

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ФЛЮИДА СВИНЦА В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ–НЕМЕТАЛЛ

*А. М. Кондратьев, В. Н. Коробенко, А. Д. Ракель**

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

Поступила в редакцию 3 июля 2018 г.

С помощью динамического метода проведены измерения термодинамических функций и удельного сопротивления флюида свинца для широкого интервала удельного объема и давления. Погрешности измерений доведены до уровня, сопоставимого с погрешностями статических методов. Обнаружен переход флюида из металлического состояния в неметаллическое, когда его удельный объем увеличивается в 2.7 раза по отношению к нормальному значению. В каждом отдельном эксперименте переход происходил почти при постоянном давлении, а диагностировался по смене знака изохорического температурного коэффициента сопротивления для всей серии экспериментов. Установлено, что в диапазоне давлений 0.6–5 ГПа значение удельного объема, при котором происходит переход металл–неметалл, не зависит от давления, а значит, линия перехода близка к изохоре. Для всей исследованной области состояний флюида свинца определены скорость звука и коэффициент Грюнайзена.

DOI: 10.1134/S004445101812012X

1. ВВЕДЕНИЕ

Переход из металлического состояния в неметаллическое (или наоборот), который испытывает физическая система при изменении некоторого внешнего управляющего параметра, оказался весьма сложной проблемой физики конденсированного состояния [1]. Самой простой системой, в которой можно наблюдать такой переход, является одноэлементный металл. Управляющими параметрами в этом случае являются две какие-либо термодинамические величины, которые, как известно, однозначно задают состояние этой системы в тепловом равновесии. В качестве таковых могут быть взяты, например, объем системы и давление. Если нагревать такой металл при определенном давлении, то он будет испытывать тепловое расширение и переходить в состояния с большим объемом и, следовательно, с большим средним межатомным расстоянием. Перекрывание волновых функций соседних атомов будет уменьшаться и при некотором объеме системы электроны окажутся локализованными и потеряют

способность распространяться на макроскопические расстояния. Теория скейлинга [2, 3], которая обобщает многочисленные опытные данные, предсказывает существование определенного значения управляющего параметра, при котором происходит переход металл–неметалл (М–НМ) в трехмерной системе. При этом изучаемый металл может испытывать и обычные фазовые переходы (такие как твердое тело–жидкость и жидкость–пар) и возникает вопрос о соотношении между этими переходами и переходом М–НМ [4].

Простейшая постановка задачи для экспериментального исследования перехода М–НМ сводится к измерению термодинамических функций и удельного сопротивления [5]. Последняя величина позволяет судить о том, является ли данное термодинамическое состояние металлическим или нет. При этом, однако, возникает проблема, как отличить металлическое состояние от неметаллического при конечных температурах, поскольку затруднительно обнаружить щель в электронном энергетическом спектре, если ее ширина порядка или меньше температуры. При исследовании перехода М–НМ в твердом теле измеренные зависимости удельного сопротивления от величины управляющего параметра экстраполируют к температуре абсолютного нуля. Та-

* E-mail: rakhel@oivtran.ru

кая экстраполяция позволяет определить значение этого параметра, при котором появляется щель. Однако если переход происходит в жидком состоянии при высоких температурах и давлениях, то экстраполяция $T \rightarrow 0$ лишена смысла, поскольку самого жидкого состояния не существует в этом пределе. Чтобы обнаружить переход М–НМ в этом случае, измеряют семейство зависимостей удельного сопротивления и термодинамических функций от удельного объема при различных давлениях. Поскольку в области перехода М–НМ эти зависимости имеют определенные особенности [1], переход удается обнаружить и при высоких температурах.

К настоящему времени экспериментальные исследования перехода М–НМ выполнены в достаточно полной мере только для трех одноэлементных металлов: ртути, цезия и рубидия. У этих металлов критические точки оказались достижимы для стационарных методов [5–7]. Как выяснилось, в области перехода М–НМ термодинамические функции цезия и рубидия подобны (выполняется закон соответственных состояний), но термодинамические функции ртути не удовлетворяют этому подобию. При этом у ртути оказался иным и механизм перехода М–НМ. Причина этого заключается в следующем [1]. Внешняя оболочка атома ртути, на которой находятся два валентных электрона, имеет электронную конфигурацию $6s^2$. Переход М–НМ происходит из-за того, что при понижении плотности уменьшается ширина $6s$ - и $6p$ -зон. При нормальных условиях эти зоны перекрываются и поэтому ртуть является металлом, но при увеличении объема перекрытие уменьшается и при определенном значении объема появляется щель — запрещенная зона. Совершенно иная картина имеет место для рубидия и цезия. У этих одновалентных металлов внешние оболочки атомов имеют электронную конфигурацию $5s^1$ и $6s^1$ соответственно. Следовательно, состояния в s -зоне заполнены наполовину и такое положение, очевидно, сохранится при уменьшении их ширины. Считается, что у этих металлов переход М–НМ является переходом Мотта и он совпадает с фазовым переходом жидкость–пар [1].

