

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук

На правах рукописи

УДК 538.9

Апфельбаум Евгений Михайлович

**Законы подобия на основе идеальных линий и  
теплофизические свойства веществ на фазовой  
диаграмме жидкостей**

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Москва – 2023

# Оглавление

|  |     |
|--|-----|
| <b>Введение</b> . . . . .  | 5   |
| <b>Глава 1. Законы подобия на основе идеальных линий</b> . . . . .   | 17  |
| 1.1. Общая картина . . . . .   | 17  |
| 1.2. Система Ван дер Ваальса и идеальные линии . . . . .   | 22  |
| 1.3. Асимптотика бинодали и линия $Z=1$ при низких температурах. . . . .   | 28  |
| 1.4. Вириальные разложения, идеальные линии и их общие свойства . . . . .  | 29  |
| 1.5. Реальные вещества (газы и жидкости) . . . . .   | 34  |
| 1.6. Линия единичного фактора сжимаемости в кристаллах . . . . .   | 52  |
| 1.7. Выводы к первой главе . . . . .   | 57  |
| <b>Глава 2. Идеальные линии и модельные системы</b> . . . . .  | 59  |
| 2.1. Детали численного моделирования . . . . .   | 59  |
| 2.2. Модельные 3х мерные системы . . . . .   | 62  |
| 2.3. Модельные 2х мерные системы . . . . .   | 79  |
| 2.4. Интерполяционные уравнения для бинодали жидкость-газ . . . . .  | 85  |
| 2.5. Определение параметров в интерполяционном уравнении и результаты его применения . . . . .                                   | 92  |
| 2.6. Выводы ко второй главе . . . . .  | 95  |
| <b>Глава 3. Применение законов подобия на основе идеальных линий для металлов и полупроводников в области жидкости</b> . . . . . | 98  |
| 3.1. Идеальные линии для металлов и их отличие от обычных газов и жидкостей . . . . .  | 98  |
| 3.2. Данные измерений по жидким металлам и модели межчастичного взаимодействия . . . . .   | 102 |
| 3.3. Щелочные металлы и ртуть . . . . .  | 108 |
| 3.4. Щелочно-земельные металлы . . . . .   | 112 |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| 3.5.   | Другие металлы . . . . .   | 116 |
| 3.6.   | Металлы с "обратным" плавлением. . . . .   | 125 |
| 3.7.   | Сера. . . . .  | 130 |
| 3.8.   | Линия $Z=1$ для ртути в закритической области. . . . .   | 134 |
| 3.9.   | Выводы к третьей главе. . . . .  | 136 |
| <b>Глава 4. Законы подобия и теплофизические свойства низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников . . . . .</b> |  |     |
| 4.1.   | "Вириальные" разложения в кулоновской системе и линия единичного фактора сжимаемости. . . . .          | 138 |
| 4.2.   | Общие подходы к расчёту теплофизических свойств низкотемпературной плазмы. . . . .                     | 141 |
| 4.3.   | Химическая модель. . . . .   | 145 |
| 4.4.   | Электронные транспортные коэффициенты. . . . .   | 157 |
| 4.5.   | Область применимости химической модели. . . . .  | 165 |
| 4.6.   | Результаты расчётов. . . . .   | 167 |
| 4.6.1.   | Бор и Кремний. . . . .   | 169 |
| 4.6.2.   | Никель . . . . .   | 176 |
| 4.6.3.   | Железо. . . . .  | 183 |
| 4.6.4.   | Молибден. . . . .  | 189 |
| 4.6.5.   | Тантал. . . . .  | 196 |
| 4.6.6.   | Титан. . . . .   | 200 |
| 4.6.7.   | Серебро . . . . .  | 204 |
| 4.6.8.   | Углерод . . . . .  | 208 |
| 4.6.9.   | Свинец. . . . .  | 214 |
| 4.6.10.  | Галлий. . . . .  | 220 |
| 4.6.11.  | Висмут и Индий . . . . .   | 224 |
| 4.7.   | Подобие для линии единичного фактора сжимаемости в области низкотемпературной плазмы металлов. . . . . | 227 |

|  |            |
|--|------------|
| 4.8. Выводы к четвёртой главе . . . . .  | 231        |
| <b>Заключение . . . . .</b>  | <b>233</b> |
| <b>Список литературы . . . . .</b>   | <b>236</b> |
| <b>Приложение А. Параметры критической точки, Бойлевские параметры, параметры <math>H</math> линии и соотношения между ними для газов и жидкостей. . . . .</b> | <b>275</b> |
| <b>Приложение Б. Аппроксимационные формулы для практических приложений теплофизических свойств низко температурной плазмы висмута (Bi) . . . . .</b>           | <b>278</b> |
| <b>Приложение В. Аппроксимационные формулы для практических приложений теплофизических свойств низкотемпературной плазмы индия (In) . . . . .</b>              | <b>286</b> |

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Теплофизические свойства веществ играют важную роль в самых разнообразных областях знаний от физики с химией до экологии и медицины. Это относится и к информации о положении межфазных границ. Под теплофизическими свойствами мы будем далее подразумевать термодинамические свойства, т. е. давление, внутренняя энергия и другие, а также электронные коэффициенты переноса, т.е. электропроводность, теплопроводность, термоэдс. Причём коэффициенты переноса важны и для других областей знаний, например, электрофизики. Поэтому их измерения и расчёты для различных веществ проводятся уже более ста лет. Появившиеся в последние десятилетия новые экспериментальные и численные методы позволили существенно продвинуться в этих исследованиях. Это позволило накопить достаточно большой объём информации о теплофизических свойствах для различных веществ в различных областях фазовой диаграммы. Однако, при ближайшем рассмотрении оказывается что доступные и надёжные данные ограничены по температуре сверху значениями в лучшем случае 2000 К (максимум 5000 К). Этого может быть вполне достаточно для газов, точнее, для веществ, которые находятся в газообразном состоянии при нормальных условиях. Для них, при этих температурах есть надёжные данные в широком диапазоне плотностей вплоть до линии плавления, т.е. в газообразной, жидкой и закритической фазе. Кроме этого, для газов известно и положение линии перехода жидкость - газ (бинодали). Совсем иная ситуация для веществ, находящихся при нормальных условиях в кристаллическом состоянии. К ним относятся различные металлы, твёрдые диэлектрики и полупроводники. Последние, в большинстве своём, обладают также и достаточно высокой температурой плавления при нормальных условиях. И для таких тугоплавких веществ надёжные данные имеются (помимо кристаллического состояния при нормальных условиях) как правило в области жидкости в окрестности линии кристаллизации при указанном выше ограничении по температуре. Поэтому для них данные по теплофизиче-

ским свойствам при понижении плотности и повышении температуры пока ещё остаются во многом неизвестными. Это относится, в частности, и к положению бинодалей. Такая ситуация связана с тем, что получить эти высокотемпературные состояния в эксперименте является уже само по себе сложной проблемой. А кроме этого, современные экспериментальные методы не позволяют напрямую измерять достаточно точно температуру выше указанного значения в 2-5 кК. Поэтому даже в тех экспериментах, которые проникают в закритическую область, температура не измеряется напрямую. Кроме этого такие измерения пока не могут продвигаться и в более разреженную область. И тут на помощь казалось бы должны прийти современные расчётные методы. Но даже самые точные из них - первопринципные методы, построенные на квантовомеханических расчётах - тоже имеют свои ограничения. Так, например, метод квантовой молекулярной динамики позволяет изучать высокотемпературные состояния, но пока ещё при сравнительно высоких плотностях. А метод интегралов по траекториям в силу вычислительных ограничений не позволяет пока изучать более тяжёлые элементы, чем водород или гелий. Поэтому использование существенно более простых подходов при понижении плотности остаётся актуальным. К таковым подходам относятся методы, построенные на законах подобия, которые хорошо зарекомендовали себя для газов, а также приближённые методы расчётов для плазмы металлов в рамках химического подхода. Последний хорошо обоснован именно для разреженной области.

Таким образом актуальность данной работы состоит в использовании сравнительно простых подходов, строящихся на использовании существующих и разработке новых законов подобия, и химическом подходе для расчёта теплофизических свойств и положения фазового равновесия и применения их для тугоплавких веществ в высокотемпературной области фазовой диаграммы, где эти данные не могут быть пока надёжно измерены или рассчитаны более точными методами.

**Степень разработанности темы исследования.** Для того, чтобы тема исследования была разработана в достаточной степени было сделано следующее. Проведён обзор существующих методов расчёта основанных на законах подо-

бия для идеальных линий. Проанализирован огромный массив экспериментальных данных для неметаллических газов и жидкостей и предложены новые законы подобия для их фазовых диаграмм. Путём расчётов методом Монте-Карло для модельных систем с известными межчастичными потенциалами взаимодействия как старые, так и новые соотношения подобия были количественно проверены и была установлена область их корректного применения. На основе исследуемых соотношений подобия было построено интерполяционное уравнение для кривой сосуществования жидкость-газ, которое позволило построить эту линию для металлов и оценить координаты их критических точек. Для рассмотрения изучаемых законов подобия в области низкотемпературной плазмы металлов была разработана химическая модель, которая позволила рассмотреть поведение идеальных линий в этой области. Эта же модель позволила рассчитать теплофизические свойства такой плазмы для целого ряда металлов, причём для некоторых из них - впервые. В результате были построены фазовые диаграммы широкого круга веществ с идеальными линиями, а в области низкотемпературной плазмы металлов были рассчитаны и их теплофизические свойства.

### **Цели и задачи диссертационной работы:**

1. Расчёт на основе известных экспериментальных данных идеальных линий и поиск новых соотношений подобия, связанных с ними, для широкого круга веществ с известным положением бинодали.
2. Численный расчёт идеальных линий и проверка найденных соотношений подобия для модельных 2х и 3х мерных систем с известными потенциалами взаимодействия с установлением области их применимости.
3. Построение общего уравнения для бинодали на основе исследуемых законов подобия с оценкой положения критических точек и применение его для металлов, для которых соответствующие данные пока ещё не могут быть измерены или рассчитаны более точными методами.

4. Построение модели расчёта теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов (термодинамических и электронных коэффициентов переноса) на основе химического подхода и приближения времени релаксации и расчёт этих свойств.
5. Поиск законов подобия для многокомпонентных систем на примере низкотемпературной плазмы металлов, аналогичных тем, что установлены для однокомпонентных систем, с помощью разработанной в диссертации модели расчёта теплофизических свойств из предыдущего пункта.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Рассчитаны на основе известных экспериментальных данных идеальные линии и найдены новые соотношения подобия, связанные с ними, для широкого круга реальных веществ с известным положением бинодали.
2. Путём численного моделирования изучаемые идеальные линии были рассчитаны для модельных 2х и 3х мерных систем с известными потенциалами взаимодействия, были проверены найденные соотношения подобия и установлена область их применимости.
3. На основе изучаемых старых и новых соотношений подобия построено общее уравнение для бинодали и метод оценки положения критических точек, которые были применены для металлов, для которых соответствующие данные пока ещё не могут быть измерены или рассчитаны более точными методами.
4. Построена модель расчёта теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов (термодинамических свойств и электронных коэффициентов переноса) на основе химического подхода и приближения времени релаксации и рассчитаны эти свойства, причём для ряда веществ - впервые.



5. Найдены законы подобия для многокомпонентных систем на примере низкотемпературной плазмы металлов, аналогичные тем, что установлены для однокомпонентных систем, с помощью разработанной в диссертации модели расчёта теплофизических свойств.

### **Научная новизна.**

1. *Впервые* построены фазовые диаграммы с известными идеальными линиями для различных веществ, найдены новые идеальные линии и предложены новые законы подобия для этих идеальных линий.
2. *Впервые* на основе численного моделирования для 2х и 3х мерных систем была установлена область применимости законов подобия для идеальных линий для давления, энтальпии и изотермической сжимаемости.
3. *Впервые* предложен метод построения бинодали жидкость-газ на основе законов подобия для идеальных линий и с его помощью и численного моделирования были построены бинодали для металлов, для которых они недоступны из эксперимента, и оценены их критические точки.
4. Построена химическая модель расчёта термодинамических свойств и ионного состава в области низкотемпературной плазмы и полупроводников. В рамках этой модели рассчитаны термодинамические свойства (давление, внутренняя энергия, теплоёмкость и другие) для ряда веществ. Установлена область корректной применимости этой модели. Из рассмотренных веществ для галлия, серебра, углерода, свинца, висмута и индия эти свойства были рассчитаны и получены в рассматриваемой области *впервые*.
5. На основе приближения времени релаксации построена модель расчёта электронных транспортных коэффициентов (электропроводности, теплопроводности и термоэдс) в области низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников. В рамках этой модели рассчитаны эти свойства для ряда

веществ. Установлена область корректной применимости этой модели. Из рассмотренных веществ для галлия, серебра, углерода, висмута и индия эти свойства были рассчитаны и вообще получены в рассматриваемой области *впервые*.

6. *Впервые* была построена линия единичного фактора сжимаемости для многокомпонентных сред на примере низкотемпературной плазмы металлов с помощью разработанной химической модели и показано что для неё тоже существует геометрическое подобие, но более слабое, чем для однокомпонентных сред.

**Теоретическая и практическая значимость.** Представленные в диссертации результаты вносят вклад в развитие методов расчёта теплофизических свойств веществ. В частности, были найдены новые законы подобия для однокомпонентных систем которые имеют фундаментальное значение, так как дополняют наши знания о фазовой диаграмме вещества. На основе как существовавших, так новых законов подобия было построено общее уравнение для бинодали жидкость-газ, применимое для широкого круга веществ и моделей. Кроме этого, путём моделирования систем с известными потенциалами взаимодействия была установлена область применимости рассмотренных законов подобия, что тоже имеет теоретическую значимость, так как вопрос об области их применимости возник одним из первых в термодинамике с момента её появления. Также был рассмотрен фундаментальный вопрос о применимости изучаемого класса законов подобия для многокомпонентных систем на примере низкотемпературной плазмы металлов, для чего была разработана отдельная численная программа вычисления теплофизических свойств таких сред. Практическая же значимость заключается в том, что разработанное уравнение бинодали и методика положения критических точек может сравнительно просто применяться (и они применялись) для тех веществ, где как эксперимент, так и более сложные и строгие методы расчёта не позволяют этого сделать. В первую очередь это относится к металлам и полупроводникам.

И, наконец, результаты расчёта теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов имеют большую область применения (и уже применялись) в различных макроскопических задачах, связанных с взаимодействием потоков частиц или излучения с веществом. Для удобства такого применения данные расчётов теплофизических свойств по разработанной модели для ряда металлов специально были дополнительно аппроксимированы аналитическими зависимостями в широкой области плотностей и температур.

**Методология и методы исследования.** Методы исследований, выполненных в диссертационной работе, основаны на принципах термодинамики, статистической физики и компьютерном моделировании. Для достижения отдельных целей диссертации - построения общего уравнения для бинодали - применялись результаты теории критических явлений. Кроме этого, для построения идеальных линий для ряда реальных и модельных систем использовался метод Монте-Карло в каноническом ансамбле (MC NVT) вместе с методом погружённого атома для металлов. Для этого же использовалась программа REFPROP 10 и референтные уравнения состояния (REFEOS), надёжно и точно описывающие экспериментальные данные различных веществ, собранных в базе данных NIST. Кроме этого, для описания и расчёта теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов использовалась химическая модель, построенная на решении методом итераций уравнений ионизационного равновесия, и приближение времени релаксации для расчёта транспортных коэффициентов. Соискателем были написаны свои численные коды, реализующие следующие из перечисленных методов: MC NVT, отдельные REFEOS и программа реализующая химическую модель.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Новые соотношения подобия для идеальных линий.
2. Метод построения бинодали жидкость-газ и оценки критических точек на основе существовавших и новых соотношений подобия для идеальных линий.

3. Модель расчёта термодинамических свойств низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников на основе химического подхода с определением области её корректного применения.
4. Результаты расчёта термодинамических свойств для ряда металлов по химической модели.
5. Модель расчёта электронных транспортных свойств низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников на основе приближении времени релаксации.
6. Результаты расчёта электронных транспортных свойств низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников в рамках построенной модели.
7. Геометрическое подобие для линии единичного фактора сжимаемости в области низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников.

**Соответствие паспорту специальности** Содержание диссертационной работы соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.3.14 — «Теплофизика и теоретическая теплотехника» для физико-математических наук:

- фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах (п. 1).

**Степень достоверности и апробация результатов.** Для подтверждения достоверности полученных результатов были проведены многочисленные сравнения с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчётов других исследователей. Кроме этого, все результаты были доложены на различных отечественных и международных конференциях, опубликованы в рецензируемых в авторитетных научных журналах, и были неоднократно цитированы другими авторами в их исследованиях.

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

- Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, г. Звенигород, Россия, 14–18 февраля 2005 г., 13–17 февраля 2006 г., 11–15 февраля 2008 г., 9–13 февраля 2009 г., 14–18 февраля 2011 г., 6–10 февраля 2012 г., 11–15 февраля 2013 г., 10–14 февраля 2014 г., 9–13 февраля 2017 г., 8–12 февраля 2016 г., 13–17 февраля 2017 г., 2–6 апреля 2017 г., 18–22 марта 2019 г., 15–19 марта 2021 г., 14–18 марта 2022 г., 20–24 марта 2022 г.;
- Международная конференция «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество», пос. Эльбрус, Россия, 1–6 марта 2005, 2007 гг.;
- International Conference "Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter", Elbrus, Russia, March 1–6, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021, 2023 гг.;
- Международная конференция «Уравнения состояния вещества», пос. Эльбрус, Россия, 1–6 марта 2004, 2006, 2008 гг.;
- International Conference "Equations of State for Matter", Elbrus, Russia, March 1–6, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018, 2020, 2022 гг.;
- Всероссийская (с международным участием) конференция по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2007, Петрозаводск, 25–29 июня 2007 г.; ФНТП-2014, Казань, Россия, 25–29 мая 2007 г.; ФНТП-2017, Казань, Россия, 5–9 июня 2017 г.; ФНТП-2020, Казань, Россия, 9–13 ноября 2020 г.;
- Российская конференция по теплофизическим свойствам РКТС-11, Санкт-Петербург, Россия, 4–7 октября 2005 г.; РКТС-12, Бекасово, Россия, 7–10 октября 2008 г.; РКТС-13, Новосибирск, Россия, 28 июня–1 июля 2011 г.; РКТС-14, Казань, Россия, 15–17 октября 2014 г.; РКТС-15, Москва, Россия, 15–19 октября 2018 г.;
- Международная научная школа-семинар «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах» (ФИРКС). ФИРКС XII Николаев, Украина. 22–26 августа 2005 г.; ФИРКС XIII Николаев, Украина. 21–25 августа 2007 г.; ФИРКС XIV Николаев, Украина. 21–25 августа 2007 г.; ФИРКС XV Николаев, Украина. 17–21 августа 2009 г.;

- International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT). PPPT-5, Minsk Belarus, September 8–22, 2006; PPPT-6, Minsk, Belarus, September 28-October 2, 2009; PPPT-7, Minsk, Belarus, September 17–21, 2012; PPPT-8, Minsk, Belarus, September, 14–18, 2015; PPPT-10, Minsk Belarus, September 12–16, 2022;
- Symposium on Plasma Physics and Plasma Technology (SPPT). SPPT-22, Praha, Czech Republic, June 12–15, 2006; SPPT-23, Praha, Czech Republic, June 12–15, 2008; SPPT-24, Praha, Czech Republic June 14–17, 2010; SPPT-25, Praha, Czech Republic June 18-21, 2012; SPPT-26, Praha, Czech Republic, June 16–19, 2014; SPPT-27, Praha, Czech Republic, June 20–23, 2016;
- International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas (PNP). PNP-13, Chernogolovka, Russia, September 13–18, 2009; PNP-14, Rostock, Germany, September 9–14, 2012; PNP-15, Alma-Ata, Kazakhstan, August 30 - September 4, 2015; PNP-16, Saint-Malo, France September 24–28, 2018.
- International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Moscow, Russia, June 20–25, 2005;
- International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Camerino, Italy, July 29 - August 2, 2008;
- International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Budapest, Hungary, July 24-29, 2011;
- International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Kiel , Germany, July 30 - August 4, 2017;
- 35th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Hersonissos, Crete, Greece, June 9–13, 2008;
- 36th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Sofia, Bulgaria, June 29 - July 3, 2008;
- 37th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Dublin, Ireland, 20–25 June, 2010;
- 38th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Strasbourg, France, 27 June - 1 July, 2011;

- 39th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Stockholm, Sweden, 2-6 June 2012
- 40th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Espoo, Finland, July 1–5, 2013;
- 41th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Berlin, Germany, June 23–28. 2014;
- International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems"(PLMMP). PLMMP-2010, Kyiv, Ukraine, May 21–24, 2010; PLMMP -2014, Kyiv, Ukraine, May 23–27, 2014; PLMMP -2016, Kyiv, Ukraine, May 27–30, 2016;
- 16th Symposium on thermophysical properties. Boulder. Colorado. USA. July 30 - August 4, 2006;
- 17th Symposium on thermophysical properties. Boulder. Colorado. USA. June 21-26, 2009.
- 8th International Workshop on Subsecond Thermophysics, Moscow, Russia, September 26–28, 2007;
- 19th European Conference on Thermophysical Properties, August 28 - September 1, 2011, Thessaloniki, Greece;
- International Workshop "Warm Dense Matter" (WDM). WDM-2007, Porquerolles, France, June 13–16, 2007; WDM-2013, Saint-Malo, France, June 23–26, 2013; WDM -2015, Kurashiki, Japan, June 10–13, 2013; WDM-2019, Travemunde, Germany, May 9–5, 2019;

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 39 печатных работах, из них 39 статей в рецензируемых журналах [1—39].

**Личный вклад автора.** Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Часть результатов, отражённых в диссертации, получена и опубликована только автором диссертации. В совместных работах вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором и были доложены им на различных конференциях и семинарах.

**Благодарности.** Прежде всего я выражаю благодарность безвременно нас покинувшим моим наставникам и коллегам, которые сыграли значительную роль в становлении меня как учёного. Это руководитель моей кандидатской М. Ф. Иванов и мои соавторы Г. А. Мартынов и В. С. Воробьёв, благодаря которым я занялся законами подобия в теории жидкости, а так же Л. Р. Фокин и А. Л. Хомкин, подсказавшие ряд ценных идей. Выражаю я благодарность и моим ныне здравствующим коллегам по ОИВТ РАН, полезные дискуссии с которыми помогали мне в моей работе. Это А. С. Шумихин, А. Г. Храпак, П. Р. Левашов и многие другие.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографии и 3-х приложений. Общий объем диссертации 296 страниц, включая 118 рисунков и 43 таблицы. Библиография включает 372 наименования на 38 страницах.



## Глава 1

# Законы подобия на основе идеальных линий

### 1.1. Общая картина

Еще в 19м столетии эксперименты с простыми газами и жидкостями показали, что для них могут наблюдаться одни и те же закономерности, связывающие различные термодинамические величины, несмотря на различные в общем химические и физические свойства собственно отдельных веществ. Эти закономерности стали известны как законы подобия. Возможно, самым первым из таких законов подобия является принцип соответственных состояний, полученный, по-видимому, самим Ван-дер-Ваальсом [40—42]. Если знаменитое уравнение Ван-дер-Ваальса записать в координатах, приведенных к критическим значениям, то оно перестает зависеть от параметров конкретного вещества. То же свойство оказалось верным и для некоторых других уравнений состояния (УРС). (Ниже уравнение Ван-дер-Ваальса и систему, им описываемую, мы будем обозначать сокращенно как ВдВ). Подобное описание в приведенных единицах получило название соответственных состояний, а возможность описания различных веществ одним и тем же УРС – принципом (или законом) соответственных состояний. Но позже эксперименты для более широкого класса веществ показали, что этот принцип, в лучшем случае, может быть применен только к отдельным группам веществ, например благородным газам [42]. Тем не менее, поиск подобия и универсальных законов в описании различных термодинамических свойств реальных веществ является ключевым моментом термодинамики и статистической физики. При этом, новые законы подобия не обязательно связаны с ВдВ. Это, например закон прямолинейного диаметра бинодали [43]. Кроме этого, законы подобия могут касаться различных характеристик вещества в критической точке и на линиях фазовых переходов [44—49] или быть связанными с универсальным поведени-

ем некоторых геометрических линий на фазовой плоскости [50—62]. При этом оказывается, что ряд таких ”геометрических” закономерностей, которые изначально были получены для ВдВ, оказывается верным далеко за пределами этого уравнения и позволяют получить новые интересные следствия. Более того, общность этих геометрических закономерностей теперь стала рассматриваться как отдельный критерий корректности при построении так называемых референтных уравнений состояний, которые являются основой для различных баз данных, например [63; 64]. Т. е. в рамках такого корректного УРС определённые линии на фазовой плоскости должны иметь определённую форму и определённое взаимное расположение [65—68]. Одним из классов геометрических линий являются так называемые идеальные линии. Их определение следующее: это линии на фазовой плоскости, вдоль которых значение какой-либо физической величины совпадает с её значением для идеального газа при тех же параметрах. С ними связан ряд закономерностей, выведенный в том числе и в настоящей работе, которые вместе со своими следствиями образуют отдельный класс соотношений подобия. Некоторые из таких соотношений были изначально получены из ВдВ, но область их применения оказалась намного шире чем область применения самого ВдВ, или чем, например, группы веществ, удовлетворяющая закону соответственных состояний. Поэтому рассмотрение свойств таких линий и представляет одну из целей настоящей работы.

Исторически первой была обнаружена линия идеального давления, или что тоже самое - линия единичного фактора сжимаемости. Последняя определяется условием  $Z = 1$ , где  $Z$  - это фактор сжимаемости. Здесь и далее  $P$  - давление системы,  $N$  - число частиц в системе,  $V$  - объём системы,  $n = N/V$  - концентрация частиц,  $m$  - масса частицы,  $\rho = m * n$  - массовая плотность,  $T$  - температура. Соответственно  $Z = P/(nk_B T)$ , где  $k_B$  - постоянная Больцмана (ниже в ряде случаев  $k_B$  будет опускаться, и  $T$  будет измеряться в единицах энергии). Изначально линия  $Z = 1$  была построена на основе экспериментальных данных для ряда газов в координатах  $P - T$  (см. исторический обзор в [69]). Но более интересный резуль-

тат был получен Бачинским [50], когда он применил уравнение ВдВ к результатам своих опытов с органическими веществами и построил линию  $Z=1$  в координатах  $\rho - T$ . Оказалось, что в этих координатах данный контур является прямой линией во всей области жидкости и за критического состояния от газовых плотностей до линии плавления. Этот факт был изначально отнесён за счёт свойств собственно уравнения ВдВ, поэтому о нём забыли на несколько десятков лет. Однако с начала 60х годов прошлого столетия новые экспериментальные данные для множества веществ показали, что прямолинейность контура  $Z=1$  сохраняется и для веществ, не описываемых уравнением ВдВ. Например, это относится как к благородным газам, так и к различным органическим веществам, и к жидкостям состоящим из многоатомных молекул [3; 54; 69; 70]. В более недавних исследованиях было показано, что это свойство сохраняется и для некоторых жидких металлов (см. ниже), а так же ионных жидкостей [13; 14; 16; 71—74]. Более того, в базе данных NIST [63; 64], упомянутой выше, собраны данные по множеству веществ, которые позволяют построить контур  $Z=1$  напрямую. В наиболее свежей версии [64] там содержатся данные для приблизительно 140 веществ и лишь у 12 из них эта линия - не прямая [17; 21]. В результате ещё 30 лет назад контур  $Z=1$  получил в англоязычной литературе своё отдельное имя: Zeno-line (производная от "Z equals to one"). Помимо этого он известен как "линия Бачинского" и "Z - линия". Эти названия будут использоваться в дальнейшем изложении. Универсальная форма этой линии позволяет вывести ряд соотношений подобия для неупорядоченной области фазовой диаграммы, которые будут рассмотрены ниже. Пока же заметим, что такая линия существует и в кристаллической фазе, но там она уже не имеет определённой универсальной формы [18]. Так же заметим, что рассмотренные далее соотношения подобия сохраняются и для 2D систем [19; 58], что лишь подчёркивает их универсальность. Отметим, ещё один очевидный факт: контур  $Z=1$  не существует в системах, где нет притяжения между частицами. Более подробно см. 2ю главу.

Помимо прямой линии для идеального давления уравнение ВдВ позволяет

получить прямолинейные зависимости ещё для двух величин (в координатах  $T - \rho$ ), а именно энтальпии  $H$  и внутренней энергии  $U$  [8; 55]. Эти линии были названы  $H$ -линией и  $U$ -линией соответственно.  $U$ -линия оказывается расположенной при сравнительно высоких температурах, поэтому построить её по имеющимся экспериментальным данным удаётся только для водорода [55], для которого она тоже оказывается прямой. А вот  $H$ -линия расположена ниже, что позволило построить её и для других веществ [8] и она тоже оказалась прямой линией. Это же свойство сохраняется у  $H$ -линии и для ряда 2D систем [19].

Наличие универсальной геометрической формы для идеальных линий давления и энтальпии стимулировало так же и поиск подобной формы для идеальных линий соответствующих другим величинам. И оказалось, что идеальные линии различных веществ ещё для нескольких величин в координатах  $\rho - T$  могут быть описаны общими зависимостями, которые следуют из уравнения ВдВ. К ним относятся идеальные линии внутренней энергии  $F$ , химического потенциала  $\mu$ , изотермической сжимаемости, линия инверсии процесса Джоуля-Томсона и других [8; 9; 15; 21]. Они будут рассмотрены далее. Здесь же отметим, что эти общие зависимости уже не являются линейными и не дают прямых линий.

Так же отметим, что идеальные линии можно построить и в других координатах, например  $P - T$ . В частности, на плоскости  $P - T$  были рассмотрены идеальные линии для различных первых частных производных от фактора сжимаемости  $Z$  - см. обзор в [65]. Очевидно, что для идеального газа все они равны нулю. Именно их взаимное расположение в двойном логарифмическом масштабе служит критерием корректности референтных УРС, о которых говорилось выше. Но в этих координатах соответствующие линии не обладают какой-либо универсальной геометрической формой. Точнее, в настоящий момент, единую зависимость в координатах  $P - T$  удаётся найти только в случае, если рассматриваемые системы описываются определённым типом потенциала [68]. Поэтому рассмотрение в координатах  $\rho - T$  остаётся пока более предпочтительным.

Ещё одной особенностью именно  $Z$ -линии в координатах  $\rho - T$  является её

связь с бинодалью (кривой сосуществования жидкость-газ). А именно, можно показать [2; 60], что Z- линия является касательной к жидкой ветви бинодали при низких температурах. Более детально это будет продемонстрировано в следующем разделе. Точнее, оба контура касаются друг друга при продолжении бинодали за тройную точку при  $T \rightarrow 0$ . И это свойство не зависит от формы Z- линии. Т.е. оно сохраняется и в тех случаях, когда Z-линия не описывается линейной зависимостью. Это асимптотическое свойство (наряду с другими) позволяет построить интерполяционное уравнение для бинодали, которое успешно описывает экспериментальные данные для различных веществ, и которое будет обсуждаться ниже. Так же, в случае, когда Z-линия всё же является прямой, можно установить связь между её параметрами и координатами критической точки бинодали.

Заметим, что для систем с модельным взаимодействием все выше упомянутые закономерности могут быть проверены непосредственно с помощью численных методов, что и было сделано в наших работах [4; 19]. Это позволило в явном виде установить область применимости изучаемых соотношений подобия и найти условия, когда они нарушаются.

Перед тем как перейти к более детальному описанию свойств идеальных линий заметим, что все упомянутые выше соотношения подобия рассматривались для однокомпонентных систем, которые не меняют своего состава во всём изучаемом диапазоне температур и плотностей. Очевидно, что для систем с переменным составом, к которым относятся все металлы в состоянии низкотемпературной плазмы, следует ожидать нарушения этих закономерностей. Тем не менее, и для них существует соотношение подобия связанное с Z-линией, но более слабое, чем для однокомпонентных систем, которое можно получить в рамках химического подхода.

Далее мы продемонстрируем рассматриваемые закономерности для различных систем и начнём с ВдВ.

## 1.2. Система Ван дер Ваальса и идеальные линии

Уравнение ВдВ хорошо изучено и описано во многих монографиях, см. например [41]. Это касается и его различных специальных линий, включая и  $Z$ -линию [56; 61]. Поэтому приведём здесь только основные необходимые формулы. Само уравнение ВдВ имеет вид:

$$P = \frac{nT}{1 - bn} - an^2 = nT + an^2 \frac{(bT/a) + bn - 1}{1 - bn} \quad (1.1)$$

В (1.1)  $a$  и  $b$  - материальные константы. Второе равенство в (1.1) было впервые получено, по-видимому, Бачинским [50]. Из него сразу видно, что равенство  $P = nT$  (или  $Z=1$ ) достигается, помимо очевидного случая  $n = 0$ , когда

$$T/T_B + n/n_B = 1, \quad T_B = a/b, \quad n_B = 1/b \quad (1.2)$$

Здесь нижний индекс "В" означает Бойлевские параметры. Происхождение такого названия станет ясно ниже, когда мы покажем, что  $T_B$  является действительно температурой Бойля для произвольной системы. Сразу же запишем выражения и для других необходимых нам термодинамических функций системы ВдВ (индекс  $VdW$ ) и одноатомного идеального газа (индекс  $id$ ):

$$\begin{aligned} e &= 2.71828\dots, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mT}}, \quad n = N/V \\ F_{VdW}/N &= T \ln \left[ \frac{n\lambda^3}{e(1-nb)} \right] - an, \quad F_{id}/N = T \ln \left[ \frac{n\lambda^3}{e} \right] \\ \mu_{VdW} &= T \ln \left[ \frac{n\lambda^3}{e(1-nb)} \right] - 2an + \frac{nbT}{1-nb}, \quad \mu_{id} = T \ln(n\lambda^3) \\ H_{VdW}/N &= \frac{2.5T - 1.5bnT}{1-nb} - 2an, \quad H_{id}/N = 2.5NT \end{aligned} \quad (1.3)$$

В этих формулах присутствует тепловая длина волны  $\lambda$ , масса частицы  $m$ , число Эйлера  $e$  и постоянная Планка  $h$ . Далее введём безразмерные переменные  $T' = T/T_B$ ,  $n' = n/n_B$ ,  $\rho' = \rho/(m * n_B)$ . Их в данном случае удобней использовать чем более привычные переменные, нормированные на координаты критической точки, как это сделано, например, в [61]. Как будет показано ниже, они оказываются

удобными не только для ВдВ, но и для произвольной системы или вещества.

В этих переменных уравнение (1.2) запишется просто как

$$T' + n' = 1 \quad (1.4)$$

Приравнивая остальные величины для ВдВ к идеально-газовым значениям, получаем уравнения идеальных линий для этих величин. Линия идеальной энтальпии или  $H$ -линия тоже будет прямой [55]. В приведённых координатах её уравнение:

$$n' + 0.5T' = 1 \quad (1.5)$$

Аналогично, линия идеальной свободной энергии ( $F$ -линия) выразится как [15]:

$$T' = -\frac{n'}{\ln(1 - n')} \quad (1.6)$$

А линия идеального химического потенциала ( $\mu$ -линия) выразится как

$$T' = \frac{2n'(1 - n')}{n' - (1 - n')\ln(1 - n')} \quad (1.7)$$

Две последние линии не являются прямыми, как и говорилось выше.

Помимо этих линий, рассмотрим ещё и идеальные линии для производных от давления по  $n$  при  $T = \text{const}$ . Первая такая производная пропорциональна обратной изотермической сжимаемости  $\kappa_T$ , выражение для которой можно найти, например в [61]. Аналогично (1.3) запишем

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{VdW}}{\partial n} &= \frac{T - 2an(1 - bn)^2}{(1 - bn)^2}, \quad \frac{\partial P_{id}}{\partial n} = T \\ \frac{\partial^2 P_{VdW}}{\partial n^2} &= \frac{2bT}{(1 - bn)^3} - 2a, \quad \frac{\partial^2 P_{id}}{\partial n^2} = 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

Из 1й строки (1.8) следует уравнение идеальной линии для 1й производной от давления. Она же является идеальной линией для изотермической сжимаемости

$\kappa_T$ , поэтому получила обозначение "  $\kappa_T$  -линия" [21]:

$$T' = \frac{2(1 - n')^2}{(2 - n')} \quad (1.9)$$

Из 2й строки (1.8) следует уравнение идеальной линии для 2й производной от давления. Эта же линия является линией максимумов  $\kappa_T$  или максимумов значения структурного фактора при нулевом волновом векторе [8; 61]. Поэтому она получила обозначение "  $S_0$  -линия". Её уравнение:

$$T' = (1 - n')^3 \quad (1.10)$$

Кроме этого, из уравнения ВдВ сравнительно просто получается уравнение для линии инверсии процесса Джоуля-Томсона [9] Она была обозначена как  $J - Th$  - линия. Она тоже является линией максимумов для  $H$  при  $T = const$ , т.е. одним из её определений является условие  $(\partial H / \partial P)_T = 0$  [9; 41], что тоже делает её идеальной линией для этой производной. Ниже мы приведём ещё несколько эквивалентных определений этой линии. Для ВдВ аналогично (1.3), (1.8) получаем:

$$\frac{1}{N} \left( \frac{\partial H_{VdW}}{\partial P} \right)_T = \frac{bT - 2a(1 - bn)^2}{T - 2a(1 - bn)^2}; \quad \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0 \Rightarrow T' = 2(1 - n')^2 \quad (1.11)$$

Благодаря термодинамическим соотношениям  $J - Th$  - линия так же является идеальной линией ещё для нескольких величин, выражаемых через производные от  $Z$  [65; 68].

Рассмотрим теперь фазовую диаграмму ВдВ со всеми идеальными линиями. (Бинодаль и спинодаль ВдВ можно найти, например, в [41]). Она представлена в координатах  $n - T$  на двух графиках (чтоб не загромождать рисунки). На первом из них, помимо бинодали и спинодали, представлены  $Z$ ,  $H$ ,  $J - Th$ ,  $\kappa_T$  и  $S_0$  - линии, а на втором  $Z$ ,  $H$ ,  $J - Th$ , и  $F$  и  $\mu$  -линии.

Отметим, теперь общие особенности, которые характерны не только для ВдВ системы. Все перечисленные линии, кроме, связанных с энтальпией  $H$  и  $J - Th$  -



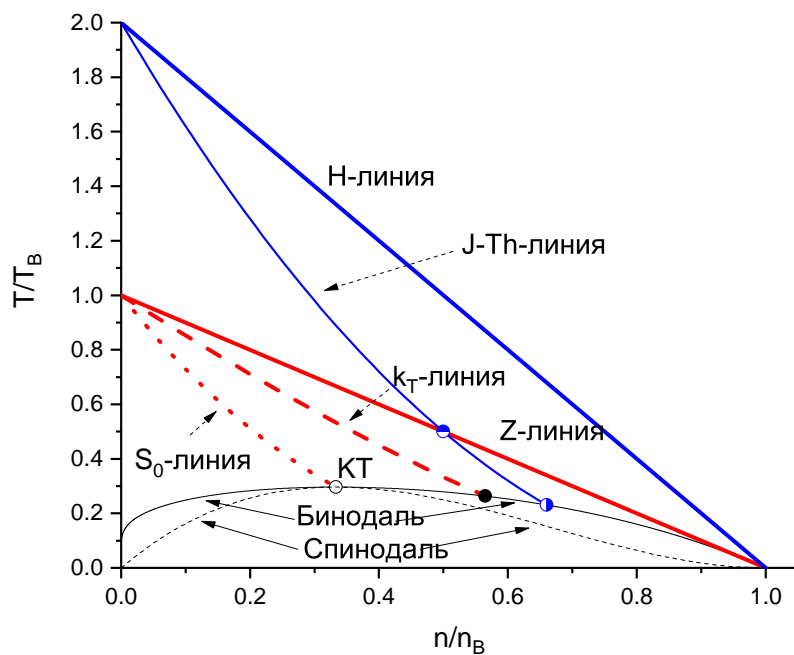


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма системы Ван дер Ваальса с идеальными линиями для  $Z$ ,  $H$ ,  $J-Th$ ,  $k_T$ ,  $S_0$ .  $\circ$  - критическая точка (КТ);  $\bullet$  - точка пересечения  $k_T$ -линии и бинодали; два полупрозрачных кружка - точки пересечения  $J-Th$ -линии с  $Z$ -линией и бинодалью соответственно.

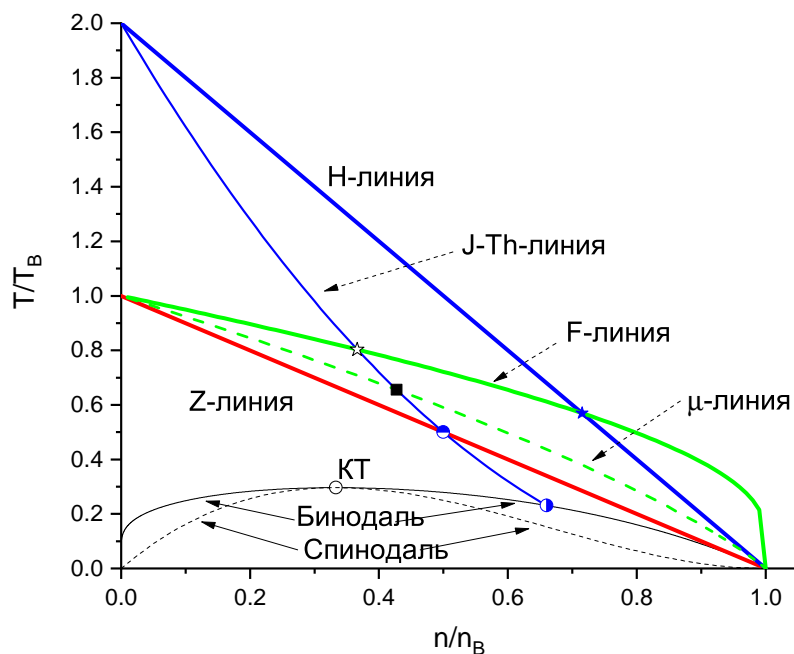


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма системы Ван дер Ваальса с идеальными линиями для  $Z$ ,  $H$ ,  $J-Th$ ,  $F$ ,  $\mu$ . Два полупрозрачных кружка - точки пересечения  $J-Th$ -линии с  $Z$ -линией и бинодалью соответственно;  $\star$  - точка пересечения  $J-Th$ -линии с  $F$ -линией,  $\star$  - точка пересечения  $H$ -линии с  $F$ -линией;  $\blacksquare$  - точка пересечения  $J-Th$ -линии с  $\mu$ -линией.

линий, пересекают ось температур при  $T = T_B$ . Как мы увидим ниже, это верно и для любой другой однокомпонентной системы (со своим  $T_B$ ).  $H$  и  $J - Th$  - линии также пересекают ось температур в одной точке, которая ранее была обозначена нами как  $T_H$  [8]. То же самое будет наблюдаться и для других систем (со своим  $T_H$ ), но соотношение  $T_H = 2T_B$  является особенностью только ВдВ. Для других систем и реальных веществ обе эти точки находятся близко, но не совпадают [9]. Также отметим что у ВдВ отсутствует линия кристаллизации. Поэтому  $Z$ ,  $H$ ,  $F$  и  $\mu$  -линии можно продлить в этом случае до пересечения с осью плотностей, которое для всех этих линий происходит при  $n = n_B$ . Для реальных веществ и других моделей все эти линии оканчиваются на кривой кристаллизации. Можно рассмотреть их положение и в кристалле, но там они, очевидно будут иметь иную форму и описываться иными уравнениями [18]. Кроме этого,  $H$ -линия в реальных веществах и моделях, будучи экстраполированной до пересечения с осью плотностей, пересекает её при  $n = n_H$ , причём равенство  $n_H = n_B$  выполняется только для ВдВ системы. Идеальные линии же для  $S_0$ ,  $\kappa_T$  и  $J - Th$ - линия оканчиваются на бинодали. Кроме этого, ряд из рассмотренных линий пересекается между собой. Из их точек пересечения выделяются две - это критическая точка (КТ), в которой должна по определению заканчиваться  $S_0$ -линия. И точка пересечения  $J - Th$ -линии и  $Z$ -линии. Первая из них существует в любой реальной системе или модели при наличии притяжения между частицами [41]. Величины, относящиеся к ней мы будем обозначать нижним индексом "с". Для ВдВ её координаты  $n_c = n_B/3$ ,  $T_c = 8T_B/27$ . Очевидно, что для других систем они будут иными, но как будет показано ниже, между Бойлевскими и критическими параметрами можно установить связь, выполняющуюся для широкого класса систем. Вторая же точка является универсальной, если  $Z$ - линия - прямая. Холлеран [51] показал абсолютно строго, что её координаты в этом случае будут всегда  $(n_B/2, T_B/2)$ , независимо от конкретного вещества или модели. Остальные точки пересечения других линий не имеют такого универсального характера. Для справки приведём их все для ВдВ в приведённых координатах  $(n/n_B, T/T_B)$ :

$J - Th$ -линия и  $F$ -линия - (0.715, 0.569)

$J - Th$ -линия и  $\mu$ -линия - (0.428, 0.655)

$J - Th$ -линия и  $Z$ -линия - (0.5, 0.5)

$J - Th$ -линия и бинодаль - (0.660, 0.231)

$\kappa_T$ -линия и бинодаль - (0.565, 0.264)

$S_0$ -линия и бинодаль - (1/3, 8/27)

$H$ -линия и  $F$ -линия - (0.715, 0.569)

Так же отметим ещё одну важную особенность фазовой диаграммы ВдВ. На Рис. 1.1, Рис. 1.2 можно увидеть, что жидкая ветвь бинодали и  $Z$ -линия являются касательными друг к другу при  $T \rightarrow 0$ . Это не оптический обман. Для ВдВ это свойство выводится напрямую: плотность и давление на газовой ветви бинодали при  $T \rightarrow 0$  тоже стремятся к нулю. Подстановка условия  $P = 0$  в (1.1) на жидкой ветви бинодали даёт  $T(n) = an(1 - bn)$ . Условие же  $T = 0$  приводит к  $n = 1/b$ . Линеаризация  $T(n)$  в окрестности этой плотности приводит к уравнению для  $Z$ -линии (1.2). Удивительным оказывается тот факт, что это асимптотическое свойство  $Z$ -линии остаётся справедливым и для любой другой системы, причём независимо от формы  $Z$ -линии. Это свойство играет важную роль в дальнейшем изложении, поэтому его более детальное обсуждение мы вынесли в следующий раздел этой главы.

Итак, фазовая диаграмма ВдВ демонстрирует наличие нескольких идеальных линий, для которых возможно построить общие уравнения, которые не зависят от материальных констант. В этом смысле они аналогичны принципу соответственных состояний. Последний, как и было сказано выше, позволяет совмещать любые линии, и в частности бинодали, для различных систем, но при условии, что их УРС имеют одну и ту же функциональную форму. Поэтому можно ожидать, что уравнения для идеальных линий, следующие из ВдВ и приведённые выше, будут справедливы только для таких систем. В подтверждение этого предположения можно указать на то, что уравнение ВдВ принципиально не описывает для произвольной системы ряд величин, связанных с производными по температуре. Так, например,

теплоёмкость при постоянном объёме  $C_v$  (2я производная от  $F$  по  $T$ ) для ВдВ всегда равна  $1.5N$ , т. е. тождественно совпадает с  $C_v$  идеального газа [41]. Поэтому, очевидно, что для ВдВ местом идеальных значений  $C_v$  является вся фазовая плоскость. Аналогично, ВдВ, хотя и не столь явно, неверно описывает и энтропию. И тем не менее, как оказывается, соотношения для идеальных линий, связанных с производными  $F$  по  $n$  и полученные из ВдВ, имеют куда как большую область применимости, чем само уравнение ВдВ. Далее мы продемонстрируем это и начнём с вириальных разложений, которые применимы к произвольной устойчивой однокомпонентной системе. Но сначала остановимся на асимптотике бинодали.

### 1.3. Асимптотика бинодали и линия $Z=1$ при низких температурах.

Итак, для ВдВ линия  $Z = 1$  является касательной к жидкой ветви бинодали при  $T \rightarrow 0$ . Но это свойство остаётся справедливым и для любой другой системы. Причём даже в случае, когда контур  $Z = 1$  уже не является прямой линией [2; 60]. Точнее,  $Z$ -линия является касательной к продолжению жидкой ветви бинодали за критическую точку. Более детальное доказательство этого свойства можно найти в [60]. Здесь же в его обоснование приведём простое доказательство из нашей работы [2]. Давление в самом общем виде может быть представлено как сумма идеально-газового вклада  $P_{id} = nT$ , вклада от сил притяжения, который обозначим как  $P^+$  и вклада от сил отталкивания, который обозначим как  $P^-$ , т.е.

$$P = nT + P^+ + P^- \quad (1.12)$$

На линии же  $Z=1$ , в силу своего определения, силы отталкивания компенсируют силы притяжения, т. е. её можно определить уравнением  $P^+ + P^- = 0$ . При  $T \rightarrow 0$  давление на газовой ветви бинодали, очевидно, тоже  $P \rightarrow 0$ , как и каждое слагаемое в (1.12). Такое же  $P$  должно быть и на жидкой ветви бинодали (при одном и

том же  $T$ ). Т.е при  $T \rightarrow 0$  на жидкой ветви бинодали (1.12) трансформируется в  $nT + P^+ + P^- \rightarrow 0$ , или в  $P^+ + P^- \rightarrow 0$ , что есть определение линии  $Z=1$ . Отметим, очевидные ограничения наших рассуждений. Первое - это то, что жидкая ветвь бинодали ограничена снизу по температуре тройной точкой, т.е.  $T = T_{tr}$ . А второе - это то что при низких температурах могут начать проявлять себя квантовые эффекты, и тогда равенство  $P_{id} = nT$  уже не будет верным. Первое ограничение снимается в кристаллической фазе, где линия  $Z=1$  тоже существует при более низких температурах. И там она исходя из тех же соображений будет касательной к линии сублимации. А вот второе ограничение остаётся и в кристалле. Тем не менее, как мы увидим ниже для большинства веществ, квантовые эффекты оказываются малыми и это асимптотическое свойство линии  $Z=1$  остаётся в силе. Теперь перейдём к вириальным разложениям.

## 1.4. Вириальные разложения, идеальные линии и их общие свойства

В этом разделе мы будем опускать постоянную Больцмана там, где это не приведёт к путанице, т. е.  $T \equiv k_B T$ .

Термодинамические функции любой однокомпонентной устойчивой системы могут быть представлены в виде ряда по степеням плотности [41]. Для давления этот ряд известен так же как "вириальный ряд" (ВР) и этот термин ("вириальный") часто применяется и для аналогичных разложений для других величин. Мы также будем использовать этот термин для разложения по плотности любой термодинамической величины. ВР для  $P$  (и, соответственно, для  $Z$ ) выражается как:

$$Z \equiv P/(nT) = 1 + B_2(T)n + B_3(T)n^2 + \dots + B_s(T)n^{s-1} + \dots, \quad s > 3 \quad (1.13)$$

Коэффициенты  $B_s$  называются вириальными коэффициентами (ВК) и они зависят только от температуры. Очевидно, что (1.13) представляет собой ряд Тэйлора по

плотности, поэтому в области его сходимости любой ВК выражается как

$$B_s(T) = \frac{1}{s!T} \left( \frac{\partial^s P(n=0)}{\partial n^s} \right)_T, \quad s > 0 \quad (1.14)$$

Для ВдВ из (1.1) это сразу даёт:

$$B_1 = 1; \quad B_2 = b - a/T; \quad , \quad B_s = b^{s-1}, \quad s > 0 \quad (1.15)$$

Аналогичным образом можно получить ВК и для любого другого аналитического УРС, которое, однако, не всегда доступно. В частном, но очень важном случае систем, описываемых парно-аддитивным, центрально-симметричным потенциалом взаимодействия  $u(r)$  ВК выражаются непосредственно через этот потенциал с помощью неприводимых диаграмм для функции Майера  $f_M(r, T)$  [41]. Эти диаграммы приводят к многомерным интегралам, размерность которых пропорциональна номеру ВК. Тем не менее 2й и 3й коэффициенты могут быть представлены достаточно простыми выражениями:

$$\begin{aligned} f_M(r, T) &= \exp(-u(r)/T) - 1 \\ B_2(T) &= -\frac{1}{2} \int f_M d^D r; \quad B_3(T) = -\frac{1}{3} \int (f_M \circ f_M) * f_M d^D r \end{aligned} \quad (1.16)$$

Здесь  $D$  означает размерность пространства (Если  $D=2$ , то  $d^D r = 2\pi r dr$ ,  $D=3$ , то  $d^D r = 4\pi r^2 dr$ ), а символ  $\circ$  - свёртку функций, т.е. ещё один интеграл. Следующие коэффициенты выражаются через более сложные многомерные интегралы, что существенно усложняет численные расчёты. Поэтому к настоящему моменту времени рассчитано только  $\sim 10$  первых ВК даже для сравнительно простых систем - см. [75] и ссылки там. Вопрос о сходимости вириального ряда остаётся до сих пор открытым, хотя современные исследования в этой области указывают, на то что ВР сходится по крайней мере до бинодали [76; 77]. В любом случае при  $n \rightarrow 0$  он сходится, и более того, при этих условиях достаточно рассмотреть лишь 2й и 3й вириальный коэффициент. Это позволяет построить уравнения для всех

рассмотренных выше линий в этой разреженной области. Для  $Z$  - линии это было проделано в различных работах, см., например, [4; 70].

У идеального газа  $Z = 1$ , поэтому  $Z$  - линия через ВР определяется условием

$$B_2(T) + B_3(T)n + \dots = 0 \quad (1.17)$$

Теперь оставляем только второй и третий вириальные коэффициенты. Подстановка  $n=0$  в (1.17) показывает, что для удовлетворения равенства нужно чтобы  $B_2(T)=0$ . Но это и есть определение температуры Бойля. Именно по этой причине соответствующие параметры были названы Бойлевскими, о чём говорилось выше. Итак, для любой системы (а не только ВдВ), для которой существует ВР,  $Z$ -линия пересекает ось температур при  $T = T_B$ . Причём для этого она не должна быть прямой. Далее, разлагая  $B_2$  и  $B_3$  в окрестности  $T = T_B$  и сохраняя линейные по  $T$  члены, получим:

$$\begin{aligned} B_2'(T_B)(T - T_B) + B_3(T_B)n = 0 &\Rightarrow \frac{T}{T_B} + \frac{B_3(T_B)}{B_2'(T_B)T_B}n = 1 \\ \Downarrow & \\ \frac{T}{T_B} + \frac{n}{n_B}n = 1, \quad n_B = \frac{T_B B_2'(T_B)}{B_3(T_B)} & \end{aligned} \quad (1.18)$$

Здесь и далее в этом разделе штрих означает производную по  $T$ . Подстановка в (1.18) вириальных коэффициентов для ВдВ из (1.15) делает его тождественным (1.2). Но оно, очевидно, выполняется и для любой другой системы при подстановке туда соответствующих ВК.

Аналогичная процедура может быть проделана и для  $H$  - линии. ВР для энтальпии записывается через те же ВК как

$$\frac{H - H_{id}}{NT} = \sum_{s \geq 2} \left( B_s(T) - \frac{1}{s-1} T B_s'(T) \right) n^{s-1} \quad (1.19)$$

А  $H$  - линия, следующая из (1.19) (с учётом только  $B_3$ ) будет:

$$\begin{aligned} \frac{T}{T_H} + \frac{n}{n_H} &= 1 \\ T_H : B_2(T_H) &= T_H * B_2'(T_H); \quad n_H = -\frac{T_H^2 B_2''(T_H)}{[B_3(T_H) - 0.5T_H] B_3'(T_H)} \end{aligned} \quad (1.20)$$

$T_H$  тоже выражается неявным уравнением, как и  $T_B$ , но очевидно, что соотношения  $T_H = 2T_B$  и  $n_H = n_B$  выполняются только в случае системы ВдВ.

Остальные линии  $F$ ,  $\mu$ ,  $J - Th$ ,  $\kappa_T$ ,  $S_0$  не являются прямыми даже для ВдВ. Но для них тоже есть ВР, и вблизи  $n=0$  их тоже можно линеаризовать. Вириальные ряды для 1й и 2й производной от давления следует непосредственно из (1.13):

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_T &= 1 + 2B_2(T)n + 3B_3(T)n^2 + \dots + sB_s(T)n^{s-1} + \dots, \\ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial n^2} \right)_T &= 2B_2(T) + 6B_3(T)n + \dots + s(s-1)B_s(T)n^{s-2} + \dots, \quad s > 3 \end{aligned} \quad (1.21)$$

Соответствующие прямые линии в окрестности  $n = 0$  будут:

$$\kappa_T : \frac{T}{T_B} + \frac{3n}{2n_B} = 1, \quad S_0 : \frac{T}{T_B} + \frac{3n}{n_B} = 1 \quad (1.22)$$

Зависимости (1.22) определяют точку пересечения соответствующих линий с осью  $T$ , а также дают наклон в этой точке. Если линеаризовать соответствующие уравнения для ВдВ (1.9) и (1.10), то получаться те же самые зависимости что и в (1.22).

Аналогично для  $F$  и  $\mu$  линий, их ВР имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{F - F_{id}}{NT} &= \sum_{s \geq 2} B_s(T) n^{s-1} / (s-1) \\ \frac{\mu - \mu_{id}}{T} &= \sum_{s \geq 2} B_s(T) n^{s-1} s / (s-1) \end{aligned} \quad (1.23)$$

А соответствующие прямые линии в окрестности  $n = 0$  будут:

$$F : \frac{T}{T_B} + \frac{n}{2n_B} = 1, \quad \mu : \frac{T}{T_B} + \frac{3n}{4n_B} = 1 \quad (1.24)$$

Линеаризация (1.6), (1.7) для ВдВ приводит к тем же зависимостям, что и в (1.24).



Разложение по плотности для  $J-T_h$ -линии строится не так просто. Приведём несколько эквивалентных уравнений, определяющих эту линию, которые можно найти, например, в [65]:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = 0, \left(\frac{\partial Z}{\partial n}\right)_P = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0, \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_P = -\frac{n}{T} \quad (1.25)$$

Из этих определений видно, что любое из этих соотношений представляет собой отношение двух различных разложений по плотности. Например, 5е из этих равенств может быть преобразовано как:

$$-\frac{n}{T} = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n \left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)_T = -\frac{n}{T} \frac{1 + (B_2 + TB'_2)n + (B_3 + TB'_3)n^2 + \dots}{1 + 2B_2n + 3B_3n^2} \quad (1.26)$$

Применяя к (1.25) ту же процедуру, что и к предыдущим линиям, с учётом (1.26) получаем линеаризованное выражение:

$$\frac{T}{T_H} + \frac{n}{2n_H} = 1 \quad (1.27)$$

Выражение (1.27) совпадает с линеаризацией (1.11) при  $n \rightarrow 0$ , учитывая, что для ВдВ  $T_H = 2T_B$  и  $n_H = n_B$ . При этом, точка пересечения  $J - T_h$ - линии с осью температур  $T=T_H$  для любой системы [9].

Итак, из вириальных разложений всегда можно получить линейные зависимости для любой системы, где такие разложения существуют, но только при  $n \rightarrow 0$ , когда эти разложения можно ограничить 3м вириальным коэффициентом. При этом они полностью совпадают с тем, что получается из ВдВ при тех же условиях. Стоит так же отметить, что учёт более старших вириальных коэффициентов всегда ведёт к нелинейным зависимостям, см., например [1]. Поэтому, объяснить линейные зависимости, наблюдаемые для  $Z$  и  $H$ - линий и при конечных (ненулевых) плотностях с помощью ВР нельзя. Тем не менее, для многих реальных веществ эти линии остаются прямыми вплоть до пересечения с кривой кристаллизации, а

остальные из перечисленных линий хорошо описываются зависимостями, полученными из ВдВ. Далее мы более подробно обсудим эту ситуацию. Но перед тем, как сделать это, отметим ещё одно обстоятельство - все вышеприведённые разложения не зависят от размерности пространства. Это относится как к ВдВ, так и к вириальным разложениям. Поэтому соответствующие формулы справедливы и для 2D систем [19; 20], и более детально этот вопрос будет рассмотрен ниже в соответствующем разделе.

Теперь переходим к рассмотрению реальных веществ.

## 1.5. Реальные вещества (газы и жидкости)

В этом разделе мы рассмотрим выполняются ли изучаемые геометрические закономерности для идеальных линий для веществ, которые являются жидкостями и газами при нормальных условиях. Для реальных веществ удобнее работать с массовой плотностью  $\rho$ . Но, так как рассмотренные в этом разделе вещества являются однокомпонентными, то  $\rho$  однозначно связана с  $n$ :  $\rho = m * n$ , где  $m$  - масса соответствующего атома или молекулы. Аналогично получается и массовая плотность Бойля  $\rho_B = m * n_B$ , с которой будем работать и далее. Как правило критическая точка рассматриваемых здесь веществ лежит ниже 1000 К, поэтому для них существуют надёжные данные термодинамических измерений нужных нам величин даже в закритической области при  $T > T_c$ . Наличие такого объёма информации позволило создать базы данных для многих таких веществ, например [63; 64]. В предыдущей версии, доступной онлайн, содержится 70 веществ, а в более свежей версии [64], представленной в форме программного обеспечения REFPROP10, содержится информация уже по 147 чистым веществам, не считая смесей. Эти данные как нельзя лучше соответствуют нашим целям - построению различных идеальных линий. Более того, для описания имеющихся экспериментальных данных было разработано специальное уравнение состояния в форме единой для всех веществ функциональной зависимости свободной энергии от плот-

ности и температуры [78]. Для описания конкретного вещества эта зависимость включает в себя несколько десятков (вплоть до 100) подгоночных параметров. Наиболее правильным было бы назвать совокупность таких УРС, построенных на этой функциональной форме, как многопараметрические уравнения состояния. Однако практика и успех их применения привели к тому, что их называют референсными уравнениями (REFEOS) состояния (и даже фундаментальными) и используют для веществ, состоящих из весьма сложных молекул. Это сокращение - REFEOS - будет использоваться и в этом тексте. Примером такого использования является, например, REFEOS для октаметилтрисилоксана, он же MDM с химической формулой  $C_8H_{24}O_2Si_3$  [79]. И наличие таких REFEOS позволяет проводить достаточно надёжную интерполяцию в тех точках, где экспериментальные данные отсутствуют, как это было сделано, например, в [80].

Заметим ещё следующее. В отличие от уравнения ВдВ, которое описывает систему бесструктурных частиц, атомы реальных веществ имеют электронные уровни, а молекулы ещё и структуру, связанную с колебательными и вращательными степенями свободы. Эта внутренняя структура никак не влияет на значение  $P$  и его производных по плотности. Поэтому для  $Z$ ,  $\kappa_T$  и  $S_0$  линий ничего не меняется. Но для остальных линий это обстоятельство является существенным. Область, в которой существуют рассматриваемые идеальные линии для газов и жидкостей из [63; 64], находится при сравнительно низких температурах - много меньших соответствующих энергий возбуждения с основного уровня. Поэтому возбуждением электронной подсистемы можно пренебречь. И для веществ состоящих только из атомов, как благородные газы, значения  $H_{id}$ ,  $F_{id}$ ,  $\mu_{id}$  совпадают со значениями для обычного одноатомного идеального газа. Но уже для двухатомной молекулы, даже без возбуждения вращательных и колебательных степеней свободы,  $H_{id}/(NT)=3.5$ , а не 2.5. Для молекул же с большим числом атомов (начиная с 3х)  $H_{id}/(NT)=4$ . Аналогичным образом меняются выражения и для  $F_{id}/(NT)$  и  $\mu_{id}/T$  [81]. Учёт же колебательных и вращательных степеней свободы приводят к ещё одним дополнительным вкладам в  $H$ ,  $F$  и  $\mu$ , которые обычно тоже включают

в "идеальную" часть [41; 81]. Поэтому для веществ, состоящих из молекул, идеальная линия для любой величины, зависящей от внутренних степеней свободы, должны определяться как  $A - A_{id} = 0$ , где в  $A_{id}$  включён и вклад от внутренних степеней свободы. Именно так было сделано в [63; 64] и в REFEOS, построенных на их основе.

Наконец остановимся на важном вопросе определения Бойлевских параметров и параметров  $H$ -линии. Как уже было сказано ранее, база данных NIST [63; 64], содержит около 150 веществ. По этим данным в наших работах [17; 21] было установлено линия  $Z=1$  не является прямой только у 10 из них - водород, его орто- и пара модификации, гелий, неон, дейтерий, вода, тяжёлая вода, метанол, этанол и винил хлорид. Поэтому Бойлевские параметры всех веществ из [63; 64], исключая перечисленные выше, могут быть определены или через вириальные коэффициенты, которые предоставляются REFPROP10 вплоть до 4го, или путём экстраполяции экспериментальных прямых  $Z$ -линий к осям координат. Оба метода приводят практически к тождественным результатам для веществ с прямыми  $Z$  и  $H$ -линиями, что вполне ожидаемо. Такая работа была проделана нами ранее в [17] и таблица с критическими и Бойлевскими параметрами для этих веществ и ещё с рядом других параметров представлена в Приложении А для всех 70ти веществ из [63]. Заметим, что максимальное отклонение от прямолинейного поведения у всех веществ из [63], за исключением 10 перечисленных выше, не превышает 2 %. Мы проанализировали и дополнительные вещества из [64] и для них отклонение тоже не превышает этой величины.  $H$ -линия расположена выше по температуре, тем не менее она тоже оказывается прямой для тех же веществ, для которых и  $Z$ -линия - прямая, и искривляется для перечисленных 10 веществ. Отличие заключается только в том, что для некоторых веществ (они перечислены в Приложении А)  $H$ -линия лежит почти целиком вне области плотностей и температур, описываемой экспериментальными данными, на которых основаны [63; 64]. И хотя REFEOS позволяют произвести необходимую экстраполяцию, мы всё же не включили их  $T_H$  и  $\rho_H$  в таблицу Приложения А. Отклонения же  $H$ -ли-

ний всех остальных веществ, представленных в Приложении А, от прямолинейной зависимости не превышают 3 %.

Осталось определиться с веществами у которых  $Z$  и  $H$  -линии непрямые. Обозначим их в этом абзаце как НП. Соответствующая процедура описана в нашей работе [21]. Во-первых остаётся способ вычисления параметров обеих линий по вириальным коэффициентам (ВР). Далее назовём этот способ "вириальным". REFPROP10, как указано выше, содержит первые четыре ВР. Однако, диапазон данных для каждого вещества ограничен по температуре, т. е.  $T \leq T_{ур}$ . И в этот диапазон попадают  $T_B$  и  $T_H$  только для водорода (со всеми модификациями), гелия, неона и воды. Для остальных 4х веществ  $T_B$  и  $T_H$  лежат за его пределами. Для них остаётся только использовать экстраполяцию, которая, однако, может быть не столь точна как у веществ с прямыми  $Z$  и  $H$  - линиями. Эта экстраполяция строится методом наименьших квадратов по линейному сегменту, который есть у всех веществ, включая и 10 НП. Сами сегменты при низких плотностях начинаются или с  $T = T_B$  или с  $T_{ур}$  в зависимости от того, попадает ли  $T_B$  в описываемый диапазон. А заканчиваются либо на кривой плавления (для веществ с прямой  $Z$ -линией), либо на некоторой температуре  $T_0$  для остальных веществ.  $T_0$  определяет точку, в которой линия начинает искривляться, точнее отклоняться от прямолинейной зависимости. Очевидно, что выбор  $T_0$  сам по себе неоднозначен, поэтому в [21] было предложено выбирать  $T_0$  таким образом, чтобы отклонение по всему сегменту было бы не больше тех же 2 %. Аналогичным образом определялись и параметры  $H$ -линий для НП. Только здесь критерий выбора  $T_0$  был ослаблен - 3 %, чтобы соответствовать остальным веществам из [63; 64]. Полученные таким образом параметры для НП, содержащиеся в [63], представлены в Приложении А. Здесь же в Таблице 1.1 мы представим значения Бойлевских параметров полученных как вириальным способом, так и экстраполяцией, а также величину  $T_0$ . Как можно видеть оба способа ведут к весьма близким результатам для всех НП за исключением He. Далее, где возможно, для НП мы будем использовать параметры полученные "вириальным" способом.

Таблица 1.1. Бойлевские параметры для веществ с непрямой  $Z$  - линией. "V" - означает "вириальный" способ, "E" - экстраполяцию.

| Вещество    | (V), $T_{B,K}$ | (V), $\rho_B, \text{г/см}^3$ | (E), $T_{B,K}$ | (E), $\rho_B, \text{г/см}^3$ | $T_0, K$ |
|-------------|----------------|------------------------------|----------------|------------------------------|----------|
| $H_2$       | 106.74         | 0.105                        | 108.38         | 0.104                        | 40       |
| $H_2$ -орто | 103.18         | 0.108                        | 107.04         | 0.106                        | 40       |
| $H_2$ -пара | 108.09         | 0.110                        | 109.20         | 0.103                        | 40       |
| $D_2$       | 113.65         | 0.213                        | 114.05         | 0.227                        | 40       |
| $He$        | 23.56          | 0.245                        | 21.07          | 0.212                        | 9        |
| $Ne$        | 119.35         | 1.692                        | 120.04         | 1.674                        | 45       |
| $H_2O$      | 1519.27        | 1.550                        | 1575.54        | 1.473                        | 600      |
| $D_2O$      |                |                              | 1677.69        | 1.525                        | 600      |
| Метанол     |                |                              | 1562.39        | 1.511                        | 450      |
| Этанол      |                |                              | 108.54         | 1.211                        | 500      |
| Винилхлорид |                |                              | 1052.4         | 1.344                        | 230      |

Теперь переходим к конкретным результатам. И начнём мы с  $Z$  -линии. На Рис. 1.3 мы представим фазовую диаграмму для нескольких веществ из [63] в координатах приведённых к Бойлевским. Чтобы показать, что для этих веществ принцип соответственных состояний не выполняется, на этом рисунке помимо  $Z$  - линий мы представили и бинодали ВдВ,  $CH_4$ , и уже упомянутого выше MDM. Бинодали остальных веществ находятся между бинодалями ВдВ и MDM. Они не представлены на рисунке, чтобы не загромождать его. Из этого рисунка также очевидно, что хотя бинодали в приведённых координатах и не совпадают, но для всех для них  $Z$ -линия системы ВдВ является касательной, и  $Z$ -линии представленных веществ с ней совпадают.

И так как  $Z$ - линия на Рис. 1.3 у всех представленных веществ совпадает, то Бойлевские параметры для них носят некоторый универсальный характер. Поэтому представляется интересным поискать связь между ними и критическими точками (КТ). Изначально такой поиск был проведён в [2], где было показано, что в приведённых координатах линия, на которой лежат критические точки хорошо описывается медианой треугольника на Рис. 1.3, которая представлена там

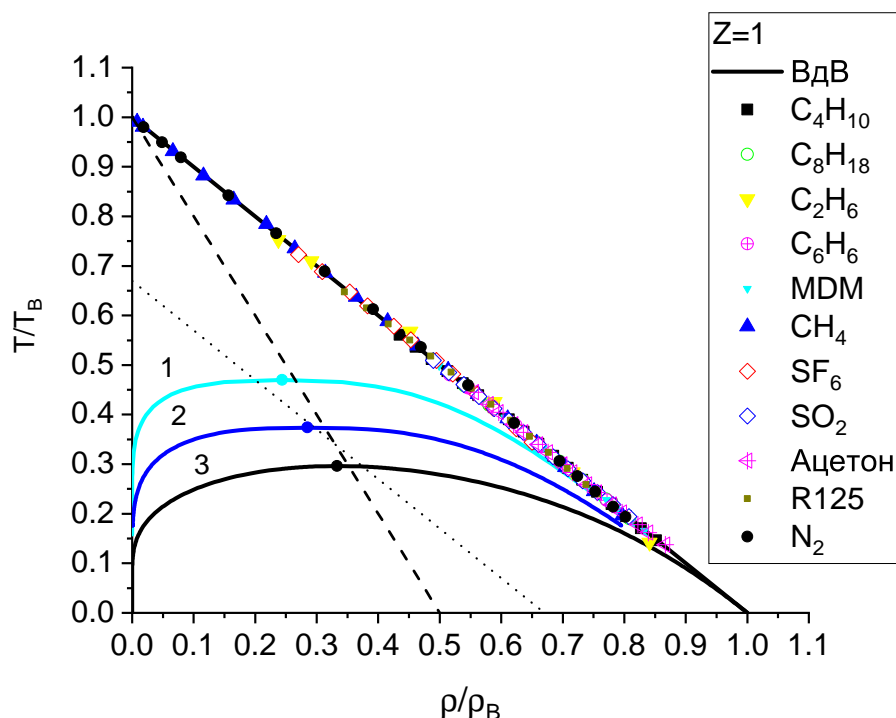


Рис. 1.3.  $Z$ -линии различных веществ и бинодали с критическими точками для MDM (линия 1),  $\text{CH}_4$  (линия 2) и ВдВ (линия 3). Пунктирная линия - предполагаемая линия критических точек по (1.28), точечная линия - предполагаемая линия критических точек по (1.29).

пунктирной линией. Эта медиана описывается уравнением:

$$\frac{T_c}{T_B} + \frac{2\rho_c}{\rho_B} = 1 \quad (1.28)$$

Однако, в [2] использовались не все вещества из [63] (Расширенная версия [64] тогда ещё не существовала). Когда же были обработаны все данные из [63], что было сделано в [3; 17] то оказалось, что более точной является линия параллельная  $Z$ -линии и описываемая уравнением:

$$\frac{T_c}{T_B} + \frac{\rho_c}{\rho_B} = S_1 \approx 0.67 \quad (1.29)$$

Значение 0.67 оказалось не совсем случайным. Именно таким оно является у системы Леннард-Джонса (см. следующую главу). В [17] было показано, что отклонения от (1.29) со значением  $S_1=0.67$  составляет менее 5 %, исключая вещества с непрямой  $Z$ -линией, а именно у воды, тяжёлой воды, водорода и пара-водорода.

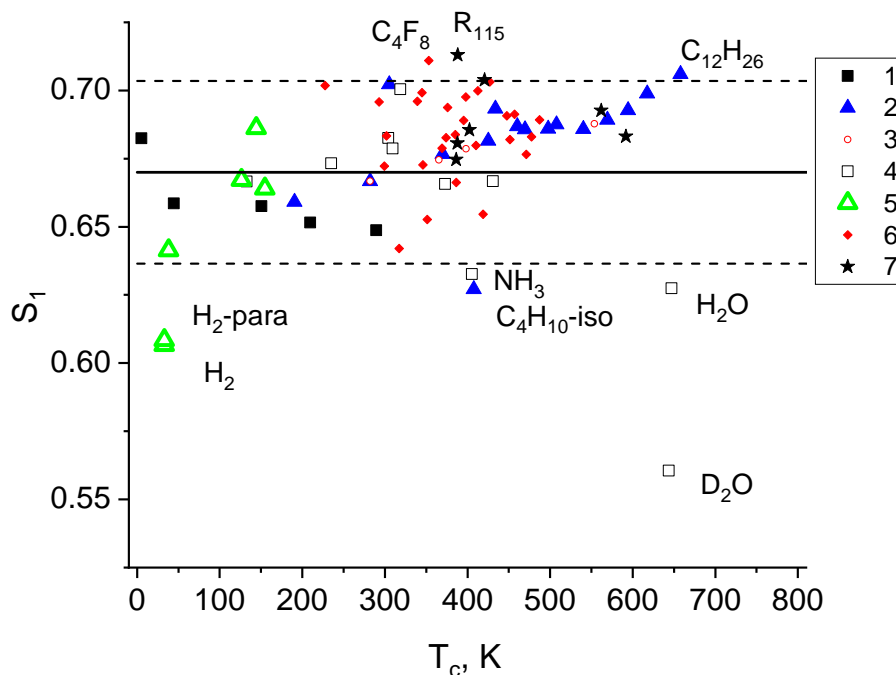


Рис. 1.4. Значения параметра  $S_1$  для веществ из базы данных [63] (Символы). Сплошная линия - среднее значение  $S_1=0.67$ , пунктирные линии отмечают 5% отклонение от этого среднего значения. Подписи у отдельных квадратиков - вещества лежащие за пределами этого 5% коридора. 1 - инертные газы, 2 – алканы, 3 – алкены, 4 – многоатомные молекулы, 5 – димеры, 6 – фреоны, 7 – органические вещества.

Для неона и гелия, которые тоже обладают непрямой  $Z$ -линией это отклонение меньше 5 %. Кроме этих веществ отклонение более чем в 5 % наблюдается ещё у нескольких веществ с прямой  $Z$ -линией. Соответствующая картина представлена на Рис. 1.4, где все вещества с отклонением более 5 % подписаны. Кроме этого, вещества разбиты по группам и каждой группе соответствует свой символ.

Аналогичная зависимость в [17] была построена и для теплоты испарения  $Q$  при  $P = 1$  атм, которая является справочной величиной. Здесь, однако, возникает проблема, что у некоторых веществ давление в тройной точке жидкость - газ - кристалл уже больше одной атмосферы. Поэтому для этих веществ бралось значение  $Q$  в тройной точке. Соответствующее уравнение:

$$\frac{T_c}{T_B} + \frac{T_c}{Q} = S_Q \approx 0.575 \quad (1.30)$$

Точные значения  $S_Q$  тоже приведены в Приложении А для веществ из [63]. Однако



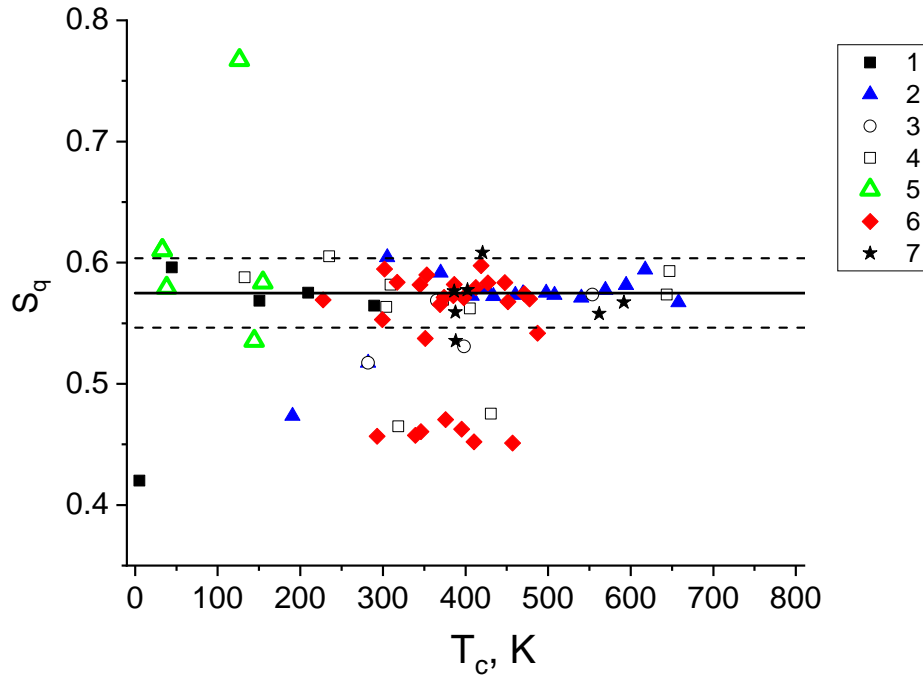


Рис. 1.5. То же, что и на предыдущем графике, но для параметра  $S_Q$ . Сплошная линия - среднее значение  $S_Q=0.575$ , пунктирные линии отмечают 5% отклонение от этого среднего значения.

для значения  $S_Q=0.575$  соответствующий 5%-коридор содержит меньше веществ, чем для линии критических точек  $S_1=0.67$ , что явно продемонстрировано на Рис. 1.5. Так как здесь явно больше веществ вне указанного коридора, то мы не стали их все подписывать. Таким образом, анализ данных [63] позволил получить 2 зависимости, связывающие координаты КТ и теплоту парообразования с Бойлевскими параметрами. Первая из них оказывается точнее и мы вернёмся к ней ещё в следующих главах.

Помимо  $T_c$  и  $\rho_c$  была предпринята попытка найти и соотношение для  $P_c$ . Сначала, наряду с (1.28), нами [3] было найдено следующее соотношение:

$$\frac{n_c T_c - P_c}{n_B T_B} = S_2 \approx 0.076 \quad (1.31)$$

Но, это значение, как и всё соотношение оказалось недостаточно точным. Более точным оказывается соотношение Тиммерманса, найденное ещё в 1950 году [44;

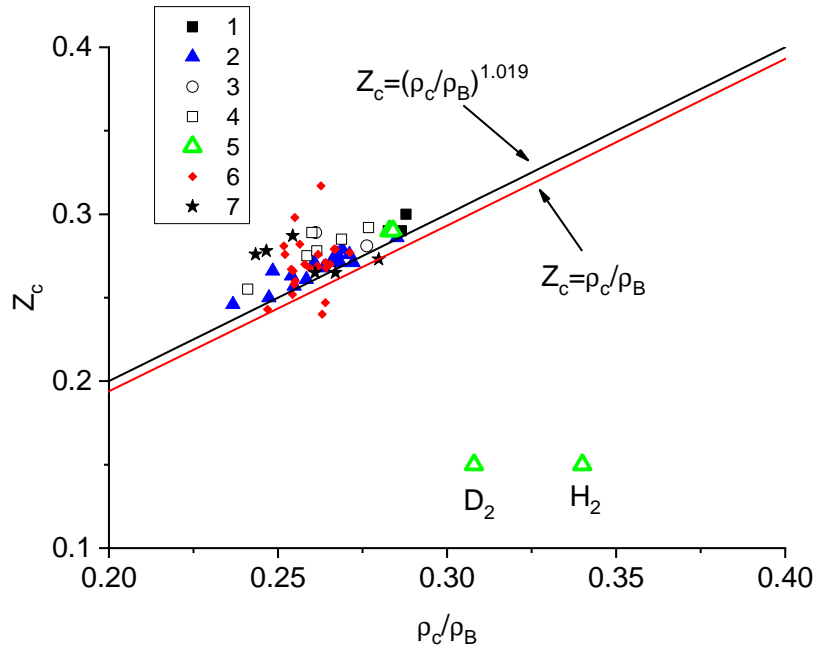


Рис. 1.6. Соотношения 1.32 (чёрная линия) и 1.33 (красная линия) для различных групп веществ из базы данных [63]. Отдельные символы соответствуют тем же группам, что и на двух предыдущих графиках.

60]. Оно имеет достаточно простой вид:

$$Z_c = \frac{n_c}{n_B} \quad (1.32)$$

Это соотношение может быть незначительно подкорректировано с учётом данных по большему числу веществ [7; 12]:

$$Z_c = \left( \frac{n_c}{n_B} \right)^{1.019} \quad (1.33)$$

Оба эти соотношения представлены на Рис. 1.6. Здесь видно, что помимо веществ с не прямой  $Z$ -линией, как  $H_2$  и  $D_2$ , заметное отклонение наблюдается от обеих зависимостей ещё, например, и для фреонов. В целом оба соотношения в итоге оказались менее точными, чем (1.29) - здесь отклонение более 5 % от любой из зависимостей (1.32), (1.33) наблюдается у 20 веществ из 74х. Тем не менее, эти соотношения всё же могут быть использованы для оценки  $P_c$ , в том случае, когда нет других данных. Отношения  $\rho_c/\rho_B$  и  $Z_c$  тоже представлены в Приложении А.

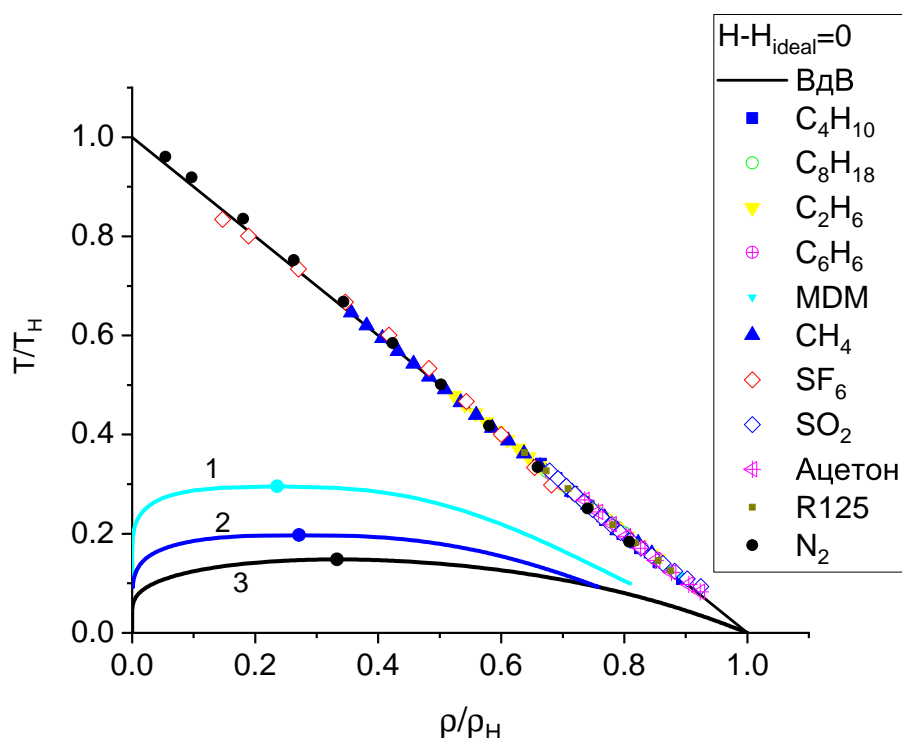


Рис. 1.7.  $H$ -линии различных веществ и бинодали с критическими точками для MDM (1),  $\text{CH}_4$  (2) и ВдВ (3). Обозначения такие же как и на Рис. 1.3.

Рассмотрим теперь поведение остальных идеальных линий. Результаты для  $H$ -линии представлены на Рис. 1.7 в переменных обезразмеренных на параметры  $H$ -линии:  $T/T_H$  и  $\rho/\rho_H$ . Мы опять рассмотрели ту же группу веществ, что и для  $Z$ -линии на Рис. 1.3. Значения их параметров  $\rho_H, T_H$  представлены ниже в Таблице 1.2 вместе с отношениями  $T_H/T_B, \rho_H/\rho_B$ . В модели ВдВ они соответственно равны 2 и 1. У любой другой системы они близки к этим значениям, но не совпадают. Поэтому  $H$ - линия пересекает ось плотностей немного в другой точке, чем  $Z$ - линия, в стороне от жидкой ветви бинодали (кроме, конечно, системы ВдВ). Чтобы показать это в явном виде мы представили на Рис. 1.7 и бинодали для метана и MDM в этих же приведённых единицах. Кроме этого, данные по  $H$ -линиям ограничены по температурам снизу температурой тройной точки  $T_{tr}$ , а по плотностям сверху - её плотностью  $\rho_{tr}$ . Это же касается и бинодалей метана и MDM. В Таблице 1.2 дополнительно представлены и отношения  $T_{tr}/T_H, \rho_{tr}/\rho_H$ . Отметим также, что  $T_H$  для ряда веществ находится при достаточно высоких значениях, и может быть получено только экстраполяцией данных из [63; 64] в область высоких  $T$  и низких  $\rho$ . Но

это не представляет серьёзной проблемы, так как именно при  $\rho \rightarrow 0$  справедливы вириальные разложения, из которых следует прямолинейность  $H$ -линии. Куда как интересней, что эта форма сохраняется и при больших плотностях. Впрочем, не для всех веществ, о чём будет сказано ниже. Для веществ представленных на Рис. 1.7 максимальное отклонение от прямолинейной зависимости было не более 2 %. Анализ по всей базе данных [63] показывает, что это отклонение может достигать 3 %, как и говорилось выше.

Таблица 1.2. Параметры  $H$  - линий для веществ на Рис. 1.7 и на Рис. 1.8 и их соотношения с Бойлевскими параметрами и координатами тройной точки.

|             | $T_H, \text{К}$ | $\rho_H, \text{г/см}^3$ | $T_H/T_B$ | $\rho_H/\rho_B$ | $T_{tr}/T_H$ | $\rho_{tr}/\rho_H$ |
|-------------|-----------------|-------------------------|-----------|-----------------|--------------|--------------------|
| ВдВ         |                 |                         | 2         | 1               |              |                    |
| $C_4H_{10}$ | 1759.1          | 0.901                   | 1.715     | 1.055           | 0.077        | 0.894              |
| $C_8H_{18}$ | 2240.7          | 0.953                   | 1.710     | 1.035           | 0.097        | 0.801              |
| $C_2H_6$    | 1410.5          | 0.785                   | 2.002     | 1.020           | 0.064        | 0.859              |
| $C_6H_6$    | 2334.0          | 1.203                   | 1.733     | 1.047           | 0.119        | 0.751              |
| <i>MDM</i>  | 1912.9          | 1.139                   | 1.590     | 1.035           | 0.098        | 1.430              |
| $CH_4$      | 967.64          | 0.599                   | 1.898     | 1.050           | 0.094        | 1.073              |
| $SF_6$      | 1363.9          | 2.803                   | 1.900     | 1.024           | 0.164        | 0.658              |
| $SO_2$      | 1606.0          | 2.299                   | 1.525     | 1.129           | 0.123        | 0.705              |
| Ацетон      | 2051.5          | 1.163                   | 1.659     | 1.081           | 0.087        | 0.786              |
| R125        | 1375.6          | 2.321                   | 1.781     | 1.039           | 0.125        | 0.729              |
| $N_2$       | 598.59          | 1.191                   | 1.827     | 1.073           | 0.106        | 1.250              |
| <i>Ar</i>   | 766.35          | 1.970                   | 1.882     | 1.055           | 0.109        | 1.027              |
| $NH_3$      | 1855.8          | 1.048                   | 1.792     | 1.123           | 0.105        | 0.852              |

Теперь переходим к непрямым идеальным линиям и начнём с линии инверсии процесса Джоуля-Томсона, которая стартует с той же  $T_H$ , что и  $H$ -линия. В нашей работе [9] было проведено соответствующее исследование. Помимо веществ из [63] и системы ВдВ, туда были включены и данные для системы описываемой потенциалом Леннарда-Джонса (далее ЛД), а так же данные для цезия. Хотя модельные системы и металлы будут рассмотрены далее мы всё же представили на Рис. 1.8 данные и для этих двух систем. Только для ЛД мы сейчас использовали более свежие данные полученные на основе многопараметрического уравнения

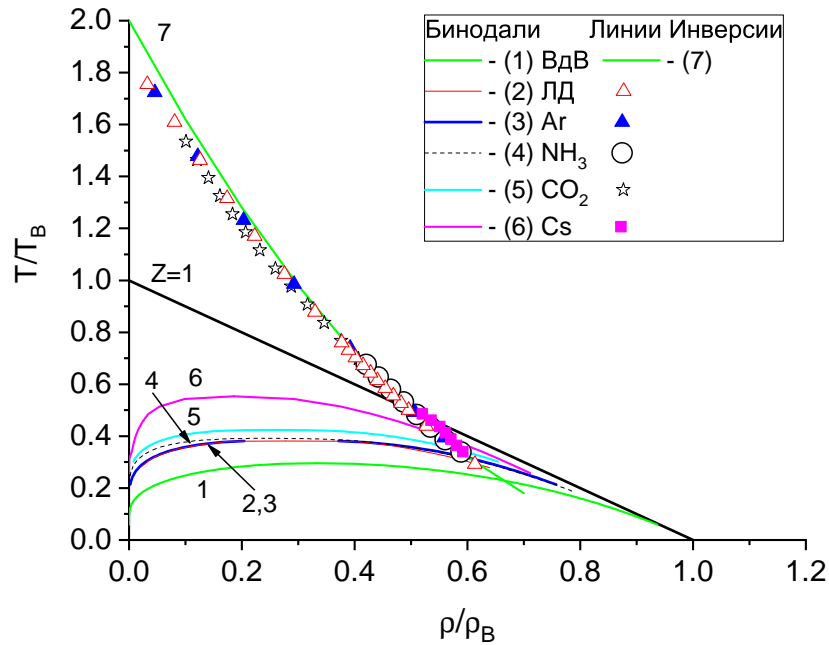


Рис. 1.8. Линия инверсии процесса Джоуля Томсона. Бинодали и точки для Ar, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> построены по данным [63], для ЛД - по [82], для Cs - по [83]. Линия (7) - по уравнению (1.11)

состояния из [82]. Это УРС надёжно описывает огромный массив численных данных в закритической области для системы ЛД и рассматривается как эквивалент REFEOS, используемый для реальных веществ. Заметим, что новые данные практически не отличаются от использованных ранее, по крайней мере в масштабе Рис. 1.8. Данные же по цезию были получены из [83], которая является одной из немногих работ, которая позволяет извлечь линию инверсии в закритической области именно для металлов. Для ЛД  $(T_B; \rho_B) = (3.41; 1.14)$ ,  $(T_H; \rho_H) = (6.431; 1.24)$ . Для Cs  $(T_B; \rho_B) = (5862 \text{ К}; 1.2 \text{ г/см}^3)$ . Мы вернёмся к ним далее в соответствующих разделах. Для Ar и NH<sub>3</sub> их параметры идеальных линий представлены Приложении А и в Таблице 1.2.

Как можно видеть из Рис. 1.8 очевидное отклонение от (1.11) наблюдается как раз в окрестности  $\rho=0$ , так как  $T_H/T_B \neq 2$ . Более детально по всему диапазону плотностей это отклонение можно оценить, введя величину

$$\varepsilon = \max |1 - T_{VdW}(\rho)/T_{exp}(\rho)| \quad (1.34)$$

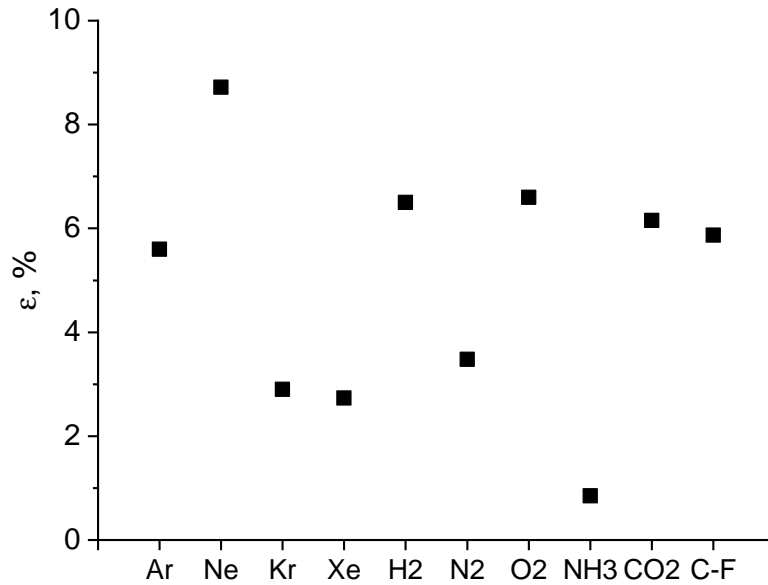


Рис. 1.9. Величина  $\varepsilon$  по (1.34) для различных веществ. Символ C-F означает группу алканов и фреонов из [63] (см. текст).

где  $T_{exp}(\rho)$  - экспериментальные точки по [63], а  $T_{VdW}(\rho)$  - зависимость по (1.11). Максимум ищется по всем  $\rho$  от 0 до пересечения с бинодалью. Величина  $\varepsilon$  полученная в [9] для ряда веществ, включая Ne и H<sub>2</sub>, у которых не прямые  $Z$ -линии, представлены на Рис. 1.9.

Символ C-F на Рис. 1.9 включает в себя алканы CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и фреоны R13, R22, R32. Соответствующая им точка на графике является максимальным  $\varepsilon$  по всей этой группе, которое равно 5.87 %. Что даже больше, чем у H<sub>2</sub> который обладает не прямой  $Z$ -линией. У остальных таких веществ, однако,  $\varepsilon$  ещё больше, как и следовало ожидать. Так у Ne  $\varepsilon$  достигает уже 8.72 %, а у воды, тяжёлой воды и гелия, не представленных на Рис. 1.9, она  $\sim 50$  %. Таким образом,  $J - Th$  - линия не описывается уравнением (1.11) для веществ с не прямой  $Z$  - линией. Заметим, что и остальных для веществ согласие с (1.11) хуже, чем для аналогичных формул для прямолинейных зависимостей, описывающих  $Z$  и  $H$  - линии. Улучшить согласие можно, если учесть, что для реальных веществ  $T_H/T_B \neq$

2, тогда уравнение (1.11) в размерных единицах переписывается как

$$T = 2T_B(1 - \rho/\rho_B)^2 \rightarrow T = T_H(1 - \rho/\rho_B)^2 \quad (1.35)$$

Для этой зависимости ситуация действительно улучшается. Анализ для всех веществ из [63] показал, что в целом отклонение  $\varepsilon$  для большинства из них находится в пределах 5 %. Поэтому в дальнейшем мы будем использовать уравнение (1.35).

