

УДК 933.93

ПРОБЛЕМА УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2023 г. А. С. Шумихин*

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия***E-mail: shum_ac@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 21.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Предложена простая физическая модель атомарной плазмы, позволяющая рассчитать уравнение состояния тугоплавких металлов в околокритической области и получить параметры критической точки перехода пар–жидкость, включая бинодаль. Особенностью модели является учет межатомного взаимодействия с помощью когезии – коллективной энергии сцепления атомов в металле. Получены оценки параметров критической точки для многих тугоплавких металлов, в том числе проводимости в критической точке.

DOI: 10.31857/S0040364423050174

ВВЕДЕНИЕ

Знание параметров перехода пар–жидкость, в частности критической точки этого перехода, важно как для фундаментальной науки, так и для практического применения материалов. Закономерности перехода пар–жидкость в нейтральных газах (инертных, молекулярных и т.д.) достаточно хорошо изучены теоретически и экспериментально [1]. Совершенно иная ситуация для паров металлов. Экспериментально получены бинодаль и параметры критической точки (плотность, температура, давление, а также электропроводность) только для щелочных металлов [2, 3] и ртути [4, 5]. Большинство теоретических моделей оттачивают именно на этих элементах. Все они дают более-менее близкие к экспериментальным значения критических температуры и плотности. Для большинства других металлов критическая область оказывается недостижимой (в статических экспериментах) из-за высокой критической температуры (≥ 10000 К). Теоретические модели, дающие хороший результат, например, для цезия, приводят к большому разбросу оценок критических параметров (плотность, температура и давление) для переходных металлов. Уран, например, уже давно используется в атомной энергетике, но параметры его критической точки до сих пор неизвестны. По различным оценкам температура критической точки урана $5000 < T_{cr} < 13000$ К, по плотности разброс оценок невелик. Экспериментально определить критическую точку урана не представляется возможным из-за его радиоактивности. Другие тяжелые металлы, в основном тугоплавкие (Co, V, Mo, Nb, W, Ta, U), также исполь-

зуются в промышленности длительное время. Например, для вольфрама диапазон температуры критической точки варьируется, по различным оценкам, в пределах 12000–23000 К. Для других металлов (Co, V, Mo, Ta, U) ситуация аналогичная, несмотря на большое количество теоретических оценок. Различные теоретические оценки дают довольно высокий разброс данных, особенно для оценки температуры и давления (в разы) в критической точке.

С одной стороны, теоретические методы можно разбить на следующие группы: уравнения состояния (УРС) [6–8], методы экстраполяции экспериментальных данных [9, 10] и методы подобия и правила, основанные на связи критических параметров с экспериментально известными величинами, такими как температура кипения, теплота испарения, коэффициент поверхностного натяжения и т.д., работающими для групп металлов [11–16]. Околокритическая область металлов (сверхкритический флюид – СКФ) довольно сложна для теоретических моделей: здесь не работают ни вириальные разложения, ни модели физики твердого тела. Поэтому, несмотря на большое количество моделей расчета параметров критической точки перехода пар–жидкость, единого подхода (уравнения состояния) не существует. Например, широкодиапазонное УРС [7] имеет десятки подгоночных параметров, для расчета которых нужны конкретные экспериментальные данные (например, температура, плотность, энтальпия) конкретного вещества. Но выше температуры плавления для тугоплавких металлов эти экспериментальные данные сильно отличаются друг от друга. Та же ситуация характерна и для методов,

развитых в работах [10, 11, 13]. Методы подобия развиты и хорошо себя зарекомендовали для расчета параметров критической точки инертных и молекулярных газов. Но они не позволяют рассчитать УРС, тем более, проводимость в околоскритической области. Статические методы измерения неприменимы для металлов с высокой температурой критической точки. Поэтому получили распространение динамические методы измерения свойств металлов, такие как импульсный взрыв проволок и фольг и ударно-волновое сжатие пористых металлов. С помощью импульсных методов нагрева измерены термические (плотность, температура, давление) и калорические (энтальпия) характеристики для кобальта [17], молибдена [18–20], тантала [21–23], ниобия [24], урана [25, 26] до температур 5000–7000 К. Подробное описание экспериментальных работ для этих и других металлов представлены, например, в обзорных работах [27, 28]. В ряде работ [17, 18, 20, 23, 24] получены экспериментальные оценки параметров критических точек некоторых металлов методом импульсного нагрева проволок в среде под давлением. Определены параметры критической точки, например, для Mo, Ta, Nb [18, 20, 24]. Для некоторых тугоплавких металлов (например, Co) с высокой температурой и давлением в критической точке удалось оценить только температуру и давление [17]. В последнее время проведено несколько динамических экспериментов по ударному сжатию пористых элементов и последующему их адиабатическому расширению. В работе [29] измерены температура и давление в критической точке для молибдена. К сожалению, плотность в критической точке определить этим способом пока не представляется возможным, так же как и построить всю кривую сосуществования фаз перехода пар–жидкость.