Таким образом, у металлов с разной валентностью механизм перехода М–НМ различен. Чтобы выяснить, насколько универсальна эта картина, необходимо изучать металлы других групп периодической системы элементов, у которых критические точки недостижимы для стационарных исследований.

Для изучения теплофизических свойств металлов при высоких давлениях и температурах нами

была разработана импульсная методика [8]. С помощью этой методики были проведены измерения термодинамических функций и удельного сопротивления флюидов¹⁾ алюминия [8, 9], железа [10, 11] и вольфрама [12]. Погрешность измерения плотности в этих экспериментах составляла $\pm 10\%$, что существенно больше погрешности стационарных экспериментов [13] ($< 2\%$). В настоящей работе переход М–НМ изучается для флюида свинца. Плотность свинца, который испытывал тепловое расширение при контролируемом давлении, измерялась с помощью лазерного интерферометра с погрешностью меньше 4% . Погрешность измерения удельного сопротивления была не хуже погрешности стационарных измерений [13] ($< 5\%$).

Переход М–НМ для флюида свинца наблюдался при сверхкритических давлениях 0.6 – 5 ГПа и регистрировался по характерной зависимости температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от величины удельного объема. Заметим, что для свинца значения давления, температуры и удельного объема в критической точке известны [14]: $p_c = 0.25 \pm 0.05$ ГПа, $T_c = 5.5 \pm 0.5$ КК, $V_c/V_0 = 3.65 \pm 0.05$, где V_0 — удельный объем свинца в твердом состоянии при нормальных условиях. Как показали эксперименты с ртутью [5, 13], переход в неметаллическое состояние происходит вблизи значения удельного объема, при котором ТКС, будучи отрицательным, начинает резко возрастать по абсолютной величине с увеличением объема. Аналогичное поведение было обнаружено для флюида алюминия, а моделирование этого флюида методом квантовой молекулярной динамики показало [9], что переход в неметаллическое состояние и смена знака ТКС хорошо коррелируют друг с другом.

В настоящей работе теплофизические свойства флюида свинца изучались в широком интервале значений не только удельного объема, но и давления²⁾. Это позволило нам с достаточной точностью определить зависимости термодинамических величин, как от объема, так и от давления. В результате, удалось определить такие производные термодинамических величин, как коэффициент Грюнайзена и скорость звука, и тем самым более полно изучить влияние перехода М–НМ на термодинамические свойства.

¹⁾ Напомним, что этот термин обозначает текучее состояние вещества и объединяет (не различает) жидкое состояние и газообразное.

²⁾ Эксперименты с ртутью [13] проводились при давлениях $p \leq 0.5$ ГПа, а эксперименты с щелочными металлами [6, 7] — при $p < 0.1$ ГПа.

В заключение заметим, что изучение теплофизических свойств флюида свинца имеет важное прикладное значение, поскольку этот металл рассматривается как перспективный теплоноситель для ядерных реакторов на быстрых нейтронах.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ

Для наблюдения перехода М–НМ в свинце использовалась импульсная методика [7, 15, 16]. Она заключается в том, что образец свинца в форме прямоугольного параллелепипеда (отрезка фольги), помещается между двумя плоскими пластинами кварцевого стекла (или сапфира) и нагревается импульсом электрического тока амплитудой 10–100 кА и временем нарастания порядка 1 мкс. В эксперименте измеряются ток через образец, падение напряжения на образце и смещение поверхности образца, вызванное тепловым расширением.

Фотография экспериментальной сборки (слойки) с образцом, помещенным между двумя пластинами кварцевого стекла, представлена на рис. 1. Элементы сборки склеены с помощью прозрачного клея ультрафиолетового отверждения. При этом контролируется, чтобы между элементами сборки отсутствовали полости, а толщина слоя клея между пла-