Рассмотрим теперь остальные линии. Идеальные линии для  $F$  и  $\mu$  были впервые рассмотрены в нашей работе [15]. Были проанализированы все вещества из [63]. Как пример, представим как выглядят эти линии для некоторых из них на Рис. 1.10.

Как видно из Рис. 1.10 уравнения (1.6) и (1.7) вполне описывают соответствующие им линии при низких и умеренных плотностях а отклонение начинает наблюдаться при приближении к линии плавления (данные [63] как раз ей и ограни-

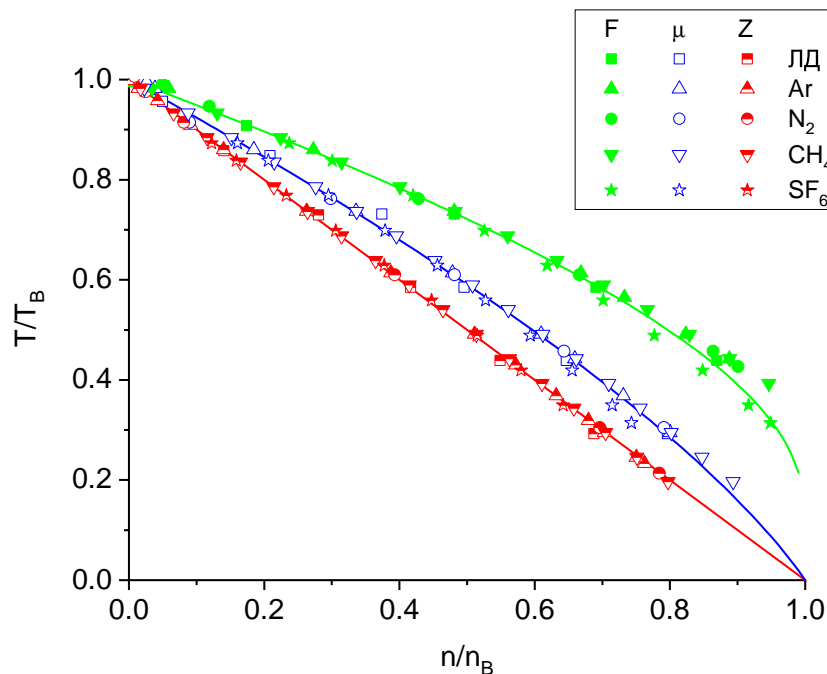


Рис. 1.10. Идеальные контуры для свободной энергии  $F$ , химического потенциала  $\mu$  и  $Z$ -линия. Сплошные линии построены по соответствующим уравнениям для ВдВ: (1.6) -  $F$ -линия, (1.7) -  $\mu$ -линия, (1.4) -  $Z$ -линия. Символы - по данным [63]. Данные для системы Леннард-Джонса (ЛД) - по [82].

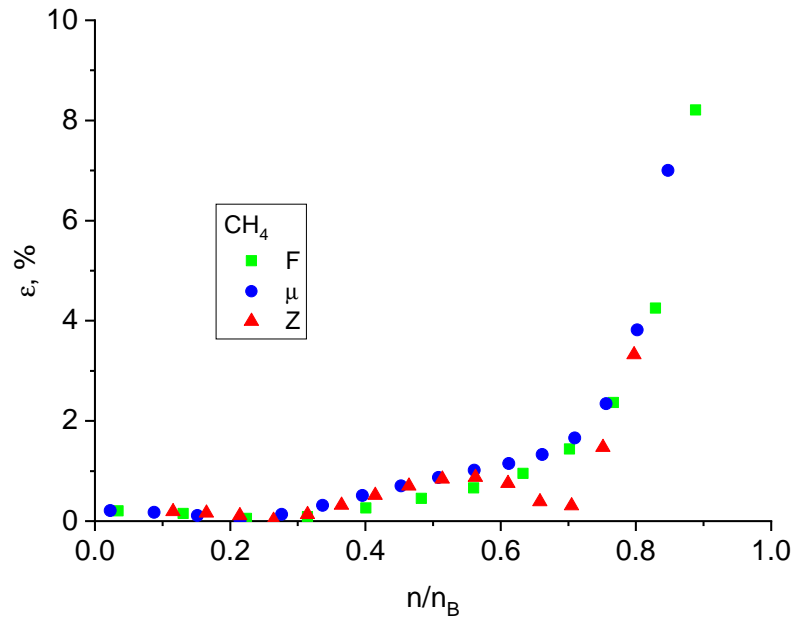


Рис. 1.11. Относительное отклонение данных [63] от линий построенных по уравнениям: (1.6), (1.7) и (1.4) для метана.

чены). Причём для  $F$ -линии это отклонение явно заметнее, особенно для метана. На его примере и посмотрим как меняется величина  $\varepsilon = |1 - T_{VdW}(\rho)/T_{NIST}(\rho)|$  в зависимости от плотности. Она представлена на Рис. 1.11.

Заметим, что на большей части диапазона плотностей относительное откло-

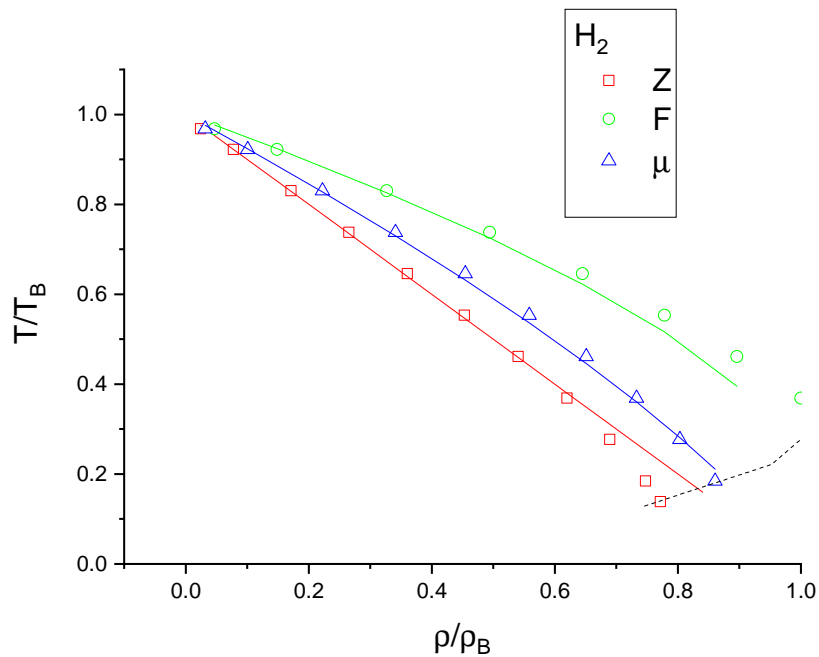


Рис. 1.12. То же, что и на Рис. 1.10, но для водорода. Пунктирная линия - линия плавления по данным [84].



нение не превышает 2 % и начинает расти лишь когда  $n/n_B \geq 0.8$ . Аналогичная ситуация наблюдается и для других веществ из [63] причём даже для водорода и воды, у которых  $Z$ -линии не прямые. На Рис. 1.12 представлены данные, аналогичные Рис. 1.10, но отдельно для водорода.

Здесь явно видно, что  $Z$  и  $F$  - линии при высоких плотностях отклоняются от линейной зависимости, при этом  $\mu$  - линия согласуется с (1.7) вплоть до линии плавления. Для воды ситуация весьма похожа (см. Рис. 5 в [15]). Таким образом, полученные выше зависимости (1.6), (1.7) работают и для веществ с не прямой  $Z$ -линией.

Рассмотрим теперь две оставшиеся линии, для которых ситуация оказывается ещё интересней. Для реальных веществ они были рассмотрены в наших работах [8] и [21]. Заметим, что каждая из этих линий - и  $\kappa_T$ -линия и  $S_0$ -линия - претендуют на то, чтобы описывать так называемые особые линии Видома или Видома-Фишера. Оба этих контура (Видома или Видома-Фишера) сами по себе не являются какими-либо идеальными линиями, но играют важную роль в физике сверхкритического флюида. Более детально о них можно прочитать, например, в [62; 85; 86]. Поэтому наличие универсальных уравнений для них (если они действительно совпадают с  $\kappa_T$  - и  $S_0$  - линиями) может оказаться важным.

Как и для других идеальных линий мы рассмотрели все вещества из [63; 64] и нашли, что  $\kappa_T$  - и  $S_0$  - линии могут быть описаны зависимостями следующими из ВдВ, даже для веществ с непрямыми  $Z$ -линиями. На Рис. 1.13 представлены  $\kappa_T$  - и  $S_0$  - линии для тех же веществ что и на Рис. 1.3 (с добавлением MD2M ( $C_{10}H_{30}O_3Si_4$ )).

В окрестности бинодалей экспериментальные точки наиболее отличаются от зависимостей (1.9), (1.10) для ВдВ. Это не удивительно, особенно для  $S_0$  - линии, которая заканчивается в критической точке и для которой соотношение (1.10) может выполняться только для ВдВ. Тем менее отклонение даже в окрестности бинодали для всех веществ из [63; 64] отклонение не превышает 5 %. Рис. 1.13 была также сделана вставка для Ar, Kr, Xe - веществам, подчиняющимся закону соот-

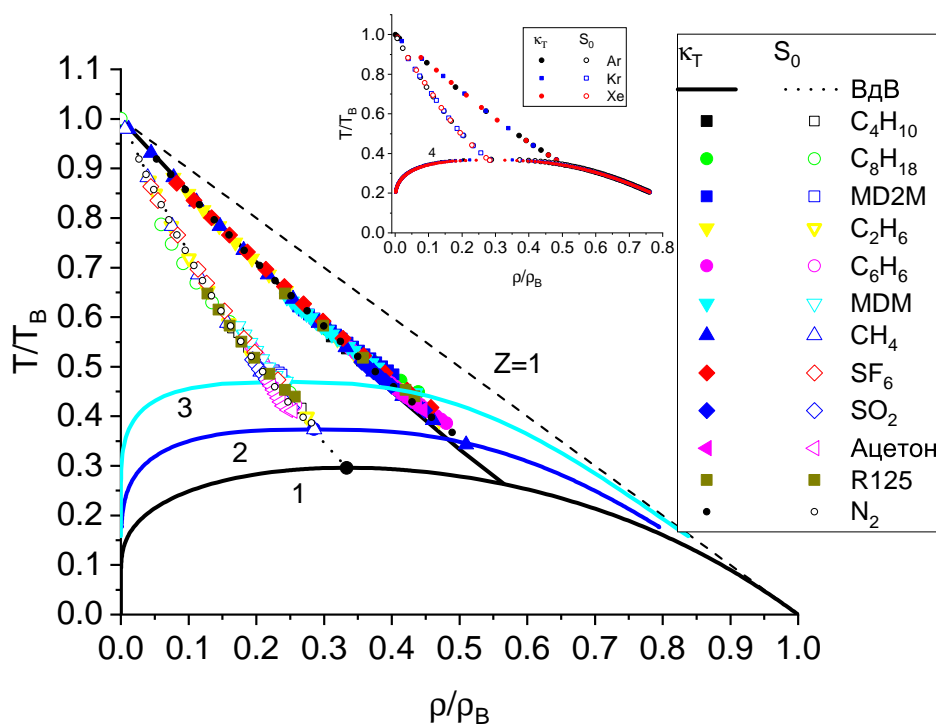


Рис. 1.13.  $\kappa_T$  и  $S_0$  - линии различных веществ и бинодали с критическими точками для MDM (1),  $\text{CH}_4$  (2) и ВдВ (3). Обозначения такие же как и на Рис. 1.3. На вставке: те же линии для Ar, Kr, Xe, которые подчиняются принципу соответственных состояний, символы 4 - совпадающие в приведённых единицах бинодали этих газов.

ветственных состояний. Для них все линии, включая бинодали, должны совпадать в приведённых (одинаковым образом) координатах, что и продемонстрировано на этой врезке. Интересно, что и для веществ с непрямой  $Z$ -линией их  $\kappa_T$  - и  $S_0$  - линии описываются теми же зависимостями (1.9), (1.10) и с тем же максимальным отклонением. Исключение составляет лишь He и метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Фазовая диаграмма для веществ с непрямой  $Z$ -линией представлена на Рис. 1.14. На ней отсутствуют орто- и пара- водород, так как в этом масштабе их линии совпадают с линиями обычного водорода.

На Рис. 1.14 дополнительно представлены  $Z$ -линия ВдВ (чёрный пунктир) и  $Z$ -линия для этанола ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), чтобы показать отклонение от прямой.  $Z$ -линии остальных веществ отклоняются от прямолинейного поведения, подобно этанолу, но здесь они не представлены, чтобы не загромождать рисунок. Кроме этого, представлены бинодали этанола, гелия и ВдВ. Бинодали остальных веществ лежат между ними. Явные отклонения, которые больше 5 %, наблюдаются у He для обеих

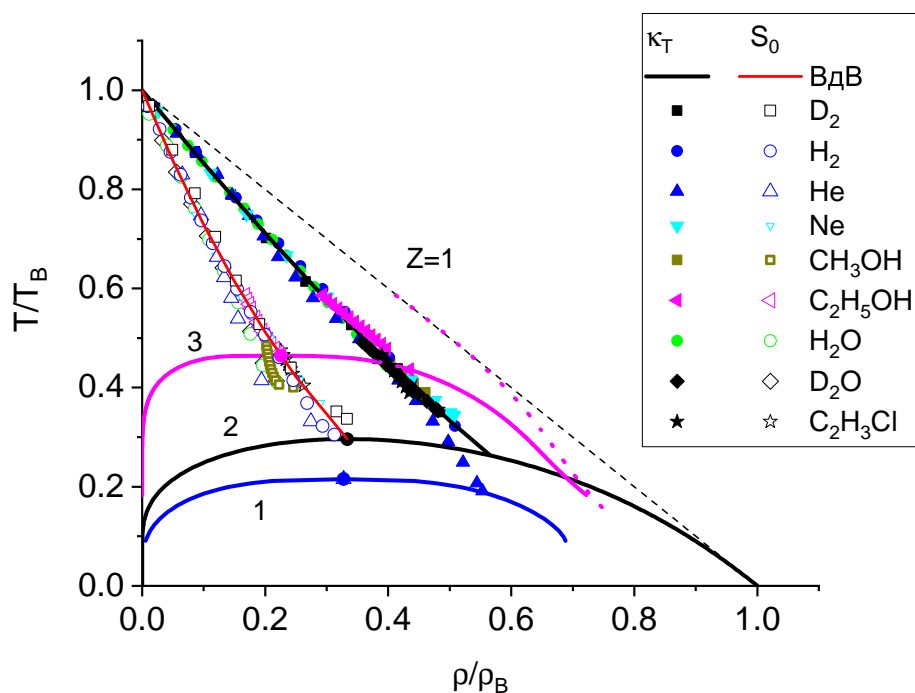


Рис. 1.14.  $\kappa_T$  и  $S_0$  - линии для веществ с непрямой  $Z$  - линией. Символы и линии 1,2,3 построены по данным [63; 64]. Розовая точечная линия -  $Z$ -линия для этанола ( $C_2H_5OH$ ). Чёрный пунктир -  $Z$ -линия ВдВ. Бинодали с критическими точками 1 - He, 2- ВдВ, 3 - этанол.

идеальных линий и у метанола для  $S_0$  - линии. Для He они могут достигать более 30 %, а для метанола - 15 %. Таким образом если исключить эти два вещества, то  $\kappa_T$  и  $S_0$ -линии всех остальных из [63; 64] описываются зависимостями, полученными для ВдВ в пределах 5 %.

Перед тем как перейти к следующим разделам приведём некоторые соображения, почему же для 10 веществ из  $\sim 150$  геометрические соотношения подобия нарушаются. Для воды (и тяжёлой воды) никакого конкретного объяснения не существует, кроме эмпирического наблюдения, что для неё, как правило, не выполняются не только исследуемые здесь, но и вообще любые соотношения подобия, см., например, [56; 66]. Для водорода, дейтерия (их пара и орто модификаций), гелия и неона можно предположить, что роль начинают играть квантовые эффекты, так как для всех этих веществ идеальные линии находятся при достаточно низких температурах. Это предположение косвенно подтверждаются тем, что для неона, для которого эти линии лежат выше по температуре, соответствующие отклонения являются наименьшими. Наконец, остаются ещё 3 вещества (этанол, метанол

и винилхлорид), для которых квантовые эффекты уже не могут играть существенной роли. Здесь дело, возможно, в особенностях взаимодействия, о чём ещё будет сказано в главе, посвящённой модельным системам. Перед тем как перейти к ней остановимся ещё на поведении  $Z$ -линии в кристаллах.

## 1.6. Линия единичного фактора сжимаемости в кристаллах

Исследование поведения  $Z$ -линии в кристаллическом состоянии было проведено в нашей работе [18]. Отметим сразу же основные особенности поведения этой линии в кристаллах. Во-первых, она оказывается непрямой в любых координатах - как  $\rho$ - $T$ , так и  $P$ - $T$ . Кроме этого любая изолиния при пересечении границ фазового равновесия испытывает излом (в координатах  $P$ - $T$ ) или разрыв (в координатах  $\rho$ - $T$ ) [41; 81]. Это же происходит и с  $Z$ -линией в кристаллическом состоянии. Поэтому она не является продолжением  $Z$ -линии в жидкости. И чтобы отличать первую от второй, обозначим линию в кристалле как  $Z_s$  ("s"=solid). Далее, так как  $Z_s$ -линия находится при сравнительно низких температурах, то могут стать важны уже и квантовые эффекты, требующие введения поправок. Величина этих поправки может быть оценена с помощью параметра де Бюра (см., например [42])  $B = h/((2mD)^{1/2}\sigma)$ , где  $D$  - характерная энергия межчастичного потенциала, а  $\sigma$  - характерное расстояние, определяющее нулевое значение потенциала,  $h$  - постоянная Планка,  $m$  - масса атома или молекулы. Значения  $B \ll 1$  определяют условия, при которых применима классическая статистика. Среди веществ рассмотренных ниже наибольшее значение  $B$  оказалось у неона, что неудивительно, так как его масса атома - наименьшая (среди рассмотренных элементов). Т.е. у Ne:  $B \approx 22$ ,  $D = 3.64$  мэВ,  $\sigma=2.75$  А, см. [54]. Для других газов и жидкостей  $B$  заметно меньше. Поэтому для них квантовые поправки начинают играть роль при нескольких кельвинах или ниже. Соответственно, мы рассмотрели область температур выше этого предела. Для кристаллического состояния существует достаточно много измерений. Но, к сожалению, плотность вдоль  $Z_s$  меняется весьма

незначительно в кристалле из-за его очень малой сжимаемости, ещё меньшей, чем в жидкости. Поэтому для многих веществ необходимые данные просто отсутствуют - требуется рассматривать слишком узкий диапазон плотностей. В результате нам удалось построить эту линию для благородных газов, азота и кислорода. Начнём с благородных газов.  $P$ - $V$ - $T$  данные для Ar, Kr, Xe вместе с линией перехода жидкость-кристалл представлены в [54; 87; 88]. Кроме этого, в кристаллах этих благородных газов наблюдается ещё и переход между гранецентрированной кубической решёткой (ГЦК) и гексагональной плотной упаковкой (ГПУ). На этом переходе линия  $Z_s$  тоже испытывает скачок по плотности, но он практически не заметен по сравнению со скачком при переходе жидкость-кристалл. Необходимые данные по этому переходу представлены, например, в [89]. Рассмотрим теперь фазовую диаграмму Ar с кристаллическими фазами и линиями  $Z$  и  $Z_s$  на Рис. 1.15.

Из 1.15 явно видны общие черты  $Z_s$ -линии, перечисленные выше. В частно-

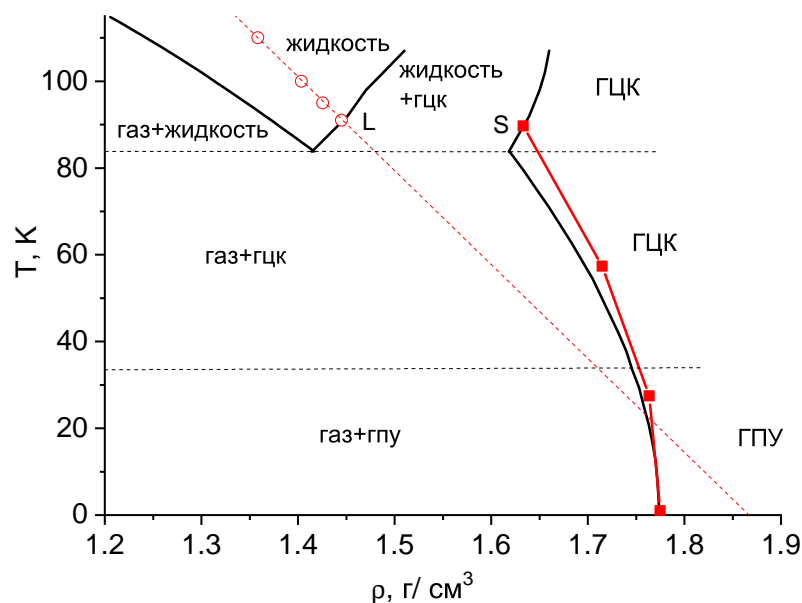


Рис. 1.15. Фазовая диаграмма Ar с линиями  $Z=1$  в кристаллической и жидкой фазах. Сплошные линии - фазовые границы: жидкость - газ по данным [63; 64], жидкость-кристалл, газ-кристалл и ГЦК - ГПУ по данным [54; 87—89]. Красные кружки -  $Z$ -линия в жидкости по данным [63; 64], красная пунктирная линия - линейная подгонка по точкам  $Z$ -линии, продолженная в область кристалла. Красная линия с квадратиками -  $Z_s$ -линия. L - точка пересечения  $Z$ -линии с кривой кристаллизации, S - точка пересечения  $Z_s$ -линии с кривой плавления.

сти видно, что плотность, в которой она пересекает линию плавления (точка S) явно больше, чем аналогичная точка L пересечения  $Z$ -линии и кривой кристаллизации. Особо обратим внимание на сравнительно малое изменение плотности вдоль  $Z_s$ -линии и на то, что она описывается скорей какой-то квадратичной зависимостью, чем линейной. Первое обстоятельство указывает на то, что возможно линейное или квазилинейное поведение для  $Z_s$ -линии стоит поискать в координатах  $P$ - $T$ . Так же заметим, что линия  $Z=1$  в кристалле является касательной к линии перехода газ-кристалл. Это неудивительно, так как в кристалле применимы все те же соотношения для асимптотики этой линии, которые были приведены для жидкой ветви бинодали в разделе 1.3. Заметим ещё, что такая же фазовая диаграмма как у Ar, должна быть и у Kr и Xe, если построить её в приведённых единицах. Для бинодали и идеальных линий в жидкости мы это уже продемонстрировали на Рис. 1.13. Но, очевидно, что то же самое должно быть и в кристаллической фазе. Это показано на Рис. 1.16. Здесь мы представили данные и для модели Леннарда-Джонса (ЛД), которая хорошо описывает термодинамику именно благородных газов [54; 87; 89; 90], хотя для ряда задач эта форма взаимодействия требует поправок [91]. В качестве безразмерных единиц использовалась  $T/T_B - P/P_B$ , где  $P_B = n_B T_B$ . На этом рисунке не представлены данные для Ne, так как в этой области для него становятся существенными квантовые эффекты и он перестаёт подчиняться принципу соответственных состояний [54].

На Рис. 1.16 кривые 1,2,4 представлены только для ЛД. Линии 2 и 4, т. е. бинодали и  $Z$ -линия соответственно, построены по уже упоминавшемуся REFEOS [82]. Данные же для свойств ЛД в кристаллической фазе и на линии плавления представлены в [92—94]. Линии сублимации для благородных газов практически совпадают с линией ЛД в этом масштабе и находятся почти при нулевом давлении [95]. Бинодали тоже совпадают, как было показано на Рис. 1.13. Это же относится и к  $Z$ -линии. Последняя в координатах  $P - T$  будет уже не прямой линией, а квадратичной зависимостью:  $P/P_B = (T/T_B) - (T/T_B)^2$ . А вот интересующие нас  $Z_s$ -линия и кривая плавления представлены уже не только для ЛД но для рассмат-

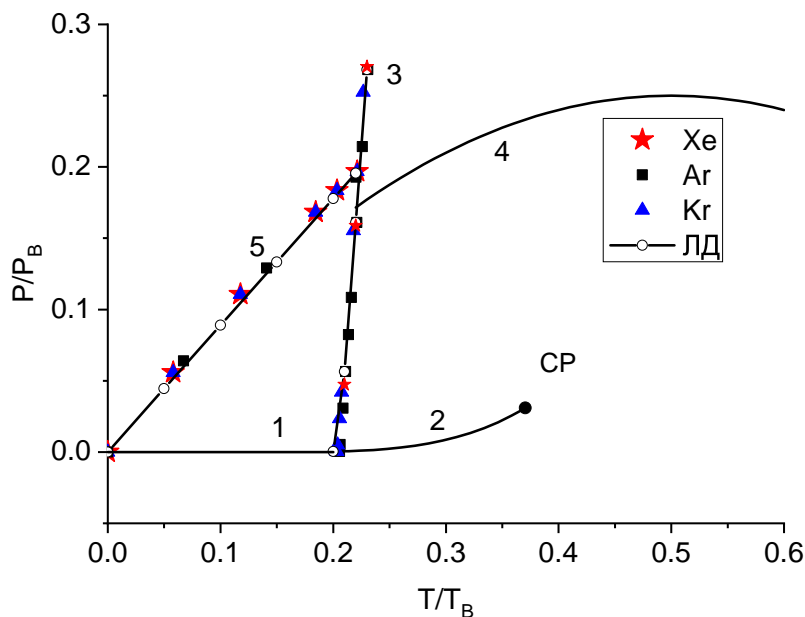


Рис. 1.16. Фазовая диаграмма благородных газов и ЛД. 1 - кривая сублимации, 2 - бинодаль жидкость-газ, 3 - линия плавления, 4 -  $Z$  - линия, 5 -  $Z_s$  линия. Символы - экспериментальные данные для  $Z_s$  - линий кривых плавления ( $P_B = n_B T_B$ ).

риваемых всех веществ. И, действительно, может показаться что в переменных  $P$  -  $T$   $Z_s$  - линия является прямой. Но это не совсем так, она близка к линейной, но всё же более точно описывается квадратичной зависимостью [18]:

$$(P/P_B) = -5.133 \times 10^{-4} + 0.981(T/T_B) - 0.570(T/T_B)^2 \quad (1.36)$$

В этой подгоночной формуле доминирует слагаемое 1й степени по  $T$ . Постоянный член становится сравнимым с ним только при нескольких кельвинах, когда классическая статистика уже не работает. Квадратичный же член максимален при наибольшей температуре, т. е. при пересечении линии плавления - точка S на Рис. 1.15. Координаты этой точки  $(T_S/T_B, P_S/P_B) = (0.22, 0.2)$  (аналогичные координаты L точки  $(T_L/T_B, P_L/P_B) = (0.217, 0.17)$ ). Поэтому в этой точке значение 3го слагаемого в (1.36) составляет 10 % от 2го и уменьшается при уменьшении температуры. Поэтому, если пренебречь 1м и 3м слагаемыми в (1.36), то получим прямую линию,

которая определяется лишь двумя точками - началом координат и точкой S:

$$(P/P_B) \approx a(T/T_B) \quad (1.37)$$

Таблица 1.3. Координаты S ( $T_s, \rho_s$ ) и L ( $T_L, \rho_L$ ) точек.

|                       | $T_S, \text{К}$ | $\rho_s, \text{г/см}^3$ | $T_L, \text{К}$ | $\rho_L, \text{г/см}^3$ |
|-----------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|
| <i>Ne</i>             | 29.6            | 1.45                    | 26.62           | 1.28                    |
| <i>Ar</i>             | 91.2            | 1.64                    | 90.2            | 1.44                    |
| <i>Kr</i>             | 126.2           | 2.82                    | 125             | 2.5                     |
| <i>Xe</i>             | 176             | 3.44                    | 174             | 3.03                    |
| <i>N<sub>2</sub></i>  | 67.72           | 0.984                   | 67.5            | 0.882                   |
| <i>O<sub>2</sub></i>  |                 |                         | 56.55           | 1.32                    |
| <i>CH<sub>4</sub></i> | 97.59           | 0.49                    | 97.2            | 0.459                   |
| <i>Cs</i>             | 310.3           | 1.94                    | 310             | 1.89                    |
| <i>K</i>              | 347.7           | 0.896                   | 347.1           | 0.845                   |
| <i>Li</i>             | 462.7           | 0.531                   | 462.6           | 0.523                   |
| <i>Rb</i>             | 322.2           | 1.597                   | 321.7           | 1.51                    |
| <i>Na</i>             | 372             | 0.953                   | 372             | 0.934                   |

Коэффициент  $a$  в (1.37) не универсален. Он зависит от конкретного типа вещества и одинаков лишь для групп веществ, подчиняющихся принципу соответственных состояний, как благородные газы. Чтобы проверить уравнения (1.36), (1.37) для других веществ нужны  $P$ - $V$ - $T$  данные в сравнительно узком диапазоне плотностей, о чём говорилось выше. Нам удалось найти такие данные измерений только для  $N_2$  ([96; 97] - переход жидкость-кристалл, [98] - изотермы) и  $O_2$  ([99] - переход жидкость-кристалл, но только жидкая ветвь, [100] - изотермы). Для них (1.36), (1.37) оказались верны с погрешностью менее 1 %. Коэффициент  $a=1.40$  для  $N_2$  и  $a=0.82$  для  $O_2$ . Если же предположить, что уравнение (1.37) верно и для других веществ то для построения линии  $Z_s$  достаточно знать данные  $P$ - $V$ - $T$  на линии кристаллизации, чтобы найти точку S. Такие данные, как оказывается, есть даже для щелочных металлов, хотя обычно для любых металлов измеряют вдоль линий плавления-кристаллизации только  $P$ - $T$ , без плотностей. В Таблице 1.3 мы собрали координаты S, L точек, для ряда веществ, включая щелочные металлы.



К последним мы ещё вернёмся в соответствующей главе. Для благородных газов координаты этих точек были получены по данным [54; 87; 88], для  $N_2$  - по [96; 97], для  $O_2$ - по [99], для  $CH_4$  - по [97], для щелочных металлов, кроме Na - по [101], для Na - по [102]

## 1.7. Выводы к первой главе

Итак, на фазовой диаграмме для множества газов и жидкостей существуют идеальные линии которые могут быть описаны универсальными зависимостями, и которые позволяют получить новые соотношения подобия. При этом для небольшого числа веществ наблюдаются и отклонения от этих геометрических зависимостей. Чтобы проиллюстрировать общую картину мы представим в конце фазовую диаграмму для азота, как вещества, где все эти закономерности выполняются и гелия, где они не выполняются. Более подробно вопрос об отклонении от этих закономерностей будет рассмотрен в следующей главе на примере модельных систем.

Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [2; 3; 8; 9; 12; 15; 17; 18; 21]

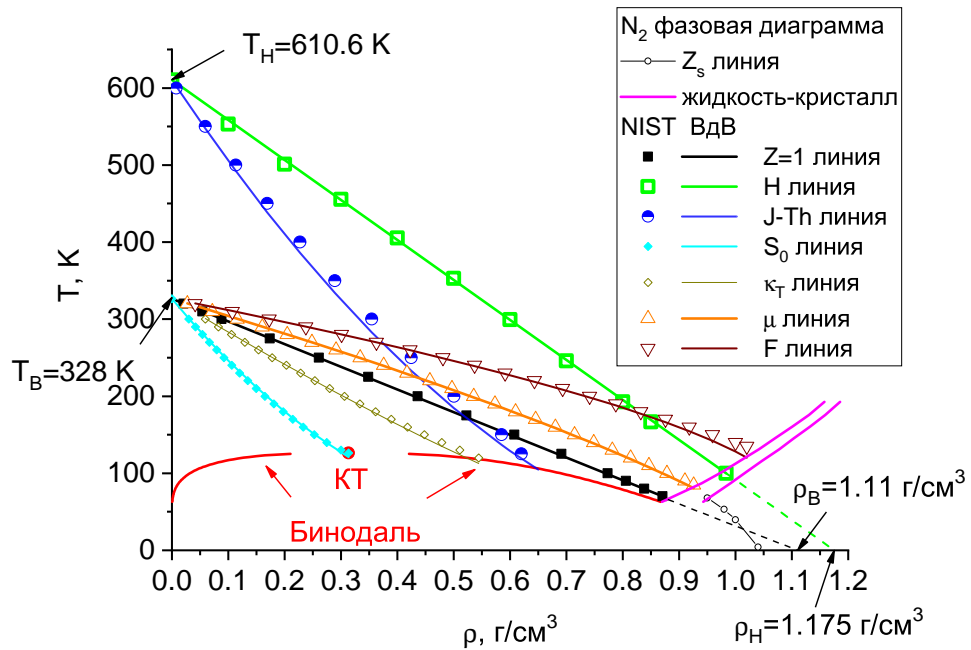


Рис. 1.17. Фазовая диаграмма азота с идеальными линиями.  $Z_s$  - линия построена по данным [98]; линии плавления-кристаллизации - по данным [97]; бинодаль, критическая точка (КТ) и символы NIST- по данным [63; 64]; идеальные линии ВдВ - по соответствующим им уравнениям из раздела 1.2.

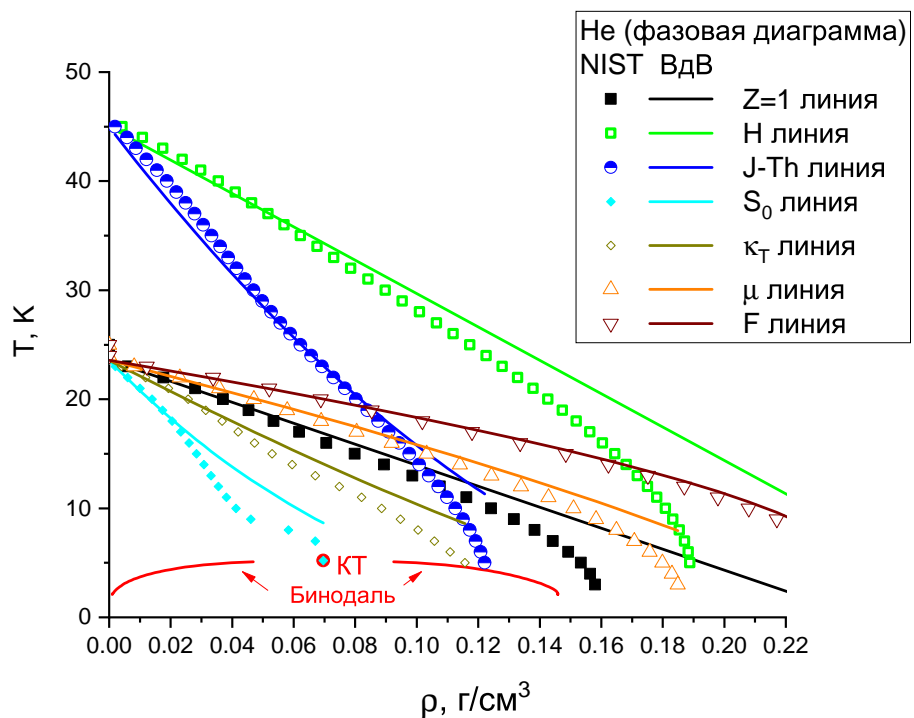


Рис. 1.18. Фазовая диаграмма гелия с идеальными линиями. Обозначения такие же, как и на предыдущем рисунке.

## Глава 2

**Идеальные линии и модельные системы****2.1. Детали численного моделирования**

Модельные системы позволяют дополнить и уточнить результаты, наблюдаемые для реальных веществ, а иногда и проверить их в тех областях, где экспериментальные данные для реальных веществ всё ещё недоступны. Это связано с тем что для модельных систем известна точная форма межчастичного взаимодействия, в то время как для многих веществ взаимодействие может быть или неизвестно, или описывать реальное вещество недостаточно точно. Поэтому вполне естественно было проверить рассматриваемые закономерности именно для модельных систем, для которых возможно использование методов численного моделирования, которые основаны на строгих результатах статистической физики [41].

В этой главе были рассмотрены системы, в которых частицы взаимодействуют через парный, центрально-симметричный потенциал. Полная механическая потенциальная энергия  $E_M$  такой системы из  $N$  частиц равна

$$E_M = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (2.1)$$

Здесь индексы  $i, j$  нумеруют координаты частиц, а  $u$  - потенциал взаимодействия. Он имеет общий вид:

$$u(r) = \varepsilon f(r/r_0), \quad r \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (2.2)$$

Здесь  $\varepsilon$  - характерная энергия,  $r_0$  - характерная длина. Конкретный вид функции  $f$  будет обсуждаться в следующем разделе в связи с устойчивостью. Параметры из (2.2) будут далее использованы для обезразмеривания: для температуры  $k_B T \rightarrow k_B T / \varepsilon$ , для энтальпии  $H \rightarrow H / \varepsilon$ , для плотности  $n \rightarrow n(r_0)^3$ , для давления  $P \rightarrow P(r_0)^3 / \varepsilon$ . Далее, если не оговорено иное, все термодинамические величины в этой

главе будут использоваться именно в этих безразмерных единицах.

Для наших целей мы использовали метод Монте-Карло в обычном каноническом ансамбле для классических систем, который ещё известен как метод Метрополиса [41]. Далее мы будем обозначать его ещё как MC NVT. С его помощью вычисляются различные свойства системы при заданной плотности и температуре, что как раз подходит для рассматриваемых идеальных линий. Метод Метрополиса детально описан во многих монографиях, см., например, [103]. Поэтому мы приведём лишь необходимую информацию о параметрах моделирования. Как в 2D так и в 3D использовалось от  $N=2000$  до  $N=4000$  частиц, которые размещались в кубической ячейке. Размер ячейки определялся плотностью (концентрацией) частиц в системе  $n$ , т. е. её объём  $V = N/n$ . Длина ребра куба  $L$ :  $L = V^{1/D}$ , где  $D$  - размерность пространства. Система приводилась в равновесие за 300 шагов Монте-Карло. Каждый шаг Монте-Карло соответствует смещению или несмещению всех  $N$  частиц. Далее, ещё 700 шагов использовалось для усреднения. Использовались также обычные периодические условия при выходе частицы за пределы ячейки. Взаимодействие ограничивалось радиусом обрезания  $R_c$ :  $R_c = L/2$ , за исключением случая разрывных потенциалов, в которых  $u(r)=0$  при  $r \geq r_{max}$ . Для них  $R_c = 1.1r_{max}$ . Для расстояний  $r > R_c$  использовалось, стандартное условие: парная корреляционная функция полагалась равной 1.

Далее, так как давление и энтальпия непосредственно вычисляются в рамках MC NVT, то  $Z$  и  $H$  - линии могут быть получены непосредственно из результатов расчёта вдоль изотерм. Это же касается  $\kappa_T$  и  $S_0$ - линий, которые определяются производными по плотности от давления. Только для этого требуется рассчитать более подробную сетку точек на каждой конкретной изотермы, чтобы найти эти производные с достаточной точностью, см. [21]. Точно так же находится и  $J - Th$  - линия, так как из одного из определений (1.25) можно показать, то эта линия

соответствует минимуму энтальпии на изотерме:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)_T > 0 \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_T \left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_T = 0 \quad (2.3)$$

Вычисление величин  $F$  и  $\mu$  требует значительно больших численных усилий, связанных, в частности, с численным интегрированием, которое требует знания значений  $F$  или  $\mu$  в некоторой начальной точке [103]. Поэтому в данной работе эти величины и соответствующие им идеальные линии не вычислялись для большинства систем. Они были построены только в тех случаях, когда для рассматриваемой модельной системы уже есть полное уравнение состояния, как уже упомянутое выше уравнение из [82] для ЛД. Кроме этого, исключения составляют потенциалы которые можно представить как сумму двух потенциалов - некоторого отсчётного  $u_0$  и возмущения  $V$  [103]. Причём для  $u_0$  известна и  $F_0$ . И это позволяет найти то самое начальное условие и вычислить величину  $F - F_{id}$ . Вводя параметр  $\lambda$  можно записать

$$u(\lambda) = u_0(r) + \lambda V(r) \quad (2.4)$$

Тогда случай  $\lambda=1$  соответствует полной системе, а  $\lambda=0$  - отсчётной. Далее, в рамках МС NVT (и других аналогичных методов) всегда можем усреднить возмущение (2.4), т.е. получить величину  $\langle V \rangle_{u(\lambda)}$ , где угловые скобки и обозначают это усреднение. Тогда можно показать [103], что искомая  $F(n, T) - F_{id}(n, T)$  всей системы будет выражаться как:

$$F(n, T) - F_{id}(n, T) = F_0(n, T) - F_{0id}(n, T) + \int_0^1 \langle V \rangle_{u(\lambda)} d\lambda. \quad (2.5)$$

Этот метод был реализован нами для системы с потенциалом прямоугольной ямы, см. следующий раздел.

Наконец, упомянем ещё об одном важном преимуществе систем с простыми

потенциалами (2.2). Для них параметры  $T_B$ ,  $\rho_B$ ,  $T_H$ ,  $\rho_H$  могут быть вычислены непосредственно через вириальные коэффициенты по формулам (1.16), (1.18), (1.20), что и было сделано в данной работе. Линии, построенные с помощью этих формул мы будем обозначать наряду с "ВдВ" ещё и как "вириальные" или "вир".

Упомянем и о существенном отличии модельных потенциалов от реальных веществ - для них отсутствует понятие нормального состояния при  $P = 1$  атм и  $T = 300$  К. Поэтому соотношение для Бойлевских параметров и теплоты парообразования  $S_Q$  (1.30) для них не существует. Но можно посмотреть, как это соотношение трансформируется в тройной точке, как это было сделано для веществ, у которых уже в тройной точке давление больше 1 атм. И для случаев, когда параметры тройной точки известны, такая работа была проведена.

Теперь переходим к конкретным результатам. Для этого мы снова вернёмся к концентрациям  $n$ . Кроме этого мы будем обозначать, когда необходимо, как 3D системы в 3х мерном пространстве и как 2D - в двумерном.

## 2.2. Модельные 3х мерные системы

Начнём мы с уже упоминавшейся системе Леннарда-Джонса (ЛД). Можно утверждать, что эта система является основным тестовым объектом в численном моделировании самых различных задач классической статистической физики [103]. Поэтому для ЛД рассчитано очень много свойств и на очень подробной сетке по  $n - T$ . И именно на ней первой из всех модельных систем нами были проверены изучаемые закономерности. Вид этого потенциала [41; 103]:

$$x = r/r_0, \quad u(r)/\varepsilon = 4(x^{-12} - x^{-6}) \quad (2.6)$$

Наличие большого числа данных для ЛД позволило построить множество аналитических УРС, причём многие из них в форме построены именно для  $F(\rho, T)$ , т.е. термодинамического потенциала, что позволяет описать всю термодинамику

системы [41; 81]. В области жидкой и газовых фаз к настоящему моменту времени построено около 50 таких уравнений. Их анализ был проведён в недавних работах [104; 105]. Во 2й из них было выдвинуто несколько критериев. И оказалось, что ни одно из рассмотренных уравнений не удовлетворяет сразу всем критериям. Тем не менее 4 из них дают в целом хорошее согласие и могут быть использованы в закритической фазе. Среди них было и упоминавшееся выше уравнение, полученное в [82]. Отметим ещё и более старое уравнение [106], которое имеет более простую функциональную зависимость, но по-прежнему остаётся достаточно точным. Ряд идеальных линий системы ЛД был рассчитан ещё до появления [82] в разных работах как наших, так и других авторов, см. например [4; 107]. Это не касалось  $F$  и  $\mu$ - линий, которые требуют как раз информации о термодинамических потенциалах, и которые были предложены именно в нашей работе [15]. Тем не менее, наши расчётные данные для  $Z$  и  $H$  линий отличаются от данных построенных по [82] менее чем на 1 %. Поэтому для построения фазовой диаграммы ЛД с идеальными линиями, представленной на Рис. 2.1 мы воспользовались уравнением из [82], которое так же позволило построить и бинодаль жидкость-газ. Кроме него, для границ перехода жидкость-кристалл (плавление) были использованы данные [94]. Для линии сублимации (переход кристалл-газ) и линии  $Z=1$  в кристалле использовалось уравнение [93]. Кристалл ЛД состоит в основном из ГЦК фазы, но при  $T < 0.3$  он переходит в ГПУ фазу, аналогично благородным газам. На Рис. 2.1 этот переход представлен чёрной точечной линией, рассчитанной по [93]. Скачок плотности в этом переходе очень мал и неразличим в масштабах рисунка. Приведём так же параметры характеристических точек для ЛД. Координаты критической точки ЛД локализованы достаточно точно и мы использовали результаты [82]. Координаты тройной точки газ-жидкость-кристалл (нижний индекс  $tr$ ) представлены в нескольких работах и тоже близки к друг к другу. Мы будем использовать данные [107]. Все эти параметры собраны в Таблице 2.1.

Из Рис. 2.1 видно, что идеальные линии ЛД в жидкости описываются выражениями для ВдВ. Даже видимое отклонение  $H$  - линии при пересечении кривой

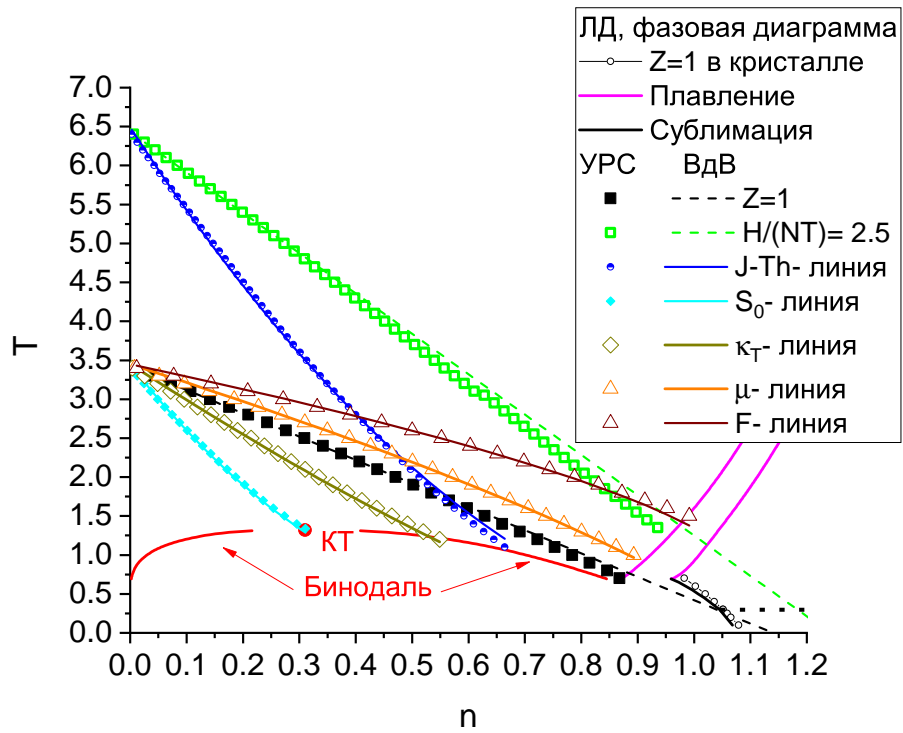


Рис. 2.1. Фазовая диаграмма системы ЛД с идеальными линиями. Обозначения такие же как и на Рис. 1.17. УРС - означает данные построенные по [82]. Точечная линия при  $T=0.3$  - переход ГЦК-ГПУ. Источники для линий фазовых переходов описаны в тексте.

кристаллизации составляет лишь 2.65 %. Более заметно оно у  $F$  линии - 5.1 %. Но такие же отклонения (и даже большие) наблюдались и для реальных веществ. Поэтому можно утверждать, что система изучаемые идеальные линии системы ЛД описываются универсальными зависимостями, полученными из ВдВ. Кроме этого, и здесь линия  $Z=1$  является касательной к жидкой ветви бинодали при  $T \rightarrow 0$ . Как видно из Таблицы 2.1 для ЛД также выполняется и соотношение  $S_1$  (1.29) с погрешностью менее 2 %, а вот соотношение Тиммерманса (1.32) имеет меньшую точность - отличие  $Z_c$  и  $n_c/n_B$  составляет 15 %. Зато соотношение  $S_Q$

Таблица 2.1. Характеристические точки системы ЛД.  $S_1$  - (1.29),  $S_Q$  - (1.30);  $n_l$ ,  $n_s$ ,  $n_g$  - плотности жидкости, кристалла и газа в тройной точке соответственно. Величина  $Q_{tr}/T_c = 4.79$ .

|          |          |       |       |        |       |           |       |
|----------|----------|-------|-------|--------|-------|-----------|-------|
| $T_c$    | $n_c$    | $P_c$ | $Z_c$ | $T_B$  | $n_B$ | $n_c/n_B$ | $S_1$ |
| 1.32     | 0.31     | 0.13  | 0.318 | 3.418  | 1.14  | 0.272     | 0.658 |
| $T_{tr}$ | $P_{tr}$ | $n_l$ | $n_s$ | $n_g$  | $S_Q$ | $T_H$     | $n_H$ |
| 0.687    | 0.0018   | 0.85  | 0.961 | 0.0026 | 0.581 | 6.431     | 1.241 |



(1.30) отличается только на 1.12 % от величины 0.575, используемой для реальных веществ.

Таким образом, за исключением соотношения Тиммерманса (1.32) и уравнения для  $F$ - линии все рассматриваемые закономерности выполняются для системы ЛД с отклонением в пределах 3 %. Рассмотрим теперь другие системы.

Для других систем, данных конечно меньше, чем для ЛД, но они обладают важным преимуществом: в рамках одной функциональной формы можно проследить как именно диапазон и знак взаимодействия влияет на вид фазовой диаграммы. И здесь мы вернёмся к вопросу о виде функциональной зависимости  $f$  в (2.2). Она может иметь самый общий вид, при условии что система останется механически устойчивой и будет существовать термодинамический предел [41; 81]. Для этого достаточно чтобы  $f$  была ограничена снизу по отрицательным значениям, а так же убывала бы с ростом аргумента быстрее, чем  $1/r^D$ , где  $D$  - размерность пространства. Это самые общие условия. Существование идеальных линий, однако, может накладывать дополнительные условия. В частности, у систем с чистым отталкиванием между частицами фактор сжимаемости, очевидно, всегда  $Z > 1$ . Поэтому для таких систем  $Z$  - линия просто не существует в любой точке фазовой плоскости. Аналогичные условия можно найти и для других линий. Более того, как строго установлено существование перехода жидкость-газ определяется именно силами притяжения в межчастичном взаимодействии, в то время как переход жидкость-кристалл определяется силами отталкивания [41; 81]. Поэтому системы с чистым отталкиванием могут только кристаллизоваться и испытывать множество переходов внутри кристаллической фазы, но не испаряться. Пример такой системы как для 2D, так и для 3D случаев можно найти в [108; 109]. Более того, если притяжение оказывается слишком короткодействующим, то переход жидкость-газ становится метастабильным по отношению жидкость-кристалл, см., например [110; 111], что очевидным образом меняет фазовую диаграмму и форму любых линий. Поэтому в нашей работе [4] мы, возможно, впервые исследовали влияние радиуса взаимодействия на форму  $Z$ - линии в области жидкости для целого

ряда модельных систем. Сразу же сформулируем основной результат:  $Z$ - линия перестаёт быть прямой если потенциал оказывается слишком короткодействующий или слишком далекодействующий. В первом случае при росте плотности она отклоняется в область более низких температур, а во втором - в область более высоких. Такая же ситуация, как оказалось позже, наблюдается и для  $H$  -линии.

А вот для непрямых идеальных линий всё оказалось интересней. Если линия "захватывает" область сравнительно больших плотностей, как  $J - Th$  - линия, то она тоже может отклоняться от зависимости, даваемой ВдВ, особенно при приближении к бинадали, где отличие может превышать 10 %. А вот  $\kappa_T$  и  $S_0$  - линии, целиком лежащие при более низких плотностях, описываются ВдВ -зависимостями с наибольшим отклонением в 5 % в окрестности бинадали даже в случае непрямых  $Z$  и  $H$  линий. Рассмотрим как это выглядит на примере нескольких систем.

Начнём с обобщённого ЛД потенциала, который известен так же как потенциал Ми, он же потенциал Ми(m-n). Интересно, что этот потенциал был введён Густавом Ми ещё в 1903 году, т.е. на 20 с лишним лет раньше, чем Леннард-Джонс обосновал его частный случай, который и стал потенциалом ЛД. Его самый общий вид:

$$x = r/r_0, u(r)/\varepsilon = Ax^{-m} - Bx^{-n}, m > n > D \quad (2.7)$$

Здесь,  $m$  и  $n$  показатели степени (не обязательно целые), а  $D$  - размерность пространства. Неравенства для  $m, n, D$  обеспечивают устойчивость системы, обуславливая выше. Множители  $A$  и  $B$  в принципе могут быть произвольными конечными положительными величинами, но чаще всего они выбираются двумя способами:

$$1) A = B = \frac{m}{m-n} \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{n}{m-n}} \quad 2) A = \frac{n}{m-n}, B = \frac{m}{m-n} \quad (2.8)$$

Для первого способа рассчитано больше данных и при  $(m, n) = (12, 6)$  он переходит в ЛД. В дальнейшем, ссылаясь на потенциал Ми(m-n) мы будем иметь ввиду именно первый способ, если не оговорено иное. В наших работах, как и в работах других

авторов, было рассмотрено множество соотношений  $m - n$ , которые, очевидно, не могут быть представлены на одном графике. Поэтому, помимо пары (12-6), представленной выше, мы выбрали ещё две пары параметров: (12-11), (12-4). Они как раз соответствуют случаям слишком короткодействующего и слишком далекодействующего притяжения соответственно. Фазовые диаграммы с  $Z$ ,  $H$ ,  $J - Th$  - линиями представлены для них на Рис. 2.2 и Рис. 2.3 (без линий кристаллизация - плавление) На этих рисунках явно видно отклонение показанных идеальных

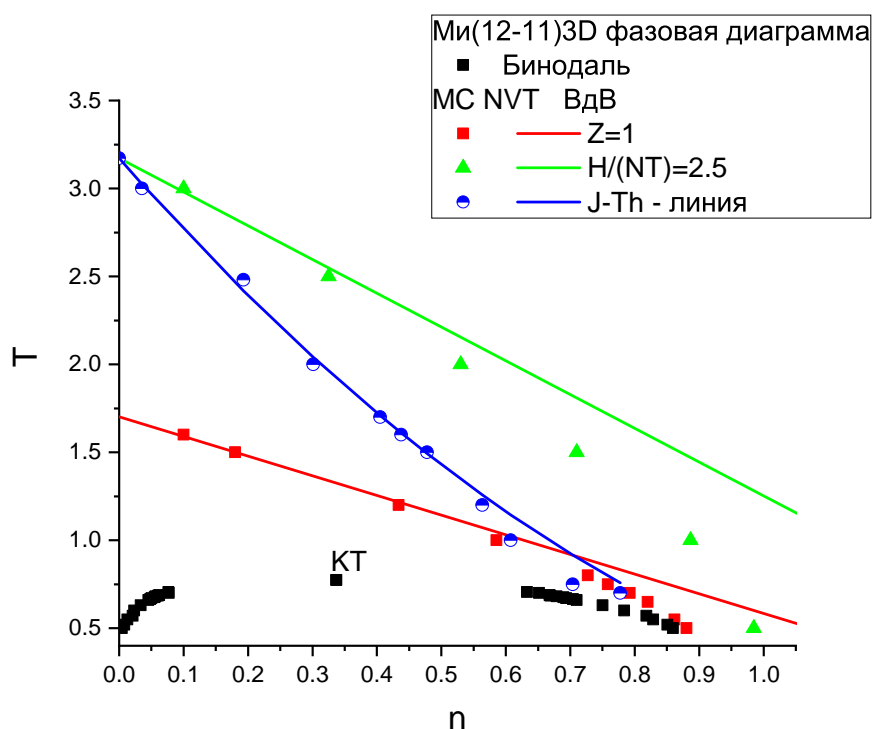


Рис. 2.2. Фазовая диаграмма системы Ми(12-11) в 3х мерном случае. MC NVT - точки рассчитанные нами методом Монте-Карло, ВдВ - линии, построенные по соответствующим уравнениям ВдВ, бинодаль с критической точкой (КТ) - по данным [112; 113].

линий в при увеличении плотности в зависимости от далекодействия в притягивательной ветви потенциала. В целом для потенциала Ми(12- $n$ ) в 3D пространстве  $7 \lesssim n$  определяет область короткодействия, а  $n \lesssim 5$  - область далекодействия. Эти области, однако, мало сказываются на линиях  $S_0$  и  $\kappa_T$ , представленных на Рис. 2.4. Здесь мы добавили и данные по ЛД, представленные выше, а так же построили рисунок в координатах приведённых к Бойлевским параметрам, как это мы уже делали для веществ в предыдущей главе. Сами Бойлевские параметры, параметры  $H$  - линии, критические параметры, соотношения (1.29), (1.32) и (1.30) (там где

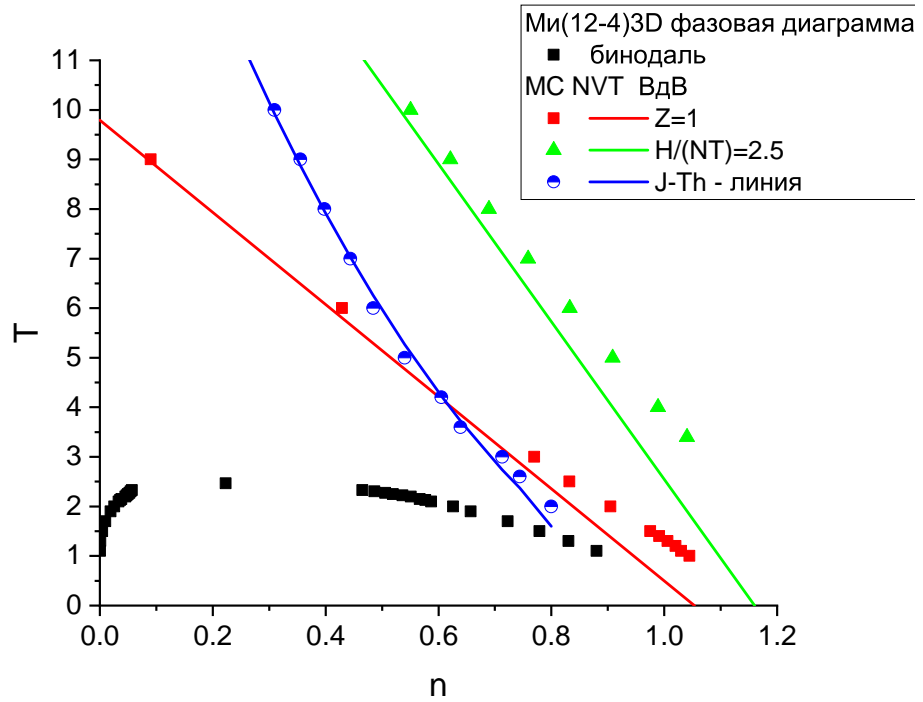


Рис. 2.3. Фазовая диаграмма системы Ми(12-4) в 3х мерном случае. Обозначения как и на предыдущем рисунке.

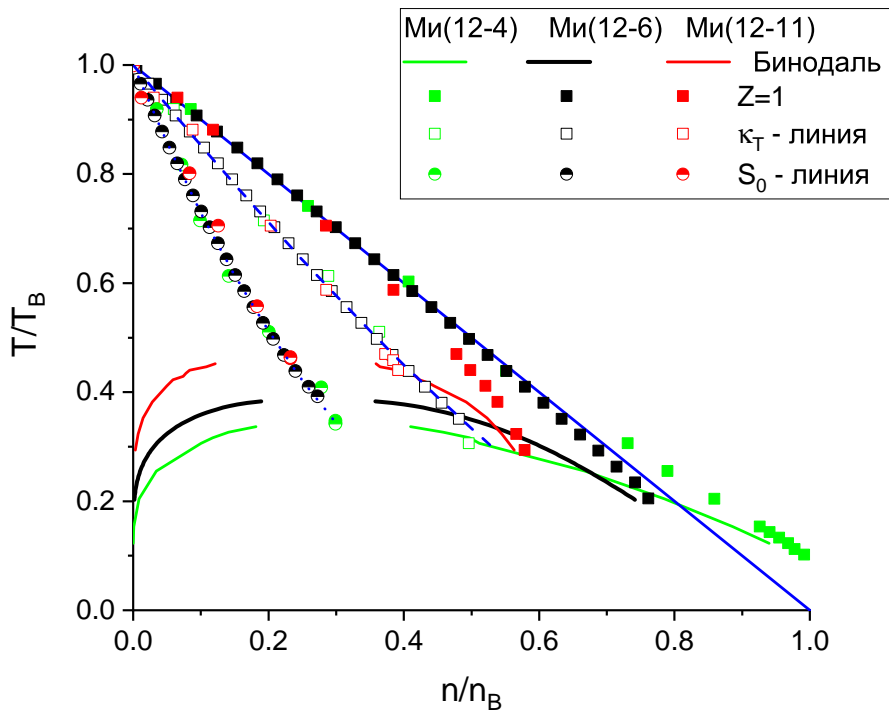


Рис. 2.4. Фазовая диаграмма Ми(12-n) систем в 3х мерном пространстве. Бинодали - из тех же источников, что и на предыдущих рисунках. Идеальные линии рассчитаны нами методом Монте-Карло. Сплошная синяя линия - линия  $Z=1$  для ВдВ; пунктирная синяя линия -  $\kappa_T$  - линия для ВдВ; точечная синяя линия -  $S_0$  - линия для ВдВ.

есть данные по тройной точке) для ряда потенциалов Ми представлены в Таблицах 2.2, 2.3, 2.4. Разброс значений координат КТ для потенциала Ми, не совпадающего с ЛД большой, чем для ЛД, поэтому в некоторых случаях приведено несколько значений таких параметров.

Таблица 2.2. Значения критических и Бойлевских параметров и соотношения между ними для Ми(n-6) в 3D пространстве.  $S_1$  - (1.29). В последнем столбце указан источник координат КТ.

| $n$ | $T_c$ | $n_c$ | $P_c$ | $Z_c$ | $T_B$ | $n_B$ | $n_c/n_B$ | $S_1$ |       |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| 7   | 2.125 | 0.296 | 0.199 | 0.316 | 6.42  | 1.042 | 0.284     | 0.616 | [114] |
|     | 2.16  | 0.27  | 0.21  | 0.36  |       |       | 0.260     | 0.60  | [115] |
| 8   | 1.814 | 0.298 | 0.170 | 0.314 | 5.28  | 1.06  | 0.281     | 0.626 | [114] |
|     | 1.9   | 0.27  | 0.174 | 0.314 |       |       | 0.255     | 0.615 | [115] |
| 9   | 1.616 | 0.302 | 0.151 | 0.309 | 4.56  | 1.07  | 0.282     | 0.636 | [114] |
|     | 1.63  | 0.277 | 0.151 | 0.303 |       |       | 0.259     | 0.616 | [115] |
| 10  | 1.494 | 0.300 | 0.140 | 0.312 | 4.06  | 1.10  | 0.273     | 0.642 | [114] |
|     | 1.500 | 0.273 | 0.143 | 0.350 |       |       | 0.248     | 0.618 | [115] |
|     | 1.450 | 0.314 | 0.136 | 0.299 |       |       | 0.285     | 0.643 | [116] |
| 11  | 1.368 | 0.315 | 0.129 | 0.299 | 3.695 | 1.12  | 0.281     | 0.65  | [117] |
| 14  | 1.196 | 0.320 | 0.114 | 0.298 | 3.02  | 1.19  | 0.269     | 0.66  | [117] |
| 15  | 1.171 | 0.314 | 0.116 | 0.315 | 2.88  | 1.21  | 0.260     | 0.666 | [114] |
|     | 1.330 | 0.291 | 0.129 | 0.350 |       |       | 0.240     | 0.702 | [115] |
| 16  | 1.125 | 0.326 | 0.109 | 0.297 | 2.75  | 1.23  | 0.265     | 0.674 | [117] |
| 18  | 1.072 | 0.320 | 0.106 | 0.309 | 2.56  | 1.27  | 0.252     | 0.672 | [114] |
|     | 1.180 | 0.307 | 0.125 | 0.360 |       |       | 0.242     | 0.703 | [115] |
|     | 1.050 | 0.330 | 0.102 | 0.294 |       |       | 0.260     | 0.670 | [118] |
|     | 1.071 | 0.330 | 0.106 | 0.300 |       |       | 0.260     | 0.690 | [117] |
| 20  | 1.023 | 0.325 | 0.102 | 0.307 | 2.41  | 1.30  | 0.250     | 0.675 | [114] |
|     | 1.05  | 0.31  | 0.102 | 0.34  |       |       | 0.239     | 0.674 | [115] |
|     | 1.028 | 0.333 | 0.101 | 0.295 |       |       | 0.256     | 0.682 | [117] |
| 32  | 0.887 | 0.333 | 0.093 | 0.315 | 1.95  | 1.42  | 0.235     | 0.689 | [114] |
|     | 0.92  | 0.318 | 0.093 | 0.33  |       |       | 0.224     | 0.696 | [115] |
|     | 0.865 | 0.340 | 0.090 | 0.306 |       |       | 0.240     | 0.696 | [118] |

Для потенциала Ми(n-6) есть так же достаточно точные данные по координатам тройной точки, они представлены в двух исследованиях [119; 120], и [121] и данные в них достаточно близки друг. Поэтому мы взяли более свежую работу [121] и проверили соотношение  $S_Q$  (1.30) для тройной точки. Оно представлено в

Таблица 2.3. Значения характеристических параметров и соотношения между ними для Ми( $n-4$ ) в 3D пространстве.  $S_1$  - (1.29). КТ координаты - [112].

| $n$ | $T_c$ | $n_c$ | $P_c$ | $Z_c$ | $T_B$ | $n_B$ | $n_c/n_B$ | $S_1$ | $T_H$ | $n_H$ |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|
| 5   | 6.450 | 0.309 | 0.148 | 0.074 | 57.46 | 1.777 | 0.174     | 0.286 | 1.027 | 2.277 |
| 6   | 4.918 | 0.263 | 0.141 | 0.109 | 31.50 | 1.382 | 0.190     | 0.346 | 5.704 | 1.703 |
| 7   | 4.019 | 0.268 | 0.161 | 0.150 | 21.77 | 1.223 | 0.219     | 0.404 | 3.984 | 1.463 |
| 8   | 3.461 | 0.236 | 0.168 | 0.205 | 16.89 | 1.144 | 0.207     | 0.412 | 3.116 | 1.337 |
| 9   | 3.098 | 0.236 | 0.155 | 0.211 | 14.00 | 1.101 | 0.215     | 0.436 | 2.600 | 1.263 |
| 10  | 2.829 | 0.235 | 0.146 | 0.219 | 10.74 | 1.061 | 0.221     | 0.484 | 2.261 | 1.215 |
| 11  | 2.617 | 0.225 | 0.138 | 0.234 | 12.11 | 1.075 | 0.209     | 0.425 | 2.022 | 1.183 |
| 12  | 2.466 | 0.223 | 0.133 | 0.242 | 9.792 | 1.054 | 0.212     | 0.464 | 1.845 | 1.16  |
| 16  | 2.091 | 0.237 | 0.108 | 0.219 | 7.553 | 1.046 | 0.226     | 0.503 | 1.44  | 1.113 |
| 18  | 1.977 | 0.231 | 0.107 | 0.235 | 6.927 | 1.047 | 0.221     | 0.506 | 1.326 | 1.102 |
| 20  | 1.870 | 0.228 | 0.102 | 0.239 | 6.462 | 1.051 | 0.217     | 0.506 | 1.241 | 1.094 |

Таблице 2.5 для  $n=7 - 12$ . Там же представлены параметры  $H$  - линии для всех  $n$  из Таблицы 2.2.

Из вышеприведённых таблиц для потенциала Ми можно посмотреть насколько выполняются соотношения между критическими и Бойлевскими параметрами (1.29), (1.30) и (1.32). Предварительно заметим что, для потенциала Ми( $n-6$ ) степень ветви притяжения, т. е.  $b$ , находится как раз в том диапазоне, где  $Z$  - линия является прямой. Тем не менее при достаточно слабом отталкивании значение

Таблица 2.4. Значения характеристических параметров и соотношения между ними для Ми( $m-n$ ),  $m=n+1$  в 3D пространстве.  $S_1$  - (1.29). КТ координаты - [113].

| $n$ | $T_c$ | $n_c$ | $P_c$ | $Z_c$ | $T_B$ | $n_B$ | $n_c/n_B$ | $S_1$ | $T_H$ | $n_H$ |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|
| 4.5 | 4.81  | 0.311 | 0.315 | 0.211 | 23.56 | 1.283 | 0.243     | 0.447 | 42.75 | 1.576 |
| 5   | 3.252 | 0.291 | 0.230 | 0.243 | 13.23 | 1.117 | 0.261     | 0.507 | 24.22 | 1.326 |
| 6   | 2.053 | 0.311 | 0.179 | 0.280 | 6.421 | 1.045 | 0.298     | 0.618 | 11.91 | 1.191 |
| 7   | 1.457 | 0.312 | 0.132 | 0.288 | 4.103 | 1.086 | 0.287     | 0.643 | 7.656 | 1.21  |
| 8   | 1.159 | 0.319 | 0.112 | 0.302 | 3.000 | 1.170 | 0.272     | 0.659 | 5.614 | 1.285 |
| 9   | 0.96  | 0.336 | 0.087 | 0.269 | 2.375 | 1.276 | 0.263     | 0.667 | 4.442 | 1.394 |
| 10  | 0.854 | 0.345 | 0.084 | 0.284 | 1.976 | 1.395 | 0.247     | 0.679 | 3.691 | 1.518 |
| 11  | 0.774 | 0.337 | 0.068 | 0.260 | 1.702 | 1.522 | 0.221     | 0.676 | 3.171 | 1.652 |

Таблица 2.5. Параметры тройной точки, и параметры  $H$  - линии для системы Ми( $n$ -6) в 3D пространстве.  $n_l, n_s, n_g$  - плотности жидкости, кристалла и газа в тройной точке соответственно.  $Q$  - теплота парообразования в тройной точке (на число частиц),  $S_Q$  - значение параметра (1.30) в тройной точке.

| $n$ | $T_{tr}$ | $10^3 P_c$ | $n_l$ | $n_s$ | $10^3 n_g$ | $Q$   | $S_Q$ | $T_H$ | $n_H$ |
|-----|----------|------------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|
| 7   | 0.784    | 0.087      | 0.925 | 1.000 | 0.112      | 9.835 | 0.547 | 11.91 | 1.191 |
| 8   | 0.742    | 0.191      | 0.892 | 0.975 | 0.259      | 8.381 | 0.560 | 9.829 | 1.187 |
| 9   | 0.707    | 0.590      | 0.861 | 0.959 | 0.840      | 7.020 | 0.581 | 7.603 | 1.208 |
| 10  | 0.720    | 0.355      | 0.873 | 0.964 | 0.500      | 7.501 | 0.570 | 8.512 | 1.195 |
| 11  | 0.699    | 0.890      | 0.852 | 0.959 | 1.290      | 6.570 | 0.578 | 6.937 | 1.224 |
| 16  |          |            |       |       |            |       |       | 5.209 | 1.303 |
| 18  |          |            |       |       |            |       |       | 4.848 | 1.330 |
| 20  |          |            |       |       |            |       |       | 4.572 | 1.353 |
| 32  |          |            |       |       |            |       |       | 3.710 | 1.446 |

$S_1$  явно меньше 0.67, но увеличивается с ростом показателя отталкивания. То же относится и к параметру  $S_Q$ . В итоге при  $n \geq 11$  оба соотношения выполняются с приемлемой точностью. А вот соотношение Тиммерманса (1.32) явно не выполняется во всём диапазоне изменения степени отталкивания "n". Точнее оно отклоняется от значений реального фактора сжимаемости более чем на 10%. В этом отношении точность соотношения Тиммерманса мало зависит от радиуса взаимодействия. Кроме этого, заметим, что многие вещества из [63; 64] можно описать именно потенциалом, типа Ми( $m$ - $n$ ), с достаточно высоким показателем степени отталкивания ( $m \geq 11$ ) и показателем притяжения  $n \sim 6$ , см. например [122]. Поэтому для них значения  $S_1$  и  $S_Q$  связаны оказываются связанными именно с типом взаимодействия. Для дальнедействующего притяжения ( $n=4$ ) оба соотношения явно не выполняются, но  $Z$  и  $H$  - линии для этого случая тоже не прямые. Наконец, для случая слабого отталкивания, т.е. Ми( $m$ - $n$ ),  $m=n+1$ , оба соотношения -  $S_1$  и Тиммерманса - ведут себя аналогично случаю Ми( $m$ -6). Т.е.  $S_1$  заметно отличается от 0.67 при  $n=7$ , но растёт при росте  $m$ . Соотношение же Тиммерманса отклоняется от реальных значений  $Z_c$  более чем на 10%.

Завершим часть, посвящённую потенциалу Ми рассмотрением  $F$  и  $\mu$  - линий.

Для потенциала  $Mu(m-6)$  недавно появилось уравнение [123]. Оно аналогично референтному уравнению для ЛД [82] и обобщает его. Хотя оно построено для достаточно узкого диапазона значений  $11 \leq m \leq 13$ , внутри него показатель  $m$  может меняться непрерывно. Поэтому мы построили  $F$  и  $\mu$  - линии для этого диапазона на Рис. 2.5 и нашли, что обе линии очень хорошо описываются (с отклонением менее 3 %) соответствующими уравнениями для ВдВ.

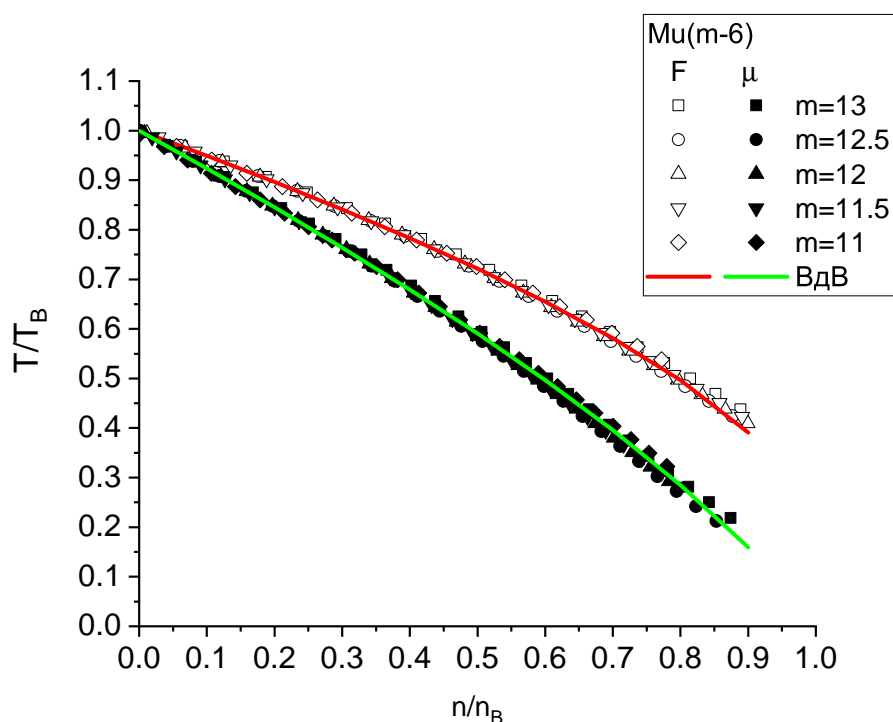


Рис. 2.5.  $F$  и  $\mu$  - линии для потенциала  $Mu(m-6)$  по УРС [123].

Таким образом, для потенциала типа Ми наблюдаются все закономерности отмеченные и для реальных веществ и плюс к этому добавляется зависимость от диапазона дальности притягивательной ветви потенциала.

Для других модельных систем ситуация оказывается аналогичной. Для них мы ограничимся, в основном, рассмотрением  $Z$  и  $H$  линий. Но для одной системы рассмотрим и другие. В частности, наряду с ЛД одним из самых исследуемых модельных систем является потенциал прямоугольной ямы (Square Well в англоязычной литературе). Далее для краткости мы будем называть и этот потенциал и саму систему, им описываемую, как SW. Эта система изучалась в работах [124—136]. Сам этот потенциал принадлежит к классу разрывных потенциалов, с наи-



более жёстким отталкиванием как у непроницаемых твёрдых сфер (дисков в 2D случае). SW имеет вид

$$u(x = r/r_0)/\varepsilon = \begin{cases} +\infty, & x < 1 \\ -1, & 1 \leq x \leq \lambda, (\lambda > 1) \\ 0, & \lambda < x. \end{cases} \quad (2.9)$$

Здесь параметр  $\lambda$  определяет радиус притяжения и то, насколько потенциал является дальнедействующим. В силу простого вида SW его  $B_2$  элементарно вычисляется аналитически в любом пространстве целой размерности  $D$ . Применение (1.16) даёт:

$$\begin{aligned} f(T) &= e^{1/T} - 1, \quad C_1 = 0.5, \quad C_2 = \pi/2, \quad C_3 = 2\pi/3, \dots \\ B_2(T)/C_D &= 1 - f(T)(\lambda^D - 1) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Соответственно  $T_B$  тоже выражается аналитически:

$$B_2(T = T_B) = 0 \Rightarrow T_B = \left[ \ln \left( \frac{\lambda^D}{\lambda^D - 1} \right) \right]^{-1} \quad (2.11)$$

Заметим, что и  $B_3$  для 3D случая (но не для 2D) тоже выражается аналитически, но в более сложной форме, которая представлена в [132; 133]. Это позволяет найти и  $n_B$  в аналитической (но сложной) форме для 3D случая. Параметры же  $H$  линии требуют уже решения неявного уравнения.

Область устойчивости перехода жидкость-газ системы SW в 3D по отношению к переходу жидкость-кристалл находится при  $\lambda \geq 1.25$  [128]. Область, в которой  $Z$  - линия является прямой, расположена в достаточно узком диапазоне. В 3D случае это приблизительно между  $\lambda=1.6$  и  $\lambda=1.8$  [4]. Значения характеристических точек SW3D и рассматриваемых соотношений подобия представлены в Таблице 2.6, аналогично тому как это было сделано для потенциала Ми.

Из Таблицы 2.6 видно, что отклонение  $S_1$  от значения 0.67 (1.29) не превы-

Таблица 2.6. Параметры характеристических точек и соотношения подобия для системы SW3D.  $S_1$  - (1.29). Звёздочка означает, что  $P_c$  было вычислено в [4].

| $\lambda$ | $T_c$  | $n_c$  | $P_c$  | $Z_s$  | $T_B$ | $n_B$ | $S_1$ | $n_c/n_B$ |       |
|-----------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-----------|-------|
| 1.375     | 1.01   | 0.3438 | 0.10   | 0.29   | 2.059 | 1.732 | 0.69  | 0.198     | [130] |
| 1.5       | 1.23   | 0.309  | 0.091* | 0.239* | 2.846 | 1.375 | 0.66  | 0.225     | [128] |
|           | 1.218  | 0.310  | 0.095  | 0.252  |       |       | 0.65  | 0.226     | [125] |
|           | 1.218  | 0.3016 | 0.0939 | 0.256  |       |       | 0.65  | 0.219     | [127] |
|           | 1.27   | 0.3056 | 0.11   | 0.283  |       |       | 0.67  | 0.222     | [130] |
|           | 1.2172 | 0.3079 | 0.0931 | 0.248  |       |       | 0.65  | 0.224     | [135] |
| 1.75      | 1.808  | 0.2648 | 0.1276 | 0.267  | 4.842 | 1.000 | 0.64  | 0.265     | [127] |
|           | 1.79   | 0.2674 | 0.120  | 0.251  |       |       | 0.64  | 0.267     | [130] |
|           | 1.809  | 0.2653 | 0.1263 | 0.263  |       |       | 0.64  | 0.265     | [135] |
| 2.0       | 2.691  | 0.2549 | 0.2021 | 0.295  | 7.489 | 0.844 | 0.66  | 0.302     | [127] |
|           | 2.61   | 0.2674 | 0.170  | 0.244  |       |       | 0.67  | 0.317     | [130] |
|           | 2.68   | 0.251  | 0.1975 | 0.294  |       |       | 0.66  | 0.297     | [135] |
| 3.0       | 9.87   | 0.257  | 0.84   | 0.331  | 26.50 | 0.764 | 0.71  | 0.336     | [125] |

шает 5 %. Что удивительно, такое же отклонение наблюдается и для соотношения Тиммерманса при  $\lambda \geq 1.75$ . Данные по параметрам  $H$  - линии собраны в Таблице 2.7.

Таблица 2.7. Параметры  $H$  - линии системы SW3D.

| $\lambda$ | $T_H$ | $n_H$ |
|-----------|-------|-------|
| 1.375     | 3.892 | 1.864 |
| 1.5       | 5.459 | 1.474 |
| 1.75      | 9.445 | 1.076 |
| 2.0       | 14.74 | 0.905 |
| 3.0       | 52.75 | 0.783 |

Заметим, что данные по переходу кристаллизация- плавление для SW3D тоже есть, см., например, [134]. В этой же работе приводятся и данные для тройной точки. Но они находятся в противоречии с данными других авторов. Поэтому проверить соотношение  $S_Q$  (1.30) с нужной точностью пока не представляется возможным. А вот  $F$  и  $\mu$  линии для SW можно построить, причём двумя способами. Во-первых для SW есть несколько УРС [129; 134] причём именно в форме  $F(n, T)$ .

Кроме этого,  $SW$  как раз представим виде (2.4) - отсчётной системой являются твёрдые сферы (или диски в 2D случае). Эту систему далее обозначим как HS (HD в 2D случае) Поэтому  $F$  для  $SW$  может быть рассчитана по (2.5), а  $\mu$  следует из общего термодинамического соотношения  $N\mu = F + PV$ . Уравнения состояния же для таких систем как HS, так и HD представлены во многих работах, начиная со знаменитого выражения Карнахана-Старлинга [137]. Для наших расчётов мы использовали более новое уравнение, представленное в [138]. (Для HD одно из наиболее новых уравнений дано в [139]).

В целом система  $SW$  демонстрирует те же зависимости форм идеальных линий от диапазона дальнего действия потенциала, что уже наблюдались для потенциала Ми. Это особенно интересно именно для потенциалов, типа  $SW$ , которые по определению имеют конечный радиус взаимодействия, за пределами которого они обращаются в ноль. Поэтому кажется, что они бы должны демонстрировать именно "короткодействующее" поведение для любых свойств. Но это не так. Мы уже упоминали про нестабильность перехода жидкость-газ в  $SW$  как при уменьшении, так и при увеличении ширины потенциала  $\lambda$ . И 2й случай происходит как раз из-за слишком дальнего действующего притяжения. На Рис. 2.6 и 2.7 мы представили фазовую диаграмму этой системы для случая  $\lambda = 2$ , как раз иллюстрирующий именно этот случай дальнего действующего взаимодействия.

Из этих рисунков видно, что идеальные линии при сравнительно больших плотностях отклоняются от их аналогов для ВдВ в сторону больших  $T$ , как это было и для систем с потенциалами Ми. Но в отличие от последних при этом  $\lambda$  отклоняются и идеальные линии для  $F$  и  $\mu$ . В то же время  $S_0$  и  $\kappa$  линии по-прежнему описываются уравнениями (1.10) и (1.9) в пределах отклонения в 5%. Кроме этого, заметим что точки на линии кристаллизации, построенные по [134], при понижении  $T$  попадают в 2хфазную область по данным [135]. Это явное противоречие и не позволяет точно определить координаты тройной точки, о чём говорилось выше.

Теперь кратко упомянем остальные исследованные 3D системы. Для них

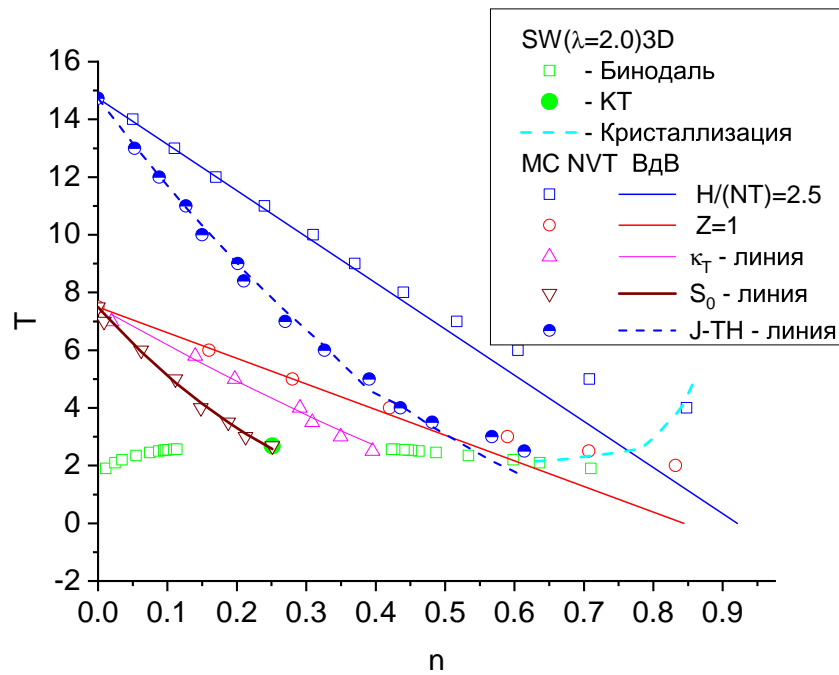


Рис. 2.6. Фазовая диаграмма системы SW( $\lambda=2$ )3D с идеальными линиями  $Z$ ,  $H$ ,  $S_0$ ,  $\kappa_T$  и J-Th. Бинодаль и КТ - [135], линия кристаллизации - [134]. Идеальные линии MC NVT - результаты нашего расчёта методом Монте Карло, ВдВ - те же линии по соответствующим уравнениям для системы Ван дер Ваальса.

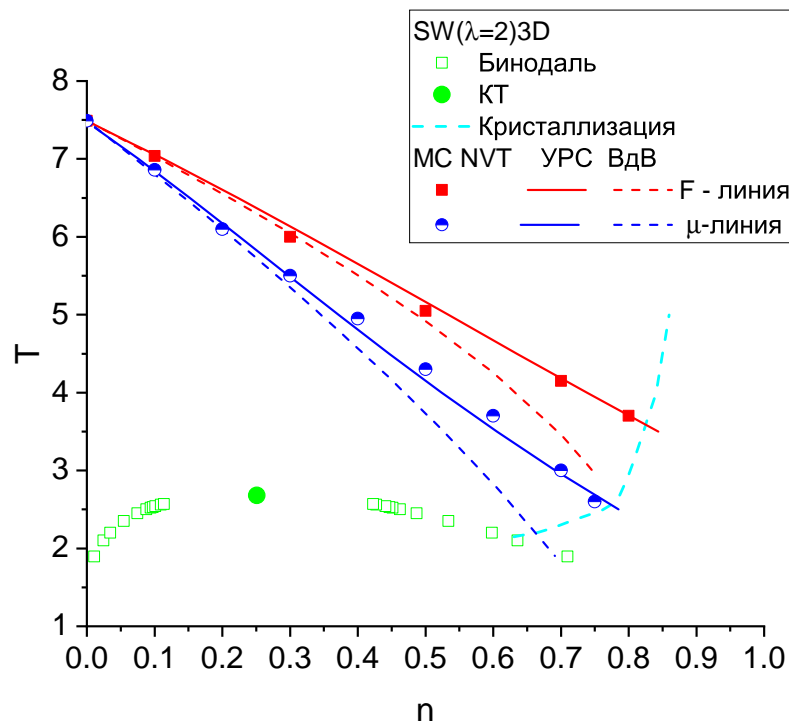


Рис. 2.7. То же, что на предыдущем рисунке но с идеальными линиями  $F$  и  $\mu$ . УРС - наш расчёт по уравнению состояния из [129].

фазовая диаграмма с исследуемыми идеальными линиями выглядит качественно так же как и для двух ранее описанных систем. Поэтому для них мы представим только данные по КТ и Бойлевским параметрам. Начнём с системы, описываемой потенциалом Сазерленда (Sutherland), который даже старше чем потенциал Ми приблизительно на 10 лет -1й появился в 1893 году [140], а 2й в 1903 [141]. Его фазовая диаграмма в 3D случае построена в [110; 111; 142; 143]. Его форма

$$u(x = r/r_0)/\varepsilon = \begin{cases} +\infty, & x < 1 \\ -x^{-m}, & 1 \leq x \quad (m > D) \end{cases} \quad (2.12)$$

Он тоже обладает отталкиванием в форме HS, а неравенство в скобках гарантирует устойчивость системы, обсуждавшуюся выше. Очевидно, что показатель степени  $m$  определяет радиус взаимодействия. И при  $m \geq 8.14$  переход жидкость-газ в такой системе становится метастабильным по отношению к кристаллизации [111; 143]. Контур  $Z=1$  остаётся прямым в диапазоне от  $m \approx 3.5$  до  $m \approx 5.5$ . Эта система интересна так же тем, что её критическая экспонента  $\beta$ , которая описывает биналь вблизи КТ [41], меняется в зависимости от значения  $m$  [110; 111]. Данные для системы Сазерленда представлены в Таблице 2.8.

Таблица 2.8. КТ, Бойлевские параметры и соотношения подобия  $S_1$  (1.29) и Тиммерманса (1.32) для системы с потенциалом Сазерленда.  $T_c$ ,  $n_c$  - [110; 111],  $P_c$  - [4].

| $m$ | $T_c$ | $n_c$ | $P_c$ | $Z_c$ | $T_B$ | $n_B$ | $S_1$ | $n_c/n_B$ |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 3.1 | 11.45 | 0.247 | 0.97  | 0.34  | 30.0  | 0.832 | 0.678 | 0.297     |
| 4   | 1.37  | 0.299 | 0.137 | 0.33  | 3.105 | 1.17  | 0.698 | 0.256     |
| 6   | 0.597 | 0.376 | 0.376 | 0.298 | 1.17  | 1.79  | 0.72  | 0.21      |

Аналогичные данные представлены для системы типа Юкавы с притяжением в Таблице 2.9. Вид этого потенциала, который далее будет обозначаться HSYA:

$$u(x = r/r_0)/\varepsilon = \begin{cases} +\infty, & x < 1 \\ -e^{-k(x-1)}/x, & 1 \leq x \end{cases} \quad (2.13)$$

Здесь радиус взаимодействия определяется параметром  $k$ . Эта система изучалась в работах [144—147]. Стабильность перехода жидкость - газ нарушается при  $k > 6$ , а линия  $Z = 1$  сохраняет свою прямолинейность в диапазоне  $1.9 \geq k \geq 1.65$ .

Таблица 2.9. КТ, Бойлевские параметры и соотношения подобия  $S_1$  (1.29) и Тиммерманса (1.32) для системы с потенциалом HSYA. Для  $k = 0.5$  и 1 параметры  $T_c$ ,  $n_c$  - по [146],  $P_c$  - [4]. Для остальных  $k$  все параметры КТ по [147].

| $k$ | $T_c$ | $n_c$ | $P_c$ | $Z_c$ | $T_B$ | $n_B$ | $S_1$ | $n_c/n_B$ |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 0.5 | 6.958 | 0.259 | 0.594 | 0.329 | 18.1  | 0.87  | 0.680 | 0.298     |
| 1   | 2.46  | 0.28  | 0.217 | 0.315 | 6.14  | 0.99  | 0.680 | 0.283     |
| 1.5 | 1.45  | 0.304 | 0.128 | 0.300 | 3.50  | 1.12  | 0.687 | 0.260     |
| 2   | 1.05  | 0.322 | 0.102 | 0.305 | 2.43  | 1.260 | 0.687 | 0.256     |
| 2.5 | 0.84  | 0.336 | 0.086 | 0.303 | 1.88  | 1.400 | 0.687 | 0.240     |
| 3   | 0.72  | 0.356 | 0.076 | 0.296 | 1.54  | 1.550 | 0.697 | 0.230     |
| 4   | 0.58  | 0.384 | 0.066 | 0.302 | 1.16  | 1.840 | 0.706 | 0.207     |
| 5   | 0.50  | 0.393 | 0.060 | 0.305 | 0.948 | 2.15  | 0.710 | 0.183     |

И наконец представим данные для ещё одной системы, а именно для одного из потенциалов Бакингема [148], который известен так же как EXP-6. Его вид

$$u(x = r/r_0)/\varepsilon = \begin{cases} +\infty, & x < x_{max}, [du(x_{max})/dx = 0] \\ \frac{\alpha}{\alpha-6} \left[ \frac{6}{\alpha} e^{\alpha(1-x)} - \frac{1}{x^6} \right], & x_{max} \leq x \end{cases} \quad (2.14)$$

Этот потенциал лучше описывает свойства инертных газов при больших сжатиях, чем ЛД из-за более крутого отгаливания в форме экспоненты, которое регулируется параметром  $\alpha$ , который всегда должен быть больше 6. Но это же слагаемое приводит к нефизической смене наклона  $u$  при очень малых  $x$ . Поэтому он принудительно заменяется на потенциал HS в точке максимума, определяемой условием в квадратных скобках в (2.14). В этом потенциале притяжение имеет постоянную функциональную форму, поэтому переход жидкость-газ всегда стабилен, а  $Z$ -линия остаётся прямой, как и для ЛД. Системы с EXP-6 моделировались во многих работах, и, в частности, бинадали и критические параметры представлены для разных  $\alpha$  в [117; 149; 150]. Данные для EXP-6 собраны в Таблице 2.10.

Таблица 2.10. КТ, Бойлевские параметры и соотношения подобия  $S_1$  (1.29) и Тиммерманса (1.32) для системы с потенциалом EXP-6. Координаты КТ по [150].

| $\alpha$ | $T_c$  | $n_c$  | $P_c$  | $Z_c$ | $T_B$ | $n_B$ | $S_1$ | $n_c/n_B$ |
|----------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 12       | 1.4039 | 0.4704 | 0.1926 | 0.29  | 3.916 | 1.640 | 0.65  | 0.287     |
| 14       | 1.2430 | 0.4553 | 0.1613 | 0.29  | 3.300 | 1.643 | 0.65  | 0.278     |
| 16       | 1.1467 | 0.4504 | 0.1450 | 0.28  | 2.935 | 1.653 | 0.66  | 0.272     |
| 18       | 1.0811 | 0.4474 | 0.1354 | 0.28  | 2.685 | 1.667 | 0.67  | 0.268     |

Таким образом исследование модельных систем в 3D случае позволило подтвердить результаты, обнаруженные для реальных веществ, и установить зависимость формы идеальных линий от радиуса дальнего действия притягивательной ветви потенциала. Посмотрим теперь как обстоит дело в 2D случае.

### 2.3. Модельные 2х мерные системы

В этом разделе мы ограничимся рассмотрением только рассмотрением  $Z$  и  $H$  линий. Для последней условием "идеальности" будет, очевидно  $H/(NT)=2$ , а не 2.5 как в 3D случае. Отметим и другие особенности 2D систем по сравнению с их 3D аналогами. Во-первых, переход кристаллизация-плавление в 2D системах может происходить через промежуточную гексатическую фазу [151] в силу общей неустойчивости 2D кристалла [81]. Поэтому тройная точка газ - жидкость-кристалл может просто отсутствовать. Тогда соотношение  $S_Q$  (1.30) тоже теряет смысл и для 2D систем оно не рассматривалось. Численное моделирование для 2D систем требует значительно меньше численных затрат, чем для 3D. Но, несмотря на это, данных для 3D заметно больше, чем для 2D (при одних и тех же потенциалах взаимодействия). И более того, данные для 2D систем могут иметь заметно больший разброс. Как пример, придём данные для КТ системы ЛД в 2D случае. Предварительно отметим, что для 3D систем разброс сравнительно мал [104; 105]:  $T_c=1.3-1.32$ ,  $\rho_c=0.3-0.32$ ,  $P_c=0.1-0.13$ . Для ЛД в 2D случае данные по бинодали и

КТ представлены в работах [72; 152—157]. Отметим, что для ЛД в 2D случае тоже построены аналитические уравнения состояния, но, конечно, не 50 штук как в 3D случае. Для жидкой фазы - это [158; 159]. Причём лишь первое из них - в форме функции  $F(n, T)$ . Для кристаллической фазы - [160]. Согласно всем этим данным  $T_c=0.44-0.515$ ,  $\rho_c=0.33-0.39$ ,  $P_c=0.0239-0.0429$ . В результате  $Z_c$  варьируется в диапазоне 0.13-0.2. Такой разброс затрудняет оценку того, насколько корректны соотношения  $S_1$  (1.29) и Тиммерманса (1.32). Тем не менее, в нашей работе [19] мы провели соответствующий анализ и нашли, что  $S_1$  варьируется между 0.58 и 0.65. Отношение же  $n_c/n_B$  отличается на несколько десятков процентов от реального  $Z_c$ , независимо от разброса, что свидетельствует о невыполнении соотношения Тиммерманса в 2D случае. Однако, Бойлевские параметры, как и параметры  $H$  - линии вычисляются точно через вириальные коэффициенты. Для ЛД 2D  $T_B = 1.560$ ,  $n_B = 1.187$ ,  $T_H = 2.913$ ,  $n_B = 1.387$ . Несмотря на большой разброс для соотношений  $S_1$  (1.29) и Тиммерманса (1.32), линии  $Z$  и  $H$  оказываются прямыми и в для 2D ЛД. Соответствующие фазовые диаграммы приведены в [58; 161] поэтому мы не будем представлять их здесь. Но мы можем проверить влияние дальнего действия потенциала на форму этих линий.