В работе [30] проведен анализ всех имеющихся расчетов и оценок параметров критической точки урана и поставлен вопрос о согласовании термического и калорического уравнений состояния. Все модели предлагается разбить на три группы: термические УРС (см., например, [27, 31]), калорические УРС [6, 12] и “плазменная модель” Ликальтера [32, 33] и его последователей [34, 35]. Термические УРС основаны на расчете или экстраполяции термических величин (давления P , плотности ρ , температуры T), известных в окрестности точки плавления, в критическую область. Калорические УРС основаны на расчете или экстраполяции калорических констант (теплота испарения H_{evap} , внутренняя энергия E_{int}), известных (экспериментально полученных) в окрестности точки плавления, в критическую область. Для цезия и рубидия “термические” и “калорические” модели дают очень близкие значения критических температуры и плотности. Именно для “плохих” металлов [30] (уран, вольфрам, рений, платина, тантал, молибден, кобальт, ванадий, ни-

обий) проблема значительного расхождения результатов “термических” и “калорических” моделей стоит наиболее остро. Все эти металлы (“проблемные” или “плохие” [30]) имеют довольно высокую температуру плавления $T_{\text{melt}} \geq 2000$ К (за исключением урана, у него самая низкая из всех $T_{\text{melt}} = 1500$ К), большую удельную массу, сложную внешнюю электронную оболочку.

В последнее время достаточно активно УРС и транспортные свойства металлов преимущественно в твердом, но и в расширенном состояниях исследуются численными методами, например квантовым методом молекулярной динамики (QMD) на базе пакета VASP [36–42]. Численные методы в основном используются и хорошо применимы для изучения свойств металлов при нормальной плотности вплоть до точки плавления. Однако современные модификации QMD-метода позволили рассчитать УРС в околоскритической области тугоплавких металлов, включая критические точки таких металлов, как тантал [41], молибден [42], вольфрам [40]. Вместе с тем интерпретация результатов численных расчетов QMD, как правило, довольно затруднительна, что усложняет построение физической картины перехода пар–жидкость.

Серия работ [43–45] посвящена расчету критической точки перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) и его бинодали, а [46–48] – проводимости в критической точке. В предложенной модели были введены (эвристически) два элемента, имеющие твердотельное происхождение: электронное желе (зачаток зоны проводимости), возникающее за счет перекрытия хвостов волновых функций связанных электронов, а также когезионное, коллективное взаимодействие атомов, в формировании которого кинетическая энергия электронов желе играет существенную роль [43]. В работе [47] показано, что металл в критической точке находится в состоянии “газообразного металла”. Для расчета плотности электронов желе предложена оригинальная методика, основанная на подсчете электронной плотности связанных электронов, лежащих вне атомарной ячейки Вигнера–Зейтца (ВЗ). С помощью простой атомарной физической модели, учитывающей наличие электронного желе и когезионной энергии связи между атомами, были рассчитаны параметры критических точек [44, 45], а также проводимость [46, 48] паров щелочных и некоторых других металлов в критической точке и ее окрестности. В настоящей работе на основе предложенной физической модели построено простое уравнение состояния атомарной плазмы, позволяющее рассчитать параметры критических точек (плотность, температура, давление) “плохих” металлов и бинодал. Также с помощью предложенной модели выполнена оценка проводимости паров металлов в окрестности критической точки.

Проведено сравнение с оценками критических точек тугоплавких металлов, выполненных другими авторами.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Точный расчет когезии возможен только для металлов с одним валентным s -электроном. Для металлов с многоэлектронной внешней оболочкой расчет энергии связи является довольно трудоемкой задачей. Здесь используется предложенное в [49, 50] универсальное соотношение для энергии связи $E_{\text{UBER}}(\Delta E, a^*)$ (UBER – Universal Bind Energy Relation), которое обобщает в аналитическом виде данные многочисленных численных расчетов и достаточно хорошо описывает различные виды энергии связи в металлах в зависимости от плотности атомов $n_a = N_a/V$ и ряда физических величин, характерных только для рассматриваемого вещества. Безразмерный параметр разрежения a^* выражается через радиусы ячейки Вигнера–Зейтца для нормальной и текущей плотности металла (с радиусами r_{WZ0} и r_{WZ} соответственно, $\frac{4}{3}\pi n_a r_{\text{WZ0}}^3 = 1$); ΔE – энергия испарения металла при нормальных условиях. Энергия связи зависит от текущей плотности y и трех параметров $(\Delta E, y_0, l_0) - E_{\text{UBER}}(\Delta E, y_0, l_0, y)$, где безразмерные скейлинговые множители: $l_0 = l/a_0$, $y_0 = r_{\text{WZ0}}/a_0$, $y = r_{\text{WZ}}/a_0$, l_0 – длина масштабирования. Необходимые при расчете параметры $\Delta E, y_0, l_0$ для большинства металлов приведены в [49]. Для расчета когезии урана были использованы данные из работ [51, 52].

Свободная энергия Гельмгольца для N_a атомов в объеме V при температуре T , предложенная в [43, 44], имеет вид

$$F = -N_a k T \ln \left(\frac{e V g_a}{N_a \lambda_a^3} \right) + N_a k T \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{\text{UBER}}(\Delta E, y_0, l_0, y), \quad (1)$$

где λ_a, g_a – тепловая длина волны де Бройля и статистический вес основного состояния атома соответственно; $\eta = \frac{4}{3}\pi n_a r_{\text{HS}}^3$ – параметр упаковки, $r_{\text{HS}} = r_{\text{WZ0}} - l$ ($y_{\text{HS}} = y_0 - l_0$) – радиус твердой сердцевины атома, через который выражается параметр упаковки. Он соответствует плотности, при которой когезия равна нулю.