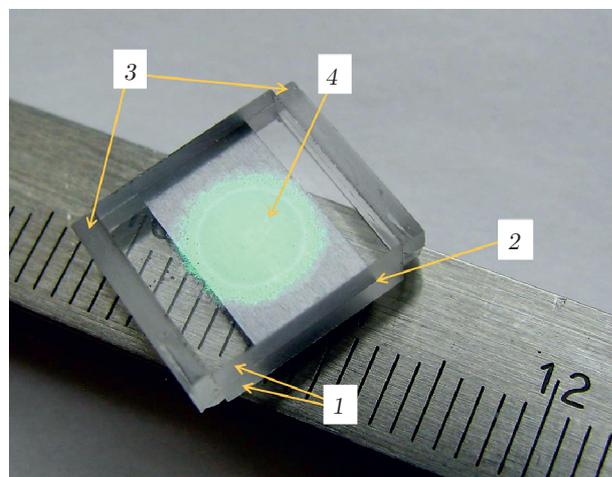


Рис. 1. Экспериментальная сборка для проведения эксперимента со свинцом: 1 — пластины кварцевого стекла, 2 — отрезок фольги свинца (толщиной 19 мкм), помещенной между пластинами, 3 — стеклянные пластины, приклеенные для упрочнения сборки, 4 — диэлектрическое зеркало, нанесенное на внутреннюю поверхность пластины (которая контактирует с образцом). Расстояние между штрихами штангенциркуля 1 мм

стинами и образцом не превышала 2 мкм. После склейки сборки концы образца, выступающие за пределы пластин, тщательно обрезались, так что длина образца была равна длине пластин (на рис. 1 стрелка 2 показывает один из концов образца). При размещении сборки в разрядной камере две ее грани, на которые выходят концы образца, прижимались к двум плоским латунным электродам, толщина которых сравнима с толщиной пластин стекла. Для обеспечения надежного контакта (механического и электрического) на поверхность электродов наносился тонкий слой индий-галиевой эвтектики, которая заполняла щели между слойкой и электродами. Ранее нами было показано, что такой образец, помещенный между двумя толстыми пластинами оконного материала³⁾, может быть однородно нагрет импульсом электрического тока и при этом его тепловое расширение будет одномерным [8, 10].

Настоящие эксперименты проводились на двух электроимпульсных установках. В дальнейшем мы будем называть их первая установка и вторая. На обеих установках электрическая цепь содержала последовательно включенную высоковольтную конденсаторную батарею, управляемый разрядник, балластное сопротивление и образец. Падение напряжения на образце измерялось на обеих установках с помощью резистивного делителя напряжения. Ток через образец на первой установке измерялся с помощью I-dot датчика собственного производства, а на второй — с помощью трансформатора тока Pearson Electronics 5046. Для измерения теплового расширения образцов использовался лазерный интерферометр. На первой установке использовался лазер с длиной волны 532 нм, а на второй — 1550 нм. Набор измеряемых величин позволяет нам для каждого эксперимента определять временные зависимости объема образца, давления в образце, внутренней энергии, энтальпии и удельного сопротивления. Эти физические величины определяются через измеряемые величины следующим образом.

По измеренным временным зависимостям тока через образец $I(t)$ и падения напряжения на его длине $U(t)$ находится джоулево тепло, рассеянное в образце, и его сопротивление

$$Q = \frac{1}{M} \int_0^t I(\tau) U_R(\tau) d\tau, \quad (1)$$

³⁾ Термин оконный материал используется в литературе для обозначения однородного оптически прозрачного материала с известными механическими и оптическими свойствами (сапфир, кварцевое стекло и др.)

$$R = \frac{U_R}{I}, \quad (2)$$

где Q — удельное джоулево тепло, рассеянное в образце, R — сопротивление образца, M — масса образца, U_R — активная составляющая падения напряжения. Величина U_R равна разности между полным падением напряжения на длине образца, которое измеряется делителем напряжения, и индуктивным вкладом:

$$U_R = U(t) - L_S \frac{dI(t)}{dt}, \quad (3)$$

где L_S — индуктивность контура, образованного образцом и прямолинейным проводником, соединяющим электрод с высоким потенциалом и делитель напряжения. Ввиду того, что толщина образца в наших экспериментах гораздо меньше его ширины и длины и такое соотношение остается справедливым в течение всего эксперимента⁴⁾, индуктивность L_S практически не меняется, и поэтому ее величина может быть определена достаточно точно [17].

Электропроводность σ (величина, обратная удельному сопротивлению) определяется по измеренным величинам согласно формуле

$$\sigma = \frac{l}{R(t)S(t)}, \quad (4)$$

где $S(t)$ — поперечное сечение образца, l — его длина, которая из-за одномерности теплового расширения образца остается постоянной. Поскольку ширина образца также не меняется (по той же причине), сечение образца $S(t)$ возрастает только из-за увеличения его толщины $d(t)$. Отсюда следует, что толщина образца однозначно связана с удельным объемом:

$$d = d_0 \frac{V(t)}{V_0}, \quad (5)$$

где d_0 — исходная толщина образца.