Для этого был использован уже рассмотренный SW потенциал, который имеет тот же вид (2.9), что и в 3D случае. Его бинодали и КТ были построены в [162—166]. В Таблице 2.11 представлены данные по характеристическим точкам SW2D и соотношения между ними.

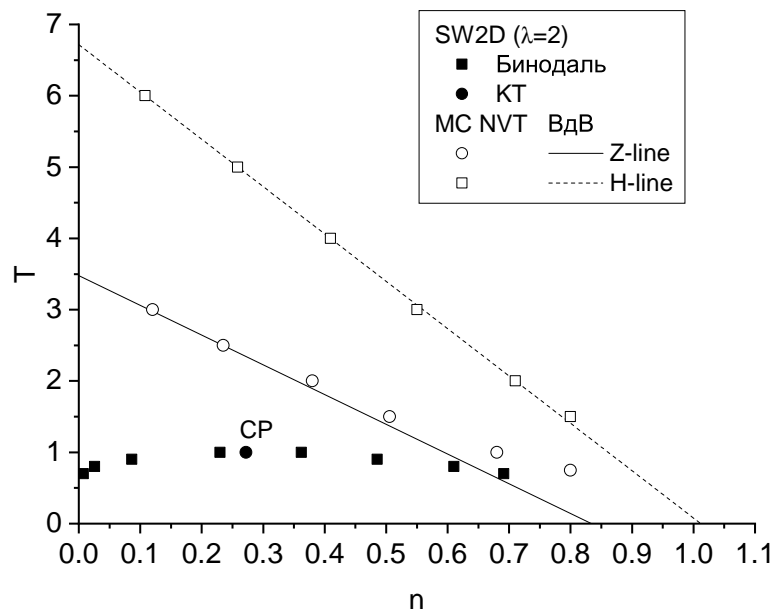
Как и в 3D случае, для 2D систем переход жидкость-газ может быть неустойчива для слишком короткодействующих потенциалов. Для SW2D это происходит при  $\lambda < 1.3-1.4$  [164; 165]. При этом  $Z$  - линия остаётся прямой в диапазоне приблизительно от  $\lambda=1.75$  до  $\lambda=1.85$ . Для  $H$  - линии этот диапазон несколько смещён - между 1.9 и 2.2. При этом  $Z$  - линия остаётся касательной к жидкой ветви бинодали при  $T \rightarrow 0$  независимо от  $\lambda$ . Это показано на Рис. 2.8, где представлен случай  $\lambda=2$  когда для  $Z$  - линии эта ширина SW соответствует дальнедействующему случаю, а  $H$  линия остаётся ещё прямой.



Таблица 2.11. Параметры критической точки,  $Z$  и  $H$  линий и соотношения между ними для SW2D.

| $\lambda$ | $T_c$ | $n_c$ | $T_H$ | $n_H$ | $T_c$  | $n_c$  | $P_c$  | $Z_c$ | $n_c/n_B$ | $S_1$ |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-----------|-------|-------|
| 1.4       | 1.401 | 1.599 | 2.585 | 2.068 | 0.505  | 0.390  | 0.0190 | 0.10  | 0.244     | 0.604 | [164] |
| 1.5       | 1.701 | 1.357 | 3.181 | 1.725 | 0.555  | 0.344  | 0.0173 | 0.09  | 0.254     | 0.580 | [164] |
|           |       |       |       |       | 0.554  | 0.3503 |        |       | 0.258     | 0.584 | [163] |
|           |       |       |       |       | 0.580  | 0.37   |        |       | 0.273     | 0.614 | [162] |
| 1.75      | 2.530 | 1.004 | 4.827 | 1.243 | 0.6886 | 0.3069 |        | 0.306 | 0.578     | [163] |       |
| 2.0       | 3.476 | 0.834 | 6.712 | 1.012 | 1.000  | 0.272  | 0.0690 | 0.25  | 0.326     | 0.614 | [163] |
|           |       |       |       |       | 0.894  | 0.278  |        |       | 0.357     | 0.614 | [162] |
| 2.5       | 5.735 | 0.762 | 11.23 | 0.878 | 1.717  | 0.338  | 0.0950 | 0.16  | 0.444     | 0.743 | [163] |
|           |       |       |       |       | 1.733  | 0.340  |        |       | 0.446     | 0.748 | [162] |
| 3.0       | 8.490 | 0.763 | 16.74 | 0.847 | 2.508  | 0.297  | 0.1534 | 0.21  | 0.389     | 0.685 | [163] |
|           |       |       |       |       | 2.518  | 0.305  |        |       | 0.400     | 0.696 | [162] |
| 3.5       | 11.74 | 0.772 | 23.24 | 0.836 | 3.370  | 0.319  |        |       | 0.413     | 0.700 | [163] |
|           |       |       |       |       | 3.577  | 0.304  | 0.393  | 0.697 | [162]     |       |       |
| 4.0       | 15.49 | 0.781 | 30.74 | 0.832 | 4.650  | 0.297  | 0.3200 | 0.23  | 0.380     | 0.680 | [163] |
| 4.5       | 19.74 | 0.788 | 39.24 | 0.830 | 5.550  | 0.314  | 0.0742 | 0.04  | 0.398     | 0.679 | [163] |
| 5.0       | 24.50 | 0.795 | 48.75 | 0.829 | 7.130  | 0.294  | 0.3900 | 0.19  | 0.370     | 0.661 | [163] |

Из Таблицы 2.11 для SW2D видно, что  $n_c/n_B$  заметно больше  $Z_c$  во всех случаях, а  $S_1$  растёт с ростом  $\lambda$ , но в диапазоне, где  $Z$  - линия является прямой  $S_1 \approx 0.6$ , что соответствует ЛД 2D (с учётом разброса данных по КТ, конечно). Поэтому, возможно, в 2D случае характерным значением  $S_1$  является не 0.67, а скорее 0.6. Чтоб проверить это были рассмотрены ещё и другие 2D системы, для

Рис. 2.8. Фазовая диаграмма SW2D( $\lambda=2$ ) с идеальными линиями для  $Z$  и  $H$ . Бинодаль и КТ - [164].

которых есть данные по КТ и бинодалям.

Это системы с потенциалом треугольной ямы, обозначаемый далее TW2D, и потенциал с отталкиванием в форме мягких сфер и притяжением в форме Юкавы, обозначаемый далее SSYA2D. TW2D имеет вид:

$$u(x = r/r_0)/\varepsilon = \begin{cases} +\infty, & x < 1 \\ \frac{x-\lambda}{\lambda-1}, & 1 \leq x \leq \lambda, (\lambda > 1) \\ 0, & \lambda < x. \end{cases} \quad (2.15)$$

Данные по фазовому равновесию этого потенциала представлены в [167—169]. Наиболее подробно этот потенциал исследован в 1й из этих работ, где рассмотрены  $\lambda = 2.25 - 4$ . Все эти значения  $\lambda$  оказались соответствующими дальнедействующему случаю для  $Z$  - линии, а вот  $H$  - линия демонстрировала все возможные формы. В общем случае мы установили [19], что  $Z$  - линия является прямой приблизительно при  $1.8 < \lambda < 2.1$ , а  $H$  - линия - при  $2.3 < \lambda < 2.75$ . В приведённых выше работах нет данных по  $P_c$  (и вообще по давлению на линии насыщения). Поэтому проверить соотношение Тиммерманса (1.32) для TW2D не представляется возможным. Кроме этого, данные по КТ ограничены значениями  $2.25 < \lambda$ . Чтобы продвинуться в область  $\lambda < 2.25$ , т. е. там, где  $Z$  - линия является прямой, в [19] для КТ была построена аппроксимация, описывающая  $T_c$  и  $n_c$  в имеющемся диапазоне с ошибкой менее 1 %:

$$\begin{aligned} T_c(\lambda) &= -0.272 + 0.205\lambda + 0.093\lambda^2 \\ n_c(\lambda) &= 0.381 - 0.019\lambda \end{aligned} \quad (2.16)$$

Эта аппроксимация была экстраполирована в область  $\lambda < 2.25$ , что позволило проверить соотношение  $S_1$  для случаев прямой  $Z$  - линии. Параметры характеристических точек для TW2D собраны в Таблице 2.12.

Из Таблицы 2.12 видно, что в области, где  $Z$  - линия является прямой, значение  $S_1 \approx 0.6$ , как и в предыдущих случаях. На Рис. 2.9 представлен пример

Таблица 2.12. Параметры критической точки,  $Z$  и  $H$  линий и соотношения между ними для TW2D. Источник КТ: [167] при  $\lambda \geq 2.25$  и уравнения 2.16) при  $\lambda < 2.25$ .

| $\lambda$ | $T_B$ | $n_B$ | $T_H$ | $n_H$ | $T_c$ | $n_c$ | $S_1$ | $n_c/n_B$ |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 1.8       | 1.310 | 1.311 | 2.471 | 1.623 | 0.399 | 0.346 | 0.568 | 0.264     |
| 2.0       | 1.631 | 1.124 | 3.113 | 1.363 | 0.511 | 0.343 | 0.618 | 0.305     |
| 2.1       | 1.801 | 1.061 | 3.453 | 1.272 | 0.570 | 0.341 | 0.638 | 0.322     |
| 2.25      | 2.068 | 0.988 | 3.988 | 1.174 | 0.660 | 0.339 | 0.662 | 0.343     |
| 2.5       | 2.546 | 0.924 | 4.945 | 1.085 | 0.821 | 0.334 | 0.684 | 0.362     |
| 3.0       | 3.627 | 0.869 | 7.108 | 0.968 | 1.192 | 0.321 | 0.698 | 0.369     |
| 3.5       | 4.874 | 0.849 | 9.604 | 0.921 | 1.576 | 0.312 | 0.691 | 0.365     |
| 4.0       | 6.289 | 0.839 | 12.43 | 0.894 | 2.043 | 0.307 | 0.691 | 0.366     |

фазовой диаграммы для TW2D при  $\lambda = 2.25$ , что соответствует дальнодействующему взаимодействию для  $Z$  - линии и короткодействующему для  $H$  - линии.

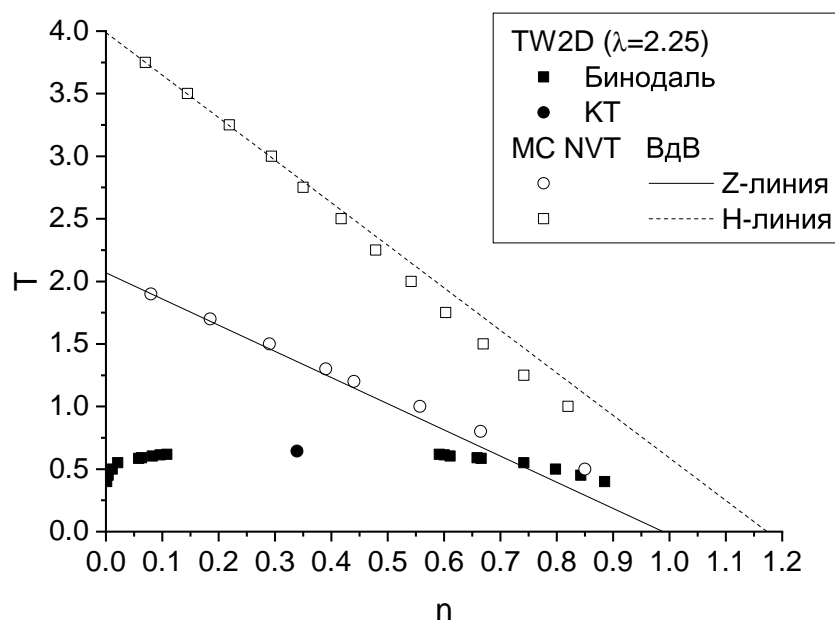


Рис. 2.9. Фазовая диаграмма TW2D( $\lambda=2.25$ ) с идеальными линиями для  $Z$  и  $H$ . Бинодаль и КТ - [167].

Потенциал SSYA2D имеет вид:

$$u(x = r/r_0)/\varepsilon = (x^{-a} - \exp(-k(x-1)))/x) f \quad (2.17)$$

Таблица 2.13. Параметры критической точки,  $Z$  и  $H$  линий и соотношения между ними для SSYA2D. Источник КТ: [170].

| $k$ | $T_c$ | $n_c$ | $P_c$  | $Z_c$ | $T_B$ | $n_B$ | $T_H$ | $n_H$ | $n_c/n_B$ | $S_1$ |
|-----|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|
| 1   | 0.838 | 0.344 | 0.0650 | 0.229 | 2.352 | 1.086 | 4.591 | 1.134 | 0.33      | 0.67  |
| 1.8 | 0.550 | 0.377 | 0.0516 | 0.249 | 1.406 | 1.261 | 2.698 | 1.383 | 0.30      | 0.69  |
| 3   | 0.386 | 0.427 | 0.0298 | 0.181 | 0.934 | 1.540 | 1.750 | 1.778 | 0.28      | 0.69  |
| 4   | 0.340 | 0.446 | 0.0247 | 0.163 | 0.754 | 1.778 | 1.390 | 2.119 | 0.25      | 0.70  |
| 6   | 0.291 | 0.493 | 0.0282 | 0.196 | 0.571 | 2.240 | 1.024 | 2.792 | 0.22      | 0.73  |

Он используется для описания коллоидных систем как в 2D, так и 3D пространстве. Для 2D его фазовая диаграмма была исследована в зависимости от значений параметра  $k$  в [170]. Остальные параметры были фиксированы:  $a=225$ ,  $f=1.075$ . Для этого потенциала область в которой  $Z$  - линия является прямой, ограничена приблизительно  $k = 0.75 - 1.2$ . Для  $H$  -линии этот диапазон уже и смещён - приблизительно  $k = 0.6 - 0.9$ . Параметры характеристических точек для SSYA2D собраны в Таблице 2.13. Данные из Таблицы 2.13 снова показывают, что

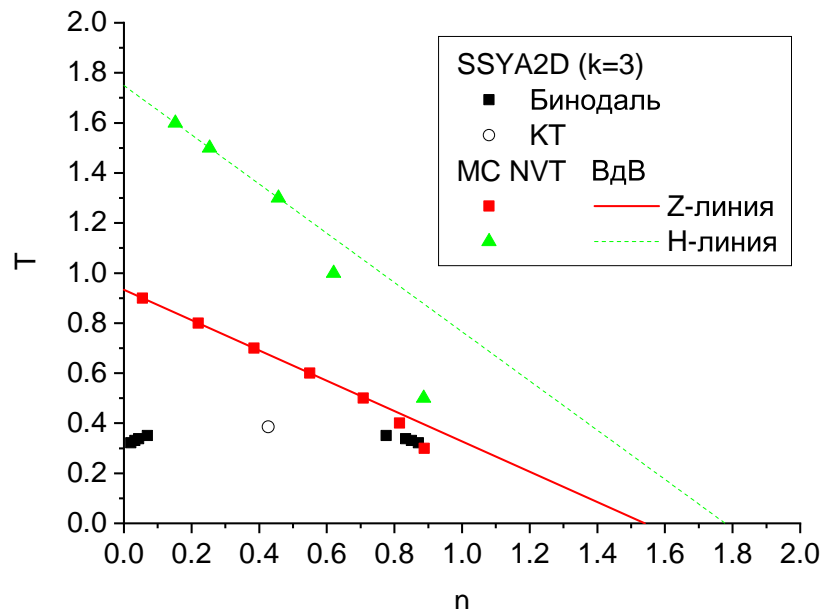


Рис. 2.10. Фазовая диаграмма SSYA2D(k=3) с идеальными линиями для  $Z$  и  $H$ . Бинодаль и КТ - [170].

соотношение Тиммерманса не выполняется и для этого потенциала, а вот соот-

ношение  $S_1$  имеет значение близкое к 3D случаю, т. е. 0.67. Это значение мало меняется с ростом параметра  $k$ , в отличие от двух предыдущих случаев, когда с ростом ширины потенциальной ямы росло и значение  $S_1$ . Таким образом, необходимы дополнительные исследования, чтобы установить является ли значение  $S_1$  постоянными и равно оно или нет своему аналогу в 3D случае. В конце этого раздела приведём фазовую диаграмму SSYA2D для  $k=3$ , что соответствует короткодействующему потенциалу как для  $Z$ , так и для  $H$ -линии.

## 2.4. Интерполяционные уравнения для бинодали жидкость-газ

Итак, для однокомпонентных систем, подчиняющихся классической статистике, есть универсальная асимптотика для жидкой ветви бинодали, определяемая линией  $Z=1$ . В случае, когда последняя является прямой, то её положение задаётся лишь  $2m$  и  $3m$  вириальными коэффициентами, а значит это же касается и низкотемпературной части бинодали. Это наводит на мысль о построении некоторой универсальной зависимости для плотности на бинодали, т.е.  $\rho_{bin}(T)$  (или  $n_{bin}(T)$  для модельных систем). Такая идея не нова. Ещё в 1945 году Гаггенхейм в своей знаменитой работе по принципу соответственных состояния [171] предложил два трёхчленных уравнения, описывающих как жидкую, так и газовую ветви бинодали. Эти уравнения учитывают закон прямолинейного диаметра [43] и степенную зависимость в окрестности критической точки. Последняя тогда была известна только из ВдВ и эксперимента, но позже была подтверждена методами ренорм группы и теорией скейлинга [41]. Эти зависимости потом использовались во множестве работ, см., например, [52; 172; 173]. В общей форме их можно записать как:

$$\rho_L = \rho_c + A_L\tau + B_L\tau^\beta, \quad \rho_G = \rho_c + A_G\tau + B_G\tau^\beta, \quad \tau = 1 - T/T_c \quad (2.18)$$

В (2.18) индекс "с", как и ранее, относится к величинам в критической точке, "L, G" обозначают плотность жидкости (L) и газа (G) на кривой сосуществования.

Критический индекс  $\beta$  изначально был получен для уравнения ВдВ, где он равен точно  $1/2$ . Но как следует из теории скейлинга, он является универсальной величиной, принимающей лишь несколько значений, как и другие критические индексы [41]. Для большинства реальных 3D веществ  $\beta \approx 0.326$  (Гаггенхейм использовал  $1/3$ ). В 2D для всех систем обычно полагают  $\beta=1/8$  в силу их подобия знаменитой модели Изинга для решёточного газа, которая допускает аналитическое решение для свободной энергии [174]. Отметим, что для модельных систем как в 2D, так и в 3D возможны и другие значения  $\beta$ , которые, как и форма линии  $Z=1$ , меняются в зависимости от радиуса действия потенциала. В 3D случае примером является уже упоминавшийся ранее потенциал Сазерленда (2.12). А в 2D случае примером такой системы является тот же потенциал Ми [175].

Коэффициенты в (2.18) могут быть произвольными, но обычно полагают  $A_L, B_L > 0$ ,  $A_G = A_L$  и  $B_G = -B_L$ . В этом случае если сложить  $\rho_L + \rho_G$ , то получится закон прямолинейного диаметра, а разность этих величин даст скейлинговую зависимость, полученную как в теории, так и в эксперименте [41]. Таким образом, (2.18) уже удовлетворяет 2м общим соотношениям. Если же "угадать" с коэффициентами  $A, B$ , то можно ожидать хорошего согласия с измеренными данными. Например, в [176] жидкая ветвь бинодали подгонялась для 107 веществ с известными (из эксперимента) бинодалями, с помощью разных уравнений, включая первое из (2.18), и было получено очень хорошее согласие. Все эти вещества, как мы установили позже [17], обладают прямой  $Z$ -линией, а это позволяет исключить произвол в определении  $A_L, B_L$  для жидкой ветви бинодали, используя асимптотическое свойство  $Z$ -линии. Такая работа была нами проделана в [3; 4] При  $T \rightarrow 0$  следует, что  $\rho_L \rightarrow \rho_B(1 - T/T_B)$ . Разлагая  $\rho(\tau)$  из (2.18) при  $\tau \rightarrow 1$ , находим:

$$A_L = \frac{(T_c/T_B)\rho_B - \beta\rho_B + \beta\rho_c}{1 - \beta}, \quad B_L = \frac{(1 - T_c/T_B)\rho_B - \rho_c}{1 - \beta} \quad (2.19)$$

Уравнение (2.18) для  $\rho_L$  с коэффициентами (2.19) не содержит подгоночных параметров. Оно проверялось для различных веществ и моделей [3; 4] и смогло

описать большинство из них от тройной точки до критической с погрешностью не более 5 %. Как пример мы представляем на Рис. 2.11 фазовую диаграмму для потенциала Сазерленда (2.12) в 3D при показателе степени  $m = 4$ . Для  $m < 4.5$  было установлено, что  $\beta=0.5$  [177]. Это значение и было использовано нами. Помимо нашего расчёта для бинодали на Рис. 2.11 представлены и данные расчётов фазовых границ по [110; 111].

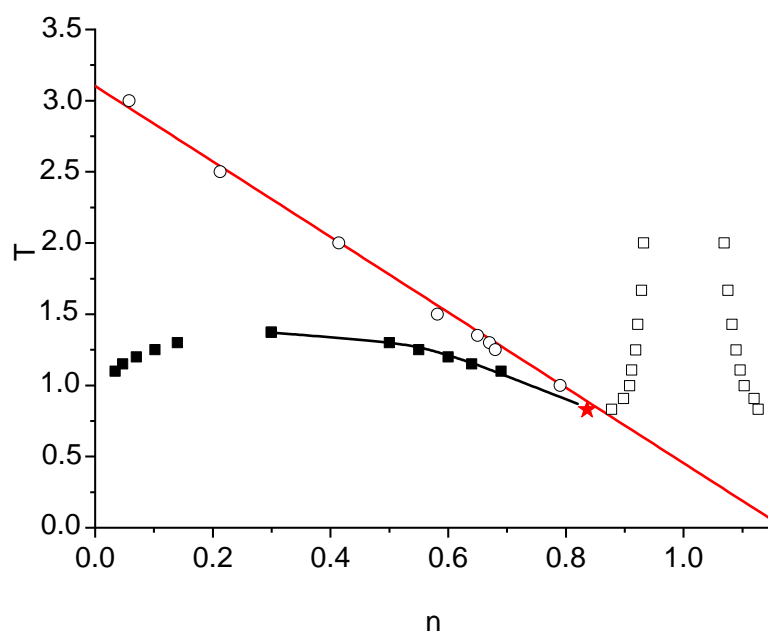


Рис. 2.11. Фазовая диаграмма потенциала Сазерленда с  $m=4$ . Данные [110; 111]: чёрные квадратики - бинодаль, белые квадратiki - линии плавления кристаллизации, звёздочка тройная точка. Наши результаты: красная линия - контур  $Z=1$  по ВдВ, светлые кружки - наш расчёт методом Монте-Карло, чёрная линия - жидкая ветвь бинодали по (2.18) с коэффициентами по (2.19).

Универсальность коэффициентов (2.19) казалось бы должна была позволить описать и газовую ветвь бинодали, но это не так. Проблема в том, что газовая ветвь бинодали обладает совсем иным асимптотическим поведением при низких температурах, которое не описывается линейной функцией, следующей из (2.18) как для  $\rho_L$ , так и для  $\rho_G$  при  $T \rightarrow 0$ . Из уравнения Клапейрона - Клаузиуса можно получить [81], что давление на бинодали при  $T \rightarrow 0$  будет вести себя приблизительно как

$$P = C \exp(-Q/T) \quad (2.20)$$

Здесь  $C$  - предэкспоненциальный множитель, а  $Q$  - некая эффективная теплота

парообразования, которая не зависит от  $T$ , если  $T \rightarrow 0$ . Уравнение (2.20) может быть уточнено путём добавления в показатель экспоненты различных слагаемых вида  $T^x$ , где  $x$  - некоторая постоянная (не обязательно целая) степень [178]. Но резкая экспоненциальная зависимость от  $T$  всё равно остаётся. Плотность на газовой ветви бинодали при  $T \rightarrow 0$  тоже стремиться к нулю, см. Рис. 1.3. Поэтому для неё вполне применимо уравнение идеального газа, а значит асимптотикой для  $n_{gas}$  или  $\rho_{gas}$  будет тоже экспонента:

$$\rho_G \rightarrow A \exp(-Q/T), \quad T \rightarrow 0 \quad (2.21)$$

Поэтому более корректная, чем (2.18) зависимость должна учитывать экспоненциальный, а не линейный спад  $\rho_{gas}$  при  $T \rightarrow 0$ , оставляя линейную зависимость лишь для  $\rho_{liq}$ . Более того, из (2.21) следует, что касательной к  $\rho_{gas}(T)$  должна быть линия  $\rho=0$ . И зависимость, учитывающая правильные асимптотики обеих ветвей бинодали, была построена в наших работах [5; 10; 11].

Мы опирались на идею изоморфизма между решёточными моделями и непрерывными системами, предложенную Кулинским в [58]. Дело в том, что бинодаль решёточных моделей является абсолютно симметричной относительно её диаметра, т. е. полусуммы плотностей на газовой и жидкой ветвях. В 2D случае это следует из аналитического решения Онзагера [174], а для 3D это подтверждается численным моделированием [41]. Кроме этого, в решёточных моделях сам диаметр является прямой, перпендикулярной оси плотностей как и линия  $Z=1$ . При этом при  $T \rightarrow 0$  линия  $Z=1$  строго является касательной к жидкой ветви бинодали решёточной модели, а линия  $\rho = 0$  является строго касательной газовой ветви. И обе они убывают по экспоненте при  $T \rightarrow 0$  - см. решение Онзагера [174]. Опираясь на эти факты, Кулинским было предложено преобразование температуры и плотности решёточных моделей, переводящее их в те же величины для непрерывных моделей. При этом прямолинейные диаметр и  $Z$  - линия решёточной модели переводятся в свои прямолинейные аналоги для непрерывной системы.



Так как уравнения (2.18) тоже описывают обе ветви бинодали как симметричные относительно диаметра непрерывной системы, то можно ожидать что такое преобразование переведёт одну бинодаль в другую. И так бы оно наверное и было, но в реальности и диаметр непрерывной модели демонстрирует отклонение от прямой линии при приближении к критической точки (см. ниже), и обе ветви бинодали не являются симметричными относительно него хотя бы из-за разных асимптотик при  $T \rightarrow 0$ . Поэтому построить таким образом бинодали для непрерывных систем возможно лишь в некоторых случаях [5]. Тем не менее, если разбить бинодаль на симметричную и ассиметричную части, то можно надеяться получить искомое уравнение с правильными асимптотиками. И именно это и было сделано в [11]. Представим плотности на обеих ветвях бинодали  $(\rho_L, \rho_G)$  в следующей форме:

$$\rho_{L,G} = (\rho_L + \rho_G) \frac{\rho_{L,G}}{\rho_L + \rho_G} = \rho_{2D} x_{L,G} \quad (2.22)$$

Здесь  $\rho_{2D}$  - удвоенная плотность вдоль диаметра бинодали, которая является как раз ассиметричной частью. Множители же  $x_{L,G}$  представляют собой симметричные части, так как  $x_L = 1 - x_G$ , т.е. соотносятся точно так же как их аналоги в решёточных моделях [5; 10; 58]. Однако, диаметр, скорей всего не является прямой линией во всём диапазоне температур от тройной точки до критической. Как раз в окрестности последней наблюдаются его отклонения от прямолинейного поведения, которые физически определяются большими, а в термодинамическом пределе и бесконечными, флуктуациями плотности. Именно они ответственны за универсальные значения критических индексов, упоминавшиеся выше. Это универсальное поведение в окрестности КТ описывается в рамках общей теории критических явлений [179]. А в начале этого века она была расширена и дополнена в работах [180; 181]. Эти результаты получили название "complete scaling" (полный или законченный скэйлинг). В его рамках плотность на диаметре помимо линейной зависимости от температуры содержит и степенные, неаналитические

слагаемые (см. уравнение (105) в [181]):

$$\rho_D/\rho_c = 1 + A_1\tau + A_2\tau^{2\beta} + A_3\tau^{1-\alpha} \quad (2.23)$$

В этой формуле  $\beta$  и  $\alpha$  являются универсальными критическими индексами. Значение  $\beta$  уже обсуждалось выше ( $\beta=0.326$  для реальных 3D веществ), а  $\alpha \approx 0.11$  описывает расходимость теплоёмкости при постоянном объёме при приближении к КТ [41; 179]. Оба неаналитических слагаемых начинают играть роль при  $\tau \lesssim 0.01$  или даже ещё меньше. Отметим, что экспериментальная проверка (2.23) в такой близкой окрестности КТ требует измерений очень большой точности, поэтому даже самые свежие данные измерений пока не полностью подтверждают именно такой их математический вид [182]. Тем не менее, для других величин подобные неаналитические слагаемые всё же обнаружены и в эксперименте, что косвенно подтверждает уравнение (2.23). Поэтому мы тоже будем использовать его. Так как  $2\beta < 1-\alpha$ , то для наших целей достаточно сохранить именно только это слагаемое и выражение для  $\rho_{2D}$  будет:

$$\rho_{2D} = 2\rho_c + A\tau + B\tau^{2\beta} \quad (2.24)$$

Здесь  $A=2A_1$ ,  $B=2B_1$ . Эти коэффициенты определяются из асимптотик бинодали при  $\tau \rightarrow 1$ . Жидкая ветвь имеет касательной  $Z$  - линию, а газовая - линию  $\rho=0$ . Это даёт [11]:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\rho_B}{1-2\beta} \left[ \frac{T_c}{T_B} - 2\beta \left( 1 - 2\frac{\rho_c}{\rho_B} \right) \right] \\ B &= \frac{\rho_B}{1-2\beta} \left[ 1 - 2\frac{\rho_c}{\rho_B} - \frac{T_c}{T_B} \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Заметим, что если коэффициент  $B$  обращается в ноль, то диаметр бинодали становится полностью прямолинейным. Но, как можно видеть из (2.25)  $B=0$  на линии, описываемой (1.28), т. е. медианой треугольника на Рис. 1.3. Однако более точным соотношением между критическими и Бойлевскими параметрами является  $S_1$  (1.29). Используя значение  $S_1=0.67 \approx 2/3$ , можно получить, что  $B=0$  если  $T_c/T_B$

$= \rho_c/\rho_B = S_1/2$ . Из данных, приведённых в Приложении А можно видеть, что для большинства веществ это равенство не выполняется, что сохраняет нелинейность в (2.24). Теперь рассмотрим симметричную часть в (2.22). Она, очевидно, тоже должна удовлетворять асимптотическим соотношениям, т.е.

$$|x_{L,G} - 1/2| \sim \tau^\beta, \tau \rightarrow 0 \quad (2.26)$$

$$x_G \sim \exp(-q/(1-\tau)), \tau \rightarrow 1 \quad (2.27)$$

В (2.27)  $q = Q/T_c$ , где  $Q$  возникает из-за (2.21). Параметр  $q$  мы будем рассматривать как подгоночный параметр. Условия (2.26), (2.27) приводят к следующему интерполяционному уравнению:

$$x_{L,G} = \frac{\rho_{L,G}}{\rho_L + \rho_G} = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \left[ 1 - \exp\left(-\frac{q\tau}{1-\tau}\right) \right]^\beta \right) \quad (2.28)$$

Итоговое уравнение для обеих ветвей бинадали получается умножением на (2.24):

$$\rho_{L,G} = \frac{\rho_{2D}}{2} \left( 1 \pm \left[ 1 - \exp\left(-\frac{q\tau}{1-\tau}\right) \right]^\beta \right) \quad (2.29)$$

Полученное таким образом уравнение удовлетворяет всем указанным выше асимптотикам, но это же ограничивает область его применимости системами которые обладают прямой  $Z$  - линией. Поэтому для таких веществ как Н или Не оно будет неточным. Отметим также, что так как параметр  $Q$  возник из асимптотического решения уравнения Клапейрона-Клаузиуса, то можно ожидать, что его значение будет близко к теплоте парообразования при низких температурах, точнее к её значению при 1 атм, которое ранее уже фигурировало в соотношении  $S_Q$  (1.30). Для того чтобы найти этот параметр нами в [11] была разработана процедура минимизации, к описанию которой мы сейчас и переходим.

## 2.5. Определение параметров в интерполяционном уравнении и результаты его применения

Уравнение (2.28) для симметричной части бинодали содержит 2 параметра:  $T_c$  и  $q$ . Перепишем его в виде

$$q \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right) = -\ln \left[ 1 - \left( \frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_L + \rho_G} \right)^{1/\beta} \right] \quad (2.30)$$

Пусть ещё есть  $N$  точек, в которых известны значения  $\rho_G$ ,  $\rho_L$  и соответствующая им температура  $T$ . Они могут быть известны (и действительно известны), например, из эксперимента, поэтому обозначим их верхним индексом "exp". Тогда можно ввести следующий функционал  $S(q, T)$ :

$$S(q, T_c) = \sum_{i=1}^N \left[ X_i^{exp} - q \left( \frac{T_c}{T_i} - 1 \right) \right]^2 \quad (2.31)$$

$$X_i^{exp} = -\ln \left[ 1 - \left( \frac{\rho_{L,i} - \rho_{G,i}}{\rho_{L,i} + \rho_{G,i}} \right)_{exp}^{1/\beta} \right]$$

Здесь индекс "i" нумерует экспериментальные точки. Далее, если для изучаемого вещества известны координаты КТ, то  $S(q, T)$  достаточно минимизовать только по  $q$ . Но координаты КТ не достаточно точно известны, например, у подавляющего большинства металлов. Поэтому, имея ввиду дальнейшее использование интерполяционного уравнения для таких веществ, будем полагать что и  $T_c$  тоже нужно найти путём минимизации  $S(q, T)$ . Под минимизацией любого функционала подразумевается, как обычно (см., например, [103]) приравнивание нулю производных от него по искомым параметрам. В нашем случае это приводит к следующим выражениям для  $T_c$  и  $q$ :

$$T_c = \frac{N \sum_i \frac{X_i^{exp}}{T_i} - \sum_i \left( \frac{1}{T_i} \right) \sum_i X_i^{exp}}{\sum_i \frac{X_i^{exp}}{T_i} \sum_i \left( \frac{1}{T_i} \right) - \sum_i \left( \frac{1}{T_i^2} \right) \sum_i X_i^{exp}}; \quad q(T_c) = \frac{\sum_i \frac{X_i^{exp}}{T_i}}{T_c \sum_i \left( \frac{1}{T_i^2} \right) - \sum_i \left( \frac{1}{T_i} \right)}. \quad (2.32)$$

Чтобы проверить точность определения параметров по (2.32) можно исполь-

зовать стандартные инструменты математической статистики и одним из них мы воспользовались в [11] - это среднее абсолютное отклонение  $\varepsilon(Y)$ , определяемое как:

$$\varepsilon_a(Y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_{calc}^a(T_i, Y)}{\rho_{exp}^a(T_i)} - 1 \right| \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{a,i}(Y) \quad (2.33)$$

Здесь индекс  $a$  означает  $G$  или  $L$ , индекс "calc" - значения рассчитанные по нашим формулам, а индекс "exp" - экспериментальные значения.  $Y$  - набор параметров, по которым проводилась минимизация: если КТ известна, то  $Y = q$ , а если нет, то  $Y = (q, T_c)$ .

Теперь заметим, что полное уравнение для обеих ветвей бинодали (2.29) содержит уже 5 параметров. Это Бойлевские параметры, координаты КТ и  $q$ . Вопрос определения Бойлевских параметров для однокомпонентных систем обсуждался выше, поэтому их, в этом случае, можно считать известными. Вопрос определения этих параметров для металлов будет обсуждаться в следующей главе. Кроме этого, соотношение  $S_1$  (1.29) позволяет исключить из неизвестных одну из координат КТ, например  $\rho_c$ . Оставшиеся два параметра можно определяются из уравнений (2.30)-(2.32). Как такая процедура работает для металлов мы посмотрим в следующей главе, а пока покажем что уравнение (2.29) с приемлемой точностью применимо к веществам с известной КТ и бинодалью.

Такие вещества мы уже рассматривали в предыдущей главе на основе данных [63; 64]. Так как в дальнейшем будут рассмотрены системы в которых известна не вся бинодаль, а лишь её низкотемпературная часть, то и для веществ из [63; 64] мы использовали для определения  $q$  только точки, расположенные по температуре от тройной  $T_{tr}$  до некоторой верхней  $T_{up}$ . Было рассмотрено 2 случая:  $T_{up} = T_{tr} + 0.5(T_{up} - T_{tr})$  и  $T_{up} = T_{tr} + (T_{up} - T_{tr})/3$ . Такие диапазоны как раз соответствуют ситуациям, наблюдаемым для металлов (см. следующую главу). Мы применили (2.32) к веществам из [63; 64] и результаты для некоторых из них собрали в Таблице 2.14, где для сравнения приведено и значение справочной теплоты парообразования  $Q$ .

Как видно из Таблицы 2.14 параметр  $q$  действительно по величине близок

Таблица 2.14. Теплота парообразования  $Q$ , и среднее абсолютное отклонение  $\varepsilon$  (2.33) для ряда веществ.  $Q$  для всех веществ бралось при  $P = 1$  атм, кроме  $CO_2$  и  $SF_6$ . Для них  $Q$  бралось в тройной точке, так как уже там для них  $P > 1$  атм.

| Вещество | $Q$ , кДж/моль | $Q$ , К | $T_c$ , К | $Q/T_c$ | $q$  | $\varepsilon$ , % |
|----------|----------------|---------|-----------|---------|------|-------------------|
| $Ar$     | 6.45           | 776.1   | 150.7     | 5.15    | 5.05 | 3.92              |
| $N_2$    | 5.57           | 670.3   | 126.2     | 5.31    | 5.34 | 1.12              |
| $O_2$    | 6.82           | 820.70  | 154.6     | 5.31    | 5.30 | 3.38              |
| $NH_3$   | 23.3           | 2803.9  | 405.4     | 6.92    | 7.03 | 3.32              |
| $CH_4$   | 8.18           | 984.4   | 190.6     | 5.17    | 5.17 | 1.25              |
| $CO$     | 6.01           | 723.2   | 132.9     | 5.44    | 5.43 | 1.48              |
| $CO_2$   | 15.42          | 1855.7  | 304.1     | 6.10    | 6.59 | 1.01              |
| $C_6H_6$ | 30.83          | 3710    | 562.1     | 6.60    | 6.60 | 1.59              |
| $H_2S$   | 18.62          | 2240.7  | 373.1     | 6.00    | 5.79 | 2.02              |
| $N_2O$   | 16.49          | 1984.4  | 309.5     | 6.41    | 6.23 | 0.58              |
| $SO_2$   | 24.93          | 3000    | 430.6     | 6.97    | 6.93 | 3.04              |
| $SF_6$   | 15.94          | 1917.8  | 318.7     | 6.02    | 6.47 | 0.76              |

к теплоте парообразования (делённой на  $T_c$ ) при нормальном давлении, а для  $CH_4$  - просто совпадает. Величина  $\varepsilon < 4$  % для всех рассмотренных веществ. В таблице  $\varepsilon$  дано для второго варианта  $T_{up}$ . Для первого, когда используется большее число точек,  $\varepsilon < 1$  %. Среди представленных веществ наименьшее отклонение демонстрирует  $CO_2$  ( $T_{tr}=216.59$  К,  $T_c=304.13$  К,  $T_{up}=244.79$  К), а наибольшее -  $Ar$  ( $T_{tr}=216.59$  К,  $T_c=304.13$  К,  $T_{up}=244.79$  К). Более подробно поточечное отклонение  $\varepsilon_i$  для  $Ar$  на обеих ветвях бинодали представлена на Рис. 2.12.

Таблица 2.15. Параметры  $q$  и  $\varepsilon$  для модельных систем с прямой линией  $Z=1$ .

| Система                | $q$   | $\varepsilon$ , % |
|------------------------|-------|-------------------|
| Ми(11-6)3D             | 4.66  | 5.17              |
| Ми(12-6)3D             | 4.79  | 4.37              |
| Ми(13-6)3D             | 4.88  | 4.03              |
| SW( $\lambda=1.75$ )3D | 6.79  | 3.48              |
| Sutherland( $m=6$ )3D  | 6.71  | 1.61              |
| HSYA( $k=1.8$ )3D      | 6.06  | 3.86              |
| Exp-6( $\alpha=14$ )   | 5.160 | 6.14              |

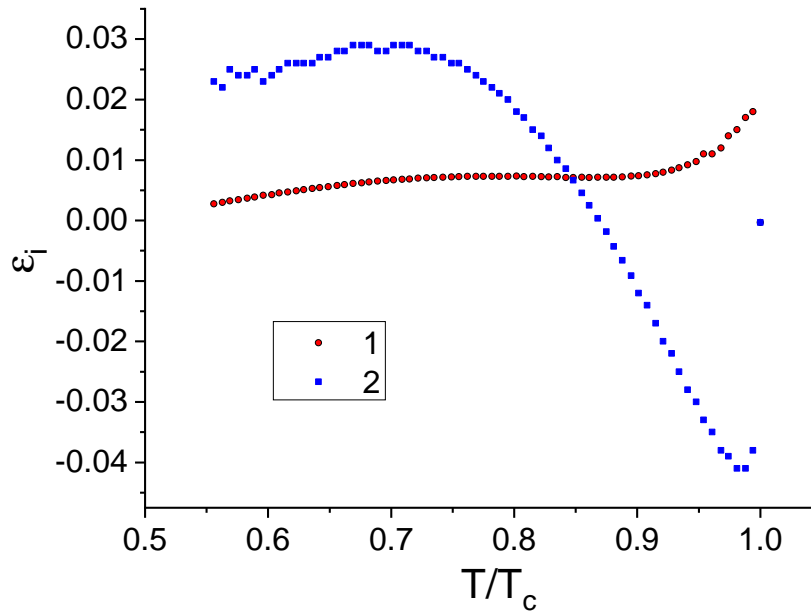


Рис. 2.12. Аргон. Среднее абсолютное отклонение (2.33) плотностей на жидкой (точки 1) и газовой (точки 2) ветвях бинодали, рассчитанных по нашему уравнению (2.29) и данных [63; 64].

Для модельных систем оценить точность уравнения (2.29) сложнее, так как для них, как правило имеется меньшее число расчётных точек на бинодали. Но для них известны как Бойлевские, так и критические параметры. Поэтому для систем, обладающих прямой  $Z$  - линией мы применили описанную выше процедуру минимизации для имеющихся расчётных данных во всём имеющимся диапазоне температур и по всем точкам. Результаты собраны в Таблицу 2.15. Величина  $\varepsilon$  определяемая уравнением (2.33) оказалась меньше 5 %, причём величина  $q$  для ЛД 3D оказалась равна  $Q_{tr}/T_c = 4.79$ . Для 2D систем все имеющиеся данные по бинодалям относятся к случаям не прямой  $Z$  - линии, поэтому они не рассматривались. Исключение составляет ЛД, но в 2D случае для этой системы слишком большой разброс критических точек, поэтому она тоже не анализировалась.

## 2.6. Выводы ко второй главе

Итак, соотношения подобия для идеальных линий проверены для модельных систем с известными потенциалами взаимодействия. Для этого использована

лись методы численного моделирования, что позволило установить зависимость формы идеальных линий от радиуса действия притяжения потенциала. В случае когда потенциал оказывался слишком дальнедействующим или слишком короткодействующим  $Z$  и  $H$  линии всегда отклоняются от прямолинейного поведения в область более высоких или более низких температур соответственно при повышении плотности. Последний случай так же коррелирует с неустойчивостью (метастабильностью) перехода жидкость-газ по отношению к кристаллизации. Во всех случаях, однако, линия  $Z=1$  оставалась касательной к жидкой ветви бинодали при  $T \rightarrow 0$  в соответствии с общими соотношениями, приведёнными в разделе 1.3. Величина радиуса потенциала практически не влияла на форму  $\kappa_T$  и  $S_0$  линий, которые целиком находятся при сравнительно малых и умеренных плотностях, но искажала форму  $J - Th$  - линии, которая расположена при более высоких плотностях. Были проверены и соотношения подобия  $S_1$  (1.29) и Тиммерманса (1.32). Второе из них как и в случае реальных веществ имело значительную погрешность, которая могла превышать 10 %, а первое в случае прямой  $Z$  - линии для 3D систем выполнялось с ошибкой не превышающей 5 %. Для 2D систем данных по КТ значительно меньше, тем не менее в случае прямой  $Z$  - линии соотношение (1.29) тоже выполнялось с таким же отклонением, но с другим значением  $S_1$ , чем для 3D систем. В любом случае 2D системы требуют уточнения значений координат своих КТ. Наконец, было построено интерполяционное уравнение для обеих ветвей бинодали, корректно учитывающее асимптотики в окрестности КТ и при низких температурах. Это уравнение содержит один подгоночный параметр, соответствующий по смыслу и значению теплоте парообразования при 1 атм. На основе этого уравнения была разработана процедура минимизации, позволяющая найти не только этот параметр, но и определить (оценить) координаты КТ для систем, где эти данные пока не доступны из измерений или более точных расчётов. К таковым относятся практически все металлы. Применения этого уравнения к газам и жидкостям с известными КТ и бинодалями показало, что получаемое отклонение не превышает 4 %. Таким образом, оно может быть использовано и для предсказания



положения бинодалей и координат КТ для уже упомянутых металлов.

Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [3; 8—12; 19—21].

## Глава 3

# Применение законов подобия на основе идеальных линий для металлов и полупроводников в области жидкости

### 3.1. Идеальные линии для металлов и их отличие от обычных газов и жидкостей

В этой главе мы рассмотрим металлы. Для них, очевидно, тоже можно рассматривать идеальные линии. Но металлы существенно отличаются от обычных газов и жидкостей в нескольких важных аспектах. Во-первых при комнатных условиях металлы находятся в кристаллическом состоянии, поэтому область жидкости и закритической фазы, а следовательно и идеальные линии для жидких металлов расположены при существенно более высоких температурах, где данных измерений заметно меньше. Поэтому на основе экспериментальных данных для большинства металлов возможно лишь построить лишь конечное число точек на линии  $Z=1$  в области жидкости при не слишком высоких температурах. Ещё хуже дело обстоит с данными по переходу жидкость-газ, фазовая граница которого тоже не определена экспериментально (более детально этот вопрос будет обсуждаться в следующих разделах). Соответственно и координаты критических точек (КТ) металлов (и даже их оценка) тоже пока недоступны из измерений. Исключение составляют лишь 2 металла - цезий и ртуть. Этих металлы обладают достаточно низкими температурами критических точек (КТ). Это позволило ещё несколько десятилетий назад измерить не только положение бинодали и координаты КТ, но и получить достаточно точные данные при сверхкритических температурах. Тем не менее даже для Cs и Hg можно надёжно построить только линию  $Z=1$ . Для других идеальных линий из измерений даже для этих металлов могут быть

лишь доступны только низкотемпературные части, причём при не слишком низких плотностях. Поэтому из всех идеальных линий (кроме линии  $Z=1$ ) пока удалось извлечь только часть линии инверсии процесса Джоуля-Томсона для Cs, которая была представлена в 1й главе на Рис. 1.8. Она хорошо описывается уравнением (1.11). Но проверить так ли это для других металлов пока не удаётся из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных при высоких температурах. Эта проблема могла бы быть решена методами численного моделирования [103]. Их применение однако, требуют знания потенциала межчастичного взаимодействия. И тут мы сталкиваемся со вторым моментом, который отличает металлы от более простых газов и жидкостей.

Металлы принципиально не являются однокомпонентными системами в широком диапазоне плотностей - от разреженного газа до линии плавления. Это очевидно для задач связанных с расчётом электронных транспортных коэффициентов (см. следующую главу). Но даже для расчёта только термодинамических свойств не существует единой однокомпонентной модели, которая бы охватывала весь упомянутый диапазон плотностей. (В конце этого раздела мы укажем два направления решения этой проблемы). Например, в области жидкости, при не слишком высоких температурах и не слишком низких плотностях, близких к значениям на линии плавления, можно построить однокомпонентные модели с эффективными потенциалами взаимодействия, которые корректно обоснованы физически и которые описывают экспериментальные данные с приемлемой точностью. Примеры таких моделей будут приведены ниже. Но при увеличении температуры, а также понижении плотности эти потенциалы перестают работать. Более того, сам состав металла существенно меняется при его нагреве и расширении (см. следующую главу). Поэтому отдельные области фазовой диаграммы для металлов требуют по меньшей мере своих потенциалов, которые не всегда достаточно строго обоснованы или вообще известны. По этой причине в этой главе мы будем рассматривать в основном область жидкости, в которой необходимые нам модели достаточно обоснованы. При этом, мы, очевидно, будем вынуждены

ограничится рассмотрением только линии  $Z=1$  в области жидкости.

Итак, для металлов линия  $Z=1$  в области жидкости при указанных условиях может быть построена или из экспериментальных данных или путём расчёта по упомянутым выше моделям. Ниже мы рассмотрим результаты применения обоих способов подходов, но сначала упомянем ещё два важных метода.

Для различных тугоплавких веществ, включая металлы, уже несколько десятилетий развиваются подходы, связанные с построением полуэмпирических уравнений состояния металлов [183]. По своей идеологии этот подход аналогичен уже использованным нами в этой работе REFEOS [78], используемым в базе данных NIST [63; 64]. И REFEOS и полуэмпирические УРС представляют из себя некие функциональные формы, обычно в форме зависимости свободной энергии от плотности и температуры. Эти формы содержат много эмпирических коэффициентов, определяемых путём подгонки под имеющиеся экспериментальные данные. Разница состоит в том, что для металлов соответствующих данных значительно меньше. Кроме того изначально полуэмпирические УРС создавались для описания и прогнозирования результатов ударно-волновых экспериментов, т. е. для описания состояний со сравнительно большими плотностями. Поэтому их точность при более низких плотностях может быть проверена лишь когда появятся соответствующие эксперименты. Тем не менее, полуэмпирические УРС представляют, наверное, единственный на данный момент подход, который рассматривает изучаемую систему, как однокомпонентную во всём диапазоне плотностей. И есть надежда, что с появлением необходимых экспериментов в более разреженной области (и после соответствующей настройки эмпирических коэффициентов) этот подход в закритической области металлов сможет играть ту же роль, что и REFEOS для различных газов и жидкостей.

Ещё одним методом, бурно развивающимся с начала этого тысячелетия, является первопринципное моделирование [184]. В самой строгой его формулировке любое вещество (не только металл) представляется в том виде, в котором оно существует в природе. А именно - это совокупность ядер и электронов, взаимодей-

ствующих по закону Кулона. И это взаимодействие описывается в соответствии с квантовой механикой. Такое представление вещества будем называть далее физической моделью. В этом методе всё время присутствует две компоненты, но количество электронов и ядер, очевидно, фиксировано и определяется изначально заданной плотностью изучаемого вещества и условием электронейтральности. Реализация такого подхода стала возможной лишь с развитием компьютерной техники, хотя сама идея стала очевидной ещё около века назад с открытием электрона. Моделирование в рамках физической модели должно решать, казалось бы любые задачи в любой области фазовой диаграммы, включая и построение идеальных линий для металлов. Однако, и такое моделирование имеет свои ограничения, связанные как с проблемами физически корректного описания взаимодействия, так и с недостаточной мощностью компьютеров. В результате именно для металлов оно тоже по большей части применяется для описания сравнительно плотных состояний и до сих пор не использовалось для построения бинодалей. Лишь 3 группы исследователей рискнули оценить с его помощью критические точки металлов, о чём будет сказано далее. Тем не менее, можно рассчитывать, что в будущем, когда упомянутые ограничения будут сняты, моделирование в рамках физической модели станет надёжным инструментом и при пониженных плотностях. А пока перейдём к результатам более простых методов, и, в частности, к тем, что получены в рамках изучаемых соотношений подобия.

Сначала мы опишем какие экспериментальные данные и модели потенциалов межчастичного взаимодействия использовались в наших работах в области жидких металлов. Затем рассмотрим ртуть и группу щелочных металлов, для которых доступны экспериментальные данные как по линии  $Z=1$ , так и по бинодали жидкость-газ почти до критической точки. После этого мы рассмотрим щёлочно-земельные металлы, для которых доступны экспериментальные данные на обеих ветвях бинодали (газовой и жидкой), но при температурах существенно ниже, чем  $T_c$ . И потом рассмотрим остальные металлы, у которых отсутствуют какие-либо данные измерений на бинодали. Кроме этого, мы включили в эту главу данные по

сере. Сера, конечно, не является металлом. Но при нормальных условиях она является кристаллом, как и металлы. И её бинадаль известна из измерений, которые так же позволяют извлечь и линию  $Z=1$ . Поэтому проверить для неё рассматриваемые соотношения подобия особенно интересно.

### **3.2. Данные измерений по жидким металлам и модели межчастичного взаимодействия**

Различные соотношения подобия применяются для оценки положения КТ уже много лет. И примером тому являются работы [185—187]. Они строятся на той же общей идее, что и наш подход, а именно использовать данные при низких температурах, которые известны из измерений для оценки параметров вещества при более высоких температурах, где таких данных нет. Наш подход добавляет к этим исследования использование строго доказанного асимптотического свойства бинадали и линии  $Z=1$ . Кроме этого, наш подход позволяет построить и всю бинадаль, а не только КТ. Но для этого требуется информация о плотности на обеих ветвях бинадали при сравнительно низких температурах. Для газовой ветви, как ни удивительно, такие данные есть. Это результаты измерения давления насыщения паров металлов (и не только металлов)  $P(T)$  при  $P \leq 1$  атм, которые являются справочными данными [188—190]. Эти данные также охватывают и область сублимации (переход газ-кристалл), находящуюся при  $T < T_{tr}$ . Достижимые температуры тоже не слишком высоки - температуры кипения при  $P = 1$  атм для всех металлов находятся в пределах нескольких тысяч К [190], что заведомо много меньше первого потенциала ионизации любого металла. Поэтому при этих условиях пары металлов вполне корректно рассматривать как однокомпонентый идеальный газ, плотность которого может быть рассчитана как  $\rho = P(T)m_a/k_B T$ , причём  $P(T)$  с высокой точностью описывается экспоненциальной зависимостью (2.20), следующей из уравнения Клапейрона - Клаузиуса. Это решает вопрос с данными по плотности на газовой ветки бинадали.

С данными измерений плотности на жидкой ветви бинодали дело обстоит куда как хуже. Насколько нам известно, таковые имеются только для щелочных, щёлочно-земельных металлов и ртути (см. далее), но отсутствуют для всех остальных. Но здесь на помощь приходит тот факт, что в любая жидкость обладает сравнительно малой сжимаемостью. Поэтому плотность на изобарах жидкости при не слишком высоких давлениях практически совпадает с плотностью на жидкой ветви бинодали для любого вещества, включая и металлы. Иллюстрацией этого является, например, изобары ртути - см. рисунок 6 в [191] или Рис. 3.3 в этой главе. Для других металлов этот вопрос обсуждался в [192]. Поэтому,  $\rho$ - $T$  данные на изобарах могут быть рассмотрены как часть бинодали без значительной погрешности. Отметим, так же что практически любые данные по тепловому расширению металлов при не слишком высоких давлениях могут играть ту же роль [193—195]. Поэтому в наших работах плотность на жидкой ветви бинодали извлекалась из таких данных. Вернёмся теперь к вопросу определения параметров Бойля для жидких металлов. Как уже говорилось в предыдущем разделе, экспериментальные данные - те же изобары, но при более высоких давлениях, чем для бинодали - позволяют извлечь точки  $(\rho, T)$ , в которых  $Z=1$ . И такая работа была проделана нами в самом начале наших исследований идеальных линий [3]. Полученная таким образом линия оказывалась прямой, что позволяло производить экстраполяцию к осям координат и находить Бойлевские параметры. Но число таких точек для некоторых металлов оказывалось небольшим, так как одной точке соответствует только одна изобара. Кроме этого, для некоторых металлов отдельные данные измерений, как мы увидим далее, могут находиться в противоречии с другими - см. в разделе 3.5 дискуссию о КТ урана. Поэтому, для уточнения результатов, мы использовали численное моделирование [6; 13; 14; 16; 22]. Такой подход возможен именно в жидкой области в силу того, что термодинамика металлов здесь может быть описана в рамках моделей, рассматривающее изучаемый металл как однокомпонентную среду, в которой частицы взаимодействуют с некоторым эффективным потенциалом, как в (2.1), только этот потенциал не обязательно

должен быть парно-аддитивным.

Изначально для этой (и не только этой) цели была разработана теория псевдопотенциала, которая появилась ещё в 40х годах 20го века, и окончательно была оформлена к концу 60х годов [196]. В её рамках метал остаётся двухкомпонентным - электроны и положительные ионы. Но концентрации электронов и ионов ( $n_e$  и  $n_i$  соответственно) не независимы, а связаны условием электронейтральности  $n_e = Z_i n_i$ , которое полностью определяется заранее фиксированным зарядом иона  $Z_i$ , равным числу валентных электронов для соответствующего атома. Так как  $Z_i$  полагается всегда меньшим, чем заряд ядра, то остаются ещё и связанные электроны. Их волновые функции и собственные энергии предполагаются такими же как в изолированном ионе. Это условие позволяет построить эффективный парный потенциал взаимодействия между электроном и ионом, который должен иметь кулоновскую асимптотику на больших расстояниях, но при этом должен воспроизводить правильные состояния связанных электронов. Он, естественно, отличается реального потенциала и поэтому для него появилась приставка "псевдо". Далее с помощью квантовомеханической теории возмущений из него однозначным образом строится потенциал взаимодействия ион-ион, который экранируется электронной компонентой через её диэлектрическую проницаемость [196]. Изначально этот подход был развит для описания кристаллов, но нет никаких препятствий использовать его и в жидкостях, что и было сделано во многих работах, см., например [197; 198]. Метод псевдопотенциала, однако, обладает рядом очевидных недостатков. В частности, для его применения требуется чётко определить, что такое валентные электроны для рассматриваемого атома. А это можно строго сделать лишь для так называемых простых металлов, у которых s- и p- электроны явно отделены от остальных [196; 199]. Они-то и могут рассматриваться как валентные. К таковым относятся щелочные, щелочно-земельные металлы, алюминий, индий и ещё ряд элементов. Но это уже не так для благородных металлов, таких как медь или переходных, таких как вольфрам. Эта проблема может быть решена если ввести нелокальный псевдопотенциал, который представляет собой оператор, дей-



ствующий на волновую функцию. Именно такие нелокальные псевдопотенциалы используются в первопринципном моделировании [184], требующим квантово-механических расчётов. Локальные псевдопотенциалы тоже применяются и для непростых металлов в рамках классического моделирования. Но это всё же является некоторым приближением, которое, впрочем, в ряде случаев оправдывается хорошим согласием полученных результатов с экспериментом [200]. Мы применили этот подход для щёлочно-земельных металлов, чтобы рассчитать положение и форму линии  $Z=1$ . Мы использовали хорошо зарекомендовавший себя псевдопотенциал Фиолхаиса (ПФ) с соавторами [201—203], который был изначально разработан для описания кристаллического состояния ряда простых металлов, но, как было показано в [198], описывает и их жидкую фазу. ПФ имеет общую функциональную форму парно-аддитивного потенциала (2.2) для взаимодействия электрон - ион ( $e-i$ ) и зависит от двух параметров, соответствующих конкретному металлу. Его вид в атомных единицах

$$\begin{aligned} w_{ei}(x) &= -\frac{Z_i}{r_0} \left( \frac{1}{x} [1 - (1 + \beta x)e^{-\alpha x}] - Ae^{-x} \right), \quad x = r/r_0 \\ \beta &= \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{2(\alpha - 1)}, \quad A = \alpha^2/2 - \alpha\beta \end{aligned} \quad (3.1)$$

Здесь  $Z_i$  - это заряд иона, который равен валентности соответствующего атома. Для щелочных металлов  $Z_i=1$ , для щёлочно-земельных  $Z_i=2$ , для алюминия и индия  $Z_i=3$ . Два параметра  $r_0$  и  $\alpha$  в ПФ могут быть выбраны двумя способами, которые, его авторы называли "индивидуальным" и "универсальным". В [198] было показано, что "индивидуальный" выбор больше подходит для щёлочно-земельных металлов, и он был использован в наших работах [6; 14]. Далее, потенциал взаимодействия ион-ион ( $i-i$ ) строится уже вышеупомянутым способом [196]. Его Фурье - образ  $\tilde{U}_{ii}(q)$  выражается для любого псевдопотенциала  $w_{ei}$  (с Фурье - образом  $\tilde{w}_{ei}(q)$ ) как

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{ii}(q) &= -\frac{4\pi Z_i^2}{q^2} + \chi(q)|\tilde{w}_{ei}(q)|^2 \\ \chi(q) &= \frac{\chi_0(q)}{1-\nu(q)(1-G(q))\chi_0(q)} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Диэлектрическая функция отклика электронного газа  $\chi$  имеет стандартный вид [196—198], где  $\chi_0$  - диэлектрическая функция Линдхарда, описывающая отклик на внешнее поле невзаимодействующего электронного газа.  $G(q)$  - это поправка на локальное поле, учитывающая взаимодействие между электронами. Для этой поправки построено несколько выражений и для наших расчётов мы использовали результат Ичимару с соавторами [204]. Далее, численно беря обратное Фурье - преобразование от (3.2), получается потенциал, зависящий от координат, который и использовался для расчёта линии  $Z=1$  методом Монте-Карло в каноническом ансамбле (MC NVT) для щёлочно-земельных металлов. Параметры моделирования были такими же как и для модельных систем во второй главе. Дополнительные детали применения представленного псевдопотенциала приведены в нашей работе [6].

В силу ограничений метода псевдопотенциала, упомянутых выше, были предприняты усилия по их преодолению, которые привели к появлению более продвинутой техники, а именно метода погружённого атома. Он состоит в использовании в моделировании потенциала погружённого атома или Embedded Atom Potential в англоязычной литературе. Далее мы будем сокращённо называть и сам потенциал и метод как ЕАМ. Этот метод изначально разрабатывался для описания кристаллического состояния и в основе его лежит достаточно общая и уже упомянутая выше идея - представить вещество, например, металл как некоторую однокомпонентную систему, частицы в которой описываются классической статистикой. Последнее обстоятельство позволяет использовать любые методы численного моделирования для классических систем [103], не прибегая к куда как более трудоёмким квантовым расчётам. Все же квантовые эффекты, как и наличие для металлов электронной компоненты, учитывается конкретным видом потенциальной энергии. Для неё, впрочем, удалось получить некоторую общую функциональную форму, к которой нужно лишь задать набор параметров, чтоб описывать уже конкретное вещество. В этом метод ЕАМ аналогичен методу REFEOS, используемому для обычных газов и жидкостей. Сама функциональная форма ЕАМ была получена

впервые в нескольких работах [205—207]. Механическая энергия всей системы из  $N$  модельных частиц имеет вид:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \Phi(\rho_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(r_{ij}) \quad (3.3)$$

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|, \quad \rho_i = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Psi(r_{ij})$$

Здесь  $\Phi$  - это и есть "погружённый" потенциал, который зависит от эффективной электронной плотности  $\rho_i$ , которая создаётся электронами вокруг  $i$ -го иона (модельной частицы). Эта плотность представляется в виде суммы от парно-аддитивных вкладов. Каждый такой вклад описывает влияние иона  $j$  на ион  $i$ . А функция  $\phi$  - это обычный парно-аддитивный потенциал, аналогичный рассмотренным для простых модельных систем во 2й главе. Всё влияние электронов включено в этих 2х слагаемые  $\Phi$  и  $\phi$ .

Задание трёх функций  $\Phi$ ,  $\Psi$  и  $\phi$  должно полностью описывать изучаемое вещество. Чтобы сделать это, во все 3 функции входит некоторое количество подгоночных параметров, определяемых из условия наилучшего согласия результатов расчётов и экспериментов. Сам вид  $\Phi$ ,  $\Psi$  и  $\phi$  тоже в достаточной степени призволен. Он ограничен лишь самыми общими требованиями, как то, например, обращение в ноль той же  $\phi$  на бесконечном расстоянии между частицами. Поэтому, хотя эта функциональная форма и опиралась изначально на некоторую теорию [206; 208], позже она стала рассматриваться как чисто эмпирическая. Тем не менее, её использование позволило успешно описать множество свойств в кристалле, а кроме этого, такую же форму (3.3) можно использовать и для описания свойств жидкой фазы, включая и транспортные коэффициенты [207; 209; 210]. В итоге ЕАМ, наряду с его развитием - модифицированным методом погружённого атома [206; 208] сейчас считается достаточно надёжным методом расчёта теплофизических свойств металлов в области жидкости и кристалла. Поэтому он был использован и в наших работах в области жидкости.

Перед тем как перейти к описанию результатов, отметим ещё раз что область

корректного применения описанных выше модельных потенциалов ограничена по температуре сверху и по плотности снизу. Усилия по расширению области применимости ЕАМ в область более низких плотностей предпринимаются путём, например, учёта данных первопринципного моделирования для подгонки параметров, см, например, [211]. Но сами первопринципные расчёты в области низких плотностей пока ещё не достаточно точны, о чём говорилось выше. Поэтому, хотя формально тот же ЕАМ позволяет технически рассчитать бинадали металлов, как это сделано, например, в [71], такие расчёты следует рассматривать как экстраполяцию.

### 3.3. Щелочные металлы и ртуть

Для щелочных металлов и ртути существует достаточно много экспериментальных данных по теплофизическим свойствам в области жидкости при температурах приблизительно ниже 2500 К. Критические точки этих веществ, за исключением Li, как раз расположены ниже этого значения. Поэтому для них доступны измерения точек на бинадали, хотя данные отдельных групп по КТ могут заметно расходиться, как будет показано ниже. Хорошее согласие между данными различных экспериментов по КТ и положению бинадалей получено лишь для Cs и Hg. Тем не менее, имеющиеся экспериментальные данные как для Cs и Hg, так и для остальных щелочных металлов позволяют проверить соотношения подобия, рассмотренные в предыдущих главах. Кроме этого, эти же измерения в области жидкости позволяют построить и линию  $Z=1$  (до приблизительно указанной выше температуры). Она оказалась линейной для всех этой группы веществ, как и в случае обычных газов и жидкостей. Поэтому её экстраполяция позволяет найти и Бойлевские параметры. Они, наряду с другими параметрами представлены в Таблице 3.1. Данные по рассматриваемым измерениям для щелочных металлов представлены в [83; 212—215], а для Hg в [191; 216]. Кроме экспериментальных данных мы привели и теоретические оценки из работ [217; 218]. В этой же табли-

це собраны параметры нашего интерполяционного уравнения для бинодали (2.29) вместе с погрешностью (2.33) вдоль каждой из ветвей бинодали (индекс L - для жидкой ветви бинодали, индекс G - для газовой). Величина  $P_c$  в наших расчётах была получена по соотношению Тиммерманса (1.32). Процедура минимизации (2.30) - (2.32) осуществлялась по всему диапазону экспериментальных точек.

Таблица 3.1. Параметры щелочных металлов и ртути. Ист. -источники. Экспериментальные данные, которые использовались для наших расчётов, приведены в 1й строке для каждого элемента

| Эксперимент и другие расчёты |       |          |                  |            |         |       | Наш расчёт |            |                  |          |       |                     |                     |
|------------------------------|-------|----------|------------------|------------|---------|-------|------------|------------|------------------|----------|-------|---------------------|---------------------|
|                              | Ист.  | $T_c, K$ | $\rho_c, g/cm^3$ | $P_c, atm$ | $Q/T_c$ | $Z_c$ | $q$        | $P_c, atm$ | $\rho_B, g/cm^3$ | $T_B, K$ | $Z_c$ | $\varepsilon_L, \%$ | $\varepsilon_G, \%$ |
| <i>Hg</i>                    | [216] | 1751     | 5.8              | 1685       | 4       | 0.400 | 3.9        | 1695       | 14.4             | 6650     | 0.403 | 5.2                 | 6.9                 |
| <i>Cs</i>                    | [214] | 1938     | 0.39             | 94         | 4.24    | 0.20  | 4.85       | 94.1       | 1.96             | 4120     | 0.20  | 1.2                 | 20                  |
|                              | [212] | 1924     | 0.38             | 92.5       | 0.20    |       |            |            |                  |          |       |                     |                     |
|                              | [217] | 1950     | 0.50             | 450        | 0.75    |       |            |            |                  |          |       |                     |                     |
| <i>K</i>                     | [213] | 2281     | 0.194            | 164        | 4.0     | 0.175 | 4.5        | 196        | 0.93             | 4660     | 0.21  | 11                  | 30                  |
|                              | [215] | 2178     | 0.170            | 149        |         | 0.19  |            |            |                  |          |       |                     |                     |
|                              | [217] | 2300     | 0.180            | 700        |         | 0.76  |            |            |                  |          |       |                     |                     |
|                              | [218] | 3120     | 0.277            | 534        |         | 0.293 |            |            |                  |          |       |                     |                     |
| <i>Na</i>                    | [213] | 2500     | 0.26             | 256        | 4.7     | 0.14  | 5.35       | 381        | 1.0              | 5390     | 0.21  | 2.5                 | 32                  |
|                              | [215] | 2485     | 0.175            | 248        |         | 0.159 |            |            |                  |          |       |                     |                     |
|                              | [217] | 2485     | 0.175            | 248        |         | 0.85  |            |            |                  |          |       |                     |                     |
|                              | [218] | 3932     | 0.353            | 1290       |         | 0.26  |            |            |                  |          |       |                     |                     |
| <i>Rb</i>                    | [213] | 2106     | 0.347            | 132        | 4.33    | 0.19  | 4.25       | 153        | 1.6              | 4650     | 0.21  | 2.5                 | 8.3                 |
|                              | [215] | 2017     | 0.292            | 248        |         | 0.219 |            |            |                  |          |       |                     |                     |
|                              | [217] | 2250     | 0.4              | 650        |         | 0.75  |            |            |                  |          |       |                     |                     |
| <i>Li</i>                    | [213] | 3680     | 0.1              | 600        | 4.84    | 0.137 | 5.8        | 803        | 0.55             | 7550     | 0.18  | 2.6                 | 30                  |
|                              | [217] | 2900     | 0.05             | 1400       |         | 0.85  |            |            |                  |          |       |                     |                     |

Для ртути и цезия мы выбрали данные [216] и [214] соответственно. Они покрывают более широкий диапазон данных, чем в [83] и [191], но согласуются с ними. Обратим внимание также на отличное согласие между экспериментальными данными для КТ цезия в экспериментах Кожевникова с соавторами [83; 214] и группы Хенслея [212]. Наибольшее различие между ними по критической плотности Cs, но и оно меньше 2.6 %! Это существенно лучше, чем разброс для того же ЛД 2D. Такое согласие и позволяет утверждать, что КТ для Cs измерена. Для других щелочных металлов различие явно больше, но они и обладают более высокой  $T_c$ . Так же упомянем, что теоретическая оценка КТ в [217] построена на учёте взаимодействия между частицами посредством модельной энергии когезии, а в [218] - путём классического моделирования с потенциалом Морзе, чьи параметры

были подобраны так, чтобы воспроизводить свойства конденсированной фазы.

Экспериментальные данные для Cs и Hg являются наиболее надёжными в силу того, что их КТ лежит ниже, чем для остальных щелочных металлов. Даже соотношение Тиммерманса выполняется для них почти точно. Заметим что и параметр  $q$  для Cs и Hg хорошо согласуется (хотя это и необязательно) со значением  $Q/T_c$  при 1 атм. Для остальных же щелочных металлов данные менее надёжны, особенно вдоль газовой ветви бинодали. Соответственно, наша бинодаль менее всего отклоняется от экспериментальных точек именно для Hg и Cs. А для остальных щелочных металлов ошибка вдоль газовой ветви значительно выше и достигает 30 %. Но такую погрешность следует всё же считать приемлемой, учитывая как точность собственно экспериментальных точек, так и тот факт, что величина плотности на газовой ветви меняется на много порядков по величине. Чтобы проиллюстрировать это явно на Рис. 3.1 представлена фазовая диаграмма цезия, для которого наблюдается хорошее согласие с экспериментом, и на Рис. 3.2 - фазовая диаграмма рубидия, для которого согласие явно хуже. Причём во 2м случае мы использовали логарифмический масштаб по оси плотностей чтобы показать диапазон её изменения.

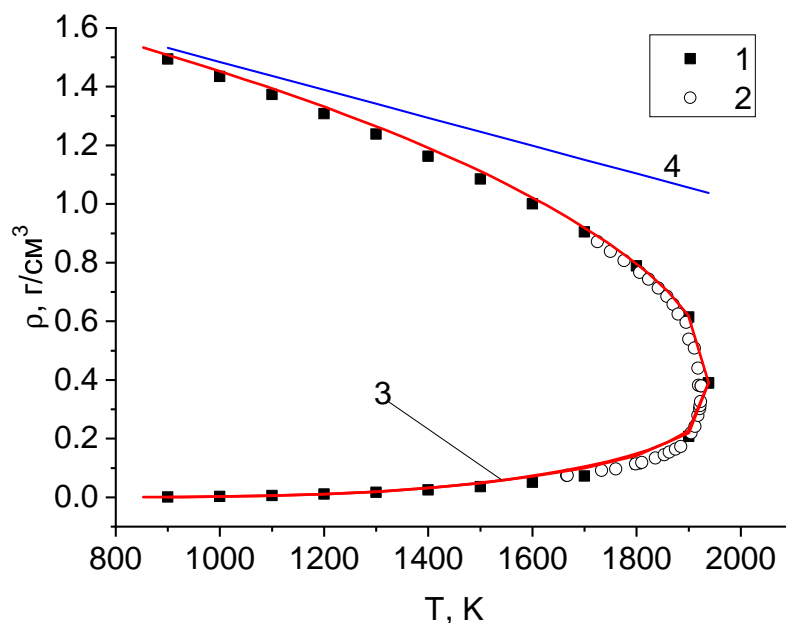


Рис. 3.1. Бинодаль Cs. Эксперимент: 1 - [214], 2 - [212]. Наш расчёт: 3 - бинодаль, 4 - линия  $Z=1$ .

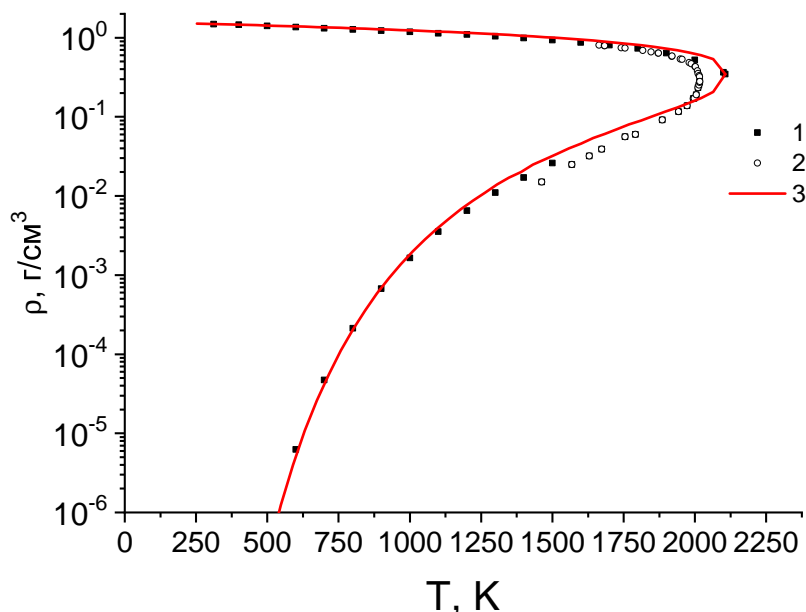


Рис. 3.2. Бинодаль Rb. Эксперимент: 1 - [213], 2 - [215]. Наш расчёт: 3 - бинодаль.

Опять отметим, что данные [214] и [212] хорошо согласуются друг с другом, значение же в 20 % для среднего абсолютного отклонения на этом рисунке незаметно, так как плотность для этого диапазона температур меняется на 3 порядка по величине. Аналогичная картина наблюдается и для Rb, где плотность меняется уже на 6 порядков. Отметим что здесь данные измерений [215] и [213] явно расходятся причём именно на газовой ветви. Расходятся и координаты КТ, причём по давлению в 2 раза. В наших расчётах использовались параметры КТ, полученные в [213]. Тем не менее, на газовой ветви среднее абсолютное отклонение достигает величины 8.3 %. Но это меньше, чем отличие между данными [215] и [213]. Поэтому такую точность вполне можно считать приемлемой.

Бинодаль для ртути описывается уравнением (2.29) ещё с лучшей точностью чем для цезия, но соответствующую фазовую диаграмму мы представим в конце этой главы.

В заключении этого раздела отметим ещё следующий факт, следующий из данных Таб. 3.1. Соотношение  $S_1=0.67$  (1.29) выполняется для щелочных металлов и ртути с высокой точностью - отклонение для этой группы веществ составляет менее 3 % [17].

### 3.4. Щелочно-земельные металлы

Данных измерений для определения положения линии  $Z=1$  для этих металлов недостаточно. Поэтому она рассчитывалась с помощью модельных потенциалов, обсуждаемых выше. Для всех элементов в рассматриваемом диапазоне температур линия  $Z=1$  оказывалась прямой с отклонением менее 2 % [14]. Кроме этого, для всех щелочно-земельных металлов, кроме бериллия (и радиоактивного радона, здесь не рассматриваемого), в [213] приведены данные измерений по плотности жидкости на бинодали при  $T \leq 2000-2500$  кК. Там же приведено и давление насыщения при тех же температурах, что позволяет нам получить и плотность на газовой ветви бинодали по уравнению состояния идеального газа. Так же в [213] приведены и координаты критических точек. Все эти данные использовались нами для проверки нашего уравнения для бинодали (2.29). Для расчёта линии  $Z=1$  и Бойлевских параметров мы использовали ЕАМ потенциал [219] для Mg, и потенциал Фиолхаиса (3.1) для Be, Ca, Sr, Ba. (Для 4х последних металлов тоже разработаны ЕАМ потенциалы, но они плохо работают в области жидкости). При этом в [213] (как и в любых других источниках) для Be нет данных измерений на бинодали. Поэтому для бериллия мы использовали плотность на изобаре  $P = 0.12$  ГПа, измеренную в [220] в качестве плотности на низко-температурной части жидкой ветви бинодали и подгоняли только эту ветвь по 3х-членному уравнению (2.18), с параметрами (2.19). При этом мы получили собственную оценку координат критической точки, используя связь между критическими и Бойлевскими параметрами (1.29) со значением  $S_1=0.67$ . Расчёты линии  $Z=1$  с потенциалом (3.1) были ограничены температурой в 2500 - 3000 К; ЕАМ потенциал для Mg имеет большую область применимости и там расчёты ограничивались 5000 К. Параметры MC NVT моделирования были такими же как и для модельных систем из предыдущей главы.

В качестве примеров полученных результатов представим фазовые диаграммы магния и бария на Рис. 3.3 и 3.4 соответственно.



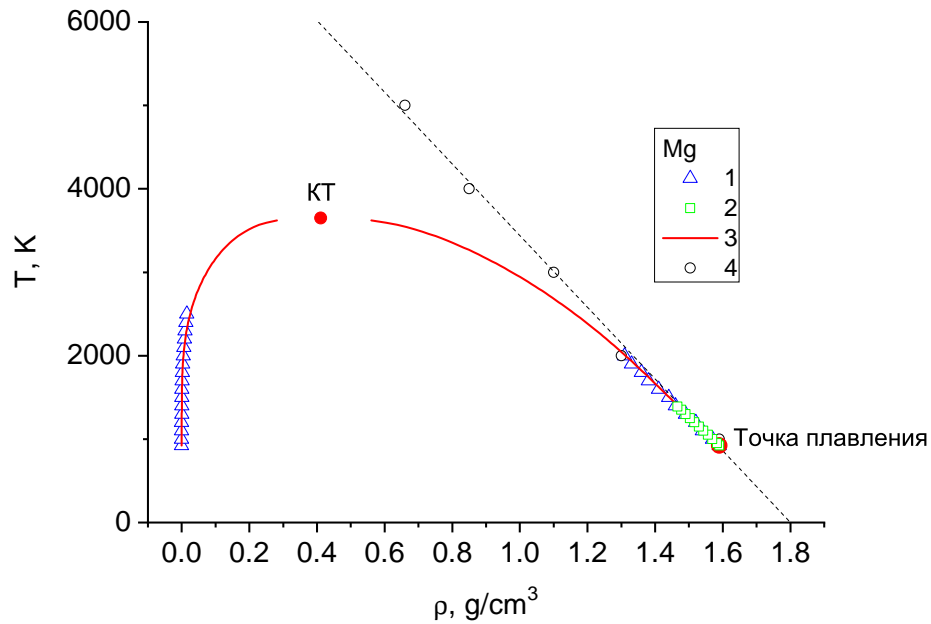


Рис. 3.3. Фазовая диаграмма магния. Экспериментальные данные: 1 - [213], 2 - [221], КТ - критическая точка по [213]. Наш расчёт: 3- бинодаль, 4 - линия  $Z=1$ . Пунктир -подгонка линии  $Z=1$  методом наименьших квадратов.

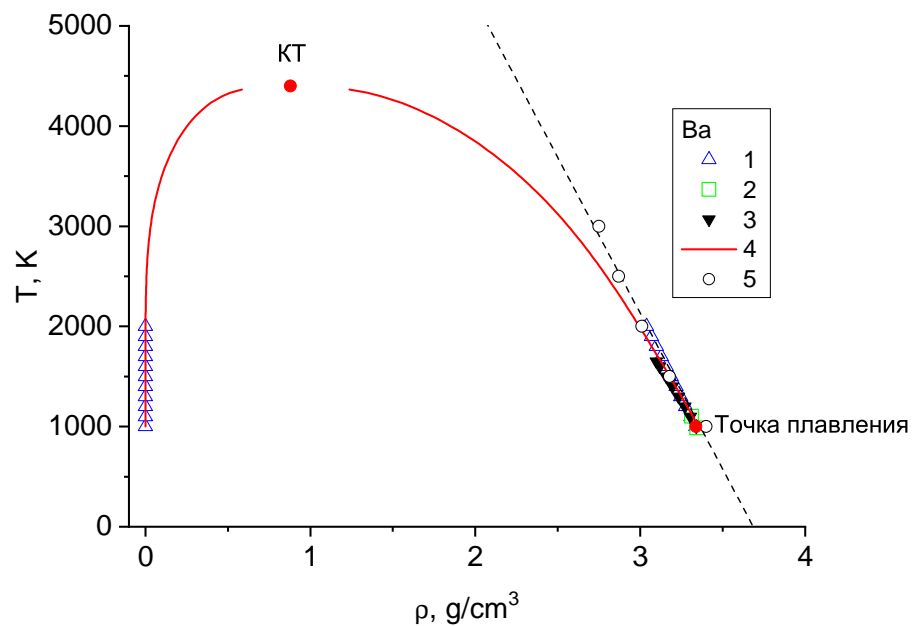


Рис. 3.4. Фазовая диаграмма бария. Экспериментальные данные: 1 - [213], 2 - [222], 3 - [223], КТ - критическая точка по [213]. Наш расчёт: 4 - бинодаль, 5 - линия  $Z=1$ . Пунктир -подгонка линии  $Z=1$  методом наименьших квадратов.

На обоих рисунка представлены ещё и данные измерений по тепловому расширению жидких Mg и Ba. Для магния -[221], а для бария - [222; 223]. Эти данные по плотности практически совпадают с данными на бинодали, как и говорилось в

предыдущем разделе. Причём не только в масштабах рисунка, но и в реальности - отличие по величине плотности между данными различных измерений составляет  $\sim 1\%$ , что явно меньше погрешности измерений. Это является свидетельством малой сжимаемости жидкости и возможности рассматривать данные по тепловому расширению, как точки на бинодали.

Погрешность наших расчётов бинодали по отношению к данным [213] оказалась меньше чем для щелочных металлов, но всё равно на газовой ветви могла достигать  $10\%$ . Эту величину по-прежнему можно считать приемлемой в силу значительного изменения давления, а с ней и плотности на газовой ветви. Даже в диапазоне температур, представленных в измерениях [213] (например, от  $1000\text{ K}$  до  $2000\text{ K}$  для Ва) изменение давления составляет 4 порядка величины и точность измерений на газовой ветви бинодали заведомо ниже чем на жидкой.

Данные по характеристическим точкам для щёлочно-земельных металлов собраны в Таблице 3.2. Как и ранее, к критическим и Бойлевским параметрам мы добавили величину параметра  $q$  и значение параметра  $S_1$  (кроме бериллия, см. ниже). Помимо данных [213] в таблицу включены оценки критических точек из более ранних источников. Как можно видеть из Таб. 3.2 параметр  $q$ , определяющий нашу бинодаль (2.29), оказывается весьма близок к теплоте испарения при нормальном давлении (делённый на критическую температуру). Соотношение Тиммерманса (1.32) как и ожидалось выполняется с точностью  $\sim 10\%$ , что соответствует общей картине, наблюдаемой для других систем. Удивительней, что соотношение (1.29) со значением  $S_1=0.67$  выполняется с отклонением менее  $5\%$  только для Mg. Но тут стоит отметить, что оценка положения КТ в [213] была тоже получена путём экстраполяции экспериментальных данных, и точность такой оценки тоже можно оценить как  $10\%$  и выше [14]. Поэтому отклонение  $S_1$  находится в пределах этой погрешности.

Отдельно остановимся на бериллии, для которого мы представили и свою оценку КТ. Для неё мы фиксировали значение  $S_1=0.67$ , что привело к более низким  $T_c$  и  $\rho_c$ , чем ранее имеющиеся оценки. То же было и с  $P_c$ , которое получалось

Таблица 3.2. Характеристические точки и параметры подобия щёлочно-земельных металлов. Ист. - источники. Н - данные нашего расчёта [6]. Величина  $S_1$  вычислялась по отношению к данным по КТ из [213] (кроме бериллия, см. текст).

|           | $T_c$ , К | $P_c$ , atm | $\rho_c$ , г/см <sup>3</sup> | $Q/T_c$ | Ист.  | $T_B$ , К | $\rho_B$ , г/см <sup>3</sup> | $S_1$ | q    |
|-----------|-----------|-------------|------------------------------|---------|-------|-----------|------------------------------|-------|------|
| <i>Be</i> | 8080      | 117         | 0.55                         |         | [186] | 10500     | 1.697                        | 0.67  |      |
|           | 9200      | 122         | 0.35                         |         | [224] |           |                              |       |      |
|           | 8877      | 28.7        | 0.398                        |         | [225] |           |                              |       |      |
|           | 5400      | 198         | 0.260                        |         | Н     |           |                              |       |      |
|           | 4623      | 88.6        | 0.52                         |         | [71]  |           |                              |       |      |
| <i>Mg</i> | 3650      | 169         | 0.411                        | 4.3     | [213] | 7740      | 1.8                          | 0.69  | 4.55 |
|           | 3850      | 173         | 0.410                        |         | [221] |           |                              |       |      |
|           | 3590      | 198         | 0.560                        |         | [186] |           |                              |       |      |
| <i>Ca</i> | 4280      | 106         | 0.363                        | 4.65    | [213] | 11355     | 1.59                         | 0.61  | 4.75 |
|           | 4590      |             |                              |         | [226] |           |                              |       |      |
|           | 4180      | 121         | 0.490                        |         | [186] |           |                              |       |      |
| <i>Sr</i> | 4000      | 78          | 0.618                        | 4.64    | [213] | 10931     | 2.70                         | 0.59  | 4.77 |
|           | 3860      | 90          | 0.860                        |         | [186] |           |                              |       |      |
| <i>Ba</i> | 4400      | 77          | 0.879                        | 4.51    | [213] | 11463     | 3.68                         | 0.6   | 4.77 |
|           | 4720      |             |                              |         | [226] |           |                              |       |      |
|           | 4100      | 81          | 1.150                        |         | [186] |           |                              |       |      |

из нашего соотношения (1.31) [6] - оно давало заниженное давление в 4.06 МПа. Но мы отказались от (1.31) в пользу соотношения Тиммерманса (1.32), которое приводит к более высокому значению  $P_c$ , представленному в Таб. 3.2. После нашей работы [6] был произведён расчёт бинодали и КТ в [71], где использовался ЕАМ потенциал, предложенный в [227]. Моделирование с этим ЕАМ производилось во всей фазовой плоскости, включая и область разреженного газа, поэтому оно представляет некоторую экстраполяцию, о которой говорилось выше. Тем не менее, в этом моделировании было получено значение  $S_1=0.672$  и ещё более низкая  $T_c$ , чем наша оценка. При этом Бойлевские параметры оказались близки к нашим, что косвенно подтверждает наше соотношение (1.29).

Перед тем как перейти к остальным веществам ещё раз отметим тот факт, что используемые модели работают только в области жидкости. В разреженном состоянии при не слишком высоких температурах металл перейдёт в газ атомов [224],

где взаимодействие между ними будет описываться более простым парно-аддитивным потенциалом, который должен воспроизводить энергетический спектр соответствующего димера. Для бериллия такой потенциал был разработан в [228], а для остальных металлов из этой группы - в [229]. Эти потенциалы систематически занижают  $T_B$  по отношению к данным, представленным в Таб. 3.2. Например, для Mg потенциал димера даёт  $T_B=4235$  К, что заметно ниже, чем 7740 К. Для других элементов снижение меньше, но оно всё же есть [14]. Мы ещё вернёмся к этому вопросу далее в разделе 3.8, а пока переходим к остальным металлам.

### 3.5. Другие металлы

В этом разделе мы рассмотрим металлы, для которых измерения положения бинодали и КТ пока ещё недоступны из измерений в силу сравнительно высокой температуры плавления этих металлов (при 1 атм). Отметим, что есть отдельные попытки провести подобные измерения для различных тугоплавких веществ (не только металлов) самыми различными методами, включая ударно-волновые измерения, см., например [230]. Но точность таких измерений и разброс различных данных пока ещё не сравнима с результатами, полученными для Cs и Hg, поэтому интересующие нас бинодали и КТ для остальных металлов пока считаются неизмеренными.

Для построения бинодалей и оценки координат КТ рассмотренных здесь металлов использовалось то же наше интерполяционное уравнение (2.29), что и ранее для щелочных и щёлочно-земельных металлов. Только в рамках процедуры минимизации (2.30) - (2.32) определялся не только параметр  $q$ , но координаты КТ. При этом полагалось что критические и Бойлевские параметры связаны соотношением  $S_1=0.67$  (1.29), что позволяло искать только один из критических параметров (это была  $T_c$ ), а второй определять из (1.29). После того как  $T_c$  и  $\rho_c$  были найдены для оценки критического давления далее использовалось соотношение Тиммерманса (1.32).

Для определения Бойлевских параметров использовалось два подхода, о которых говорилось в разделе 3.2 - по экспериментальным данным и путём расчёта. Для некоторых из ниже рассмотренных металлов использовался только первый из них, для некоторых - только второй, а для некоторых сначала первый, а потом данные были уточнены путём моделирования. Для группы металлов, состоящей из Al, Cu, Fe и Zr изначально мы использовали экспериментальные данные [3; 11]. Потом для Al и Cu мы уточнили результат путём расчёта с EAM потенциалом [227]. Это не слишком сместило как Бойлевские параметры, так и КТ, поэтому далее для Al и Cu мы приведём более ранние результаты. Вообще, эти 4 металла относятся к так называемой группе "хороших" металлов, у которых различные экспериментальные данные, используемые при экстраполяции для определения координат КТ, не противоречат друг другу [231]. В частности это выражается в том, что экспериментальные данные по тепловому расширению этих металлов в области жидкости имеют одинаковый наклон, соответствующий и наклону линии  $Z=1$ . Чтобы продемонстрировать это, на Рис. 3.5 мы представили имеющиеся экспериментальные данные для изобары алюминия  $P=0.3$  GPa [192; 232] и данные по тепловому расширению при  $P \sim 1$  атм [193]. На этом же графике представлен наш расчёт изобары  $P=0.3$  GPa и линии  $Z=1$ . Для обеих этих линий использовался EAM потенциал из [227]. Расчёт проводился до  $T = 4000$  К, которая является границей применимости этого EAM, что подтверждается сравнением с измеренной изобарой - расчётная плотность начинает выходить за погрешность экспериментальных точек. Тем не менее рассчитанная линия  $Z=1$  в этом диапазоне тоже оказывается прямой, что показано пунктирной линией, представляющей обработку расчётных точек методом наименьших квадратов. Кроме этого, видно проявление малой сжимаемости жидкости, который уже был продемонстрирован для щёлочно-земельных металлов на Рис. 3.3: плотность слабо меняется при заметном изменении давления и оба набора экспериментальных данных имеют один наклон.

Остальные "хорошие" металлы демонстрируют аналогичную картину согласия между различными экспериментальными данными, см., например, [13]. Это

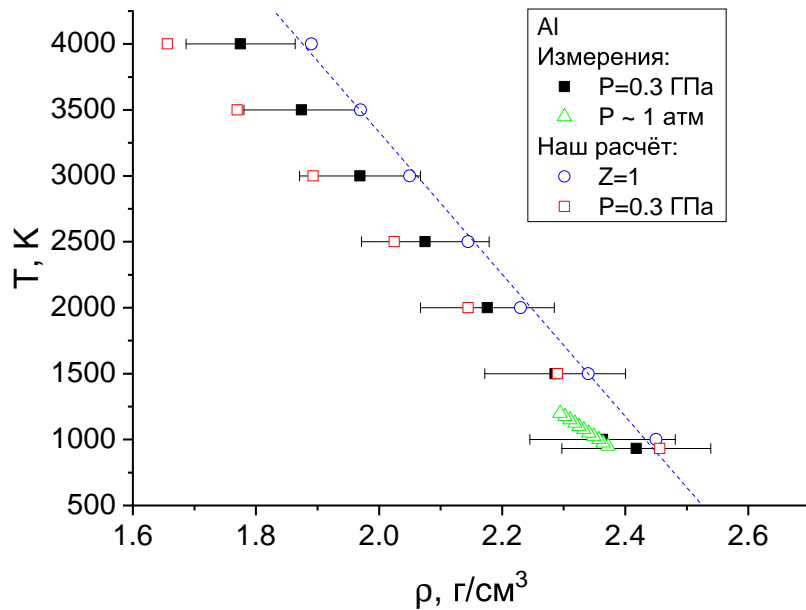


Рис. 3.5. Изобары жидкого алюминия и линия  $Z=1$ . Измерения:  $P=0.3$  ГПа - данные [192; 232],  $P \sim 1$  атм - данные [193]. Наш расчёт проводился с ЕАМ потенциалом [227], пунктирная линия - результат обработки расчётных точек методом наименьших квадратов.

позволяет оценить координаты их КТ различными способами, опираясь на эти согласованные экспериментальные данные при относительно низких температурах. В Таблице 3.3 приведён ряд таких оценок, включая нашу. Для наших оценок КТ и построения бинодалей по (2.29) использовались следующие данные. Измерения плотностей на изобарах при сравнительно высоких давлениях представлены в [192; 232] для Al и Cu, в [233; 234] для Fe и в [235] для Zr. Эти данные использовались для получения Бойлевских параметров, которые для Al и Cu позже уточнялись с помощью расчётов с ЕАМ из [227]. Данные измерений по тепловому расширению этих металлов при  $P \sim 1$  атм представлены в [193—195]. Они далее рассматривались, как низкотемпературная жидкая ветвь бинодали. Давление насыщенных паров, через которое пересчитывалась плотность на газовой ветви бинодали, представлено в [188; 189].