Используя известные соотношения термодинамики, можно получить различные термодинамические функции, например давление и внутреннюю энергию.

Методика расчета плотности электронного желе подробно описана в [46, 48]. Зная волновую функцию i -го связанного электрона $\Psi_i(r)$ изолированного атома, которые рассчитаны в приближении Хартри–Фока для многих атомов и представлены в [53] в виде разложения по слэттеровским орбиталям, можно рассчитать долю электронной плотности, участвующей в образовании электронного желе в ячеечном приближении. Эта доля α_j^i определяется интегрированием $|\Psi_i(r)|^2$ вне ячейки ВЗ и вкладом постоянного фона внутри ячейки $\Psi_i^2(y_a)$:

$$\alpha_j^i = \int_{y_a}^{\infty} |\Psi_i(r)|^2 r^2 dr + \frac{y_a^3}{3} \Psi_i^2(y_a),$$

где y_a – радиус ячейки ВЗ для текущей атомарной плотности n_a в атомных единицах $y_a = (3/4\pi n_a)^{1/3}/a_0$. При расчетах α_j^i использовались данные [53] только для валентных электронов, поскольку вклад других электронов ионного остова в рассматриваемых условиях мал. В работе [53] представлены волновые функции изолированного атома, полученные численно методом Хартри–Фока, вплоть до атомного номера $Z = 54$. В [54] можно найти данные приближенных волновых функций для более тяжелых элементов.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ПАРАМЕТРЫ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК МЕТАЛЛОВ

С помощью свободной энергии (1) получены УРС и рассчитаны изотермы для различных веществ. Изотермы рассматриваемых металлов имеют петлю Ван-дер-Ваальса, как и в других металлах [43, 44]. Поэтому можно сразу определить графически положение критической точки: плотность, температуру и давление. В таблице представлены данные для когезии и полученные параметры критических точек для “проблемных” металлов. Также в таблице приведены оценки других авторов: с использованием метода соответственных состояний [12], модифицированного уравнения Ван-дер-Ваальса [6, 55] и модели мягких сфер Янга [27], полуэмпирического уравнения состояния [7], скейлинговой модели и модели виртуальных атомов Ликальтера [32, 33, 56]. Также приведены значения критических точек, полученные методом экстраполяции экспериментальных данных после импульсного нагрева проволочек [10, 17, 18, 20, 23, 24, 27]. Некоторые методы скейлинга позволяют оценить только критическую температуру [11, 13]. Разброс оценок плотности и особенно температуры очень велик. В вышеупомянутых методах [10, 17, 18, 20, 23, 24, 27] используются экспериментальные данные на кривой плавления от точки плавления до точки кипения. При при-

Параметры критической точки “плохих” металлов

Металл	ρ_{cr} , г/см ³	T_{cr} , К	P_{cr} , бар	Ссылка
V	1.86	12500	10780	[12]
	1.56	11325	10314	[6]
	1.63	6396	9200	[27]
	1.55	8550	6480	[10]
	1.4	8834		[13]
		11600	16200	Данная работа
Co	2.2	10460	9230	[12]
		10384 ± 700	11060 ± 600	[17]
		7595		[13]
	2.2	8950	18200	Данная работа
Nb	2.59	19040	12520	[12]
	2.02	9989	9630	[27]
	1.72	14230		[24]
		12335/11499		[13]
	2.0	16200	17600	Данная работа
Mo	2.62	14588	11844	[6]
	3.18	16140	12630	[12]
	2.307	8002	9700	[27]
		12500 ± 1000	10000 ± 1000	[29]
		12242		[13]
		17000		[11]
	2.63	11150	5460	[18]
		19720	25150	[56]
	2.3	10730	4600	[42]
2.47	10780	6920	[10]	
1.37	11470	1790	[55]	
2.8	12870	22400	Данная работа	
Hf	3.88	18270	9380	[12]
	3	10500	9000	[33]
	2.7 ± 0.5	12100 ± 1200	3100	[9]
		11958/11936		[13]
	3.1	14150	11800	Данная работа
Ta	4.28	17329	12223	[6]
	4.3	12000	14000	[56]
	5.04	20570	13500	[12]
	4.26	9284	9990	[27]
	4.35	11600	5000	[41]
		22000		[11]
		14238/13284		[13]
	3.32	13400		[23]
4.2	17400	18700	Данная работа	

Окончание

Металл	ρ_{cr} , г/см ³	T_{cr} , К	P_{cr} , бар	Ссылка
W	4.5	12000	15000	[56]
	5.87	21010	15830	[12]
	4.95	18538	14787	[6]
	4.52	12500		[34]
	4.92	12397	7448	[14]
	4.1 ± 0.8	15 100 ± 1500	5600	[9]
	4.31	13890	8120	[10]
		23000		[11]
		14788		[13]
	2.28	14740	1802	[55]
	4.2 ± 0.9	12200 ± 200	6000 ± 900	[40]
5.2	16600	26700	Данная работа	
U	5.2	13043	8487	[6]
	5.3	11630	6110	[12]
	3.76	12434	4950	[57]
	4.15	6618	4160	[27]
		9400	6000	[33]
	2.6	9000	5000	[56]
		9000	5000	[35]
	3.7	9750	2450	[15]
	5.17	8730	2360	[10]
	2.74	9900	1376	[55]
		12500		[11]
	10721/10456		[13]	
4.86	10890	12460	Данная работа	

менении термических или калорических исходных данных получают совершенно разные параметры критических точек. В данной модели не используются никакие экспериментальные данные на кривой плавления. Для УРС необходимы теплота испарения, нормальная плотность и изотермический модуль упругости металла в твердом состоянии. Эти величины хорошо известны для большинства металлов и приведены в [49]. Для расчета критической точки урана использовались данные [51, 52].