Толщина образца, который испытывает однородное и одномерное тепловое расширение, связана очевидным соотношением со смещением его поверхности:

$$d = d_0 + 2\Delta x, \quad (6)$$

где Δx — смещение одной из поверхностей образца, а коэффициент 2 учитывает симметрию теплового расширения.

⁴⁾ Такое соотношение выполнялось для интервала времени $t < 2$ мкс, в течение которого тепловое расширение является одномерным.

Смещение Δx измерялось с помощью лазерного интерферометра [15, 16]. Методика таких измерений заключается в следующем. На поверхность одной из двух пластин слойки, показанной на рис. 1, нормально падает луч лазера. Этот луч частично отражается от свободной поверхности пластины и формирует опорный луч, а частично преломляется и отражается от диэлектрического зеркала, нанесенного на поверхность пластины, которая контактирует с образцом (через тонкий слой клея). Этот второй луч (объектный) накладывается на опорный луч, и с помощью быстродействующего фотоприемника и осциллографа регистрируется их интерференция. Поскольку при сжатии пластины оконного материала образцом меняется оптическая разность хода этих лучей, меняется интенсивность света в области их интерференции. В настоящих экспериментах образец испытывал за время измерений 5–7-кратное увеличение толщины. Это соответствует изменению разности фаз между интерферирующими лучами на величину 10^2 – 10^3 радиан.

Интерферометрическая методика регистрации смещения поверхности образца основана на том, что показатель преломления оконного материала есть линейная функция плотности [18]. В этом случае смещение поверхности образца Δx за время, в течение которого разность фаз между интерферирующими лучами изменится на $\Delta\varphi$ радиан, равно

$$\Delta x = \frac{\lambda_0}{4\pi a} \Delta\varphi, \quad (7)$$

где λ_0 — длина волны лазера интерферометра, a — свободный член в линейной функции, аппроксимирующей зависимость показателя преломления оконного материала от плотности [17].

Формула (7) получена в предположении, что свободная поверхность пластины, от которой отражается опорный луч, находится в покое. Чтобы определить смещение поверхности образца и после начала движения свободной поверхности пластины, задача о движении пластины решалась численно. Постановка этой задачи такова. Необходимо определить смещение поверхности образца для случая, когда известна временная зависимость толщины пластины, которую фактически и дают интерферометрические измерения, а на свободной поверхности пластины задано граничное условие $p = 1$ атм.

Тщательное склеивание слойки из плоскопараллельных пластин оконного материала, у которых отклонение от параллельности на базе 10 мм не превышало 2 мкм, а также нанесение на одну из поверхностей пластины диэлектрического зеркала позволили

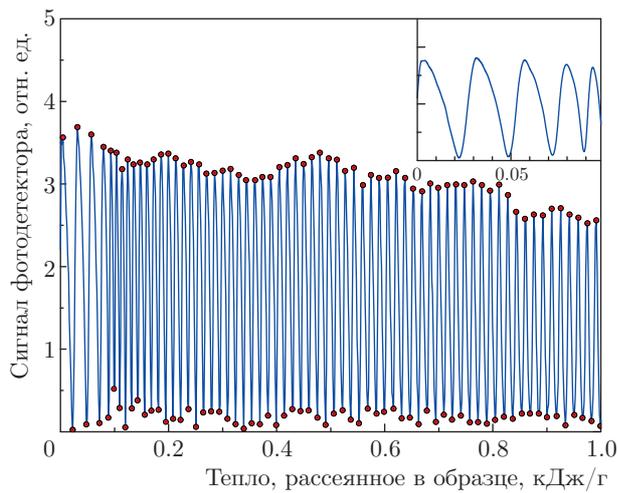


Рис. 2. Сигнал интерферометра Майкельсона как функция рассеянного в образце тепла: линия — измеренная зависимость, кружки — точки экстремумов, для которых определяются значения смещения поверхности образца. Вставка показывает форму сигнала в более крупном масштабе