В Таблице 3.3  $Q=qT_c$ , где  $q$  - параметр из (2.29), число в скобках - это справочная теплота парообразования, переведённая в кельвины. Кроме этого, как и в случае щелочных металлов, представлено и относительное отклонение для каждой из ветвей бинодали данных нашего расчёта от экспериментальных точек. Она

Таблица 3.3. Характеристические параметры  $Cu$ ,  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Zr$ . Ист. - источники. Н - наши оценки.  $Q=qT_c$ , где  $q$  - параметр из (2.29), число в скобках - это справочная теплота парообразования, переведённая в кельвины.

|      | Ист.  | $T_c$ , К | $\rho_c$ , г/см <sup>3</sup> | $P_c$ , atm | $Q$ , К          | $Z_c$ | $\varepsilon_L$ , % | $\varepsilon_G$ , % | $\rho_B$ , г/см <sup>3</sup> | $T_B$ , К |
|------|-------|-----------|------------------------------|-------------|------------------|-------|---------------------|---------------------|------------------------------|-----------|
| $Cu$ | Н     | 7580      | 1.58                         | 7976        | 37070<br>(36654) | 0.157 | 2.4                 | 0.7                 | 8.6                          | 15600     |
|      | [217] | 7250      | 2.3                          | 13500       |                  | 0.61  |                     |                     |                              |           |
|      | [236] | 7620      | 1.4                          | 5770        |                  | 0.41  |                     |                     |                              |           |
|      | [225] | 7832      | 2.13                         | 9034        |                  | 0.41  |                     |                     |                              |           |
|      | [186] | 8390      | 2.39                         | 7460        |                  | 0.28  |                     |                     |                              |           |
|      | [218] | 8650      | 2.63                         | 9543        |                  | 0.32  |                     |                     |                              |           |
| $Fe$ | Н     | 7928      | 1.4                          | 2858        | 42490<br>(40914) | 0.175 | 3.9                 | 0.01                | 8.6                          | 16000     |
|      | [60]  | 7650      | 1.63                         | 1534        |                  | 0.2   |                     |                     |                              |           |
|      | [225] | 8787      | 2.183                        | 11310       |                  | 0.34  |                     |                     |                              |           |
|      | [186] | 9250      | 2.03                         | 8750        |                  | 0.31  |                     |                     |                              |           |
|      | [234] | 9600      | 2.03                         | 8250        |                  | 0.24  |                     |                     |                              |           |
| $Al$ | Н     | 6989      | 0.365                        | 1057        | 35854<br>(34188) | 0.137 | 4.3                 | 2.3                 | 4.6                          | 12900     |
|      | [60]  | 5500      | 0.49                         | 1534        |                  | 0.18  |                     |                     |                              |           |
|      | [237] | 6299      | 0.707                        | 884         |                  | 0.065 |                     |                     |                              |           |
|      | [225] | 6595      | 0.698                        | 3988        |                  | 0.28  |                     |                     |                              |           |
|      | [238] | 6700      |                              |             |                  |       |                     |                     |                              |           |
|      | [217] | 7400      | 0.65                         | 8500        |                  | 0.57  |                     |                     |                              |           |
|      | [186] | 8000      | 0.64                         | 4470        |                  | 0.28  |                     |                     |                              |           |
|      | [218] | 8472      | 0.785                        | 5094        |                  | 0.249 |                     |                     |                              |           |
|      | [236] | 8860      | 0.28                         | 4680        |                  | 0.61  |                     |                     |                              |           |
| $Zr$ | Н     | 9960      | 2.24                         | 6674        | 67320<br>(68231) | 0.34  | 0.2                 | 1.5                 | 0.25                         | 29300     |
|      | [186] | 16250     | 1.79                         | 7520        |                  |       |                     |                     |                              |           |

здесь меньше, чем в случае щелочных и щёлочно-земельных металлов, но это объясняется и меньшим диапазоном температур, в которых есть экспериментальные точки на жидкой ветви. Вообще, различные оценки координат КТ демонстрируют большой разброс, чем те, что представлены в Таблице 3.3. Например, в [238] проанализированы 23 оценки только  $T_c$  для  $Al$ , на основании чего и выбрано значение представленное в таблице для этой работы. Они находятся в диапазоне от 5115 до 8944 К. Наша бинадаль для  $Al$  и различные оценки КТ представлены на Рис. 3.6. Там же мы разместили и бинадаль, рассчитанную в [218] с помощью потенциала Морзе, подогнанного, чтобы воспроизводить свойства кристаллической фазы. Аналогичная фазовая диаграмма для меди представлена на Рис. 3.7. Только здесь использован логарифмический масштаб, как и в случае рубидия, чтобы показать диапазон изменения плотности.

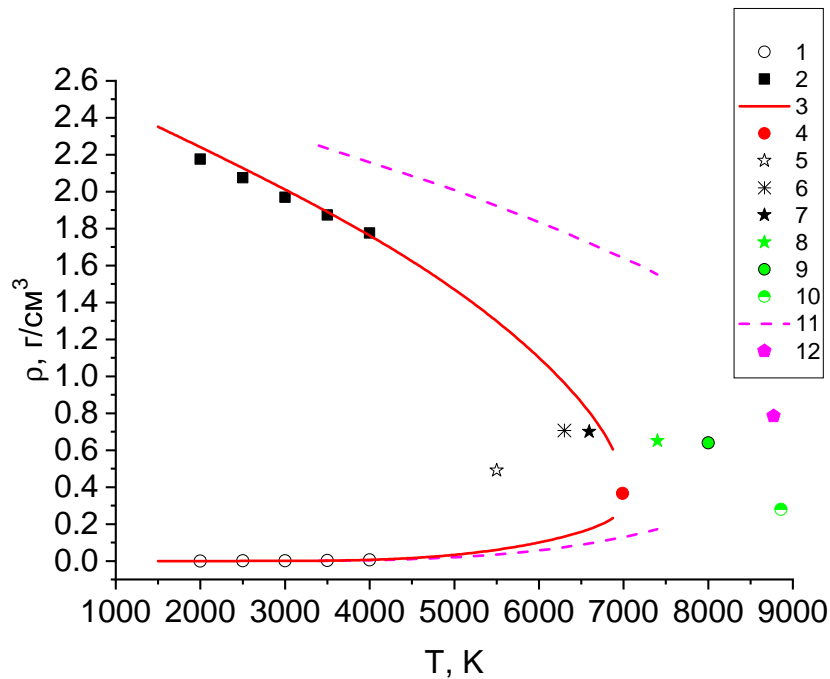


Рис. 3.6. Бинодаль алюминия. Данные измерений: 1 - газовая ветвь по [188; 189], 2 - изобара  $P=0.3$  ГПа [192; 232]. Расчёты и оценки: 3 - наша бинодаль, 4 - наша КТ; 5, 6, 7, 8, 9, 10 - КТ из, соответственно, [60], [237], [225], [217], [186], [236]; 11 и 12 - бинодаль и КТ из [218] соответственно.

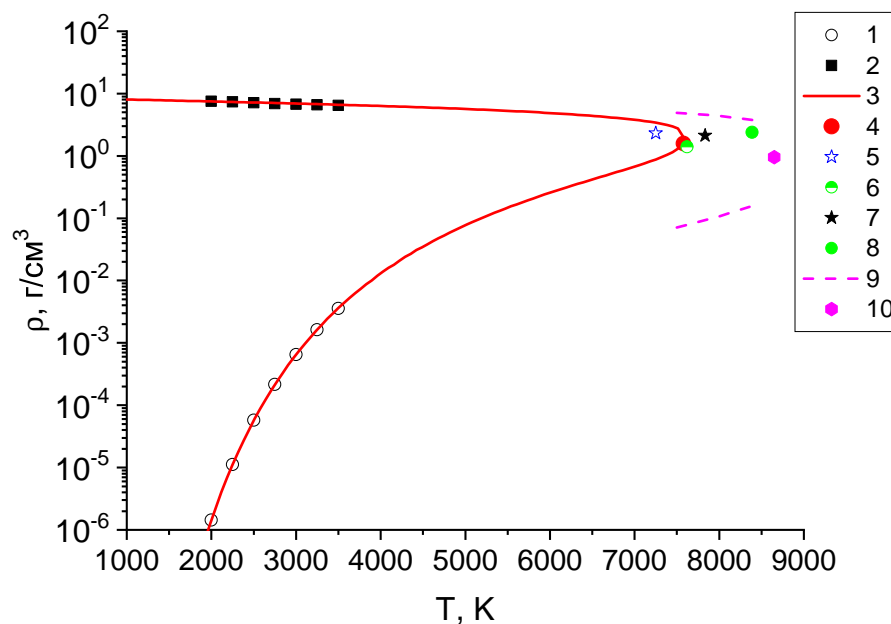


Рис. 3.7. Бинодаль меди. Данные измерений: 1 - газовая ветвь по [188; 189], 2 - изобара  $P=0.3$  ГПа [192; 232]. Расчёты и оценки: 3 - наша бинодаль, 4 - наша КТ; 5, 6, 7, 8 - КТ из, соответственно, [217], [236], [225], [186]; 9 и 10 - бинодаль и КТ из [218] соответственно.

Теперь рассмотрим группу металлов, для которых различные экспериментальные данные могут противоречить друг другу. К ним относятся прежде всего



тугоплавкие металлы (с температурой плавления от 2000 К и выше), такие как, например, W и Ta. Но в эту же группу попадает и уран с температурой плавления 1406 К [190], чьи оценки координат КТ точки могут отличаться в 2-3 раза как раз в силу несогласованности различных экспериментальных данных. На его примере и покажем, как этот эффект себя проявляет. На Рис. 3.8 представлена фазовая диаграмма урана, рассчитанная по нашему интерполяционному уравнению (2.29) вместе с рядом экспериментальных данных.

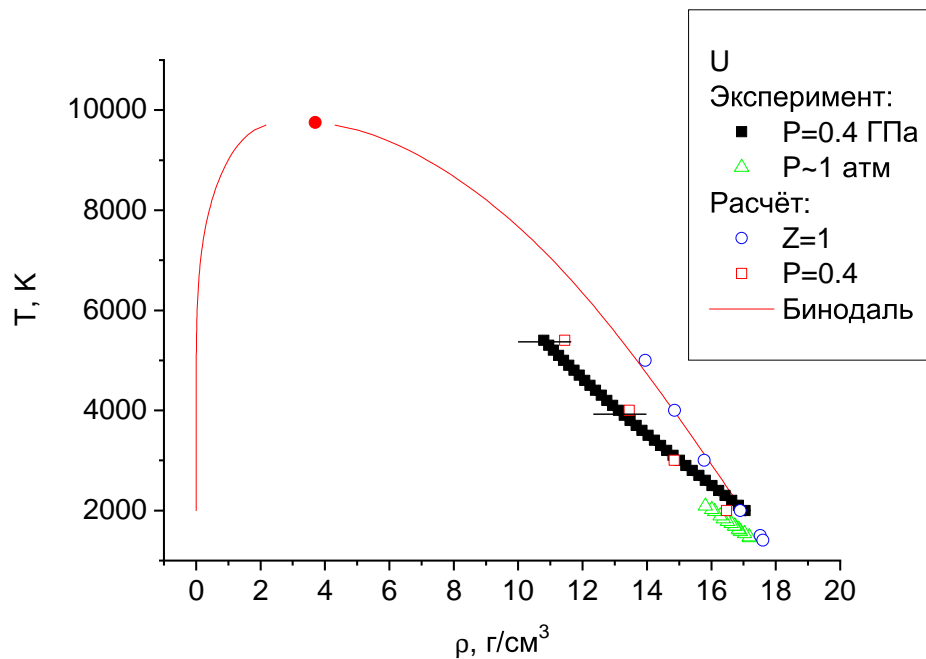


Рис. 3.8. Бинодаль урана. Данные измерений: P=0.4 ГПа - по [192; 239], P ~ 1 атм - по [240]. Расчёты и оценки: символы - наш расчёт с ЕАМ потенциалом [241], линия - наш расчёт по (2.29).

Данные измерений плотности при тепловом расширении жидкого урана представлены в [192; 239; 240; 242]. Наиболее точный эксперимент был проведён в [240] - символы на Рис. 3.8 соответствуют его погрешности. В его рамках рассматривалось расширение жидкого урана при P ~ 1 атм. Собственно изобары, но с большей погрешностью по плотности, были измерены в [192; 239] при P=0.4 ГПа и в [242] при P=0.12 ГПа. Первая из этих изобар и представлена на Рис. 3.8. Для наших расчётов мы использовали ЕАМ потенциал, построенный в [241], который создавался как раз для описания свойств жидкого урана. Отметим, что для урана построено ещё несколько ЕАМ потенциалов, см., например [243], но все они предназначены

для описания кристалла и хуже работают в области жидкости, чем потенциал из [241]. Расчёт с последним изобары  $P=0.4$  ГПа показал хорошее согласие (в пределах погрешности эксперимента). Далее этот потенциал использовался для расчёта Бойлевских параметров, что было возможным, так как получаемая линия  $Z=1$  для этого потенциала тоже оказывалась прямой. Для расчёта бинодали по нашему интерполяционному уравнению (2.29) и последующей процедуры минимизации мы использовали в качестве низкотемпературных данных на газовой ветви бинодали, как и для Al и Cu, результаты из [188; 189]. В качестве данных на жидкой ветви бинодали использовались данные [240]. И тут сразу и возникло существенное отличие с предыдущими фазовыми диаграммами для Al и Cu. Прежде всего видно, что экспериментальные изобары попадают в рассчитанную двухфазную область. Но это не просто неточность метода.

Ранее в [231] было показано, что для U существующие экспериментальные данные являются несогласованными при использовании обычных методов оценки координат КТ. Для "хороших" металлов изобары и вообще данные по тепловому расширению практически совпадают и достаточно точно описываются линейными зависимостями. Это же наблюдается и у обычных неметаллических газов и жидкостей, рассмотренных в первой главе [47]. Эти зависимости можно экстраполировать в область нулевых плотностей и найти некую точку пересечения с осью температур, скажем  $T_1$ . Для веществ с известными координатами КТ отношение  $T_1/T_c$  обычно около 2–3. Если предположить, что это отношение сохраняется и для металлов, то таким образом можно оценить  $T_c$ . Но, очевидно, что наклон изобар играет критическую роль в таком подходе. И для "хороших" металлов, где наклон практически одинаков, это работает, см. , например, [221]. Для урана упомянутые выше изобары [192; 239; 240; 242] несколько расходятся, но всё равно их продолжение пересекает ось температур в районе 10 кК, что должно было бы давать  $T_c \sim 5$  кК. Но температура кипения урана при 1 атм составляет 4404 К [188; 189]. Поэтому, неудивительно что другой способ оценки КТ, заключающийся в экстраполяции давления насыщенных паров по уравнению Клапейрона-Клаузиуса (см., например,

[60; 189]), приводит к  $T_c \sim 10$  кК. К подобным высоким значениям ведёт и ещё один способ оценки координат КТ, заключающийся в экстраполяции теплоты парообразования и использованный в [186]. Чтобы примерить эти ”высокотемпературный” и ”низкотемпературный” способы оценки можно либо сдвинуть  $\rho_c$  в область очень низких значений, но тогда вряд ли опишется давление насыщенных паров. Либо предположить невыпуклый характер самой бинодали, как это было сделано в [231]. Фазовая диаграмма представленная на Рис. 3.8, только подчёркивает это противоречие. Наша оценка КТ соответствует ”высокотемпературному” способу, который описывает давление насыщенных паров. Она, наряду с параметрами КТ для ещё двух подобных металлов представлена в Таблице 3.4. Критическое давление оценивалось по соотношению Тиммерманса (1.32).

Таблица 3.4. Характеристические параметры  $U, W, Ta$ . Ист. - источники. Н - наши оценки.  $Q=qT_c$ , где  $q$  - параметр из (2.29), число в скобках - это справочная теплота парообразования, переведённая в кельвины.

|      | Ист.  | $T_c, K$ | $\rho_c, \text{г/см}^3$ | $P_c, \text{atm}$ | $Q, \text{kK}$   | $Z_c$ | $\rho_B, \text{г/см}^3$ | $T_B, K$ |
|------|-------|----------|-------------------------|-------------------|------------------|-------|-------------------------|----------|
| $U$  | Н     | 9750     | 3.70                    | 2450              | 50.37<br>(50.18) | 0.195 | 19.0                    | 18370    |
|      | [236] | 9000     | 2.60                    | 5000              |                  | 0.60  |                         |          |
|      | [187] | 9900     | 2.74                    | 1376              |                  | 0.145 |                         |          |
|      | [186] | 11600    | 5.30                    | 6100              |                  | 0.28  |                         |          |
| $W$  | Н     | 12500    | 4.92                    | 6753              | 90.20<br>(93.14) | 0.24  | 20.1                    | 29100    |
|      | [186] | 21100    | 5.87                    | 15830             |                  | 0.28  |                         |          |
|      | [244] | 12000    | 4.20                    | 6000              |                  | 0.26  |                         |          |
|      | [245] | 12500    | 4.52                    | 11000             |                  | 0.43  |                         |          |
|      | [246] | 14000    | 4.71                    | 5000              |                  | 0.17  |                         |          |
| $Ta$ | Н     | 11100    | 4.10                    | 4369              | 92.3<br>(90.6)   | 0.21  | 19.5                    | 24210    |
|      | [186] | 20570    | 5.04                    | 13500             |                  | 0.432 |                         |          |
|      | [247] | 13380    | 3.83                    | 7070              |                  | 0.568 |                         |          |
|      | [248] | 11600    | 4.32                    | 5000              |                  | 0.504 |                         |          |
|      | [249] | 13400    | 3.32                    |                   |                  |       |                         |          |

В Таблице 3.4, очевидно, представлены далеко не все возможные оценки КТ

этих металлов. Для урана мы оставили только две характерные ”высокотемпературные” оценки КТ, а большее число самых различных таких оценок представлено в [231].

Аналогичным образом мы поступили и для W, для которого большой обзор критических точек проведён в [244]. Для этого элемента ситуация с данными в области жидкости ещё более неопределённая, чем для U. Это неудивительно, так как W является едва ли не самым тугоплавким элементом из всей таблицы Менделеева, если не считать углерод. Его температура плавления 3695 К [190], поэтому измерения здесь проводить особенно трудно. Как результат изобары для W в области жидкости имеют различный наклон. (Наш расчёт в качестве низкотемпературных данных на жидкой ветви бинодали использовал результаты [250]). Вследствие этого, даже если оценивать положение КТ только экстраполяцией различных изобар, то получится очень значительный разброс результатов. Чтобы продемонстрировать это, в таблицу была включена оценка из [186], которая по температуре почти вдвое превосходит все остальные оценки. Вообще же  $T_c$  вольфрама по различным оценкам, приведённым в [244] варьируется от 11880 К до 23000 К. Чтобы снизить этот разброс в [244] было проведено расчёт на базе первопринципного моделирования, упоминавшегося в начале этой главы. Получившиеся координаты КТ оказались близки как к нашей оценке, так и к оценкам ряда других авторов. Так как такое моделирование является наиболее точным расчётным методом на данный момент, то именно результат [244] следовало бы признать наиболее точным. Но в другой работе этой же группы [251] было показано, что этот метод существенно зависит от выбора обменно-корреляционного функционала, изменение которого может смещать  $T_c$  приблизительно на 10 %. И эта величина может быть принята за точность оценок КТ в рамках первопринципного моделирования в настоящий момент.

Аналогична и ситуация с танталом. Мы представили лишь некоторые из оценок КТ для тантала. Более подробный их обзор можно найти в [249]. Именно результаты этой работы использовались нами в качестве данных на жидкой вет-

ви бинодали, а Бойлевские параметры были получены путём моделирования с ЕАМ потенциалом из [252; 253]. Для Та так же значителен разброс  $T_c$ , как и для вольфрама. И для него тоже было проведено первопринципное моделирование для определения координат КТ [248]. Оценка КТ из этой работы тоже оказалась близка к нашей.

### 3.6. Металлы с ”обратным” плавлением.

Таким образом, наш метод оказался вполне применим для оценки КТ, по крайней мере, ”хороших” металлов. Остановимся ещё на двух таких металлах - это Ga и Bi. Эти металлы интересны двумя аспектами. Во-первых они обладают очень низкой температурой плавления при нормальных условиях, для Bi это  $T_m = 544.77$  К, а для Ga  $T_m = 303$  К [190]. Это позволило получить значительный объём измеренных теплофизических данных именно в области жидкости. Но, несмотря на такую низкую  $T_m$  (галлий плавится практически в руках), критические точки обоих металлов лежат достаточно высоко. Поэтому ни они сами, ни бинодали этих металлов до сих пор не получены в эксперименте. А второй аспект заключается в том, что для них, как и для воды, наблюдается ”обратное” плавление в окрестности указанных выше  $T_m$ . Т.е. при плавлении эти металлы не расширяются, а сжимаются. Конечно, при дальнейшем повышении температуры кривая плавления приобретает обычный наклон. Но само ”обратное” плавление приводит к тому, что в окрестности этих  $T_m$  уже в кристаллическом состоянии появляется множество фаз. Всё это делает эти элементы несколько отличающимися от остальных ”хороших” металлов. Поэтому представляет интерес посмотреть для них поведение линии  $Z=1$  и рассматриваемых закономерностей.

Для жидкого галлия имеется достаточно много  $P - V - T$  данных измерений. И что ещё более важно, новые измерения подтверждают результаты старых. Изначально зависимость  $\rho(T)$  вдоль изобар  $P=1, 500, 1000, 1500, 200, 2500$  атм была измерена в [254] в диапазоне температур 323-873 К. При этом точность из-

мерений плотности заявлялась в 0.3 % ! Аналогичные измерения при  $P \sim 1$  атм были проведены в [255] до нормальной температуры кипения, которая у Ga лежит между 2473 К и 2676 К [256]. Позже эти данные были дополнены данными измерений дифракции на изобарах  $P = 5, 10, 300, 700$  атм [257]. Наконец, наиболее свежие измерения скорости звука в галлии [258] позволили их авторам получить зависимости  $P(\rho)$  вдоль изотерм в диапазоне 293-573 К вплоть до  $P=10$  ГПа. Сравнение этих наиболее свежих результатов с предыдущими показало отличное согласие. Таким образом, у нас есть все необходимые данные для применения нашего интерполяционного уравнения (2.29) и оценки КТ галлия. В качестве данных на газовой ветви мы опять воспользовались давлением насыщенных паров [188], а плотность на изобаре  $P = 1$  атм можно рассматривать как плотность на жидкой ветви бинодали. Теперь осталось определить положение линии  $Z=1$  и найти Бойлевские параметры. В принципе, изобары из [254; 255; 257] могут очень точно быть подогнаны линейными зависимостями, что позволяет получить необходимые  $\rho, T$  путём интерполяции или экстраполяции этих линейных зависимостей в нужную точку. Это и было проделано, но чаще это оказывалась именно экстраполяция, которая, при этом, ещё и приводила к тому, что полученные точки оказывались глубоко в области кристалла. Например для  $P=500$  атм результатом были  $T=67.2$  К и  $\rho=6.25$  г/см<sup>3</sup>, для  $P=1000$  атм -  $T=134.5$  К и  $\rho=6.2$  г/см<sup>3</sup>, для  $P=1500$  атм -  $T=204.11$  К и  $\rho=6.17$  г/см<sup>3</sup>. Все эти точки относятся к кристаллическому состоянию, в котором, как мы видели в 1й главе, тоже есть линия  $Z=1$ , но она не является продолжением этой же линии из области жидкости. В жидкости же имеющиеся изобары дают только две точки, что явно недостаточно. Поэтому здесь мы снова воспользовались численным моделированием. Для галлия разработано несколько ЕАМ потенциалов, для описания кристаллической фазы и есть даже более продвинутый модифицированный вариант такого потенциала [259]. Но все они работают при сравнительно низких температурах, поэтому нами был выбран ЕАМ потенциал из [260], который разрабатывался, чтоб описать результаты [255] и корректно воспроизводит данные по тепловому расширению до 3000 - 4000 К. Так

же он успешно воспроизводит и более свежие экспериментальные данные [258], появившееся после разработки этого ЕАМ. Чтобы проверить это, мы специально рассчитали изотерму  $T = 573$  К и сравнили её с результатами [258]. Обе изотермы представлены на Рис. 3.9 из которого очевидно согласие между расчётом и измерениями.

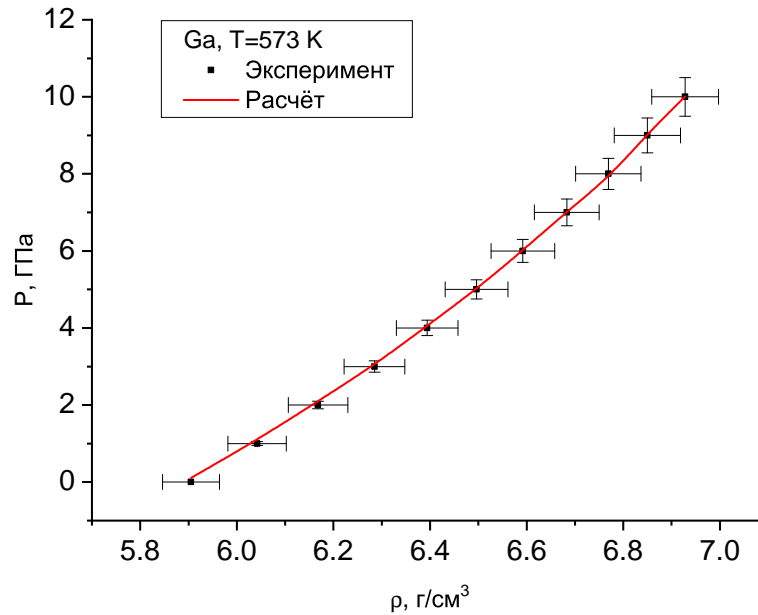


Рис. 3.9. Изотерма галлия  $T=573$  К. Эксперимент - данные [258]; Расчёт - наш расчёт с ЕАМ потенциалом [260].

Убедившись, что выбранный потенциал работает в нужной нам области мы рассчитали с его помощью линию  $Z=1$ , которая оказалась прямой. Далее, экстраполируя её к осям координат, мы нашли Бойлевские параметры и построили бинадаль Ga с помощью нашего уравнения (2.29). Результат представлен на Рис. 3.10.

Из этого рисунка видно что используемый потенциал действительно производит прямую линию  $Z=1$  в области своей применимости. Экстраполяция этой линии к осям координат даёт значения  $T_B=12000$  К,  $\rho_B=6.2$  г/см³. Величина параметра  $q = Q/T_c = 4.22763$ . Теплота же испарения при 1 атм  $Q = 256$  кДж/моль [256]. Так как наша  $T_c = 4833$  К, то  $Q/T_c = 6.37$ , что явно больше значения параметра  $q$ . Но в остальном наша оценка КТ по температуре согласуется с оценками других

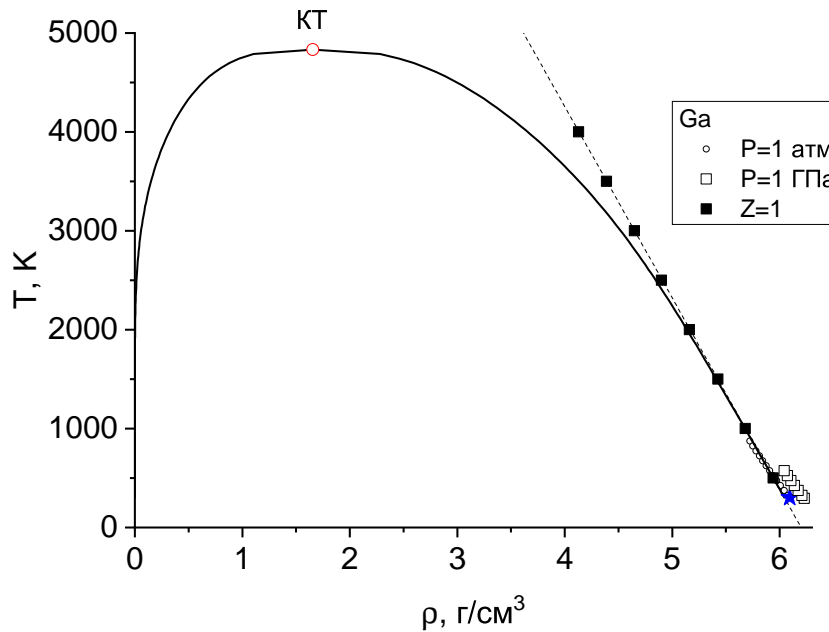


Рис. 3.10. Бинодаль галлия. Экспериментальные данные:  $P=1$  атм [254],  $P=1$  ГПа [258], звездочка - точка плавления. Расчёт: Сплошная линия - бинодаль галлия, рассчитанная по (2.29); закрасненные квадратики - линия  $Z=1$ , рассчитанная с ЕАМ потенциалом из [260]; КТ - наша оценка положения критической точки. Пунктирная линия - подгонка линии  $Z=1$  методом наименьших квадратов.

авторов, которые представлены в Таблице 3.5. Исключение составляет лишь  $T_c$  по [186]. Величина  $P_c$ , как и ранее, оценивалась через соотношение Тиммерманса (1.32).

Таблица 3.5. Критические параметры галлия.

| $T_c$ , К | $\rho_c$ , г/см <sup>3</sup> | $P_c$ , atm | $Z_c$ |            |
|-----------|------------------------------|-------------|-------|------------|
| 5000      | 1.707                        | 0.76        | 0.075 | [261]      |
| 4940      | 1.67                         |             |       | [187]      |
| 7210      | 1.77                         | 4.31        | 0.283 | [186]      |
| 4546      | 0.776                        | 1.208       | 0.287 | [185]      |
| 4833      | 1.657                        | 2.55        | 0.267 | Эта работа |

Для висмута ситуация аналогична галлию и даже в чём-то лучше. В [260] был разработан потенциал и для жидкого висмута, который вполне подходит для наших целей. Но кроме этого линия  $Z=1$  может быть построена непосредственно из экспериментальных данных, на основе которых в [262] было построено уравнение состояния жидкого висмута. Это уравнение применимо до  $T = 973$  К и  $P = 4.3$  ГПа.



Построенная в этой области линия  $Z=1$  оказалась прямой. При более высоких температурах эта линия была рассчитана с помощью вышеупомянутого ЕАМ. Обе линии прекрасно дополняют друг друга. В качестве данных на газовой ветви бинодали использовалось, как и ранее, давление насыщенных паров из [263], а плотность жидкого висмута при  $P \sim 1$  атм представлена в [264]. Эти данные и использовались при построении бинодали и оценки положения КТ, которые представлены на Рис. 3.11.

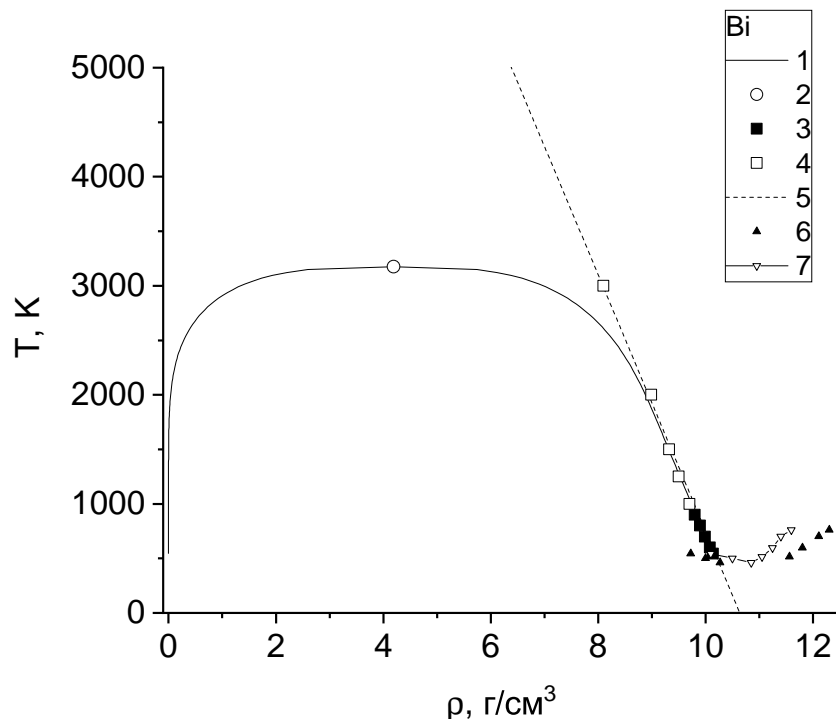


Рис. 3.11. Фазовая диаграмма висмута. 1 - бинодаль, рассчитанная по (2.29); 2 - критическая точка; 3 - линия  $Z=1$ , полученная в данной работе из измерений [262]; 4 - линия  $Z=1$ , рассчитанная в данной работе с потенциалом [260]; 5 - линейная подгонка по точкам предыдущих двух линий; 6 - плотность твёрдой фазы на линии плавления по данным измерений [265]; 7 - плотность жидкой фазы на линии плавления, рассчитанная в настоящей работе.

На Рис. 3.11 помимо линии  $Z=1$  и бинодали мы представили и кривую плавления, согласно данным измерений [265]. В [265] представлены данные по давлению, температуре и плотности твёрдой фазы при плавлении, но нет плотности жидкой фазы, кроме как при  $T = T_m$ . Для определения последней, мы взяли те же плотность и давление, что и в [265], и рассчитали соответствующую плотность в жидкой фазе, используя потенциал [260]. Эти данные представлены линией с перевёрнутыми

незакрашенными треугольниками. При  $T = T_m$  полученная в расчёте плотность жидкой фазы  $10.07 \text{ г/см}^3$  находится в хорошем согласии с экспериментальным значением, приведённым в [265]:  $10.05 \text{ г/см}^3$ . Так же отлично виден "обратный ход" плавления, о котором говорилось выше. Он продолжается пока температура не понизится до  $461 \text{ К}$ , а потом начинается обычный ход плавления.

Линия 5 на Рис. 3.11 отклоняется от обеих линий  $Z=1$  не более чем  $1 \%$ . Это позволяет экстраполировать её к осям координат и получить, что для висмута  $T_B = 11510 \text{ К}$ ,  $\rho_B = 10.636 \text{ г/см}^3$ . Параметр  $q$  после минимизации оказался равным  $6.2$ , что соответствует  $Q = 164 \text{ кДж/моль}$ , а справочная теплота парообразования (при  $P = 1 \text{ атм}$ )  $177 \text{ кДж/моль}$  [190]. Критическое давление было определено по соотношению Тиммерманса (1.32). Остальные критические параметры представлены в Таблице 3.6, наряду с оценками других авторов.

Таблица 3.6. Оценки координат критической точки висмута по данным разных авторов.

| $T_c, \text{ К}$ | $\rho_c, \text{ г/см}^3$ | $P_c, \text{ атм}$ | $Z_c$ |             |
|------------------|--------------------------|--------------------|-------|-------------|
| 3284             | 1.529                    | 0.574              | 0.29  | [185]       |
| 4200             | 1.66                     | 1.26               | 0.45  | [186]       |
| 4620             | 2.60                     |                    |       | [266]       |
| 3174             | 4.192                    | 2.087              | 0.39  | Наши данные |

### 3.7. Сера.

В этом разделе мы остановимся ещё на одном классе веществ, для которого доступны данные измерений бинодали, но которые являются кристаллами, диэлектриками, при нормальных условиях. Это сера, селен и фосфор. Для этих же веществ доступны и измерения  $P - V - T$  данных в жидкости, что позволяет извлечь линию  $Z=1$  непосредственно из экспериментальных данных. Исследования проведены пока только для серы, но так как эти элементы похожи по электронной структуре своих атомов, то можно ожидать, что поведение термодинамических свойств остальных двух элементов будет аналогично сере. Ещё одной общей

их общей особенностью является аллотропия состава в области жидкости [267]. Это существенно отличает их от всех ранее рассмотренных газов и жидкостей из 1й главы, которые сохраняют свой молекулярный (атомарный) состав на всей рассматриваемой области фазовой диаграммы. Отметим, что сера по количеству аллотропических модификаций в кристаллической фазе вообще занимает 2е место после углерода [190]. Поэтому представляется возможным посмотреть как аллотропия состава влияет на рассмотренные соотношения подобия.

Уравнение состояния, положение бинодали и КТ для серы в жидком состоянии исследовались с начала 20 века и уже к 1980м года были получены достаточно точные данные измерений, обобщённые в [268; 269]. Значение  $T_c = 1313$  К совпадает в обеих работах, а остальные параметры находятся в пределах взаимных погрешностей:  $P_c = 179.7$  атм,  $\rho_c = 0.563$  г/см<sup>3</sup> [268];  $P_c = 205$  атм,  $\rho_c = 0.6$  г/см<sup>3</sup> [269]. Давление насыщенного пара серы представлено в [268], а в [269] представлены также данные  $P - V - T$  на изохорах вплоть до сверхкритических температур и плотностей от 0.2 до 1.8 г/см<sup>3</sup>. Приведём также и справочные данные для серы: плотность при нормальных условиях  $\rho_n = 2.07$  г/см<sup>3</sup> ( $\alpha$ -фаза), температура плавления  $T_m = 386$  К (из  $\alpha$ -фазы), плотность жидкости в точке плавления  $\rho_m = 1.819$  г/см<sup>3</sup>, при этом сера расширяется на 5.1 % [190]. Зависимости  $P(T)$  в [269] практически линейны для всех представленных изохор. Это позволяет для каждой заданной изохоры с известной плотностью провести линейную интерполяцию по  $T$  и определить линию  $Z=1$  напрямую, решив уравнение  $P(n, T) = nk_B T$  если известен структурный состав серы. В своих различных кристаллических фазах сера в узлах решёток содержит кольцеобразные молекулы  $S_8$ , и они же доминируют в окрестности линия плавления при не слишком больших температурах ( $T < 1500$  К) и не слишком малых плотностях ( $\rho > 1.3$  г/см<sup>3</sup>  $\sim 2 \rho_c$ ) [267—269]. Однако при повышении температуры и понижении плотности появляются молекулы и с меньшим числом атомов [190]. Так, в окрестности критической точки среднее число атомов в молекуле оценено как 2.78 [268]. В парах же при температурах от 1273 до 1673 К преобладает смесь  $S_2$  и  $S$ , а при ещё больших  $T$  остаются толь-

ко атомы [190]. Поэтому возникает неопределённость в выборе массы частицы  $m$ , чтобы найти концентрацию  $n = \rho/m$ . Для разрешения этой неопределённости мы ограничились вышеуказанной областью жидкости, в которой преобладают  $S_8$ . Соответственно масса была  $m=8m_S = 256.52$  г/моль. И в этой области линия  $Z=1$  оказалась прямой - см. Рис. 3.12. Точнее, точки полученные на отдельных изохолах, описываются линейной зависимостью с ошибкой менее 2 % при  $T_B = 3384$  К и  $\rho_B = 2.07$  г/см<sup>3</sup>, причём  $\rho_B \sim \rho_n$ , как и для многих более простых веществ [3]. Заметим, что если рассмотреть линию  $Z=1$  с  $m=2m_S = 64.13$  г/моль, то она тоже будет прямой в рассмотренном диапазоне температур. Но она будет лежать при существенно больших плотностях. Другие же линии могут вообще не быть прямыми уже при этих температурах, как линия с  $m=4m_S = 128.26$  г/моль. Обе эти линии тоже представлены на Рис. 3.12.

Далее, вполне естественным проверить, сможет ли наше уравнение (2.29) описать экспериментальную бинодаль серы [268; 269]. Так как КТ для серы известна, то нужно определить лишь  $q$ . В качестве  $\rho_c$  мы выбрали значение из [268], т. е. 0.563 г/см<sup>3</sup>. Проведя минимизацию по (2.30) - (2.32), мы нашли, что  $q = 6.5$  является оптимальным. Результаты расчётов бинодали по (2.29), экспериментальная бинодаль и линия  $Z = 1$  по данным [268; 269] представлены на Рис. 3.12. Кроме этого, мы представили и Таблицу 3.7, в которой для определённого набора температур представлены экспериментальные плотности и давление насыщенного пара, а также плотности, рассчитанные по соотношениям (2.29).

Как можно видеть из Таблицы 3.7 соотношения (2.29) описывают жидкую ветвь бинодали с ошибкой не превышающей 3 %, для газовой ошибка может достигать 5 %, что вполне соответствует точности измерений в [268; 269]. Заметим так же, что отклонение линии  $Z=1$  от линейной зависимости становится больше с ростом температуры и уменьшением плотности. Поэтому можно ожидать, что при более высоких температурах, чем представлены в [268; 269] прямолинейная зависимость будет нарушена. И это может быть связано как раз с аллотропией состава серы.

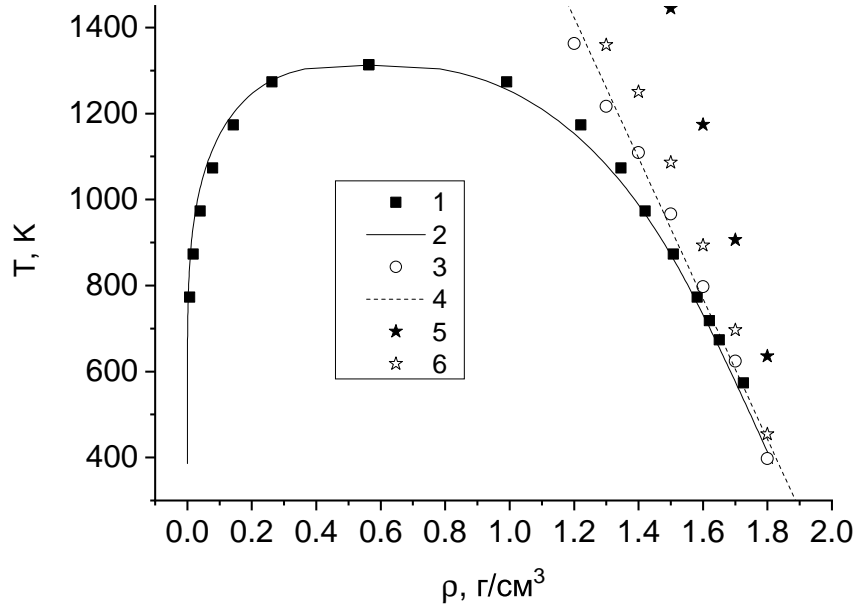


Рис. 3.12. Фазовая диаграмма серы. 1- бинодаль согласно данным измерений [268; 269]; 2 - бинодаль, рассчитанная по соотношениям (2.29); 3- линия  $Z=1$  построенная по экспериментальным данным [269] при  $m=8m_S$ ; 4 - прямая линия  $Z=1$  по ВдВ зависимости (1.2) с  $T_B = 3384$  и  $\rho_B = 2.07$  г/см<sup>3</sup>; 5 - то же, что линия 3, но при  $m=2m_S$ , 6 - то же, что линия 3, но при  $m=4m_S$ .

Таблица 3.7. Температура  $T$ , экспериментальное давление насыщенных паров  $P_s$ , экспериментальные плотности пара  $\rho_{V-EXP}$  и жидкости  $\rho_{L-EXP}$  по данным [268; 269] и теоретические плотности пара  $\rho_V$  и  $\rho_L$ , рассчитанные по (2.29).

| $T_c$ , К | $P_s$ , атм | $\rho_{V-EXP}$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_{L-EXP}$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_V$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_L$ , г/см <sup>3</sup> |
|-----------|-------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 773       | 2.05        | $7.01 \cdot 10^{-3}$               | 1.57                               | $6.87 \cdot 10^{-3}$         | 1.57                         |
| 873       | 6.39        | $1.86 \cdot 10^{-2}$               | 1.50                               | $1.77 \cdot 10^{-2}$         | 1.47                         |
| 973       | 16.5        | $3.99 \cdot 10^{-2}$               | 1.41                               | $3.81 \cdot 10^{-2}$         | 1.40                         |
| 1073      | 38.0        | $7.91 \cdot 10^{-2}$               | 1.31                               | $7.71 \cdot 10^{-2}$         | 1.30                         |
| 1173      | 77.7        | 0.1426                             | 1.19                               | 0.136                        | 1.17                         |
| 1273      | 144.5       | 0.263                              | 0.99                               | 0.25                         | 0.97                         |

Проверка соотношения (1.29) приводит к значению 0.66, что очень близко к 0.67. Соотношение Тиммерманса (1.32) тоже приводит к  $Z_c = 0.27$ , что тоже близко к значению  $Z_c = 0.263$ , полученному в [268]. Однако критическое давление  $P_c = Z_c \rho_c k_B T_c / m$  получится близким к экспериментальной величине 179 атм только если учесть, что сера в окрестности КТ состоит уже не из 8-атомных, а из 2-3-атомных молекул. Если взять число атомов в молекуле как в [268], т.е. 2.78, то (1.32) даёт  $P_c = 186$  атм. Таким образом, при понижении плотности аллотропия

состава всё же влияет на исследуемые соотношения подобия.

### 3.8. Линия $Z=1$ для ртути в закритической области.

Для ртути, как и было сказано выше, наши соотношения подобия работают хорошо, о чём уже говорилось в разделе 3.3. В области жидкости эта прямолинейность линии  $Z=1$  подтверждается на основе экспериментальных данных [191] с точностью до 1 %. Более того, наличие данных при  $T > T_c = 1751$  К позволяет даже восстановить линию инверсии процесса Джоуля-Томсона до  $\sim 2000$  К, хотя и с заметным разбросом экспериментальных точек. Фазовая диаграмма ртути с этими обеими идеальными линиями представлена на Рис. 3.13 при меньше приблизительно 2100 К, что являлось верхней границей измерений в [191].

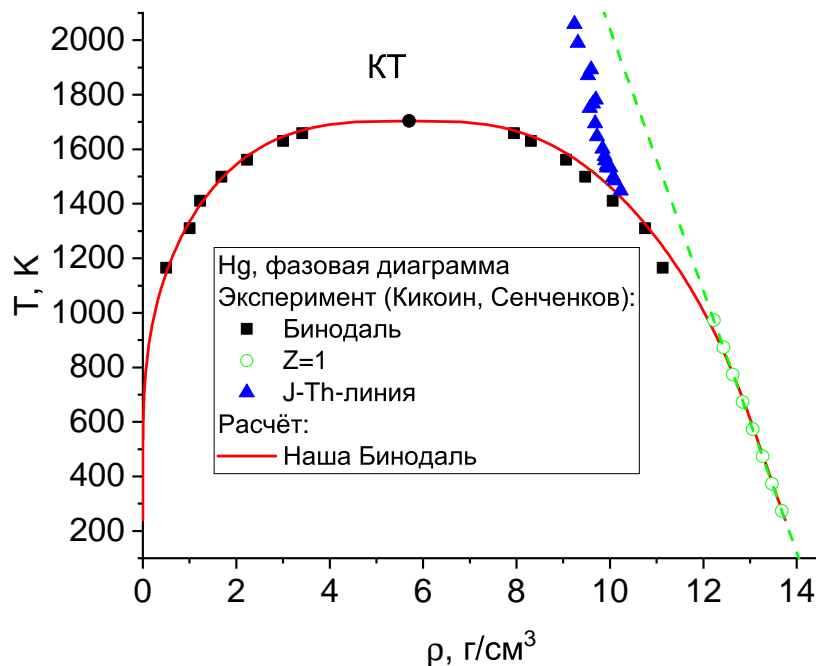


Рис. 3.13. Фазовая диаграмма ртути. Экспериментальные точки - [191], наша бинодаль рассчитана по (2.29). Пунктирная линия - линейная подгонка линии  $Z=1$  методом наименьших квадратов. КТ - критическая точка.

На Рис. 3.13 представлена и наша бинодаль, с параметрами из Таблицы 3.1, которая неплохо согласуется с экспериментальной. Также для Hg, как и говорилось в разделе 3.3, хорошо выполняются соотношения подобия. Так и параметр  $S_1 = 0.67$ ,

и соотношение Тиммерманса  $\rho_c/\rho_B=0.4$ , что равно  $Z_c$  - см. Таблицу 3.1. Но это всё верно при условии, что Бойлевские параметры получены экстраполяцией прямой линии на Рис. 3.13, которую по экспериментальным данным [191] можно построить только до  $T \sim 1000$  К. Однако при более высоких температурах и сохранении наклона, линия  $Z=1$  неизбежно перейдёт в областей более разреженных плотностей. А там металл представляет собой скорее газ атомов [224]. Потенциалы взаимодействия атом-атом, как уже говорилось выше в разделе по щёлочно-земельным металлам явно занижают  $T_B$ , полученную экстраполяцией прямолинейной линии  $Z=1$  из области жидкости в область газа. И ртуть лишь подтверждает эту тенденцию. В [270] был разработан парно-аддитивный потенциал взаимодействия для 2х атомов Hg. И полученная с его помощью  $T_B=3100$  К оказалось вдвое ниже чем наша, полученная экстраполяцией. Таким образом, потенциалы димеров явно указывают что соотношения подобия при переходе в область разреженного газа должны работать (если работать вообще) как-то по другому. Экспериментальные данные по ртути позволяют продемонстрировать это явно. Помимо измерений [191] мы уже цитировали и более позднюю работу [216], в которой диапазон измерений прежде всего плотностей был расширен и достигал газовых значений. Эти результаты были впервые обработаны Фокиным Л. Р. с соавторами в [271], и было показано, что линия  $Z=1$  при переходе к низким плотностям начинает изгибаться и существенно меняет свой наклон. Фазовая диаграмма Hg с расширенной линией  $Z=1$  представлена на Рис. 3.14. Мы убрали с неё наши данные, и оставили только экспериментальные точки.

Из этой фазовой диаграммы хорошо видно что оба набора экспериментальных данных производят прямую линию  $Z=1$  до  $T \sim 2200$  К с нашими  $T_B$  и  $\rho_B$ . Но дальше эта линия начинает изгибаться и менять наклон.

Таким образом, пример ртути демонстрирует нам, что в жидкой области металлов линия  $Z=1$  остаётся прямолинейной, что сохраняет все соотношения подобия с нею связанные, которые ранее наблюдались для обычных газов и жидкостей. Но при переходе в разреженную область это уже не так. И это не аномалия,

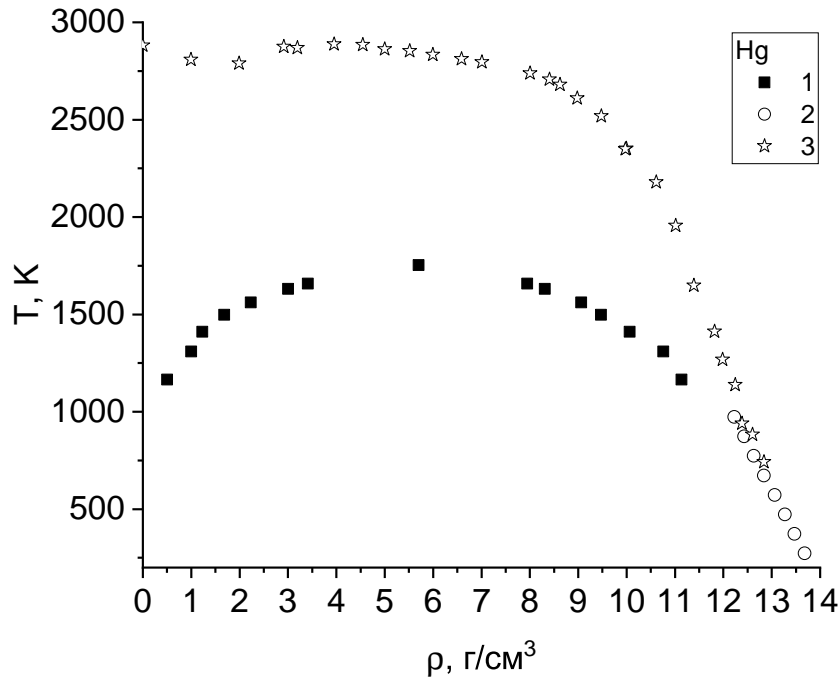


Рис. 3.14. Фазовая диаграмма ртути. Экспериментальные точки: 1 - Бинодаль по [191], 2 - линия  $Z=1$  по [191], 2 - линия  $Z=1$  по [216].

характерная только для ртути. В следующей главе мы покажем, что такое поведение вызывается, тем, что металл уже нельзя рассматривать как однокомпонентную среду, и кулоновскую компоненту в такой среде нужно учитывать явно.

### 3.9. Выводы к третьей главе.

Итак, мы показали, что линия  $Z = 1$  остаётся прямолинейной в области жидкости для металлов, подобно тому как это было для обычных газов и жидкостей и ряда модельных систем, но во всей области фазовой диаграммы. Это позволило использовать рассмотренные для обычных газов и жидкостей соотношения подобия и для металлов. Было показано что эти соотношения выполняются для металлов с известными положениями КТ и бинодалей. Это позволило применить их и для металлов, где такие данные пока не могут быть измерены, и оценить положение их КТ, а так же построить бинодали по предложенному интерполяционному уравнению. Всё это было возможным в силу того, что в жидкой области металл можно



рассматривать как однокомпонентную системы, состоящую из модельных части, взаимодействующих с эффективным потенциалом, который и включает в себя всё влияние как квантовых эффектов, так и наличия нескольких компонент. При повышении температуры и переходе в более разреженную область, такая модель уже не применима, что подтверждается экспериментальными данными для ртути. На это же указывает и величина температуры Бойля для металлов, полученная при расчёте с потенциалами атомарных димеров, которая явно меньше, чем та же величина, полученная экстраполяцией данных из области жидкости в область газа. Это обстоятельство указывает на то что разреженная часть фазовой диаграммы металлов должна быть рассмотрена отдельно, что и будет сделано в следующей главе.

Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [1; 3; 6; 11—14; 16; 17; 22; 23; 39].

## Глава 4

## Законы подобия и теплофизические свойства низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников

### 4.1. ”Вириальные” разложения в кулоновской системе и линия единичного фактора сжимаемости.

Для ответа на вопрос предыдущей главы нужно вспомнить, что низкотемпературная плазма содержит уже несколько компонент, включая и заряженные частицы. И, несмотря на то, что концентрация любой из заряженных компонент может быть существенно меньше, чем концентрация нейтралов, этот факт так или иначе должен быть учтён. Особенностью кулоновских систем является то, что для них разложение по степеням плотности является неаналитическим [41; 272; 273]. По этой причине слово ””вириальные”” в заглавии этого раздела взято в кавычки. Как результат этой неаналитичности даже при  $\rho \rightarrow 0$  в такой системе получатся совсем другие результаты. Рассмотрим двухкомпонентную электрон-ионную ( $e - i$ ) систему с равными по модулю, но противоположными по знаку точечными единичными зарядами  $Z_i = Z_e = |e|$  (здесь  $e$  - отрицательный заряд электрона). Для свободной энергии этой системы  $F$  можно записать [272; 273] разложение, аналогичное вириальному:

$$F/(Nk_B T) = F_{ideal}/(Nk_B T) + a\gamma^{3/2}(1 - b\lambda\kappa) + \dots \quad (4.1)$$

Здесь  $N$  - число частиц,  $V$  - объём,  $a, b$  - численные коэффициенты,  $N = N_e + N_i$ ,  $n = N/V$ ,  $F_{ideal}$  - свободная энергия в отсутствии взаимодействия. Кроме этого

$$\begin{aligned} \gamma_e &= \frac{|e|^2 n_e^{1/3}}{(4\pi\varepsilon_0)k_B T}, \quad \gamma = \frac{|e|^2 n^{1/3}}{(4\pi\varepsilon_0)k_B T}, \quad n = n_e + n_i = \frac{N_e + N_i}{V} \Rightarrow \gamma^{3/2} = C_1 \frac{n^{1/2}}{T^{3/2}} \\ \kappa &= R_{Debye}^{-1} = \sqrt{\frac{n|e|^2}{\varepsilon_0 k_B T}} = C_2 \left(\frac{n}{T}\right)^{1/2}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{3k_B T m_e}} = C_3 T^{-1/2} \Rightarrow \kappa\lambda = C_4 \frac{n^{1/2}}{T} \end{aligned} \quad (4.2)$$

В (4.2)  $C_i$  - численные константы. Также там фигурируют фундаментальные физические константы: заряд электрона  $e$ , масса электрона  $m_e$  постоянная Планка  $h$ , постоянная Больцмана  $k_B$  и электрическая постоянная  $\varepsilon_0$ . Они, впрочем, как и другие численные коэффициенты не меняют искомой функциональной зависимости. В (4.1), (4.2) также фигурируют и электронный и суммарный параметры неидеальности  $\gamma_e, \gamma$ . Далее будем полагать, что  $k_B=1$ . Из (4.1) для давления следует, что

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = P_{ideal} + 0.5a_1 T^{-3/2} n^{3/2} (T - 2b_1 n^{1/2}) + \dots = P_{ideal} + \Delta P + \dots \\ P_{ideal} &= nT \end{aligned} \quad (4.3)$$

В (4.3)  $a_1$  и  $b_1$  тоже численные коэффициенты, зависящие только от фундаментальных физических констант. Если ограничиться только слагаемыми, представленными в (4.3), то

$$\Delta P = 0 \Rightarrow T = a_2 n^{1/2}, \quad a_2 = 2b_1 = const \quad (4.4)$$

Отсюда очевидно, что линия  $Z=1$  для такой системы не является прямой даже при  $n \rightarrow 0$ . Этот результат легко обобщить на случай, когда  $n_e = Z_i n_i$  (здесь  $Z_i > 1$  - заряд положительного иона) и перейти к массовой плотности  $\rho$ . В этом случае, учитывая, что  $m_e \ll m_i$  получаем:

$$T = a_3 \rho^{1/2}, \quad a_3 = a_2 (1 + Z_i)^{1/2} / m_i^{1/2} \quad (4.5)$$

Если теперь добавить нейтральную компоненту, атомы ( $a$ ), то для вкладов

атом-атом  $a - a$ , атом-ион  $a - i$ , атом-электрон  $a - e$  уже можно использовать и обычное вириальное разложение. Тогда (4.3) переписывается в виде:

$$\begin{aligned}
 F &= F_{ideal} + \Delta F \Rightarrow \\
 (P - P_{ideal})/T &= 0.5a_1 T^{-3/2} (n_e + n_i)^{3/2} (T - 2b_1 (n_e + n_i)^{1/2}) \\
 &+ (n_a^2 B_{aa} + 2n_a n_i B_{ia} + 2n_a n_e B_{ea}) + \dots
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

В (4.6)  $B_{ij}$  – 2-й вириальный коэффициент для взаимодействия между сортами частиц  $i$  и  $j$ . Очевидно, для дальнейшего анализа требуется явный вид коэффициентов  $B_{ij}$ . Тем не менее, некоторые общие выводы можно сделать и не конкретизируя  $B_{ij}$ . Введём концентрацию ядер  $n_n$ , степень ионизации (относительную долю электронов)  $\alpha_e$ , относительную долю атомов  $\alpha_a$  и средний заряд иона  $Z_i$  т. е.

$$n_n = \rho/m_a, \alpha_e = n_e/n_n, n_e = Z_i n_i, \alpha_a = n_a/n_n = 1 - \alpha_e - \alpha_e/Z_i \tag{4.7}$$

Тогда (4.6) можно переписать в виде

$$\begin{aligned}
 \frac{P - P_{ideal}}{n_n T} &= \underbrace{A(\alpha_e, Z_i) T^{-3/2} \rho^{1/2} (T - D(\alpha_e, Z_i) \rho^{1/2})}_{P_{Coulomb}} + \underbrace{\rho C(\alpha_e, Z_i)}_{P_{Virial}} + \dots \\
 A(\alpha_e, Z_i) &\sim \alpha_e^{3/2}, \quad D(\alpha_e, Z_i) \sim \alpha_e^{1/2}, \quad (\alpha_e \rightarrow 0) \\
 C(\alpha_e, Z_i) &= \\
 ((1 - \alpha_e(1/Z_i + 1))^2 B_{aa}(T) + 2(\alpha_e/Z_i)^2 B_{ia}(T) + 2\alpha_e^2 B_{ea}(T)) &\rightarrow B_{aa}, \quad (\alpha_e \rightarrow 0)
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Так как  $\alpha_e$  тоже зависит от  $T$  и  $\rho$ , то общий вид функций  $A, C, D$  тоже неизвестен. Но можно предположить, что добавление  $P_{virial}$  в (4.8) всё же сохранит степенную зависимость  $T(\rho)$ , но с другим показателем степени, т.е. будет

$$T \sim \rho^k, \quad k = k(\alpha_e) = O(1/2) \tag{4.9}$$

Чтобы проверить предположение (4.9) и построить контур  $Z=1$  для низко-

температурной плазмы металлов можно воспользоваться более точными методами. Таковыми являются различные химические модели, которые как раз хорошо работают именно при сравнительно низких плотностях. Они и будут обсуждаться ниже, но сначала мы опишем общие подходы к расчёту теплофизических свойств низкотемпературной плазмы, и какое место среди них занимают химические модели.

## **4.2. Общие подходы к расчёту теплофизических свойств низкотемпературной плазмы.**

Изучение и построение методов расчётов и измерений теплофизических свойств веществ продолжается в области низкотемпературной плазмы (и плазмы вообще) продолжается уже более 100 лет, начиная со знаменитой работы Саха [274]. В этой работе рассматривалась почти идеальная атомарная водородная плазма в рамках астрофизических приложений. В наше время для них же рассматривается уже весь диапазон плотностей от газовых до значений при нормальных условиях. Таким образом, захватывается и область неидеальной плазмы, в которой значительную роль играет межчастичное взаимодействие свободных ионов. Этой области посвящены отдельные монографии, например, [275—277]. В настоящий момент времени можно выделить несколько общих подходов для изучения этой сложной области. Самый современный и самый общий подход уже упоминался в разделе 3.1. Он заключается в том, чтобы рассматривать вещество таковым, как оно и существует в природе, т. е. как совокупность электронов и ядер, взаимодействующих по закону Кулона [184]. Такое точное представление вещества можно назвать физической моделью. В её рамках достаточно лишь задать заряд ядра, соответствующий изучаемому элементу. Практическая реализация физической модели требует квантовомеханического моделирования, которое стало доступным лишь в последние несколько десятилетий, благодаря бурному развитию компьютерной техники. И этот подход, как и было сказано в разделе 3.1, должен

бы решить все проблемы с расчётом теплофизических свойств любого вещества в любой области фазовой диаграммы. Но это оказывается не так, что мы уже видели на примере КТ металлов. Остановимся на ограничениях в реализации физической модели немного подробнее.

Упомянутая строгая формулировка точно реализована в рамках метода интегралов по траекториям [278; 279]. Но этот метод требует очень серьёзных численных затрат. Хотя он корректен при любых плотностях, с его помощью до сих пор удаётся рассчитать только термодинамику элементов не тяжелее, чем гелий и при температурах выше 10 кК, а также свойства однородного электронного газа [278; 279]. Кроме этого, он не позволяет рассчитывать кинетические коэффициенты. Поэтому для исследования теплофизических свойств металлов этот подход пока непригоден.

Другая реализация физической модели заключается в общей идее замены многочастичного кулоновского взаимодействия на некоторое среднее поле. При этом свойства электронной компоненты можно описывать, например, в рамках метода функционала плотности [184]. Наиболее успешно применительно к металлам эта идея реализована в рамках метода квантовой молекулярной динамики, или сокращённо КМД. В рамках этого подхода можно рассчитывать как термодинамику, так и транспортные коэффициенты. Он требует меньше численных затрат, чем метод интегралов по траекториям (хотя они всё равно остаются значительными и требуют использования суперкомпьютеров). Поэтому КМД можно применять и для более тяжёлых элементов, таких как металлы. Этим методом произведено достаточно много расчётов, что отражено в обзорных статьях [280—282]. Но ограничения из-за мощности современных компьютеров сказываются и здесь. Кроме этого, КМД имеет ограничения и по физике, заключающиеся в неопределённости выбора как псевдопотенциала, так и формы обменно-корреляционного взаимодействия, которые и должны компенсировать неточности, возникающие при переходе от многочастичной задачи к среднему полю. В результате КМД достаточно точно описывает эксперименты при плотностях около кривой плавления и выше по

плотности, но становится заметно менее точным при её понижении - см, например, Рис. 14 в [280]. Таким образом для корректного применения КМД пока ещё существует ограничение по плотности снизу. Поэтому при переходе к более низким плотностям остаются актуальными менее строгие подходы.

К ним, в частности, относятся ячеечные модели, в рамках которых вещество разбивается на электронейтральные сферические ячейки [283]. Они известны как методы среднего атома, см., например [284; 285], и восходят знаменитой модели Томаса-Ферми [286; 287]. В центре такой ячейки находится положительный ион (ядро) с зарядом, соответствующим порядковому номеру элемента в таблице Менделеева, который окружён соответствующим числом электронов. Волновые функции этих электронов находятся путём решения уравнения Шрёдингера в самосогласованном поле, с определёнными условиями на границе ячейки, которые должны учитывать влияние со стороны других ячеек на электронную подсистему. Такой подход позволяет описать свойства электронной подсистемы, но для построения полного уравнения состояния в его рамках требуется ещё дополнительно задавать и независимое взаимодействие между положительными ионами (или между ячейками), что явно огрубляет ячеечный подход по сравнению даже с тем же КМД, не говоря уже о методе интегралов по траекториям. Однако этот подход требует значительно меньше численных затрат. Поэтому он широко применяется в физике неидеальной плазмы и приводит к достаточно точным результатам, включающим как термодинамику, так и коэффициенты переноса [280; 281; 288]. Но в результате сделанных приближений ячеечные модели тоже лучше работают в области более высоких плотностей.

Наконец остаётся самый старый, но не потерявший своей актуальности химический подход. В его рамках вещество представляется как смесь электронов, положительных ионов с различной кратностью заряда, нейтральных атомов, молекул и других более сложных комплексов. Именно такой подход для плазмы и был в начале реализован Саха [274]. Предполагается, так же, что свободная энергия  $F$  такой смеси может быть записана как сумма вкладов от взаимодей-

ствий различных компонент, что приводит к её зависимости от их концентраций (плотностей). Далее путём минимизации  $F$  по этим концентрациям получают уравнения ионизационного баланса (температура и полная плотность системы предполагаются заданными постоянными). Решение системы из этих уравнения позволяет найти эти концентрации, а их подстановка в  $F$  позволяет далее рассчитать всю термодинамику системы [275—277]. Очевидно, что такой подход строго обоснован при сравнительно низких ("газовых") плотностях, когда можно строго определить, что именно является составной частицей, такой как атом или молекула. При этих же условиях можно и построить аналитические аппроксимации для отдельных вкладов во взаимодействие, а также возможно аддитивное представление свободной энергии. Поэтому модели построенные на химическом подходе вполне уместно назвать "газовыми". Но, несмотря на эти ограничения по плотности сверху, газовые модели способны давать разумные результаты в той области фазовой диаграммы, где упомянутые выше более строго обоснованные подходы всё ещё недостаточно точны. Они так же могут указывать и на новые явления, примером чему является плазменный фазовый переход, который был предсказан именно в рамках одной из химических моделей несколько десятилетий назад [273] и позже был подтверждён уже в рамках более строгих моделей [289]. В результате, различные химические модели продолжают широко применяться и сейчас для расчёта свойств низкотемпературной плазмы металлов, см., например, [290—298].

Таким образом, в настоящий момент времени существует несколько подходов для расчёта теплофизических свойств плазмы металлов и полупроводников. Среди них при сравнительно низких плотностях расчёты в рамках химического подхода представляются наиболее оптимальными. Поэтому модель, разработанная на его основе, и будет использоваться нами далее. Перейдём же к её описанию.



### 4.3. Химическая модель.

Итак, мы будем рассматривать диапазон температур 8-100 кК и строить свою модель для щелочных металлов. Будем считать, что рассматриваемое вещество (металл) представляет собой смесь из нескольких сортов частиц. В общем случае это могут быть электроны, положительные ионы, атомы и более сложные комплексы, например, молекулы или молекулярные ионы. Эти комплексы могут оказаться важны для случая щелочных металлов [299] у нижней границы указанного диапазона температур. Однако, для большинства остальных металлов даже соответствующие димеры уже практически исчезают в этом диапазоне из-за диссоциации. Например, у  $Ni_2$  энергия связи  $D = 2.07$  эВ [300], что соответствует  $T \sim 20$  кК. Почти полная диссоциация же происходит при  $T \sim D/3 - D/2$  [275], поэтому как димерами, так и более сложными комплексами можно пренебречь. Это верно и для других рассмотренных в этой главе веществ. Далее рассмотрим построение нашей химической модели на примере того же никеля, следуя нашей работе [27]. Запишем свободную энергию  $F$  в аддитивном виде:

$$\begin{aligned}
 F(N_a, N_1, \dots, N_6, N_e, V, T) &= F_{ideal} + F_{int} \\
 F_{int} &= F_{Ch-Ch} + F_{a-Ch} + F_{a-a} \\
 \mu_i &= \frac{\partial F}{\partial N_i} \Rightarrow \mu_{i+1} + \mu_e = \mu_i, \quad i = 0, 1, \dots, 5.
 \end{aligned}
 \tag{4.10}$$

В (4.10) нижний индекс  $e$  относится к электронам, нижний индекс  $i$  - к ионам, а нижний индекс  $a$  - к атомам, как и 0. Для никеля мы включили в рассмотрение 6 положительных ионов. Для других элементов достаточно было включить и меньшее их число. Это определялось потенциалом ионизации последнего иона, который должен заметно больше, чем верхняя граница рассматриваемого диапазона, т.е. чем  $100$  кК  $\sim 10$  эВ. Остальные обозначения в (4.10) встречались уже в предыдущих главах:  $T$  - температура,  $V$  - объём,  $N_s$  - число частиц  $s$ той компоненты, соответствующая концентрация  $n_s = N_s/V$ .  $F_{ideal}$  представляет собой вклад идеальной (невзаимодействующей) смеси из отдельных компонент, а  $F_{int}$  - вклад

из-за их взаимодействия как свободных частиц. Он, в свою очередь делится на  $F_{Ch-Ch}$  - вклад от взаимодействия заряженных компонент между собой ("Charge-Charge"),  $F_{a-Ch}$  - атом-заряд и  $F_{a-a}$  - атом-атом. Слагаемое  $F_{a-a}$ , хотя димеры и распались, может оказаться очень важным. Как мы упоминали в предыдущем разделе такое аддитивное представление, как в (4.10), корректно при не слишком больших плотностях [275].

Нижняя строка в (4.10) представляет собой хорошо известный закон действующих масс [81] для реакций ионизация-рекомбинация атома  $A$  или его иона, т. е.  $A^i \leftrightarrow A^{i+1} + e$  ( $i=0$  соответствует атому). Величина  $\mu_s$ , как и ранее, обозначает химический потенциал  $s$ -ой компоненты. Именно решение уравнения для  $\mu_s$  позволяет найти химический (ионный) состав, т. е. концентрации  $n_s$ .

Далее тяжёлые частицы, т. е. атомы и ионы, будут рассматриваться как подчиняющиеся классической статистике, что вполне оправдано в рассматриваемом диапазоне температур [275]. Идеальная энергия и химический потенциал для идеального классического газа хорошо известны, см., например, [81]. Для смеси идеальных компонент величины  $F$  и  $\mu$  уже строго представимы в виде суммы вкладов от отдельных компонент. Вклад же от отдельной компоненты  $s$  выглядит как

$$\begin{aligned} F_{ideal}(N_s, V, T) &= N_s k_B \ln \left( \frac{n_s \lambda^3}{e^* Q_s} \right), \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_s k_B T}} \\ \mu_{ideal} &= k_B T \ln \left( \frac{n_s \lambda^3}{Q_s} \right) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Здесь  $e^* = 2.71828\dots$  - число Эйлера,  $m_s$  масса  $s$ -ой частицы, а  $Q_s = Q_s(T)$  - внутренняя статсумма для составной частицы, коими и являются атомы и ионы. Ниже мы обсудим эту величину более подробно.

Электронная компонента всё же может быть частично вырожденной, т.е. представлять собой Ферми-газ. Термодинамические функции последнего тоже очень хорошо известны, см. [81]. Его химический потенциал, например, выра-

жается в виде неявного уравнения

$$n_e = \frac{4\pi(2m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} J_{1/2}\left(\frac{\mu_e}{k_B T}\right), \quad J_{1/2}(x) = \int_0^{+\infty} \frac{t^l dt}{e^{t-x} + 1} \quad (4.12)$$

Здесь  $m_e$  - масса электрона, а  $J_l(x)$  - Ферми интеграл  $l$ -того порядка [81]. Более подробное описание термодинамических функций идеального Ферми-газа и Ферми-интегралов можно найти в недавней работе [301].

Описание термодинамики системы взаимодействующих зарядов играет важную роль в физике плазмы [275]. Поэтому неудивительно, что для слагаемого  $F_{Ch-Ch}$  разработано много выражений. Так, в приведённом выше разложении (4.1) слагаемое, содержащее  $\gamma$  (без вычета квантовой поправки  $b\lambda\kappa$ ), есть ни что иное как результат, полученный ещё Дебаем и Хюккелем в теории электролитов при условии, что  $\gamma \rightarrow 0$ . Этот результат вошёл во многие учебники по статистической физики (см, например, [41; 81]). Его легко обобщить на случай нескольких заряженных компонент (больше двух), и можно показать, что он является следствием использования диаграммных разложений в обычном каноническом ансамбле [41]. Недостатком приближения Дебая-Хюккеля (или просто Дебая) является то, что поправка к давлению в нём всегда отрицательна. И при росте  $\gamma$  отрицательным становится и всё давление, что ведёт к нефизической неустойчивости системы [275]. Более корректным является использование аналогичных разложений в Большом Каноническом Ансамбле (БКА), как это было сделано в [302]. Соответствующая поправка в БКА одинакова и для  $\Omega$  потенциала и для свободной энергии и имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta\Omega/(k_B T) &= \Delta F/(k_B T) = -\tilde{\Gamma}/3 \\ \tilde{\Gamma}^2 &= \frac{1}{(4\pi)^2} \left( \frac{|e|^2}{\varepsilon_0 k_B T} \right) \sum_{i=1}^{i=M} \frac{Z_i^2 n_i}{1+0.5Z_i^2 \tilde{\Gamma}^2} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Вторая строка в этом уравнении представляет собой неявное уравнений для параметра неидеальности в БКА  $\tilde{\Gamma}$  для системы из  $M$  компонент (нумерованных индексом  $i$ ) при соблюдения условия электронейтральности.  $Z_i$  означает заряд иона сорта  $i$  (в единицах заряда электрона  $|e|$ ). Выражение (4.13) не приводит

к физическим неустойчивостям, поэтому оно с успехом использовалось в различных работах, см, например, [277]. Но оно всё же представляет собой лишь часть асимптотически сходящегося ряда, поэтому при росте плотности на изотерме оно тоже может не совсем корректно описывать термодинамику. В частности, как мы увидим ниже это выражение не даёт ярко выраженную ионизацию давлением, наблюдаемую в экспериментах. Поэтому, были предприняты дальнейшие усилия, чтобы описать  $F_{Ch-Ch}$  ещё точнее и чтобы соответствующее выражение было применимо при любых значениях параметра неидеальности, см, например, [276]. Одним из подходов для решения этой задачи является построение математических аппроксимаций результатов численного моделирования с учётом правильного асимптотического поведения в предельных случаях. Такой подход был реализован для двухкомпонентной  $e - i$  плазмы в [303]. Позже было проведено более точное моделирование уже для многокомпонентной кулоновской системы, для результатов которого были построены более точные математические аппроксимации [304—307]. Эти аппроксимации тоже построены в аддитивном виде, как и (4.10), причём для описания вклада от взаимодействия электрон-электрон использовалось выражение, предложенное в [303]. Выражения, приведённые в [306] учитывают поляризацию электронной компоненты, а в [307] приведены поправки к этим выражениям, обеспечивающие правильное асимптотическое поведение в переделе слабого и сильного взаимодействия в кулоновской смеси. Эти выражения и использовались в нашей модели наряду с более ранними результатами разложений в БКА. Ниже мы увидим, что при сравнительно низких плотностях на изотермах оба варианта описания  $F_{Ch-Ch}$  ведут к почти одинаковым результатам. Сами математические аппроксимации, достаточно громоздки, поэтому мы не будем приводить их здесь (тем более, что это не наш результат), а отсылаем к оригинальным статьям [306; 307].

Для описания взаимодействия нейтрал(атом) - заряд мы использовали вириальное разложение в приближении 2го вириального коэффициента, как это делалось во многих работах, см. например [275; 291]. Для давления однокомпонентной

системы соответствующее разложение было уже приведено в (1.13). Аналогичный вклад в свободную энергию, но уже многокомпонентной системы имеет вид:

$$VF_{a-Ch} = 2k_B T N_a \sum_{s=e,i} B_{sa}(T) N_s \quad (4.14)$$

Здесь сумма берётся по электронам и всем рассматриваемым положительным ионам. Как и ранее  $B_{sa}$  - это второй вириальный коэффициент для взаимодействия между ионом сорта  $s$  и атомом. По своему определению (1.16) вириальные коэффициенты полностью определяются потенциалом взаимодействия  $U_{sa}$ , если он известен.

Потенциал заряд-нейтрал в общем случае, конечно же, неизвестен. Более того, его форма зависит от конкретного элемента. Но для этого взаимодействия существует общая асимптотика при  $r \rightarrow \infty$ , а именно в атомных единицах  $U_{e,i-a} \sim -\alpha/(2r^4)$ , где  $\alpha$  поляризуемость конкретного атома [275]. На этой основе можно сконструировать ряд модельных парных потенциалов [275—277], среди которых мы выбрали два для наших исследований. Это один из них - это поляризационный Бакингема, обозначаемый далее как  $U^{PP}$  (Бакингом - автор нескольких потенциалов, и один из них - Ехр-6 - мы уже использовали во 2й главе). Другой - это тоже поляризационный потенциал, но с твёрдой сердцевиной в начале координат, обозначаемый далее как  $U^{HW}$ . Эти потенциалы часто и успешно использовались и в моделях и расчётах других авторов, см., например, [275—277; 291]. Вид этих потенциалов следующий ( в атомных единицах):

$$U^{PP}(r) = -\frac{\alpha}{2(r^2+r_0^2)^2}$$

$$U^{HW}(r) = \begin{cases} +\infty, & r < r_{HW} \\ -\frac{\alpha}{2r^4}, & r \geq r_{HW} \end{cases} \quad (4.15)$$

Поляризуемость атомов различных элементов исследуется уже достаточно давно [199]. И к настоящему моменту времени известна с хорошей точностью

[308]. Оба потенциала в (4.15) зависят ещё и от характеристических радиусов. Есть различные способы их определения. Например в [291] радиус  $r_0$  для взаимодействия  $e - a$  определялся как  $r_0 = \alpha/(2Z^{1/3})$ , следуя работе [309] ( $Z$  -номер элемента в таблице Менделеева). Но мы предложили более физически понятный способ. Для начала отметим что эти радиусы разные для взаимодействия  $e - a$  и  $i - a$ . Кроме этого, как мы увидим ниже атомы почти исчезают, когда количество трёхкратно ионизованных ионов становится существенным. И это выполняется для всех рассмотренных металлов. Поэтому достаточно учесть взаимодействие заряд-нейтрал и найти соответствующие  $r_0$  и  $r_{HW}$  лишь для ионов с зарядом +1 и +2. Во втором случае оба потенциала из (4.15) очевидно должны быть умножены на 2. Далее, для взаимодействия  $e - a$  можно использовать энергию основного состояния соответствующего отрицательного иона, которая измерена и является справочной величиной. Её мы обозначим как  $E^-$ . Т.е. мы решаем уравнение Шрёдингера (численно) с одним из потенциалов (4.15), находим энергию основного состояния для этой модели и варьируем соответствующий радиус  $r_0$  или  $r_{HW}$  так, чтобы полученная энергия равнялась  $E^-$ . Аналогичная процедура проводится и в случае взаимодействия  $i - a$ , только в качестве экспериментальной энергии берётся энергия связи в молекулярном заряженном димере, которую будем обозначать как  $D_2^+$  и  $D_2^{++}$  для однократно и двукратно заряженных ионов соответственно.

Для взаимодействия  $a - a$  использовалось то же приближение второго вирального коэффициента, как для атом-заряд (4.14). Только здесь мы в качестве модельного потенциала выбрали потенциал Морзе, который обладает даже рядом преимуществ по сравнению с поляризационными потенциалами (4.15). Во-первых он специально разрабатывался, чтобы описать колебательный спектр димеров [310]. Т.е. он не просто асимптотически корректен. А во-вторых для него есть аналитическое решение уравнения Шрёдингера (для основного состояния). Вид

этого потенциала

$$U_{Morse}(r) = \varepsilon_M (e^{-2b_M(r-r_M)} - 2e^{-b_M(r-r_M)}) \quad (4.16)$$

Это, как можно видеть, 3х-параметрический потенциал и его параметры выбираются так, чтобы воспроизводить спектроскопические константы соответствующего димера, а именно энергию связи  $D$ , среднее межатомное расстояние  $r_{aa}$  и основную частоту колебаний  $\omega_{aa}$ . Соответственно мы положили  $r_M = r_{aa}$ . Величина  $\varepsilon_M$  была определена из аналитического решения, чтобы воспроизводить известное значение  $D$ , как это было уже сделано для поляризационных потенциалов (4.15). А величина  $b_M$  определялась далее из условия  $m_r \omega_{aa} = U''_{Morse}(r = 0)$ , где для элемента  $X$   $m_r = m_X/2$  - приведённая масса его атома, а два штриха означают вторую производную по координате.

Параметры потенциалов (4.15) и (4.16) для изученных нами металлов собраны в Таблице 4.1 вместе со спектроскопическими данными, которые использовались для их получения. Поляризуемость атомов представлена в [308], энергия отрицательного иона -  $E^-$  в [311], Параметры атомарных димеров и молекулярных ионов  $D$ ,  $D^+$ ,  $D^{++}$ ,  $\omega$ ,  $r_{aa}$  - в [300; 312—316].

Вириальный коэффициент  $B_2$  выражается через интеграл от функции Майера (1.16), в котором стоит  $1 - \exp(-U_{sa}/(k_B T))$ . Из данных по  $\alpha$  и  $r_0$ ,  $r_{HW}$  легко видеть, что эта экспонента получается просто огромной при  $T < 10$  эВ. Это ведёт к нефизически большим значениям  $B_{sa}$ . Причём это происходит при любом разумном выборе  $r_0$ ,  $r_{HW}$  [275—277]. Поэтому обычно эту экспоненту раскладывают в ряд, т. е.  $k_B T B_{sa}(T) \rightarrow 2\pi \int_0^\infty U_{sa} r^2 dr$  [277; 291], хотя такая процедура плохо обоснована теоретически. Существенно более корректная процедура была предложена в [317], и успешно применена в [318]. Она заключается в том, чтобы исключить классические связанные состояния в рамках задачи двух тел. Т.е. в системе центра масс соответствующий статистический интеграл по импульсам  $p$  берётся только по состояниям для которых в системе центра масс  $p^2/(2m) + U_{sa}(r)$

Таблица 4.1. Параметры потенциалов (4.15) и (4.16) и со спектроскопическими данными, которые использовались для их получения. Источники последних указаны в тексте.  $a_{Bohr}$  - радиус Бора (0.529 Å). У  $Zn$  отрицательный ион отсутствует, поэтому для него рассматривался только первый  $U^{PP}$  с  $r_0$  по [291; 309]. Обозначения взаимодействий:  $e - a$  - электрон-атом,  $i - a$  - ион (заряд +1) - атом,  $ii - a$  - ион (заряд +2) - атом.

| Элемент   | $D$ , эВ<br>$\varepsilon_M$ , эВ | $r_{aa}$ , Å<br>$r_M=r_{aa}$ | $\omega$ , $10^{13}$ рад/сек<br>$b_M r_M$ | $\alpha/a_{Bohr}^3$ | $(e - a)$<br>$E^-$ , эВ<br>$r_0$ , Å<br>$r_{HW}$ , Å | $(i - a)$<br>$D^+$ , эВ<br>$r_0$ , Å<br>$r_{HW}$ , Å | $(ii - a)$<br>$D^{++}$ , эВ<br>$r_0$ , Å<br>$r_{HW}$ , Å |
|-----------|----------------------------------|------------------------------|---|---------------------|--|--|--|
| <i>Ag</i> | 1.62<br>1.634                    | 2.53                         | 3.600<br>3.760                            | 55                  | 1.302<br>2.658<br>1.675                              | 1.602<br>2.585<br>1.641                              | 1.943<br>3.326<br>2.160                                  |
| <i>Al</i> | 1.511<br>1.529                   | 2.701                        | 5.387<br>1.311                            | 57.8                | 0.440<br>3.098<br>1.894                              | 1.811<br>2.683<br>1.703                              | 2.620<br>3.451<br>2.242                                  |
| <i>Au</i> | 2.30<br>2.311                    | 2.470                        | 3.600<br>4.180                            | 36.0                | 2.309<br>2.131<br>1.351                              | 2.543<br>2.132<br>1.452                              | 2.965<br>2.748<br>1.780                                  |
| <i>B</i>  | 2.71<br>2.774                    | 1.59                         | 19.51<br>3.119                            | 20.5                | 0.277<br>2.130<br>1.255                              | 2.920<br>1.708<br>1.069                              | 3.810<br>2.210<br>1.415                                  |
| <i>Bi</i> | 2.05<br>2.061                    | 2.660                        | 3.262<br>4.448                            | 48                  | 0.95<br>2.675<br>6.089                               | 2.065<br>2.514<br>5.014                              | 3.02<br>3.117<br>5.963                                   |
| <i>C</i>  | 6.21<br>6.325                    | 1.243                        | 35.00<br>3.53                             | 48                  | 0.95<br>2.675<br>6.089                               | 2.065<br>2.514<br>5.014                              | 3.02<br>3.117<br>5.963                                   |
| <i>Cu</i> | 1.98<br>2.00                     | 2.22                         | 4.985<br>3.180                            | 46.5                | 1.23<br>2.447<br>1.528                               | 1.98<br>2.275<br>1.462                               | 2.98<br>2.969<br>1.926                                   |
| <i>Fe</i> | 1.14<br>1.159                    | 2.111                        | 5.692<br>4.248                            | 62                  | 0.160<br>3.415<br>1.754                              | 1.170<br>2.778<br>4.096                              | 2.341<br>3.600<br>5.317                                  |
| <i>Ga</i> | 1.17<br>1.180                    | 2.746                        | 3.054<br>3.283                            | 50.3                | 0.30<br>3.068<br>8.205                               | 1.32<br>2.611<br>5.666                               | 2.14<br>3.371<br>6.737                                   |
| <i>In</i> | 0.828<br>0.835                   | 2.8                          | 2.224<br>3.719                            | 65                  | 0.300<br>3.411<br>8.761                              | 0.700<br>3.114<br>7.089                              | 1.00<br>4.041<br>8.430                                   |
| <i>Mo</i> | 4.476<br>4.506                   | 1.929                        | 8.98<br>4.071                             | 87.6                | 0.75<br>3.44<br>2.224                                | 4.620<br>2.657<br>3.993                              | 5.342<br>3.369<br>5.335                                  |
| <i>Ni</i> | 2.070<br>2.081                   | 2.155                        | 3.958<br>2.307                            | 49.3                | 1.160<br>2.568<br>1.606                              | 2.710<br>2.388<br>1.521                              | 3.240<br>3.067<br>2.000                                  |
| <i>Pb</i> | 0.860<br>0.868                   | 2.814                        | 3.430<br>5.380                            | 47                  | 0.364<br>2.490<br>7.702                              | 2.220<br>2.388<br>4.901                              | 3.240<br>3.063<br>5.828                                  |
| <i>Si</i> | 3.240<br>3.272                   | 2.246                        | 9.632<br>3.227                            | 37.3                | 1.390<br>2.316<br>1.46                               | 3.240<br>2.078<br>1.334                              | 4.310<br>2.660<br>1.748                                  |
| <i>Ta</i> | 5.000<br>5.021                   | 2.150                        | 6.673                                     | 74                  | 0.320<br>3.823<br>7.820                              | 6.869<br>2.508<br>3.933                              | 7.343<br>3.326<br>3.633                                  |
| <i>Ti</i> | 1.350<br>1.374                   | 1.941                        | 7.689<br>4.486                            | 100                 | 0.080<br>4.563<br>2.708                              | 1.350<br>3.348<br>2.157                              | 2.234<br>4.281<br>2.824                                  |
| <i>W</i>  | 5.00<br>5.21                     | 2.039                        | 6.349<br>3.989                            | 68                  | 0.815<br>3.227<br>2.027                              | 5.543<br>2.499<br>1.668                              | 6.321<br>3.154<br>2.157                                  |



|    |       |       |       |       |       |       |       |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Zn | 0.044 | 4.190 | 0.434 | 38.67 | -     | 0.623 | 0.942 |
|    | 0.045 |       | 3.514 |       | 4.935 | 2.575 | 3.374 |
|    |       |       |       |       | -     | 6.412 | 7.625 |

$> 0$ . В результате появляется изменённый потенциал  $U \rightarrow U^{Hill}$ , который зависит от температуры. Но его подстановка в точное определение (1.16) уже не ведёт к нефизическим большим величинам. Более подробные детали этой процедуры можно найти в [317; 318]. Здесь же мы приведём окончательный результат:

$$\begin{aligned}
 U^{Hill}(r) &= U(r), \quad U(r) > 0 \\
 U^{Hill}(r) &= U(r) - k_B T * \ln[1 - F(r)], \quad U(r) \leq 0 \\
 F(r) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{A(r)} e^{-x^2} x^2 dx, \quad A(r) = \sqrt{-U(r)/(k_B T)}
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Как пример на Рис. 4.1 представлен  $B_{ea}$  для бора с потенциалом  $U^{PP}$  из (4.15), рассчитаны путём простого разложения экспоненты, и рассчитанный с регуляризацией (4.17). Заметим, что вириальный коэффициент без всякого разложения экспоненты находится за пределами этого рисунка при больших отрицательных значениях по оси ординат.

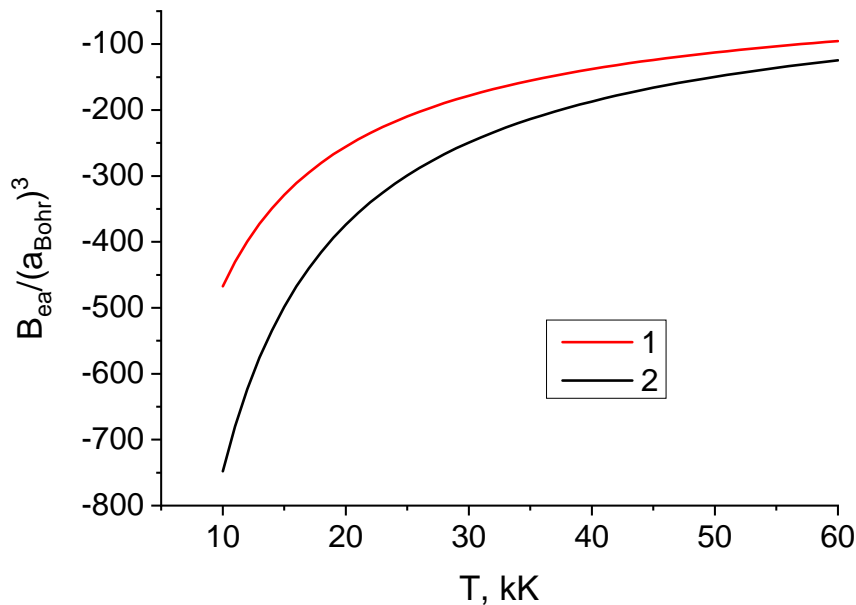


Рис. 4.1. 2й вириальный коэффициент  $B_{ea}$  для взаимодействия  $U^{PP}$  для бора. 1 - расчёт с регуляризацией по Хиллу (4.17), 2 - расчёт с простым разложением экспоненты.

Теперь, когда вклады во взаимодействие определены, можно непосредственно подставить их в закон действующих масс (третья строка в (4.10)) и получить систему уравнений типа Саха, см, например, [275; 291]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n_{s+1}}{n_s} = \frac{Q_s^*}{Q_{s+1}^*} \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} (I_s - \Delta I_s + \mu_e(n_e, T)) \right] \\ \Delta I_s = \Delta \mu_s + \Delta \mu_e - \Delta \mu_{s+1}, \quad s = 0, 1, \dots, 5. \\ \Delta \mu_s = \frac{\partial F_{int}}{\partial N_s}, \quad \Delta \mu_e = \frac{\partial F_{int}}{\partial N_e} \\ n_0 + \sum_{s>0} n_s = \rho/m_a, \quad \sum_{s>0} s n_s = n_e \end{array} \right. \quad (4.18)$$

Уравнения в нижней строке этой системы выражают закон сохранения массы и условие электронейтральности. Кроме этого,  $I_s$  - это потенциал ионизации из основного состояния иона с зарядом  $s$  ( $s=0$  соответствует атому), а  $\mu_e(n_e, T)$  определено выше в (4.12). Величина же  $Q_s^* = Q_s \exp(E_{0s}/(k_B T))$  - это модифицированная внутренняя статсумма для частицы сорта  $s$ , а  $E_{0s}$  энергия основного уровня этой частицы.  $Q_s$  уже упоминалась выше. Она определяется обычным способом [81]:  $Q_s = \sum_j g_j \exp(-E_{js}/(k_B T))$ , где  $E_{js}$  это электронные уровни атома или иона, а  $g_j$  показатель вырожденности конкретного уровня. Для любой изолированной частицы существует бесконечное число уровней, что впервые было обнаружено ещё для атома водорода, спектр которого был получен из аналитического решения уравнения Шрёдингера [199]. И для него статсумма  $Q_s$  расходится. А так как высоколежащие уровни любого изолированного атома или иона становятся водородоподобными, то и статсумма любой такой частицы тоже расходится. Эта расходимость является отражением того факта, что изолированная частица вещества не является статистической системой. Например у атома никеля 28 электронов (а у его положительных ионов их ещё меньше). Очевидно, что этого числа составляющих явно недостаточно для наведения статистики и появления температуры как понятия. (Заметим, что самый общий качественный критерий того, что систему можно описывать распределениями Гиббса [41] заключается в том что число частиц в ней должно быть  $N \gg \ln(N) \gg 1$ . Поэтому, если считать,

что "»»" означает 10, то требуется  $N \sim 1000$ ). Но мы рассматриваем частицы, находящиеся в плазме и взаимодействующие с другими частицами, пусть даже слабо. По этой причине спектр будет ограничен по крайней мере тем уровнем, начиная с которого частицу более нельзя рассматривать как изолированную. Поэтому в среде  $Q_s$  уже является конечной величиной. Но процедура, как именно следует ограничивать спектр не является однозначной даже при очень слабом межчастичном взаимодействии. Перечислим несколько таких способов. Самый простой из них, использованный в [291], заключается в том, чтобы учесть только один основной уровень. Тогда модифицированная статсумма  $Q_s^*$  вообще перестаёт зависеть от температуры. Этот способ может хорошо работать при описании, например, транспортных коэффициентов [291], но как мы увидим ниже, он даёт некорректный вклад в производные от свободной энергии по температуре. Ниже для краткости назовём этот способ "примитивным". Другой способ заключается в том, чтобы учесть какое-то конечное число уровней частицы. Этот способ является наиболее очевидным, учитывая, что для всех элементов до сих пор известно из измерений лишь конечное число уровней. Поэтому любая база спектроскопических данных, например [319], напрямую позволяет реализовать именно этот способ. В его рамках  $Q_s^*$  продолжает зависеть от температуры. Будем именно его называть далее "простым". Ещё один способ, предложенный Ферми строится на той идее, что с ростом номера уровня  $s$  среднее расстояние до ядра от соответствующего электрона тоже растёт. Очевидно, что при достаточно большом  $s$  оно сравнивается или превышает среднее расстояние между атомами, которое  $\sim \rho^{-1/3}$ , где  $\rho$  - макроскопическая плотность системы. Очевидно, что этим номером  $s$  и следует ограничить спектр. Но в этом случае статсумма будет зависеть не только от  $T$ , но и от  $\rho$ , т. е.  $Q_s^*(T) \rightarrow Q_s^*(T, \rho)$ . Этот способ успешно использовался, например, в [294; 296; 297]. Одно из его названий "приближение ближайшего соседа"(ПБС). Наконец наиболее строго теоретически обоснованным методом является процедура Планка-Ларкина [275; 320], которая была выведена для атома водорода, но может быть использована и для высоколежащих уровней других элементов, ко-

торые, как мы уже сказали, являются водородоподобными. Она заключается в вычитании расходящихся членов из начальной статсуммы, т.е.

$$Q \rightarrow \sum_j g_j (\exp(-E_{js}/(k_B T)) - 1 + E_{js}/(k_B T)) \quad (4.19)$$

Эта процедура имеет строгое теоретическое обоснование, но как оказалось она же ведёт к неправильным заселённостям верхних уровней, важных в астрофизических приложениях [321]. Этот эффект, однако сказывается при достаточно высоких температурах  $T \gtrsim 10$  эВ. Поэтому в рассматриваемом здесь диапазоне температур этот способ всё ещё корректен. Вообще, при сравнительно небольших плотностях способы кроме самого первого "примитивного" ведут к весьма близким результатам [296; 297]. Поэтому в нашей модели мы использовали "простой" способ и процедуру Планка-Ларкина. Уровни энергии использовались из базы данных [319]

Далее, решение системы уравнений (4.18) можно найти путём итераций [294], полагая заданными  $\rho$  и  $T$ . Это даёт нам ионный состав, т.е. концентрации  $n_s$ . Подстановка концентраций в (4.10) определяет свободную энергию, а все остальные термодинамические функции находятся дифференцированием  $F$  по плотности или температуре [41; 81]. Эти функции, очевидно, тоже будут иметь аддитивное представление как и свободная энергия. Вклад для кулоновской составляющей давления и внутренней энергии выписан в [306; 307]. Вириальный же вклад от взаимодействия заряд-атом и атом-атом будет выражаться через  $B_{sa}$  и его производные.

$$\begin{aligned} \frac{P_{aCh} + P_{a-a}}{n_a k_B T} &= \sum_{s=e,i} n_s B_{s-a}(T) + n_a B_{a-a}(T) \\ \frac{U_{aCh} + U_{a-a}}{N_a k_B T} &= -2T \sum_{s=e,i} n_s B'_{s-a}(T) - T n_a B'_{a-a}(T) \\ \frac{C_{V,aCh} + C_{V,a-a}}{N_a k_B} &= -2T \sum_{s=e,i} n_s (2B'_{s-a}(T) + T B''_{s-a}(T)) - T n_a (2B'_{a-a}(T) + T B''_{a-a}(T)) \end{aligned} \quad (4.20)$$

Здесь, как и ранее, штрих означает производную по температуре. Следует заметить ещё один важный момент, связанные с вкладом от идеальных частей. Давление, как

ему и положено, останется для каждой компоненты  $s$ :  $P_{s,ideal} = n_s k_B T$ . Но наличие зависимости статсумм от температуры приводит к появлению дополнительных слагаемых в  $U$  и  $C_v$ , т.е.

$$\begin{aligned} \frac{U_{s-ideal}}{N_s k_B T} &= \frac{3}{2} + T \frac{d \ln Q_s(T)}{dT} \\ \frac{C_{V,s-ideal}}{N_s k_B} &= \frac{U_{s-ideal}}{N_s k_B T} + T^2 \frac{d^2 \ln Q_s(T)}{dT^2} \end{aligned} \quad (4.21)$$

Если статсумма вообще не зависит от температуры, как в описанном выше ”примитивном” способе, то дополнительные члены исчезают. Но на самом деле, как показывает эксперимент [275] идеальная энергия составных частиц отличается от  $3/2$  как раз за счёт вклада от статсумм. Поэтому этот вклад всегда ненулевой, как мы увидим далее. В этом и заключается некорректность ”примитивного метода”, упомянутая выше.

