[13]
				2.33	7600	8300	[1]
					7850	9050	[19]
				1.95	7093	450	[18]
	<b>2.3</b>	<b>7250</b>	<b>13500</b>				
Ni	4.435	0.72	0.51	2.19	10330	9120	[13]
					11500	15000	[16]
				2.3	9600	11000	[1]
	<b>2.2</b>	<b>9300</b>	<b>18200</b>				
Zn	1.35	2.91	0.41	2.29	3190	2630	[13]
				2.0	3170	2904	[1]
				<b>2.25</b>	<b>2120</b>	<b>5400</b>	

алюминия и меди по нашей модели, экспериментальные данные в окрестности точки плавления [20, 21], оценка бинодали из работы [18] и оценка бинодали для меди [22]. Также на рис. 2 и 3 нанесены оценки критических точек алюминия и меди других авторов. Как видно, имеется довольно большой разброс данных по плотности и температуре, особенно

велик разброс оценок по критической температуре. Кривая равновесия фаз экспериментально измерена только для щелочных металлов и ртути. Для остальных металлов бинодаль неизвестна, имеются только эксперименты на начальном участке кривой плавления (кипения) и некоторые оценки по законам подобия (см. рис. 2, 3). Предложенный в работе ме-

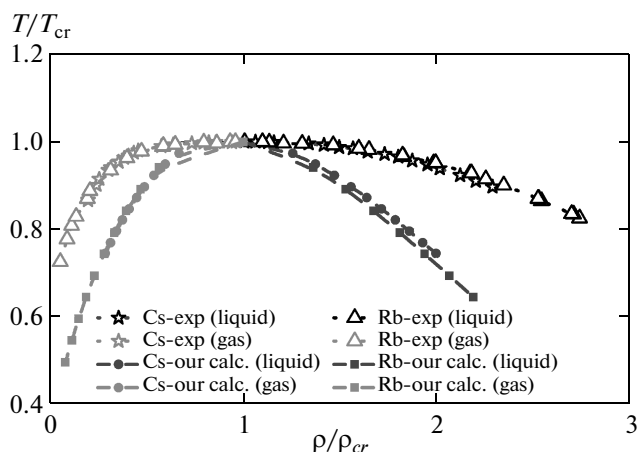


Рис. 1. Бинодали цезия и рубидия в координатах относительная температура–относительная плотность. Эксперимент [12]: звездочки — цезий, треугольники — рубидий. Наш расчет — кривые с кружками (цезий) и с квадратами (рубидий)

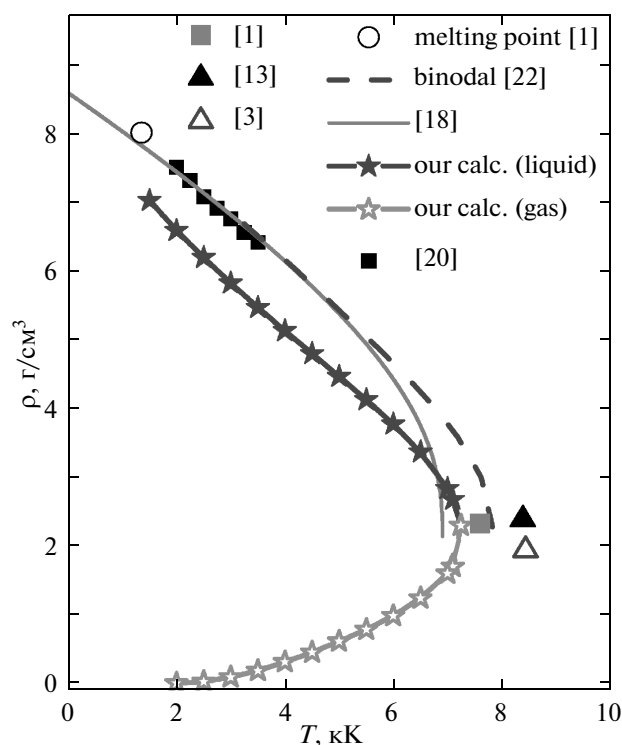


Рис. 3. Бинодаль меди: сплошная кривая — [18]; кривая со звездочками — наш расчет; квадраты — [20]; штриховая кривая — [22]

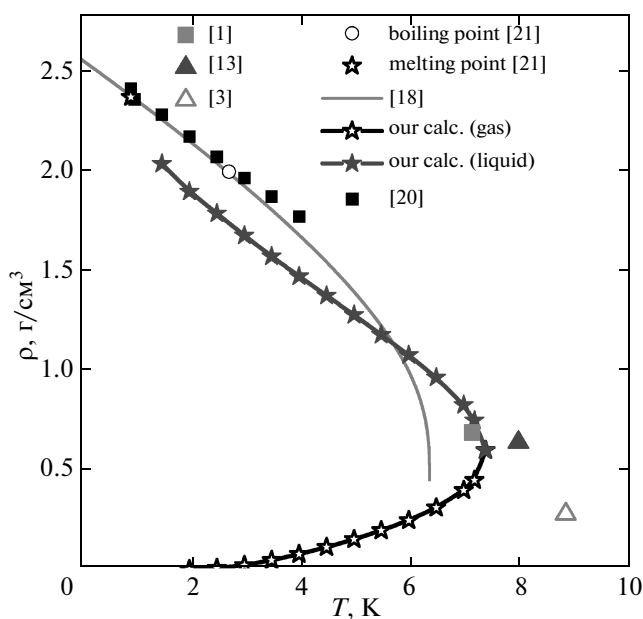


Рис. 2. Бинодаль алюминия: сплошная кривая — [18]; кривая со звездочками — наш расчет; квадраты — [20]

тод позволяет рассчитывать как параметры критической точки, так и бинодали, т. е. плотности жидкой и газовой фаз для большинства металлов.