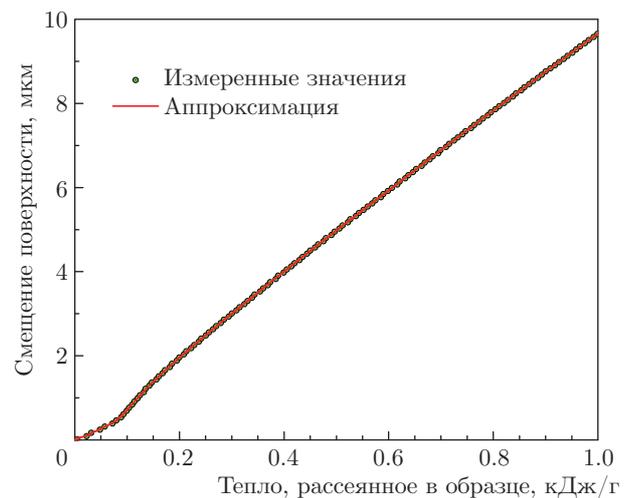


Рис. 3. (В цвете онлайн) Смещение поверхности образца как функция рассеянного в нем тепла: кружки — значения смещения для моментов времени, отвечающих экстремумам на рис. 2, линия — плавная аппроксимация по этим точкам, которая использовалась для определения давления в образце

добиться достаточно хорошего качества сигнала интерферометра. Кроме того, в нескольких экспериментах настоящей работы опорный луч формировался путем отражения не от свободной поверхности слойки, а от зеркала, которое не было связано со слойкой, и поэтому движение последней не возмущало опорный луч. Такой интерферометр обычно называют интерферометром Майкельсона.

На рис. 2 приведена зависимость сигнала лазерного интерферометра Майкельсона на длине волны 532 нм от величины тепла, рассеянного в образце для одного из экспериментов настоящей работы. Мы показываем зависимость интенсивности от величины тепла потому, что увеличение объема образца (тепловое расширение) пропорционально этой величине. Для временной же зависимости, ввиду изменения мощности нагрева образца, частота осцилляций интенсивности сильно меняется. Как видно на рис. 2, экстремумы выражены четко, а искажения самой зависимости (изменение амплитуды) незначительны, и поэтому положения экстремумов определяются с высокой точностью. Рассчитанное по этой зависимости смещение поверхности образца как функция рассеянного в образце тепла представлено на рис. 3. Красная линия — это плавная аппроксимация этой зависимости, которая использовалась для определения давления в образце. Укажем для справки, что значение энтальпии жидкой фазы свинца в точке плавления при давлении 1 атм равно 0.064 кДж/г, значение энтальпии в точ-

ке кипения равно 0.29 кДж/г, а теплота сублимации свинца равна 0.942 кДж/г [19, 20]. Таким образом, рис. 2 и рис. 3 демонстрируют возможность достаточно точного измерения объема образца свинца в твердом, жидком и газообразном состояниях.

Процедура определения давления в образце основана на измерении закона движения поверхности образца $\Delta x(t)$ и знании адиабаты Пуассона оконного материала. Задача сводится в этом случае к определению давления на поршне, который движется по известному закону в среде с известным уравнением состояния. Отметим, что поскольку движение пластин оконного материала в наших экспериментах является изэнтропическим⁵⁾ и начинается из состояния покоя, оно представляет собой простую волну [21]. Для сапфира зависимость давления от плотности на адиабате Пуассона может быть аппроксимирована функцией, имеющей форму адиабаты политропного газа. Это обстоятельство позволяет получить зависимость давления в простой волне от скорости движения поршня в аналитическом виде [8]. Процедура определения смещения поверхности образца и давления для случая, когда он помещен в слойку из пластин кварцевого стекла, описана в работе [16].

⁵⁾ Поскольку отводом тепла от образца в пластины оконного материала через слой клея толщиной 1–2 мкм можно пренебречь, а в исходном состоянии пластины однородны.

После того как определены временные зависимости давления $p(t)$ и удельного объема $V(t)$, вычисляется механическая работа, произведенная образцом над пластинами сапфира (на единицу массы образца)

$$A(t) = \int_0^t p dV. \quad (8)$$

Поскольку кинетической энергией образца, ввиду малости этой величины, можно пренебречь⁶⁾, находим изменение удельной внутренней энергии образца по отношению к ее значению при нормальных условиях:

$$\varepsilon = Q - A. \quad (9)$$

В заключение этого раздела укажем, что образцы свинца для этих экспериментов изготавливались путем прокатки заготовки, полученной при плавке свинца и слива чистой фракции расплава на поверхность тефлона. Такая заготовка прокатывалась при помощи вальцов до получения однородной по толщине фольги нужной толщины. Для изготовления образцов использовался свинец марки СЗ, содержание свинца в котором, согласно паспорту, не менее 99.9% (по массе). Основные примеси — Bi, Sb и Fe, содержание которых не превышает 0.06, 0.005 и 0.005 массовых процента соответственно.