Наконец, определим ещё и безразмерные относительные доли частиц, характеризующие состав плазмы [275; 291]. Они будут обозначаться как  $\alpha_s$ , где  $s$  - сорт частицы. Они определяются как

$$\alpha_s = \frac{n_s}{n_a + \sum_{i>0} n_i} \approx \frac{n_s m_a}{\rho} \quad (4.22)$$

Сумма в (4.22) берётся по положительным ионам. Доля электронов  $\alpha_e$  также называется степенью ионизации. В случае моделей среднего атома (ячеечных моделей), которые рассматривают двухкомпонентную плазму, эта величина соответствует среднему заряду иона. Поэтому возможно сравнить ионизационное состояние в химических и ячейчных моделях через  $\alpha_e$  и средний заряд иона.

#### 4.4. Электронные транспортные коэффициенты.

Наличие химического (ионного состава) естественным образом наводит на мысль использовать далее его для расчёта электронных транспортных коэффициентов [276]. В качестве таковых мы будем рассматривать статические электропро-

водность  $\sigma$ , теплопроводность  $\kappa$ , и термоэдс  $S_t$ . Для расчёта этих коэффициентов существуют самые различные методы. Наиболее продвинутом на данный момент является уже упомянутый первопринципный подход в рамках квантовой молекулярной динамики (КМД), см, например, [280; 282]. Он строится на практической реализации теоретически строгих соотношений Кубо-Гринвуда [41; 322], которые были сформулированы ещё в конце 1950х, но их практическое воплощение стало возможным лишь 30-40 лет спустя, ближе к концу 20 века. Как и в случае термодинамических свойств КМД заметно лучше описывает плотные системы [282]. Поэтому менее строгие, но появившиеся ранее подходы, остаются всё ещё актуальными. В области низкотемпературной плазмы возможно наиболее часто используемым методом является приближение времени релаксации [275; 276]. Далее мы будем сокращённо будем его называть ПВР, хотя оно ещё известно под несколькими именами (приближение Бхатнагара-Гросса-Крука,  $\tau$  - аппроксимация и др., см., например [323]). Изначально ПВР было выведено из кинетического уравнения Больцмана для случая так называемой Лоренцевой плазмы [324]. Такая плазма предполагает, что масса одной из компонент в плазме существенно меньше, чем масса остальных. Именно такой случай и имеет место для плазмы большинства веществ, включая и металлы, так как в этом состоянии в среде присутствуют свободные электроны как отдельная компонента, а масса электрона, очевидно, много меньше, чем масса положительных ионов или атомов. Из-за этой малой массы электропроводность и теплопроводность плазмы будут осуществляться именно электронной компонентой [275; 276]. Поэтому, зная её функцию распределения, можно рассчитать электрический ток или тепловой поток. Рассмотрим этот момент чуть детальнее. В общем случае потоки выражаются через так называемые коэффициенты Онзагера, через которые уже потом можно выразить и  $\sigma$ ,  $\kappa$  и  $S_t$  [324]. Здесь мы представим более конкретизированное рассмотрение, вводя сразу  $\sigma$ ,  $\kappa$  и  $S_t$  [323; 324].

В общем случае электрический ток  $\mathbf{j}$  и тепловой поток  $\mathbf{Q}_1$  создаются различными неоднородностями. Рассматривая постоянный ток, и считая, что магнитное

поле равно нулю, у нас возможны неоднородности, создаваемые изменением температуры, неоднородностью химического состава и электрическим полем  $\mathbf{E}$ . В результате имеем следующее феноменологическое представление для этих потоков (в первом приближении по полям и градиентам) [324]:

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \sigma \mathbf{E} + \sigma \frac{\nabla \mu_e}{|e|} - \sigma S_t \nabla T, \quad \mathbf{j} = \int \mathbf{u} f(\mathbf{u}) d\Gamma \\ \mathbf{Q}_1 &= \mathbf{Q} - \left( \phi + \frac{\mu_e}{|e|} \right) \mathbf{j} = S_t T \mathbf{j} - \kappa \nabla T, \quad \mathbf{Q} = \int \mathbf{u} \frac{m_e u^2}{2} f(\mathbf{u}) d\Gamma \end{aligned} \quad (4.23)$$

В (4.23) слева стоят феноменологические определения потоков, а справа их точные определения через микроскопическую неравновесную функцию распределения электронов по скоростям  $f$ . Все величины в (4.23) были уже определены выше, как, например, химический потенциал  $\mu_e$ , определённый в (4.12). Здесь же появляется скорость налетающего электрона  $\mathbf{u}$ , упомянутая  $f$  и  $d\Gamma$  - обычный элемент фазового пространства [81].

В первом уравнении второе слагаемое, ответственное за неоднородность состава, могут включать в термоэдс [323; 324]. Т. е. считается, что химический потенциал меняется только с температурой и не выделяется в отдельное возмущение. Тогда в определении электрического тока (4.23) исчезает член с химическим потенциалом и получается новое определение термоэдс  $S_{t1}$ :

$$S_{t1} = S_t - \frac{1}{|e|} \frac{\partial \mu_e}{\partial T} \quad (4.24)$$

Мы будем пользоваться обоими определениями.

Таким образом, нужно найти  $f$ , линеаризовать его по внешним возмущениям и вычислить искомые коэффициенты как соответствующие интегралы. Для расчёта  $f$  существует множество кинетических уравнений (Больцмана, Ландау, Леннарда-Балеску, Силина-Рухадзе, см. [41; 324]). Но в Лоренцевой плазме благодаря малому отношению масс электрона и иона (атома) они могут быть сведены

к следующей достаточно общей форме:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla f - |e| \mathbf{E} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad \mathbf{p} = m_e \mathbf{u} \quad (4.25)$$

Здесь  $f_0$  – равновесная функция распределения электронов (Ферми-Дирака). В линейном, стационарном приближении получаем, разлагая по возмущениям:

$$f = f_0 - \tau \left( \mathbf{u} \nabla f_0 - |e| \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} \right) \quad (4.26)$$

Подставляя (4.26) в интегралы в (4.23) получаем выражения для вычисления изучаемых коэффициентов, см, например, [323; 324]:

$$\begin{aligned} \sigma &= -\frac{2|e|^2 \sqrt{2m_e}}{2\pi^2 \hbar^3} I_{3/2}, \quad \kappa = -\frac{2\sqrt{2m_e}}{2\pi^2 \hbar^3 T} \left( -I_{7/2} + \frac{(I_{5/2})^2}{I_{3/2}} \right), \quad S_t = \frac{1}{|e|T} \left( \mu_e + \frac{I_{5/2}}{I_{3/2}} \right) \\ I_n &= \int_0^{+\infty} \varepsilon^n \tau(\varepsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{m_e u^2}{2}, \quad f_0 = \frac{1}{\exp((\varepsilon - \mu_e)/(k_B T)) + 1} \end{aligned} \quad (4.27)$$

В (4.27)  $f_0$  – это уже упоминавшаяся функция распределения электронов Ферми-Дирака.

Таким образом, осталось задать вид времени релаксации  $\tau$ , который и дал название ПВР. Перед тем как сделать это, отметим, что кинетическое уравнение в форме (4.25), без определения конкретного вида  $\tau$ , имеет куда как большую область применимости, чем то же уравнение Больцмана, из которого оно получается наиболее простым способом. Такая форма, в принципе, тоже является феноменологической, и если правильно ”угадать” с видом  $\tau$ , то можно описать кинетику вещества в практически любой области фазовой диаграммы. Так, например, именно в форме (4.25) кинетическое уравнение используется в теории жидких металлов, со своим  $\tau$  [325]. Более того, даже строгие формулы Кубо-Гринвуда могут выведены из  $\tau$ -подобной аппроксимации [326]. Естественно в последнем случае  $\tau$  имеет весьма сложный и неявный вид. Для наших целей, однако, достаточно использовать  $\tau$  в более простой и приближённой форме, которая используется в



разреженных газах, где достаточно учесть только парные столкновения [275]:

$$\tau^{-1}(\varepsilon) = \nu(\varepsilon) = \sum_{s=i,a} n_s A_{es}^T(\varepsilon) u = \tau_{ea}^{-1}(\varepsilon) + \sum_i \tau_{ei}^{-1}(\varepsilon) \quad (4.28)$$

Здесь  $n_s$  - концентрации частиц, полученные в химической модели, а  $A_{es}^T$  - транспортные сечения рассеяния электронов на тяжёлых частицах (атомах и положительных ионах). Таким образом, чтобы применить (4.28), осталось только задать эти сечения. Перед этим отметим, что  $\tau$  в форме (4.28) не учитывает рассеяния электронов на электронах, т. е.  $e - e$  рассеяние. Вопрос о том, нужно ли это вообще делать был предметом сравнительно недавней дискуссии в [327] и в [328]. Как было справедливо замечено в [327], оператор полного электронного тока коммутирует со своим гамильтонианом  $e - e$  взаимодействия (формула (16) в [327]). Поэтому рассеяние  $e - e$  не должно давать вклада в полный ток, если он рассчитывается через коррелятор ток-ток, как формулах Кубо-Гринвуда. Но если строить решение через функцию распределения и кинетическое уравнение, то  $e - e$  рассеяние очевидно меняет неравновесную часть функции распределения и должно быть учтено в этом случае [328]. Это как раз соответствует нашему рассмотрению, поэтому выражение (4.28) было подкорректировано путём введения специального множителя  $\gamma_{ee}(Z_i)$ , т.е.  $\tau_{ei}^{-1} \rightarrow \gamma_{ee}(Z_i)\tau_{ei}^{-1}$ . Здесь  $Z_i$  - заряд иона. Если  $Z_i \rightarrow +\infty$  или электронный газ полностью вырожден, то  $\gamma_{ee}(Z_i) \rightarrow 1$ . Впервые множитель  $\gamma_{ee}(Z_i)$  был введён Спицером и Хармом в 1953 году при рассмотрении полностью ионизированной водородной электрон - протонной плазмы [329]. Это снижало проводимость такой плазмы в 1.82 раза. С тех пор появилось много более точных выражений, см. [330] и ссылки там. В [330] было получено и наиболее точное на

данный момент выражение, которое и использовалось в нашей работе:

$$\begin{aligned} \gamma_{ee}(T, \Theta, Z_i) &= 1 - A(Z_i) + \left[ \frac{1}{A(Z_i)} + \frac{1}{0.75B(Z_i)} \ln \left( 1 + \left[ e^{-\frac{B(Z_i)}{A(Z_i)}} \Theta^{3/2} C^{-1}(T, Z_i) \right]^{3/4} \right) \right]^{-1} + \\ &+ G(T, Z_i) e^{-\frac{[\ln(\Theta) - M(T)]^2}{3}}, \\ A(Z_i) &= \frac{9\sqrt{2}}{13(Z_i + \sqrt{2})}, \quad B(Z_i) = \frac{3(\sqrt{2}Z_i[67 + 39\ln(2)] + 56)}{169(Z_i + \sqrt{2})^2}, \quad C(Z_i) = 150.13 \frac{1 + Z_i}{\sqrt{T[K]}}, \\ G(T, Z_i) &= Z_i^{-1} [(0.44\ln(T[K]))^3 - (0.472\ln(T[K]))^2 + 0.0184\ln(T[K]) - 0.01], \\ M(T) &= 6.0 - 2.5\ln(\ln(T[K])), \quad \Theta = \frac{2m_e k_B T}{\hbar^2 (3\pi^2 n_e)^{2/3}}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Теперь рассмотрим вопрос об определении транспортных сечений  $A_{es}^T$ . Для рассеяния электрон-ион в физике низкотемпературной плазмы уже много лет используется обобщённая формула Резерфорда со сходящимся кулоновским логарифмом [275—277]. Эта формула оказывается корректной даже для умеренно неидеальной плазмы [331], хотя изначально она выводилась тоже для парных столкновений [324]. Для кулоновского логарифма, входящего в неё, для различных задач выведено несколько выражений [275—277; 329—333]. Мы остановились на форме, используемой в [275; 276]:

$$\begin{aligned} A_{es}^T &= \left( \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\pi}{\epsilon} \ln \Lambda, \quad \ln \Lambda = 0.5 \left[ \ln(1 + 4k^2 r_D^2) - \frac{4k^2 r_D^2}{1 + 4k^2 r_D^2} \right] \\ r_D^{-1} &= \frac{3\pi e^2 T_F^{3/2}}{k_B T^{5/2}} J_{-1/2} \left( \frac{m u_e}{k_B T} \right), \quad \epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{3m_e} \quad T_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n_e)^{3/2}}{2m_e k_B} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Здесь  $R_D$  - радиус Дебая, записанный с учётом возможного вырождения электронов [275] (Ферми - интеграл  $J_{-1/2}$  был определён выше в (4.12)),  $k$  - волновой вектор, а  $T_F$  - температура Ферми газа свободных электронов.

Для большинства элементов таблицы Менделеева измерения транспортных сечений рассеяния (и вообще сечений) электронов на атомах отсутствовали до начала этого века. Это же касалось и расчётных данных. Более точно, можно сказать, что, конечно, расчёты имелись. Например, в [334] были проведены расчёты необходимых нам сечений методом Дирака - Хартри - Фока практически для всех металлов. Потом для результатов этих расчётов была построена удобная мате-

матическая аппроксимация в [335]. Но диапазон энергий налетающего электрона был  $\varepsilon > 50$  эВ, что соответствует  $T > 500$  кК. А при этих условиях, очевидно, уже никаких атомов в плазме не будет, так как потенциал ионизации атома любого элемента из таблицы Менделеева заметно ниже этой величины [319]. Поэтому мы брали тот поляризационный потенциал из (4.15), с помощью которого рассчитывалась термодинамика, и считали нужное сечение сами методом фазовых функций Бабикова- Калоджеро [336]. Аналогичным образом поступали и другие исследователи, см., например, [291]. Но в последнюю пару десятилетий появились результаты более точных расчётов в нужном нам диапазоне энергий (т.е.  $\varepsilon < 10$  эВ), например методом Р-матрицы [337; 338] для ряда элементов. Эти результаты подтверждались и данными измерений, которые тоже появились в это же время, например [339]. В этом случае мы использовали эти более точные сечения. Чтобы продемонстрировать, как могут отличаться более точное сечение [340] и сечение на модельном потенциале, мы построили Рис. 4.2 такие сечения для серебра. Сечение в [340] рассчитывалось методом оптического потенциала (optical potential = OP).

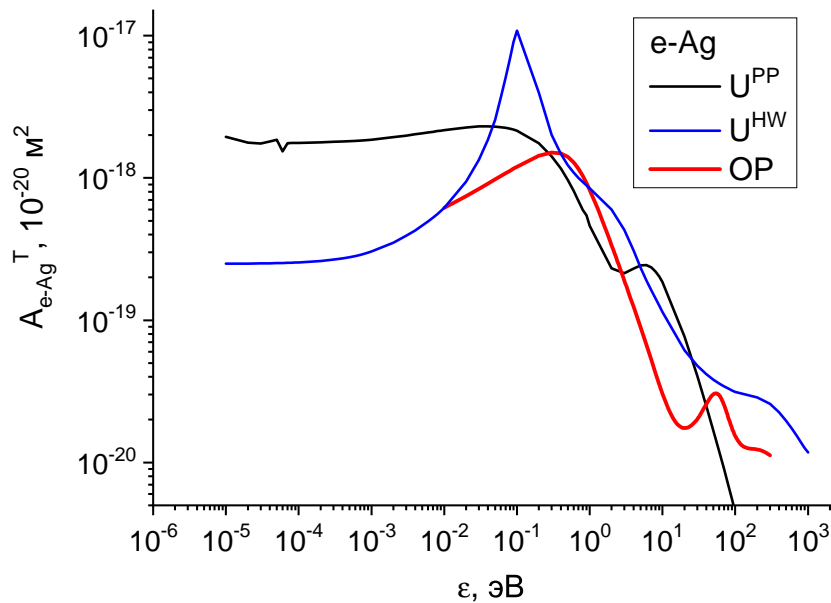


Рис. 4.2. Транспортное сечение рассеяния электронов на атоме серебра.  $U^{PP}$  - наш расчёт с потенциалом Бакингема из (4.15),  $U^{HW}$  - наш расчёт со вторым потенциалом из (4.15), OP - результаты расчёта из [340].

Отметим ещё одну особенность низкотемпературной плазмы металлов, связанную с наличием атомарной компоненты и сложным видом транспортного сечения рассеяния  $e - a$ . В жидких металлах при  $T \ll T_F$  ( $T_F$ - температура Ферми, определённая в (4.30) ) между электропроводностью  $\sigma$  и теплопроводностью  $\kappa$  существует обнаруженное в 1853 году и подтверждённое экспериментально соотношение Видемана - Франца:

$$\sigma = LT\kappa \quad (4.31)$$

В (4.31)  $T$  - это температура в Кельвинах, а  $L$  - это константа, которая оказалась независимой не только от плотности и температуры, но и от конкретного металла. Объяснение (4.31) было найдено 50 лет спустя Друде и Лоренцом в рамках полуклассической теории электронов. В этой теории получалось, что  $L=L_0(k_B/e)^2$ ,  $L_0$  - безразмерный коэффициент.  $L$  или  $L_0$  называют числом Лоренца (мы будем называть им  $L_0$ ). Изначально Друде получил, что  $L_0=1.5$ , что было приблизительно в 2 раза меньше измеренного значения. Но ещё пару десятилетий спустя Зоммерфельдом с помощью уже квантовой статистики получил хорошо согласующееся с экспериментальными данными значение  $L_0=\pi^2/3$ . В результате (4.31) получило название закона Видемана-Франца [325].

Это значение  $\pi^2/3$  можно сравнительно легко получить, применяя разложение Зоммерфельда [81] к выражениям (4.27), которые получены в рамках ПВР, если не конкретизировать вид  $\tau$  [32]. Также можно показать [32], что при определённых условиях соотношение (4.31) выполняется и при  $T \gg T_F$ , но с другим значением  $L_0$ . Например, в [81] для полностью ионизованной двухкомпонентной классической Лоренцевской плазмы было показано, что  $L_0=4$ . Анализ, проведённый в нашей работе [32], показал, что соотношение (4.31) останется справедливым, если транспортное сечение рассеяния электронов на тяжёлых частицах будет иметь обратную степенную зависимость, т.е.  $A_{es}^T \sim \varepsilon^{-n}$ , где  $n$  - какое-то положительное число, хотя, очевидно, не каждое произвольное  $n$  реализуется в природе. Именно такую зависимость имеет сечение в (4.30). Однако сечение  $e - a$  рассея-

ния, очевидно, не имеет такой формы. И это приводит к нарушению соотношения Видемана-Франца в частично ионизованной плазме, содержащей нейтралы. Отклонения от этого соотношения наблюдались и раньше в различных моделях, см, например, [291]. И наша модель тоже подтверждает их наличие, как будет показано ниже.

#### 4.5. Область применимости химической модели.

Перед тем как перейти к результатам, следует оценить область применимости построенной модели. Очевидно, что использованные в модели приближения и аппроксимации ограничивают область корректного её применения по плотности некоторой величиной сверху при фиксированной температуре. Обозначим эту величину как  $\rho_{lim}$ . Первым приближением, использованным в модели, является аддитивное представление свободной энергии  $F$  в (4.10) как суммы различных вкладов. К сожалению, нет никакого численного параметра, чтобы оценить неточность такого представления. Тем не менее, практика применения аддитивного представления показывает, что оно остаётся корректным когда межчастичное взаимодействие свободных компонент не слишком велико [275]. При этом стоит заметить, что выбранная форма для представления вклада от взаимодействия заряд-заряд [306; 307] является формально точной для всех плотностей. Соответствующие формулы были выведены для кулоновской системы без нейтралов. А нейтральной компонента постепенно исчезает, когда температура становится порядка потенциала ионизации атома и выше. В случае индия это, например,  $I=5.79$  эВ ( $\approx 67$  кК). Поэтому при  $T > I$  все ограничения должны, казалось бы, сниматься и величина  $\rho_{lim}$  должна бы стремиться к бесконечности при росте температуры. Но при высоких температурах должна начать сказываться уже неточность в расчёте внутренних статсумм  $Q_s$ , в рамках тех методов, что использованы в настоящей модели. Поэтому  $\rho_{lim}$  останется конечной в нашей модели и при росте температуры. Кроме этого, при сжатии уровни энергии иона или атома тоже смещаются. Причём

это смещение тем больше, чем сильнее межчастичное взаимодействие. Для чисто кулоновской системы оно характеризуется параметром неидеальности  $\gamma$ , уже рассмотренным в разделе 4.1 этой главы. И сдвиг уровней в различных теориях и моделях как раз пропорционален  $\gamma$  [275; 276]. Поэтому, чтобы не учитывать этот сдвиг, необходимо рассматривать только такие плотности и температуры, чтобы  $\gamma < 1$ . Это условие и позволяет оценить величину  $\rho_{lim}$ , которая при  $T > I$  оказывается близкой к нормальной плотности кристалла при 300 К. Для индия это, например, 7.31 г/см<sup>3</sup>. Отметим, что проблему со сдвигом уровней можно снять, если рассчитать реальный спектр "сжатого" атома, например, методом Хартри-Фока, как это сделано в [290; 341].

При  $T < I$  становится важным влияние нейтральной компоненты. В нашей модели взаимодействия заряд - нейтрал и нейтрал-нейтрал описываются вириальными разложениями, ограниченными 2м порядком по плотности. Поэтому для них уже можно ввести соответствующие безразмерные параметры. Они определяются отношением второго слагаемого в разложении к первому (идеальному). Т. е.  $A_{sa} = 2B_{sa}n_a n_s / (n_s + n_a)$  для ион - атомного взаимодействия и  $A_{aa} = B_{aa}n_a$  для атом- атомного. Индекс  $s$ , как и ранее, нумерует ионы, включая и электроны.

Таким образом, условие  $C(\rho, T) \equiv \max(A_{sa}, A_{aa}, \gamma) \leq 1$  определяет область применимости нашей модели по отношению к вириальным разложениям и неточности в статсуммах  $Q_s$ . Решение этого неравенства и позволяет найти (оценить)  $\rho_{lim}$ . В итоге получается некоторая зависимость  $T(\rho)$  которая делит фазовую диаграмму на две области, в одной из которых используемые в модели приближения являются корректными. Качественно форма  $T(\rho)$  более менее одинакова для всех рассмотренных элементов. Здесь, для примера, на Рис 4.3 мы представляем её для индия. В области, где  $C(\rho, T) < 1$ , используемые приближения корректны. В приложениях Б и В представлены конкретные математические зависимости  $T(\rho)$  для висмута и индия соответственно.

Заметим ещё, что предложенное нами условие  $C(\rho, T) < 1$  определяет и область корректного применения ПВР с  $\tau$  по (4.28). Эта форма для  $\tau$  выведена тоже

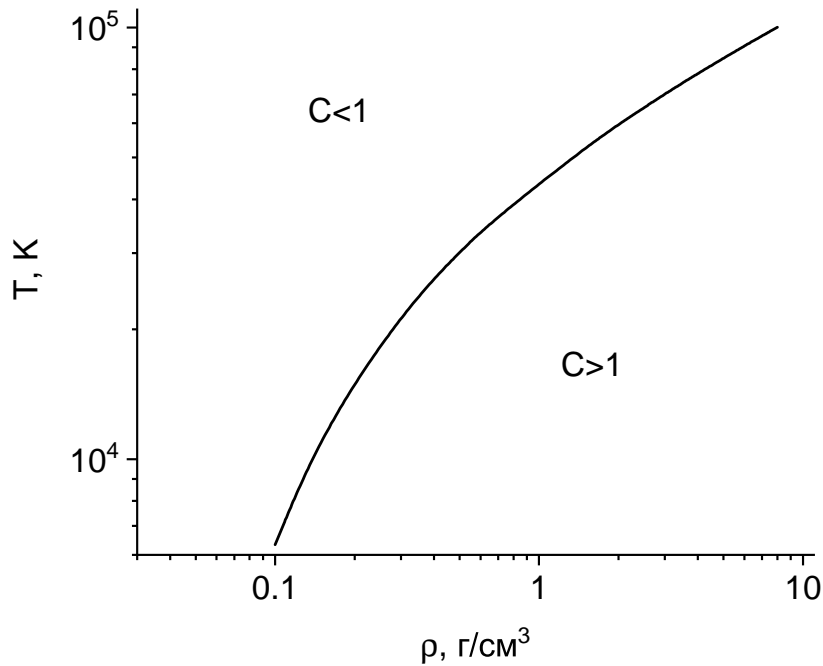


Рис. 4.3. Область применимости химической модели.

для не слишком плотной среды в приближении парных столкновений. Поэтому все соображения относительно вириальных разложений остаются в силе и здесь.

#### 4.6. Результаты расчётов.

Интересующая нас область низкотемпературной плазмы металлов исследовалась в различных работах. И к настоящему времени получено немало данных по их теплофизическим свойствам. В качестве примера таких данных мы уже цитировали обзоры [280—282]. Очевидно, что экспериментально измеренных данных при  $T > 5$  кК существенно меньше, чем расчётных. Тем не менее, даже для интересующей нас области сравнительно низких плотностей, т.е.  $\rho \leq \rho_c$  (оценки  $\rho_c$  различных металлов представлены в предыдущей главе) для целого ряда металлов такие измерения появились как раз за последние 20-25 лет. Как пример, мы можем привести обзор [280], где наряду с вычислениями его авторы предоставили и свои результаты измерений на изохорах, причём как для давления  $P$  и внутренней энергии  $U$ , так и для электропроводности  $\sigma$ . Ещё следует упомянуть серию работ

Алана ДеСильвы с соавторами [342—349] в которых измерялась по большей части только электропроводность, но в широком диапазоне плотностей - от газовых до твёрдотельных. Есть и ещё ряд экспериментальных работ других авторов, которые будут цитироваться ниже.

Стоит отметить, что в силу сложности измерений из рассматриваемых 3х электронных транспортных коэффициентов в области низкотемпературной плазмы металлов до сих пор удалось измерить лишь электропроводность. Для двух других - теплопроводности и термоэдс - есть только существенно менее многочисленные (по сравнению с электропроводностью) расчётные данные. Заметим так же, что температура во всех имеющихся в этой области экспериментах тоже не измерялась напрямую. Исключение составляет, возможно, эксперимент [350], где такие измерения были заявлены. Но к точности измерений именно температуры в этой работе возникло много вопросов. Поэтому к настоящему моменту времени по-прежнему считается, что надёжная методика измерения температуры в этой области отсутствует. И во всех остальных экспериментальных работах температура оценивалась только из расчётов.

Кроме этого, несмотря на предпринятые усилия многих исследователей, ещё оставались вещества, для которых к моменту появления наших расчётов не было никаких опубликованных данных по их теплофизическим свойствам (как термодинамическим, так и транспортным; как расчётных, так и измеренных) в области низкотемпературной плазмы в интересующем нас диапазоне. Ещё раз напомним, что это  $8 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}$  и  $\rho \leq \rho_c$ . К таким веществам, в частности, относятся возможно впервые рассмотренные нами в этой области *Ga*, *Bi*, *In*.

Поэтому далее мы начнём рассмотрение с тех веществ, для которых были данные измерений или расчётов, а продолжим теми веществами где такие данные до наших работ имелись только для отдельных свойств или их вообще не было.



#### 4.6.1. Бор и Кремний.

Измерения теплофизических свойств бора и кремния на изохорах  $\rho=0.094$  г/см<sup>3</sup> (бор) и  $\rho=0.21$  г/см<sup>3</sup> (кремний) представлены в [280]. Мы представим свои результаты тоже для этих изохор, тем более, что обе эти плотности во всём диапазоне температур находятся в рамках области применимости нашей модели (см. раздел 4.5). Сечения для  $e-a$  рассеяния брались из [351]. Сначала приведём общие сведения об этих элементах [190].

Масса атома бора  $m_a = 10.806$  а. е. м =  $1.794 \cdot 10^{-26}$  кг. При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с ромбоэдрической структурой и его плотность  $\rho_n = 2.34$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления (при  $P \sim 1$  атм)  $T_m = 2439$  К. Температура кипения (при  $P \sim 1$  атм)  $T_{boil} = 4200$  К. Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 2.08$  г/см<sup>3</sup>, при этом бор расширяется на 4.5 %, что соответствует плотности кристалла в точке плавления  $\rho_s = 2.1736$  г/см<sup>3</sup>. Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 2.09$  кДж/г = 22.8 кДж/моль = 2744 К. Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 519.35$  кДж/г = 561 кДж/моль = 67.5 кК. Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 59.935$  кДж/г = 647.7 кДж/моль = 77.94 кК

Масса атома кремния  $m_a = 28.085$  а. е. м =  $4.662 \cdot 10^{-26}$  кг. При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с кубической алмазной структурой и его плотность  $\rho_n = 2.329$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления (при  $P \sim 1$  атм)  $T_m = 1687$  К. Температура кипения (при  $P \sim 1$  атм)  $T_{boil} = 3522$  К. Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 2.57$  г/см<sup>3</sup>, плотность кристалла в точке плавления  $\rho_s = 2.30$  г/см<sup>3</sup> - у Si наблюдается "обратное" плавление, упоминавшееся в предыдущей главе. Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 1.773$  кДж/г = 49.795 кДж/моль = 5992 К. Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 13.708$  кДж/г = 385 кДж/моль = 46.32 кК. Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 16.115$  кДж/г = 452.6 кДж/моль = 54.47 кК

Их критические точки оцениваются как  $T_c \sim 8200$  кК,  $P_c \sim 9-10$  кБар,  $\rho_c \sim 0.6-1$  г/см<sup>3</sup> для бора [185—187]. И для кремния  $T_c \sim 5-6$  кК,  $P_c \sim 0.5-0.8$  кБар,  $\rho_c \sim 0.1-0.24$  г/см<sup>3</sup> [185; 352].

На Рис. 4.4, 4.5 представлена степень ионизации плазмы бора и кремния на указанных выше изохорах. Модель Томаса-Ферми (ТФ), которая является

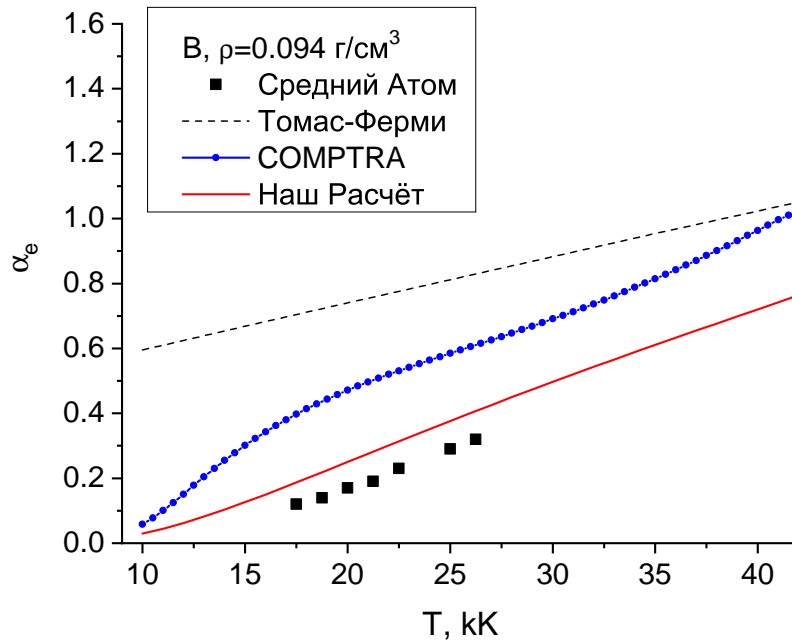


Рис. 4.4. Степень ионизации плазмы бора на изохоре  $\rho=0.094$  г/см<sup>3</sup> в различных моделях. "Средний атом" - модель среднего атома [353], "Томас-Ферми" - модель Томаса-Ферми [283; 286], COMPTRA - химическая модель [292].

предшественником всех моделей среднего атома, обычно завышает средний заряд иона (или степень ионизации) в рассматриваемом диапазоне температур [283]. ТФ обычно даёт разумные результаты для полностью ионизованной среды при больших плотностях. Но более продвинутое модели среднего атома [280; 353], показывают, что атомы доминируют вплоть до  $T \sim 25$  кК, что соответствует и нашей модели. Ещё одна химическая модель - COMPTRA - демонстрирует более заметный рост  $\alpha_e$ , чем остальные модели, кроме ТФ. И к 40 кК она приближается к ТФ. Для кремния разница ещё более заметна даже при 10 кК. Это связано с тем, что степень ионизации (или средний заряд иона) не определена однозначно. Все измеримые величины, такие как давление или коэффициенты переноса могут быть рассчитаны независимо от этого параметра. Поэтому модели различающиеся по  $\alpha_e$  могут давать близкие значения для измеримых величин. Тем не менее, некоторые особенности поведения  $\alpha_e$  понятны из общих физических соображений. Для среды

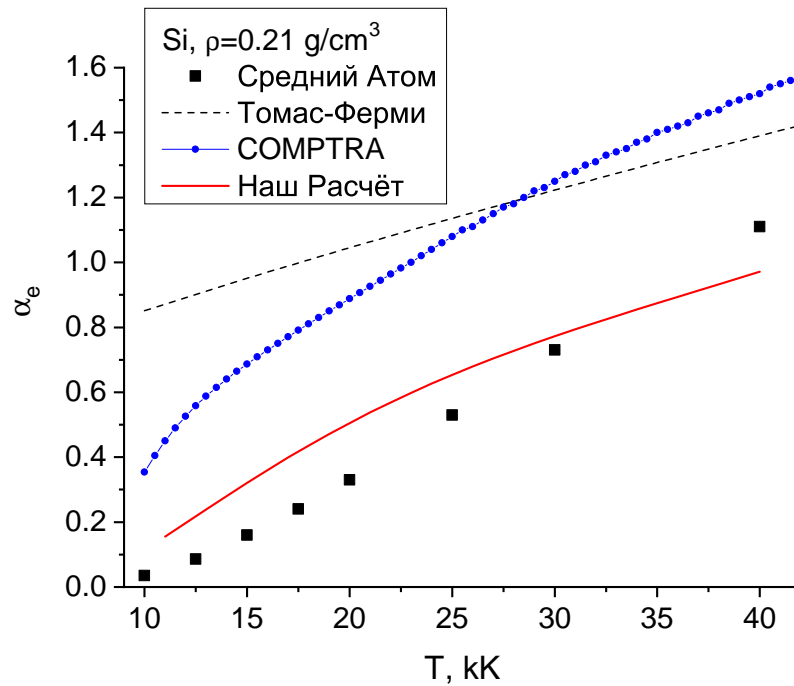


Рис. 4.5. Степень ионизации плазмы кремния на изохоре  $\rho=0.21 \text{ г/см}^3$  в различных моделях. "Средний атом" - модель среднего атома [280], "Томас-Ферми" - модель Томаса-Ферми [283; 286], СОМРТРА - химическая модель [292].

при низких плотностях (как в нашем случае) ионизация определяется главным образом температурой. Если отношение  $k_B T / I \ll 1$  ( $I$ , как и прежде, потенциал ионизации соответствующего атома), то  $\alpha_e \ll 1$  тоже. Это и наблюдается при 10 кК. Наша модель даёт здесь  $\alpha_e = 0.1$  (для кремния), а СОМРТРА - 0.35. Поэтому мы можем ожидать, что наша модель более точная. В этом контексте можно указать, что, хотя обе представленные химические модели базируются на одних и тех же принципах, но взаимодействие в них описывается по-разному. В частности в СОМРТРА не учитывается зависимость внутренних статсумм от температуры, а взаимодействие заряд-заряд описывается менее точной зависимостью, что ведёт к быстрой ионизации, которая и видна на представленных выше рисунках.

Мы также представили полную картину как ведут себя относительные доли остальных компонент на Рис. 4.6 и 4.7. Из этих картинок видно, что атомы действительно доминируют до  $T \sim 20\text{-}25$  кК, после чего их доля начинает падать. Двукратно заряженные ионы начинают играть роль где-то при 40 кК, но доля ионов с более высоким зарядом всё ещё мала.

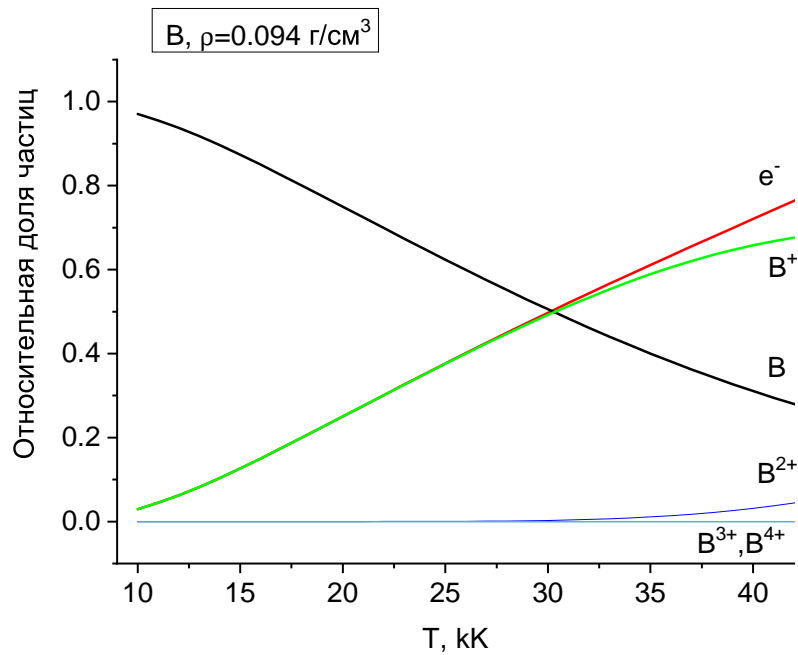


Рис. 4.6. Относительная доля компонент для плазмы бора при  $\rho = 0.094 \text{ г/см}^3$  в нашей модели.

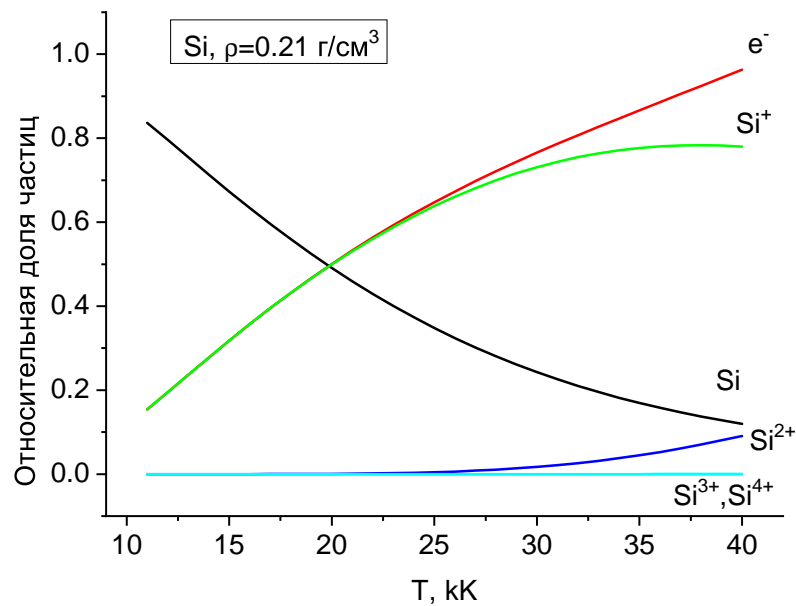


Рис. 4.7. Относительная доля компонент для плазмы кремния при  $\rho = 0.21 \text{ г/см}^3$  в нашей модели.

Теперь рассмотрим электронные транспортные коэффициенты. На Рис. 4.8 (бор) и 4.9 (кремний) представлена электропроводность на тех же изохорах, что и ранее; на Рис. 4.10 (бор) и 4.11 (кремний) - теплопроводность; на Рис. 4.12 (бор) и 4.13 (кремний) - термоэдс. Заметим, что температура в экспериментах [280; 353] не измерялась напрямую, о чём говорилось выше, а пересчитывалась из измерен-

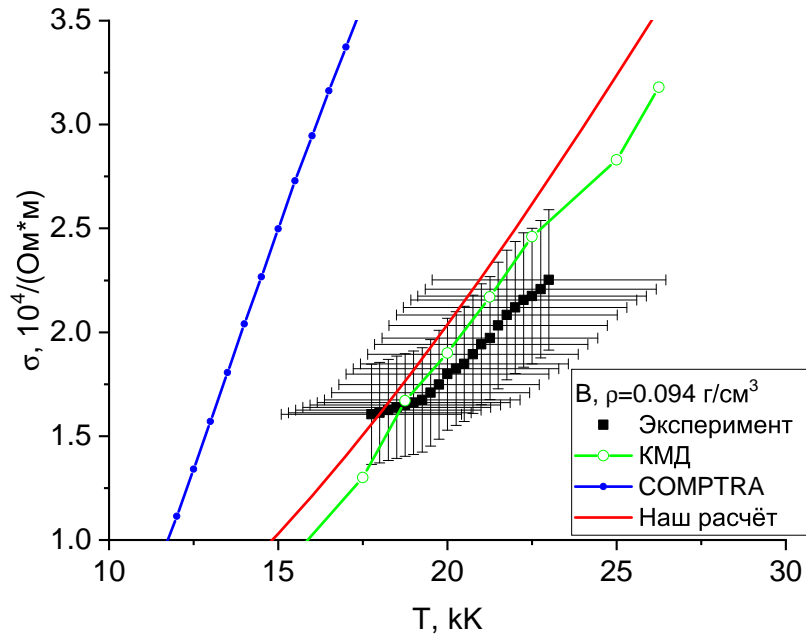


Рис. 4.8. Электропроводность бора при  $\rho=0.094$  г/см<sup>3</sup>. Эксперимент и КМД - данные [280; 353], COMPTRA - [292].

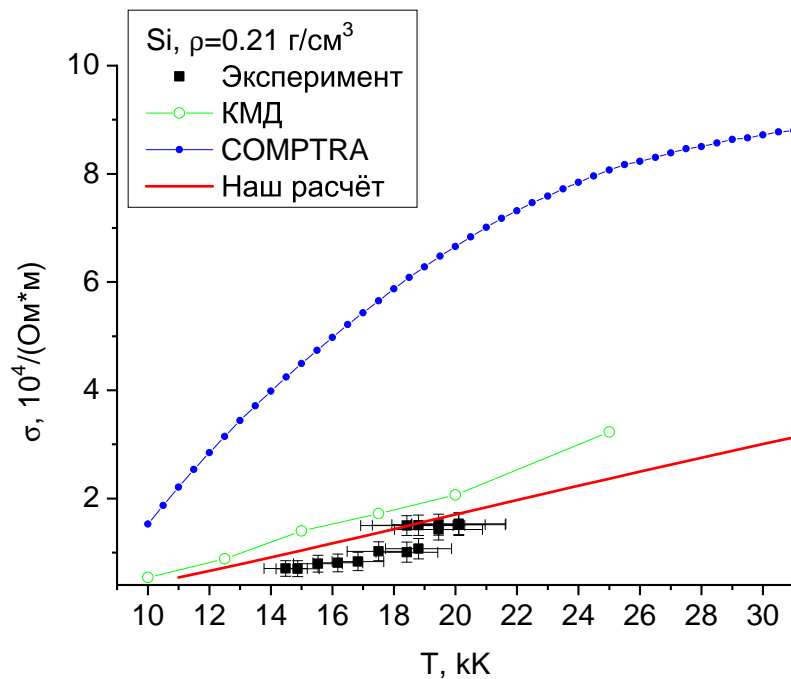


Рис. 4.9. Электропроводность кремния при  $\rho=0.21$  г/см<sup>3</sup>. Эксперимент и КМД - данные [280], COMPTRA - [292].

ной внутренней энергии с помощью КМД. Погрешность своих измерений авторы [280; 353] оценили в 15 % как по температуре, так и по электропроводности. Наша модель, как видно из этих рисунков хорошо согласуется с экспериментальными

данными. Это же касается и расчёта квантовой молекулярной динамикой КМД, но только для бора - для кремния наша модель явно лучше согласуется с измерениями. А вот расчёт COMPTRA явно завышает величину электропроводности, хотя в нём используется более продвинутый подход Зубарева [291; 292]. Здесь, очевидно, и сказывается большая величина степени ионизации в модели COMPTRA по сравнению с нашей моделью. Для двух других транспортных коэффициентов данных

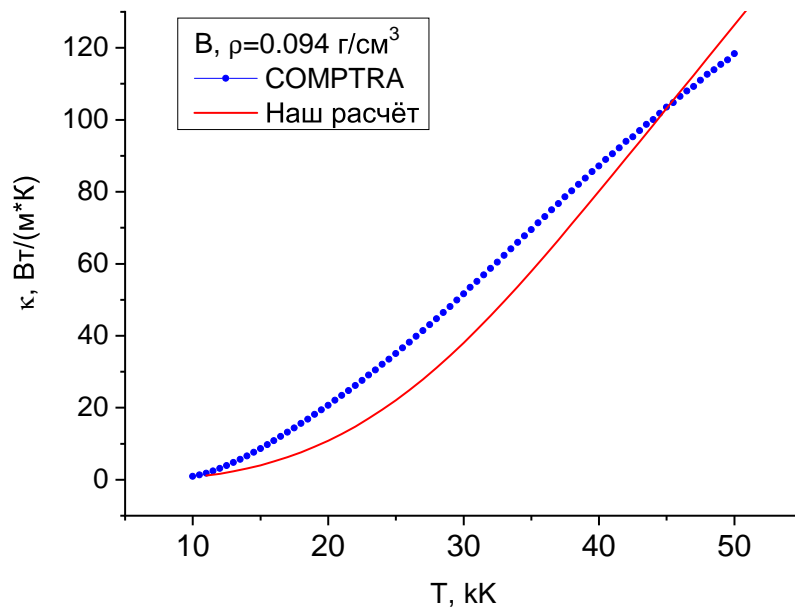


Рис. 4.10. Теплопроводность бора при  $\rho=0.094$  г/см<sup>3</sup>. COMPTRA - [292].

измерений и первопринципных расчётов нет. Поэтому мы сравнивались только с COMPTRA. Здесь тоже бы следовало ожидать заметного отличия из-за разности в  $\alpha_e$ , и такое отличие наблюдается для теплопроводности кремния и термоэдс обоих элементов. Но для  $\kappa$  у бора оно уже не так заметно.

Число Лоренца, обсуждавшееся выше в нашей модели, как и в COMPTRA, не является постоянным и всегда меньше значения  $\pi^2/3$ , характерного для жидких металлов. Для термоэдс можно отметить ещё следующий момент. В случае двухкомпонентной слабонеидеальной классической Лоренцевской плазмы величина  $S_{t1}$  имеет предельное значение (без учёта столкновений  $e - e$ ), а именно:  $S_{t1} = -2.5 k_B / |e| = -0.216$  мВ/К [324]. Эту величину далее будем называть Лоренцевским пределом. Если учесть  $e - e$  столкновения в такой плазме, при  $Z_i=1$ , то как показали

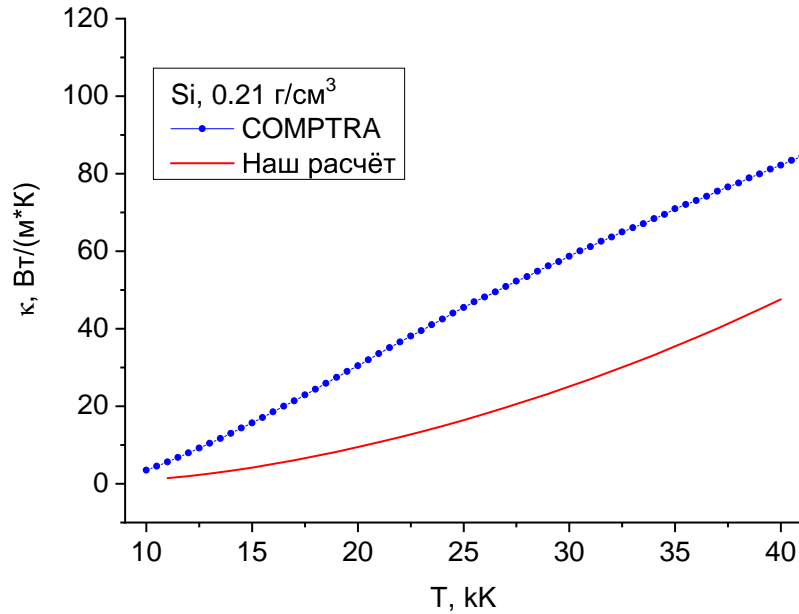


Рис. 4.11. Теплопроводность кремния при  $\rho=0.21$  г/см<sup>3</sup>. COMPTRA - [292].

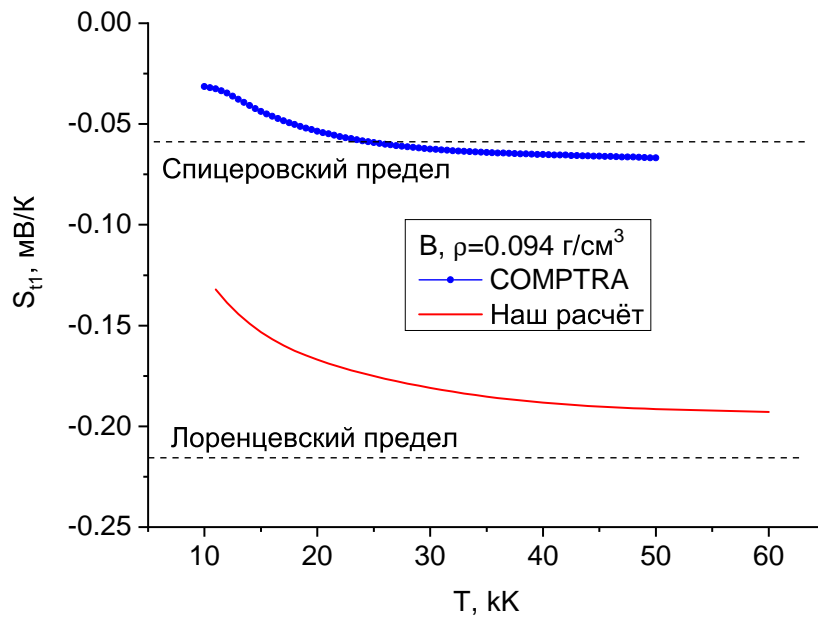


Рис. 4.12. Термоэдс бора при  $\rho=0.094$  г/см<sup>3</sup>. COMPTRA - [292]. Пунктирные линии представляют собой пределы в моделях Спицера и Лоренца (см. Текст)

Спицер и Харм эта величина преобразуется как  $S_{t1} \rightarrow \gamma_{Sp} S_{t1} = -0.0059$  мВ/К. И эту величину можно назвать Спицеровским пределом. Оба предела представлены на Рис. 4.12 и 4.13 в виде пунктирных горизонтальных линий. Стоит отметить, что  $\gamma_{Sp}$  отличается от более точного  $\gamma_{ee}$  из (4.29), а кроме этого он был получен для

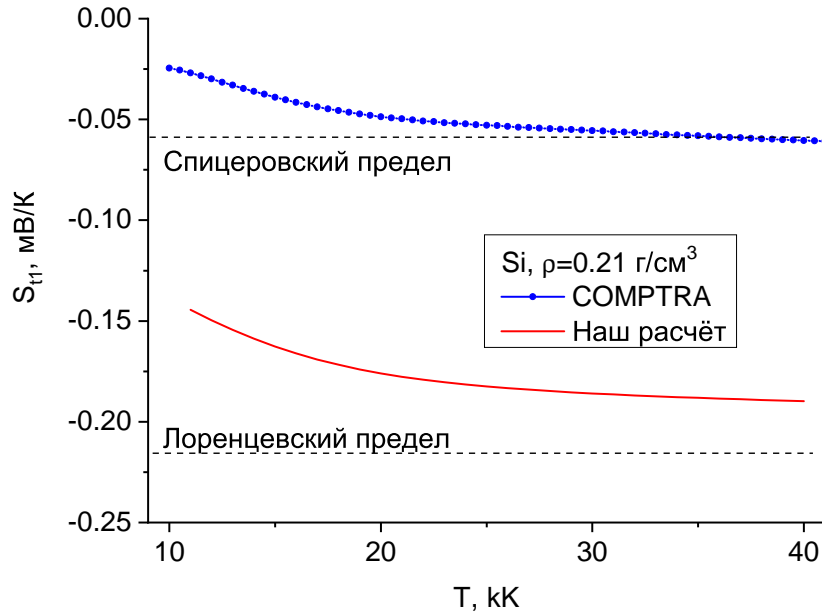


Рис. 4.13. Термоэдс кремния при  $\rho=0.21$  г/см<sup>3</sup>. COMPTRA - [292]. Пунктирные линии представляют собой пределы в моделях Спицера и Лоренца (см. Текст)

полностью ионизованной плазмы, в то время, как у нас плазма частично ионизована и содержит атомы. Поэтому  $S_{t1}$  должна располагаться между этими двумя пределами при росте температуры, что соответствует нашей модели.

#### 4.6.2. Никель

Для никеля результаты измерений представлены в [280] на изохоре 0.1 г/см<sup>3</sup> и в [345; 347; 349] на различных изотермах (с пересчётом температуры). Для никеля нет данных по более точному сечению рассеяния  $e - a$ , поэтому мы использовали наш расчёт на модельных потенциалах [27]. Приведём общие данные о никеле [190].

Масса атома никеля  $m_a = 58.6934$  а. е. м =  $9.743 \cdot 10^{-26}$  кг. При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с гранцентрированной решёткой и его плотность  $\rho_n = 8.902$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления (при  $P \sim 1$  атм)  $T_m = 1728$  К. Температура кипения (при  $P \sim 1$  атм)  $T_{boil} = 3003$  К. Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 7.81$  г/см<sup>3</sup>, плотность кристалла в точке плавления  $\rho_s = 8.12$  г/см<sup>3</sup>. Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 0.302$  кДж/г =  $17.725$  кДж/моль =  $2133$



К. Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 6.736 \text{ кДж/г} = 395 \text{ кДж/моль} = 45.58 \text{ кК}$ .

Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 7.21386 \text{ кДж/г} = 423.4 \text{ кДж/моль} = 50.95 \text{ кК}$ .

Критическая точка никеля оценивается как  $T_c \sim 6\text{-}10 \text{ кК}$ ,  $P_c \sim 0.6\text{-}9 \text{ кБар}$ ,  $\rho_c \sim 1\text{-}3 \text{ г/см}^3$  [185—187].

На Рис. 4.14 представлена степень ионизации никеля в различных моделях. Так как эта плотность почти в 90 раз меньше, чем  $\rho_n$ , то почти все модели и расчёты хорошо согласуются друг с другом. Причём как по химическим моделям, так и по моделям среднего атома. Только Томас-Ферми (ТФ) по-прежнему завышает степень ионизации. Но такое согласие возможно только при низких плотностях.

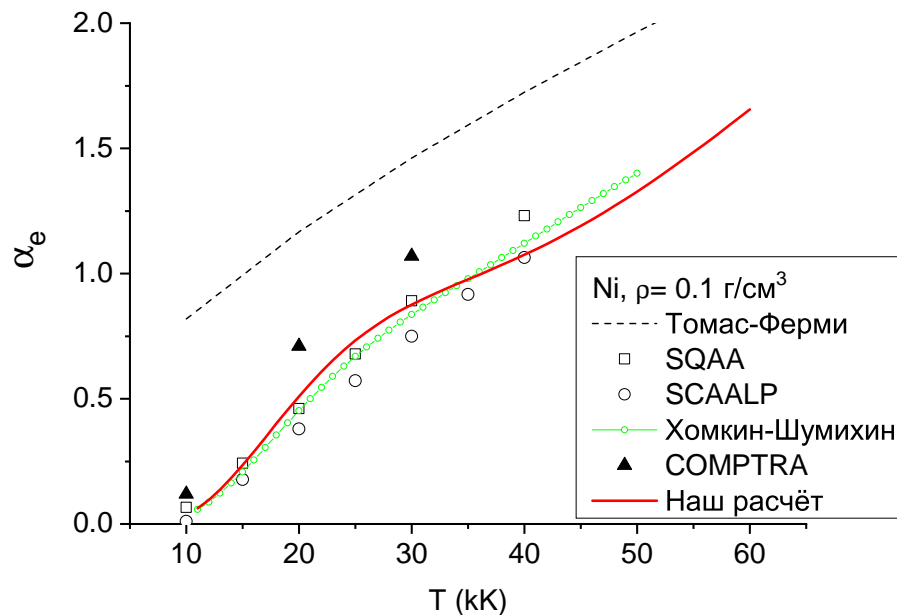


Рис. 4.14. Степень ионизации плазмы никеля  $\alpha_e$  на изохоре  $\rho=0.1 \text{ г/см}^3$ . Модели среднего атома: "Томас-Ферми" - Томас-Ферми [283; 286], SQAA - [280; 354], SCAALP - [280; 355]. Химические Модели: "Хомкин - Шумихин" [356], COMPTRA - [292].

При дальнейшем сжатии ионизационное состояние, очевидно, будет существенно зависеть от того, как именно описывается взаимодействие между свободными частицами. Чтобы продемонстрировать это, мы рассмотрели степень ионизации на изотерме  $T=10 \text{ кК}$  в широком диапазоне плотностей. На Рис. 4.15 представлены результаты по модели Томаса-Ферми, по модели COMPTRA и три расчёта по нашей модели, в 2х из которых мы меняли способ описания вклада заряд-заряд, сохраняя все остальные вклады одинаковыми. "1" - это расчёт, в котором взаимо-

действие заряд-заряд описывается в рамках модели Дебая-Хюккеля (уравнение (4.1) без учёта квантовой поправки), "2" - в рамках модели Дебая в Большом Каноническом ансамбле (уравнение (4.13)).

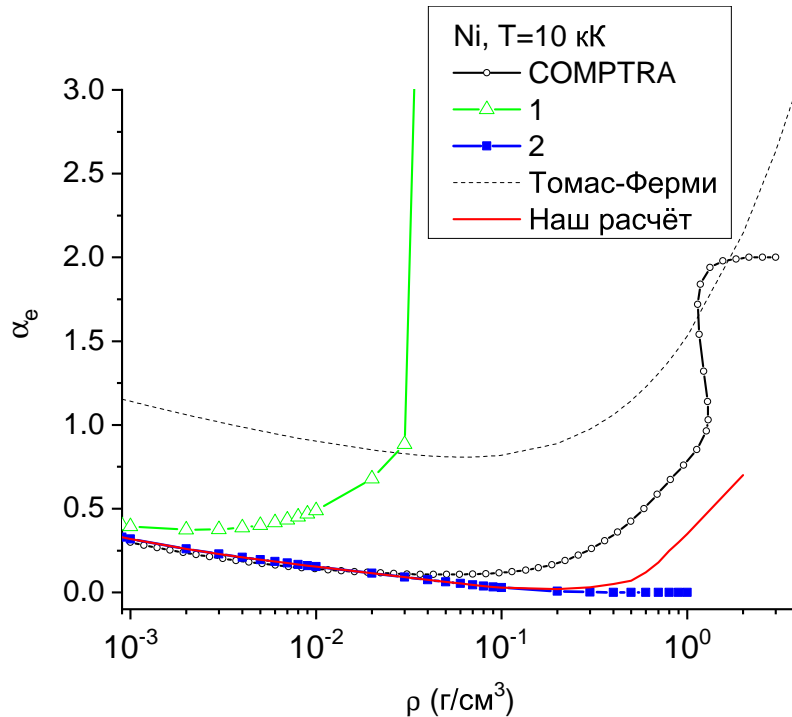


Рис. 4.15. Степень ионизации плазмы никеля  $\alpha_e$  на изотерме  $T=10$  кК. Модели те же, что и на предыдущем рисунке. Кроме них, "1" - наш расчёт с Дебаевским взаимодействием в каноническом ансамбле, "2" - наш расчёт с Дебаевским взаимодействием в большом каноническом ансамбле (см. текст).

И здесь видно яркое отличие в поведении  $\alpha_e$  в зависимости от того как именно описывается взаимодействие между заряженными частицами. Модель Томаса-Ферми снова демонстрирует полную ионизацию для всех плотностей. Но эта ионизация меняется плавно, в отличие от нашего расчёта "1". Очевидно, что простая Дебаевская поправка быстро становится сравнимой с потенциалом ионизации, что ведёт к резкому нефизическому скачку  $\alpha_e$ . Подобная неустойчивость свойственна и модели COMPTRA, но при значительно больших плотностях. Поправка Дебая в рамках Большого канонического ансамбля - наш расчёт "2" - не ведёт ни к какой неустойчивости. Но и не демонстрирует неизбежного роста  $\alpha_e$  который должен происходить при дальнейшем сжатии до нормальной плотности. Используемое в нашей модели основное описание взаимодействия по [306; 307] демонстрирует такой рост без неустойчивости. Так что можно утверждать, что

по крайней мере качественно выбранная модель взаимодействия корректна. Но нужно помнить две вещи. Во-первых, этот рост в нашем основном расчёте происходит уже в области, где критерий  $C(\rho, T) < 1$  рассмотренный в разделе 4.5 уже не выполняется. А во-вторых, величина  $\alpha_e$  не является однозначно определённой. поэтому следует обратиться к измеряемым величинам.

На Рис. 4.16 представлена зависимость давления от внутренней энергии (на единицу массы) на той же изохоре  $0.1 \text{ г/см}^3$ , Здесь есть и данные измерений по электровзрыву проволоочки никеля [280]. Но в эксперименте измеряется не абсолютная величина внутренней энергии  $U$ , а разность между её значениями в конечном состоянии (плазма) и в начальном  $U_0$  (кристалл). Без значительной погрешности можно положить  $U_0 = -dH_{sub}$  ( $dH_{sub}$  была приведена выше и равна  $7.21386 \text{ кДж/г}$ ). Поэтому мы вычли  $U_0$  из нашей внутренней энергии, чтобы сравниться с данными измерений. Хотя все модели согласуются с измерениями

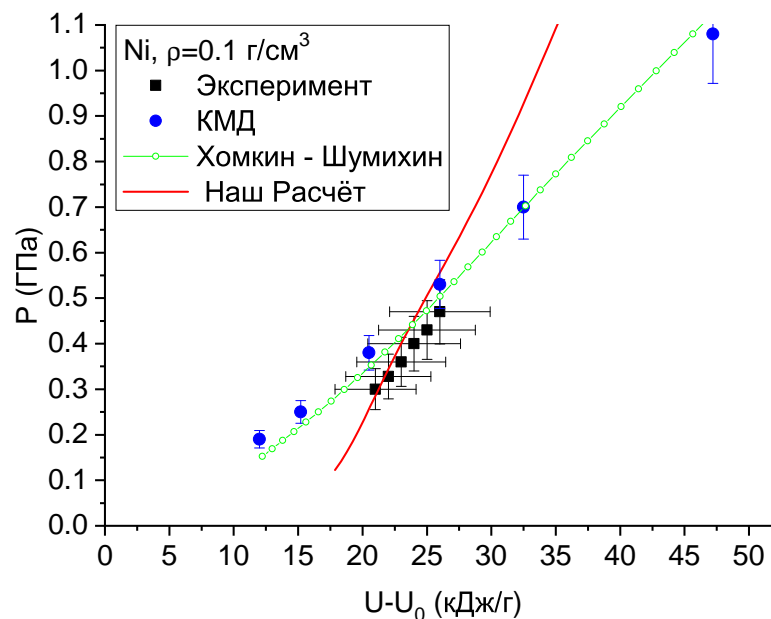


Рис. 4.16. Давление как функция внутренней энергии на изохоре  $\rho=0.1 \text{ г/см}^3$ . Эксперимент и расчёт КМД - [280], "Хомкин - Шумихин" - [356].

в рамках погрешности (15 % для обеих величин), наша модель явно даёт иной наклон. И благодаря ему она ближе к экспериментальным точкам, чем два других расчёта. В связи с этим интересно посмотреть как ведёт себя величина  $U - U_0$  в

зависимости от температуры. Она представлена на Рис. 4.17.

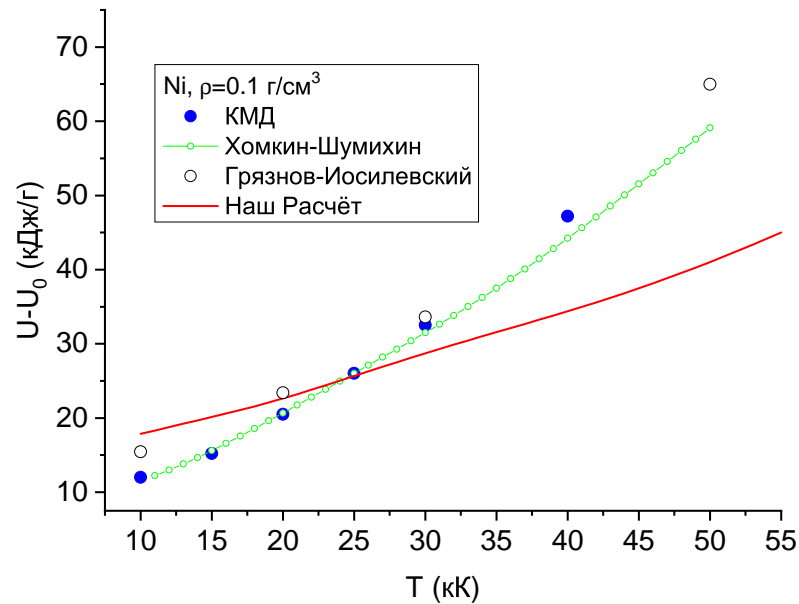


Рис. 4.17. Внутренняя энергия плазмы никеля как функция от температуры на изохоре  $\rho=0.1$  г/см<sup>3</sup>. Обозначения как на предыдущем рисунке, только добавлены результаты ещё одной химической модели [290], которая обозначена "Грязнов-Иосилевский".

На Рис. 4.17 наша зависимость тоже имеет иной наклон, чем даваемые КМД и химической моделью Хомкина-Шумихина. Мы так же включили в рассмотрение результаты ещё одной химической модели [290]. При больших  $T > 25$  она даёт тот же наклон, что и две другие модели, и он отличен от нашего. Но при меньших  $T$  результаты модели [290] обладают собственным наклоном, отличным как от наших результатов, так и от результатов двух других моделей. Это указывает на необходимость более точных исследований в этой области.

Теперь рассмотрим электропроводность. На Рис. 4.18 представлена зависимость для электропроводности никеля на изохоре  $\rho=0.1$  г/см<sup>3</sup>.

Ни одна из представленных на Рис. 4.18 моделей, включая и КМД, не описывает экспериментальную зависимость даже в пределах 15 % погрешности измерений. На первый взгляд, это может указывать на некорректность всех моделей. Но в [280] были представлены данные и для других элементов. И с этими данными было хорошее согласие именно для электропроводности. Кроме этого, для никеля есть хорошее согласие для давления. Так что проблема может быть и в большей

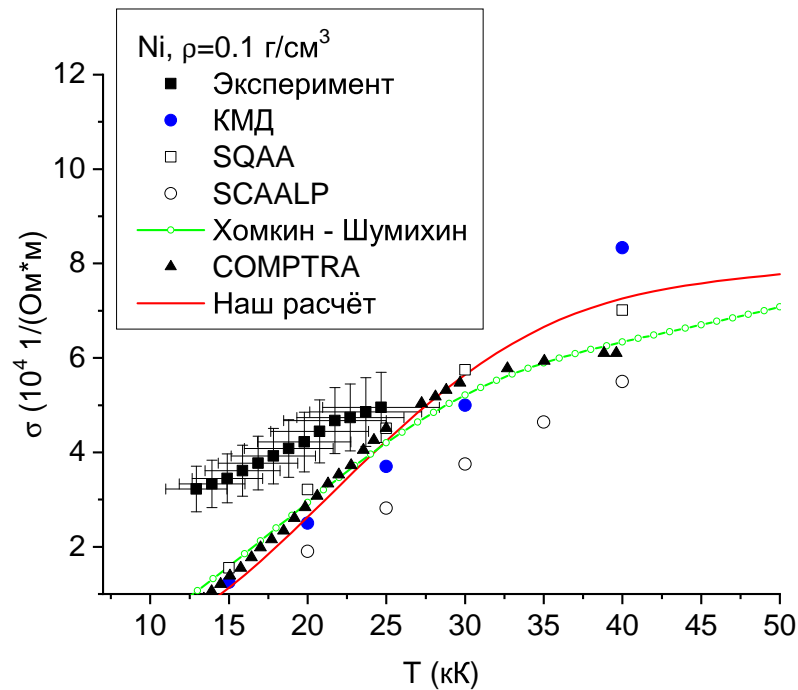


Рис. 4.18. Электропроводность как функция от температуры для плазмы никеля на изохоре  $\rho=0.1$  г/см<sup>3</sup>. Обозначения - как на предыдущих рисунках.

неточности измерений. Кроме того, температура не измерялась напрямую, что тоже может вносить свою ошибку.

Чтобы проверить это, мы обратились к более ранним экспериментам по электровзрыву проволочки никеля в воде [345; 347; 349]. В них тоже температура не измерялась, а пересчитывалась с помощью полуэмпирического уравнения состояния SESAME [357]. В результате были получены данные для нескольких изотерм. Мы выбрали для сравнения изотерму  $T=10$  кК. Соответствующие данные представлены на Рис. 4.19. Модель COMPTRA неплохо описывает данные измерений на Рис. 4.19, но при высоких плотностях она демонстрирует неустойчивость, которая является следствием той, что наблюдалась у степени ионизации. Наши данные находятся тоже в хорошем согласии с экспериментом до плотностей  $\sim 0.4$  г/см<sup>3</sup>. При больших плотностях наши данные лежат несколько ниже, чем экспериментальные точки, но учитывая логарифмический масштаб можно сказать, что обе модели неплохо описывают эксперимент.

Для двух других транспортных коэффициентов нет ни измерений, ни иных расчётов, кроме как по COMPTRA, поэтому на Рис. 4.20 (теплопроводность) и 4.21

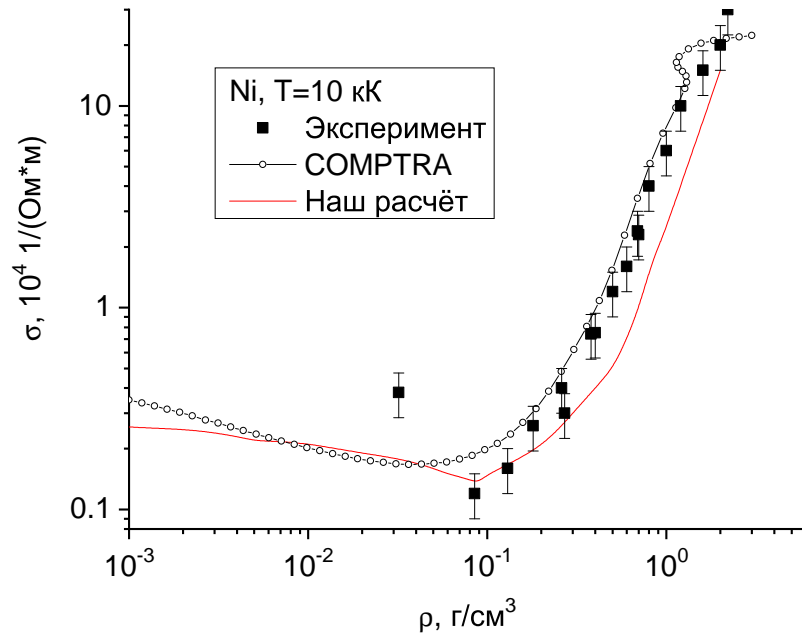


Рис. 4.19. Электропроводность плазмы никеля на изотерме  $T=10 \text{ кК}$ . Расчёт по COMPTRA - [292], Эксперимент - [345; 347; 349].

(термоэдс) мы представляем только данные нашего расчёта и данные COMPTRA.

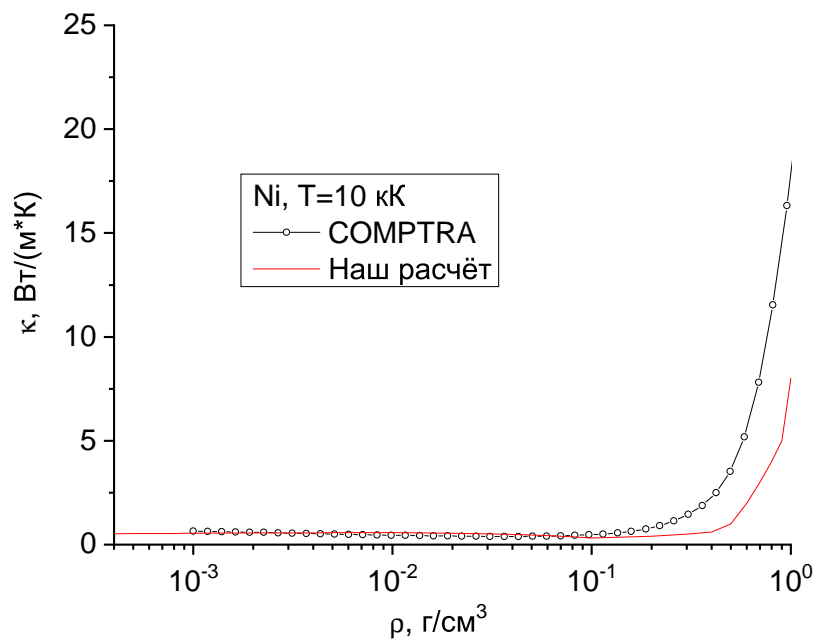


Рис. 4.20. Теплопроводность плазмы никеля на изотерме  $T=10 \text{ кК}$ . Расчёт по COMPTRA - [292].

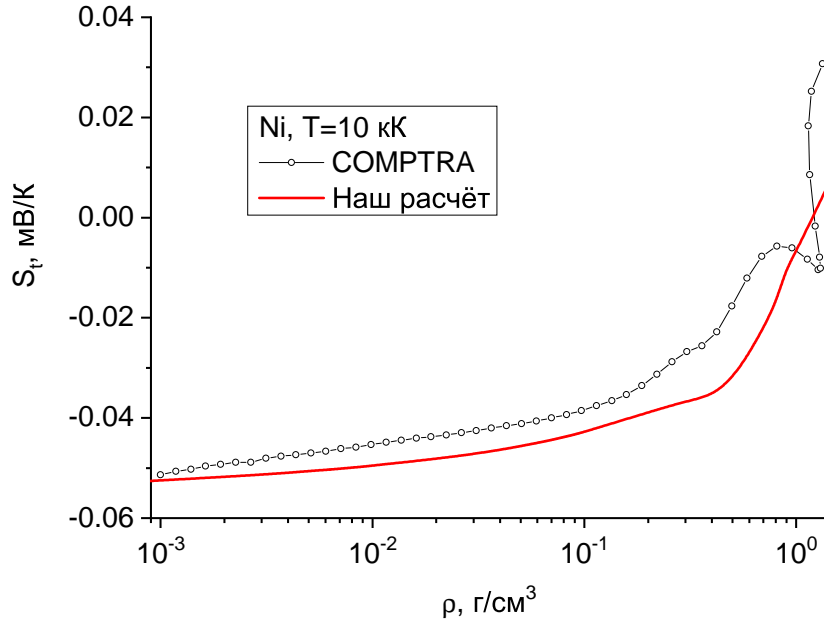


Рис. 4.21. Термоэдс плазмы никеля на изотерме  $T=10$  кК. Расчёт по COMPTRA - [292].

### 4.6.3. Железо.

Для плазмы железа в интересующей нас области данные измерений были представлены в [345; 347] на изотермах и в [358; 359] на изохорах. Как и для никеля, для железа нет более точных данных по сечению  $e-a$ , поэтому мы использовали расчёт на потенциале  $U^{HW}$ . Приведём общие сведения о железе [190].

Масса атома железа  $m_a = 55.845$  а. е. м =  $9.27027 \cdot 10^{-26}$  кг. При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с объёмцентрированной решёткой и его плотность  $\rho_n = 7.874$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления (при  $P \sim 1$  атм)  $T_m = 1812$  К. Температура кипения (при  $P \sim 1$  атм)  $T_{boil} = 3134$  К. Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 6.98$  г/см<sup>3</sup>, плотность кристалла в точке плавления  $\rho_s = 7.301$  г/см<sup>3</sup>. Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 0.272$  кДж/г =  $15.9$  кДж/моль =  $1913$  К. Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 6.088$  кДж/г =  $340$  кДж/моль =  $40.91$  кК. Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 7.4$  кДж/г =  $413.2$  кДж/моль =  $49.72$  кК.

Оценки критической точки железа приведены выше в Таблице 3.3.

Теперь переходим к результатам. В [358; 359] для железа не удалось получить столь же разреженные состояния, как для никеля в [280]. Наименьшая достигнутая

плотность была  $\rho = \rho_n/6 = 1.312 \text{ г/см}^3$ . Это уже близко к границе применимости нашей модели. Результаты для степени ионизации  $\alpha_e$  на этой изохоре представлены на Рис 4.22.

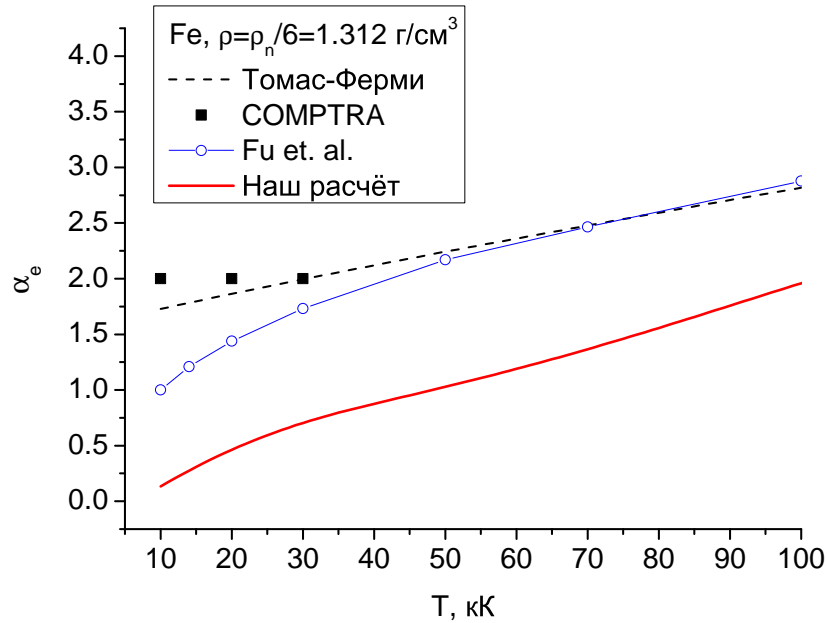


Рис. 4.22. Степень ионизации плазмы железа на изохоре  $\rho = 1.312 \text{ г/см}^3$ . "Томас-Ферми" - модель Томаса-Ферми [283; 286]. Химические модели: COMPTRA - [292], Fu et. al. - [360].

Здесь мы включили в рассмотрение ещё одну химическую модель - Fu et. al. [360]. Модель Томаса Ферми по-прежнему показывает полную ионизацию во всём диапазоне. Химическая модель COMPTRA демонстрирует постоянную ионизацию равную 2, но это проявление её неустойчивости, о которой уже говорилось в разделе про никель. Модель [360] при этой плотности тоже показывает, что  $\alpha_e > 1$ , и она растёт с увеличением температуры, но без неустойчивости. Наша модель тоже демонстрирует рост  $\alpha_e$ , но значения большие единицы достигаются только при  $T > 40 \text{ кК}$ . Эта количественная разница между моделями, как и ранее, объясняется разным способом учёта межчастичного взаимодействия.

Разница в описании ионизации в различных моделях ещё более видна на изотерме  $T = 10 \text{ кК}$ , которая представлена на Рис. 4.23.

Здесь, как и в случае никеля на Рис. 4.15, мы провели дополнительные 2 расчёта, поменяв модель описания заряженных частиц при сохранении остальных



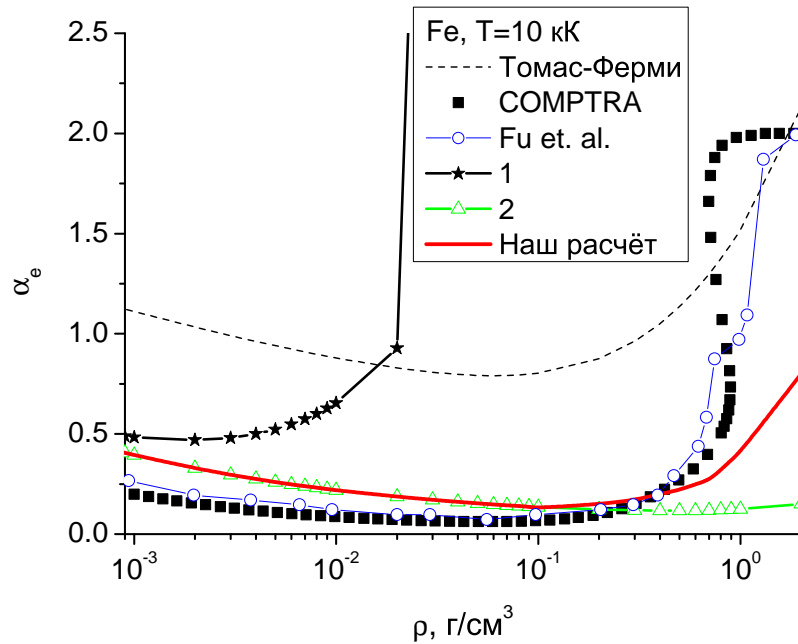


Рис. 4.23. Степень ионизации плазмы железа на изотерме  $T=10$  кК. Модели - те же, что и на предыдущем рисунке, но к ним добавлены два расчёта. "1" - наш расчёт с Дебаевским взаимодействием в каноническом ансамбле, "2" - наш расчёт с Дебаевским взаимодействием в большом каноническом ансамбле (см. текст).

вкладов во взаимодействие такими же. "1" - это расчёт, в котором взаимодействие заряд-заряд описывается в рамках модели Дебая-Хюккеля (уравнение (4.1) без учёта квантовой поправки), "2" - в рамках модели Дебая в Большом Каноническом ансамбле (уравнение (4.13)). Качественно поведение  $\alpha_e$  в различных моделях для железа такое же, каким оно было для никеля на Рис. 4.15. Единственное отличие - это то что модель Fu et. al. [360] демонстрирует резкий рост  $\alpha_e$  в районе 1  $\text{г/см}^3$ , как и COMPTRA, но без явной неустойчивости. Заметим, что модель описания взаимодействия заряд-заряд в [360] весьма близка к той, что использована в COMPTRA, что и объясняет схожесть их результатов.

Теперь рассмотрим, что происходит с измеримыми величинами. На Рис 4.24 представлено давление на изохоре  $\rho=1.312$   $\text{г/см}^3$ . В эксперименте [358; 359], как и в случае никеля, не измерялась температура. Кроме этого, измерялась не абсолютная внутренняя энергия (на единицу массы), а её разность между значениями в конечном (плазма) и начальном (кристалл) состояниях. Поэтому мы опять положили  $U_0=-dH_{sub}=-7.4$  кДж/г и вычли эту величину из расчётной  $U$ . Несмотря

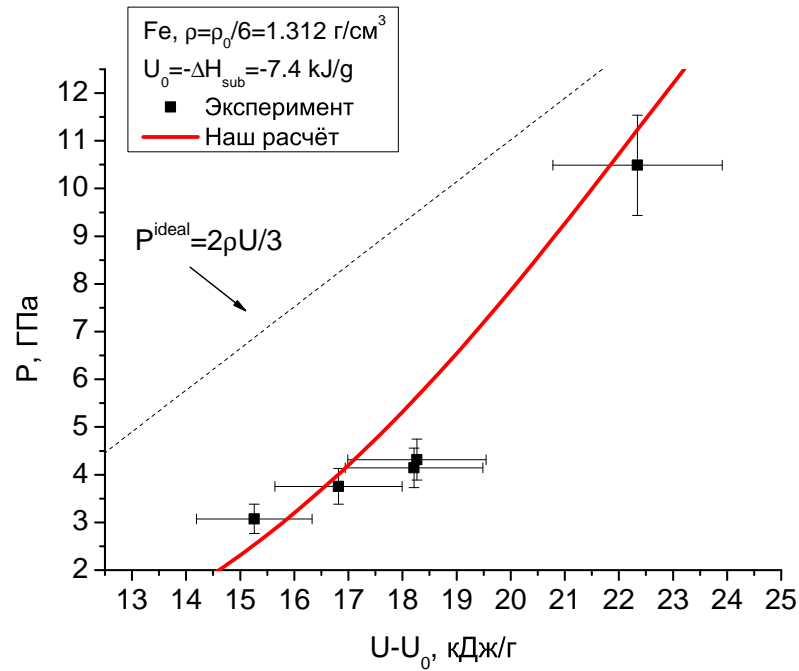


Рис. 4.24. Зависимость давления от внутренней энергии на изохоре  $\rho=1.312$  г/см<sup>3</sup>. Эксперимент - результаты [358; 359], пунктир - давление идеального газа (см. текст).

на то, что это уже достаточно большая плотность для нашей модели, она смогла весьма неплохо описать экспериментальные данные. Других данных расчётов или измерений давления в этой области для железа пока что нет. Но мы можем показать какую именно роль при такой плотности играет взаимодействие между свободными частицами, а также вклад от статсумм тяжёлых частиц. Для этого вспомним, что давление идеального газа смеси из свободных бесструктурных частиц есть  $P^{\text{ideal}}=2U^{\text{ideal}}/3$ , причём  $U^{\text{ideal}}=1.5(k_B T/\rho)(n_e+n_a+n_1+\dots+n_{n_{\text{max}}})$  ( $n_{\text{max}}$  - максимальная кратность заряда положительного иона из включённых в рассмотрение). Именно эта величина и нанесена на Рис 4.24. Кроме этого, мы представили отдельно  $U(T)$  на Рис 4.25. Здесь тоже представлена идеальная внутренняя энергия  $U^{\text{ideal}}$ . Из обоих рисунков видно, что при этой плотности взаимодействие уже играет значительную роль. А из Рис 4.25 видно, что при росте температуры, когда межчастичное взаимодействие становится уже не столь сильным, начинает проявлять себя вклад от статсумм. Мы ещё вернёмся к этому вопросу ниже при обсуждении других веществ.

Электропроводность вдоль той же изохоры представлена на Рис 4.26. Здесь

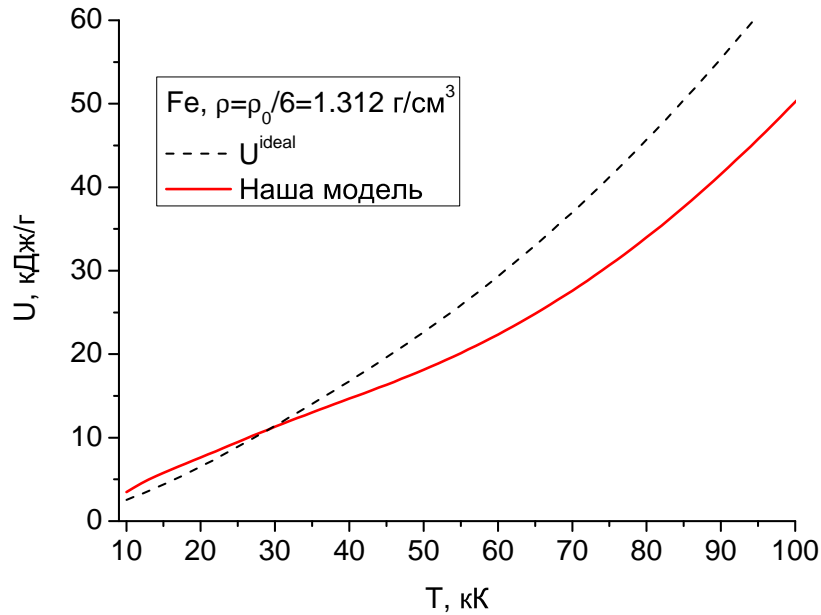


Рис. 4.25. Внутренняя энергия плазмы железа на изохоре  $\rho=1.312 \text{ г/см}^3$ .

представлены экспериментальные точки из [358; 359] и зависимости, рассчитанные нами. Они отличаются формой фактора, учитывающего  $e-e$  столкновения,  $\gamma_{ee}$ . В расчёте, обозначенном "по e-e", мы положили  $\gamma_{ee}=1$ . В расчёте обозначенном "e-e Stygar et.al." мы использовали  $\gamma_{ee}$  из работы [361]. Как можно видеть конкретная форма  $\gamma_{ee}$  заметно влияет на конечный результат. Но не один из наших расчётов не воспроизвёл наклон, задаваемый экспериментальными точками. Это указывает на то, что, по-видимому, используемое модельное сечение  $e-a$  является недостаточно точным. Это же подтверждается и сравнением нашего расчёта с результатами измерений на изотерме, представленными на Рис. 4.27. Здесь данные нашего расчёта лежат систематически ниже данных измерений и двух других моделей в области роста  $\sigma$ . Возможно более точное сечение рассеяния поможет уменьшить это отличие. Для теплопроводности и термоэдс данных измерений в области плазмы для железа, как и для других металлов, нет. Поэтому мы представляем только наши данные и данные модели COMPTRA [292] на изотерме  $T=10$  кК. Для теплопроводности  $\kappa$  на Рис. 4.28 качественно картина аналогично тому, что наблюдалось у никеля, только в нашей модели для железа теплопроводность растёт заметно медленней с ростом плотности, чем это было для никеля. Для

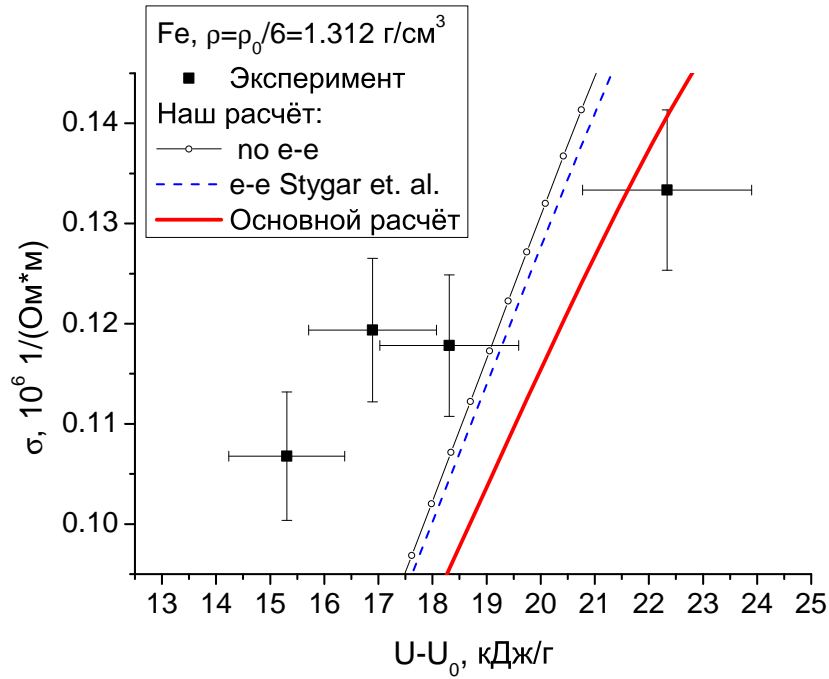


Рис. 4.26. Электропроводность плазмы железа на изохоре  $\rho=1.312 \text{ г/см}^3$ . Эксперимент - [358; 359]. Расчёты по нашей модели отличаются фактором столкновений электрон-электрон (см. текст).

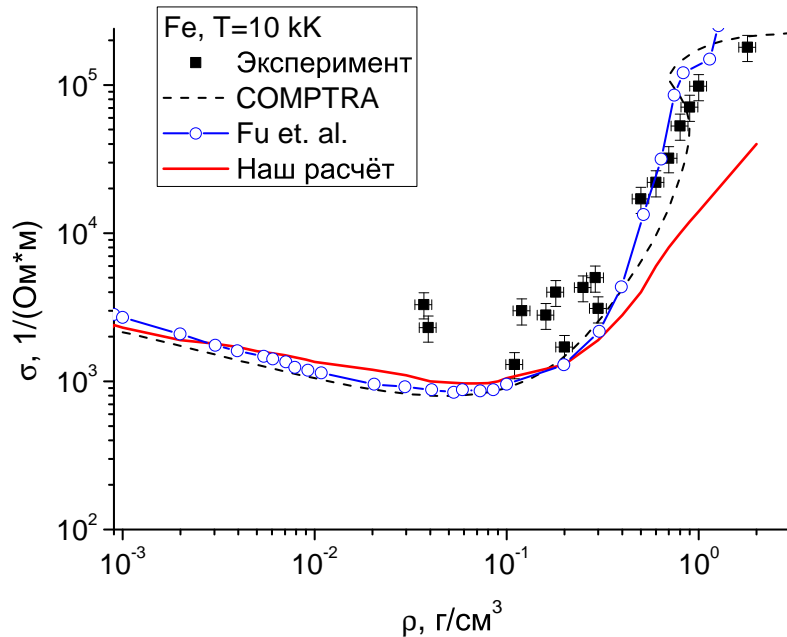


Рис. 4.27. Электропроводность плазмы железа на изотерме  $T=10 \text{ кК}$ . Эксперимент - [345; 347]. Расчёты: COMPTRA - [292], Fu et. al. - [360].

термоэдс на Рис. 4.29, где представлена величина  $S_{t1}$ , ситуация аналогична, но здесь мы ещё добавили предельные значения, введённые при обсуждении результатов для бора и кремния, т. е. Лоренцевский предел  $S_{t1} = -2.5 k_B / |e| = -0.216 \text{ мВ/К}$  [324], и Спицеровский предел  $S_{t1} \rightarrow \gamma_{Sp} S_{t1} = -0.0059 \text{ мВ/К}$  [329]. Заметим, что

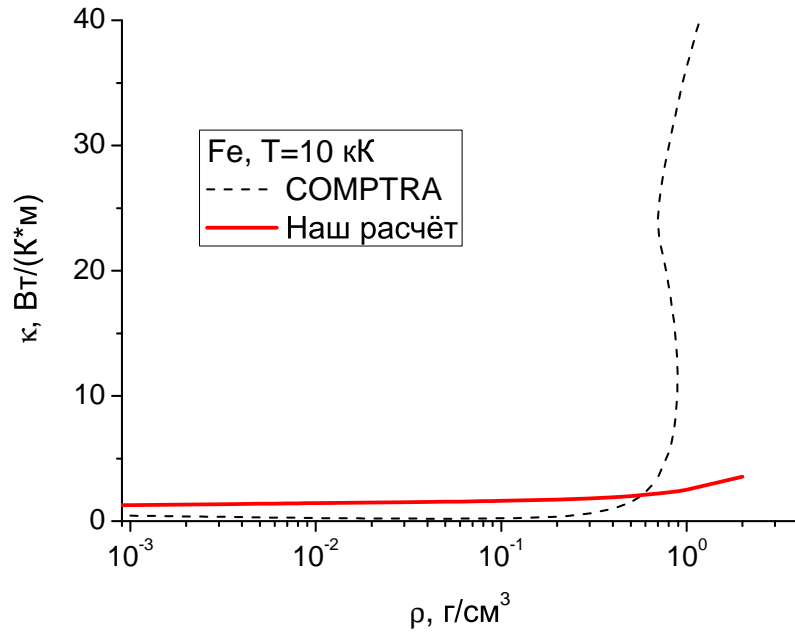


Рис. 4.28. Теплопроводность плазмы железа на изотерме  $T=10$  кК. Расчёт COMPTRA - [292].