Для статических экспериментов у большинства металлов слишком высокие температуры критической точки. В таблице приведены имеющиеся данные по критической температуре и давлению, измеренные в динамических экспериментах при адиабатическом расширении после ударного сжатия для молибдена [29]. К сожалению, измерения критической плотности с помощью этой методики пока являются трудноразрешимой задачей.

Несмотря на большое количество теоретических и полуэкспериментальных оценок критических параметров даже для “плохих” металлов,

особенно для молибдена, вольфрама и урана, единая модель расчета критической точки перехода пар–жидкость и, тем более, бинодали этого перехода отсутствуют. В ряде экспериментальных работ [20, 23, 24] для тантала, ниобия и вольфрама получены все критические параметры с использованием для экстраполяции измеренных величин модели Изинга [58]. Но восстановить кривую сосуществования фаз экспериментально не всегда представляется возможным. Имеются бинодали для тантала и молибдена, рассчитанные с помощью полуэмпирического УРС [7] с большим числом подгоночных параметров. При сильном расхождении экспериментальных данных в окрестности плавления (как, например, в случае вольфрама и урана) подбор этих параметров может быть затруднителен. Предложенная в данной работе модель позволяет рассчитать бинодали перехода пар–жидкость для любого металла при отсутствии экспериментальных данных на линии плавления. На рис. 1–4 приведены бинодали Mo, Nb, Ta, U в координатах T – ρ .

На рис. 1 для молибдена приведены экспериментальные данные [19, 20, 27] по жидкостной ветви бинодали и оценки положения критической точки из [6, 10, 12, 18, 27, 42], а также жидкостная и газовая ветви бинодали, рассчитанные в данной работе.

На рис. 2 аналогичные данные приведены для ниобия: результаты экспериментов [24, 27, 59] по жидкостной ветви бинодали, оценки положения критической точки [12, 24, 27] и рассчитанная автором бинодаль.

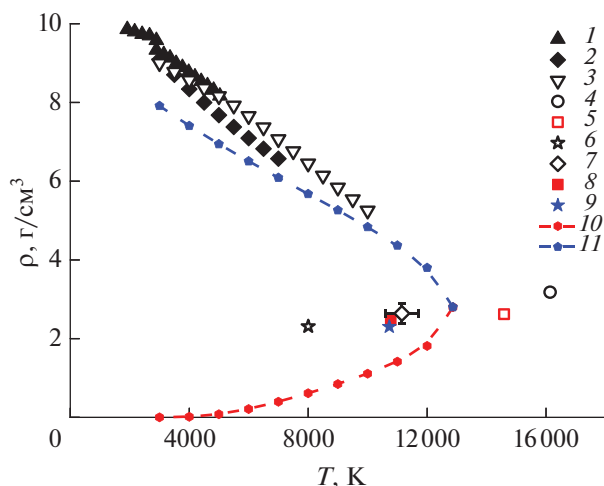


Рис. 1. Бинодаль молибдена: экспериментальные данные: 1 – [19], 2 – [27], 3 – [20]; оценки параметров критической точки: 4 – [12], 5 – [6], 6 – модель мягких сфер Янга [27], 7 – [18], 8 – [10], 9 – расчет методом QMD [42]; 10 и 11 – газовая и жидкостная ветви бинодали, данная работа.

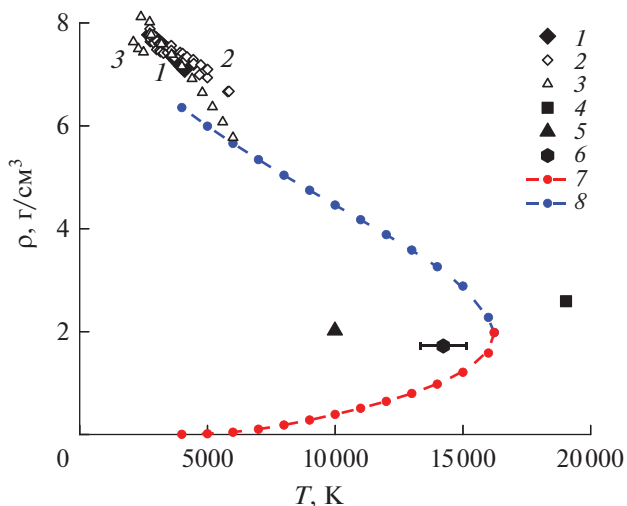


Рис. 2. Бинодаль ниобия: экспериментальные данные: 1 – [27], 2 – [24], 3 – [59]; оценки параметров критической точки: 4 – [12], 5 – модель мягких сфер Янга [27], 6 – [24]; 7 и 8 – газовая и жидкостная ветви бинодали, данная работа.