Для определения массы образца, взвешивался на аналитических весах GR-202 (A&D) отрезок фольги в форме параллелепипеда. Толщина фольги определялась по измеренной массе, геометрическим размерам (ширине и длине отрезка фольги) и известной нормальной плотности свинца. Кроме того, контактным методом проводились измерения толщины образца и пластин оконного материала, а после склеивания слойки ее толщина также измерялась. Отсюда определялась толщина слоев клея между образцом и пластинами. Длина и ширина образца измерялись с погрешностью не хуже 10 мкм на компараторе длин ИЗА-2. Путем гидростатического взвешивания отрезка фольги весом около 1 г в воздухе и в дистиллированной воде была определена плотность свинца, которая оказалась в согласии с величиной 11.34 г/см³, приведенной в справочнике [20].

⁶⁾ В этих экспериментах кинетическая энергия образца не превосходила 0.3% от величины внутренней энергии, что значительно меньше погрешности определения последней ($\pm 3\%$.)

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измеренное в экспериментах этой работы семейство зависимостей плотности свинца от удельной энтальпии представлено на рис. 4. Это семейство получено путем изменения такого параметра, как давление в образце $p(t)$. На рис. 5 показано, как выглядит это же семейство на плоскости (p, V) . Для вариации закона возрастания давления в образце изменялись такие параметры эксперимента, как толщина образца (в диапазоне 19–57 мкм), начальное напряжение на батарее конденсаторов (7–21 кВ), материал пластин (сапфир, кварцевое стекло) и их толщина (2, 3 и 5 мм). Всего нами было проведено 28 экспериментов. На рис. 4 представлены зависимости только для 15 экспериментов, у которых кривые определенно различались на величину, превышающую разброс. Чтобы показать величину разброса, представлены зависимости для пар экспериментов с одинаковыми параметрами. Для оценки погрешностей настоящих измерений было проведено тщательное сравнение наших результатов с литературными данными. Поскольку литературные данные имеются для зависимостей на изобаре $p = 1$ атм [20, 22], а также на изобарах $p = 0.1$ – 0.4 ГПа [14], эти изобары были построены по результатам наших динамических экспериментов. Метод построения изобар заключался в следующем. Ввиду относительно малой сжимаемости свинца при давлениях $p \leq 0.4$ ГПа, функцию, которая описывает зависимость плотности от давления и удельной энтальпии, можно разложить в степенной ряд по отклонению давления от его значения на искомой изобаре и ограничиться линейным членом:

$$\rho(w, p) \approx \rho(w, p_0) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_w (p - p_0), \quad (10)$$

где ρ — плотность, w — удельная энтальпия, а p_0 — давление на искомой изобаре. Из (10) получаем соотношение

$$\rho(w, p_0) \approx \rho(w, p) - \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_w (p - p_0), \quad (11)$$

которое позволяет по результатам измерения плотности как функции давления и энтальпии для некоторого эксперимента с растущим давлением $\rho(w, p)$ получить зависимость на изобаре $\rho(w, p_0)$. Для этого, однако, необходимо предварительно определить производную $(\partial \rho / \partial p)_w$. Величина этой производной может быть найдена, если имеется семейство зависимостей $\rho(w, p)$, которое покрывает достаточно плотно область на плоскости (w, p) , где проходит искомая изобара. Семейство зависимостей, представ-

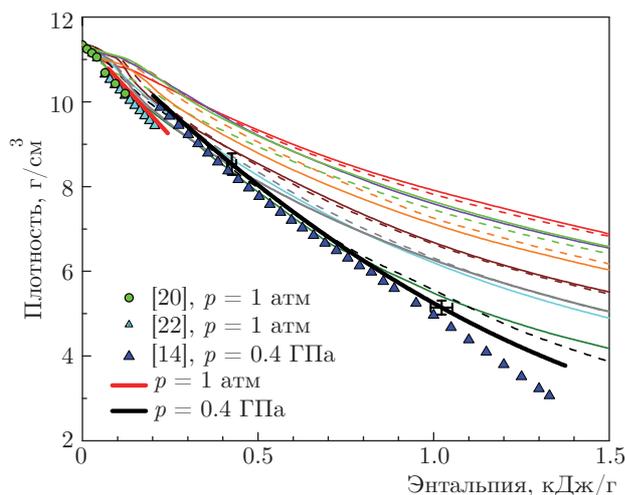


Рис. 4. (В цвете онлайн) Семейство зависимостей плотности свинца от удельной энтальпии, полученных в экспериментах этой работы (тонкие сплошные и штриховые линии), а также зависимости на двух изобарах $p = 1$ атм, $p = 0.4$ ГПа (соответственно красная и черная жирные линии), которые определены из настоящих данных, в сравнении со справочными данными [20] (зеленые кружки), данными статических экспериментов [22] (голубые треугольники) и результатами динамических экспериментов [14] (синие треугольники). Для изобары $p = 0.4$ ГПа показаны наши погрешности в определении значений плотности и энтальпии

ленное на рис. 4, вполне удовлетворяет этому требованию.