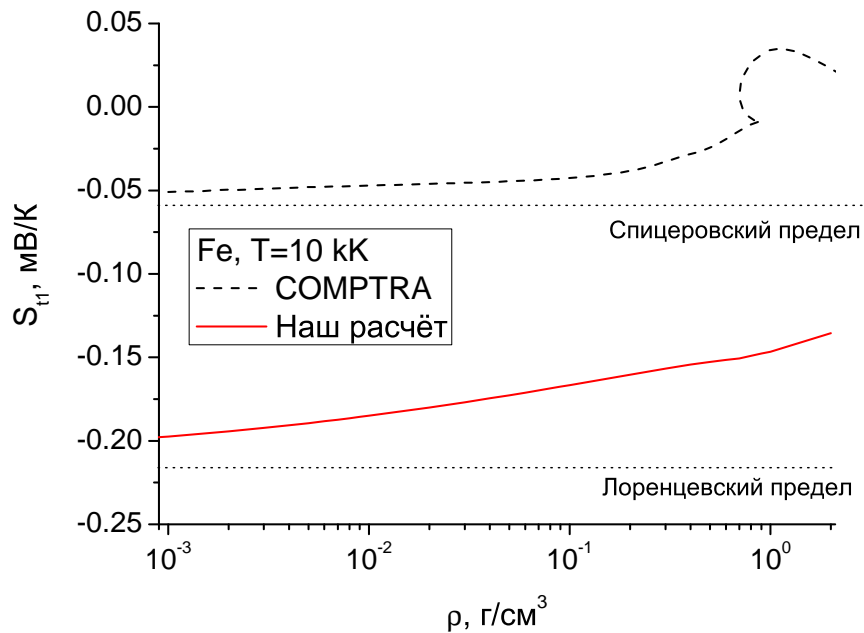


Рис. 4.29. Термоэдс плазмы железа на изотерме  $T=10$  кК. Расчёт COMPTRA - [292].

неустойчивость модели COMPTRA ещё более ярко проявляется именно для  $S_{t1}$ .

#### 4.6.4. Молибден.

Для плазмы молибдена не было опубликованных данных для термодинамических величин в интересующей нас области фазовой диаграммы до нашей работы

[29]. Но зато были данные по электронным транспортным коэффициентам, причём как экспериментальные [349], так и результатов первопринципных расчётов [362]. Поэтому для термодинамики мы представим только данные наших расчётов. Для молибдена также нет данных по более точному сечению рассеяния  $e - a$ , поэтому для расчёта использовалось сечение на модельном потенциале  $U^{HW}$ . Приведём справочные данные для молибдена [190]

Масса атома молибдена  $m_a = 95.95$  а. е. м =  $1.59277 \cdot 10^{-25}$  кг. При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с объёмцентрированной решёткой и его плотность  $\rho_n = 10.218$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления (при  $P \sim 1$  атм)  $T_m = 2896$  К. Температура кипения (при  $P \sim 1$  атм) известна менее точно  $T_{boil} \sim 5000$  К. Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 9.33$  г/см<sup>3</sup>, плотность кристалла в точке плавления  $\rho_s = 9.469$  г/см<sup>3</sup>. Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 0.382$  кДж/г =  $36.65$  кДж/моль =  $4410$  К. Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 6.191$  кДж/г =  $594$  кДж/моль =  $71.84$  кК. Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 6.754$  кДж/г =  $648$  кДж/моль =  $77.98$  кК.

Критическая точка молибдена уже упоминалась выше и оценивается как  $T_c \sim 10-16$  кК,  $P_c \sim 4-12$  кБар,  $\rho_c \sim 2-3$  г/см<sup>3</sup> [186; 251].

На Рис. 4.30 представлена степень ионизации плазмы молибдена на изотерме  $T = 10$  кК. Здесь аналогично случаям никеля и железа мы представили расчёт по модели Томаса-Ферми и три варианта нашего расчёта с варьированием способа описания взаимодействия заряд-заряд. Как и ранее, "1" соответствует модели Дебая-Хюккеля (уравнение (4.1) без учёта квантовой поправки), "2" - модели Дебая в Большом Каноническом ансамбле (уравнение (4.13)). Качественно поведение всех моделей соответствует тому, что уже наблюдалось для никеля и железа при тех же условиях: Томас - Ферми по прежнему демонстрирует полную ионизацию, "1" ведёт к неустойчивости, "2" ведёт себя плавно, но не показывает ожидаемого роста  $\alpha_e$  при сжатии. Наш основной расчёт показывает плавный рост  $\alpha_e$ , но при плотностях, которые уже находятся за пределами области корректного применимости нашей модели.

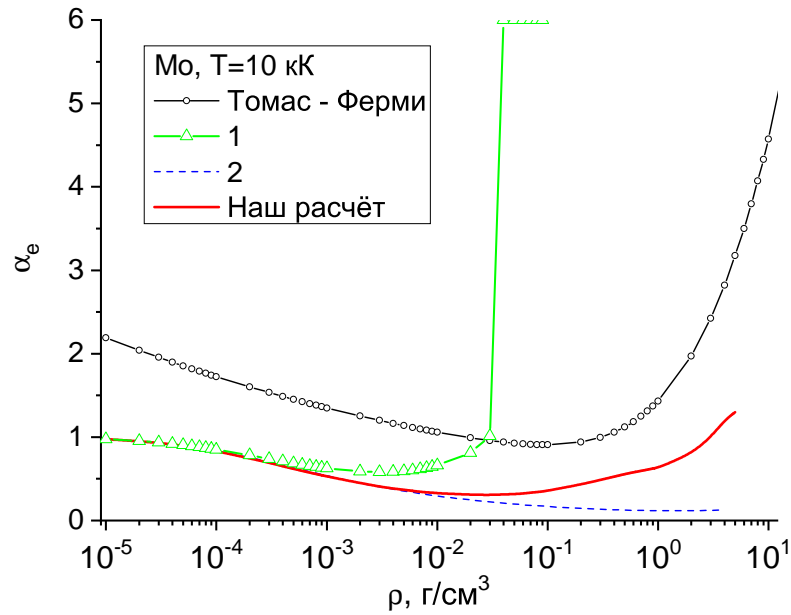


Рис. 4.30. Степень ионизации плазмы молибдена на изотерме  $T=10$  кК. Обозначения моделей такие же как и на Рис. 4.23.

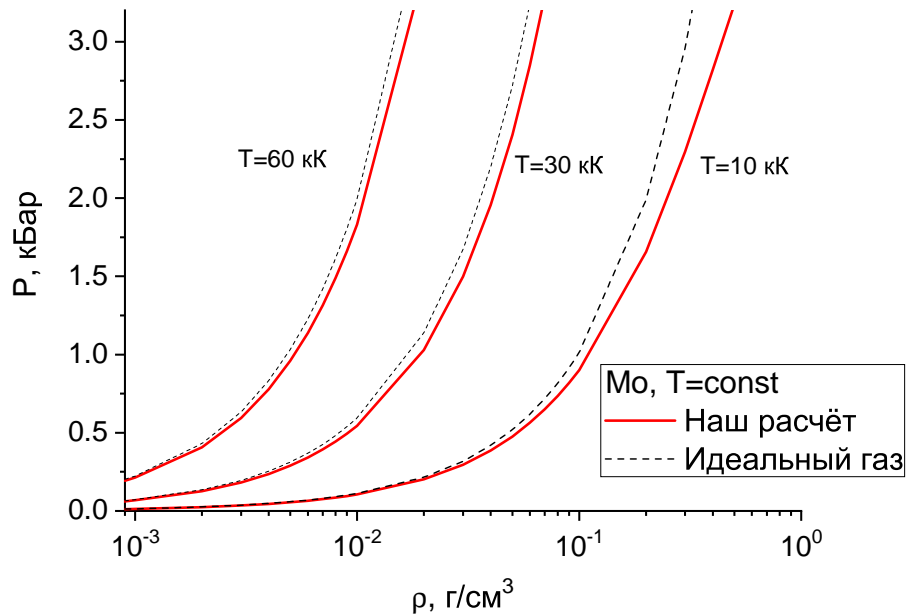


Рис. 4.31. Давление плазмы молибдена на различных изотермах. "Идеальный газ" - давление смеси идеальных газов (см. текст).

Для давления и внутренней энергии нет никаких других данных расчётов или измерений, но как и в случае железа мы можем посмотреть насколько серьёзно влияние межчастичного взаимодействия на термодинамические свойства плазмы при низких плотностях. Мы снова вычислили давление и внутреннюю энергию идеаль-

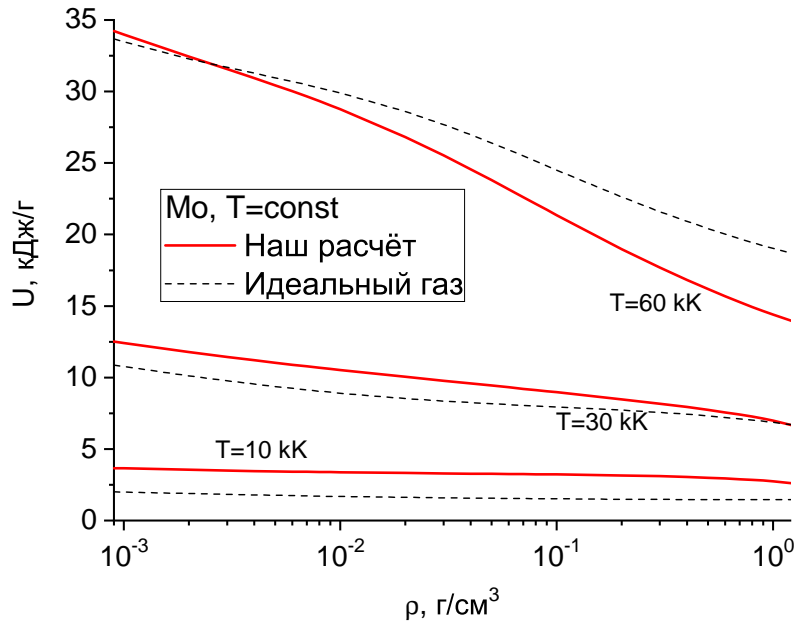


Рис. 4.32. Внутренняя энергия плазмы молибдена на различных изотермах. "Идеальный газ" - внутренняя энергия смеси идеальных газов (см. текст).

ного газа  $P^{ideal} = 2U^{ideal}/3$ ,  $U^{ideal} = 1.5(k_B T/\rho)(n_e + n_a + n_1 + \dots + n_{nmax})$  и представили их на Рис. 4.31 (давление) и Рис. 4.32 (внутренняя энергия) на нескольких изотермах. Для давления всё оказалось как и ожидалось - при совсем низких плотностях взаимодействие между частицами пренебрежимо мало и давление совпадает с  $P^{ideal}$ . При дальнейшем росте этот фактор становится важным и он явно понижает давление, что особенно заметно чем ниже температура. А вот для внутренней энергии давление с учётом взаимодействия отличается от  $U^{ideal}$  во всём диапазоне плотностей. Но при низких плотностях, когда взаимодействием по-прежнему можно пренебречь, причиной отличия является вклад от статсумм - см. уравнение (4.21). И этот вклад остаётся конечным при любой плотности. Поэтому модели его не учитывающие, как COMPTRA, могут приводить к некорректным результатам в термодинамике.

Электропроводность  $\sigma$  плазмы молибдена была измерена и представлена в работе [349]. В этой, как и в предыдущих экспериментах этой группы, кроме  $\sigma$  измерялась плотность и изменение внутренней энергии системы  $dU = U - U_0$ , которое уже обсуждалось в разделе про железо и никель. (Как и ранее мы будем



считать, что  $U_0 = -dH_{sub}$ ). Здесь авторы измерений не стали прибегать к пересчёту температуры из внутренней энергии с помощью какой-либо модели, а представили точки вдоль изоэнергетических линий  $dU = \text{const}$ . Очевидно, что при одной и той же плотности, чем выше  $dU$ , тем и выше температура. Поэтому можно было ожидать, что наша модель лучше будет согласоваться с экспериментальными точками при более высоких  $dU$ . Так и оказалось. На Рис. 4.33 и 4.34 представлена  $\sigma$  для  $dU = 18$  кДж/г и  $dU = 10$  кДж/г соответственно. Оценки температуры в начале и в конце диапазона измеренных плотностей представлены на обоих рисунках. В первом случае по расчёту из нашей модели температура находится в пределах 30 - 40 кК. И здесь наша модель хорошо согласуется с экспериментом. При этом, конечно, с одной стороны стоит обратить внимание на разброс экспериментальных точек, и их значительную погрешность. А с другой стороны это ещё достаточно низкие плотности, где наша модель и должна работать -  $\rho/\rho_n \leq 0.1$ . На втором рисунке по нашим оценкам  $T \sim 10$  кК. Кроме этого, диапазон измерений здесь расширен до  $\rho/\rho_n \leq 0.5$  (т.е. до  $\sim 5$  г/см<sup>3</sup>). Поэтому неудивительно, что наша "газовая" модель не воспроизводит рост  $\sigma$  при столь больших плотностях, но до  $\rho/\rho_n \sim 0.1$  (т.е. до 1 г/см<sup>3</sup>) согласие хорошее.

Для плазмы молибдена при пониженных плотностях были проведены первопринципные расчёты электронных транспортных коэффициентов Френчем и Маттсоном в [362] методом КМД (квантовой молекулярной динамики). В силу ограничений КМД, обсуждавшихся выше, авторам [362] удалось посчитать  $\sigma$ ,  $\kappa$  и  $S_t$  только при плотностях  $\rho \geq 2$  г/см<sup>3</sup>. Поэтому мы взяли их данные на изохоре с наименьшей плотностью и сравнили их с результатами нашего расчёта. Это сравнение представлено на Рис. 4.35 для электропроводности, 4.36 для теплопроводности и 4.37 для термоэдс.

Как и следовало ожидать наш расчёт несколько расходится с результатами КМД для  $\sigma$  и  $\kappa$ , хотя качественно обе зависимости демонстрируют рост обоих коэффициентов с температурой. Отметим, что рост этих коэффициентов с температурой соответствует так называемому "плазменному" поведению [275]. В жид-

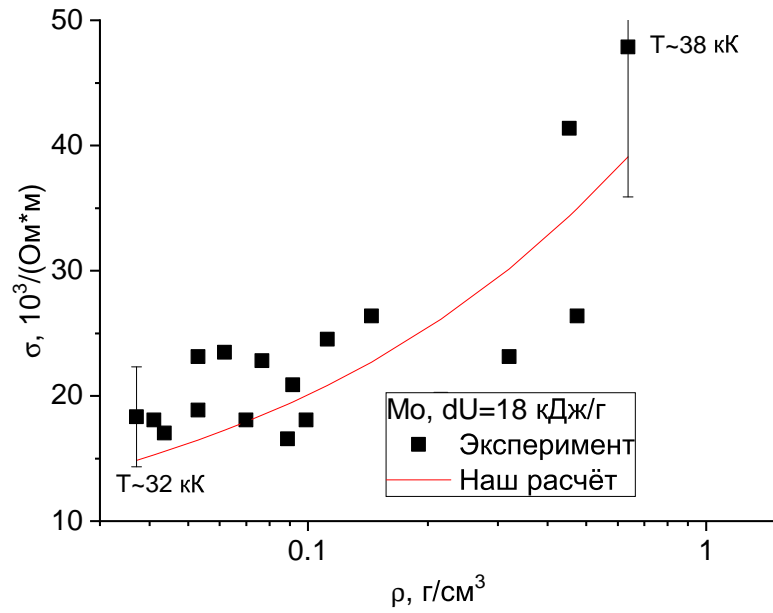


Рис. 4.33. Электропроводность плазмы молибдена при постоянном энергокладе  $dU = 18 \text{ кДж/г}$ . Эксперимент - [349].

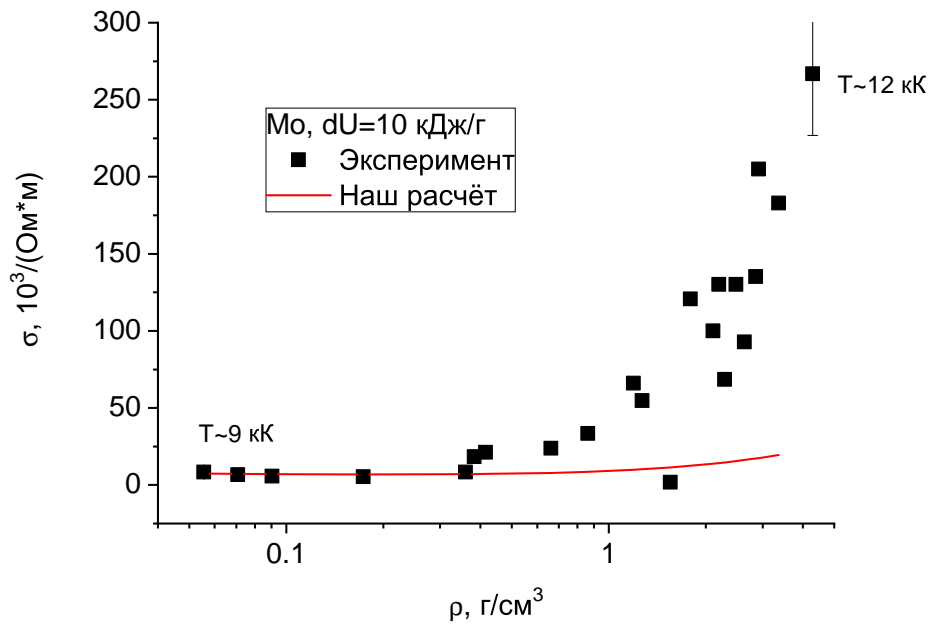


Рис. 4.34. Электропроводность плазмы молибдена при постоянном энергокладе  $dU = 18 \text{ кДж/г}$ . Эксперимент - [349].

ких металлах (при существенно меньших температурах и больших плотностях) электропроводность как правило падает с ростом температуры [325].

То, что наша модель может быть некорректной при  $\rho = 2 \text{ г/см}^3$  и  $T < 20 \text{ кК}$ , - неудивительно, так как эта область уже частично находится за пределами границы

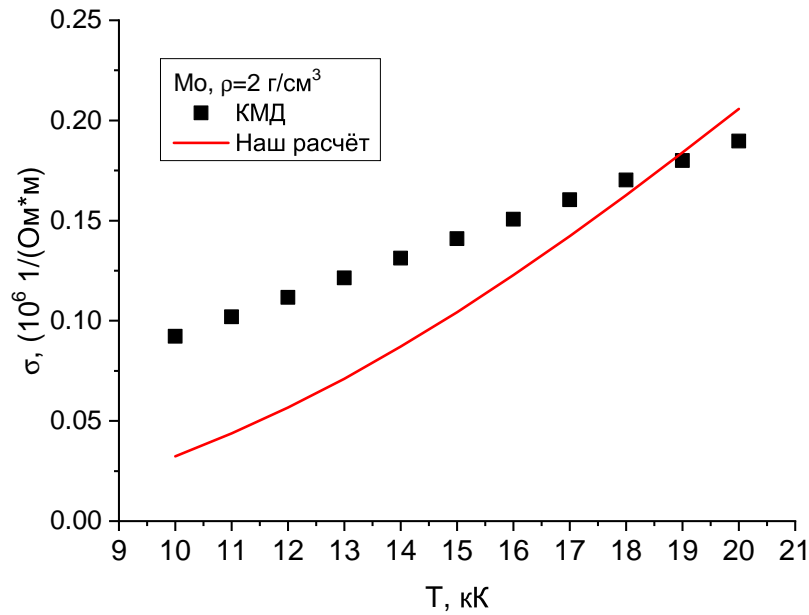


Рис. 4.35. Электропроводность плазмы молибдена при  $\rho = 2 \text{ г}/\text{см}^3$ . КМД - расчёт [362].

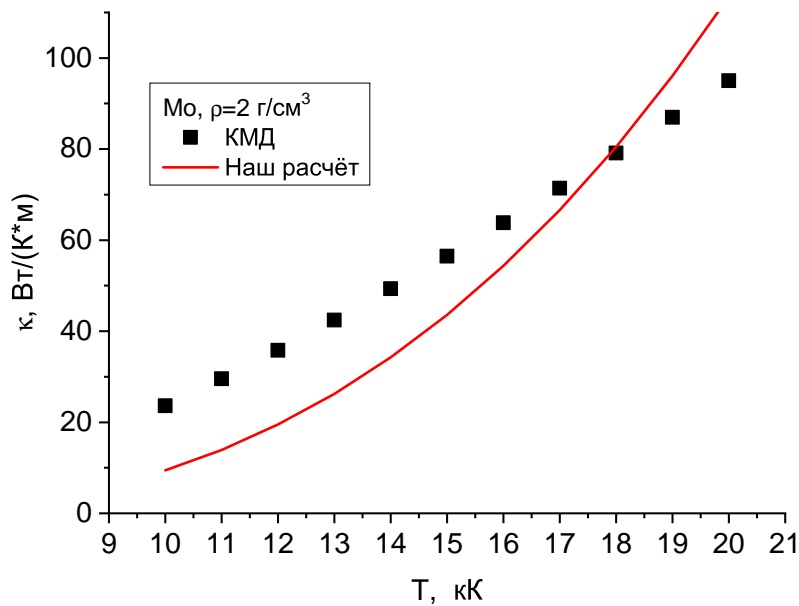


Рис. 4.36. Теплопроводность плазмы молибдена при  $\rho = 2 \text{ г}/\text{см}^3$ . КМД - расчёт [362].

корректного применения нашей модели (см. раздел 4.5). Но и вопрос о корректности результатов КМД при столь низких плотностях для этого метода пока ещё тоже не решён. Это особенно ярко проявляется для термоэдс на Рис. 4.37. Здесь наш расчёт расходится с результатами КМД не только количественно, но и качественно. Но статистическая погрешность результатов КМД для термоэдс была

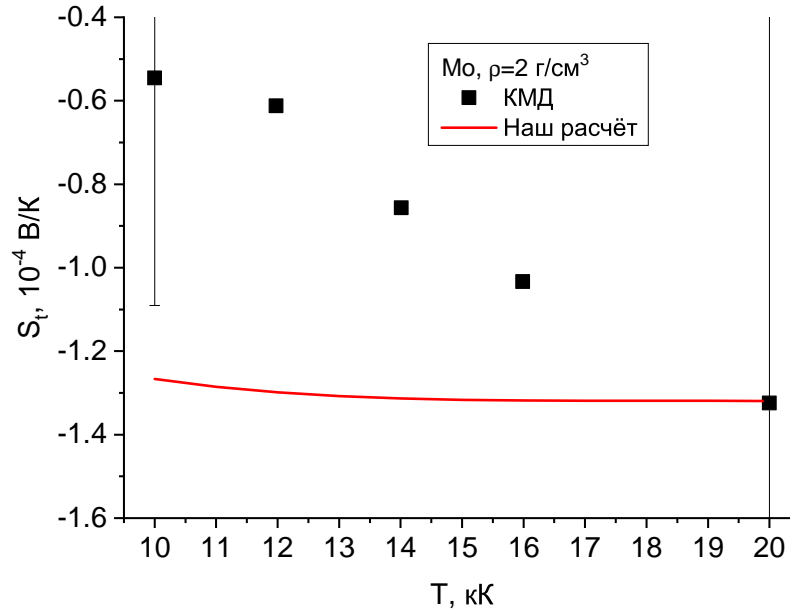


Рис. 4.37. Термоэдс плазмы молибдена при  $\rho=2\text{г/см}^3$ . КМД - расчёт [362].

заявлена их авторами как 200 % !!! И это при том, что для  $\sigma$  и  $\kappa$  она составляла лишь доли процентов, как это обычно и бывает в таких вычислениях. Эта огромная погрешность отражена на Рис. 4.37 соответствующей шкалой ошибок. Таким образом, этот промежуточный по плотностям регион по-прежнему нуждается в дальнейших исследованиях.

#### 4.6.5. Тантал.

Для тантала в интересующей нас области плотностей и температур по прежнему есть данные измерений электропроводности группы Алана ДеСильвы [349]. Но к ним ещё добавляются данные первопринципных расчётов термодинамических свойств в рамках КМД [248]. Более точное сечение рассеяния  $e-a$  для тантала тоже неизвестно, поэтому мы использовали модельное сечение, рассчитанное на потенциале  $U^{HW}$ . Приведём общие сведения о тантале [190].

Масса атома тантала  $m_a = 180.95$  а. е. м =  $3.00377 \cdot 10^{-25}$  кг. При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с объёмцентрированной решёткой и его плотность  $\rho_n = 16.69$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления (при  $P \sim 1$  атм)  $T_m = 3270.15$

К. Температура кипения (при  $P \sim 1$  атм)  $T_{boil} = 5560$  К. Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 15$  г/см<sup>3</sup>, плотность кристалла в точке плавления  $\rho_s = 15.241$  г/см<sup>3</sup>. Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 0.174$  кДж/г = 31.43 кДж/моль = 3782 К. Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 4.161$  кДж/г = 753 кДж/моль = 90.61 кК. Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 4.315$  кДж/г = 780.8 кДж/моль = 93.96 кК.

Оценки критической точки приведены выше в Таблице 3.4.

Степень ионизации и состав ведут себя так же как и у других ранее рассмотренных металлов, поэтому перейдём сразу к измеримым величинам. В [248] в рамках КМД было рассчитано несколько изотерм для давления. Одну из них при  $T=13$  кК, которая находится как раз над критической, мы выбрали для сравнения. ( $T_c=11600$  К по оценке [248], см. 3ю главу). На Рис. 4.38 представлены данные КМД и наши расчёты. Область корректного применения нашей модели ограничена для этой температурой величиной  $\rho_{up}=2.8$  г/см<sup>3</sup>. Чтобы подчеркнуть этот факт линия наших данных при больших плотностях отображена пунктиром. И здесь как раз наши данные начинают отклоняться от результатов КМД. Для внутренней

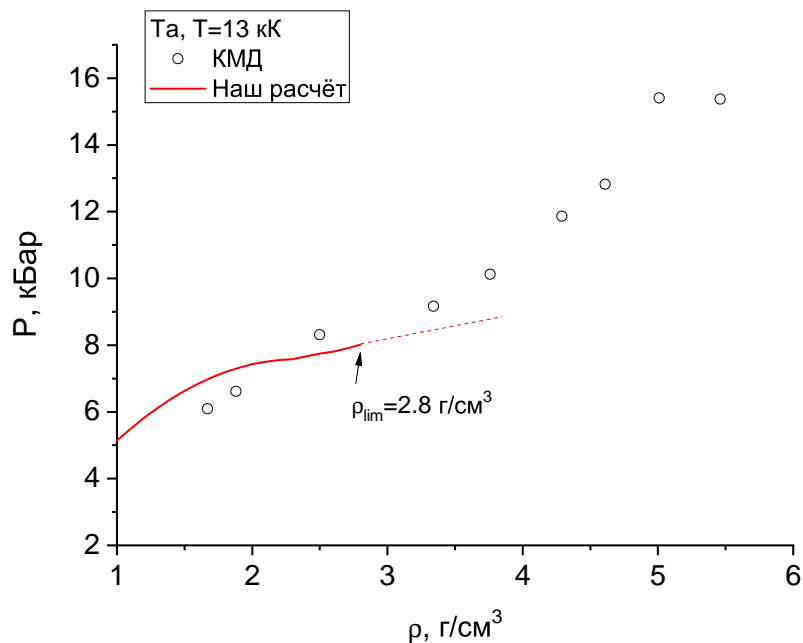


Рис. 4.38. Давление плазмы тантала на изотерме  $T = 13$  кК. КМД - результаты [248].

энергии никаких иных данных расчётов или измерений нет. Но, как и для ранее рассмотренных металлов, мы можем проверить насколько велико влияние межча-

стичного взаимодействия и вклада от статсумм (см. уравнение (4.21)). Мы снова рассчитали величину  $U^{ideal}$  и сравнили её с величиной  $U$ , включающей все вклады. Для этого мы выбрали изохору  $\rho=3 \text{ г/см}^3$ , что  $\sim \rho_{up}$  при низких температурах, и представили её на Рис. 4.39. Из этого рисунка видно, что при росте  $T$ , когда вклад от межчастичного взаимодействия уменьшается, отклонение  $U$  от  $U^{ideal}$  становится даже больше. Очевидно, это происходит из-за вклада от статсумм, что ещё раз показывает насколько важен учёт этого фактора. Электропроводность плазмы

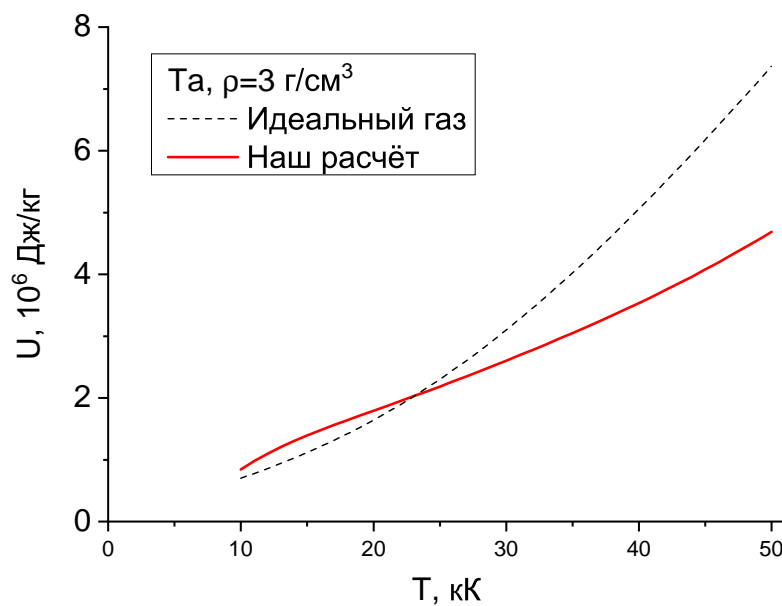


Рис. 4.39. Внутренняя энергия плазмы тантала на изохоре  $\rho = 3 \text{ г/см}^3$ .  $U^{ideal}$  - давление смеси идеальных газов того же состава (см. текст).

тантала, аналогично молибдену, была измерена в [349], как функция от плотности на линиях постоянной внутренней энергии, или точнее постоянного энерговклада  $dU$ . Мы, как и ранее, взяли в качестве  $U_0$  энергию сублимации (с обратным знаком) и сравнили результаты нашей модели с результатами измерений для  $dU = 8 \text{ кДж/г}$  на Рис. 4.40. Для этих условий в рамках нашей модели температура менялась от 26 кК при  $0.1 \text{ г/см}^3$  до 32 кК при  $2.5 \text{ г/см}^3$ , что отражено на рисунке. Эти плотности и температуры находятся в области корректного применения модели, поэтому неудивительно, что она даёт хорошее согласие с результатами измерений.

Кроме этого, хотя для теплопроводности и термоэдс других данных нет, на

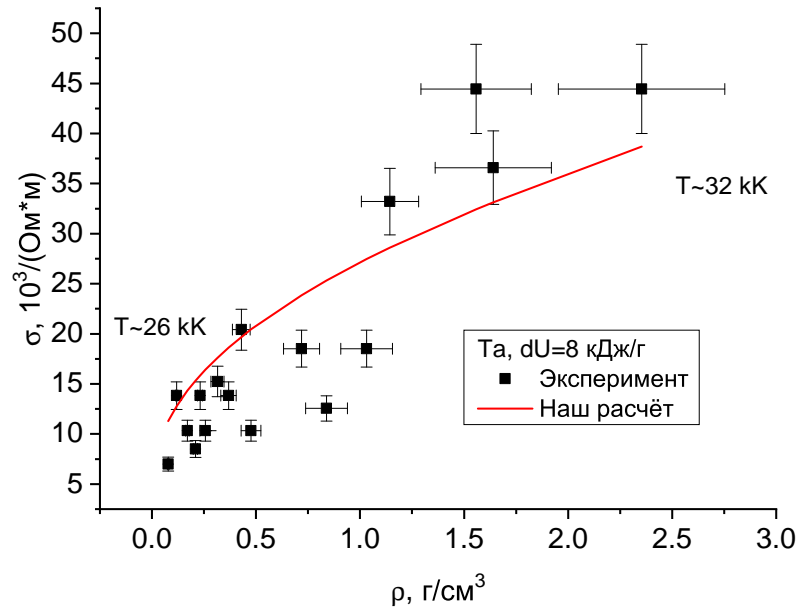


Рис. 4.40. Электропроводность плазмы тантала при  $dU = 8$  кДж/г. Эксперимент - [349].

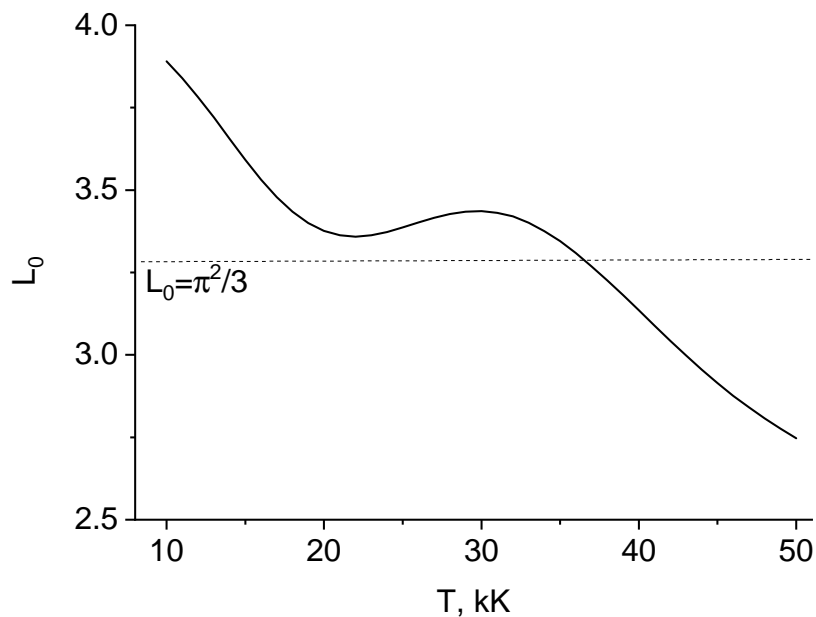


Рис. 4.41. Число Лоренца в плазме тантала на изохоре  $3 \text{ г/см}^3$ .  $L_0 = \pi^2/3$  - значение этого числа для жидких металлов и кристаллов

примере тантала хорошо видно, что соотношение Видемана - Франца в частично ионизованной плазме с атомами не выполняется. Для этого мы представили на Рис. 4.41 число Лоренца (см. уравнение (4.31)) вдоль изохоры  $3 \text{ г/см}^3$ . Там же пунктиром представлено и постоянное значение этого числа  $L_0 = \pi^2/3$  для жидких

металлов и кристаллов.

#### 4.6.6. Титан.

Для плазмы титана при низких плотностях измерения были проведены в [280]. Кроме этого, имеется целый ряд расчётов по различным моделям, которые будут рассмотрены ниже. Более точных сечений рассеяния для  $e - a$  для титана нет и мы как и прежде воспользовались модельным сечением на потенциале  $U^{HW}$ . Приведём общие сведения о титане [190].

Масса атома титана  $m_a = 47.867$  а. е. м =  $7.946 \cdot 10^{-26}$  кг. При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с гексагональной плотно упакованной решёткой и его плотность  $\rho_n = 4.54$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления (при  $P \sim 1$  атм)  $T_m = 1943$  К. Температура кипения (при  $P \sim 1$  атм)  $T_{boil} = 3560$  К. Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 4.11$  г/см<sup>3</sup>, плотность кристалла в точке плавления  $\rho_s = 4.137$  г/см<sup>3</sup>. Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 0.358$  кДж/г =  $17.13$  кДж/моль =  $3062$  К. Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 8.97$  кДж/г =  $429$  кДж/моль =  $51.67$  кК. Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 9.790$  кДж/г =  $468.6$  кДж/моль =  $56.39$  кК.

Критическая точка тантала оценивается как  $T_c \sim 8-10$  кК,  $P_c \sim 6-8$  кБар,  $\rho_c \sim 1-2$  г/см<sup>3</sup> [185; 186].

Давление титана было измерено на изохоре  $0.2$  г/см<sup>3</sup> в [280], которая целиком находится в области применимости нашей модели при  $T=10-100$  кК. На ней мы и рассмотрим как ведут себя различные теплофизические свойства плазмы титана. Степень ионизации на этой изохоре представлена на Рис. 4.42. Помимо нашей модели (линия "1"), на этом рисунке представлена и модель Томаса-Ферми (ТФ) (линия "2"), а так же модель Томаса-Ферми с оболочечными поправками (линия "3"). Последняя была реализована в [363] и учитывает ряд эффектов, которые отсутствовали в ТФ. Поэтому при низких температурах она может показывать более корректное поведение, что и продемонстрировано на описывать на Рис.



4.42, где она даёт, практически ту же степень ионизации, что и наша модель при  $T=10-20$  кК.

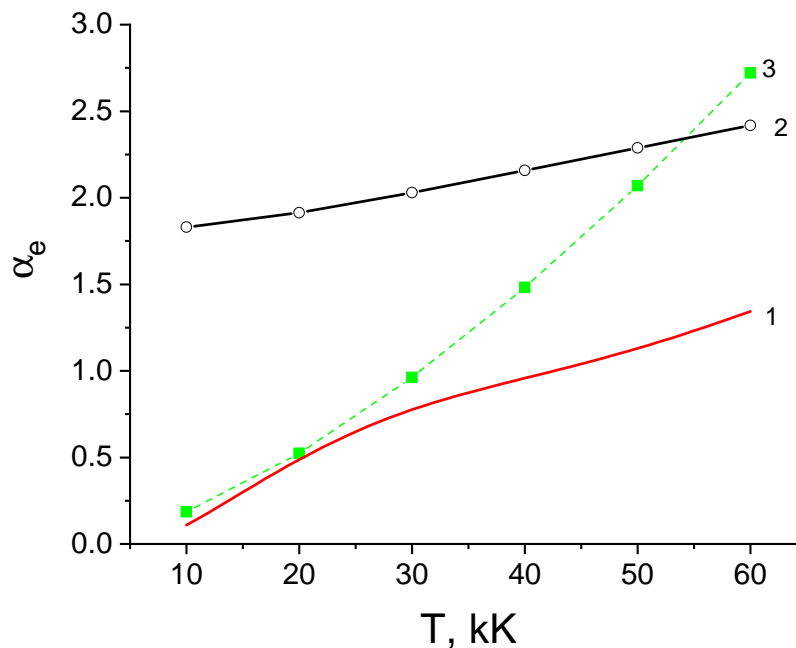


Рис. 4.42. Степень ионизации плазмы титана на изохоре  $0.2 \text{ г/см}^3$ : 1 – настоящий расчет, 2 – степень ионизации по модели Томаса–Ферми, 3 – то же с оболочечными поправками [363].

Результаты для давления на этой изохоре вместе с данными расчётов по различным моделям представлены на Рис. 4.43. Авторы эксперимента [280] предположили, что при столь низких плотностях и температурах титан должен представлять собой одноатомный идеальный газ. Это предположение вполне согласуется с результатом нашей модели для  $\alpha_e$ , представленном на предыдущем рисунке, по крайней мере для  $T \leq 20$  кК. Давление такого газа - это  $P^{monoat} = \rho k_B T / m_a$  ( $m_a$  - масса атома титана), и как можно видеть, соответствующая ему линия на Рис. 4.43 явно имеет другой наклон, чем данные измерений и другие модели. Это указывает на то, что даже при таких сравнительно низких температурах и плотностях взаимодействие между частицами уже не пренебрежимо мало. Отметим также, что обе химические модели - наша и Хомкина - Шумихина - ближе к экспериментальным точкам чем данные расчёта по КМД и по модели среднего атома SQAА (два последних метода применялись ко всем элементам в [280])

Электропроводность на той же изохоре представлена на Рис. 4.44. Расчет

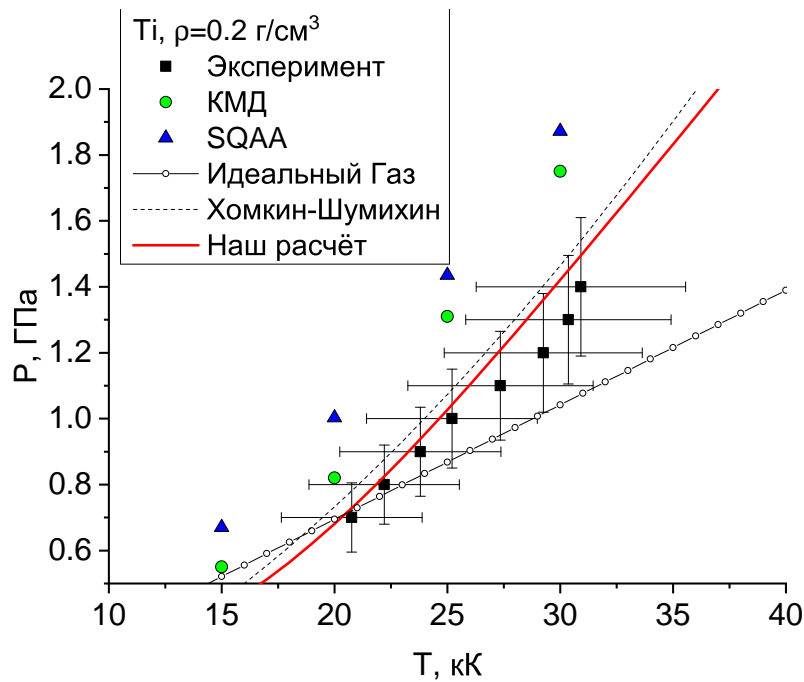


Рис. 4.43. Давление плазмы титана как функция температуры на изохоре  $0.2 \text{ г/см}^3$ . Эксперимент, расчёт по КМД и по модели среднего атома - [280], "Хомкин-Шумихин" - [356], "Идеальный газ" - давление одноатомного идеального газа, см. текст.

электропроводности по КМД очень хорошо согласуется с обеими химическими моделями. Разница наблюдается только при повышенных температурах. Модель среднего атома SQAA проходит несколько выше, чем остальные расчеты. Но при этом, хотя в целом согласие с экспериментом хорошее, качественно все модели дают немного другой наклон электропроводности, чем эксперимент. Заметим, что для давления и эксперимент, и расчеты дают практически один наклон. Данные измерений для двух других транспортных коэффициентов (теплопроводности и термоэдс) в плазме титана отсутствуют. Поэтому здесь приводятся результаты расчетов по настоящей модели для теплопроводности на Рис. 4.45. Для сравнения были нанесены результаты расчета по аналитической формуле Спицера–Харма [329]. Последняя была разработана для полностью ионизованной двухкомпонентной плазмы при высоких температурах. Заряд иона в этой формуле задавался по модели Томаса–Ферми [283]. Как и следовало ожидать, теплопроводность по Спицеру–Харму достаточно быстро стремится к бесконечности из-за расходимости в кулоновском логарифме, используемом в модели Спицера (см. также [324]). Очевидно, что для теплопроводности, как и для термоэдс, требуются дополнительные

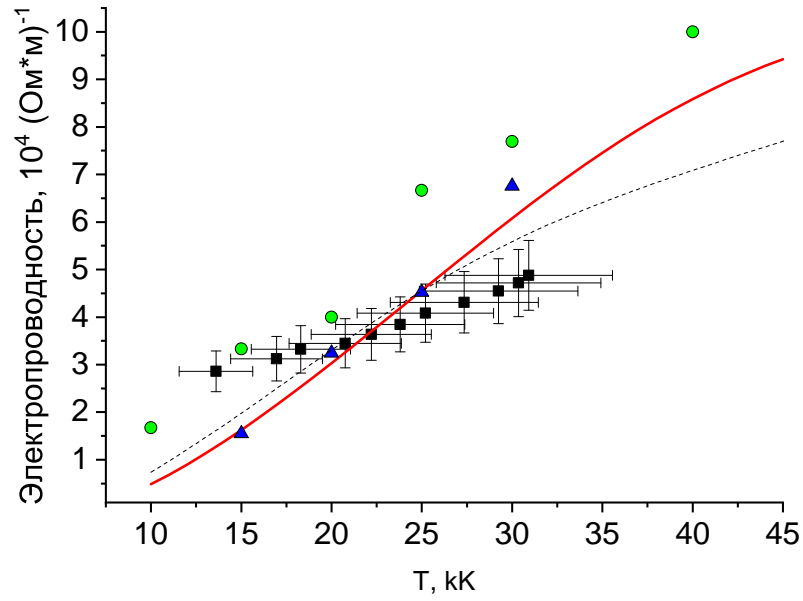


Рис. 4.44. Электропроводность плазмы титана на изохоре 0.2 г/см<sup>3</sup> обозначения как на Рис. 4.43.

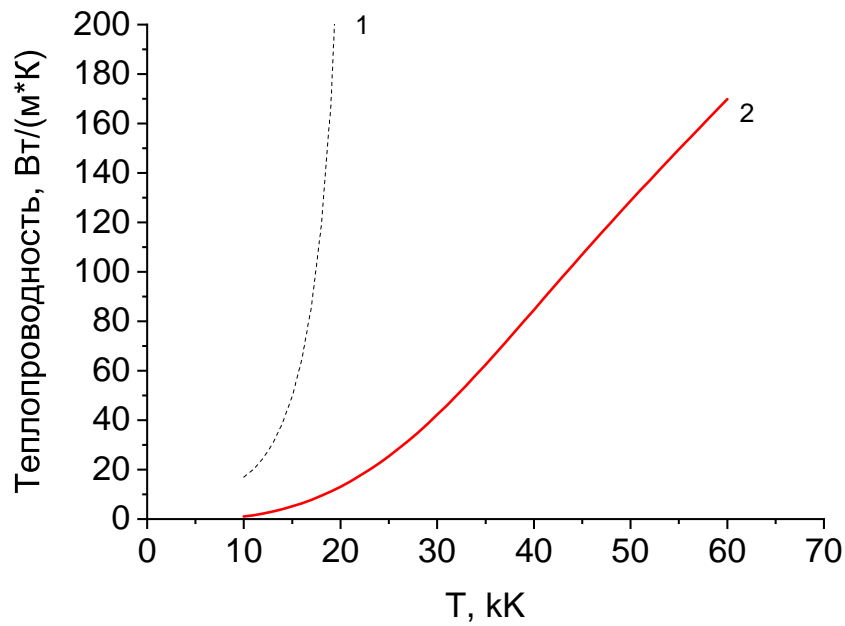


Рис. 4.45. Теплопроводность плазмы титана на изохоре 0.2 г/см<sup>3</sup>: 1 – расчет по модели Спицера–Харма [329] с зарядом по модели Томаса–Ферми [283], 2 – расчет по настоящей модели.

исследования.

#### 4.6.7. Серебро

Как ни удивительно, но для серебра в отличие от двух других благородных металлов (золота и меди) не было опубликовано никаких данных по интересующим нас теплофизическим свойствам в рассматриваемой области низкотемпературной плазмы. Это стимулировало появление нашей работы [24], в которой были рассчитаны только коэффициенты переноса. Рассчитанные нами коэффициенты далее успешно использовались в задаче о взаимодействии лазерного излучения с металлом (серебром) [25]. Уже после опубликования нашей работы появились данные измерений в обзоре [280]. Причём как для электропроводности, так и для давления. И оказалось, что наша модель для  $\sigma$  находится в хорошем согласии с этими данными (в [280] есть соответствующая ссылка). После этого, мы дополнительно рассчитали давление для условий измерений в [280] и тоже получили хорошее согласие. Как и для других металлов, рассмотренных выше, эти измерения проводились в изохорических условиях, для серебра полученная плотность была  $0.43 \text{ г/см}^3$ , что ниже нормальной более, чем в 10 раз. Для серебра, однако, ко времени проведения наших расчётов уже было получено более точное транспортное сечение рассеяния  $e - a$  в [340], которое уже приводилось выше на Рис. 4.2. Оно и использовалось в нашей работе. Приведём общие сведения о серебре [190].

Масса атома серебра  $m_a = 107.8682 \text{ а. е. м} = 1.7906 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$ . При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с гранцентрированной структурой и его плотность  $\rho_n = 10.49 \text{ г/см}^3$ . Температура плавления (при  $P \sim 1 \text{ атм}$ )  $T_m = 1234.93 \text{ К}$ . Температура кипения (при  $P \sim 1 \text{ атм}$ )  $T_{boil} = 2435 \text{ К}$ . Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 9.32 \text{ г/см}^3$ , плотность кристалла в точке плавления  $\rho_s = 9.674 \text{ г/см}^3$ . Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 0.105 \text{ кДж/г} = 11.28 \text{ кДж/моль} = 1357.4 \text{ К}$ . Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 2.355 \text{ кДж/г} = 254 \text{ кДж/моль} = 30.57 \text{ кК}$ . Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 2.64 \text{ кДж/г} = 284.77 \text{ кДж/моль} = 34.27 \text{ кК}$ .

Критическая точка серебра оценивается как  $T_c \sim 4\text{-}7 \text{ кК}$ ,  $P_c \sim 2\text{-}4.5 \text{ кБар}$ ,  $\rho_c \sim 2\text{-}3 \text{ г/см}^3$  [71; 185; 186].

В нашей модели для серебра были включены положительные ионы с кратностью заряда до +4. Впрочем, 4хкратно заряженные ионы практически ещё не появляются при  $T \leq 100$  кК. Это продемонстрировано на Рис. 4.46, где представлена изохора  $\rho=1.05$  г/см<sup>3</sup>, что в 10 раз меньше  $\rho_n$ . Именно коэффициенты на этой изохоре нужны были для расчётов в [25]. Как видно из этого рисунка для серебра при сравнительно низких температурах и плотностях доминируют атомы. Но с ростом температуры их доля начинает падать, и при  $T > 60$  кК она становится практически нулевой. В этом смысле, поведение серебра качественно аналогично тому, что наблюдалось и для других элементов, см, например, Рис. 4.6 и 4.7.

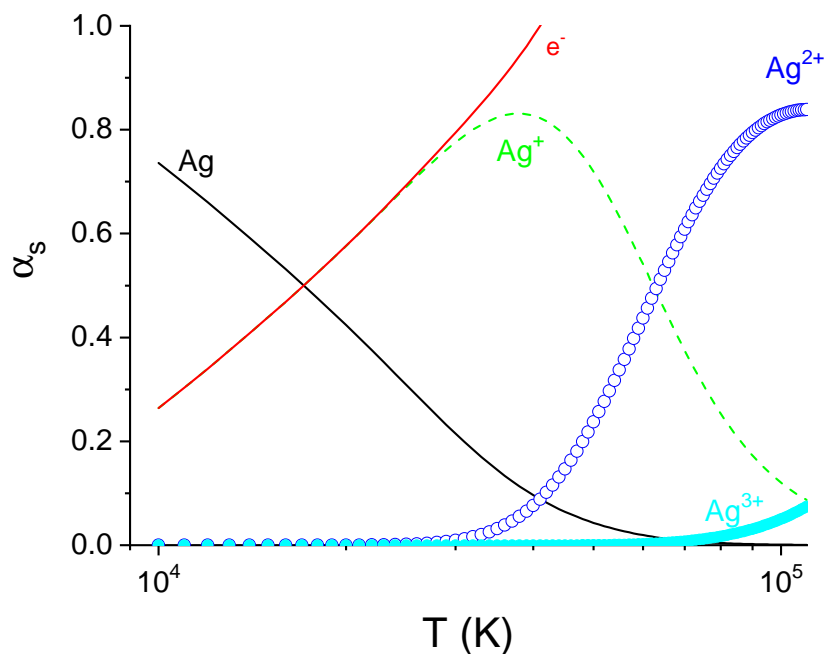


Рис. 4.46. Состав плазмы серебра на изохоре  $\rho=1.05$  г/см<sup>3</sup> в нашей модели.  $\alpha_s$  - относительные доли компонент, см. уравнение (4.22).

В [280] измерения проводились даже ещё при более низкой плотности - 0.43 г/см<sup>3</sup>. Давление на этой изохоре представлено на Рис. 4.47 по данным эксперимента и различных моделей. Как можно видеть, наша модель прекрасно согласуется с экспериментом. И она даже ближе к экспериментальным точкам чем расчёт КМД, проведённый в той же работе [280]. Как и ранее, авторы [280] предположили, что серебро при столь низкой плотности и температуре будет представлять собой идеальный одноатомный газ. Это предположение подтверждается нашей моделью

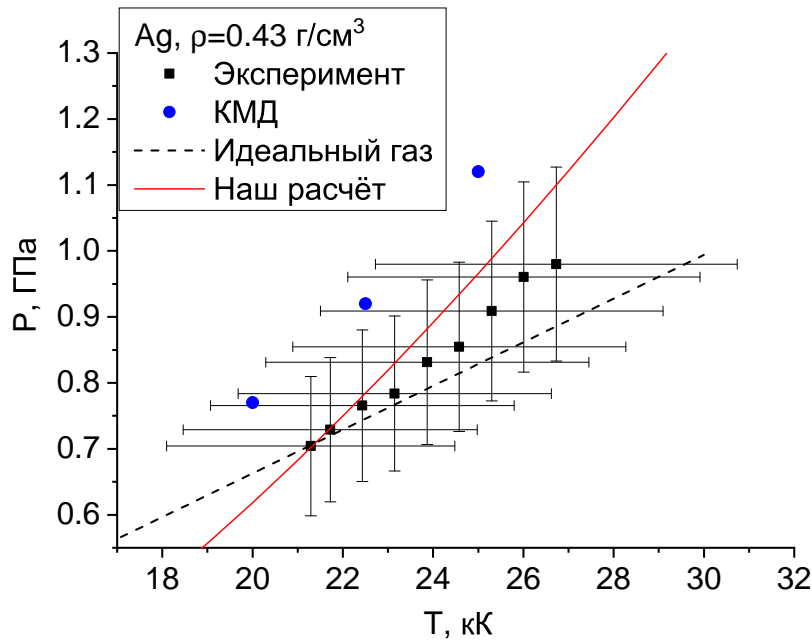


Рис. 4.47. Давление плазмы серебра на изохоре  $\rho=0.43 \text{ г/см}^3$ . Эксперимент и расчёт КМД - данные [280]. "Идеальный газ" - давление идеального одноатомного газа, см. текст.

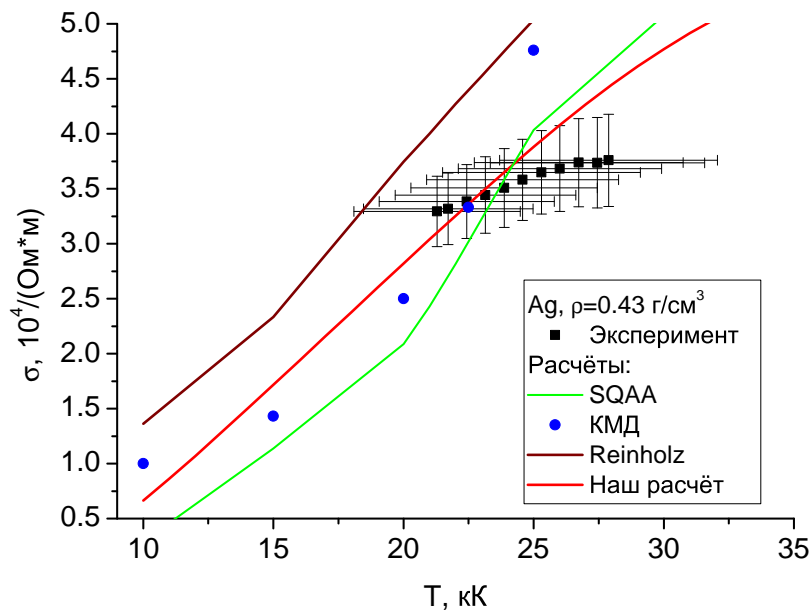


Рис. 4.48. Электропроводность плазмы серебра на изохоре  $\rho=0.43 \text{ г/см}^3$ . Эксперимент, расчёт КМД и по модели среднего атома SQAA - данные [280]. "Reinholz" - интерполяционная формула [364].

(в плане состава, но не "идеальности"), см. Рис. 4.46. Давление такого газа, т.е.  $P^{monat} = \rho k_B T / m_a$  ( $m_a$  - масса атома серебра) тоже представлено на Рис. 4.47 пунктирной линией. Оно явно отклоняется как от экспериментальных точек, так и от расчётов, что указывает на то, что даже при таких условиях взаимодействие между

частицами не пренебрежимо мало.

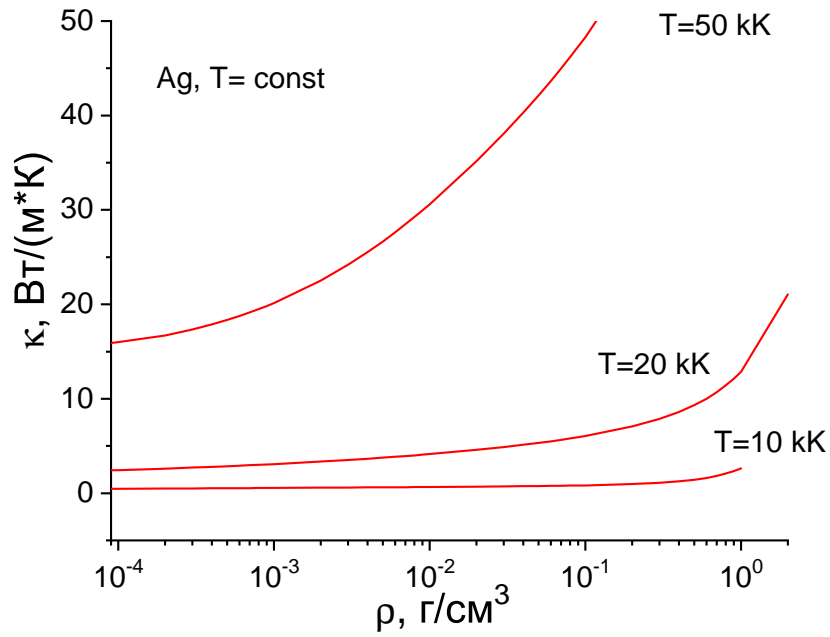


Рис. 4.49. Теплопроводность плазмы серебра на различных изотермах в нашей модели.

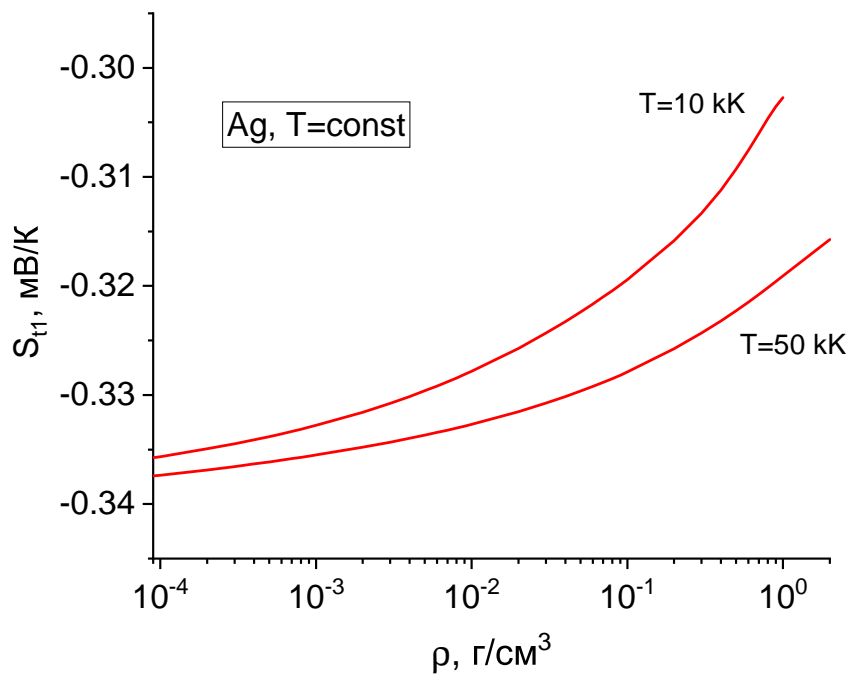


Рис. 4.50. Термоэдс плазмы серебра на различных изотермах в нашей модели.

На этой же изохоре была измерена и электропроводность. Результаты этих измерений и данные расчётов по различным моделям представлены на Рис. 4.48.

Все расчёты имеют немного другой наклон, чем экспериментальная зависимость, но наша модель проходит наиболее близко к экспериментальным точкам.

Для теплопроводности и термоэдс других данных, кроме наших расчётов, в этой области для серебра не опубликовано. Поэтому на Рис 4.49 и 4.50 мы представляем наши данные для этих величин на нескольких изотермах. Для термоэдс мы использовали определение  $S_{t1}$  (4.24). Оба коэффициента -  $\kappa$  и  $S_{t1}$  - демонстрируют типичное "плазменное" поведение [275], т. е.  $\kappa$  растёт с увеличением  $T$  или  $\rho$ , а  $S_{t1}$  падает с увеличением  $T$  и растёт с увеличением  $\rho$ .

#### 4.6.8. Углерод

Углерод является одним из важнейших элементов для органической химии, и его свойства играют определяющую роль (наряду с водородом и их соединениями) в науках о жизни. Поэтому нет ничего удивительного что этот элемент много исследовался, но, главным образом, в твёрдой и жидкой фазе. Более того, это единственный элемент, температура плавления которого точно неизвестна. Можно лишь утверждать, что она находится в районе 4-6 кК при давлениях больших 100 кБар [365]. Это делает его самым тугоплавким из всей таблицы Менделеева. Поэтому для этого элемента мы не будем приводить общих сведений как для других рассмотренных здесь веществ, лишь заметим, что при комнатной температуре и атмосферном давлении он представляет собой проводящий кристалл (графит) с гексагональной плотноупакованной структурой и плотностью  $\rho_n=2.25$  г/см<sup>3</sup>. Для него даже существует оценка положения критической точки ( $T_c=6810$  К,  $\rho_c=0.64$  г/см<sup>3</sup>,  $P_c=2.2$  кБар в [366]). Но в силу тугоплавкости этого элемента в интересующей нас разреженной области при  $T = 10 - 100$  кК нет, практически, никаких измерений термодинамических свойств. Интересно, что при  $T > 100$  кК не так давно появились измерения плотности и ионизационного состояния углерода, в которых удалось получить состояния с  $\rho \geq 0.2$  г/см<sup>3</sup> [367]. Тем не менее ни давление, ни внутренняя энергия не измерялись даже в этих экспериментах.



С электронными транспортными коэффициентами ситуация несколько лучше - есть два эксперимента по измерению электропроводности [348] и [350]. Но к ним обоим есть весьма серьёзные вопросы. В первом из них использовалась сборка из графитовых прутьев, через которые пропускался ток, переводя эту сборку в плазменное состояние. Очевидно, что начальная сборка не могла быть однородной по плотности, что вызывает разумные сомнения, что такая однородность будет достигнута в плазменном состоянии. Во втором же были заявлены измерения температуры. А точность измерения именно температуры пока остаётся недостаточной, о чём уже говорилось выше в начале этого раздела.

С расчётами в этой области (10-100 кК) тоже негусто. При низких плотностях до нашей работы [33] не было никаких опубликованных данных по давлению или внутренней энергии (при плотностях меньших, по крайней мере,  $1 \text{ г/см}^3$ ). Были лишь расчёты ионного состава и электронных транспортных коэффициентов [292]. Кроме этого, данные по составу были представлены ещё в одной химической модели - Потехина с соавторами [341]. С данными этих моделей мы и будем сравниваться, где это возможно. Зато для рассеяния  $e - a$  появилось достаточно точное транспортное сечение [368]. Его мы и использовали в наших расчётах.

В [341] углерод рассматривался как полностью ионизованная система, поэтому диапазон температур начинался там с 75 кК. При этом была рассмотрена изохора при  $0.01 \text{ г/см}^3$ . При этих условиях наша модель применима, только для сравнения результатов мы продлили расчёты до 250 кК. При этих температурах неточность в наших статсуммах тяжёлых частиц всё ещё мала. Результаты для степени ионизации  $\alpha_e$  представлены на Рис. 4.51. На этот рисунок мы нанесли ещё относительную долю атомов  $\alpha_a$ , которая исчезает уже при  $T > 50 \text{ кК}$ , подтверждая, что плазма становится полностью ионизованной. Кроме этого мы представили на этом рисунке и средний заряд по модели Томаса-Ферми (ТФ) [283; 286]. И здесь можно видеть, когда модель ТФ становится корректной. При  $T > 100 \text{ кК}$  все представленные модели дают очень близкие степени ионизации. Наша модель в целом согласуется с расчётом модели Потехина с соавторами, что неудивительно, так

как при  $T > 75$  кК из-за отсутствия атомов обе модели отличаются лишь описанием внутренних статсумм атомов (в модели Потехина с соавторами эти объекты рассчитаны точнее), но, как и было выше сказано, неточность нашего описания здесь пока ещё не слишком велика.

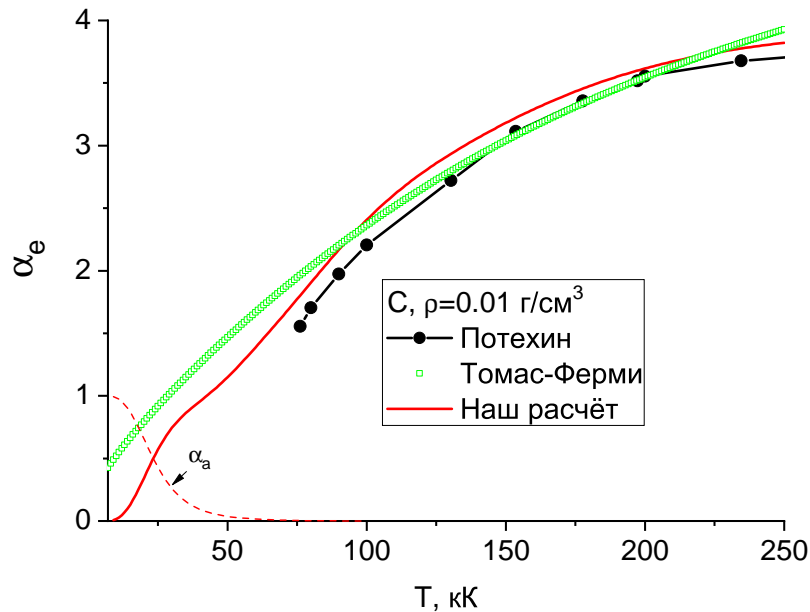


Рис. 4.51. Степень ионизации плазмы углерода при  $\rho=0.01$  г/см<sup>3</sup>. "Потехин" - результаты расчёта по химической модели [341]. "Томас-Ферми" - результаты расчёта по модели Томас-Ферми". Пунктирная линия  $\alpha_a$  - относительная доля атомов по нашей модели.

Ионный состав плазмы углерода ещё на одной изохоре  $\rho=0.024$  г/см<sup>3</sup> и  $9$  кК  $\leq T \leq 50$  кК был представлен в [350]. Там он рассчитывался с помощью химической модели, реализованной в программном коде COMPTRA [292] (см. таблицу 1 в [350]). Степень ионизации  $\alpha_e$  по COMPTRA вместе с нашими результатами и расчётом по модели Томаса-Ферми представлена на Рис. 4.52. Здесь также представлены и относительные доли атомов  $\alpha_a$  по обоим химическим моделям. Качественно поведение  $\alpha_e$  при большей плотности такое же как на предыдущем рисунке. Но в силу того что рассмотрены меньшие температуры модель Томаса-Ферми даёт здесь явно завышенный результат. Других данных по давлению и внутренней энергии не было, поэтому, как и в случае молибдена, мы представляем только наши данные на нескольких изотермах на Рис. 4.53 (давление) и 4.54 (внутренняя энергия). Мы снова добавили на эти картинки давление и

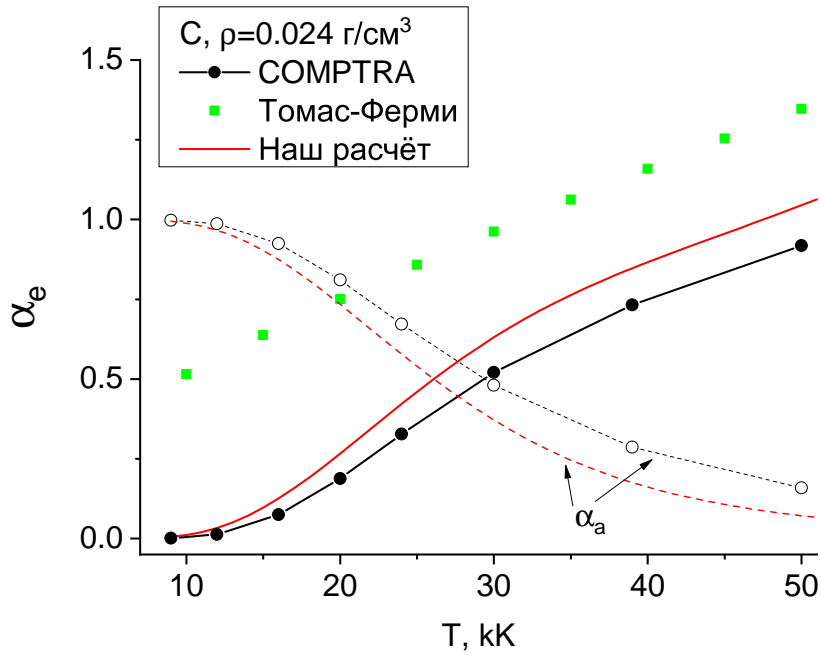


Рис. 4.52. Степень ионизации плазмы углерода при  $\rho=0.024 \text{ г/см}^3$ . "COMPTRA" - результаты расчёта по химической модели [292]. "Томас-Ферми" - результаты расчёта по модели Томас-Ферми". Пунктирные линии  $\alpha_a$  - относительные доли атомов по обоим химическим моделям.

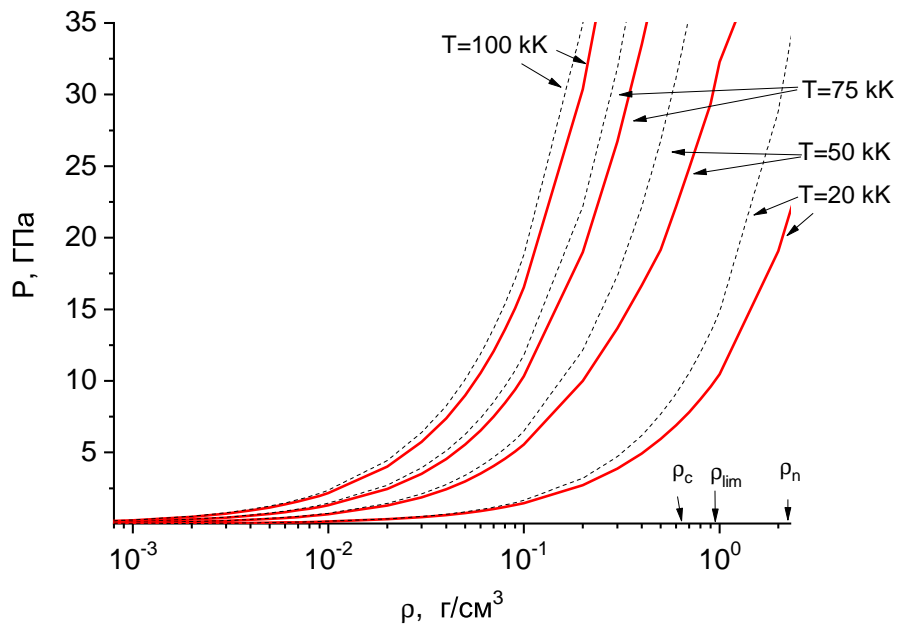


Рис. 4.53. Давление плазмы углерода на нескольких изотермах. Сплошные линии - наша модель. Пунктир - давление смеси идеальных газов того же состава, см. текст. По оси  $x$  отнесены критическая и нормальная плотность углерода, а кроме этого ограничивающая плотность для нашей модели  $\rho_{lim}$  при  $T = 20 \text{ kK}$ .

внутреннюю энергию смеси идеальных газов того же состава:  $P^{ideal} = 2U^{ideal}/3$ ,  $U^{ideal} = 1.5(k_B T/\rho)(n_e + n_a + n_1 + \dots + n_6)$  (для углерода мы рассмотрели все возмож-

ные положительные ионы). И снова получили тот же эффект, что уже наблюдался для молибдена - при малых плотностях взаимодействие между частицами никак не сказывается на  $P$ , а становится заметным лишь при росте плотности. Для внутренней энергии помимо взаимодействия сказывается ещё и роль внутренних статсумм тяжёлых частиц, поэтому  $U^{ideal}$  отличается от полной внутренней энергии во всём диапазоне плотностей. На этих рисунках мы так же отметили  $\rho_c=0.64$  г/см<sup>3</sup> по [366], нормальную плотность графита  $\rho_n=2.25$  г/см<sup>3</sup> и плотность, ограничивающую область корректного применения нашей модели при 20 кК,  $\rho_{lim}=0.95$  г/см<sup>3</sup>. Для электропроводности возможно сравнение с результатами модели COMTRA [292], которая во многом аналогична нашей. Но в ней используется другое сечение рассеяния электрон-атом (модельное - на потенциале  $U^{PP}$ ). И другое описание взаимодействия заряженных частиц между собой. Поэтому стоит ожидать отличий в той области, где атомы доминируют и там, где начинается ионизация давлением, которая в COMTRA для других элементов приводила к неустойчивости. Так оно и происходит. На Рис. 4.55 представлено 3 изотермы. При сравнительно низких плотностях и высоких температурах обе модели находятся в хорошем согласии, но

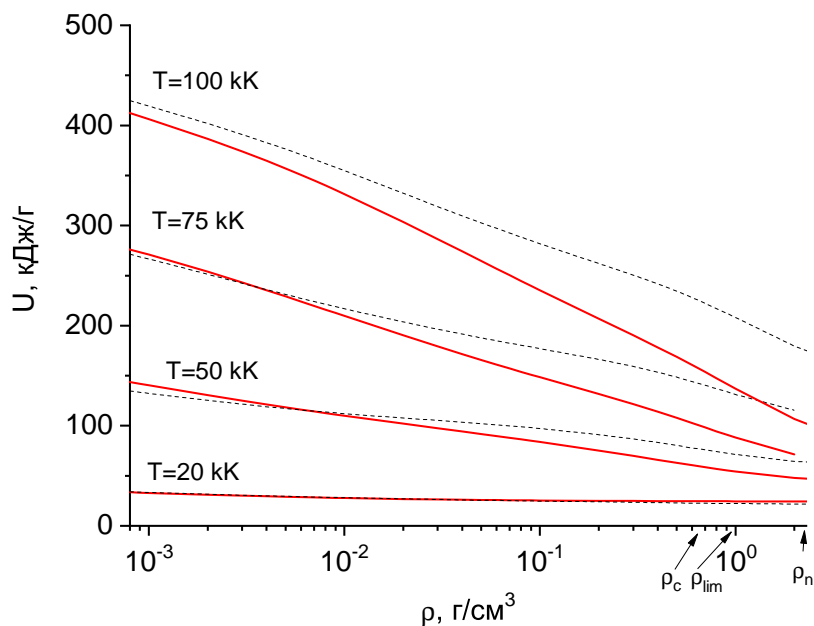


Рис. 4.54. Внутренняя энергия плазмы углерода на нескольких изотермах. Обозначения такие же, как и на предыдущем рисунке.

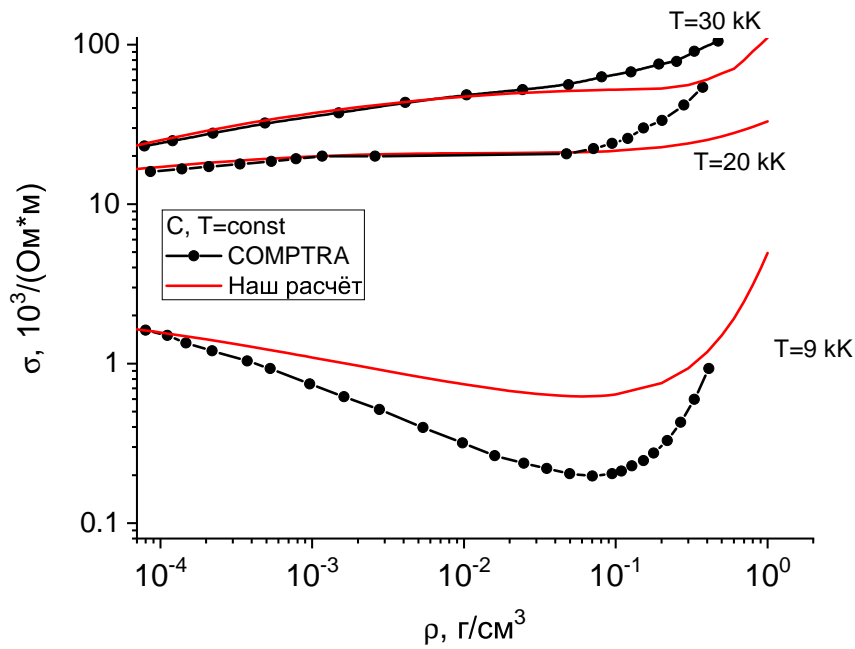


Рис. 4.55. Электропроводность плазмы углерода на нескольких изотермах. COMPTRA - результат расчёта по модели [292].

при понижении температуры или повышении плотности отличие из-за указанных факторов становится очевидным.

Для двух других термоэлектрических коэффициента нет других данных, поэтому мы представляем лишь наш расчёт на тех же изотермах, что были уже

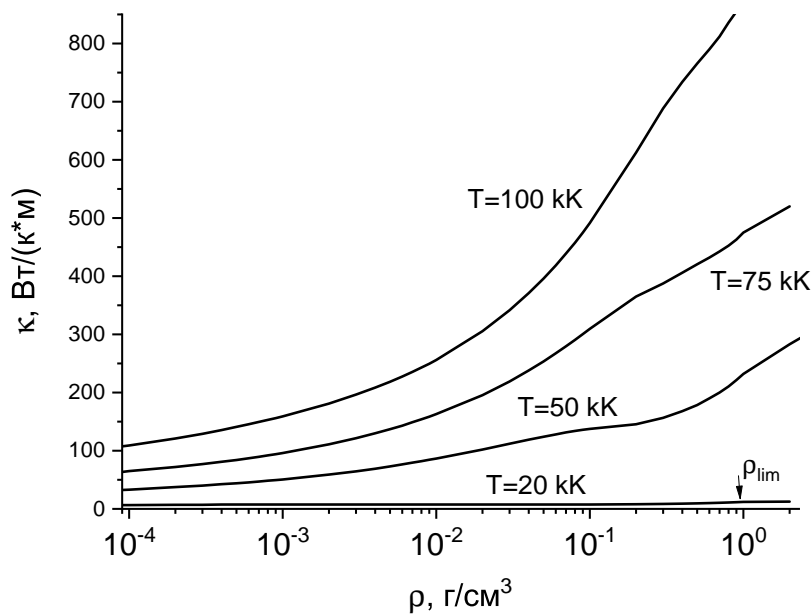


Рис. 4.56. Теплопроводность плазмы углерода на нескольких изотермах в нашей модели.

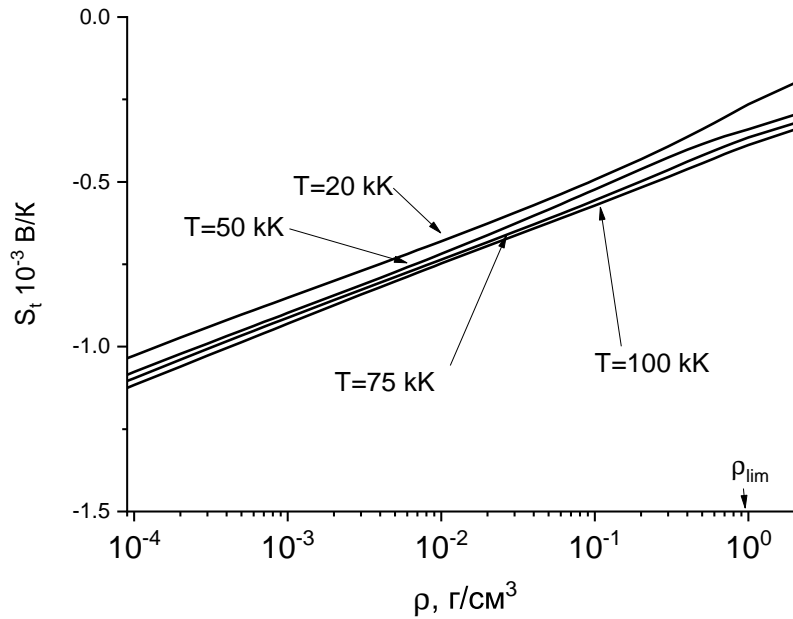


Рис. 4.57. Термоэдс плазмы углерода на нескольких изотермах в нашей модели.

использованы для  $P$  и  $U$  - на Рис. 4.56 для теплопроводности и на Рис. 4.57 для термоэдс. Здесь для термоэдс мы использовали  $S_t$ , а не  $S_{t1}$ , как для ряда других элементов. Оба коэффициента в нашей модели демонстрируют "плазменное" поведение [275], т. е. растут с плотностью и температурой. Напомним что в плазме  $S_{t1}$  в отличие от  $S_t$  убывает с температурой.

#### 4.6.9. Свинец.

Свинец, как и углерод, играет важную роль в различных областях индустрии. Но в отличие от последнего он обладает сравнительно низкой температурой плавления. Поэтому теплофизические свойства его жидкой фазы достаточно хорошо изучены, см., например, [192]. Поэтому следовало бы ожидать, что в интересующей нас области  $T \sim 10 - 100$  кК и плотностей меньше критической будут какие-то опубликованные данные как измерений, так и расчётов. Но это оказалось не так. Вплоть до конца предыдущего десятилетия в литературе можно было найти лишь расчётные данные по электропроводности и теплопроводности, представленные в [276]. Но не было никаких расчётных данных по термодинамике и никаких экспериментальных данных как по термодинамике, так и по электронным транспортным

коэффициентам. Это стимулировало нас применить нашу модель именно для свинца. Но одновременно с нашими расчётами были проведены измерения в группе А. Д. Рахеля [369], которые позволили, наконец, экспериментаторам проникнуть в область сравнительно разреженной плазмы свинца. Сравнение с результатами этих измерений позволили нам проверить насколько корректна наша модель для свинца. Кроме этого, чуть позже появилось более точное сечение рассеяние электрон-атом [370], что позволило сделать более точным расчёт электронных транспортных коэффициентов. Далее мы представим результаты, а пока, как и ранее, приведём справочные свойства свинца [190].

Масса атома свинца  $m_a = 207.2$  а. е. м  $= 3.44 \cdot 10^{-25}$  кг. При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с объёмцентрированной структурой и его плотность  $\rho_n = 11.34$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления (при  $P \sim 1$  атм)  $T_m = 600.61$  К. Температура кипения (при  $P \sim 1$  атм)  $T_{boil} = 2022$  К. Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 10.66$  г/см<sup>3</sup>, плотность кристалла в точке плавления  $\rho_s = 11.03$  г/см<sup>3</sup>. Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 0.234$  кДж/г  $= 48.49$  кДж/моль  $= 5786$  К. Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 2.858$  кДж/г  $= 177.8$  кДж/моль  $= 21.40$  кК. Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 0.9415$  кДж/г  $= 195.08$  кДж/моль  $= 23.48$  кК.

Критическая точка свинца оценивается как  $T_c \sim 5$  кК,  $P_c \sim 2-3$  кБар,  $\rho_c \sim 3$  г/см<sup>3</sup> [186].

На Рис. 4.58 представлена степень ионизации плазмы свинца на изотерме  $T = 10$  кК. Плотность  $\rho_{lim}$  отмечает границу области, где нашу модель всё ещё корректно применять, см. раздел 4.5. На этом графике представлены ещё и результаты модели Томаса-Ферми и степень ионизации, рассчитанная по химической модели из [276]. Обе химические модели согласуются между собой. Лишь в районе  $\rho \sim 0.1$  г/см<sup>3</sup> у модели из [276] начинается заметный рост  $\alpha_e$  в силу заложенных в неё параметров. Модель Томаса-Ферми, как и для других элементов, показывает полную ионизацию.

В целом состав плазмы свинца в этой области ведёт себя так же, как и у других элементов - при низких температурах и плотностях преобладают атомы.

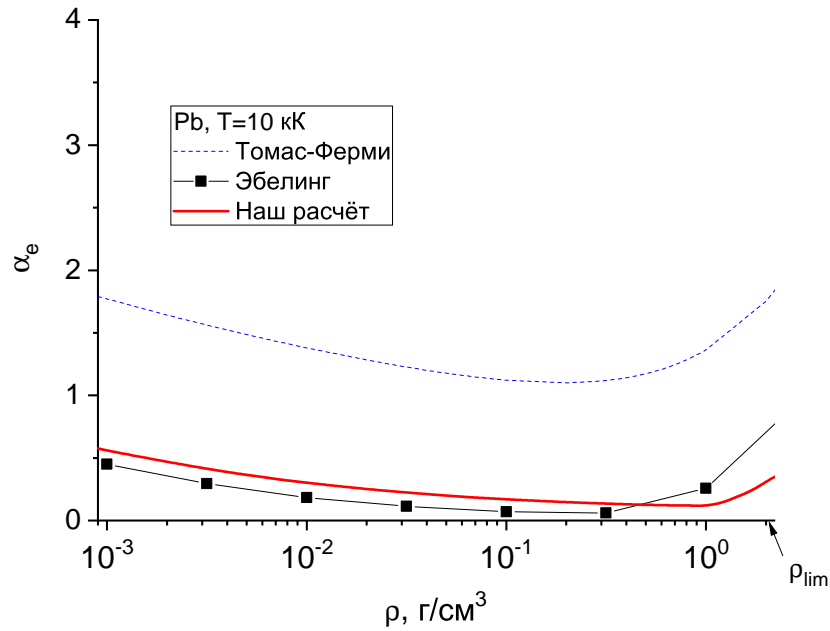


Рис. 4.58. Степень ионизации плазмы свинца на изотерме  $T=10$  кК. "Томас-Ферми" - модель Томаса-Ферми, "Эбелинг" данные химической модели из [276].

Далее если повышать температуру, то начинается ионизация и атомы исчезают и появляются ионы различной кратности. При рассмотренных нами температурах менее 100 кК достаточно учесть лишь 3хкратную ионизацию (в нашей модели). Ионы с большим зарядом ещё не появляются в достаточном количестве. Это показано на Рис. 4.59, где представлены относительные доли компонент при  $\rho=1.4175$  г/см<sup>3</sup>. Эта изохора целиком находится внутри области применимости нашей модели. На этом графике пунктиром мы представили ещё и степень ионизации по модели Томаса-Ферми.

Давление, внутренняя энергия, плотность и электропроводность плазмы свинца были измерены в уже цитированных экспериментах [369]. Температура, как и в других экспериментах для других веществ в этой области, не измерялась напрямую, но и не пересчитывалась. Как и для других цитированных нами ранее экспериментов, измерялась разница между внутренней энергией в конечном и начальном состоянии. Поэтому, как и для других элементов, мы сместили рассчитанную нами абсолютную внутреннюю энергию  $U$  на величину энергии сублимации. Результаты представлены на Рис. 4.60 для изохоры  $\rho=\rho_n/5=2.268$  г/см<sup>3</sup> и на Рис.



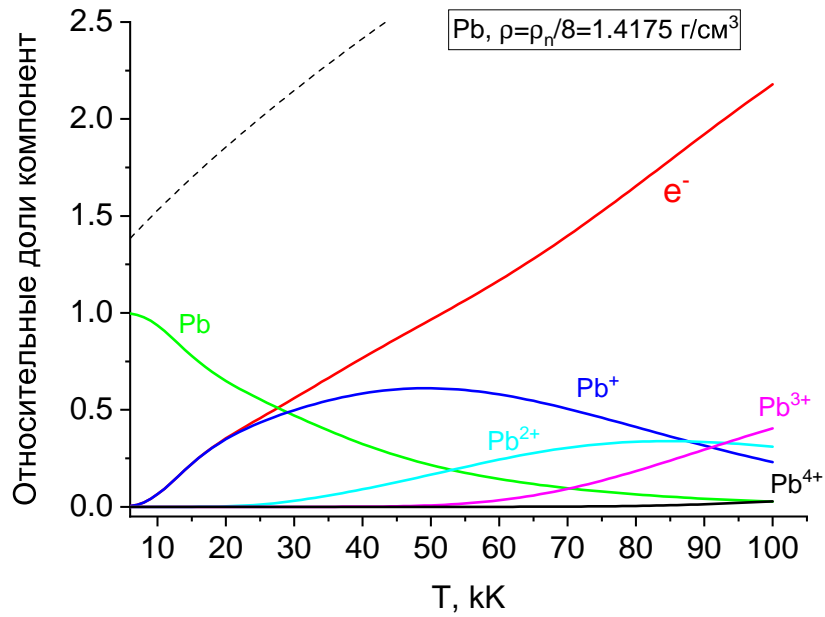


Рис. 4.59. Ионный состав плазмы свинца на изохоре  $\rho=\rho_n/8=1.4175$  г/см<sup>3</sup> в нашей модели. Пунктиром обозначена степень ионизации в модели Томаса -Ферми.

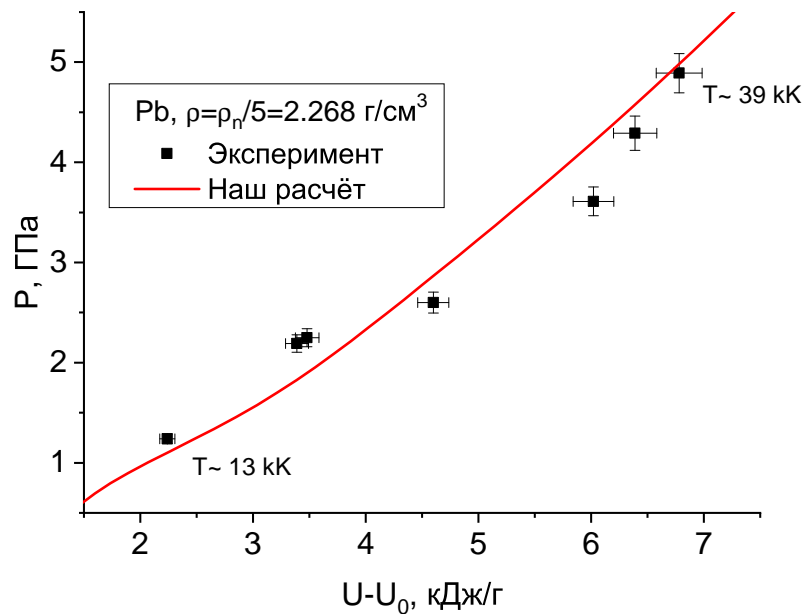


Рис. 4.60. Давление плазмы свинца на изохоре  $\rho=\rho_n/5=2.268$  г/см<sup>3</sup>. Эксперимент - [369]. Оценки температуры сделаны по нашей модели.

4.61 для изохоры  $\rho=\rho_n/8=1.4175$  г/см<sup>3</sup>. Отметим, что первая из этих изохор находится по плотности (при низких температурах) на границе области применимости нашей модели. Тем не менее и в этом случае результаты нашей модели находятся в очень хорошем согласии с результатами измерений. Это косвенно подтверждает

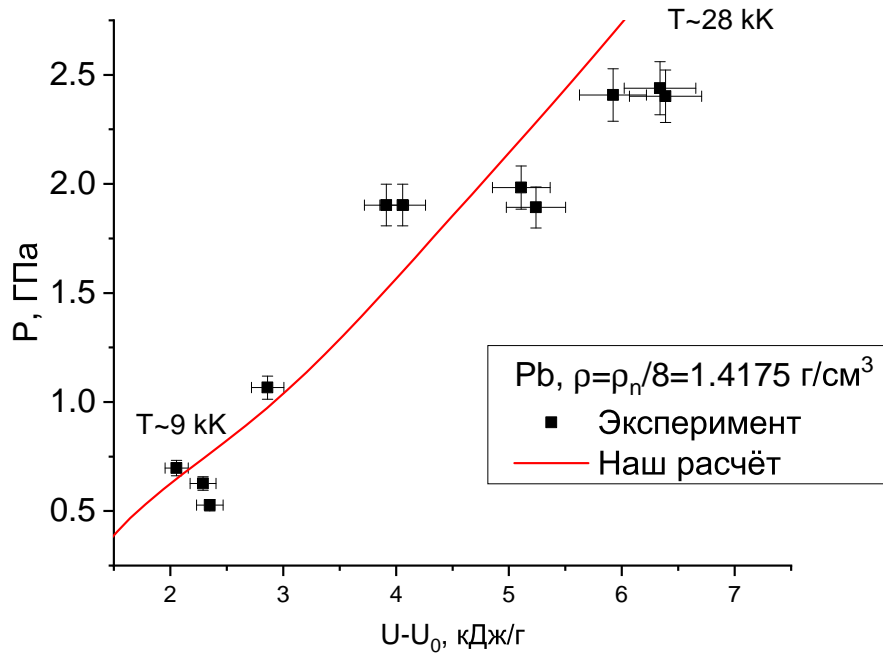


Рис. 4.61. То же, что и на предыдущем графике, но при  $\rho = \rho_n/8 = 1.4175 \text{ г/см}^3$ .

корректность приближений, используемых в нашей модели.

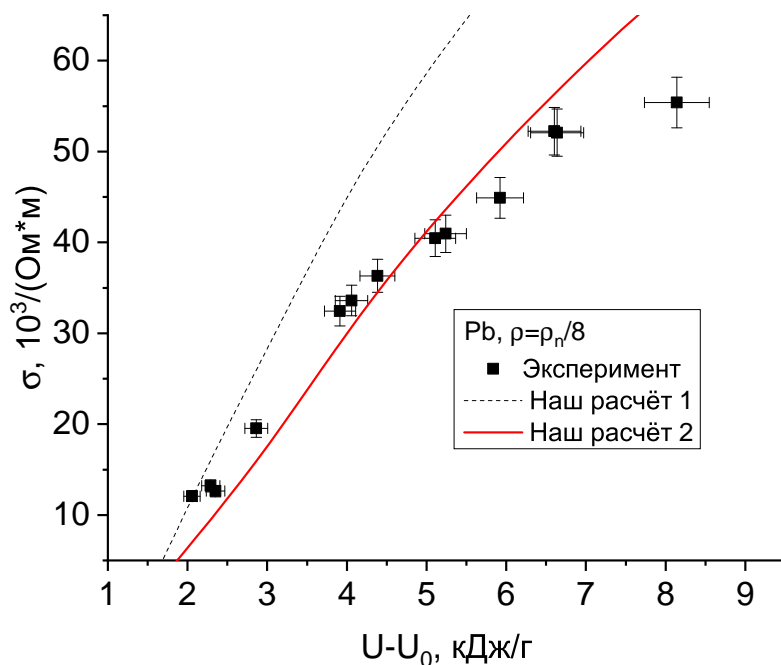


Рис. 4.62. Электропроводность плазмы свинца на изохоре  $\rho = \rho_n/8 = 1.4175 \text{ г/см}^3$ . Эксперимент - [369]. "Наш расчёт 1" - расчёт по нашей модели с менее точным сечением электрон-атом, "Наш расчёт 2" - расчёт с более точным сечением электрон-атом.

Для электропроводности, когда не было более точного сечения электрон-атом

из [370], мы использовали сечение на модельном потенциале  $U^{PP}$ . Эти расчёты мы условно назовём "Наш расчёт 1". Расчёт же с более точным сечением из [370] назовём "Наш расчёт 2". Результаты обоих расчётов представлены на Рис. 4.62 вместе с результатами измерений из [369]. Как и ожидалось, расчёт с более точным сечением лучше описывает экспериментальные точки, хотя здесь согласие чуть хуже, чем было для давления на предыдущем рисунке.