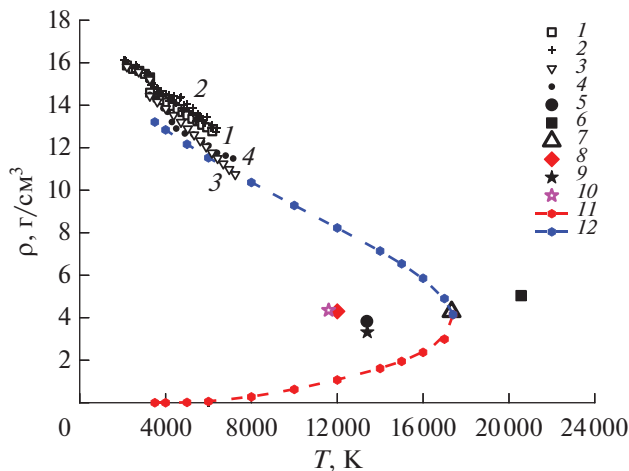


Рис. 3. Бинодаль тантала: экспериментальные данные: 1 – [21], 2 – [23], 3 – [60], 4 – [27]; оценки параметров критической точки: 5 – полуэмпирическое УРС [7], 6 – [12], 7 – [6], 8 – скейлинговая модель Ликальтера [56], 9 – экспериментальная оценка с использованием модели Изинга [23], 10 – расчет методом QMD [41]; 11 и 12 – газовая и жидкостная ветви бинодали, данная работа.

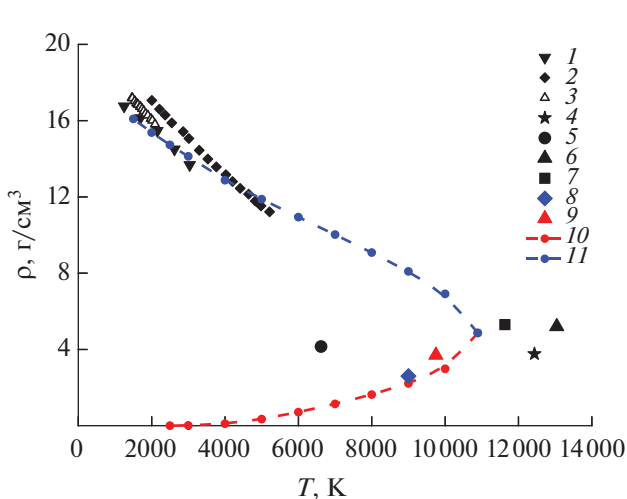


Рис. 4. Бинодаль урана: экспериментальные данные: 1 – [25], 2 – [27], 3 – [26]; оценки параметров критических точек: 4 – [57], 5 – модель мягких сфер Янга [27], 6 – [6], 7 – [12], 8 – уравнение состояния Ликальтера [8], 9 – метод подобия Zeno-line [15]; 10 и 11 – газовая и жидкостная ветви бинодали, данная работа.

неплохо согласуются с результатами Шпильрайна [26] и Буveno [25] на жидкостной ветви бинодали и имеют близкий наклон. Экспериментальные результаты [27] отличаются наклоном как от модели, предложенной в данной работе, так и других экспериментов.

Как видно из рисунков, результаты простой физической модели удовлетворительно согласуются ($\sim 10\text{--}15\%$) с известными экспериментальными данными для всех рассмотренных металлов в диапазоне температур от температуры плавления до $T \sim 5000$ К, что является неплохим результатом для такой простой модели. Также эта модель дает разумные параметры критических точек для тугоплавких металлов.

Предложенная модель позволяет получить УРС в околокритической области. На рис. 5 и 6 представлены результаты расчетов УРС молибдена и урана. На рис. 5 также приведены результаты численного моделирования [42]. Для урана отсутствуют эксперименты и численные расчеты в сверхкритической области.

Таким образом, предложенная модель позволяет построить УРС, определить параметры критической точки и рассчитать бинодали для тугоплавких металлов. Для рассмотренных металлов (тантал, молибден, уран) модель показывает удовлетворительные результаты. Для многих тугоплавких металлов отсутствуют как экспериментальные, так и численные данные (за исключением молибдена [38, 39, 42]), поэтому использование простой физической модели актуально для предварительных качественных оценок термодинамических характеристик в области сверхкритического флюида. Для получения количественного согласия с имеющимися численными расчетами, например, для

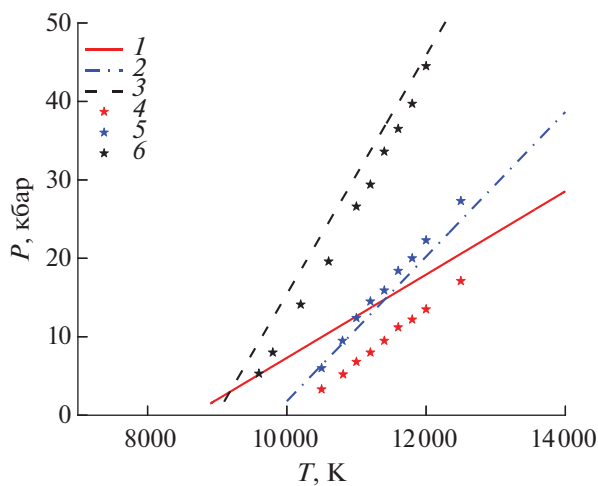


Рис. 5. Зависимости давления от температуры на изохорах для молибдена: 1–3 – данная работа, 4–6 – численное моделирование [42]; 1, 4 – $\rho = 3$ г/см³; 2, 5 – 4; 3, 6 – 5.