Из этого рисунка следует, что изобары, построенные по результатам наших измерений, согласуются как с данными статических измерений [20, 22], так и с результатами динамических экспериментов [14]. Заметим, что в работах [20, 22] были измерены зависимости плотности от температуры. Для построения зависимости плотности от удельной энтальпии использовались таблицы зависимости энтальпии от температуры на изобаре $p = 1$ атм [19]. Как следует из рис. 4, различие между нашими результатами и результатами стационарных измерений не превышает 2%. Поскольку погрешность стационарных экспериментов [20, 22] не превышает 0.25%, мы оценили, что наша погрешность меньше 4% для всего диапазона значений плотности. Из рис. 4 также следует, что наши результаты согласуются с результатами динамических экспериментов [14] (в пределах их погрешности 5% и нашей погрешности меньшей 4%) вплоть до значений энтальпии 1.1 кДж/г. На рис. 5 показаны отрезки изобар, для которых были проведены измерения [14]. Как следует из этого рисунка, гораздо более широкая область состоя-

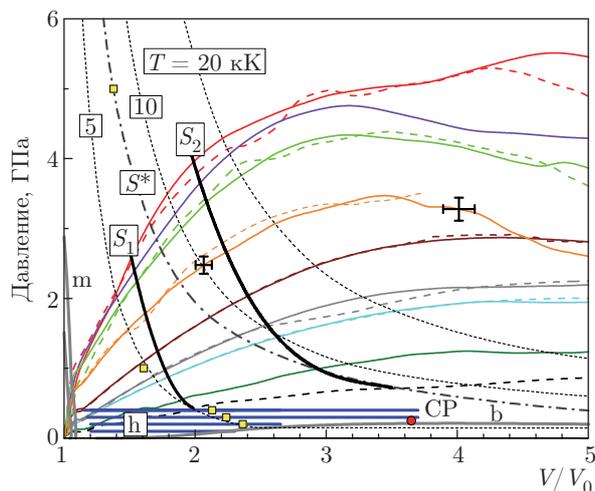


Рис. 5. (В цвете онлайн) Семейство зависимостей давления от приведенного объема, измеренных в экспериментах этой работы (тонкие сплошные и штриховые линии, которые выходят из начала координат). Отмечены изобары (h), для которых были проведены измерения в работе [14], критическая точка свинца (CP), оцененная по данным работы [14], а также область плавления (m), линия равновесия жидкость–пар (b) и изотермы $T = 5, 10$ и 20 кК согласно уравнению состояния [23]. Изэнтропа, полученная в работе [24] (S^*), и пять точек на изэнтропе пористого свинца (пористостью 2.2) из работы [25], по уравнению состояния [26], сравнивается с изэнтропами этой работы S_2 и S_1 соответственно. Двумя черными крестиками отмечены наши погрешности

ний на плоскости (p, V) , в которой выполнены наши измерения, пересекается с областью измерений работы [14]. Именно для этой области пересечения мы и можем проводить прямое сравнение наших результатов с результатами измерений Ходгсона [14]. Из рис. 4 следует, что на конце интервала значений плотности, измеренных в работе [14], обнаруживается отличие по сравнению с нашими результатами. Это отличие может быть вызвано как систематической погрешностью работы [14] в определении объема образца при больших значениях этого объема, так и ошибкой экстраполяции наших данных к давлению $p = 0.4$ ГПа. Как видно из рис. 5, такую экстраполяцию нам необходимо было выполнять при построении этой изобары для значений удельного объема $V/V_0 > 2.0$.

На рис. 5 показаны также область плавления, линия равновесия жидкость–пар и изотермы $T = 5, 10$ и 20 кК, рассчитанные по уравнению состояния [23]. Это уравнение состояния конструировалось для описания результатов экспериментов по ударному сжатию и изэнтропическому расширению сплошных

и пористых образцов свинца. Поскольку температура в наших экспериментах не измерялась, мы могли сравнить полученные нами зависимости с зависимостями, рассчитанными по этому уравнению состояния только на изэнтропах. Метод построения изэнтроп по результатам измерений зависимости $\varepsilon(p, V)$ для некоторого семейства линий на плоскости (p, V) описан в работе [11]. При этом само значение энтропии на изэнтропе не известно, а строится изэнтропа, которая выходит из некоторой заданной точки на плоскости (p, V) . На рис. 5 представлена изэнтропа, полученная в работе [24] (S^*), а также пять точек на изэнтропе пористого свинца [25] (желтые квадратики), рассчитанной по уравнению состояния [26]. Эти изэнтропы сравниваются с двумя изэнтропами этой работы. Видно, что изэнтропа [24] плохо согласуется с нашей изэнтропой S_2 (с которой она пересекается). Значения давления и удельного объема на изэнтропе [26] несколько лучше согласуются с нашей зависимостью на изэнтропе S_1 .