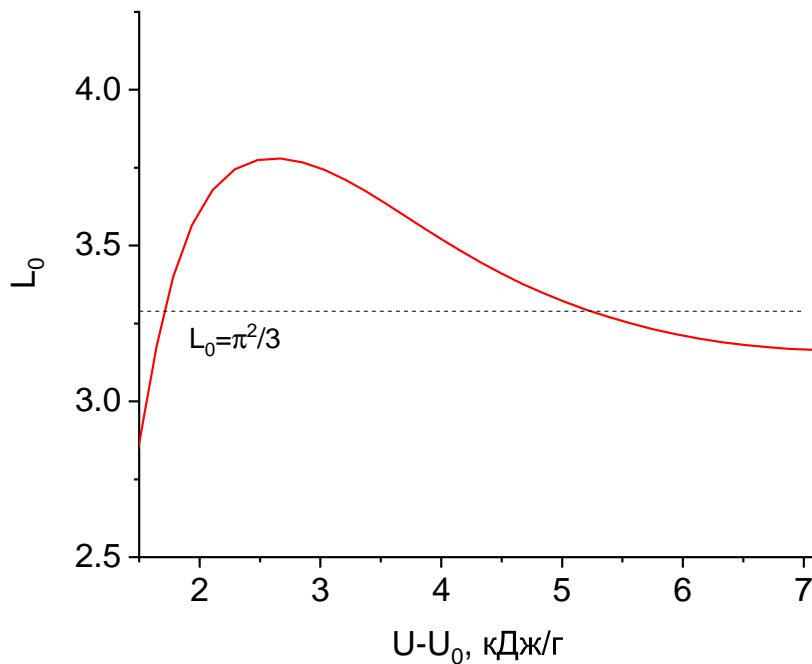


Рис. 4.63. Число Лоренца в плазме свинца на изохоре  $\rho=\rho_n/8=1.4175$  г/см<sup>3</sup>. Пунктиром представлено постоянное значение этой величины для жидких металлов.

Для двух других коэффициентов ( $\kappa$  и  $S_t$ ) в этой области плотностей и температур по-прежнему нет никаких данных измерений. В нашей модели они качественно ведут себя аналогично другим элементам, см, например, Рис. 4.49 и 4.50. Но мы можем посмотреть как меняется число Лоренца (см. уравнение (4.31)). На Рис. 4.63 оно представлено на той же изохоре  $\rho=\rho_n/8=1.4175$  г/см<sup>3</sup> и, как и ожидалось, не является постоянной величиной в низкотемпературной плазме.

Термоэдс в плазме свинца - в данном случае использовалось определение  $S_{t1}$  (4.24) - тоже ведёт аналогично другим металлам, см, например Рис. 4.12 и 4.13. В нашей модели на изохорах она расположена между Лоренцевским пределом  $S_{t1} =$

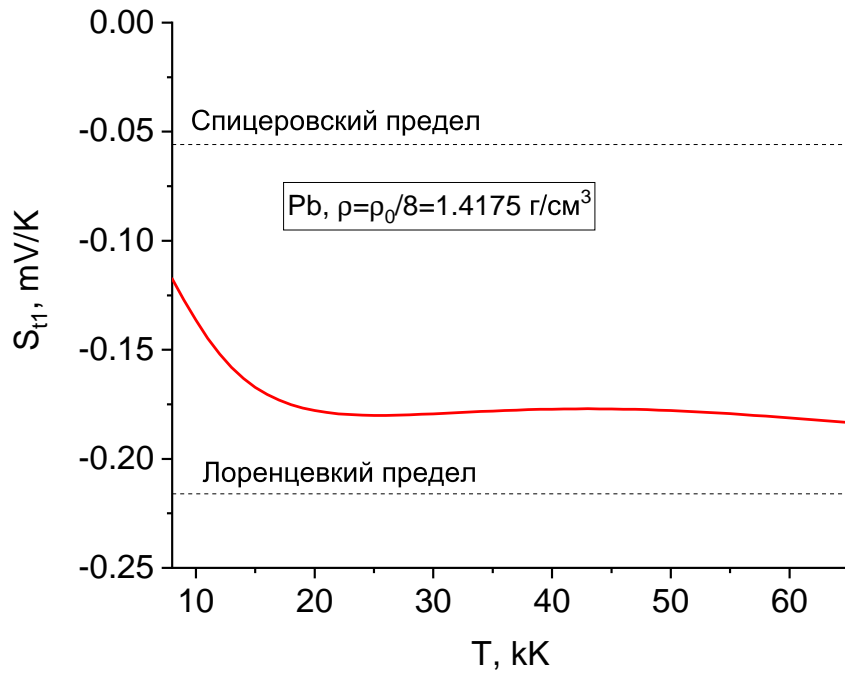


Рис. 4.64. Термоэдс плазмы свинца на изохоре  $\rho = \rho_n/8 = 1.4175$  г/см<sup>3</sup> в нашей модели. Пунктиром представлены пределы Спицера и Лоренца, см. текст.

-0.216 мВ/К и Спицеровским пределом  $S_{t1} = -0.059$  мВ/К, которые вместе с нашим расчётом для  $\rho = \rho_n/8$  представлены пунктирами на 4.64.

#### 4.6.10. Галлий.

Галлий обладает ещё более низкой температурой плавления, чем свинец. Поэтому область жидкого галлия изучена очень хорошо, см. наши ссылки в предыдущей главе. Но область низкотемпературной плазмы галлия в интересующем нас диапазоне  $T=10-100$  кК и плотностей меньше критической почему-то оставалась без внимания как экспериментаторов, так и теоретиков. Поэтому в этом разделе мы представим данные по теплофизическим свойствам полученные только в нашей модели и опубликованные в [35]. Но сначала приведём справочные свойства галлия [190].

Масса атома галлия  $m_a = 69.723$  а. е. м =  $1.157 \cdot 10^{-25}$  кг. При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с орторомбической структурой и его плотность  $\rho_n = 5.91$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления (при  $P \sim 1$  атм)  $T_m = 302.93$  К.

Температура кипения (при  $P \sim 1$  атм)  $T_{boil} = 2676$  К. Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 6.095$  г/см<sup>3</sup>, плотность кристалла в точке плавления  $\rho_s = 5.89$  г/см<sup>3</sup> ("обратное" плавление, упоминавшееся в предыдущей главе). Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 0.080177$  кДж/г = 5.59 кДж/моль = 672.7 К. Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 3.672$  кДж/г = 256 кДж/моль = 30.80 кК. Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 3.973$  кДж/г = 277 кДж/моль = 33.33 кК.

Оценки критических точек галлия представлены в предыдущей главе в Таблице 3.5.

Как и для других элементов мы рассмотрели поведение степени ионизации плазмы галлия в различных моделях на изотерме  $T = 10$  кК на Рис. 4.65. Оно качественно повторяет уже наблюдавшуюся картину, см, например, Рис. 4.15 для никеля. Мы представили расчёт по модели Томаса-Ферми и три варианта нашего расчёта с варьированием способа описания взаимодействия заряд-заряд. Как и ранее, "1" соответствует модели Дебая-Хюккеля (уравнение (4.1) без учёта квантовой поправки), "2" - модели Дебая в Большом Каноническом ансамбле (уравнение (4.13)). Качественно поведение всех моделей соответствует тому, что уже наблюдалось для никеля, железа и молибдена при тех же условиях: Томас - Ферми по прежнему демонстрирует полную ионизацию, "1" ведёт к неустойчивости, "2" ведёт себя плавно, но не показывает ожидаемого роста  $\alpha_e$  при сжатии. Наш основной расчёт показывает плавный рост  $\alpha_e$ , но при плотностях, которые уже находятся за пределами области корректного применимости нашей модели, которая отмечена как  $\rho_{lim}$  на Рис. 4.65. На этом рисунке также отмечена стрелкой и нормальная плотность галлия  $\rho_n$ .

Для давления и внутренней энергии мы тоже рассмотрели несколько изотерм и помимо результатов нашей модели нанесли на Рис. 4.66 (давление) и 4.67 (внутренняя энергия) для смеси идеальных газов того же состава, т. е.  $P^{ideal} = 2\rho U^{ideal} / 3$ , причём  $U^{ideal} = 1.5(k_B T / \rho)(n_e + n_a + n_1 + \dots + n_6)$  (для галлия была рассмотрена ионизация вплоть до заряда положительного иона +6). И здесь картина качественно повторяет то, что наблюдалось у других элементов.

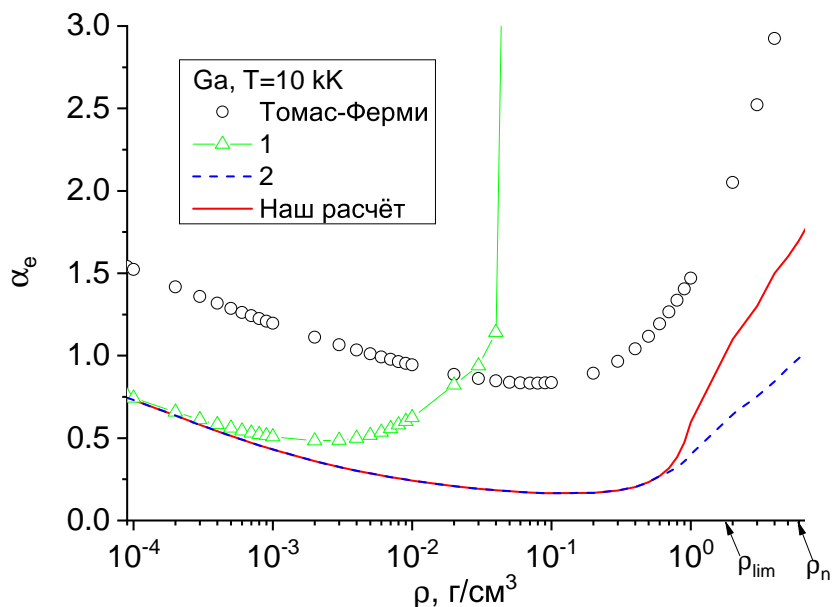


Рис. 4.65. Степень ионизации плазмы галлия на изотерме  $T = 10$  кК. "Томас-Ферми" - расчёт по модели Томас-Ферми [283; 286], "1" - наш расчёт с Дебаевским взаимодействием в каноническом ансамбле, "2" - наш расчёт с Дебаевским взаимодействием в большом каноническом ансамбле (см. текст).

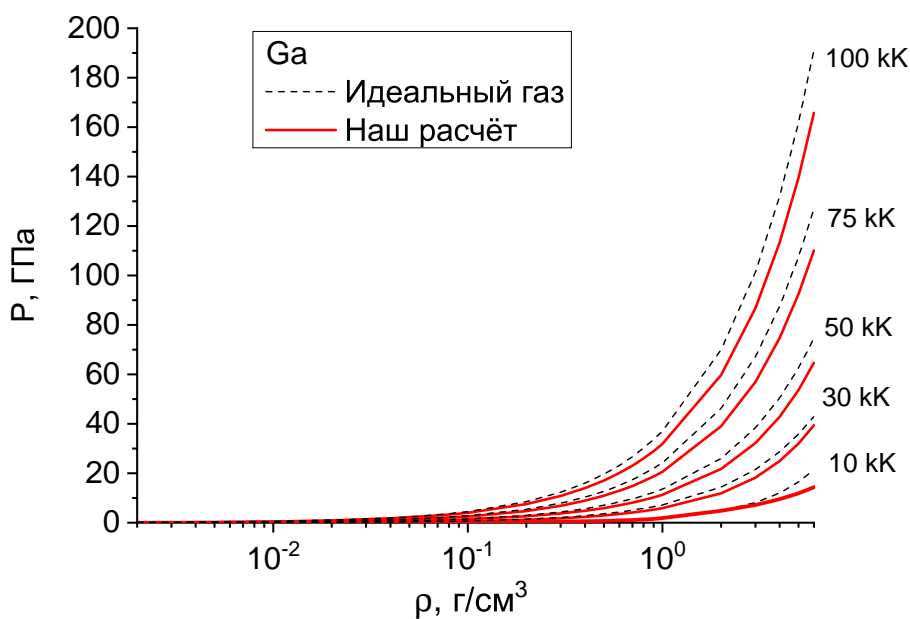


Рис. 4.66. Давление плазмы галлия на нескольких изотермах. "Идеальный газ" - давление смеси идеальных газов (см. текст).

Для электропроводности, теплопроводности и термоэдс результаты представлены на тех же изотермах на Рис. 4.68, 4.69, 4.70 соответственно. В качестве термоэдс использовалось первое определение из (4.27). Оба коэффициента -  $\kappa$

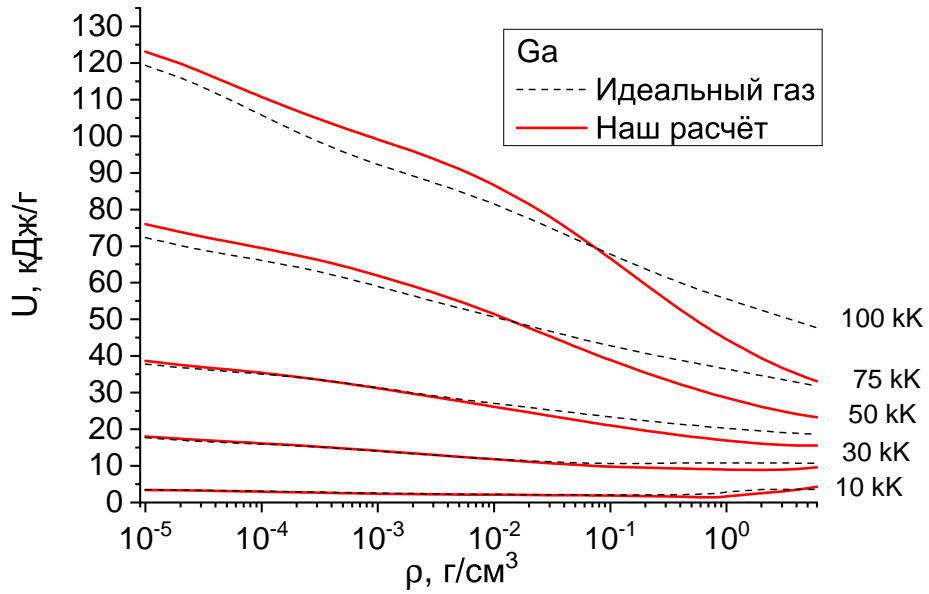


Рис. 4.67. То же, что и на предыдущем рисунке, но для внутренней энергии.

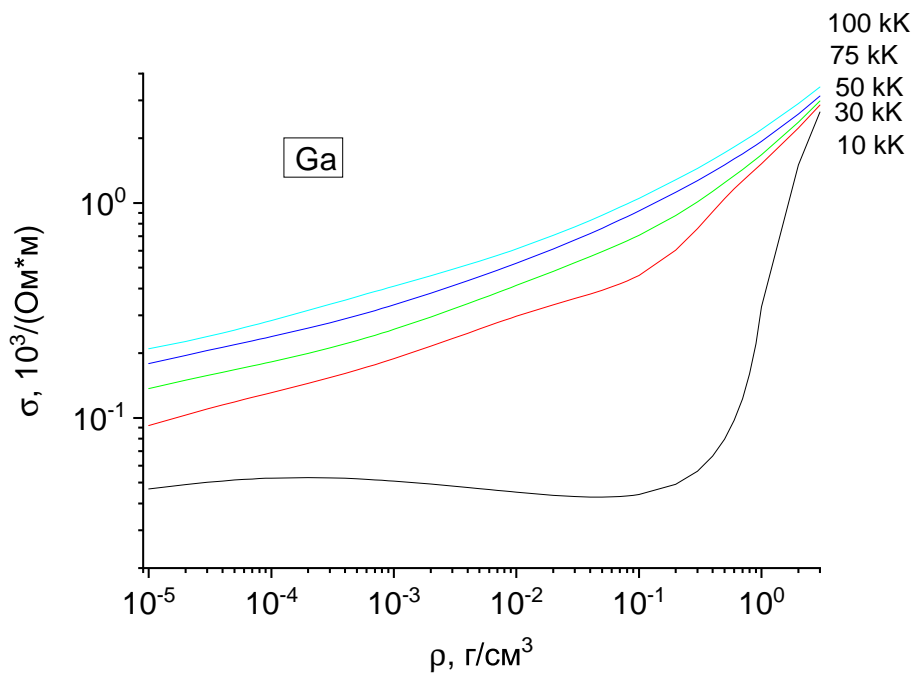


Рис. 4.68

и  $S_t$  - демонстрируют в нашей модели "плазменное" поведение, как и остальные рассмотренные металлы.

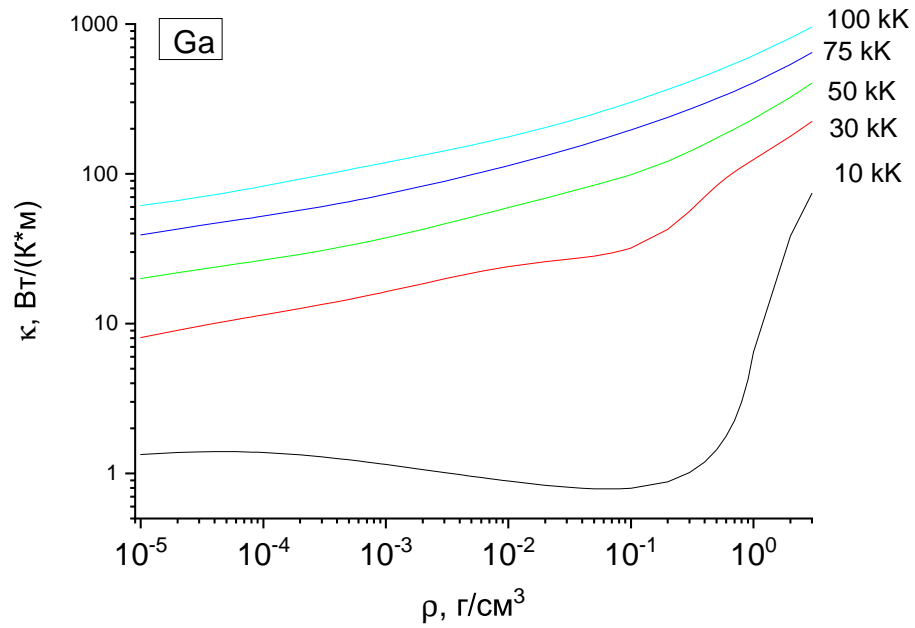


Рис. 4.69. Теплопроводность плазмы галлия на нескольких изотермах по нашей модели.

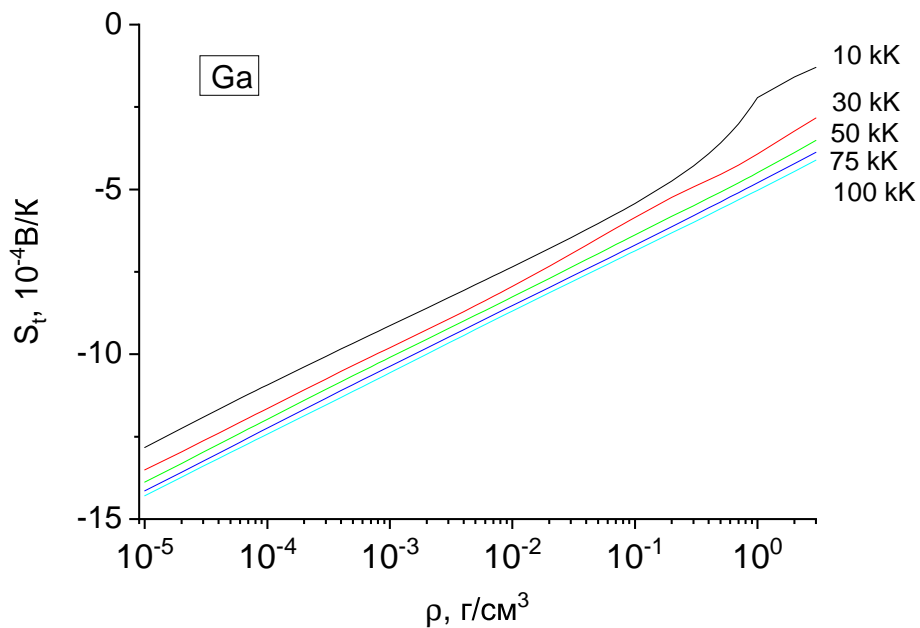


Рис. 4.70. Термоэдс плазмы галлия на нескольких изотермах по нашей модели.

#### 4.6.11. Висмут и Индий

Для висмута и индия ситуация с теплофизическими свойствами в интересующей нас области низкотемпературной плазмы такая же как и у галлия - до появления наших работ [37; 38] каких-либо опубликованных данных здесь не было. При этом оба металла тоже обладают достаточно низкой температурой плавления и их



жидкая фаза тоже хорошо изучена как в экспериментах, так и в расчётах. В наших работах [37; 38] для этих элементов были построены графики, аналогичные тем, что приведены в предыдущем разделе для галлия. Мы не будем воспроизводить их здесь. Вместо этого в приложениях Б и В мы предоставили аппроксимационные формулы наших результатов для давления, внутренней энергии, электропроводности, теплопроводности и термоэдс, которые можно использовать в различных практических задачах. В этом же разделе мы, как и для других элементов, приведём справочные свойства этих металлов. И приведём график, на котором сравним наши результаты с данными расчёта по полуэмпирическому уравнению состояния. Итак, справочные данные [190].

Масса атома висмута  $m_a = 208.98$  а. е. м =  $3.469 \cdot 10^{-25}$  кг. При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с ромбоэдрической структурой и его плотность  $\rho_n = 9.79$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления (при  $P \sim 1$  атм)  $T_m = 544.7$  К. Температура кипения (при  $P \sim 1$  атм)  $T_{boil} = 1837$  К. Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 10.05$  г/см<sup>3</sup>, плотность кристалла в точке плавления  $\rho_s = 9.71$  г/см<sup>3</sup> ("обратное" плавление, упоминавшееся в предыдущей главе). Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 0.0541$  кДж/г =  $11.30$  кДж/моль =  $1359.81$  К. Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 0.8565$  кДж/г =  $179$  кДж/моль =  $21.54$  кК. Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 0.9476$  кДж/г =  $198$  кДж/моль =  $23.83$  кК.

Оценки координат критической точки представлены в предыдущей главе в Таблице 3.6.

Масса атома индия  $m_a = 114.818$  а. е. м =  $1.906 \cdot 10^{-25}$  кг. При нормальных условиях (1 атм, 300 К) это кристалл с тетрагональной структурой и его плотность  $\rho_n = 7.31$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления (при  $P \sim 1$  атм)  $T_m = 429.75$  К. Температура кипения (при  $P \sim 1$  атм)  $T_{boil} = 2345$  К. Плотность жидкости в точке плавления  $\rho_l = 7.02$  г/см<sup>3</sup>, плотность кристалла в точке плавления  $\rho_s = 7.16$  г/см<sup>3</sup>. Удельная теплота плавления  $dH_{melt} = 0.0285$  кДж/г =  $3.27$  кДж/моль =  $393.5$  К. Удельная теплота испарения  $dH_{vap} = 2.026$  кДж/г =  $232.67$  кДж/моль =  $27.99$  кК. Удельная теплота сублимации  $dH_{sub} = 2.06$  кДж/г =  $236.53$  кДж/моль =  $28.46$  кК.

Оценки координат критической точки индия  $T_c = 4377 - 7000$  К,  $\rho_c = 0.33 - 2$  г/см<sup>3</sup>,  $P_c = 0.3 - 4$  кБар [185—187; 371].

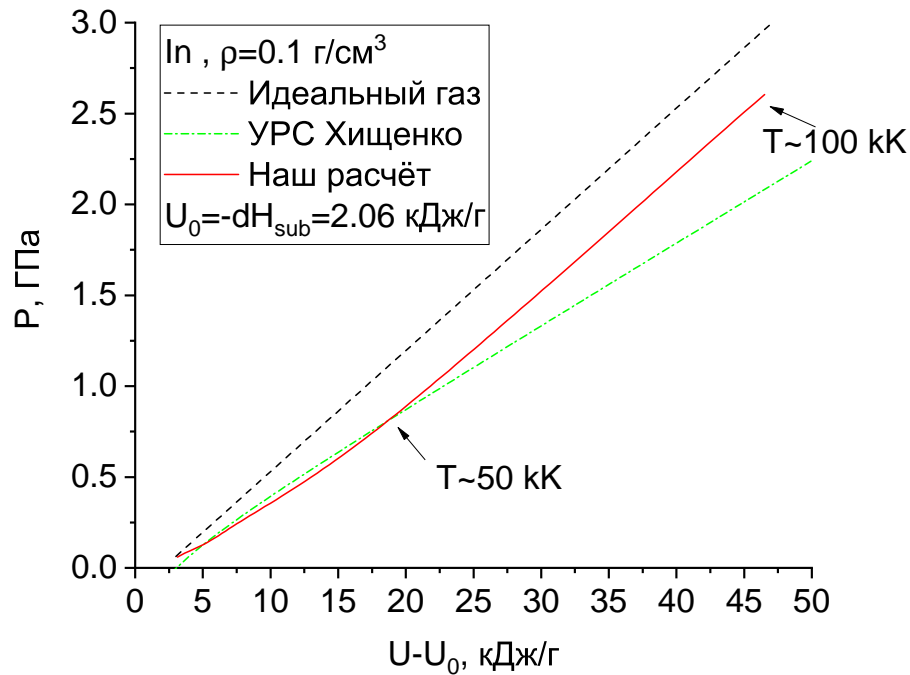


Рис. 4.71. Давление плазмы индия на изохоре  $\rho = 0.1$  г/см<sup>3</sup>. "УРС Хищенко" - наш расчёт по полуэмпирическому УРС из [372], "Идеальный газ" - давление смеси идеальных газа того же состава. Оценки температуры - по нашей модели.

Как мы уже сказали, для индия и висмута в интересующей нас области нет опубликованных данных расчётов или измерений (кроме наших). Но почти для всех элементов существуют полуэмпирические уравнения состояния (УРС), которые уже упоминались в предыдущей главе. Более подробно о них можно прочитать в [183]. Здесь же заметим, что изначально эти уравнения строились для описания ударно-волновых экспериментов и подгонялись соответствующим образом для описания состояний со сравнительно высокой плотностью. Тем не менее, их используют и при меньших плотностях [183]. Одно из таких УРС [372] сравнительно недавно было построено для индия, с целью дальнейшего использования именно для описания ударно-волновых экспериментов, в которых не измеряется температура. Поэтому оно создавалось в калорической форме, т. е. в виде зависимости  $P(dU, \rho)$ , где  $dU$  - это уже неоднократно упоминавшаяся разность значений внутренней энергии между конечным и начальным состоянием. Поэтому, как и

в случае сравнения с экспериментами для других веществ, мы "сместили" нашу абсолютную энергию на  $U_0 = -dH_{sub}$ , чтоб сравниться с результатом этого УРС. На Рис. 4.71 представлено давление индия на изохоре  $0.1 \text{ г/см}^3$  по нашей модели и по УРС [372]. Здесь, как и для других веществ, представлено давление для смеси идеальных газов того же состава. Заметим, что в случае калорического УРС это давление не зависит от состава, т. е. всегда  $P^{ideal} = 2U^{ideal} \rho / 3$ . Обе модели оказались в хорошем согласии при сравнительно низком энерго вкладе, который по оценкам нашей модели, представленным на Рис. 4.71, соответствует  $T \leq 50 \text{ К}$ . При более высоких температурах УРС [372] даёт более низкое давление, чем наша модель. Но в любом случае оба давления меньше, чем  $P^{ideal}$ . Это указывает на то, что даже при этой плотности - в  $\sim 70$  раз меньше, чем нормальная - эффекты взаимодействия между частицами всё ещё заметны.

#### **4.7. Подобие для линии единичного фактора сжимаемости в области низкотемпературной плазмы металлов.**

Теперь, когда у нас есть химическая модель, корректно работающая при низких плотностях, мы можем проверить наше предположение о степенной зависимости  $T \sim \rho^k$  для линии  $Z=1$  в низкотемпературной плазме металлов, см. уравнение (4.9).

Результаты расчёта по химической модели представлены на Рис. 4.72. В отличие от однокомпонентных систем здесь нет таких бойлевских параметров как в (1.4). И линии  $Z = 1$  для различных металлов в этой области не сливаются в одну. Поэтому, чтобы нанести их на один график мы использовали в качестве обезразмеривающих величин справочные данные - температуру в точке плавления  $T_m$  и плотность при нормальных условиях  $\rho_n$  для каждого рассмотренного металла. Кроме этого, для проверки соотношения (4.9) на Рис. 4.72 был использован логарифмический масштаб и выбран диапазон достаточно низких плотностей, в котором заведомо корректно применение как использованных моделей, так и ви-

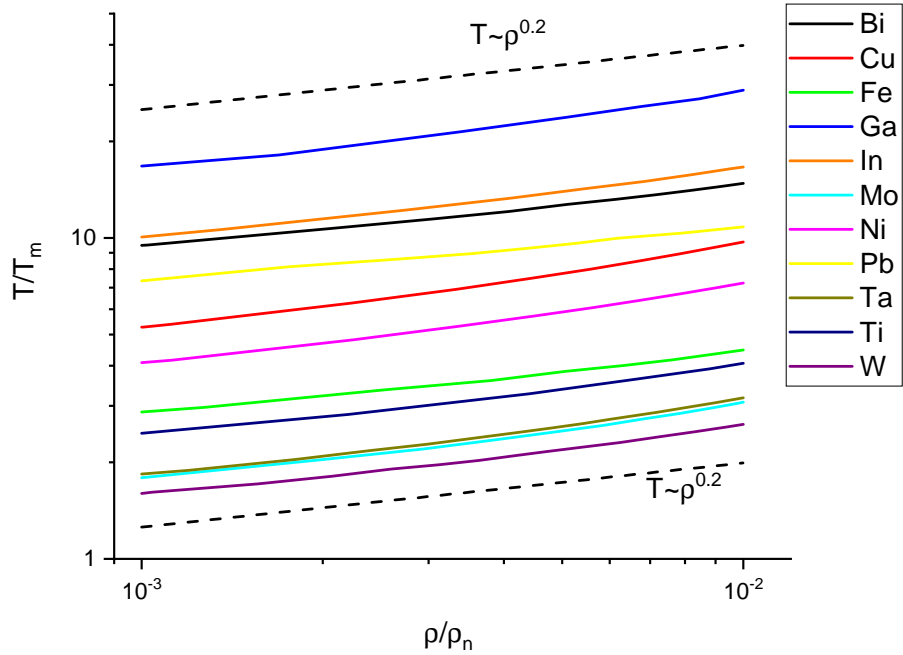


Рис. 4.72. Линии  $Z=1$  в области низкотемпературной плазмы ряда металлов, рассчитанные в настоящей работе в координатах, приведённых к температуре плавления и нормальной плотности.

риальных разложений. Каждая из линий  $Z=1$  действительно удовлетворяет (4.9) со своим показателем степени  $k$ . Наибольшие отклонения от зависимости (4.9) наблюдаются у галлия и могут достигать в отдельных точках 3.5 %. По всем другим металлам показатель степени  $k$  находится в пределах  $k = 0.2 \pm 0.04$ . Чтобы проиллюстрировать это на Рис. 4.72 ниже и выше всех линий  $Z = 1$  пунктиром нанесена зависимость  $T \sim \rho^{0.2}$ . Таким образом, хотя никакой прямой линии в этой области и нет, некоторое подобие, в пределах указанной точности, всё же наблюдается.

Так как область применения химической модели растёт с увеличением температуры, то исследуемая линия была построена и при более высоких плотностях. Никакого подобия при увеличении плотности уже обнаружено не было, но для рассмотренных металлов их линии  $Z=1$  начали менять наклон, как это происходило у ртути на Рис. 3.14. Проследить этот процесс до конца в рамках лишь химической модели не представляется возможным, так как эта модель при рассматриваемых температурах имеет уже упомянутую ранее верхнюю границу применимости  $\sim 0.1-0.2 \rho_n$ . При более высоких значениях  $\rho_n$  требуется использовать результаты

более точных моделей, работающих при этих плотностях. Для одного элемента, а именно тантала (Ta), есть необходимые расчёты из первых принципов, в уже цитированной работе [248], в которых рассматривались плотности от  $\rho_n = 16.67$  г/см<sup>3</sup> до 2 г/см<sup>3</sup>, что соответствует верхней границе применимости химической модели. Они позволяют построить линию  $Z = 1$  в оставшемся диапазоне плотностей. Эта линия вместе с нашим расчётом при меньших плотностях представлена на Рис. 4.73. Видно, что в окрестности  $\rho_n \sim 2$  г/см<sup>3</sup> обе линии смыкаются, демонстрируя поведение подобное ртути на Рис. 3.14. Чтобы подчеркнуть это сходство мы представили на Рис. 4.73 и бинадаль тантала (Ta), рассчитанную в [249], исходя из некоторых законов подобия. Поэтому расположение этой бинадали тоже следует рассматривать как оценку. Тем не менее, с её помощью сходство в поведении линий  $Z=1$  у Ta и Hg становится ещё более явным, что указывает на общий характер такого поведения. Заметим также, что в области жидкости при  $\rho > 12$  г/см<sup>3</sup> первопринципный расчёт приводит к многократно обсуждавшейся здесь прямолинейной зависимости для линии  $Z=1$ .

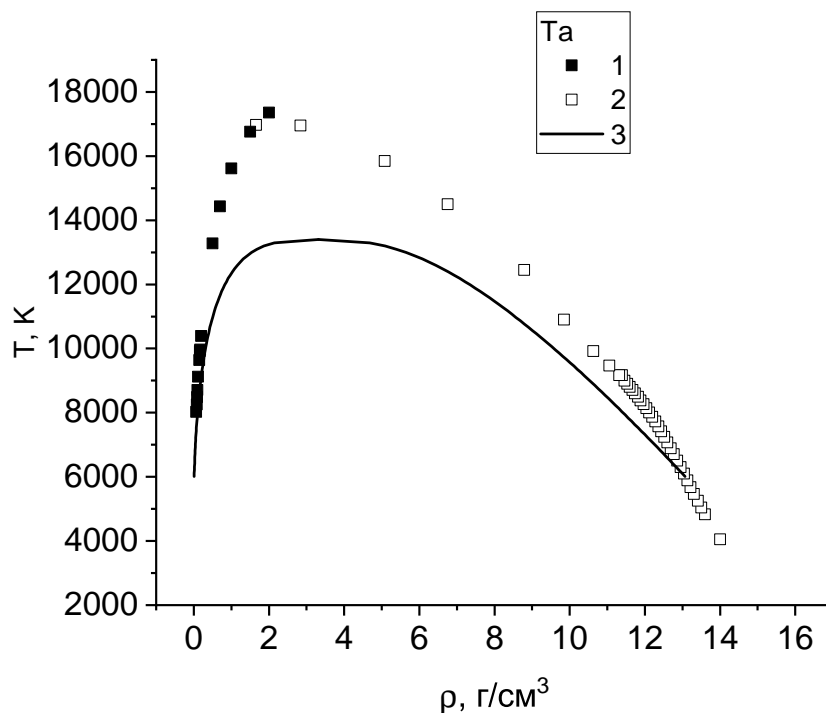


Рис. 4.73. Фазовая диаграмма тантала Ta. 1- линия  $Z=1$ , рассчитанная в химической модели; 2 - линия  $Z=1$  по данным первопринципных расчётов [248]; 3 - бинадаль тантала [249].

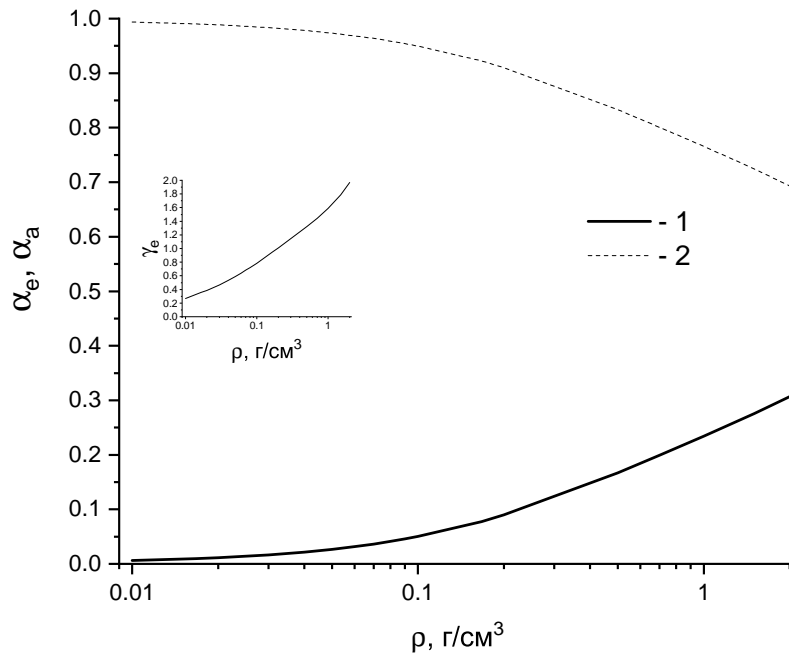


Рис. 4.74. Параметры плазмы на линии  $Z = 1$  для тантала. 1 - степень ионизации  $\alpha_e$ , 2 - относительная доля атомов  $\alpha_a$ . На вставке - значения электронного параметра неидеальности  $\gamma_e$  по формуле (4.2).

Кроме этого, в рамках химического подхода можно посмотреть как ведёт себя вдоль этой линии состав плазмы, характеризуемый относительными долями частиц  $\alpha_s$ , а также электронный параметр неидеальности  $\gamma_e$  (4.2). Эти величины на примере плазмы тантала представлены на Рис. 4.74.  $T$  и  $\rho$  такие же, как и на Рис. 4.73 для линии  $Z=1$ . При столь низких значениях  $T$  и  $\rho$ , как и следовало ожидать, в плазме доминируют атомы:  $\alpha_a \sim 1$ ,  $\alpha_e \sim 0$ . Поэтому для определения  $T_B$  здесь достаточно использовать только  $B_{aa}$ , как это было сделано, например, для Hg [270]. Далее с ростом  $T$  и  $\rho$  происходит ионизация и рост  $\alpha_e$ . Это в свою очередь приводит и к росту  $\gamma_e$ . В результате при  $\rho \sim 1-2$  г/см<sup>3</sup>, т. е. на границе применимости химической модели, упомянутой в предыдущем параграфе,  $\gamma_e > 1$ , т. е. плазма становится неидеальной.

## 4.8. Выводы к четвёртой главе

Итак мы показали, что в многокомпонентных средах с кулоновской составляющей, которыми являются, в частности, металлы и полупроводники в состоянии низкотемпературной плазмы, линия  $Z=1$  больше не остаётся прямой. И причиной этому является как раз кулоновская компонента. Она не обладает аналитическим разложением по степеням плотности, свойственным некулоновским системам. В результате линия единичного фактора сжимаемости даже в пределе нулевых плотностей не только не является прямой на плоскости плотность - температура, но и имеет другой наклон. Тем не менее, из этих же неаналитических разложений следует, что эта линия может обладать более слабым законом подобия, выражаемым степенной зависимостью температуры от плотности с нецелым показателем степени. Чтобы проверить это, и чтобы исследовать и рассчитать теплофизические свойства низкотемпературной плазмы металлов нами была разработана модель, основанная на химическом подходе. Эта модель позволяет рассчитывать как термодинамические функции, так и химический (ионный) состав исследуемой системы. Этот состав использовался далее для расчёта электронных транспортных коэффициентов в рамках приближения времени релаксации. Так как в модели использовался ряд приближений, то была оценена область корректного её применения на плоскости плотность - температура. В этой области были рассчитаны теплофизические свойства для ряда металлов, включая галлий, висмут и индий. Для этих металлов до нашего исследования в публикациях вообще отсутствовали данные по теплофизическим свойствам в области низкотемпературной плазмы. Для металлов, для которых всё же имелись измерения и расчёты других авторов, было проведено сравнение результатов экспериментов и наших расчётов, которое показало, что построенная модель находится в согласии с экспериментальными данными, что подтверждает её корректность. Далее с помощью построенной модели были рассчитаны линии единичного фактора сжимаемости для ряда металлов и подтверждено степенное подобие для низких плотностей, следующее из группо-

вых разложений.

Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [24—39].



## Заключение

Исследования теплофизических свойств веществ и построение их фазовых диаграмм продолжаются с 19 столетия, начиная с эпохальных работ Ван дер Ваальса и его современников. К настоящему времени достигнут большой прогресс в их изучении как в теории, так и в эксперименте. Так, для обычных газов и жидкостей сейчас практически целиком известна их фазовая диаграмма и теплофизические свойства в широком диапазоне. Это стало возможным как благодаря развитию методов статистической физики, так и благодаря тому, что основные фазовые границы этих веществ расположены при сравнительно низких температурах, которые могут быть получены и измерены в экспериментах. В результате, например, линия сосуществования газ-жидкость для таких веществ хорошо изучена. Это же касается и состояний в сверхкритической области, расположенной выше этой линии по температуре. Однако, для веществ, которые находятся в кристаллическом состоянии при нормальных условиях, ситуация иная. Для многих из них, и, в частности, практически для всех металлов, их фазовые границы находятся при сравнительно высоких температурах, которые не могут быть достаточно точно измерены в эксперименте. Более того, для некоторых тугоплавких металлов иногда бывает просто невозможно получить такие высокотемпературные состояния экспериментально. Это же относится и высокотемпературным разреженным состояниям, как например, низкотемпературная плазма металлов. Поэтому высокотемпературные состояния неупорядоченной фазы многих металлов, полупроводников и диэлектриков сравнительно мало изучены экспериментально, а положение той же кривой сосуществования жидкость-газ точно неизвестно для большинства металлов. Тем не менее, в последние несколько десятилетий произошло существенное развитие компьютерной техники. Благодаря этому удалось реализовать или развить целый ряд квантово-статистических методов, появившихся ещё на заре квантовой механике, но не развивавшихся как раз из-за отсутствия необходимых вычислительных средств. Расчёты с применением этих методов смогли отчасти закрыть этот пробел

в наших знаниях о высокотемпературных теплофизических свойствах металлов. Но только при сравнительно высоких плотностях около кривой плавления. При более низких плотностях их результаты становятся менее надёжными в силу внутренних ограничений, которые, возможно, удастся преодолеть в будущем. Одним из следствий этих ограничений является то, что до сих пор в рамках квантово-статистических методов не удалось рассчитать ту же кривую сосуществования жидкость-газ. Это делает актуальным использование менее строго обоснованных методов, таких как законы подобия и химические модели. Эти методы позволяют как строить фазовые границы, так и рассчитывать с приемлемой точностью теплофизические свойства высокотемпературных состояний металлов в области низкотемпературной плазмы при умеренных плотностях. В этой области имеется сравнительно малое число экспериментов, а более строгие методы или не могут быть применены или недостаточно точны. Именно применение соотношений подобия для построения фазовых диаграмм различных веществ, а так же расчёт теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов является объектом настоящего исследования. В частности, на основе одного из классов законов подобия, а, именно, на законах подобия, связанных с идеальными линиями, можно находить общие закономерности для построения фазовых диаграмм самых различных веществ. А с помощью химических моделей надёжно рассчитывать термодинамические и переносные свойства низкотемпературной плазмы металлов. Такие расчёты и построения и представлены в настоящей работе. В процессе нашего исследования были решены следующие задачи:

1. Рассчитаны на основе известных экспериментальных данных исследуемые идеальные линии и найдены новые соотношения подобия, связанные с ними, для широкого круга реальных веществ с известным положением бинодали.
2. Путём численного моделирования изучаемые идеальные линии были рассчитаны для модельных 2х и 3х мерных систем с известными потенциалами взаимодействия, были проверены найденные соотношения подобия и уста-

новлена область их применимости.

3. На основе изучаемых старых и новых соотношений подобия построено общее уравнение для бинодали и метод оценки положения критических точек, которые были применены для металлов, для которых соответствующие данные пока ещё не могут быть измерены или рассчитаны более точными методами.
4. Построена модель расчёта теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов (термодинамических свойств и электронных коэффициентов переноса) на основе химического подхода и приближения времени релаксации и рассчитаны этих свойства, причём для ряда веществ - впервые.
5. Найдены законы подобия для многокомпонентных систем на примере низкотемпературной плазмы металлов, аналогичные тем, что установлены для однокомпонентных систем, с помощью модели расчёта теплофизических свойств из предыдущего пункта.

Безусловно, остаётся ещё целый ряд задач связанных с теоретическим обоснованием как законов подобия, так и приближений, используемых в химическом подходе. Во втором случае это, в частности, обоснование аддитивного приближения и построение более точных аппроксимаций межчастичного взаимодействия с учётом наличия нейтральных частиц. Кроме этого остаётся ещё множество веществ, для которых ни положения фазовых границ, ни теплофизические свойства в отдельных областях фазовой диаграммы всё ещё не известны. Тем не менее, можно надеяться, что в будущем с привлечением новых расчётов и более точных теоретических методов эти задачи будут решены.

## Список литературы

1. *Apfelbaum E. M., Vorob'ev V. S., Martynov G. A.* The unit compressibility factor and critical parameters of mercury // *Chem. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 413, no. 4–6. — P. 342–345.
2. *Apfelbaum E., Vorob'ev V. S., Martynov G.* Triangle of liquid- gas states // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2006. — T. 110, № 16. — C. 8474—8480.
3. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* Correspondence between the critical and the Zeno-line parameters for classical and quantum liquids // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2009. — T. 113, № 11. — C. 3521—3526.
4. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* The confirmation of the critical point-Zeno-line similarity set from the numerical modeling data for different interatomic potentials // *The Journal of chemical physics.* — 2009. — T. 130, № 21.
5. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* Correspondence between thermodynamics of lattice models and real substances at the liquid- gas domain of the phase diagram // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2010. — T. 114, № 30. — C. 9820—9826.
6. *Apfelbaum E.* Estimate of beryllium critical point on the basis of correspondence between the critical and the zeno-line parameters // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2012. — T. 116, № 50. — C. 14660—14666.
7. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* Note: The universal relations for the critical point parameters // *The Journal of Chemical Physics.* — 2013. — T. 139, № 4.
8. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* Regarding the Universality of Some Consequences of the van der Waals Equation in the Supercritical Domain // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2013. — T. 117, № 25. — C. 7750—7755.
9. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* The similarity law for the Joule–Thomson inversion line // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2014. — T. 118, № 42. — C. 12239—12242.

10. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* The Similarity Relations Set on the Basis of Symmetrization of the Liquid–Vapor Phase Diagram // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2015. — T. 119, № 26. — C. 8419—8424.
11. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* The Wide-Range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid–Gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2015. — T. 119, № 35. — C. 11825—11832.
12. *Vorob'ev V. S., Apfelbaum E. M.* The generalized scaling laws based on some deductions from the van der Waals equation // *High Temperature.* — 2016. — T. 54, № 2. — C. 175—185.
13. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* The zeno line for Al, Cu, and U // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2016. — T. 120, № 21. — C. 4828—4833.
14. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* The application of the Zeno line similarities to alkaline earth metals // *Journal of Molecular Liquids.* — 2017. — T. 235. — C. 149—154.
15. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* Similarity laws for the lines of ideal free energy and chemical potential in supercritical fluids // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2017. — T. 121, № 37. — C. 8802—8808.
16. *Apfelbaum E.* The Zeno line and binodal for Ga // *Journal of Molecular Liquids.* — 2018. — T. 263. — C. 237—242.
17. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* Systematization of the Critical Parameters of Substances due to Their Connection with Heat of Evaporation and Boyle Temperature // *International Journal of Thermophysics.* — 2020. — T. 41. — C. 1—14.
18. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* The Line of the Unit Compressibility Factor (Zeno–Line) for Crystal States // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2020. — T. 124, № 24. — C. 5021—5027.

19. *Apfelbaum E.* The ideal lines on the phase diagrams of liquids in 2D space // *Journal of Molecular Liquids.* — 2021. — T. 334. — C. 116088.
20. *Apfelbaum E., Vorob'ev V.* Lines of a Single Compressibility Factor and Ideal Enthalpy on the Phase Diagram of Liquids // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* — 2022. — T. 96, № 7. — C. 1396—1403.
21. *Apfelbaum E.* The Line of Ideal Isothermal Compressibility // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2022. — T. 126, № 15. — C. 2912—2920.
22. *Apfelbaum E.* Calculation of the Bismuth Binodal Based on the Laws of Similarity for the Line of the Unit Compressibility Factor // *High Temperature.* — 2022. — T. 60, Suppl 1. — S20—S25.
23. *Apfelbaum E. M.* The Binodal of Sulfur and Similarity Laws for the Line of the Unit Compressibility Factor // *High Temperature.* — 2022. — T. 60, № 4. — C. 574—577.
24. *Apfelbaum E.* Calculation of electronic transport coefficients of Ag and Au plasma // *Physical Review E.* — 2011. — T. 84, № 6. — C. 066403.
25. A wide-range model for simulation of pump-probe experiments with metals / M. E. Povarnitsyn, N. E. Andreev, E. M. Apfelbaum, T. E. Itina, K. V. Khishchenko, O. F. Kostenko, P. R. Levashov, M. E. Veysman // *Applied Surface Science.* — 2012. — T. 258, № 23. — C. 9480—9483.
26. *Apfelbaum E.* The electron transport coefficients of boron and silicon plasma // *Contributions to Plasma Physics.* — 2013. — T. 53, № 4/5. — C. 317—325.
27. *Apfelbaum E.* The calculation of thermophysical properties of nickel plasma // *Physics of Plasmas.* — 2015. — T. 22, № 9.
28. *Apfelbaum E.* The Thermophysical Properties of Iron Plasma // *Contributions to Plasma Physics.* — 2016. — T. 56, № 3/4. — C. 176—186.
29. *Apfelbaum E.* The calculations of thermophysical properties of molybdenum plasma // *Physics of Plasmas.* — 2017. — T. 24, № 5.

30. *Apfelbaum E. M.* Calculation of thermophysical properties of titanium and zinc plasmas // *High Temperature*. — 2017. — Т. 55. — С. 1—11.
31. *Apfelbaum E.* The pressure, internal energy, and conductivity of tantalum plasma // *Contributions to Plasma Physics*. — 2017. — Т. 57, № 10. — С. 479—485.
32. *Apfelbaum E. M.* Deviations from the Wiedemann–Franz Law in Partially Ionized Metal Plasma // *High Temperature*. — 2018. — Т. 56. — С. 609—612.
33. *Apfelbaum E.* The calculations of thermophysical properties of low-temperature carbon plasma // *Physics of Plasmas*. — 2018. — Т. 25, № 7.
34. *Apfelbaum E. M.* The thermophysical properties of low-temperature Pb plasma // *Contributions to Plasma Physics*. — 2019. — Т. 59, № 4/5. — e201800148.
35. *Apfelbaum E.* The calculations of thermophysical properties of low-temperature gallium plasma // *Physics of Plasmas*. — 2020. — Т. 27, № 4.
36. *Apfelbaum E. M.* Calculations of the thermophysical properties of low-temperature Pb plasma at low densities // *Contributions to Plasma Physics*. — 2021. — Т. 61, № 10. — e202100063.
37. *Apfelbaum E.* Calculation of the Thermophysical Properties of Low-Temperature Bismuth Plasma // *Plasma Physics Reports*. — 2022. — Т. 48, № 10. — С. 1087—1093.
38. *Apfelbaum E.* The calculations of thermophysical properties of low-temperature indium plasma // *Physics of Plasmas*. — 2023. — Т. 30, № 4.
39. *Апфельбаум Е.* Линия единичного фактора сжимаемости в низкотемпературной плазме металлов // *Физика Плазмы*. — 2023. — Т. 49, № 8. — С. 789—796.
40. *Waals J. D. van der.* The law of corresponding states for different substances // *KNAW, Proceedings*. Т. 15. — 1913. — С. 971—981.

41. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. — 1978.
42. *Смирнов Б. М.* Скейлинг в атомной и молекулярной физике // Успехи физических наук. — 2001. — Т. 171, № 12. — С. 1291—1315.
43. *Cailletet L., Mathias E.* Recherches sur les densités des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées // Journal de Physique Théorique et Appliquée. — 1886. — Т. 5, № 1. — С. 549—564.
44. *Timmermans J.* Physico-chemical constants of pure organic compounds. — Elsevier Publishing, 1950.
45. *Филиппов Л. П.* Бинодаль, спинодаль, закритическая область // Теплофизика высоких температур. — 1984. — Т. 22, № 4. — С. 679—685.
46. *Филиппов Л. П.* Критический объем // Теплофизика высоких температур. — 1987. — Т. 25, № 6. — С. 1087—1093.
47. *Sanchez I. C., Voening K. L.* Universal Thermodynamics at the Liquid–Vapor Critical Point // The Journal of Physical Chemistry B. — 2014. — Т. 118, № 47. — С. 13704—13710.
48. *Новиков И. И.* О гипотезе масштабной инвариантности в теории критической точки // Теплофизика высоких температур. — 1995. — Т. 33, № 1. — С. 152—155.
49. *Новиков И. И.* Особые состояния вещества и их классификация // Теплофизика высоких температур. — 1997. — Т. 35, № 4. — С. 670—673.
50. *Batschinski A.* Abhandlungen über Zustandsgleichung; Abh. I: Der orthometrische Zustand // Annalen der Physik. — 1906. — Т. 324, № 2. — С. 307—309.
51. *Holleran E.* The intersection of the inversion curve and the unit compressibility line // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. — 1974. — Т. 13, № 3. — С. 297—298.



52. *Holleran E., Walker R., Ramos C.* A correlation of critical points // *Cryogenics*. — 1975. — Т. 15, № 4. — С. 210—216.
53. *Powles J.* The Boyle line // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1983. — Т. 16, № 3. — С. 503.
54. *Thermophysical Properties of Neon, Argon, Krypton, and Xenon / V. A. Rabinovich, A. Vasserman, V. Nedostup, L. Veksler.* — Springer, 1988.
55. *Недоступ В. И.* Асимптотические свойства идеальных кривых на термодинамической поверхности // *Теплофизика высоких температур*. — 2013. — Т. 51, № 1. — С. 79—85.
56. *Недоступ В. И.* Идеальные Кривые, Термодинамика, Геометрия Использование. — Издательский Центр, 2021.
57. *Wei Q., Herschbach D. R.* Isomorphism in fluid phase diagrams: Kulinskii transformations related to the acentric factor // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2013. — Т. 117, № 43. — С. 22438—22444.
58. *Kulinskii V.* Simple geometrical interpretation of the linear character for the Zeno-line and the rectilinear diameter // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2010. — Т. 114, № 8. — С. 2852—2855.
59. *Kulinskii V.* The critical compressibility factor value: Associative fluids and liquid alkali metals // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Т. 141, № 5.
60. *Филиппов Л. П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. — МГУ, 1988.
61. *Brazhkin V., Ryzhov V.* Van der Waals supercritical fluid: Exact formulas for special lines // *The Journal of chemical physics*. — 2011. — Т. 135, № 8.
62. Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? / В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, В. Н. Рыжов, К. Траченко, Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок // *Успехи физических наук*. — 2012. — Т. 182, № 11. — С. 1137—1156.

63. *Linstrom P., Mallard W.* NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 // Web address: <http://webbook.nist.gov> (retrieved in 2.2012). — 2014.
64. NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology / E. W. Lemmon, I. H. Bell, M. Huber, M. McLinden // Standard Reference Data Program, Gaithersburg. — 2018.
65. *Deiters U. K., Neumaier A.* Computer simulation of the characteristic curves of pure fluids // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 2016. — T. 61, № 8. — C. 2720—2728.
66. *Neumaier A., Deiters U. K.* The characteristic curves of water // *International Journal of Thermophysics*. — 2016. — T. 37. — C. 1—19.
67. *Stephan S., Deiters U. K.* Characteristic curves of the Lennard-Jones fluid // *International journal of thermophysics*. — 2020. — T. 41. — C. 1—24.
68. *Stephan S., Urschel M.* Characteristic curves of the Mie fluid // *Journal of Molecular Liquids*. — 2023. — T. 383. — C. 122088.
69. *Ben-Amotz D., Herschbach D. R.* Correlation of Zeno ( $Z= 1$ ) Line for Supercritical Fluids with Vapor-Liquid Rectilinear Diameters // *Israel journal of chemistry*. — 1990. — T. 30, № 1/2. — C. 59—68.
70. The Zeno ( $Z= 1$ ) behavior of equations of state: an interpretation across scales from macroscopic to molecular / M. C. Kutney, M. T. Reagan, K. A. Smith, J. W. Tester, D. R. Herschbach // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2000. — T. 104, № 40. — C. 9513—9525.
71. *Desgranges C., Widhalm L., Delhommelle J.* Scaling Laws and Critical Properties for fcc and hcp Metals // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2016. — T. 120, № 23. — C. 5255—5261.

72. *Desgranges C., Margo A., Delhommelle J.* Ideality contours and thermodynamic regularities in supercritical molecular fluids // *Chemical Physics Letters*. — 2016. — T. 658. — C. 37—42.
73. *Desgranges C., Delhommelle J.* Similarity law and critical properties in ionic systems. // *Chemical Physics Letters*. — 2017. — T. 687. — C. 9—13.
74. *Anashkin I., Klinov A.* Thermodynamic behavior of charged Lennard-Jones fluids // *Journal of Molecular Liquids*. — 2017. — T. 234. — C. 424—429.
75. *Schultz A. J., Kofke D. A.* Virial equation of state as a new frontier for computational chemistry // *The Journal of Chemical Physics*. — 2022. — T. 157, № 19.
76. *Kofke D. A.* Origins of the Failure of the Activity Virial Series // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2023. — T. 127, № 16. — C. 3690—3700.
77. *Ushcats M.* Equation of state beyond the radius of convergence of the virial expansion // *Physical Review Letters*. — 2012. — T. 109, № 4. — C. 040601.
78. *Span R., Wagner W.* On the extrapolation behavior of empirical equations of state // *International journal of thermophysics*. — 1997. — T. 18. — C. 1415—1443.
79. Speed of sound measurements and fundamental equations of state for octamethyltrisiloxane and decamethyltetrasiloxane / M. Thol, F. H. Dubberke, E. Baumhoegger, J. Vrabec, R. Span // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 2017. — T. 62, № 9. — C. 2633—2648.
80. Boyle temperatures for pure substances / R. Estrada-Torres, G. A. Iglesias-Silva, M. Ramos-Estrada, K. R. Hall // *Fluid phase equilibria*. — 2007. — T. 258, № 2. — C. 148—154.
81. *Ландау Л., Лифшиц Е.* Теоретическая физика. Том V. Статистическая физика: Часть 1 // книга. — 1976.

82. Equation of state for the Lennard-Jones fluid / M. Thol, G. Rutkai, A. Köster, R. Lustig, R. Span, J. Vrabec // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2016. — Т. 45, № 2. — С. 023101.
83. *Kozhevnikov V.* Equation of state and sound speed of cesium at temperatures up to 2200 K and pressures up to 60 MPa // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 1990. — Т. 70, № 2. — С. 298—310.
84. Melting curve of hydrogen up to 10 kbar / V. Kechin, A. Likhter, Y. M. Pavlyuchenko, L. Ponizovskii, A. Utyuzh // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 1977. — Т. 45. — С. 182.
85. *Бражкин В. В.* Фазовые превращения в жидкостях и переход жидкость—газ во флюидах при сверхкритических давлениях // *Успехи физических наук*. — 2017. — Т. 187, № 9. — С. 1028—1032.
86. On the decay of the pair correlation function and the line of vanishing excess isothermal compressibility in simple fluids / D. Stopper, H. Hansen-Goos, R. Roth, R. Evans // *The Journal of chemical physics*. — 2019. — Т. 151, № 1.
87. *Crawford R.* Melting, vaporization and sublimation // *Rare Gas Solids II*. — 1977. — Т. 663.
88. *Crawford R., Daniels W.* Experimental Determination of the P—T Melting Curves of Kr, Ne, and He // *The Journal of Chemical Physics*. — 1971. — Т. 55, № 12. — С. 5651—5656.
89. Mechanism of the fcc-to-hcp phase transformation in solid Ar / B. Li, G. Qian, A. R. Oganov, S. E. Boulfelfel, R. Faller // *The Journal of chemical physics*. — 2017. — Т. 146, № 21.
90. How well does the Lennard-Jones potential represent the thermodynamic properties of noble gases? / G. Rutkai, M. Thol, R. Span, J. Vrabec // *Molecular Physics*. — 2017. — Т. 115, № 9—12. — С. 1104—1121.

91. *Deiters U. K., Sadus R. J.* Two-body interatomic potentials for He, Ne, Ar, Kr, and Xe from ab initio data // *The Journal of Chemical Physics*. — 2019. — Т. 150, № 13.
92. *Байдаков В., Проценко С.* Метастабильные продолжения линий фазовых равновесий и особые точки простого вещества // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2006. — Т. 130, № 6. — С. 1014—1026.
93. *Adidharma H., Tan S. P.* Accurate Monte Carlo simulations on FCC and HCP Lennard-Jones solids at very low temperatures and high reduced densities up to 1.30 // *The Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Т. 145, № 1.
94. *Köster A., Mausbach P., Vrabec J.* Premelting, solid-fluid equilibria, and thermodynamic properties in the high density region based on the Lennard-Jones potential // *The Journal of Chemical Physics*. — 2017. — Т. 147, № 14.
95. *Ferreira A., Lobo L.* The sublimation of argon, krypton, and xenon // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. — 2008. — Т. 40, № 12. — С. 1621—1626.
96. *Grilly E., Mills R.* Volume Change on Melting of N<sub>2</sub> up to 3500 kg/cm<sup>2</sup> // *Physical Review*. — 1957. — Т. 105, № 4. — С. 1140.
97. *Cheng V., Daniels W., Crawford R.* Melting parameters of methane and nitrogen from 0 to 10 kbar // *Physical Review B*. — 1975. — Т. 11, № 10. — С. 3972.
98. *Swenson C.* New modification of solid nitrogen // *The Journal of Chemical Physics*. — 1955. — Т. 23, № 10. — С. 1963—1964.
99. *Stewart R. B., Jacobsen R. T., Wagner W.* Thermodynamic properties of oxygen from the triple point to 300 K with pressures to 80 MPa // *Journal of physical and chemical reference data*. — 1991. — Т. 20, № 5. — С. 917—1021.
100. *Stevenson R.* Compressions and solid phases of CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, COS, O<sub>2</sub>, and CO // *The Journal of Chemical Physics*. — 1957. — Т. 27, № 3. — С. 673—675.
101. *Makarenko I., Nikolaenko A., Stishov S.* The thermodynamics of the melting of the alkali metals // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* — 1978. — Т. 74. — С. 2175—2183.

102. *Stishov S. M.* The thermodynamics of melting of simple substances // Soviet Physics Uspekhi. — 1975. — T. 17, № 5. — C. 625.
103. *Frenkel D., Smit B.* Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. T. 1. — Elsevier, 2001.
104. Thermophysical properties of the Lennard-Jones fluid: Database and data assessment / S. Stephan, M. Thol, J. Vrabec, H. Hasse // Journal of chemical information and modeling. — 2019. — T. 59, № 10. — C. 4248—4265.
105. *Stephan S., Staubach J., Hasse H.* Review and comparison of equations of state for the Lennard-Jones fluid // Fluid Phase Equilibria. — 2020. — T. 523. — C. 112772.
106. *Kolafa J., Nezbeda I.* The Lennard-Jones fluid: An accurate analytic and theoretically-based equation of state // Fluid Phase Equilibria. — 1994. — T. 100. — C. 1—34.
107. Comprehensive representation of the Lennard-Jones equation of state based on molecular dynamics simulation data / S. Pieprzyk, A. Brańka, S. Maćkowiak, D. Heyes // The Journal of chemical physics. — 2018. — T. 148, № 11.
108. *Munaò G., Saija F.* Monte Carlo simulation and integral equation study of Hertzian spheres in the low-temperature regime // The Journal of Chemical Physics. — 2019. — T. 151, № 13.
109. Anomalous behavior of a two-dimensional Hertzian disk system / E. A. Gaiduk, Y. D. Fomin, E. Tsiok, V. Ryzhov // Physical Review E. — 2022. — T. 106, № 2. — C. 024602.
110. *Camp P. J., Patey G.* Coexistence and criticality of fluids with long-range potentials // The Journal of Chemical Physics. — 2001. — T. 114, № 1. — C. 399—408.
111. *Camp P. J.* Phase diagrams of hard spheres with algebraic attractive interactions // Physical Review E. — 2003. — T. 67, № 1. — C. 011503.

112. *Sadus R. J.* Vapor–liquid equilibria and cohesive  $r^{-4}$  interactions // The Journal of Chemical Physics. — 2020. — T. 153, № 20.
113. *Sadus R. J.* Effect of the range of particle cohesion on the phase behavior and thermodynamic properties of fluids // The Journal of Chemical Physics. — 2020. — T. 153, № 24.
114. *Okumura H., Yonezawa F.* Liquid–vapor coexistence curves of several interatomic model potentials // The Journal of Chemical Physics. — 2000. — T. 113, № 20. — C. 9162—9168.
115. *Charpentier I., Jakse N.* Phase diagram of complex fluids using an efficient integral equation method // The Journal of chemical physics. — 2005. — T. 123, № 20.
116. Molecular dynamics comparative study of Lennard-Jones  $\alpha^{-6}$  and exponential  $\alpha^{-6}$  potentials: Application to real simple fluids (viscosity and pressure) / G. Galliéro, C. Boned, A. Baylaucq, F. Montel // Physical Review E. — 2006. — T. 73, № 6. — C. 061201.
117. *Panagiotopoulos A. Z.* On the equivalence of continuum and lattice models for fluids // The Journal of Chemical Physics. — 2000. — T. 112, № 16. — C. 7132—7137.
118. *Orea P., Reyes-Mercado Y., Duda Y.* Some universal trends of the Mie (n, m) fluid thermodynamics // Physics Letters A. — 2008. — T. 372, № 47. — C. 7024—7027.
119. *Ahmed A., Sadus R. J.* Solid-liquid equilibria and triple points of n-6 Lennard–Jones fluids // The Journal of chemical physics. — 2009. — T. 131, № 17.
120. *Ahmed A., Sadus R. J.* Erratum: “Solid–liquid equilibria and triple points of n-6 Lennard-Jones fluids” [J. Chem. Phys. 131, 174504 (2009)] // The Journal of Chemical Physics. — 2010. — T. 133, № 22. — C. 229902.

121. *Sousa J., Ferreira A., Barroso M.* Determination of the solid-fluid coexistence of the n- 6 Lennard-Jones system from free energy calculations // *The Journal of Chemical Physics.* — 2012. — T. 136, № 17.
122. SAFT- $\gamma$  force field for the simulation of molecular fluids: 2. Coarse-grained models of greenhouse gases, refrigerants, and long alkanes / C. Avendano, T. Lafitte, C. S. Adjiman, A. Galindo, E. A. Muller, G. Jackson // *The journal of physical chemistry B.* — 2013. — T. 117, № 9. — C. 2717—2733.
123. Equation of state for the Mie ( $\lambda r, 6$ ) fluid with a repulsive exponent from 11 to 13 / S. Pohl, R. Fingerhut, M. Thol, J. Vrabec, R. Span // *The Journal of Chemical Physics.* — 2023. — T. 158, № 8.
124. Phase equilibria and critical behavior of square-well fluids of variable width by Gibbs ensemble Monte Carlo simulation / L. Vega, E. de Miguel, L. F. Rull, G. Jackson, I. A. McLure // *The Journal of chemical physics.* — 1992. — T. 96, № 3. — C. 2296—2305.
125. *Orkoulas G., Panagiotopoulos A. Z.* Phase behavior of the restricted primitive model and square-well fluids from Monte Carlo simulations in the grand canonical ensemble // *The Journal of chemical physics.* — 1999. — T. 110, № 3. — C. 1581—1590.
126. *Pagan D., Gunton J.* Phase behavior of short-range square-well model // *The Journal of chemical physics.* — 2005. — T. 122, № 18.
127. Vapour—liquid equilibrium of the square-well fluid of variable range via a hybrid simulation approach / F. Del Rio, E. Avalos, R. Espindola, L. F. Rull, G. Jackson, S. Lago // *Molecular Physics.* — 2002. — T. 100, № 15. — C. 2531—2546.
128. *Liu H., Garde S., Kumar S.* Direct determination of phase behavior of square-well fluids // *The Journal of chemical physics.* — 2005. — T. 123, № 17.



129. Generalized equation of state for square-well potentials of variable range / B. Patel, H. Docherty, S. Varga, A. Galindo\*, G. Maitland // *Molecular Physics*. — 2005. — T. 103, № 1. — C. 129—139.
130. *Elliott J. R., Hu L.* Vapor-liquid equilibria of square-well spheres // *The Journal of chemical physics*. — 1999. — T. 110, № 6. — C. 3043—3048.
131. Pair correlation function of short-ranged square-well fluids / J. Largo, J. Solana, S. Yuste, A. Santos // *The Journal of chemical physics*. — 2005. — T. 122, № 8.
132. *Hussein N. A. R., Ahmed S. M.* Virial coefficients for the square-well potential // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. — 1991. — T. 24, № 1. — C. 289.
133. Computer simulations and crossover equation of state of square-well fluids / S. Kiselev, J. Ely, L. Lue, J. Elliott Jr // *Fluid phase equilibria*. — 2002. — T. 200, № 1. — C. 121—145.
134. *Kiselev S., Ely J., Elliott Jr J.* Molecular dynamic simulations and global equation of state of square-well fluids with the well-widths from  $\lambda= 1.1$  to 2.1 // *Molecular Physics*. — 2006. — T. 104, № 15. — C. 2545—2559.
135. *Singh J. K., Kofke D. A., Errington J. R.* Surface tension and vapor-liquid phase coexistence of the square-well fluid // *The Journal of chemical physics*. — 2003. — T. 119, № 6. — C. 3405—3412.
136. Liquid-vapor interface of square-well fluids of variable interaction range / P. Orea, Y. Duda, V. C. Weiss, W. Schröer, J. Alejandre // *The Journal of chemical physics*. — 2004. — T. 120, № 24. — C. 11754—11764.
137. *Carnahan N. F., Starling K. E.* Equation of state for nonattracting rigid spheres // *The Journal of chemical physics*. — 1969. — T. 51, № 2. — C. 635—636.
138. *Tian J., Gui Y., Mulero A.* New closed virial equation of state for hard-sphere fluids // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2010. — T. 114, № 42. — C. 13399—13402.

139. *Liu H.* Global equation of state and the phase transitions of the hard disc system // *Molecular Physics*. — 2021. — T. 119, № 10. — e1905897.
140. *Sutherland W.* LII. The viscosity of gases and molecular force // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. — 1893. — T. 36, № 223. — C. 507—531.
141. *Mie G.* Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper // *Annalen der Physik*. — 1903. — T. 316, № 8. — C. 657—697.
142. Liquid/vapor coexistence and surface tension of the Sutherland fluid with a variable range of interaction: Computer simulation and perturbation theory studies / R. Melnyk, P. Orea, I. Nezbeda, A. Trokhymchuk // *The Journal of chemical physics*. — 2010. — T. 132, № 13.
143. *Salazar J. L., Reyes Y.* The Sutherland potential in the context of the extended law of corresponding states // *Journal of Molecular Liquids*. — 2019. — T. 294. — C. 111606.
144. *Hagen M., Frenkel D.* Determination of phase diagrams for the hard-core attractive Yukawa system // *The Journal of chemical physics*. — 1994. — T. 101, № 5. — C. 4093—4097.
145. *Hasegawa M.* Variational perturbation calculations for the phase diagram of systems with short-ranged interactions // *The Journal of chemical physics*. — 1998. — T. 108, № 1. — C. 208—217.
146. Liquid–vapour transition of the long range Yukawa fluid / J.-M. Caillol, F. L. Verso, E. Schöll-Paschinger, J.-J. Weis // *Molecular Physics*. — 2007. — T. 105, № 13/14. — C. 1813—1826.
147. *Orea P., Duda Y.* On the corresponding states law of the Yukawa fluid // *The Journal of chemical physics*. — 2008. — T. 128, № 13.

148. *Buckingham R. A.* The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* — 1938. — T. 168, № 933. — C. 264—283.
149. *Tavares F. W., Sandler S. I.* Vapour-liquid equilibria of exponential-six fluids // *Molecular Physics.* — 1996. — T. 87, № 6. — C. 1471—1476.
150. *Errington J. R., Panagiotopoulos A. Z.* Phase equilibria of the modified Buckingham exponential-6 potential from Hamiltonian scaling grand canonical Monte Carlo // *The Journal of chemical physics.* — 1998. — T. 109, № 3. — C. 1093—1100.
151. *Halperin B., Nelson D. R.* Theory of two-dimensional melting // *Physical Review Letters.* — 1978. — T. 41, № 2. — C. 121.
152. Monte Carlo simulation of phase equilibria for the two-dimensional Lennard–Jones fluid in the Gibbs ensemble / *R. R. Singh, K. S. Pitzer, J. J. de Pablo, J. M. Prausnitz* // *The Journal of chemical physics.* — 1990. — T. 92, № 9. — C. 5463—5466.
153. *Smit B., Frenkel D.* Vapor–liquid equilibria of the two-dimensional Lennard–Jones fluid (s) // *The Journal of chemical physics.* — 1991. — T. 94, № 8. — C. 5663—5668.
154. *Wilding N., Bruce A.* Density fluctuations and field mixing in the critical fluid // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 1992. — T. 4, № 12. — C. 3087.
155. *Panagiotopoulos A. Z.* Molecular simulation of phase coexistence: Finite-size effects and determination of critical parameters for two- and three-dimensional Lennard–Jones fluids // *International journal of thermophysics.* — 1994. — T. 15. — C. 1057—1072.
156. *Jiang S., Gubbins K. E.* Vapour-liquid equilibria in two-dimensional Lennard–Jones fluids: unperturbed and substrate-mediated films // *Molecular Physics.* — 1995. — T. 86, № 4. — C. 599—612.

157. *Ouyang W., Xu S., Sun Z.* Gas-liquid phase coexistence and finite-size effects in a two-dimensional Lennard-Jones system // Chinese Science Bulletin. — 2011. — T. 56. — C. 2773—2779.
158. *Reddy M. R., O'Shea S. F.* The equation of state of the two-dimensional Lennard-Jones fluid // Canadian journal of physics. — 1986. — T. 64, № 6. — C. 677—684.
159. *Mulero A., Cuadros F., Faundez C.* Vapour-Liquid Equilibrium Properties for Two-and Three-dimensional Lennard-Jones Fluids from Equations of State // Australian journal of physics. — 1999. — T. 52, № 1. — C. 101—115.
160. High-density equation of state for a two-dimensional Lennard-Jones solid / K. Shi, K. Gu, Y. Shen, D. Srivastava, E. E. Santiso, K. E. Gubbins // The Journal of Chemical Physics. — 2018. — T. 148, № 17.
161. *Desgranges C., Huber L., Delhommelle J.* Impact of Friedel oscillations on vapor-liquid equilibria and supercritical properties in two and three dimensions // Physical Review E. — 2016. — T. 94, № 1. — C. 012612.
162. *Vörtler H. L., Schäfer K., Smith W. R.* Simulation of chemical potentials and phase equilibria in two-and three-dimensional square-well fluids: finite size effects // The Journal of Physical Chemistry B. — 2008. — T. 112, № 15. — C. 4656—4661.
163. *Rzysko W., Trokhymchuk A.* Vapor-liquid coexistence in 2D square-well fluid with variable range of attraction: Monte Carlo simulation study // The Journal of chemical physics. — 2012. — T. 137, № 22.
164. *Armas-Pérez J. C., Quintana-H J., Chapela G. A.* Liquid-vapor equilibrium and interfacial properties of square wells in two dimensions // The Journal of chemical physics. — 2013. — T. 138, № 4.

165. Phase diagram of a square-well model in two dimensions / J. C. Armas-Pérez, J. Quintana-H, G. A. Chapela, E. Velasco, G. Navascués // *The Journal of chemical physics*. — 2014. — T. 140, № 6.
166. *Trejos V. M., Santos A., Gámez F.* Vapor-liquid equilibrium and equation of state of two-dimensional fluids from a discrete perturbation theory // *The Journal of Chemical Physics*. — 2018. — T. 148, № 19.
167. Thermodynamic properties of triangle-well fluids in two dimensions: MC and MD simulations / Y. Reyes, M. Bárcenas, G. Odriozola, P. Orea // *The Journal of Chemical Physics*. — 2016. — T. 145, № 17.
168. *Bárcenas M., Odriozola G., Orea P.* Coexistence and interfacial properties of triangle-well fluids // *Molecular Physics*. — 2014. — T. 112, № 16. — C. 2114—2121.
169. *Trejos V. M., Martínez A., Valadez-Pérez N. E.* Statistical fluid theory for systems of variable range interacting via triangular-well pair potential // *Journal of Molecular Liquids*. — 2018. — T. 265. — C. 337—346.
170. *Méndez-Maldonado G., González-Melchor M., Alexandre J.* Phase equilibria and interfacial properties of two-dimensional Yukawa fluids // arXiv preprint arXiv:1207.3258. — 2012.
171. *Guggenheim E. A.* The principle of corresponding states // *The Journal of Chemical Physics*. — 1945. — T. 13, № 7. — C. 253—261.
172. *Reid R., Prausnitz J., Poling B.* *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1987 // Google Scholar. — T. 592.
173. *Poling B. E., Prausnitz J. M., O'connell J. P.* *Properties of gases and liquids*. — McGraw-Hill Education, 2001.
174. *Onsager L.* Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition // *Physical Review*. — 1944. — T. 65, № 3/4. — C. 117.

175. The role of attraction in the phase diagrams and melting scenarios of generalized 2D Lennard-Jones systems / E. N. Tsiok, Y. D. Fomin, E. A. Gaiduk, E. E. Tareyeva, V. N. Ryzhov, P. A. Libet, N. A. Dmitryuk, N. P. Kryuchkov, S. O. Yurchenko // *The Journal of Chemical Physics*. — 2022. — T. 156, № 11.
176. *Mulero A., Parra M.* Improving the prediction of liquid saturation densities from models based on the corresponding states principle // *Physics and Chemistry of Liquids*. — 2008. — T. 46, № 3. — С. 263—277.
177. *Fisher M. E., Ma S.-k., Nickel B.* Critical exponents for long-range interactions // *Physical Review Letters*. — 1972. — T. 29, № 14. — С. 917.
178. A predictive vapor-pressure equation / S. Velasco, F. Roman, J. White, A. Mulero // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. — 2008. — T. 40, № 5. — С. 789—797.
179. *Fisher M. E.* Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics // *Reviews of Modern Physics*. — 1998. — T. 70, № 2. — С. 653.
180. *Fisher M. E., Orkoulas G.* The Yang-Yang anomaly in fluid criticality: experiment and scaling theory // *Physical review letters*. — 2000. — T. 85, № 4. — С. 696.
181. *Kim Y. C.* Yang-Yang anomalies and coexistence diameters: Simulation of asymmetric fluids // *Physical Review E*. — 2005. — T. 71, № 5. — С. 051501.
182. Liquid-vapor rectilinear diameter revisited / Y. Garrabos, C. Lecoutre, S. Marre, D. Beysens, I. Hahn // *Physical Review E*. — 2018. — T. 97, № 2. — С. 020101.
183. *Фортон В. Е., Ломоносов И. В.* ЯБ Зельдович и проблемы уравнений состояния вещества в экстремальных условиях // *Успехи физических наук*. — 2014. — Т. 184, № 3. — С. 231—245.
184. Designing meaningful density functional theory calculations in materials science—a primer / A. E. Mattsson, P. A. Schultz, M. P. Desjarlais, T. R. Mattsson, K. Leung // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. — 2004. — Т. 13, № 1. — R1.

185. *Gates D. S., Thodos G.* The critical constants of the elements // *AIChE Journal*. — 1960. — Т. 6, № 1. — С. 50—54.
186. *Фортон В. Е., Дремин А. Н., Леонтьев А. А.* Оценка параметров критической точки // *Теплофизика высоких температур*. — 1975. — Т. 13, № 5. — С. 1072—1080.
187. *Мартынюк М.* Оценка критической точки металлов на основе обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса // *ЖФХ*. — 1998. — Т. 72, № 1. — С. 19.
188. *Alcock C., Itkin V., Horrigan M.* Vapour pressure equations for the metallic elements: 298–2500K // *Canadian Metallurgical Quarterly*. — 1984. — Т. 23, № 3. — С. 309—313.
189. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Л. Гурвич [и др.]. — Наука, 1978.
190. Свойства элементов. Справочник / М. Дриц, П. Будберг, Г. Бурханов, А. Дриц, В. Пановко // М.: Металлургия. — 1985.
191. *Кикоин И., Сенченков А.* Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0-2000 С и давлений 200-5000 атмосфер // *Физика металлов и металловедение*. — 1967. — Т. 24, № 5. — С. 843—858.
192. *Gathers G.* Dynamic methods for investigating thermophysical properties of matter at very high temperatures and pressures // *Reports on Progress in Physics*. — 1986. — Т. 49, № 4. — С. 341.
193. Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron / M. J. Assael, K. Kakosimos, R. M. Banish, J. Brillo, I. Egry, R. Brooks, P. N. Quested, K. C. Mills, A. Nagashima, Y. Sato [и др.] // *Journal of physical and chemical reference data*. — 2006. — Т. 35, № 1. — С. 285—300.
194. Reference data for the density and viscosity of liquid copper and liquid tin / M. J. Assael, A. E. Kalyva, K. D. Antoniadis, R. Michael Banish, I. Egry, J. Wu,

- E. Kaschnitz, W. A. Wakeham // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2010. — Т. 39, № 3.
195. Reference data for the density and viscosity of liquid cadmium, cobalt, gallium, indium, mercury, silicon, thallium, and zinc / M. J. Assael, I. J. Armyra, J. Brillo, S. V. Stankus, J. Wu, W. A. Wakeham // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2012. — Т. 41, № 3.
196. Харрисон У., Краско Г. Л., Сурис Р. А. Псевдопотенциалы в теории металлов: Пер. с англ. — мир, 1968.
197. Young W. Structural and thermodynamic properties of NFE liquid metals and binary alloys // *Reports on Progress in Physics*. — 1992. — Т. 55, № 10. — С. 1769.
198. Wax J.-F., Albaki R., Bretonnet J.-L. Structural and dynamical properties of liquid alkaline-earth metals near the melting point // *Physical Review B*. — 2000. — Т. 62, № 22. — С. 14818.
199. Ландау Л., Лифшиц Е. Курс теоретической физики. Том III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — 2002.
200. Dalgic S. S., Dalgic S., Tezgor G. Transferable pair potentials for liquid iron, cobalt and nickel // *Physics and Chemistry of Liquids*. — 2002. — Т. 40, № 5. — С. 539—552.
201. Dominant density parameters and local pseudopotentials for simple metals / C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. MacLaren, M. Brajczewska // *Physical Review B*. — 1995. — Т. 51, № 20. — С. 14001.
202. Erratum: Dominant density parameters and local pseudopotentials for simple metals / C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. MacLaren, M. Brajczewska // *Physical Review B*. — 1996. — Т. 53, № 19. — С. 13193.



203. *Nogueira F., Fiolhais C., Perdew J. P.* Trends in the properties and structures of the simple metals from a universal local pseudopotential // *Physical Review B*. — 1999. — Т. 59, № 4. — С. 2570.
204. *Ichimaru S., Utsumi K.* Analytic expression for the dielectric screening function of strongly coupled electron liquids at metallic and lower densities // *Physical Review B*. — 1981. — Т. 24, № 12. — С. 7385.
205. *Finnis M., Sinclair J.* A simple empirical N-body potential for transition metals // *Philosophical Magazine A*. — 1984. — Т. 50, № 1. — С. 45—55.
206. *Daw M. S., Baskes M. I.* Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Physical Review B*. — 1984. — Т. 29, № 12. — С. 6443.
207. *Foiles S.* Application of the embedded-atom method to liquid transition metals // *Physical Review B*. — 1985. — Т. 32, № 6. — С. 3409.
208. *Baskes M. I.* Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities // *Physical review B*. — 1992. — Т. 46, № 5. — С. 2727.
209. *Белащенко Д. К.* Компьютерное моделирование жидких металлов // *Успехи физических наук*. — 2013. — Т. 183, № 12. — С. 1281—1322.
210. *Давид К. Б.* Имеет ли модель погружённого атома предсказательную силу? // *Успехи физических наук*. — 2020. — Т. 190, № 12. — С. 1233—1260.
211. *Zhukhovitskii D., Zhakhovsky V.* Thermodynamics and the structure of clusters in the dense Au vapor from molecular dynamics simulation // *The Journal of Chemical Physics*. — 2020. — Т. 152, № 22. — С. 224705.
212. *Jünger S., Knuth B., Hensel F.* Observation of singular diameters in the coexistence curves of metals // *Physical review letters*. — 1985. — Т. 55, № 20. — С. 2160.
213. *Liquid-metal coolants for heat pipes and power plants / P. I. Bystrov, D. N. Kagan, G. Krechetova, E. Shpilrain.* — 1990.

214. Equation of state and critical point of cesium / N. Vargaftik, E. Gelman, V. Kozhevnikov, S. Naursakov // *International journal of thermophysics*. — 1990. — T. 11. — С. 467—476.
215. Empirical regularities in the behaviour of the critical constants of fluid alkali metals / F. Hensel, G. Hohl, D. Schaumlöffel, W.-C. Pilgrim, E. U. Franck // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. — 2000. — T. 214, № 6. — С. 823—831.
216. *Götzlaff W.* Zustandgleichung und elektrischer transport am kritischen punkt des fluiden quecksilbers. — Ph.D. Thesis, University of Marburg, 1988.
217. *Хомкин А., Шумихин А.* Критические точки паров металлов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2015. — Т. 148, № 3. — С. 597—604.
218. *Singh J. K., Adhikari J., Kwak S. K.* Vapor–liquid phase coexistence curves for Morse fluids // *Fluid phase equilibria*. — 2006. — Т. 248, № 1. — С. 1—6.
219. Crystal-melt interfacial free energies in hcp metals: A molecular dynamics study of Mg / D. Sun, M. Mendeleev, C. Becker, K. Kudin, T. Haxhimali, M. Asta, J. Hoyt, A. Karma, D. J. Srolovitz // *Physical Review B*. — 2006. — Т. 73, № 2. — С. 024116.
220. Thermophysical properties of solid and liquid beryllium / M. Boivineau, L. Arles, J. Vermeulen, T. Thevenin // *International journal of thermophysics*. — 1993. — T. 14. — С. 427—439.
221. *McGonigal P., Kirshenbaum A., Grosse A.* THE LIQUID TEMPERATURE RANGE, DENSITY, AND CRITICAL CONSTANTS OF MAGNESIUM<sup>1</sup> // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1962. — Т. 66, № 4. — С. 737—740.
222. Densities of liquid metals: calcium, strontium, barium / S. Hiemstra, D. Prins, G. Gabrielse, J. Van Zytveld // *Physics and Chemistry of Liquids*. — 1977. — T. 6, № 4. — С. 271—279.

223. Станкус С. В., Тягельский П. В. Плотность бария и стронция в твердом и жидком состояниях // Теплофизика высоких температур. — 1992. — Т. 30, № 4. — С. 726—731.
224. Ликальтер А. А. Критические точки конденсации в кулоновских системах // Успехи физических наук. — 2000. — Т. 170, № 8. — С. 831—854.
225. Ломоносов И. В. Фазовые диаграммы и термодинамические свойства металлов при высоких давлениях и температурах. — Дисс. д.ф.м.н., Черноголовка, 1999.
226. Grosse A., McGonigal P. Concerning the densities and temperature coefficients of liquid barium and calcium // The Journal of Physical Chemistry. — 1964. — Т. 68, № 2. — С. 414—416.
227. Maximum superheating and undercooling: Systematics, molecular dynamics simulations, and dynamic experiments / S.-N. Luo, T. J. Ahrens, T. Çağın, A. Strachan, W. A. Goddard III, D. C. Swift // Physical Review B. — 2003. — Т. 68, № 13. — С. 134206.
228. Merritt J. M., Bondybey V. E., Heaven M. C. Beryllium dimer—caught in the act of bonding // Science. — 2009. — Т. 324, № 5934. — С. 1548—1551.
229. Corresponding states principle for the alkaline earth dimers and the van der waals potential of Ba<sub>2</sub> / P. Li, J. Ren, N. Niu, K. Tang // The Journal of Physical Chemistry A. — 2011. — Т. 115, № 25. — С. 6927—6935.
230. Near-critical-point thermodynamics from shock experiments with porous Ni samples / D. Nikolaev, V. Y. Ternovoi, A. Pyalling, A. Filimonov // International journal of thermophysics. — 2002. — Т. 23. — С. 1311—1318.
231. Iosilevskiy I., Gryaznov V. Uranium critical point problem // Journal of nuclear materials. — 2005. — Т. 344, № 1—3. — С. 30—35.
232. Gathers G. Thermophysical properties of liquid copper and aluminum // International journal of Thermophysics. — 1983. — Т. 4. — С. 209—226.

233. *Hixson R., Winkler M., Hodgdon M.* Sound speed and thermophysical properties of liquid iron and nickel // *Physical Review B*. — 1990. — Т. 42, № 10. — С. 6485.
234. *Beutl M., Pottlacher G., Jäger H.* Thermophysical properties of liquid iron // *International journal of thermophysics*. — 1994. — Т. 15. — С. 1323—1331.
235. *Коробенко В., Савватимский А.* Свойства жидкого циркония до 4100 К // *Журнал физической химии*. — 2003. — Т. 77, № 10. — С. 1742—1742.
236. *Likalter A.* Equation of state of metallic fluids near the critical point of phase transition // *Physical Review B*. — 1996. — Т. 53, № 8. — С. 4386.
237. Critical properties of aluminum / D. Bhatt, A. W. Jasper, N. E. Schultz, J. I. Siepmann, D. G. Truhlar // *Journal of the American Chemical Society*. — 2006. — Т. 128, № 13. — С. 4224—4225.
238. *Morel V., Bultel A., Chéron B.* The critical temperature of aluminum // *International Journal of Thermophysics*. — 2009. — Т. 30. — С. 1853—1863.
239. *Gathers G., Shaner J., Young D.* Experimental, very high-temperature, liquid-uranium equation of state // *Physical Review Letters*. — 1974. — Т. 33, № 2. — С. 70.
240. *Шпильрайн Э. Э., Фомин В. А., Качалов В. В.* Плотность и поверхностное натяжение урана в жидкой фазе // *Теплофизика высоких температур*. — 1988. — Т. 26, № 5. — С. 892—900.
241. *Belashchenko D. K., Smirnova D., Ostrovski O.* Molecular-dynamic simulation of the thermophysical properties of liquid uranium // *High Temperature*. — 2010. — Т. 48, № 3. — С. 363—375.
242. High-pressure thermophysical properties of solid and liquid uranium / M. Boivineau, L. Arles, J. Vermeulen, T. Thevenin // *Physica B: Condensed Matter*. — 1993. — Т. 190, № 1. — С. 31—39.

243. *Smirnova D., Starikov S., Stegailov V.* Interatomic potential for uranium in a wide range of pressures and temperatures // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2011. — T. 24, № 1. — C. 015702.
244. *Minakov D., Paramonov M., Levashov P. R.* Consistent interpretation of experimental data for expanded liquid tungsten near the liquid-gas coexistence curve // *Physical Review B*. — 2018. — T. 97, № 2. — C. 024205.
245. Determination of thermophysical properties of fluid metals by wire-explosion experiments / H. Hess, A. Kloss, A. Rakhel, H. Schneidenbach // *International journal of thermophysics*. — 1999. — T. 20. — C. 1279—1288.
246. *Seydel U., Kitzel W.* Thermal volume expansion of liquid Ti, V, Mo, Pd, and W // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1979. — T. 9, № 9. — C. L153.
247. Wide-range multi-phase equations of state for metals / V. Fortov, K. Khishchenko, P. Levashov, I. Lomonosov // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. — 1998. — T. 415, № 3. — C. 604—608.
248. Equation of state of solid, liquid and gaseous tantalum from first principles / L. Miljacic, S. Demers, Q.-J. Hong, A. Van De Walle // *Calphad*. — 2015. — T. 51. — C. 133—143.
249. *Leitner M., Schröer W., Pottlacher G.* Density of liquid tantalum and estimation of critical point data // *International Journal of Thermophysics*. — 2018. — T. 39. — C. 1—14.
250. *Kuskova N., Tkachenko S., Koval S.* Investigation of liquid metallic wire heating dynamics // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1997. — T. 9, № 29. — C. 6175.
251. *Minakov D., Paramonov M., Levashov P.* Thermophysical properties of liquid molybdenum in the near-critical region using quantum molecular dynamics // *Physical Review B*. — 2021. — T. 103, № 18. — C. 184204.

252. Shock-induced plasticity in tantalum single crystals: Interatomic potentials and large-scale molecular-dynamics simulations / R. Ravelo, T. Germann, O. Guerrero, Q. An, B. Holian // *Physical Review B*. — 2013. — Т. 88, № 13. — С. 134101.
253. Erratum: Shock-induced plasticity in tantalum single crystals: Interatomic potentials and large-scale molecular-dynamics simulations [Phys. Rev. B 88, 134101 (2013)] / R. Ravelo, T. C. Germann, O. Guerrero, Q. An, B. L. Holian. — 2014.
254. Köster H. v., Hensel F., Franck E. Dichte, Kompressibilität und thermische Ausdehnung des flüssigen Galliums bis 600° C und 2500 bar. // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. — 1970. — Т. 74, № 1. — С. 43—46.
255. Быкова Н., Шевченко В. Физико химические исследования жидких металлов и сплавов // *Свердловск: Уральский рабочий*. — 1974. — С. 42.
256. Zhang Y., Evans J. R., Yang S. Corrected values for boiling points and enthalpies of vaporization of elements in handbooks // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 2011. — Т. 56, № 2. — С. 328—337.
257. Tamura K., Hosokawa S. X-ray diffraction measurements for expanded liquid gallium // *Journal of non-crystalline solids*. — 1993. — Т. 156. — С. 650—653.
258. Thermodynamic properties of liquid gallium from picosecond acoustic velocity measurements / S. Ayrinhac, M. Gauthier, G. Le Marchand, M. Morand, F. Bergame, F. Decremps // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2015. — Т. 27, № 27. — С. 275103.
259. Baskes M., Chen S., Cherne F. Atomistic model of gallium // *Physical Review B*. — 2002. — Т. 66, № 10. — С. 104107.

260. *Belashchenko D.* Computer simulation of the properties of liquid metals: Gallium, lead, and bismuth // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* — 2012. — Т. 86. — С. 779—790.
261. *Belashchenko D., Ostrovskii O.* The embedded atom model for liquid metals: Liquid gallium and bismuth // *Russian journal of physical chemistry.* — 2006. — Т. 80, № 4. — С. 509—522.
262. Equation of state of liquid bismuth and its melting curve from ultrasonic investigation at high pressure / C. Su, Y. Liu, Z. Wang, W. Song, P. D. Asimow, H. Tang, H. Xie // *Physica B: Condensed Matter.* — 2017. — Т. 524. — С. 154—162.
263. *Григорьев И., Мейлихов Е.* Физические величины. Справочник. — Энергоатомиздат, 1990.
264. Экспериментальное исследование плотности висмута в конденсированном состоянии в широком интервале температур / С. В. Станкус, Р. А. Хайрулин, А. Г. Мозговой, В. В. Рошупкин, М. А. Покрасин // *Теплофизика высоких температур.* — 2005. — Т. 43, № 3. — С. 374—384.
265. *Kraut E. A., Kennedy G. C.* New melting law at high pressures // *Physical Review.* — 1966. — Т. 151, № 2. — С. 668.
266. *Cahill J., Kirshenbaum A.* The density of liquid bismuth from its melting point to its normal boiling point and an estimate of its critical constants // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* — 1963. — Т. 25, № 5. — С. 501—506.
267. Molecular composition of liquid sulfur / R. Ludwig, J. Behler, B. Klink, F. Weinhold // *Angewandte Chemie International Edition.* — 2002. — Т. 41, № 17. — С. 3199—3202.
268. *Rau H., Kutty T., De Carvalho J. G.* High temperature saturated vapour pressure of sulphur and the estimation of its critical quantities // *The Journal of Chemical Thermodynamics.* — 1973. — Т. 5, № 2. — С. 291—302.