молибдена предлагается использовать усовершенствованную модель “3+” [47, 61]. Также в дальнейшем планируется использование приближения мягких сфер для учета отталкивания.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ “ПЛОХИХ” МЕТАЛЛОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ

В работах [46–48] была выдвинута гипотеза о решающем вкладе электронного желе в электропроводность в окрестности критической точки. Для оценки проводимости электронов желе используется формула Регеля–Иоффе для минимальной металлической проводимости [62], в которой учтен межъядерный механизм переноса:

$$\sigma = n_j \frac{q_e^2}{m_e} \tau,$$

где q_e и m_e – заряд и масса электрона соответственно. Время τ определяется как время пролета межъядерного расстояния, равного удвоенному радиусу ячейки Вигнера–Зейтца $2R_a$ с фермиевской скоростью $v_F = p_F/m_e$:

$$\frac{\tau}{m_e} = \frac{2R_a}{p_F},$$

где $p_F = (3\pi^2 n_j)^{1/3} \hbar$ – импульс Ферми электронов желе.

На рис. 7 показана проводимость плазмы молибдена на изохорах. Кривые 1–3 соответствуют расчету проводимости электронов желе для плотностей $\rho = 2, 3, 5$ г/см³, символы 4–6 – результатам численного моделирования [38]. Результаты расчета качественно согласуются с данными QMD-моделирования. Видно, что с ростом плот-

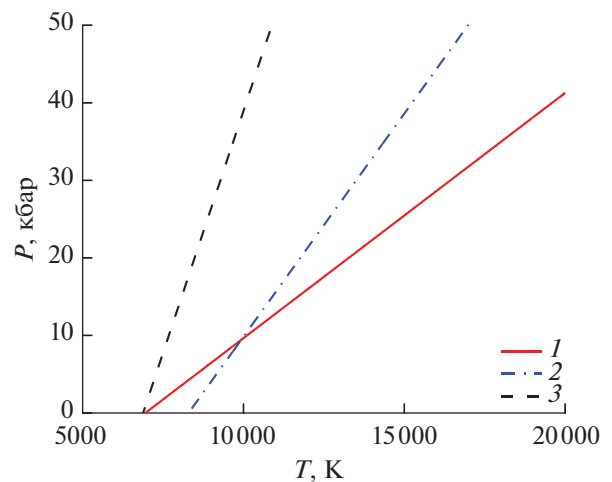


Рис. 6. Зависимости давления от температуры на изохорах для урана: 1 – $\rho = 5$ г/см³, 2–7, 3–10.

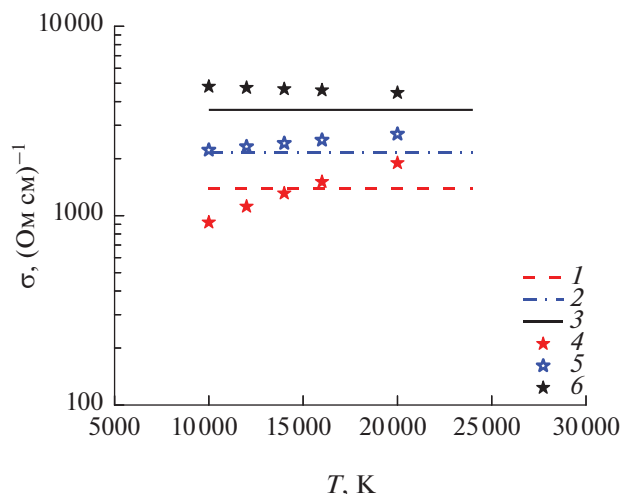


Рис. 7. Проводимость паров молибдена на изохорах: 1–3 – данная работа, 4–6 – численное моделирование [38]; 1, 4 – $\rho = 2 \text{ г/см}^3$; 2, 5 – 3; 3, 6 – 5.

ности практически исчезает зависимость проводимости от температуры. При плотностях ниже критической необходимо учитывать проводимость термических электронов, что сделано в рамках “3+”-модели [47, 61].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена физическая модель атомарной плазмы для расчета параметров критической точки и бинодали перехода пар–жидкость для металлов со сложной внешней электронной оболочкой. В основе модели лежит гипотеза об определяющей роли квантовой коллективной энергии связи – когезии – для описания межатомного взаимодействия как для металла в конденсированном состоянии, так и в газовой окрестности критической точки. Для расчета когезии многоэлектронных атомов металлов предлагается использовать скейлинговые соотношения, известные из литературы. Когезия является следствием возникновения электронного желе – коллективизированных связанных электронов. Электронное желе обеспечивает рост проводимости в околокритической области металлов. С помощью предложенной модели рассчитаны уравнение состояния сверхкритического флюида, параметры критической точки, включая бинодали, а также проводимость для тугоплавких (“плохих”) металлов (V, Co, Mo, Nb, Ta, W, U). Удовлетворительное согласие результатов атомарной физической модели с имеющимися расчетами методом молекулярной динамики позволяет говорить о разумности выдвинутой гипотезы. Учитывая, что для большинства тугоплавких металлов отсутствуют как эксперименты, так и численные расчеты, использование простой атомарной модели можно считать довольно актуальным.

