**РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА ПАР-ЖИДКОСТЬ В ПАРАХ МЕТАЛЛОВ**

Хомкин А.Л., Шумихин А.С.

*Объединённый институт высоких температур РАН, Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2.*

*alhomkin@mail.ru, shum\_ac@mail.ru*

В настоящей работе предложена оригинальная методика, позволяющая рассчитать параметры критической точки и бинодаль перехода пар-жидкость в парах 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 [1] и паров щелочных металлов [2] когезию можно рассчитать аналитически при всех плотностях в приближении Вигнера-Зейтца-Бардина [3]. 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. Для большинства элементов расчёт когезии довольно трудоёмкая задача. Мы воспользовались скейлинговыми зависимостями для энергии сцепления [4, 5]. В этих работах предложено простое и универсальное выражение для различных видов энергии связи (Universal Bind Energy Relation, UBER). Это соотношение основано на точных расчётах энергий связи, адгезии, хемисорбции и т.д. В итоге для расчётов нам необходимы только три величины для металла в твердом состоянии: нормальная плотность, энергия испарения и изотермический модуль упругости. Эти величины экспериментально измерены, хорошо известны для большинства металлов и приведены в [5]. Таким образом, зависимость когезионной энергии связи известна как в области с нормальной плотностью, так и в области, где она обращается в ноль. Именно эта, последняя область в соответствии с нашей моделью [2] определяет точку фазового перехода пар-жидкость, который совпадает с переходом диэлектрик-металл.

Свободная энергия Гельмгольца паров металлов предлагаемой модели, как и в [1, 2], имеет вид:

$F=-N\_{a}kTln\left(\frac{eVg\_{a}}{N\_{a}λ\_{a}^{3}}\right)+N\_{a}kT\frac{4η-3η^{2}}{\left(1-η\right)^{2}}+\frac{1}{2} N\_{a}E\_{coh}\left(y\right). $ (1)

Используя известные термодинамические соотношения из (1) можно получить выражение для давления $P$, а при необходимости и для других термодинамических функций.

Для отыскания критических параметров строилась серия изотерм. При высоких температурах изотермы ведут себя монотонно, при приближении к критической (искомой) изотерме появляется точка перегиба. Затем при понижении температуры появляется петля Ван-дер-Ваальса. Полученные графики позволили определить критическую температуру $T\_{cr}$, плотность $ρ\_{сr} $ и давление $P\_{cr}$. В таблице 1 представлены найденные нами, таким образом, термодинамические параметры критических точек некоторых металлов. Проведенные нами расчёты охватывают практически все металлы. В таблице приведены известные нам литературные данные. Наши расчеты представлены в последних строках и выделены жирным шрифтом.

Таблица 1. Критические плотность $ρ\_{сr}$, температура $T\_{cr}$ и давление $P\_{cr}$.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Металл  | $$ρ\_{cr}, g/cm^{3}$$ | $$T\_{cr}, K$$ | $$P\_{cr}, bar$$ | Источник  |
| Cs | 0,380,43**0,43** | 19242057**1950** | 92,5144**250** | [6] [7] |
| Li | 0,0530,0530,1**0,095** | 266033503225 **4300**  | 335430690**1900** | [8][9][10] |
| Na | 0,15 0,3 0,206**0,18** | 2535 2485 2573**2750** | 282 248 275**900** | [8][6] [7] |
| K | 0,16 0,17 **0,18** | 2140 2178 **2300** | 144 150 **450** | [8][6] |
| Rb | 0,3 0,29 **0,36** | 2060 2017 **2020** | 123 124,5 **350** | [8][6]  |
| Mg | 0,460,4250,56**0,45** | 340870003590**3000** | 192930851980 **3200** | [11][9][7] |
| Ca | 0,4 0,3450,49**0,34** | 395855354180**4150** | 116612001210 **1700** | [11][9][7] |
| Ba | 0,970,7151,15**0,9** | 415446804100**4250** | 869615810**1100** | [11][9][7] |
| Al | 0,28 0,64 0,690,45**0,65**  | 8860 8000 930071506378**7400**  | 3120 4470 570054581045 **8500**  | [9][7] [12][11][13] |
| Cu | 1,942,392,331,95**2,3** | 8440 8390 76007850 7093**7250** | 6510 7460 83009050 450**13500** | [9][6] [11][14] [13] |
| W  | 4,5 5,87 4,95 4,524,92 4,1 **±** 0,8 **5,2**  | 12000 2101018538 1250012397 15100 **±** 1500 **16600**  | 15000 15830147877448 5600**26700**  | [15] [6] [11] [16][13][17]   |
| Fe | 2,03 2,04**1,98** | 96009340**9000** | 8250 10354**16100** | [6][11] |
| Ni | 2,192,3**2,2** | 10330115009600**9300** | 91201500011000**18200** | [6][12][11] |
| Hf | 3,883 2,7 **±** 0,5 **3,1** | 182701050012100 **±** 1200 **14150** | 93809000 3100**11800** | [6][15][17] |
| Pb | 3,25 3,1**3,5** | 4980 4668**3550** | 1840 2072**3700** | [6][11] |