269. *Fischer R., Schmutzler R., Hensel F.* Equation of state of liquid sulfur and selenium // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1980. — Т. 35. — С. 1295—1300.
270. A highly accurate potential energy curve for the mercury dimer / E. Pahl, D. Figgen, C. Thierfelder, K. A. Peterson, F. Calvo, P. Schwerdtfeger // *The Journal of chemical physics*. — 2010. — Т. 132, № 11.
271. *Фокин Л. Р., Попов В. Н.* Общая функция единичного фактора сжимаемости для жидкой и газообразной ртути // *Теплофизика высоких температур*. — 2013. — Т. 51, № 4. — С. 520—520.
272. *Vedenov A., Larkin A.* Equation of state of plasmas // *Sov. Phys. JETP*. — 1959. — Т. 9. — С. 806—821.
273. *Норман Г. Э., Старостин А. Н.* Несостоятельность классического описания невырожденной плотной плазмы // *Теплофизика высоких температур*. — 1968. — Т. 6, № 3. — С. 410—415.
274. *Saha M. N.* On a physical theory of stellar spectra // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. — 1921. — Т. 99, № 697. — С. 135—153.
275. *Фортов В. Е., Храпак А. Г., Якубов И. Т.* Физика неидеальной плазмы. — Общество с ограниченной ответственностью Издательская фирма "Физико . . .", 2004.
276. Теплофизические свойства горячей плотной плазмы / В. Эбелинг, А. Ферстер, В. Фортов, В. Грязнов, А. Полищук // Москва–Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, Институт компьютерных исследований. — 2007.
277. Теплофизические свойства рабочих сред газофазного ядерного реактора / В. Грязнов, И. Иосилевский, Ю. Красников, Н. Кузнецова, В. Кучеренко,



- Г. Лаппо, Б. Ломакин, Г. Павлов, Э. Сон, В. Фортов // М.: Атомиздат. — 1980. — С. 19—80.
278. Thermodynamics of hot dense H-plasmas: path integral Monte Carlo simulations and analytical approximations / V. Filinov, M. Bonitz, W. Ebeling, V. Fortov // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. — 2001. — Т. 43, № 6. — С. 743.
279. *Dornheim T., Groth S., Bonitz M.* The uniform electron gas at warm dense matter conditions // *Physics Reports*. — 2018. — Т. 744. — С. 1—86.
280. A database for equations of state and resistivities measurements in the warm dense matter regime / J. Clérouin, P. Noiret, P. Blottiau, V. Recoules, B. Siberchicot, P. Renaudin, C. Blancard, G. Faussurier, B. Holst, C. Starrett // *Physics of Plasmas*. — 2012. — Т. 19, № 8.
281. Review of the first charged-particle transport coefficient comparison workshop / P. Grabowski, S. Hansen, M. Murillo, L. Stanton, F. Graziani, A. Zylstra, S. Baalrud, P. Arnault, A. Baczewski, L. Benedict [и др.] // *High Energy Density Physics*. — 2020. — Т. 37. — С. 100905.
282. First-principles equation of state database for warm dense matter computation / B. Militzer, F. González-Cataldo, S. Zhang, K. P. Driver, F. Soubiran // *Physical Review E*. — 2021. — Т. 103, № 1. — С. 013203.
283. *Никифоров А., Новиков В., Уваров В.* Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы и методы расчета росселандовых пробегов и уравнений состояния. — Физматлит, 2000.
284. *Lieberman D. A.* Self-consistent field model for condensed matter // *Physical Review B*. — 1979. — Т. 20, № 12. — С. 4981.
285. *Perrot F., Dharma-Wardana M.* Equation of state and transport properties of an interacting multispecies plasma: Application to a multiply ionized Al plasma // *Physical Review E*. — 1995. — Т. 52, № 5. — С. 5352.

286. *Feynman R. P., Metropolis N., Teller E.* Equations of state of elements based on the generalized Fermi-Thomas theory // *Physical Review*. — 1949. — Т. 75, № 10. — С. 1561.
287. *Шпатаковская Г. В.* Квазиклассическая модель строения вещества // *Успехи физических наук*. — 2012. — Т. 182, № 5. — С. 457—494.
288. *Wetta N., Pain J.-C.* Consistent approach for electrical resistivity within Ziman's theory from solid state to hot dense plasma: Application to aluminum // *Physical Review E*. — 2020. — Т. 102, № 5. — С. 053209.
289. *Норман Г. Э., Саитов И. М.* Плазменный фазовый переход // *Успехи физических наук*. — 2021. — Т. 191, № 11. — С. 1153—1186.
290. Ударно-волновое сжатие сильнонеидеальной плазмы металлов и ее термодинамика / В. Грязнов, М. Жерноклетов, И. Иосилевский, Г. Симаков, Р. Трунин, Л. Трусов, В. Фортов // *ЖЭТФ*. — 1998. — Т. 114, 4 (10). — С. 1242.
291. *Kuhlbrodt S., Redmer R.* Transport coefficients for dense metal plasmas // *Physical Review E*. — 2000. — Т. 62, № 5. — С. 7191.
292. *Kuhlbrodt S., Holst B., Redmer R.* Compra04—a program package to calculate composition and transport coefficients in dense plasmas // *Contributions to Plasma Physics*. — 2005. — Т. 45, № 2. — С. 73—88.
293. *Kim D.-K., Kim I.* Calculation of ionization balance and electrical conductivity in nonideal aluminum plasma // *Physical Review E*. — 2003. — Т. 68, № 5. — С. 056410.
294. *Калиткин Н. Н., Павлов А. С.* Метод расчета состава неидеальной плазмы // *Математическое моделирование*. — 2004. — Т. 16, № 12. — С. 61—68.
295. Electrical conductivity of warm dense tungsten / Z. Fu, L. Jia, X. Sun, Q. Chen // *High Energy Density Physics*. — 2013. — Т. 9, № 4. — С. 781—786.

296. Хомкин А. Л., Муленко И. А., Шумихин А. С. Базовые химические модели неидеальной атомарной плазмы // Теплофизика высоких температур. — 2004. — Т. 42, № 6. — С. 835—842.
297. Хомкин А., Шумихин А. Особенности поведения химических моделей неидеальной атомарной плазмы при высоких температурах // Физика плазмы. — 2008. — Т. 34, № 3. — С. 281—286.
298. Хомкин А. Л., Шумихин А. С. Трехкомпонентная химическая модель неидеальной плазмы «для пользователей» // Теплофизика высоких температур. — 2021. — Т. 59, № 1. — С. 3—11.
299. Хомкин А. Л., Шумихин А. С. Термодинамические и переносные свойства паров цезия на бинодали и в ее окрестности // Теплофизика высоких температур. — 2013. — Т. 51, № 5. — С. 663—669.
300. Lombardi J. R., Davis B. Periodic properties of force constants of small transition-metal and lanthanide clusters // Chemical reviews. — 2002. — Т. 102, № 6. — С. 2431—2460.
301. Kozharin A. S., Levashov P. R. Thermodynamic coefficients of ideal Fermi gas // Contributions to Plasma Physics. — 2021. — Т. 61, № 10. — e202100139.
302. Likal'Ter A. Interaction of Atoms with Electrons and Ions in a Plasma // SOVIET PHYSICS JETP. — 1969. — Т. 29, № 1.
303. Ichimaru S., Iyetomi H., Tanaka S. Statistical physics of dense plasmas: Thermodynamics, transport coefficients and dynamic correlations // Physics Reports. — 1987. — Т. 149, № 2/3. — С. 91—205.
304. Chabrier G., Potekhin A. Y. Equation of state of fully ionized electron-ion plasmas // Physical Review E. — 1998. — Т. 58, № 4. — С. 4941.
305. Potekhin A. Y., Chabrier G. Equation of state of fully ionized electron-ion plasmas. II. Extension to relativistic densities and to the solid phase // Physical Review E. — 2000. — Т. 62, № 6. — С. 8554.

306. *Potekhin A. Y., Chabrier G., Rogers F. J.* Equation of state of classical Coulomb plasma mixtures // *Physical Review E*. — 2009. — T. 79, № 1. — C. 016411.
307. Addendum to “Equation of state of classical Coulomb plasma mixtures” / A. Y. Potekhin, G. Chabrier, A. Chugunov, H. DeWitt, F. Rogers // *Physical Review E*. — 2009. — T. 80, № 4. — C. 047401.
308. *Schwerdtfeger P., Nagle K.* Table of static dipole polarizabilities of the neutral elements in the periodic table (vol 117, pg 1200, 2018) // *Mol. Phys.* — 2019. — T. 117. — C. 1585.
309. *Mittleman M. H., Watson K. M.* Scattering of charged particles by neutral atoms // *Physical Review*. — 1959. — T. 113, № 1. — C. 198.
310. *Morse P. M.* Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels // *Physical review*. — 1929. — T. 34, № 1. — C. 57.
311. *Smirnov B. M.* Cluster ions and van der Waals molecules. — CRC Press, 1992.
312. *Kerr J.* KP Huber and G. Herzberg, molecular spectra and molecular structure: IV constants of diatomic molecules: Von Nostrand—Reinhold, New York, 1979, pp. 716, price£ 20.65. — 1982.
313. Size dependence of the structures and energetic and electronic properties of gold clusters / X.-B. Li, H.-Y. Wang, X.-D. Yang, Z.-H. Zhu, Y.-J. Tang // *The Journal of chemical physics*. — 2007. — T. 126, № 8.
314. *Varshni Y.* Determination of  $\alpha_e$  and  $\omega_{eye}$  from potential energy functions for diatomic molecules // *Chemical Physics*. — 2008. — T. 353, № 1—3. — C. 32—36.
315. *Balducci G., Gigli G., Meloni G.* Dissociation energies of the Ga<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>, and GaIn molecules // *The Journal of chemical physics*. — 1998. — T. 109, № 11. — C. 4384—4388.
316. *Luo Y.-R.* Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. — CRC press, 2002.

317. *Hill T.* statistical Mechanics. McGraw-Hill // New York, NY. — 1956.
318. *Khomkin A. L., Shumikhin A. S.* An ion-molecular chemical model of dense aluminum vapor plasma // High Temperature. — 2012. — Т. 50, № 3. — С. 307—314.
319. *Kramida A., Ralchenko Y., Reader J.* NIST Atomic Spectra Database, version 5.2 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2014) // URL <http://physics.nist.gov/asd>. — 2016.
320. *Ларкин А.* Термодинамические функции низкотемпературной плазмы // Собрание трудов. Том 1. — 2022. — Т. 1, № 6. — С. 33.
321. *Hummer D., Mihalas D.* The equation of state for stellar envelopes. I-an occupation probability formalism for the truncation of internal partition functions // Astrophysical Journal, Part 1 (ISSN 0004-637X), vol. 331, Aug. 15, 1988, p. 794-814. Research supported by the Alexander von Humboldt Stiftung. — 1988. — Т. 331. — С. 794—814.
322. *Kubo R.* The fluctuation-dissipation theorem // Reports on progress in physics. — 1966. — Т. 29, № 1. — С. 255.
323. *Lee Y. T., More R.* An electron conductivity model for dense plasmas // The Physics of fluids. — 1984. — Т. 27, № 5. — С. 1273—1286.
324. *Ландау Л., Lifшиц Е., Питаевский Л.* Теоретическая физика. Том X. Физическая кинетика. — 2002.
325. *Ziman J. M.* Principles of the Theory of Solids. — Cambridge university press, 1972.
326. *Moseley L., Lukes T.* A simplified derivation of the Kubo-Greenwood formula // American Journal of Physics. — 1978. — Т. 46, № 6. — С. 676—677.
327. *Dharma-Wardana M.* Static and dynamic conductivity of warm dense matter within a density-functional approach: Application to aluminum and gold // Physical Review E. — 2006. — Т. 73, № 3. — С. 036401.

328. Coulomb contribution to the direct current electrical conductivity of dense partially ionized plasmas / J. Adams, N. Shilkin, V. Fortov, V. Gryaznov, V. Mintsev, R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke // *Physics of plasmas*. — 2007. — T. 14, № 6.
329. *Spitzer Jr L., Härm R.* Transport phenomena in a completely ionized gas // *Physical Review*. — 1953. — T. 89, № 5. — С. 977.
330. Conductivity of warm dense matter including electron-electron collisions / H. Reinholz, G. Röpke, S. Rosmej, R. Redmer // *Physical Review E*. — 2015. — T. 91, № 4. — С. 043105.
331. *Starrett C. E.* Coulomb log for conductivity of dense plasmas // *Physics of Plasmas*. — 2018. — T. 25, № 9.
332. *Khrapak S. A.* Effective Coulomb logarithm for one component plasma // *Physics of Plasmas*. — 2013. — T. 20, № 5.
333. *Hagelaar G., Donko Z., Dyatko N.* Modification of the Coulomb logarithm due to electron-neutral collisions // *Physical Review Letters*. — 2019. — T. 123, № 2. — С. 025004.
334. *Jablonski A., Salvat F., Powell C. J.* Comparison of electron elastic-scattering cross sections calculated from two commonly used atomic potentials // *Journal of physical and chemical reference data*. — 2004. — T. 33, № 2. — С. 409—451.
335. *Rouabah Z., Bouarissa N., Champion C.* Improved expression for calculating electron transport cross sections // *Physics Letters A*. — 2009. — T. 373, № 2. — С. 282—284.
336. *Бабиков В. В.* Метод фазовых функций в квантовой механике. — Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1976.
337. *Bartschat K., Zatsarinny O.* Benchmark calculations of atomic data for plasma and lighting applications // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2011. — T. 20, № 2. — С. 024012.

338. *Bartschat K.* Computational methods for electron–atom collisions in plasma applications // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2013. — T. 46, № 33. — C. 334004.
339. Joint theoretical and experimental study on elastic electron scattering from bismuth / B. Predojević, D. Šević, B. Marinković, R. McEachran, F. Blanco, G. García, M. J. Brunger // *Physical Review A*. — 2020. — T. 101, № 3. — C. 032704.
340. Elastic electron scattering by silver atom / S. Tošić, V. Kelemen, D. Šević, V. Pejčev, D. Filipović, E. Y. Remeta, B. Marinković // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2009. — T. 267, № 2. — C. 283—287.
341. *Potekhin A. Y., Massacrier G., Chabrier G.* Equation of state for partially ionized carbon at high temperatures // *Physical Review E*. — 2005. — T. 72, № 4. — C. 046402.
342. *DeSilva A. W., Kunze H.-J.* Experimental study of the electrical conductivity of strongly coupled copper plasmas // *Physical Review E*. — 1994. — T. 49, № 5. — C. 4448.
343. *DeSilva A., Katsouros J.* Electrical conductivity of dense copper and aluminum plasmas // *Physical Review E*. — 1998. — T. 57, № 5. — C. 5945.
344. *DeSilva A., Katsouros J.* Measurement of the electrical conductivity of metals in the vicinity of the critical point // *International journal of thermophysics*. — 1999. — T. 20. — C. 1267—1277.
345. *DeSilva A., Katsouros J.* Electrical conductivity measurement in dense metal plasmas: Comparisons of several metals // *Le Journal de Physique IV*. — 2000. — T. 10, PR5. — Pr5—209.

346. *DeSilva A., Rakhel A.* Electrical resistivity and thermodynamic properties of dense tungsten plasma // International journal of thermophysics. — 2005. — T. 26. — C. 1137—1149.
347. *DeSilva A. W., Rakhel A.* Progress in measurements of the electrical conductivity of metal plasmas // Contributions to Plasma Physics. — 2005. — T. 45, № 3/4. — C. 236—242.
348. *DeSilva A. W., Vunni G.* Electrical conductivity of carbon plasma // Physical Review E. — 2009. — T. 79, № 3. — C. 036403.
349. *DeSilva A. W., Vunni G. B.* Electrical conductivity of dense Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Mo, Ta, and W plasmas // Physical Review E. — 2011. — T. 83, № 3. — C. 037402.
350. Electrical conductivity of nonideal carbon and zinc plasmas: Experimental and theoretical results / J. Haun, H.-J. Kunze, S. Kosse, M. Schlanges, R. Redmer // Physical Review E. — 2002. — T. 65, № 4. — C. 046407.
351. Electron scattering from silicon / V. Gedeon, S. Gedeon, V. Lazur, E. Nagy, O. Zatsarinny, K. Bartschat // Physical Review A. — 2012. — T. 85, № 2. — C. 022711.
352. Molecular dynamics simulation of critical point parameters for silicon / V. Mazhukin, A. Shapranov, O. Koroleva, A. Rudenko // Mathematica Montisnigri. — 2014. — T. 31. — C. 64—77.
353. *Clerouin J., Renaudin P., Noiret P.* Experiments and simulations on hot expanded boron // Physical Review E. — 2008. — T. 77, № 2. — C. 026409.
354. Equation of state, occupation probabilities and conductivities in the average atom Purgatorio code, High Energy Density Phys / P. Sterne, S. Hansen, B. Wilson, W. Isaacs. — 2007.
355. Equation of state, transport coefficients, and stopping power of dense plasmas from the average-atom model self-consistent approach for astrophysical and



- laboratory plasmas / G. Faussurier, C. Blancard, P. Cossé, P. Renaudin // *Physics of Plasmas*. — 2010. — Т. 17, № 5.
356. *Хомкин А. Л., Шумихин А. С.* Уравнение состояния, состав и проводимость плотной плазмы паров металлов // *Теплофизика высоких температур*. — 2014. — Т. 52, № 3. — С. 335—344.
357. *Lyon S. P.* Sesame: the Los Alamos National Laboratory equation of state database // LANL report. — 1978.
358. *Коробенко В., Рахель А.* Переход расширенного жидкого железа в немагнетическое состояние при сверхкритическом давлении // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2011. — Т. 139, № 4. — С. 746—754.
359. *Korobenko V., Rakhel A.* Observation of a first-order metal-to-nonmetal phase transition in fluid iron // *Physical Review B*. — 2012. — Т. 85, № 1. — С. 014208.
360. Electrical conductivity and nonmetal–metal transition of dense iron and nickel plasmas / Z. Fu, Q. Chen, X. Chen, X. Sun, W. Quan // *Physica Scripta*. — 2012. — Т. 85, № 4. — С. 045502.
361. *Stygar W., Gerdin G., Fehl D.* Analytic electrical-conductivity tensor of a nondegenerate Lorentz plasma // *Physical Review E*. — 2002. — Т. 66, № 4. — С. 046417.
362. *French M., Mattsson T. R.* Thermoelectric transport properties of molybdenum from ab initio simulations // *Physical Review B*. — 2014. — Т. 90, № 16. — С. 165113.
363. *Dyachkov S., Levashov P.* Region of validity of the finite–temperature Thomas–Fermi model with respect to quantum and exchange corrections // *Physics of Plasmas*. — 2014. — Т. 21, № 5.
364. *Reinholz H.* Dielectric and optical properties of dense plasmas // *Annales de Physique*. Т. 30. — Paris, Masson. 2005. — С. 1.

365. *Savvatimskii A. I.* Melting point of graphite and liquid carbon (Concerning the paper 'Experimental investigation of the thermal properties of carbon at high temperatures and moderate pressures' by EI Asinovskii, AV Kirillin, and AV Kostanovskii) // *Physics-Uspekhi*. — 2003. — Т. 46, № 12. — С. 1295.
366. *Leider H., Krikorian O., Young D.* Thermodynamic properties of carbon up to the critical point // *Carbon*. — 1973. — Т. 11, № 5. — С. 555—563.
367. X-ray scattering measurements of radiative heating and cooling dynamics / G. Gregori, S. Glenzer, K. Fournier, K. Campbell, E. Dewald, O. Jones, J. Hammer, S. Hansen, R. Wallace, O. Landen // *Physical review letters*. — 2008. — Т. 101, № 4. — С. 045003.
368. *Wang Y., Zatsarinny O., Bartschat K.* B-spline R-matrix-with-pseudostates calculations for electron-impact excitation and ionization of carbon // *Physical Review A*. — 2013. — Т. 87, № 1. — С. 012704.
369. *Кондратьев А., Коробенко В., Рахель А.* ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ФЛЮИДА СВИНЦА В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ-НЕМЕТАЛЛ // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2018. — Т. 154, № 6. — С. 1168—1182.
370. Cross sections for electron scattering from atomic lead / M. P. Van Eck, D. V. Fursa, I. Bray, O. Zatsarinny, K. Bartschat // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. — 2019. — Т. 53, № 1. — С. 015204.
371. *Pottlacher G., Kaschnitz E., Jäger H.* Investigations of thermophysical properties of liquid metals with a rapid resistive heating technique // *Journal of non-crystalline solids*. — 1993. — Т. 156. — С. 374—378.
372. *Khishchenko K.* Equation of state for indium in shock waves // *Journal of Physics: Conference Series*. Т. 1385. — IOP Publishing. 2019. — С. 012002.

## Приложение А

### Параметры критической точки, Бойлевские параметры, параметры $H$ линии и соотношения между ними для газов и жидкостей.

Здесь приведена таблица с различными характеристическими параметрами для различных веществ на основе данных [63]. В конце таблицы дополнительные приведены данные для веществ, которые отсутствовали в [63], но появились в [64] и использовались в наших публикациях и в этой диссертации (MDM, Ацетон).

$Z_c = Pm/(\rho k_B T)$  - Фактор сжимаемости.

$Q$  - Теплота парообразования при 1 атм.

$m_a$  - масса атома или молекулы.

Соотношение Тиммерманса:  $Z_c = \rho_c/\rho_B$ .

Наши соотношения:

$$T_c/T_B + \rho_c/\rho_B = S_1, \quad S_1 \approx 0.67$$

$$T_c/Q + T_c/T_B = 0.575, \quad S_q \approx 0.575$$

\*\* означает вещества с непрямыми  $Z$  и  $H$  линиями.

\* вещества у которых давление в тройной точке больше 1 атм и  $Q$  бралось в тройной точке.

$H$  линии для некоторых веществ -  $F_2$ ,  $C_4F_8$ ,  $NF_3$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_7H_{16}$ ,  $R11$ ,  $R12$ ,  $R13$ ,  $R14$ ,  $R21$ ,  $R22$ ,  $R113$ ,  $R114$ ,  $R123$ ,  $R124$ ,  $R141a$ ,  $R141b$ ,  $R143a$ ,  $R152a$  - находятся почти полностью вне областей, описываемых данными [63], и их параметры  $H$  линии не представлены в таблице.

Таблица А.1. Характеристические параметры ряда газов и жидкостей.

| Вещество           | $T_c, K$ | $\rho_c, г/см^3$ | $P_c, МПа$ | $m_a, г/моль$ | $Z_c$ | $Q_c, кДж/моль$ | $T_B, K$ | $\rho_B, г/см^3$ | $T_c/T_B$ | $\rho_c/\rho_B$ | $S_1$ | $S_Q$   | $T_H, K$ | $\rho_H, г/см^3$ |
|--------------------|----------|------------------|------------|---------------|-------|-----------------|----------|------------------|-----------|-----------------|-------|---------|----------|------------------|
| $H_2^{**}$         | 33.145   | 0.0313           | 1.2964     | 2.01588       | 0.303 | 0.905           | 108.38   | 0.104            | 0.306     | 0.3             | 0.606 | 0.61035 | 205.74   | 0.115            |
| $D_2^{**}$         | 38.34    | 0.0698           | 1.6653     | 4.0271        | 0.301 | 1.3             | 114.05   | 0.227            | 0.336     | 0.308           | 0.644 | 0.58108 | 214.12   | 0.261            |
| $H_2^{**} - para$  | 32.938   | 0.0314           | 1.2838     | 2.01588       | 0.301 | 0.897           | 109.2    | 0.103            | 0.302     | 0.305           | 0.607 | 0.60715 | 202.99   | 0.116            |
| $He^{**}$          | 5.1953   | 0.0696           | 0.2275     | 4.0026        | 0.302 | 0.083           | 21.07    | 0.212            | 0.247     | 0.328           | 0.575 | 0.52016 | 45       | 0.294            |
| $Ne^{**}$          | 44.4918  | 0.482            | 2.6786     | 20.1798       | 0.303 | 1.731           | 120.04   | 1.674            | 0.37      | 0.288           | 0.658 | 0.58359 | 223.99   | 1.784            |
| $H_2O^{**}$        | 647.096  | 0.322            | 22.064     | 18.0153       | 0.23  | 40.65           | 1575.5   | 1.473            | 0.411     | 0.219           | 0.63  | 0.54329 | 2629.694 | 1.849            |
| $D_2O^{**}$        | 643.809  | 0.358            | 21.66      | 20.04         | 0.227 | 41.47           | 1677.7   | 1.525            | 0.384     | 0.235           | 0.619 | 0.51301 | 2848.27  | 1.79             |
| $N_2$              | 126.192  | 0.3133           | 3.3958     | 28.0134       | 0.289 | 4.968           | 327.63   | 1.111            | 0.385     | 0.282           | 0.667 | 0.59608 | 610.6    | 1.175            |
| $O_2$              | 154.581  | 0.436            | 5.043      | 31.998        | 0.288 | 6.816           | 406.39   | 1.537            | 0.38      | 0.283           | 0.663 | 0.56846 | 768.76   | 1.622            |
| $F_2$              | 144.414  | 0.5926           | 5.1724     | 37.9968       | 0.276 | 6.625           | 366.98   | 2.025            | 0.394     | 0.293           | 0.687 | 0.57514 |          |                  |
| $Ar$               | 150.687  | 0.5366           | 4.863      | 39.948        | 0.289 | 6.437           | 407.17   | 1.867            | 0.37      | 0.287           | 0.657 | 0.56453 | 764.87   | 1.975            |
| $Kr$               | 209.48   | 0.9092           | 5.525      | 83.798        | 0.292 | 8.971           | 569.17   | 3.207            | 0.368     | 0.283           | 0.651 | 0.56205 | 1073.1   | 3.356            |
| $Xe$               | 289.733  | 1.1              | 5.842      | 131.293       | 0.289 | 12.55           | 791.5    | 3.892            | 0.366     | 0.283           | 0.649 | 0.55785 | 1456.7   | 4.114            |
| $NH_3$             | 405.4    | 0.225            | 11.333     | 17.031        | 0.254 | 23.32           | 1035.5   | 0.933            | 0.391     | 0.241           | 0.632 | 0.53546 | 1790.6   | 1.053            |
| $C_6H_6$           | 562.05   | 0.309            | 4.894      | 78.11         | 0.264 | 30.83           | 1320.9   | 1.157            | 0.425     | 0.267           | 0.692 | 0.5765  | 2334     | 1.203            |
| $C_4F_8$           | 388.38   | 0.611            | 2.7775     | 200.03        | 0.281 | 23.36           | 826.38   | 2.514            | 0.470     | 0.243           | 0.713 | 0.60816 |          |                  |
| $C_4F_{10}$        | 386.326  | 0.6              | 2.3234     | 238.028       | 0.287 | 23.08           | 919.11   | 2.359            | 0.420     | 0.254           | 0.674 | 0.5591  | 1304.7   | 2.613            |
| $C_5F_{12}$        | 420.555  | 0.6095           | 2.045      | 288.036       | 0.276 | 26.47           | 913.15   | 2.505            | 0.461     | 0.243           | 0.704 | 0.59303 | 1479.9   | 2.581            |
| $CO$               | 132.86   | 0.3039           | 3.4935     | 28.01         | 0.291 | 6.013           | 340.87   | 1.098            | 0.390     | 0.277           | 0.667 | 0.57361 | 648.39   | 1.124            |
| $CO_2^*$           | 304.128  | 0.4676           | 7.3773     | 44.01         | 0.274 | 15.42           | 717.45   | 1.808            | 0.424     | 0.259           | 0.683 | 0.5879  | 1343.4   | 1.853            |
| $H_2S$             | 373.1    | 0.3473           | 9          | 34.082        | 0.285 | 18.62           | 940.05   | 1.292            | 0.397     | 0.269           | 0.666 | 0.56351 | 1761.3   | 1.349            |
| $N_2O$             | 309.52   | 0.452            | 7.245      | 44.0128       | 0.274 | 16.47           | 749.47   | 1.701            | 0.413     | 0.266           | 0.679 | 0.56917 | 1383.6   | 1.776            |
| $NF_3$             | 234.9    | 0.562            | 4.4607     | 71.0019       | 0.289 | 11.56           | 568.47   | 2.161            | 0.413     | 0.260           | 0.673 | 0.58186 | 1363.9   | 2.803            |
| $SF_6^*$           | 318.733  | 0.7438           | 3.7546     | 146.06        | 0.278 | 15.94           | 726.22   | 2.844            | 0.439     | 0.261           | 0.700 | 0.60517 | 1606     | 2.299            |
| $SO_2$             | 430.64   | 0.525            | 7.8753     | 64.066        | 0.268 | 64.07           | 1053.4   | 2.036            | 0.409     | 0.259           | 0.668 | 0.46485 | 1606     | 2.299            |
| $C_7H_8$           | 591.75   | 0.292            | 4.1263     | 92.14         | 0.265 | 92.14           | 1401.5   | 1.119            | 0.422     | 0.261           | 0.683 | 0.47537 | 2428.3   | 1.163            |
| $CH_4$             | 190.564  | 0.1627           | 4.5992     | 16.04         | 0.286 | 8.195           | 509.96   | 0.570            | 0.374     | 0.285           | 0.659 | 0.56724 | 969.95   | 0.598            |
| $C_2H_4$           | 282.3    | 0.2142           | 5.0418     | 28.05         | 0.281 | 28.05           | 723.15   | 0.775            | 0.390     | 0.276           | 0.666 | 0.47363 | 1258.3   | 0.833            |
| $C_2H_6$           | 305.33   | 0.207            | 4.8718     | 30.07         | 0.279 | 30.07           | 704.48   | 0.77             | 0.433     | 0.269           | 0.702 | 0.51738 | 1417.2   | 0.783            |
| $C_3H_4^*$         | 402.38   | 0.2449           | 5.626      | 40.0639       | 0.275 | 19.84           | 922.67   | 0.982            | 0.436     | 0.249           | 0.685 | 0.60454 | 1654.1   | 0.973            |
| $C_3H_6$           | 365.57   | 0.2234           | 4.6646     | 42.0797       | 0.289 | 18.48           | 884.73   | 0.855            | 0.413     | 0.261           | 0.674 | 0.57739 |          |                  |
| $C_3H_8$           | 369.82   | 0.2205           | 4.2477     | 44.0956       | 0.276 | 18.78           | 913.65   | 0.811            | 0.405     | 0.272           | 0.677 | 0.56864 | 1577.6   | 0.861            |
| $C_3H_6^* - cyclo$ | 398.3    | 0.2585           | 5.5797     | 42.0797       | 0.274 | 18.62           | 962.15   | 0.977            | 0.414     | 0.265           | 0.679 | 0.59176 | 1462.8   | 1.118            |
| $C_4H_{10} - iso$  | 407.81   | 0.2255           | 3.629      | 58.1222       | 0.276 | 21.22           | 1100.4   | 0.879            | 0.371     | 0.257           | 0.628 | 0.5307  | 1665.5   | 0.89             |
| $C_4H_{10}$        | 425.12   | 0.228            | 3.796      | 58.1222       | 0.273 | 22.42           | 1025.4   | 0.854            | 0.415     | 0.267           | 0.682 | 0.57257 | 1759.1   | 0.901            |
| $C_5H_{12} - neo$  | 433.74   | 0.236            | 3.196      | 72.1488       | 0.27  | 22.78           | 1030     | 0.867            | 0.421     | 0.272           | 0.693 | 0.57923 | 1866.3   | 0.882            |
| $C_5H_{12} - iso$  | 460.35   | 0.236            | 3.3857     | 72.1488       | 0.271 | 24.78           | 1100.4   | 0.879            | 0.418     | 0.268           | 0.686 | 0.57238 | 1776.2   | 0.932            |
| $C_5H_{12}$        | 469.7    | 0.232            | 3.37       | 72.15         | 0.268 | 25.8            | 1112.7   | 0.88             | 0.422     | 0.264           | 0.686 | 0.57329 | 1845.2   | 0.935            |

| Вещество             | $T_c, K$ | $\rho_c, г/см^3$ | $P_c, MPa$ | $m_a, г/моль$ | $Z_c$ | $Q_c, кДж/моль$ | $T_B, K$ | $\rho_B, г/см^3$ | $T_c/T_B$ | $\rho_c/\rho_B$ | $S_1$ | $S_Q$   | $T_H, K$ | $\rho_H, г/см^3$ |
|----------------------|----------|------------------|------------|---------------|-------|-----------------|----------|------------------|-----------|-----------------|-------|---------|----------|------------------|
| $C_6H_{12}$          | 553.64   | 0.273            | 4.075      | 84.16         | 0.273 | 29.96           | 1313.9   | 1.025            | 0.421     | 0.266           | 0.687 | 0.57456 | 591.97   | 2.35             |
| $C_6H_{14} - i_{80}$ | 497.7    | 0.234            | 3.04       | 84.18         | 0.264 | 27.84           | 1170     | 0.898            | 0.425     | 0.261           | 0.686 | 0.57356 | 1972.8   | 0.936            |
| $C_6H_{14}$          | 507.82   | 0.2332           | 3.034      | 84.16         | 0.259 | 28.86           | 1183.7   | 0.902            | 0.429     | 0.259           | 0.688 | 0.57522 | 1948.2   | 0.951            |
| $C_7H_{16}$          | 540.13   | 0.232            | 2.736      | 100.21        | 0.263 | 31.75           | 1250.9   | 0.913            | 0.432     | 0.254           | 0.686 | 0.57337 |          |                  |
| $C_8H_{18}$          | 569.32   | 0.2349           | 2.497      | 114.23        | 0.257 | 34.52           | 1310.4   | 0.922            | 0.434     | 0.255           | 0.689 | 0.57105 | 2140.8   | 0.971            |
| $C_9H_{20}$          | 594.55   | 0.232            | 2.281      | 128.2         | 0.255 | 37.01           | 1338     | 0.934            | 0.444     | 0.248           | 0.692 | 0.5775  | 2148.8   | 0.983            |
| $C_{10}H_{22}$       | 617.7    | 0.233            | 2.103      | 142.282       | 0.25  | 39.33           | 1368     | 0.942            | 0.451     | 0.247           | 0.698 | 0.58151 | 2299     | 1.038            |
| $C_{12}H_{26}$       | 658.1    | 0.227            | 1.817      | 170.335       | 0.249 | 43.65           | 1402.4   | 0.959            | 0.469     | 0.237           | 0.706 | 0.59429 | 2437.5   | 0.981            |
| $R11$                | 471.11   | 0.554            | 4.4076     | 137.36        | 0.279 | 24.91           | 1150.2   | 2.075            | 0.41      | 0.267           | 0.677 | 0.56716 |          |                  |
| $R12$                | 385.12   | 0.565            | 4.1361     | 120.91        | 0.276 | 20.09           | 928.37   | 2.101            | 0.415     | 0.269           | 0.684 | 0.5743  |          |                  |
| $R13$                | 302      | 0.583            | 3.879      | 104.459       | 0.277 | 15.6            | 732.7    | 2.15             | 0.412     | 0.271           | 0.683 | 0.57287 |          |                  |
| $R14$                | 227.51   | 0.6257           | 3.75       | 88.043        | 0.279 | 11.83           | 522.95   | 2.346            | 0.435     | 0.267           | 0.702 | 0.59481 |          |                  |
| $R21$                | 451.48   | 0.526            | 5.1812     | 102.92        | 0.27  | 24.64           | 1083.8   | 1.982            | 0.417     | 0.265           | 0.682 | 0.56926 |          |                  |
| $R22$                | 369.295  | 0.5238           | 4.99       | 86.468        | 0.268 | 20.21           | 887.42   | 1.994            | 0.416     | 0.263           | 0.679 | 0.56785 |          |                  |
| $R23$                | 299.293  | 0.527            | 4.832      | 70.0138       | 0.258 | 16.76           | 717.06   | 2.068            | 0.417     | 0.255           | 0.672 | 0.5654  | 1269.2   | 2.196            |
| $R32$                | 351.255  | 0.424            | 5.782      | 52.02         | 0.243 | 19.87           | 865.79   | 1.717            | 0.406     | 0.247           | 0.653 | 0.5529  | 1540.2   | 1.839            |
| $R41$                | 317.28   | 0.317            | 5.897      | 34.0329       | 0.24  | 16.64           | 837.23   | 1.205            | 0.379     | 0.263           | 0.642 | 0.53745 | 1506.9   | 1.297            |
| $R113$               | 487.21   | 0.56             | 3.3922     | 199.382       | 0.298 | 27.04           | 1121.9   | 2.196            | 0.434     | 0.255           | 0.689 | 0.58373 |          |                  |
| $R114$               | 418.83   | 0.571            | 3.257      | 170.92        | 0.28  | 23.24           | 1068.4   | 2.174            | 0.392     | 0.263           | 0.655 | 0.54176 |          |                  |
| $R115$               | 353.1    | 0.6131           | 3.12       | 154.466       | 0.268 | 19.37           | 790.39   | 2.32             | 0.446     | 0.264           | 0.71  | 0.59748 | 1465.1   | 2.287            |
| $R116$               | 293.03   | 0.6133           | 3.048      | 138.01        | 0.281 | 16.14           | 666.93   | 2.392            | 0.439     | 0.256           | 0.695 | 0.58987 | 1208.2   | 2.448            |
| $R123$               | 456.831  | 0.55             | 3.6618     | 152.93        | 0.268 | 152.9           | 1057.4   | 2.122            | 0.432     | 0.259           | 0.691 | 0.45683 |          |                  |
| $R124$               | 395.425  | 0.56             | 3.6243     | 136.476       | 0.269 | 136.5           | 925.37   | 2.14             | 0.427     | 0.262           | 0.689 | 0.45107 |          |                  |
| $R125$               | 339.173  | 0.5736           | 3.6177     | 120.02        | 0.268 | 120             | 772.25   | 2.233            | 0.439     | 0.257           | 0.696 | 0.46249 | 1375.6   | 2.321            |
| $R134a$              | 374.21   | 0.5119           | 4.0593     | 102.03        | 0.26  | 102             | 875.12   | 2.007            | 0.427     | 0.255           | 0.682 | 0.45749 |          |                  |
| $R141b$              | 477.5    | 0.4586           | 4.212      | 116.95        | 0.271 | 26.05           | 1139.7   | 1.737            | 0.419     | 0.264           | 0.683 | 0.57132 | 1964.9   | 1.817            |
| $R142b$              | 410.26   | 0.446            | 4.055      | 100.5         | 0.268 | 22.44           | 980.95   | 1.705            | 0.418     | 0.262           | 0.68  | 0.56993 | 1637.3   | 1.798            |
| $R143a$              | 345.857  | 0.431            | 3.761      | 84.04         | 0.255 | 84.04           | 828.26   | 1.689            | 0.418     | 0.255           | 0.673 | 0.4522  |          |                  |
| $R152a$              | 386.411  | 0.368            | 4.5168     | 66.05         | 0.252 | 66.05           | 937.99   | 1.447            | 0.412     | 0.254           | 0.666 | 0.46062 |          |                  |
| $R218$               | 345.02   | 0.628            | 2.64       | 188.02        | 0.276 | 19.77           | 789.01   | 2.398            | 0.437     | 0.262           | 0.699 | 0.58202 | 1377.2   | 2.44             |
| $R227ea$             | 375.95   | 0.58             | 2.999      | 170.03        | 0.281 | 22.36           | 850.59   | 2.304            | 0.442     | 0.252           | 0.694 | 0.58172 | 1473.6   | 2.354            |
| $R236ea$             | 412.44   | 0.563            | 3.502      | 152.04        | 0.275 | 152             | 921.09   | 2.233            | 0.448     | 0.252           | 0.7   | 0.47055 | 1672     | 2.251            |
| $R236fa$             | 398.07   | 0.5513           | 3.2        | 152.04        | 0.267 | 24.42           | 897.33   | 2.171            | 0.444     | 0.254           | 0.698 | 0.57946 | 1456.3   | 2.305            |
| $R245ca$             | 447.57   | 0.5236           | 3.925      | 134.05        | 0.27  | 26.94           | 1034.3   | 2.03             | 0.433     | 0.258           | 0.691 | 0.57106 | 1796.3   | 2.102            |
| $R245fa$             | 427.2    | 0.517            | 3.64       | 134.05        | 0.266 | 26.37           | 952.05   | 2.032            | 0.449     | 0.254           | 0.703 | 0.58362 | 1716.4   | 2.082            |
| $MDM$                | 565.36   | 0.268            | 1.44       | 236.53        | 0.279 | 36.09           | 1203     | 1.1              | 0.47      | 0.244           | 0.714 | 0.60018 | 1912.9   | 1.139            |
| $Acetone$            | 508.1    | 0.273            | 4.69       | 58.08         | 0.236 | 29.12           | 1236.4   | 1.075            | 0.41      | 0.254           | 0.664 | 0.55501 | 2051.5   | 1.163            |

## Приложение Б

# Аппроксимационные формулы для практических приложений теплофизических свойств низко температурной плазмы висмута (Bi)

Эти аппроксимационные формулы опубликованы в [37]. Была рассмотрена область температур от 8 кК до 100 кК и плотностей  $10^{-5}\text{г/см}^3 \leq \rho \leq 4\text{г/см}^3$ .

Зависимость температуры от плотности  $T(\rho)$  для границы применимости модели аппроксимирована полиномом 3-й степени в рассматриваемом диапазоне плотностей. Аналогичные полиномы использовались и для зависимостей величин  $P$  и  $U$  ( $[T]=\text{К}$ ,  $[\rho]=\text{г/см}^3$ ,  $[P]=\text{ГПа}$ ,  $[U]=\text{кДж/г}$ ). Они дают отклонение от расчётных данных менее 2 % в рассматриваемой области, и имеют вид:

$$T(\rho) = 4718 - 6728\rho + 3298\rho^2 - 167.5\rho^3;$$

$$P = a(\rho) + b(\rho)T + c(\rho)T^2 + d(\rho)T^3;$$

$$U = a_1(\rho) + b_1(\rho)T + c_1(\rho)T^2 + d_1(\rho)T^3;$$

,

$$a(\rho) = -0.01025 + 0.03954\rho + 0.01811\rho^2 - 0.01664\rho^3;$$

$$b(\rho) = 0.00101 + 0.02121\rho - 0.01165\rho^2 + 0.00207\rho^3;$$

$$c(\rho) = -8.40465 * 10^{-6} + 0.00145\rho - 4.01111 * 10^{-5}\rho^2 + 2.42066 * 10^{-5}\rho^3;$$

$$d(\rho) = 1.74803 * 10^{-7} - 3.60899 * 10^{-6}\rho + 9.85646 * 10^{-6}\rho^2 + 1.77785 * 10^{-7}\rho^3;$$

,

$$a_1(\rho) = -0.22634 - 0.02109\rho - 0.07776\rho^2 + 0.01052\rho^3;$$

$$b_1(\rho) = 0.08966 + 0.0068\rho + 0.00297\rho^2 - 5.62311 * 10^{-4}\rho^3;$$

$$c_1(\rho) = 0.00258 - 0.00191\rho + 6.57918 * 10^{-4}\rho^2 - 8.21099 * 10^{-5}\rho^3;$$

$$d_1(\rho) = -3.2537 * 10^{-6} + 1.18814 * 10^{-6}\rho + 4.12839 * 10^{-6}\rho^2 - 8.76182 * 10^{-6}\rho^3;$$

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

Для электропроводности была использована аналогичная аппроксимация

$$\sigma = a(\rho) + b(\rho)T + c(\rho)T^2 + d(\rho)T^3;$$

Для достижения нужной точности область температур была разбита на две::

$$8 \text{ кК} \leq T \leq 20 \text{ кК} \text{ и } 20 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}.$$

Плотность внутри каждой из этих областей по температуре была тоже разбита на две:

$$10^{-5} \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1 \text{ г/см}^3 \text{ и } 1 \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 4 \text{ г/см}^3.$$

Кроме этого, коэффициенты были аппроксимированы полиномами не от  $\rho$ , а от  $x = \ln(\rho)$  ( $[\rho]=\text{г/см}^3$ ). Вот итоговые формулы для коэффициентов:

$$8 \text{ кК} \leq T \leq 20 \text{ кК} (x = \ln(\rho))$$

Область плотностей  $10^{-5} \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1 \text{ г/см}^3$ :

$$a = 1048.26358 + 920.45992x - 369.64125x^2 - 886.16657x^3 - 570.51321x^4 - 184.88638x^5 - 29.5098x^6 - 1.83307x^7;$$

$$b = 1.12407^{-4} - 3.73974 * 10^{-6}x - 1.97313 * 10^{-5}x^2 - 2.09138 * 10^{-5}x^3 - 1.16454 * 10^{-5}x^4 - 3.62828 * 10^{-6}x^5 - 5.70164 * 10^{-7}x^6 - 3.50426 * 10^{-8}x^7;$$

$$c = -2.3536 * 10^{-9} + 1.12343 * 10^{-10} * x + 5.24917 * 10^{-10} * x^2 + 5.48494 * 10^{-10} * x^3 + 2.98617e * 10^{-10} * x^4 + 9.22151 * 10^{-11} * x^5 + 1.43839 * 10^{-11}x^6 + 8.77346 * 10^{-13} * x^7;$$

$$d = -2.3536 * 10^{-9} + +8.39898 * 10^{-11} * x + 7.37721 * 10^{-11} * x^2 + 1.69023 * 10^{-10} * x^3$$

Область плотностей  $1 \text{ г/см}^3 < \rho \leq 4 \text{ г/см}^3$ :

$$a = 1048.26358 + 823.06618x + 876.15173x^2 - 500.38571x^3$$

$$b = -0.76896 - 0.12989x - 0.12818x^2 + 0.12039x^3$$

$$c = 1.12407 * 10^{-4} - 3.27945 * 10^{-6}x - 6.00024 * 10^{-7}x^2 - 7.52669 * 10^{-6}x^3$$

$$d = -2.3536 * 10^{-9} + +8.39898 * 10^{-11}x + 7.37721 * 10^{-11}x^2 + 1.69023 * 10^{-10} * x^3$$

////////////////////////////////////

Для электропроводности при  $20 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК} (x = \ln(\rho))$

Область плотностей  $10^{-5} \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1 \text{ г/см}^3$ :

$$a = 11517.1631 + 17416.74709x - 19135.49112x^2 - 21026.11897x^3 \\ - 7444.56498x^4 - 1219.32572x^5 - 85.52149x^6 - 1.30476 * x^7$$

$$b = -0.67915 - 1.20075x + 1.46194x^2 + 1.39476x^3 + 0.44193x^4 \\ + 0.06066x^5 + 0.00245x^6 - 1.07679 * 10^{-4}x^7$$

$$c = 4.07564 * 10^{-5} + 1.5859 * 10^{-5}x - 3.51736 * 10^{-5}x^2 - 2.60643 * 10^{-5}x^3 \\ - 6.77676 * 10^{-6}x^4 - 5.71521 * 10^{-7}x^5 + 4.33071 * 10^{-8}x^6 \\ + 7.39535 * 10^{-9}x^7$$

$$d = -2.31073 * 10^{-10} - 2.19291 * 10^{-11}x + 2.21601 * 10^{-10} * x^2 \\ + 1.32917 * 10^{-10}x^3 + 2.60647 * 10^{-11}x^4 - 4.85859 * 10^{-13}x^5 \\ - 7.84082 * 10^{-13}x^6 - 7.29048 * 10^{-14}x^7$$

Область плотностей  $1 \text{ г/см}^3 < T \leq 4 \text{ г/см}^3$ :

$$a = 11517.1631 + 27178.6029x - 44511.19179x^2 + 13325.50183x^3$$

$$b = -0.67915 - 1.85305 * x + 3.19291 * x^2 - 1.00982 * x^3$$

$$c = 4.07564 * 10^{-5} + 2.84653 * 10^{-5}x - 6.97106 * 10^{-5}x^2 + 2.3571 * 10^{-5}x^3$$

$$d = -2.31073 * 10^{-10} - 8.76977 * 10^{-11}x + 4.09112 * 10^{-10}x^2 - 1.57357 * 10^{-10}x^3$$

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

Для **теплопроводности**  $\kappa$  потребовались полиномы большей степени по  $T$ .

$[\kappa]=\text{W}/(\text{m}*\text{K})$ ,  $[T]=\text{K}$ ,  $[\rho]=\text{г/см}^3$ ,  $x = \ln(\rho)$

Для **теплопроводности** при  $8 \text{ кК} \leq T \leq 20 \text{ кК}$  ( $x = \ln(\rho)$ )

$$\kappa = a_0(\rho) + a_1(\rho) * T + a_2(\rho) * T^2 + a_3(\rho) * T^3 + a_4(\rho) * T^4$$



Область плотностей  $10^{-5} \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1 \text{ г/см}^3$

$$a_0 = 1.23167 - 0.02682 * x + 0.38968 * x^2 + 0.77341 * x^3 + 0.52758 * x^4 \\ + 0.17929 * x^5 + 0.0296 * x^6 + 0.00188 * x^7$$

$$a_1 = -3.68455e - 4 + 1.88669 * 10^{-5}x - 1.31379 * 10^{-4}x^2 - 2.62134 * 10^{-4} * x^3 \\ - 1.7827 * 10^{-4} * x^4 - 6.04251 * 10^{-5}x^5 - 9.94483 * 10^{-6}x^6 \\ - 6.30691 * 10^{-7}x^7$$

$$a_2 = 3.03396 * 10^{-8} - 1.52251 * 10^{-9} * x + 1.70991 * 10^{-8}x^2 \\ + 3.25581 * 10^{-8} * x^3 + 2.19127 * 10^{-8} * x^4 + 7.39468 * 10^{-9} * x^5 \\ + 1.21209 * 10^{-9} * x^6 + 7.65691 * 10^{-22} * x^7$$

$$a_3 = -1.86407 * 10^{-13} - 1.95989 * 10^{-13} * x - 1.04039 * 10^{-12} * x^2 \\ - 1.75771 * 10^{-12} * x^3 - 1.1587 * 10^{-12} * x^4 - 3.88579 * 10^{-13} * x^5 \\ - 6.33758 * 10^{-14} * x^6 - 3.98453 * 10^{-15} * x^7$$

$$a_4 = -1.97668 * 10^{-18} + 4.06968 * 10^{-18}x + 2.19215 * 10^{-17}x^2 \\ + 3.44697 * 10^{-17} * x^3 + 2.23019 * 10^{-17} * x^4 + 7.42911 * 10^{-18} * x^5 \\ + 1.20366 * 10^{-18} * x^6 + 7.5202 * 10^{-20} * x^7$$

Область плотностей  $1 \text{ г/см}^3 < \rho \leq 4 \text{ г/см}^3$ :

$$a_0 = 1.23167 - 0.10991 * x - 0.31598 * x^2 + 0.01471 * x^3$$

$$a_1 = -3.68455e - 4 + 4.39378 * 10^{-5}x + 1.15305 * 10^{-4}x^2 - 1.28664 * 10^{-5}x^3$$

$$a_2 = 3.03396 * 10^{-8} - 4.39462 * 10^{-9} * x - 1.38303 * 10^{-8}x^2 + 2.45969e - 9 * 10^{-9}x^3$$

$$a_3 = -1.86407 * 10^{-13} - 3.53064 * 10^{-14}x + 5.79955 * 10^{-13}x - 1.42186 * 10^{-3}x$$

$$a_4 = -1.97668 * 10^{-18} + 8.15379 * 10^{-19}x - 9.02212e * 10^{-18}x^2 + 2.98842 * 10^{-18}x^3$$

////////////////////////////////////

Для теплопроводности при  $20 \text{ кК} < T \leq 100 \text{ кК}$  ( $x = \ln(\rho)$ )

$$\kappa = a_0(\rho) + a_1(\rho) * T + a_2(\rho) * T^2 + a_3(\rho) * T^3 + a_4(\rho) * T^4 + a_5(\rho) * T^5 + a_6(\rho) * T^6$$

Область плотностей  $10^{-5} \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1 \text{ г/см}^3$

$$a_0 = 17.24143 + 56.50788 * x - 258.34422 * x^2 - 390.15852 * x^3 \\ - 205.37027 * x^4 - 51.21387 * x^5 - 6.1271 * x^6 - 0.28153 * x^7$$

$$a_1 = -0.00297 - 0.00733 * x + 0.03646 * x^2 + 0.05202 * x^3 + 0.02622 * x^4 \\ + 0.00624 * x^5 + 7.04166 * 10^{-4} * x^6 + 2.97927 * 10^{-5} * x^7$$

$$a_2 = 2.08134 * 10^{-7} + 3.54328 * 10^{-7} * x - 2.00232 * 10^{-6} * x^2 \\ - 2.66126 * 10^{-6} * x^3 - 1.26605 * 10^{-6} * x^4 - 2.81319 * 10^{-7} * x^5 \\ - 2.87347 * 10^{-8} * x^6 - 1.02254 * 10^{-9} * x^7$$

$$a_3 = -6.70507 * 10^{-12} - 7.93225 * 10^{-12} * x + 5.51261 * 10^{-11} * x^2 \\ + 6.73284 * 10^{-11} * x^3 + 2.98155 * 10^{-11} * x^4 + 6.02366 * 10^{-12} * x^5 \\ + 5.19357 * 10^{-13} * x^6 + 1.16737 * 10^{-14} * x^7$$

$$a_4 = 1.23487 * 10^{-16} + 7.51168 * 10^{-17} * x - 7.98354 * 10^{-16} * x^2 \\ - 8.85874 * 10^{-16} * x^3 - 3.59323 * 10^{-16} * x^4 - 6.30836 * 10^{-17} * x^5 \\ - 3.76356 * 10^{-18} * x^6 + 5.68132 * 10^{-20} * x^7$$

$$a_5 = -1.01622 * 10^{-21} - 1.98726 * 10^{-22} * x + 5.74248 * 10^{-21} * x^2 \\ + 5.77444 * 10^{-21} * x^3 + 2.10707 * 10^{-21} * x^4 + 2.95218 * 10^{-22} * x^5 \\ + 2.3496 * 10^{-24} * x^6 - 1.90187 * 10^{-24} * x^7$$

$$a_6 = 2.00188 * 10^{-28} - 2.03633 * 10^{-28} * x - 5.7497 * 10^{-28} * x^2 \\ - 1.50637 * 10^{-27} * x^3 - 3.02466 * 10^{-27} * x^4 + 6.33843 * 10^{-28} * x^5 \\ + 1.73499 * 10^{-27} * x^6 + 3.04985 * 10^{-27} * x^7$$

Область плотностей  $1 \text{ г/см}^3 < \rho \leq 4 \text{ г/см}^3$

$$a_0 = 17.24143 + 69.91452 * x - 145.14481 * x^2 + 60.69757 * x^3$$

$$a_1 = -0.00297 - 0.00863 * x + 0.01964 * x^2 - 0.0084 * x^3$$

$$a_2 = 2.08134 * 10^{-7} + 3.81587 * 10^{-7}x - 1.02136 * 10^{-6}x^2 + 4.50626 * 10^{-7}x^3$$

$$a_3 = -6.70507 * 10^{-12} - 7.28954 * 10^{-12}x + 2.5934 * 10^{-11}x^2 - 1.19796 * 10^{-11}x^3$$

$$a_4 = 1.23487 * 10^{-16} + 4.20451 * 10^{-17}x - 3.32119 * 10^{-16}x^2 + 1.64758 * 10^{-16}x^3$$

$$a_5 = -1.01622 * 10^{-21} + 2.35616 * 10^{-22}x + 1.96027 * 10^{-21}x^2 - 1.09118 * 10^{-21}x^3$$

$$a_6 = 3.04985 * 10^{-27} - 2.20823 * 10^{-27}x - 4.02448 * 10^{-27}x^2 + 2.68963 * 10^{-27}x^3$$

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

И, наконец, для **термоэдс**  $S_t$  рассматриваются те же области по  $T$  и  $\rho$ . Но для  $T$  оказываются достаточными полиномы 3й степени.

$$[S_t]=\text{В/К}, [T]=\text{К}, [\rho]=\text{г/см}^3, x = \ln(\rho)$$

Для **термоэдс** при  $8 \text{ кК} \leq T \leq 20 \text{ кК}$  ( $x = \ln(\rho)$ )

$$S_t = a_0(\rho) + a_1(\rho) * T + a_2(\rho) * T^2 + a_3(\rho) * T^3$$

Область плотностей  $10^{-5} \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1 \text{ г/см}^3$

$$a_0 = -0.0011 + 2.8533 * 10^{-5}x + 1.64760 * 10^{-4} * x^2 + 3.07915 * 10^{-4}x^3 \\ + 2.23832 * 10^{-4} * x^4 + 8.00292 * 10^{-5} * x^5 + 1.38813 * 10^{-5} * x^6 \\ + 9.31281 * 10^{-7} * x^7$$

$$a_1 = 1.02647 * 10^{-7} + 1.13231 * 10^{-8} * x + 5.33241 * 10^{-9}x^2 \\ + 1.97089 * 10^{-9}x^3 + 6.93648 * 10^{-10}x^4 + 1.64259 * 10^{-10}x^5 \\ + 2.34461 * 10^{-11}x^5x^6 + 1.43743 * 10^{-12}x^7$$

$$a_2 = -5.71428 * 10^{-12} - 5.62026 * 10^{-13} * x - 2.91858 * 10^{-13} * x^2 \\ - 1.24665 * 10^{-13}x^3 - 5.20685 * 10^{-14}x^4 - 1.36571 * 10^{-14}x^5 \\ - 2.05886 * 10^{-15}x^6 - 1.28673 * 10^{-16}x^7$$

$$a_3 = 1.0694 * 10^{-16} + 1.05260 * 10^{-17}x + 5.80194 * 10^{-18}x^2 \\ + 2.92636 * 10^{-18}x^3 + 1.36616 * 10^{-18}x^4 + 3.79042 * 10^{-19}x^5 \\ + 5.84849 * 10^{-20}x^6 + 3.66421 * 10^{-21}x^7$$

Область плотностей  $1 \text{ г/см}^3 < T \leq 4 \text{ г/см}^3$

$$a_0 = -0.0011 - 4.35379 * 10^{-7} * x - 4.06852 * 10^{-5} * x^2 - 3.04809 * 10^{-5} * x^3$$

$$a_1 = 1.02647 * 10^{-7} + 1.22162 * 10^{-8}x + 2.47646 * 10^{-9}x^2 + 3.76116 * 10^{-9}x^3$$

$$a_2 = -5.71428 * 10^{-12} - 6.01943 * 10^{-13} * x - 1.3405 * 10^{-13}x^2 - 1.80107 * 10^{-13}x^3$$

$$a_3 = 1.0694 * 10^{-16} + 1.12471 * 10^{-17} * x + 2.24249 * 10^{-18}x^2 + 3.35319 * 10^{-18}x^3$$

////////////////////////////////////

Для термоэдс при 20 кК  $< \rho \leq 100 \text{ кК}$  ( $x = \ln(\rho)$ )

$$S_t = a_0(\rho) + a_1(\rho) * T + a_2(\rho) * T^2 + a_3(\rho) * T^3$$

Область плотностей  $10^{-5} \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1 \text{ г/см}^3$

$$\begin{aligned}
 a_0 &= -4.88164 * 10^{-4} + 4.47869 * 10^{-5}x + 1.01833 * 10^{-5}x^2 \\
 &+ 1.72411 * 10^{-6}x^3 - 5.58225 * 10^{-6}x^4 - 2.66514 * 10^{-6}x^5 \\
 &- 4.70149 * 10^{-7}x^6 - 3.00797 * 10^{-8}x^7 \\
 a_1 &= 1.62649 * 10^{-9} + 1.48860 * 10^{-9}x - 1.26897 * 10^{-9}x^2 \\
 &- 1.35365 * 10^{-10}x^3 + 4.14316 * 10^{-10}x^4 + 1.88703 * 10^{-10}x^5 \\
 &+ 3.25537 * 10^{-11}x^6 + 2.05906 * 10^{-12}x^7 \\
 a_2 &= -5.74825 * 10^{-14} - 7.13529 * 10^{-15}x + 2.88886 * 10^{-14}x^2 \\
 &- 2.40559 * 10^{-16}x^3 - 9.39093 * 10^{-15}x^4 - 3.89443 * 10^{-15}x^5 \\
 &- 6.49786 * 10^{-16}x^6 - 4.04432 * 10^{-17}x^7 \\
 a_3 &= 3.1528 * 10^{-19} - 4.15617 * 10^{-20}x - 1.62860 * 10^{-19}x^2 \\
 &+ 2.13477 * 10^{-20}x^3 + 6.09831 * 10^{-20}x^4 + 2.34556 * 10^{-20}x^5 \\
 &+ 3.80853 * 10^{-21}x^6 + 2.33944 * 10^{-21}x^7
 \end{aligned}$$

Область плотностей  $1 \text{ г/см}^3 < \rho \leq 4 \text{ г/см}^3$

$$\begin{aligned}
 a_0 &= -4.88164 * 10^{-4} + 4.08781 * 10^{-5}x + 2.36724 * 10^{-5}x^2 - 2.03018 * 10^{-5}x^3 \\
 a_1 &= 1.62649 * 10^{-9} + 1.70418 * 10^{-9}x - 2.05319 * 10^{-9} * x^2 + 1.22143 * 10^{-9}x^3 \\
 a_2 &= -5.74825 * 10^{-14} - 9.83375 * 10^{-15}x + 4.02586 * 10^{-14}x^2 - 2.34828 * 10^{-14}x^3 \\
 a_3 &= 3.1528 * 10^{-19} - 3.75679 * 10^{-20}x - 1.97625 * 10^{-19}x^2 + 1.28839 * 10^{-19}x^3
 \end{aligned}$$

## Приложение В

# Аппроксимационные формулы для практических приложений теплофизических свойств низкотемпературной плазмы индия (In)

Эти аппроксимационные формулы опубликованы в [38].

Давление  $P$ , внутренняя энергия  $U$  и электронные транспортные коэффициенты  $(\sigma, \kappa, S_t)$  были подогнаны в диапазоне  $8 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}$  следующими формулами как функции температуры и плотности:

$$[T]=\text{кК}, [\rho]=\text{г/см}^3, [P]=\text{ГПа}, [U]=\text{Дж/кг}$$

$$[\sigma]=1/(\text{Ом}\cdot\text{м}), [\kappa]=\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}), [S_t]=\text{В/К}$$

$$A=(P, U, \sigma, \kappa)$$

$$\ln(A) = \sum_{1 \leq m \leq 6} a_m(T) (\ln(\rho))^m$$

$$S_t = \sum_{1 \leq m \leq 4} a_m(T) (\ln(\rho))^m$$

$$a_m(T) = b_{0m} + b_{1m}T + b_{2m}T^2$$

Чтобы достичь приемлемой точности ( $< 1 \%$ ) весь интервал температур был разделён на отдельные сегменты и использовался логарифмический скэйлинг для всех величин кроме  $S_t$ . Эти сегменты (в кК) были одинаковы для всех свойств: [8;10], [10;20], [20;40], [40;60], [60;80], [80;100]. Внутри каждого сегмента коэффициенты  $a_m(T)$  были подогнаны квадратичными полиномами по  $T$ . Для  $P$  и  $U$  необходимо было разбить на отрезки и диапазон плотностей, но это позволило подогнать с нужной точностью эти величины во всём расчётном диапазоне  $10^{-5} \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 9 \text{ г/см}^3$ . Для  $\sigma, \kappa, S_t$  при низких температурах даже такое дополнительное разбиение не давало точность  $< 1 \%$  при высоких плотностях. Поэтому для них диапазон подгоняемых плотностей был ограничен сверху  $0.7 \text{ г/см}^3$ . Граница же

применимости модели для In была аппроксимирована зависимостью:

$$T = -45791 + 89551\rho^{0.23504}.$$

**Коэффициенты  $a_m(T)$  для  $P$ .**

Таблица В.1. Диапазон  $8 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$  для  $P$

|       | $\rho \in [10^{-5}, 0.1] \text{ г/см}^{-3}$ |          |          | $\rho \in [0.1, 2] \text{ г/см}^{-3}$ |          |          | $\rho \in [2, 9] \text{ г/см}^{-3}$ |             |             |
|-------|---|----------|----------|---------------------------------------|----------|----------|-------------------------------------|-------------|-------------|
|       | $b_{0m}$                                    | $b_{1m}$ | $b_{2m}$ | $b_{0m}$                              | $b_{1m}$ | $b_{2m}$ | $b_{0m}$                            | $b_{1m}$    | $b_{2m}$    |
| $a_0$ | 19.25273                                    | 0.15641  | -0.00445 | 16.42229                              | 0.575725 | -0.01618 | 9004.90274                          | -1904.58529 | 100.616745  |
| $a_1$ | 1.999800                                    | 0.01771  | -0.00068 | -3.02141                              | 0.678815 | -0.02472 | -38364.4952                         | 8120.70605  | -428.40495  |
| $a_2$ | 0.000540                                    | 0.00273  | -0.00026 | -4.07300                              | 0.751350 | -0.03022 | 65102.3144                          | -13764.5603 | 725.420275  |
| $a_3$ | 0.0   | 0.0      | 0.0      | -2.10900                              | 0.405695 | -0.01707 | -56960.314                          | 12033.6658  | -633.756665 |
| $a_4$ | 0.0   | 0.0      | 0.0      | -0.40182                              | 0.078715 | -0.00338 | 27324.0126                          | -5769.73684 | 303.732395  |
| $a_5$ | 0.0   | 0.0      | 0.0      | 0.0                                   | 0.0      | 0.0      | -6849.70785                         | 1446.04944  | -76.107865  |
| $a_6$ | 0.0   | 0.0      | 0.0      | 0.0                                   | 0.0      | 0.0      | 703.535400                          | -148.52414  | 7.81706     |

Таблица В.2. Диапазон  $10 \text{ кК} < T \leq 20 \text{ кК}$  для  $P$ ,  $a_5 = a_6 \equiv 0$

|       | $\rho \in [10^{-5}, 0.1] \text{ г/см}^{-3}$ |            |            | $\rho \in [0.1, 2] \text{ г/см}^{-3}$ |           |            | $\rho \in [2, 9] \text{ г/см}^{-3}$ |           |            |
|-------|---|------------|------------|---------------------------------------|-----------|------------|-------------------------------------|-----------|------------|
|       | $b_{0m}$                                    | $b_{1m}$   | $b_{2m}$   | $b_{0m}$                              | $b_{1m}$  | $b_{2m}$   | $b_{0m}$                            | $b_{1m}$  | $b_{2m}$   |
| $a_0$ | 19.4379                                     | 0.095999   | -0.0002606 | 17.50293                              | 0.404957  | -0.0099146 | 16.31611                            | 0.61563   | -0.0174812 |
| $a_1$ | 1.31756                                     | -0.053356  | 0.0017088  | 0.84666                               | 0.078974  | -0.0034116 | 13.99072                            | -1.737625 | 0.0545582  |
| $a_2$ | 0.03788                                     | -0.0053631 | 0.000176   | 3.62011                               | -0.455315 | 0.0135154  | -14.00781                           | 1.852953  | -0.0578282 |
| $a_3$ | 0.0   | 0.0        | 0.0        | 3.35734                               | -0.455827 | 0.0144138  | 6.29752                             | -0.80952  | 0.024748   |
| $a_4$ | 0.0   | 0.0        | 0.0        | 0.81172                               | -0.112971 | 0.0036582  | -0.98152                            | 0.123171  | -0.0036658 |

Таблица В.3. Диапазон  $20 \text{ кК} < T \leq 40 \text{ кК}$  для  $P$ ,  $a_5 = a_6 \equiv 0$ 

|       | $\rho \in [10^{-5}, 0.1] \text{ г/см}^{-3}$ |           |                        | $\rho \in [0.1, 9] \text{ г/см}^{-3}$ |                          |                         |
|-------|---|-----------|------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
|       | $b_{0m}$                                    | $b_{1m}$  | $b_{2m}$               | $b_{0m}$                              | $b_{1m}$                 | $b_{2m}$                |
| $a_0$ | 20.68875                                    | 0.0206715 | $3.7865 \cdot 10^{-4}$ | 20.46422                              | $6.90815 \cdot 10^{-2}$  | $-5.2405 \cdot 10^{-4}$ |
| $a_1$ | 1.33208                                     | -0.027654 | $3.874 \cdot 10^{-4}$  | 1.27323                               | $-1.31455 \cdot 10^{-2}$ | $1.2795 \cdot 10^{-4}$  |
| $a_2$ | 0.026456                                    | -0.001753 | $2.392 \cdot 10^{-5}$  | -0.11536                              | $1.1735 \cdot 10^{-3}$   | $2.965 \cdot 10^{-5}$   |
| $a_3$ | 0.0   | 0.0       | 0.0                    | $-4.49 \cdot 10^{-3}$                 | $8.215 \cdot 10^{-4}$    | $-1.405 \cdot 10^{-5}$  |
| $a_4$ | 0.0   | 0.0       | 0.0                    | $2.733 \cdot 10^{-2}$                 | $-6.165 \cdot 10^{-4}$   | $1.45 \cdot 10^{-6}$    |

Таблица В.4. Диапазон  $40 \text{ кК} < T \leq 60 \text{ кК}$  для  $P$ ,  $a_5 = a_6 = 0$ 

|       | $\rho \in [10^{-5}, 0.1] \text{ г/см}^{-3}$ |                        |                        | $\rho \in [0.1, 9] \text{ г/см}^{-3}$ |                         |                         |
|-------|---|------------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
|       | $b_{0m}$                                    | $b_{1m}$               | $b_{2m}$               | $b_{0m}$                              | $b_{1m}$                | $b_{2m}$                |
| $a_0$ | 19.37349                                    | $9.2835 \cdot 10^{-2}$ | $-6.034 \cdot 10^{-4}$ | 21.01454                              | $4.04475 \cdot 10^{-2}$ | $-1.5215 \cdot 10^{-4}$ |
| $a_1$ | 0.61012                                     | $9.967 \cdot 10^{-3}$  | $-1.019 \cdot 10^{-4}$ | 0.90001                               | $3.115 \cdot 10^{-3}$   | $-4.53 \cdot 10^{-5}$   |
| $a_2$ | -0.02125                                    | $6.85 \cdot 10^{-4}$   | $-7.2 \cdot 10^{-6}$   | -0.38938                              | $1.4374 \cdot 10^{-2}$  | $-1.291 \cdot 10^{-4}$  |
| $a_3$ | 0.0   | 0.0                    | 0.0                    | 0.08835                               | $-3.2395 \cdot 10^{-3}$ | $2.945 \cdot 10^{-5}$   |
| $a_4$ | 0.0   | 0.0                    | 0.0                    | 0.07485                               | $-2.7445 \cdot 10^{-3}$ | $2.495 \cdot 10^{-5}$   |

Таблица В.5. Диапазон  $60 \text{ кК} < T \leq 80 \text{ кК}$  для  $P$ ,  $a_3 = a_4 = a_5 = a_6 = 0$ 

|       | $\rho \in [10^{-5}, 0.1] \text{ г/см}^{-3}$ |                          |                        | $\rho \in [0.1, 9] \text{ г/см}^{-3}$ |                         |                       |
|-------|---|--------------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
|       | $b_{0m}$                                    | $b_{1m}$                 | $b_{2m}$               | $b_{0m}$                              | $b_{1m}$                | $b_{2m}$              |
| $a_0$ | 22.35405                                    | $-5.039 \cdot 10^{-3}$   | $1.999 \cdot 10^{-4}$  | 21.22313                              | $3.368 \cdot 10^{-2}$   | $-9.73 \cdot 10^{-5}$ |
| $a_1$ | 1.529248                                    | $-1.93222 \cdot 10^{-2}$ | $1.3094 \cdot 10^{-4}$ | 1.04068                               | $-2.2985 \cdot 10^{-3}$ | $5.85 \cdot 10^{-6}$  |
| $a_2$ | 0.0458                                      | $-1.93222 \cdot 10^{-3}$ | $8.75 \cdot 10^{-6}$   | $-4.42 \cdot 10^{-3}$                 | $3.26 \cdot 10^{-4}$    | $-1.90 \cdot 10^{-6}$ |

Таблица В.6. Диапазон  $80 \text{ кК} < T \leq 100 \text{ кК}$  для  $P$ ,  $a_2 = a_3 = a_4 = a_5 = a_6 \equiv 0$ 

|       | $\rho \in [10^{-5}, 0.1] \text{ г/см}^{-3}$ |                         |                        | $\rho \in [0.1, 9] \text{ г/см}^{-3}$ |                        |                       |
|-------|---|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|-----------------------|
|       | $b_{0m}$                                    | $b_{1m}$                | $b_{2m}$               | $b_{0m}$                              | $b_{1m}$               | $b_{2m}$              |
| $a_0$ | 20.64073                                    | $3.65975 \cdot 10^{-2}$ | $-5.285 \cdot 10^{-5}$ | 21.52201                              | $2.616 \cdot 10^{-2}$  | $-5.00 \cdot 10^{-6}$ |
| $a_1$ | 0.90804                                     | $-4.2971 \cdot 10^{-3}$ | $4.019 \cdot 10^{-5}$  | 1.02392                               | $-1.821 \cdot 10^{-3}$ | $2.50 \cdot 10^{-6}$  |
| $a_2$ | 0.90804                                     | $-5.575 \cdot 10^{-4}$  | $3.85 \cdot 10^{-6}$   | -0.01994                              | $6.80 \cdot 10^{-4}$   | $-3.90 \cdot 10^{-6}$ |



**Коэффициенты  $a_m(T)$  для  $U$ .**Таблица В.7. Диапазон  $8 \text{ кК} < T \leq 10 \text{ кК}$  для  $U$ 

|       | $\rho \in [10^{-5}, 2.0] \text{ г/см}^{-3}$ |                          |                           | $\rho \in [2.0, 9] \text{ г/см}^{-3}$ |             |             |
|-------|---|--------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------|
|       | $b_{0m}$                                    | $b_{1m}$                 | $b_{2m}$                  | $b_{0m}$                              | $b_{1m}$    | $b_{2m}$    |
| $a_0$ | 10.65062                                    | 0.44663                  | $-9.79 \cdot 10^{-3}$     | 12017.3036                            | -2536.40269 | 133.600305  |
| $a_1$ | -38364.4952                                 | 8120.70605               | -428.40495                | -51116.4013                           | 10796.3134  | -568.449835 |
| $a_2$ | -4.75115                                    | 0.975875                 | $-5.0405 \cdot 10^{-2}$   | 86467.9788                            | -18258.4762 | 961.15409   |
| $a_3$ | -1.59545                                    | 0.333585                 | $-1.7445 \cdot 10^{-2}$   | -75332.0814                           | 15904.9583  | -837.16913  |
| $a_4$ | -0.24692                                    | $5.200404 \cdot 10^{-2}$ | $-2.732856 \cdot 10^{-3}$ | 35927.4335                            | -7584.88815 | 399.21361   |
| $a_5$ | $-1.7710 \cdot 10^{-2}$                     | $3.738696 \cdot 10^{-3}$ | $-1.967735 \cdot 10^{-4}$ | -8938.6731                            | 1887.05321  | -99.31859   |
| $a_6$ | $-4.7691 \cdot 10^{-4}$                     | $1.00681 \cdot 10^{-4}$  | $-5.299 \cdot 10^{-6}$    | 909.5904                              | -192.02464  | 10.10656    |

Таблица В.8. Диапазон  $10 \text{ кК} < T \leq 20 \text{ кК}$  для  $U$ ,  $a_5 = a_6 \equiv 0$ 

|       | $\rho \in [10^{-5}, 2.0] \text{ г/см}^{-3}$ |                          |                         | $\rho \in [2.0, 9] \text{ г/см}^{-3}$ |           |            |
|-------|---|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-----------|------------|
|       | $b_{0m}$                                    | $b_{1m}$                 | $b_{2m}$                | $b_{0m}$                              | $b_{1m}$  | $b_{2m}$   |
| $a_0$ | 11.88471                                    | 0.287679                 | $-6.2358 \cdot 10^{-3}$ | 7.66671                               | 0.760499  | -0.0196442 |
| $a_1$ | 0.29815                                     | -0.060253                | $1.8098 \cdot 10^{-3}$  | 12.94703                              | -1.585916 | 0.04661    |
| $a_2$ | 0.12420                                     | -0.022502                | $6.792 \cdot 10^{-4}$   | -10.86624                             | 1.349438  | -0.0400244 |
| $a_3$ | 0.01202                                     | $-2.30 \cdot 10^{-3}$    | $6.88 \cdot 10^{-5}$    | 4.31634                               | -0.528788 | 0.0155984  |
| $a_4$ | $4.06409 \cdot 10^{-4}$                     | $-8.16935 \cdot 10^{-5}$ | $2.45782 \cdot 10^{-5}$ | -0.63511                              | 0.077649  | -0.0022834 |

Таблица В.9. Диапазон  $20 \text{ кК} < T \leq 40 \text{ кК}$  для  $U$ ,  $a_5 = a_6 \equiv 0$ 

|       | $\rho \in [10^{-5}, 2.0] \text{ г/см}^{-3}$ |                          |                           | $\rho \in [2.0, 9] \text{ г/см}^{-3}$ |                           |                           |
|-------|---|--------------------------|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
|       | $b_{0m}$                                    | $b_{1m}$                 | $b_{2m}$                  | $b_{0m}$                              | $b_{1m}$                  | $b_{2m}$                  |
| $a_0$ | 13.27772                                    | 0.1105055                | $-8.5965 \cdot 10^{-4}$   | 12.52796                              | 0.1542415                 | $-1.48445 \cdot 10^{-3}$  |
| $a_1$ | -0.95982                                    | $5.35425 \cdot 10^{-2}$  | $-7.3505 \cdot 10^{-4}$   | -0.62562                              | 0.0340475                 | $-4.5655 \cdot 10^{-4}$   |
| $a_2$ | -0.37434                                    | $2.2537 \cdot 10^{-2}$   | $-3.2640 \cdot 10^{-4}$   | 0.62718                               | -0.035885                 | $5.082 \cdot 10^{-4}$     |
| $a_3$ | $-4.722109 \cdot 10^{-2}$                   | $2.899751 \cdot 10^{-3}$ | $-4.308481 \cdot 10^{-5}$ | -0.288211                             | $7.659751 \cdot 10^{-5}$  | $-1.110848 \cdot 10^{-4}$ |
| $a_4$ | $-1.892741 \cdot 10^{-3}$                   | $1.181885 \cdot 10^{-4}$ | $-1.788405 \cdot 10^{-6}$ | -0.02663326                           | $-1.545828 \cdot 10^{-5}$ | $2.198326 \cdot 10^{-5}$  |

**Коэффициенты  $a_m(T)$  для  $\sigma, \kappa, S_t$ .**

Таблица В.10. Диапазон  $40 \text{ кК} < T \leq 100 \text{ кК}$  для  $U, \rho \in [10^{-5}, 9.0] \text{ г/см}^{-3}$ ,  $a_5 = a_6 \equiv 0$ 

| 40 кК < T ≤ 60 кК  |                           |                          |                          |
|--------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                    | $b_{0m}$                  | $b_{1m}$                 | $b_{2m}$                 |
| $a_0$              | 14.253                    | $7.03115 \cdot 10^{-2}$  | $-4.6435 \cdot 10^{-4}$  |
| $a_1$              | -0.0477                   | $3.0235 \cdot 10^{-3}$   | $-4.215 \cdot 10^{-5}$   |
| $a_2$              | 0.0028                    | $2.25 \cdot 10^{-5}$     | $7.5 \cdot 10^{-7}$      |
| $a_3$              | $-1.496792 \cdot 10^{-3}$ | $4.167280 \cdot 10^{-5}$ | $-2.10546 \cdot 10^{-7}$ |
| $a_4$              | $-1.965244 \cdot 10^{-4}$ | $6.639695 \cdot 10^{-6}$ | $-5.98205 \cdot 10^{-8}$ |
| 60 кК < T ≤ 80 кК  |                           |                          |                          |
| $a_0$              | 15.61275                  | $2.3652 \cdot 10^{-2}$   | $-6.44 \cdot 10^{-5}$    |
| $a_1$              | 0.09213                   | $-1.596 \cdot 10^{-3}$   | $-4.00 \cdot 10^{-6}$    |
| $a_2$              | -0.03308                  | $1.0285 \cdot 10^{-3}$   | $-6.05 \cdot 10^{-6}$    |
| $a_3$              | $-4.49292 \cdot 10^{-3}$  | $8.02925 \cdot 10^{-5}$  | $-2.195 \cdot 10^{-8}$   |
| $a_4$              | $-7.45957 \cdot 10^{-5}$  | $-1.27968 \cdot 10^{-6}$ | $3.83 \cdot 10^{-8}$     |
| 80 кК < T ≤ 100 кК |                           |                          |                          |
| $a_0$              | 15.94727                  | $1.49785 \cdot 10^{-2}$  | $-8.25 \cdot 10^{-6}$    |
| $a_1$              | 0.19549                   | $-4.256 \cdot 10^{-3}$   | $1.31 \cdot 10^{-5}$     |
| $a_2$              | -0.05064                  | $1.508 \cdot 10^{-3}$    | $-9.30 \cdot 10^{-6}$    |
| $a_3$              | -0.01505                  | $3.585 \cdot 10^{-4}$    | $-1.85 \cdot 10^{-6}$    |
| $a_4$              | $-8.298225 \cdot 10^{-4}$ | $1.836149 \cdot 10^{-5}$ | $-8.92105 \cdot 10^{-8}$ |

Таблица В.11. Диапазон  $8 \text{ кК} \leq T \leq 40 \text{ кК}$  для  $\sigma$ ,  $a_5 = a_6 \equiv 0$ 

| 8 кК $\leq T \leq 10$ кК |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                          | $b_{0m}$                 | $b_{1m}$                 | $b_{2m}$                 |
| $a_0$                    | 0.31726                  | 1.37932                  | $-5.047 \cdot 10^{-2}$   |
| $a_1$                    | -0.5595                  | 0.10173                  | $-1.93 \cdot 10^{-3}$    |
| $a_2$                    | $6.45 \cdot 10^{-3}$     | $-5.00 \cdot 10^{-5}$    | $4.90 \cdot 10^{-4}$     |
| $a_3$                    | $2.48 \cdot 10^{-3}$     | $-2.60 \cdot 10^{-4}$    | $6.00 \cdot 10^{-5}$     |
| $a_4$                    | $7.5365 \cdot 10^{-5}$   | $-8.761 \cdot 10^{-6}$   | $2.209 \cdot 10^{-6}$    |
| 10 кК $< T \leq 20$ кК   |                          |                          |                          |
| $a_0$                    | 4.88308                  | 0.54443                  | $-1.26392 \cdot 10^{-2}$ |
| $a_1$                    | -0.25776                 | 0.065756                 | $-1.35 \cdot 10^{-3}$    |
| $a_2$                    | $5.126 \cdot 10^{-2}$    | $-2.033 \cdot 10^{-3}$   | $2.402 \cdot 10^{-4}$    |
| $a_3$                    | $1.446 \cdot 10^{-2}$    | $-1.61 \cdot 10^{-3}$    | $7.52 \cdot 10^{-5}$     |
| $a_4$                    | $7.74817 \cdot 10^{-4}$  | $-9.8453 \cdot 10^{-5}$  | $4.18368 \cdot 10^{-6}$  |
| 20 кК $< T \leq 40$ кК   |                          |                          |                          |
| $a_0$                    | 9.40109                  | $7.88645 \cdot 10^{-2}$  | $-6.5595 \cdot 10^{-4}$  |
| $a_1$                    | 1.01574                  | $-3.6761 \cdot 10^{-2}$  | $5.921 \cdot 10^{-4}$    |
| $a_2$                    | 0.40455                  | $-2.12945 \cdot 10^{-2}$ | $3.2005 \cdot 10^{-4}$   |
| $a_3$                    | 0.05527                  | $-3.0675 \cdot 10^{-3}$  | $4.6050 \cdot 10^{-5}$   |
| $a_4$                    | $2.338606 \cdot 10^{-3}$ | $-1.33426 \cdot 10^{-4}$ | $2.022855 \cdot 10^{-6}$ |

Таблица В.12. Диапазон  $40 \text{ кК} < T \leq 100 \text{ кК}$  для  $\sigma$ ,  $a_5 = a_6 \equiv 0$ 

| 40 кК $\leq T \leq$ 60 кК  |                          |                           |                          |
|----------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
|                            | $b_{0m}$                 | $b_{1m}$                  | $b_{2m}$                 |
|                            | $b_{0m}$                 | $b_{1m}$                  | $b_{2m}$                 |
| $a_0$                      | 10.23931                 | 0.044155                  | $-3.121 \cdot 10^{-4}$   |
| $a_1$                      | 0.86098                  | -0.013016                 | $9.52 \cdot 10^{-5}$     |
| $a_2$                      | 0.29497                  | $-8.741 \cdot 10^{-3}$    | $7.47 \cdot 10^{-5}$     |
| $a_3$                      | 0.04463                  | $-1.493 \cdot 10^{-3}$    | $1.335 \cdot 10^{-5}$    |
| $a_4$                      | $2.172986 \cdot 10^{-3}$ | $-7.644185 \cdot 10^{-5}$ | $7.017650 \cdot 10^{-7}$ |
| 60 кК $\leq T \leq$ 80 кК  |                          |                           |                          |
| $a_0$                      | 10.13839                 | 0.041451                  | $-2.39 \cdot 10^{-4}$    |
| $a_1$                      | 0.60457                  | $-4.5455 \cdot 10^{-3}$   | $-2.525 \cdot 10^{-5}$   |
| $a_2$                      | 0.3685                   | $-9.1595 \cdot 10^{-3}$   | $6.125 \cdot 10^{-5}$    |
| $a_3$                      | $6.447985 \cdot 10^{-2}$ | $-1.704574 \cdot 10^{-3}$ | $1.135405 \cdot 10^{-5}$ |
| $a_4$                      | $3.159212 \cdot 10^{-3}$ | $-8.462175 \cdot 10^{-5}$ | $5.64145 \cdot 10^{-7}$  |
| 80 кК $\leq T \leq$ 100 кК |                          |                           |                          |
| $a_0$                      | 11.39463                 | $8.564 \cdot 10^{-3}$     | $-2.42 \cdot 10^{-5}$    |
| $a_1$                      | 0.41229                  | $3.100 \cdot 10^{-4}$     | $-5.40 \cdot 10^{-6}$    |
| $a_2$                      | 0.3685                   | $5.700 \cdot 10^{-5}$     | $7.00 \cdot 10^{-7}$     |
| $a_3$                      | 0.0187                   | $-1.83643 \cdot 10^{-5}$  | $1.7984 \cdot 10^{-7}$   |

Таблица В.13. Диапазон  $8 \text{ кК} \leq T \leq 40 \text{ кК}$  для  $\kappa$ ,  $a_4 = a_5 = a_6 \equiv 0$ 

| 8 кК $\leq T \leq 10$ кК |                          |                           |                          |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
|                          | $b_{0m}$                 | $b_{1m}$                  | $b_{2m}$                 |
| $a_0$                    | -9.6744                  | $1.65034 \cdot 10^{-3}$   | $-5.932 \cdot 10^{-2}$   |
| $a_1$                    | -0.55202                 | 0.104975                  | $-2.265 \cdot 10^{-3}$   |
| $a_2$                    | $8.21 \cdot 10^{-3}$     | $8.30 \cdot 10^{-4}$      | $4.10 \cdot 10^{-4}$     |
| $a_3$                    | $1.87 \cdot 10^{-3}$     | $-2.50 \cdot 10^{-5}$     | $4.50 \cdot 10^{-5}$     |
| $a_4$                    | $3.9105 \cdot 10^{-5}$   | $1.9065 \cdot 10^{-6}$    | $1.5825 \cdot 10^{-6}$   |
| 10 кК $< T \leq 20$ кК   |                          |                           |                          |
| $a_0$                    | -4.33613                 | 0.669651                  | $-1.46338 \cdot 10^{-2}$ |
| $a_1$                    | -0.19442                 | 0.058127                  | $-1.1562 \cdot 10^{-3}$  |
| $a_2$                    | 0.06397                  | $-3.43 \cdot 10^{-3}$     | $2.784 \cdot 10^{-4}$    |
| $a_3$                    | 0.01554                  | $-1.73 \cdot 10^{-3}$     | $7.88 \cdot 10^{-5}$     |
| $a_4$                    | $8.07412 \cdot 10^{-5}$  | $-1.020876 \cdot 10^{-4}$ | $4.29884 \cdot 10^{-6}$  |
| 20 кК $< T \leq 40$ кК   |                          |                           |                          |
| $a_0$                    | 0.82768                  | $1.413235 \cdot 10^{-1}$  | $-1.12695 \cdot 10^{-3}$ |
| $a_1$                    | 1.04803                  | $-4.00325 \cdot 10^{-2}$  | $6.4565 \cdot 10^{-4}$   |
| $a_2$                    | 0.41061                  | $-2.1778 \cdot 10^{-3}$   | $3.292 \cdot 10^{-4}$    |
| $a_3$                    | 0.05572                  | $-3.099 \cdot 10^{-3}$    | $4.68 \cdot 10^{-5}$     |
| $a_4$                    | $2.348183 \cdot 10^{-3}$ | $-1.340215 \cdot 10^{-4}$ | $2.043605 \cdot 10^{-6}$ |

Таблица В.14. Диапазон  $40 \text{ кК} < T \leq 100 \text{ кК}$  для  $\kappa$ ,  $a_4 = a_5 = a_6 \equiv 0$ 

|   | $b_{0m}$                 | $b_{1m}$                  | $b_{2m}$                 |
|---|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| $40 \text{ кК} < T \leq 60 \text{ кК}$  |                          |                           |                          |
| $a_0$                                   | 1.943340                 | $9.0822 \cdot 10^{-2}$    | $-5.617 \cdot 10^{-4}$   |
| $a_1$                                   | 0.85383                  | $-1.32855 \cdot 10^{-2}$  | $9.835 \cdot 10^{-5}$    |
| $a_2$                                   | 0.32217                  | $-9.731 \cdot 10^{-3}$    | $8.33 \cdot 10^{-5}$     |
| $a_3$                                   | 0.04978                  | $-1.6765 \cdot 10^{-3}$   | $1.495 \cdot 10^{-5}$    |
| $a_4$                                   | $2.416007 \cdot 10^{-3}$ | $-8.508865 \cdot 10^{-5}$ | $7.77895 \cdot 10^{-7}$  |
| $60 \text{ кК} < T \leq 80 \text{ кК}$  |                          |                           |                          |
| $a_0$                                   | 3.030540                 | $5.124 \cdot 10^{-2}$     | $-2.04 \cdot 10^{-4}$    |
| $a_1$                                   | 0.62886                  | $-5.651 \cdot 10^{-3}$    | $3.36 \cdot 10^{-5}$     |
| $a_2$                                   | 0.12948                  | $-2.2685 \cdot 10^{-3}$   | $1.245 \cdot 10^{-5}$    |
| $a_3$                                   | $9.849442 \cdot 10^{-3}$ | $-1.234113 \cdot 10^{-4}$ | $1.57 \cdot 10^{-7}$     |
| $a_4$                                   | $1.133405 \cdot 10^{-4}$ | $3.574015 \cdot 10^{-6}$  | $-6.01865 \cdot 10^{-8}$ |
| $80 \text{ кК} < T \leq 100 \text{ кК}$ |                          |                           |                          |
| $a_0$                                   | 3.55706                  | $3.82945 \cdot 10^{-2}$   | $-1.2445 \cdot 10^{-4}$  |
| $a_1$                                   | 0.3767                   | $8.05 \cdot 10^{-4}$      | $-7.70 \cdot 10^{-6}$    |
| $a_2$                                   | 0.11832                  | $-2.109 \cdot 10^{-3}$    | $1.22 \cdot 10^{-5}$     |
| $a_3$                                   | $2.386965 \cdot 10^{-2}$ | $-5.076391 \cdot 10^{-4}$ | $2.7692 \cdot 10^{-6}$   |
| $a_4$                                   | $1.273775 \cdot 10^{-3}$ | $-2.729618 \cdot 10^{-5}$ | $1.44373 \cdot 10^{-7}$  |

Таблица В.15. Диапазон  $8 \text{ кК} \leq T \leq 40 \text{ кК}$  для  $S_t$ 

| 8 кК $\leq T \leq$ 10 кК |                           |                           |                            |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
|                          | $b_{0m}$                  | $b_{1m}$                  | $b_{2m}$                   |
| $a_0$                    | $-4.902840 \cdot 10^{-4}$ | $-1.811200 \cdot 10^{-5}$ | $2.384 \cdot 10^{-6}$      |
| $a_1$                    | $3.896440 \cdot 10^{-4}$  | $-7.65419 \cdot 10^{-5}$  | $4.9291 \cdot 10^{-6}$     |
| $a_2$                    | $9.447795 \cdot 10^{-5}$  | $-2.369272 \cdot 10^{-5}$ | $1.531185 \cdot 10^{-6}$   |
| $a_3$                    | $1.187105 \cdot 10^{-5}$  | $-3.035665 \cdot 10^{-6}$ | $1.939181 \cdot 10^{-7}$   |
| $a_4$                    | $5.276835 \cdot 10^{-7}$  | $-1.337636 \cdot 10^{-7}$ | $8.341637 \cdot 10^{-9}$   |
| 10 кК $< T \leq$ 20 кК   |                           |                           |                            |
| $a_0$                    | $-6.45148 \cdot 10^{-4}$  | $3.091800 \cdot 10^{-5}$  | $-9.703600 \cdot 10^{-7}$  |
| $a_1$                    | $-2.1789 \cdot 10^{-5}$   | $1.974120 \cdot 10^{-5}$  | $-5.848800 \cdot 10^{-7}$  |
| $a_2$                    | $-3.9080 \cdot 10^{-5}$   | $7.140960 \cdot 10^{-6}$  | $-2.166040 \cdot 10^{-7}$  |
| $a_3$                    | $-6.100034 \cdot 10^{-6}$ | $1.005614 \cdot 10^{-6}$  | $-3.049898 \cdot 10^{-8}$  |
| $a_4$                    | $-2.759095 \cdot 10^{-7}$ | $4.291932 \cdot 10^{-8}$  | $-1.290720 \cdot 10^{-9}$  |
| 20 кК $< T \leq$ 40 кК   |                           |                           |                            |
| $a_0$                    | $-3.26071 \cdot 10^{-4}$  | $-4.90735 \cdot 10^{-6}$  | $2.3215 \cdot 10^{-8}$     |
| $a_1$                    | $8.127160 \cdot 10^{-5}$  | $5.525350 \cdot 10^{-6}$  | $-1.317390 \cdot 10^{-7}$  |
| $a_2$                    | $-1.840354 \cdot 10^{-5}$ | $2.994135 \cdot 10^{-6}$  | $-6.095390 \cdot 10^{-8}$  |
| $a_3$                    | $-3.278457 \cdot 10^{-6}$ | $4.180737 \cdot 10^{-7}$  | $-8.175895 \cdot 10^{-9}$  |
| $a_4$                    | $-1.496457 \cdot 10^{-7}$ | $1.759327 \cdot 10^{-8}$  | $-3.400771 \cdot 10^{-10}$ |

Таблица В.16. Диапазон  $40 \text{ кК} < T \leq 100 \text{ кК}$  для  $S_t$ 

| 40 кК < $T \leq 60$ кК  |                           |                           |                            |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
|                         | $b_{0m}$                  | $b_{1m}$                  | $b_{2m}$                   |
| $a_0$                   | $-3.814190 \cdot 10^{-4}$ | $-3.204850 \cdot 10^{-6}$ | $1.5245 \cdot 10^{-8}$     |
| $a_1$                   | $1.377964 \cdot 10^{-4}$  | $-1.633250 \cdot 10^{-6}$ | $1.1898 \cdot 10^{-8}$     |
| $a_2$                   | $9.098240 \cdot 10^{-6}$  | $-1.634115 \cdot 10^{-7}$ | $7.9615 \cdot 10^{-10}$    |
| $a_3$                   | $-3.737430 \cdot 10^{-7}$ | $3.354810 \cdot 10^{-8}$  | $-3.782 \cdot 10^{-10}$    |
| $a_4$                   | $-7.020605 \cdot 10^{-8}$ | $3.347580 \cdot 10^{-9}$  | $-3.358455 \cdot 10^{-11}$ |
| 60 кК < $T \leq 80$ кК  |                           |                           |                            |
| $a_0$                   | $-3.80663 \cdot 10^{-4}$  | $-3.12505 \cdot 10^{-6}$  | $1.3705 \cdot 10^{-8}$     |
| $a_1$                   | $1.031683 \cdot 10^{-4}$  | $-4.062850 \cdot 10^{-7}$ | $1.0675 \cdot 10^{-9}$     |
| $a_2$                   | $4.209920 \cdot 10^{-6}$  | $-4.38695 \cdot 10^{-8}$  | $1.6165 \cdot 10^{-10}$    |
| $a_3$                   | $8.319900 \cdot 10^{-7}$  | $-1.912595 \cdot 10^{-8}$ | $1.64775 \cdot 10^{-10}$   |
| $a_4$                   | $6.041860 \cdot 10^{-8}$  | $-1.701850 \cdot 10^{-9}$ | $1.4288 \cdot 10^{-11}$    |
| 80 кК < $T \leq 100$ кК |                           |                           |                            |
| $a_0$                   | $-3.806630 \cdot 10^{-4}$ | $-3.125050 \cdot 10^{-6}$ | $1.3705 \cdot 10^{-8}$     |
| $a_1$                   | $1.031683 \cdot 10^{-4}$  | $-4.062850 \cdot 10^{-7}$ | $1.0675 \cdot 10^{-9}$     |
| $a_2$                   | $4.209920 \cdot 10^{-6}$  | $-4.062850 \cdot 10^{-8}$ | $1.6165 \cdot 10^{-10}$    |
| $a_3$                   | $8.319900 \cdot 10^{-7}$  | $-1.912595 \cdot 10^{-8}$ | $1.64775 \cdot 10^{-10}$   |
| $a_4$                   | $6.041860 \cdot 10^{-8}$  | $-1.70185 \cdot 10^{-9}$  | $1.4288 \cdot 10^{-11}$    |