Чтобы подтвердить правильность расчетов в рамках “термических” или “калорических” подходов, необходимо проведение новых достоверных экспериментов. Возможно, это будут эксперименты на новых установках по ударному сжатию и последующему адиабатическому расширению пористых образцов металлов. Есть вероятность, что в будущем будет возможно измерение всех параметров критической точки и определение бинодали перехода пар–жидкость. Также в последнее время совершенствуются расчеты методом QMD, что может существенно помочь решению проблемы определения параметров перехода пар–жидкость. Простая физическая модель УРС может служить исходным пунктом для выполнения более точных расчетов численными методами. Только таким способом можно поставить точку в проблеме согласования “термического” и “калорического” УРС и, зная точные данные по критическим точкам, подобрать подходящие УРС.

Статья посвящается научному руководителю автора д.ф.-м.н. Хомкину Александру Львовичу. Гипотеза об определяющем вкладе когезии в межатомное взаимодействие в околокритической области была предложена д.ф.-м.н. А.Л. Хомкиным. Также автор выражает благодарность д.ф.-м.н. П.Р. Левашову за полезную дискуссию и конструктивные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley, 1954.
2. *Hensel F., Marceca E., Pilgrim W.C.* The Metal–Non-metal Transition in Compressed Metal Vapours // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998. V. 10. P. 11395.
3. *Hensel F., Pilgrim W.C.* Fluid Alkali Metals in the Liquid–Vapour Critical Region // *Int. J. Mod. Phys. B.* 1992. V. 6. P. 3709.
4. *Hensel F.* The Liquid–Vapour Phase Transition in Fluid Mercury // *Adv. Phys.* 1995. V. 44. P. 3.
5. *Кикоин И.К., Сенченко А.П.* Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0–2000°C и давлений 200–500 атмосфер // *ФММ.* 1967. Т. 24. С. 843.
6. *Young D.A., Alder B.J.* Critical Point of Metals from the van der Waals Model // *Phys. Rev. A.* 1971. V. 3. P. 364.
7. *Бушман А.В., Фортков В.Е.* Модели уравнения состояния вещества // *УФН.* 1983. Т. 140. № 2. С. 177.
8. *Ликальтер А.А.* Критические точки конденсации в кулоновских системах // *УФН.* 2000. Т. 170. С. 831.
9. *Онуфриев С.В.* Оценка критических параметров циркония, гафния и вольфрама // *ТВТ.* 2011. Т. 49. № 2. С. 213.
10. *Мартьянюк М.М.* Параметры критической точки металлов // *ЖФХ.* 1983. Т. 57. С. 810.
11. *Grosse A.V.* The Temperature Range of Liquid Metals and an Estimate of their Critical Constants // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. V. 22. P. 23.