Рассчитанные нами параметры критической точки неплохо согласуются с экспериментальными данными для щелочных металлов и с оценками параметров критической точки металлов другими авторами. Для большинства металлов имеются только оценки критической точки, полученные в работах [11] и [7]. Имеется также значительное количество работ, основанных на различных законах подобия (подобие параметров кривой насыщения и zeno-line, скейлинговые соотношения на основе точных экспериментальных данных для щелочных металлов и т.д.). Эти работы широко апробированы только на некоторых металлах: Al, W, Ni, Cu. В основном оценки параметров критической точки отличаются друг от друга примерно на 20 %, но для некоторых металлов разброс данных достаточно велик, например, для Al, W, особенно по давлению. Следует отметить, что достаточно сильно отличаются друг от друга оценки критической плотности и температуры. В нашей модели несколько завышены оценки критического давления по сравнению с имеющимися данными других авторов, а также с экспериментом для щелочных металлов. Мы можем указать две причины этого расхождения и наметить способы решения этой проблемы. Во-первых, использование приближения твёрдых сфер для учёта влияния кора. Необходим конечно переход к модели мягких сфер. Вторая причина – учёт вклада в давление кинетической энергии электронов проводимости. В литературе известны несколько способов учёта этого вклада в давление. На первом этапе мы использовали простейший – взяв производную когезионного вклада в свободную энергию по объему.

Наша модель также позволяет аналитически рассчитать бинодали фазового перехода пар-жидкость для металлов, т.е. получить плотности жидкой и газовой фазы в окрестности критической точки. Для большинства металлов такие данные отсутствуют. Для расчета бинодали решается система уравнений баланса на бинодали: равенство химических потенциалов и давлений для жидкой и газовой фазы. Заметим, что в работах, использующих для оценок критических параметров законы подобия [13] и метод «половинного диаметра» [7] бинодаль не воспроизводится.

Таким образом, в работе предложен новый метод расчета параметров критических точек и бинодали перехода пар-жидкость (диэлектрик-металл) в парах металлов. 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. Полученные результаты неплохо коррелируют с оценками параметров критической точки, полученными другими авторами. Впервые рассчитаны кривые сосуществования фаз для ряда металлов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы РАН «Вещество при высоких плотностях энергии».

Литература

1. А.Л. Хомкин, А.С. Шумихин. *Физика плазмы*. **39,** № 10 (2013) 958.

2. А.Л. Хомкин, А.С. Шумихин. *ЖЭТФ*. **145** (2014) 84.

3. J. Bardeen. *J. Chem. Phys*. **6** (1938) 367.

4. A. Banerjia and J.R. Smith. *Phys. Rev. B*. **37** (1988) 6632.

5. J.R. Smith, J.H. Rose, F. Guinea, J. Ferrante. *Phys. Rev B*. **29** (1984) 2963.

6. F. Hensel, W.W. Warren, Jr. *Fluid Metals*. Prinston, New Jersey: Prinston University Press, 1999.

7. В.Е. Фортов, И.Т. Якубов. *Неидеальная плазма*. Москва, Энергоатомиздат, 1994.

8. A.A. Likalter. *Phys. Rev. B.* **53** (1996) 4386.

9. A.A. Likalter. *Physica A*. **311** (2002) 137.

10. I.G. Dillon, P.A. Nelson, B.S. Swanson. *J. Chem. Phys*. **44** (1966) 4229.

11. D.A. Young, R.J. Alder. *Phys. Rev. A*. **3** (1971) 364.

12. A.A. Likalter. ТВТ. **23** (1985) 465.

13. E.M. Apfelbaum, V.S. Vorob’ev. *Chem. Phys. Letters*. **467** (2009) 318.

14. Л.В. Альтшулер, А.В. Бушман, М.В. Жерноклетов и др. *ЖЭТФ*. **78**, № 2 (1980) 607.

15. A.A. Likalter. *Physica Scripta*. **55** (1997) 114.

16. H. Hess. *Phys. Chem. Liq*. **30** (1995) 251.

17. S.V. Onufriev. *High Temp*. **49** (2011) 205.