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый метод расчета параметров критических точек и бинодали перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) в парах металлов с многоэлектронной валентной оболочкой. В основе метода лежит гипотеза об определяющей роли квантовой коллективной энергии связи — когезии — для описания межатомных взаимодействий как для металла в конденсированном состоянии, так и в газовой окрестности критической точки. Для расчета когезии многоэлектронных атомов металлов предлагается использовать скейлинговые соотношения, известные из литературы. Полученные результаты неплохо согласуются с экспериментом и с оценками параметров критической точки, полученными другими авторами. Рассчитаны кривые сосуществования фаз для ряда металлов.

На завершающей стадии работы мы ознакомились с обзором [23], посвященным проблеме сверхкритического или окологкритического флюида (СКФ) — состояния вещества вблизи критической точки со стороны газа. Речь в обзоре преимущественно шла о нейтральных молекулярных газах (типа CO<sub>2</sub>), стеклах и пр. Пары металлов упомина-

ются весьма кратко в связи с работами Ликальтера. В обзоре рассматриваются принципиальные проблемы термодинамики СКФ: СКФ — это плотный неидеальный газ или слегка расширенная жидкость (или даже твердое тело) и каковы границы существования СКФ. Решение этих вопросов важно для создания методик расчета уравнения состояния СКФ, поскольку последний находит практическое применение. Из-за близости СКФ к критической точке для расчетов используются преимущественно численные методы. Анализ их результатов убедительно указывает на то, что твердотельные и жидкостные характеристики вещества оказывают влияние на свойства СКФ, а следовательно, и на параметры критической точки. В развиваемых нами моделях перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) для паров металлов, атомарного водорода, а недавно и для газа экситонов [24] мы фактически положили в основу модели утверждение (сформулированное в виде гипотезы), что когезия (когезионная связь) сохраняется в металлах вплоть до малой окрестности критической точки. Термодинамическая модель, основанная на этой гипотезе, оказалась достаточно конструктивной. Мы неплохо описали данные эксперимента в парах щелочных металлов и газе экситонов. Предложен метод расчета критических параметров металлов, приводящий к разумным результатам. Состояние газообразного металла Ликальтера, возникающее в нашей модели как предшествующее окончательной металлизации, вполне можно считать сверхкритическим флюидом, рассмотренным в обзоре [23]. В газообразном металле появляется узкая зона проводимости с тяжелыми электронами проводимости, но когезионное притяжение еще не достаточно для образования жидкости. Нам представляется, что на основе предложенной термодинамической модели (11) можно построить уравнение состояния СКФ и описать границы его существования, пока применительно к парам металлов.

Авторы благодарят участников семинара Теоретического отдела ОИВТ РАН им. Л. М. Бибермана за конструктивное обсуждение работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-01235).

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. Young and R. J. Alder, *Phys. Rev. A* **3**, 364 (1971).
2. А. А. Ликальтер, *УФН* **170**, 831 (2000).
3. А. А. Likalter, *Physica A* **311**, 137 (2002).
4. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *ЖЭТФ* **145**, 84 (2014).
5. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *Физика плазмы* **39**, 958 (2013).
6. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.* **6**, 367 (1938).
7. M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
8. J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev. B* **94**, 1498 (1954).
9. A. Banerjia and J. R. Smith, *Phys. Rev. B* **37**, 6632 (1988).
10. J. R. Smith, J. H. Rose, F. Guinea, and J. Ferrante, *Phys. Rev. B* **29**, 2963 (1984).
11. F. W. Averill, *Phys. Rev. B* **6**, 3637 (1972).
12. F. Hensel and W. W. Warren, Jr., *Fluid Metals*, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey (1999).
13. В. Е. Фортов, А. Н. Дремин, А. А. Леонтьев, *ТВТ* **13**, 984 (1975).
14. А. А. Likalter, *Phys. Rev. B* **53**, 4386 (1996).
15. I. G. Dillon, P. A. Nelson, and B. S. Swanson, *J. Chem. Phys.* **44**, 4229 (1966).
16. А. А. Ликальтер, *ТВТ* **23**, 465 (1985).
17. А. В. Бушман, А. Л. Ни, В. Е. Фортов, в сб. *Уравнения состояния в экстремальных условиях*, Изд-во ИИТМ, Новосибирск (1981), с. 178.
18. E. M. Apfelbaum and V. S. Vorob'ev, *Chem. Phys. Lett.* **467**, 318 (2009).
19. Л. В. Альтшулер, А. В. Бушман, М. В. Жерноклетов и др., *ЖЭТФ* **78**, 741 (1980).
20. G. R. Gathers, *Int. J. Thermophys.* **4**, 209 (1983).
21. Н. Н. Столович, Н. С. Миницкая, *Температурные зависимости теплофизических свойств некоторых металлов*, Наука и техника, Минск (1975).
22. А. В. Бушман, И. В. Ломоносов, В. Е. Фортов, *Уравнение состояния металлов при высоких плотностях энергии*, Препринт ИХФ РАН, Черноголовка (1992).
23. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, В. Н. Рыжов и др., *УФН* **182**, 1137 (2012).
24. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *ЖЭТФ* **147**, 775 (2015).