12. Фортон В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А. Оценка параметров критической точки // ТВТ. 1975. Т. 13. № 3. С. 1072.
13. Blairs S., Abbasi M.H. Correlation between Surface Tension and Critical Temperatures of Liquid Metals // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 304. P. 549.
14. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. The Wide-range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid–Gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 11825.
15. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. The Zeno Line for Al, Cu, and U // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 4828.
16. Анфельбаум Е.М., Воробьев В.С. Универсальное уравнение состояния для критической и сверхкритических областей // ТВТ. 2021. Т. 59. № 6. С. 852.
17. Hess H., Kaschnitz E., Pottlacher G. Thermophysical Properties of Liquid Cobalt // High Press. Res. 1994. V. 12. P. 29.
18. Seydel U., Fischer U. Experimental Determination of Critical Data of Liquid Molybdenum // J. Phys. F: Met. Phys. 1978. V. 8. P. L157.
19. Hixson R.S., Winkler M.A. Thermophysical Properties of Molybdenum and Rhenium // Int. J. Thermophys. 1992. V. 13. P. 477.
20. Pottlacher G., Kaschnitz E., Jäger H. High-pressure, High-temperature Thermophysical Measurements on Molybdenum // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 5783.
21. Berthault A., Arles L., Matricon J. High-pressure, High-temperature Thermophysical Measurements on Tantalum and Tungsten // Int. J. Thermophys. 1986. V. 7. P. 167.
22. Jäger H., Neff W., Pottlacher G. Improved Thermophysical Measurements on Solid and Liquid Tantalum // Int. J. Thermophys. 1992. V. 13. P. 8.
23. Leitner M., Schröer W., Pottlacher G. Density of Liquid Tantalum and Estimation of Critical Point Data // Int. J. Thermophys. 2018. V. 39. P. 124.
24. Leitner M., Pottlacher G. Density of Liquid Niobium and Tungsten and the Estimation of Critical Point Data // Metall. Mater. Trans. A. 2019. V. 50. P. 3646.
25. Boiveneau M., Arles L., Vermeulen J.M., Thevenin Th. High-pressure Thermophysical Properties of Solid and Liquid Uranium // Physica B. 1993. V. 190. P. 31.
26. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Качалов В.В. Плотность и поверхностное натяжение урана в жидкой фазе // ТВТ. 1988. Т. 26. № 5. С. 892.
27. Gathers G.R. Dynamic Methods for Investigating Thermophysical Properties of Matter at Very High Temperatures and Pressures // Rep. Prog. Phys. 1986. V. 49. P. 341.
28. Pottlacher G. High Temperature Thermophysical Properties of 22 Pure Metals. Graz: Edition Keiper, 2010.
29. Emelyanov A.N., Nikolaev D.N., Ternovoi V.Ya. Estimation of Critical Point Parameters for Liquid–Vapor Phase Transition of Molybdenum from Shock-wave Experiments // High Temp.–High Press. 2008. V. 37. P. 279.
30. Iosilevskiy I., Gryaznov V. Uranium Critical Point Location Problem // J. Nucl. Mater. 2005. V. 344. P. 30.
31. Иосилевский И.И. Вещество в экстремальном состоянии / Под ред. Фортова В.Е. М.: ИВТ АН, 1991. 106 с.
32. Likalter A.A. Equation of State of Metallic Fluids near the Critical Point of Phase Transition // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 4386.
33. Ликальтер А.А. О критических параметрах металлов // ТВТ. 1985. Т. 23. № 3. С. 465.
34. Hess H., Schneidenbach H., Kloss A. Critical Point and Metal–Nonmetal Transition in Expanded Liquid Metals // Phys. Chem. Liq. 1999. V. 37. № 6. P. 719.
35. Hess H., Schneidenbach H. Vapor Pressure and Critical Data for Uranium // Int. J. Mater. Res. 2001. V. 92. № 4. P. 399.
36. Mazevet S., Desjarlais M.P., Collins L.A., Kress J.D., Magee N.H. Simulations of the Optical Properties of Warm Dense Aluminum // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. P. 016409.
37. Li D., Liu H., Zeng S., Wang C., Wu Z., Zhang P., Yan J. Quantum Molecular Dynamics Study of Expanded Beryllium: Evolution from Warm Dense Matter to Atomic Fluid // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 5898.
38. French M., Mattsson T.R. Thermoelectric Transport Properties of Molybdenum from *ab initio* Simulations // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 165113.
39. Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. *Ab initio* Inspection of Thermophysical Experiments for Molybdenum near Melting // AIP Adv. 2018. V. 8. P. 125012.
40. Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. Consistent Interpretation of Experimental Data for Expanded Liquid Tungsten near the Liquid–Gas Coexistence Curve // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 024205.
41. Miljacic L., Demers S., Hong Q.-J., van de Walle A. Equation of State of Solid, Liquid, and Gaseous Tantalum from First Principles // CALPHAD. 2015. V. 51. P. 133.
42. Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. Thermophysical Properties of Liquid Molybdenum in the Near-critical Region Using Quantum Molecular Dynamics // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. P. 184204.
43. Хомкин А.Л., Шумихин А.С. Фазовый переход пар–жидкость (диэлектрик–металл) в парах щелочных металлов // ЖЭТФ. 2014. Т. 145. С. 84.
44. Хомкин А.Л., Шумихин А.С. Критические точки паров металлов // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. С. 597.
45. Khomkin A.L., Shumikhin A.S. Features of the Vapor–Liquid (Dielectric–Metal) Phase Transition in Metal Vapors, Semiconductors, and Rare Gases // Contrib. Plasma Phys. 2016. V. 56. P. 228.
46. Хомкин А.Л., Шумихин А.С. Проводимость паров металлов в критической точке // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. С. 1020.
47. Хомкин А.Л., Шумихин А.С. Газообразный металл и проблема перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) в парах металлов // ЖЭТФ. 2020. Т. 157. С. 717.
48. Khomkin A.L., Shumikhin A.S. Is the Atomic Metal Vapor a Dielectric State? // Phys. Scr. 2021. V. 96. № 3. P. 035806.
49. Banerjia A., Smith J.R. Origins of the Universal Binding-energy Relation // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6632.

50. *Rose J.H., Smith J.R., Guinea F., Ferrante J.* Universal Features of the Equation of State of Metals // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. P. 2963.
51. *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics. N.Y.: Wiley, 1971.
52. *Jones M.D., Boettger J.C., Albers R.C., Singh D.J.* Theoretical Atomic Volumes of the Light Actinides // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 4644.
53. *Clementi E., Roetti C.* Roothaan–Hartree–Fock Atomic Wavefunctions Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms, $Z \leq 54$ // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1974. V. 14. P. 177.
54. *Clementi E., Raimondi D.L., Reinhardt W.P.* Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. P. 1300.
55. *Мартынюк М.М.* Оценка критической точки металлов на основе обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса // *ЖФХ.* 1998. Т. 72. С. 19.
56. *Likalter A.A.* Electric Conductivity of Expanded Transition Metals // *Phys. Scr.* 1997. V. 55. P. 114.
57. *Gathers G.R., Shaner J.W., Young D.A.* Experimental, Very High-Temperature, Liquid-uranium Equation of State // *Phys. Rev. Lett.* 1974. V. 33. P. 70.
58. *Schröer W., Pottlacher G.* Estimation of Critical Data and Phase Diagrams of Pure Molten Metals // *High Temp.–High Press.* 2014. V. 43. P. 201.
59. *Hodgson W.M.* PhD Thesis. Livermore: University of California, 1978.
60. *Gathers G.R.* Correction of Specific Heat in Isobaric Expansion Data // *Int. J. Thermophys.* 1983. V. 4. P. 149.
61. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* Процессы термической и “холодной” ионизации паров металлов в окрестности критических точек перехода пар–жидкость // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 6. С. 805.
62. *Regel A.R., Ioffe A.F.* Non-Crystalline, Amorphous, and Liquid Electronic Semiconductors // *Prog. Semicond.* 1960. V. 4. P. 237.