Переход свинца из металлического состояния в неметаллическое обнаруживался по изменению знака ТКС при постоянном объеме, который определяется как производная:

$$\eta = \left(\frac{\partial \sigma^{-1}}{\partial T} \right)_V. \quad (12)$$

Как известно, для четырехвалентного жидкого металла этот коэффициент должен быть положительным [27]. В неметаллическом состоянии в электронном энергетическом спектре вблизи уровня Ферми возникает щель и поэтому производная η становится отрицательной [1]. При увеличении объема ТКС неметалла сильно возрастает по абсолютной величине, так как щель возрастает до величины, сопоставимой с потенциалом ионизации атома. Для обнаружения такого поведения удельного сопротивления строилось семейство зависимостей удельного сопротивления от приведенного объема для всех экспериментов этой серии. Точка перехода М–НМ или, вернее, интервал значений удельного объема, в котором происходил этот переход, определялся по пересечению зависимостей, отвечающих различным давлениям.

На рис. 6 приведены измеренные нами зависимости удельного сопротивления свинца от относительного объема для некоторых экспериментов этой серии. Показаны зависимости для некоторой группы экспериментов из семейства, представленного на рис. 5, у которых различие в величине давления было достаточно большим, чтобы отчетливо проявлялся эффект давления. На рисунке видно, что

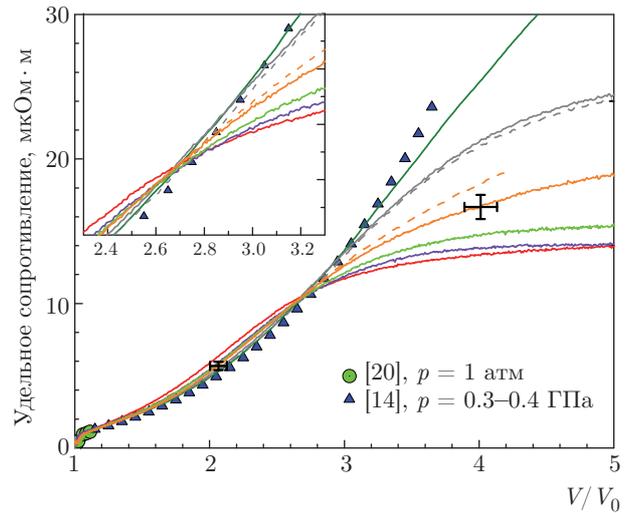


Рис. 6. (В цвете онлайн) Удельное сопротивление флюида свинца как функция приведенного объема: линии — зависимости, полученные в экспериментах этой работы, значки — литературные данные [14, 20], два черных крестика — наши погрешности. Вставка показывает эти зависимости в большем масштабе в окрестности перехода М–НМ

для фиксированного значения объема из интервала $V/V_0 < 2.7$ удельное сопротивление возрастает с увеличением давления. Этот вывод следует из сопоставления зависимостей, представленных на рис. 6 и рис. 5. Заметим, что на этих рисунках соответствующие зависимости изображены одинаковыми линиями. Таким образом, в отмеченном выше диапазоне приведенного объема производная $(\partial \sigma^{-1} / \partial p)_V$ имеет положительный знак. Поскольку справедливо тождество

$$\left(\frac{\partial \sigma^{-1}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \sigma^{-1}}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (13)$$

а температурный коэффициент давления $(\partial p / \partial T)_V$ положителен, положительным будет и ТКС. Таким образом, в интервале $V/V_0 < 2.7$ величина $\eta > 0$, а следовательно, при этих значениях объема свинец является металлом. Следует отметить также, что эффект давления мог быть изучен лишь для интервала $V/V_0 \geq 1.2$, поскольку давление в образце определялось по величине изменения объема.

Из рис. 6 следует, что при значениях относительного объема $V/V_0 > 2.7$ ТКС определенно становится отрицательным и быстро возрастает по абсолютной величине при увеличении объема. Такое поведение свидетельствует о переходе свинца в неметаллическое состояние. Вставка на рис. 6 показывает измеренные нами зависимости в большем масштабе для окрестности перехода М–НМ. Как следует из

этой вставки, в интервале $V/V_0 < 2.7$ для любых двух зависимостей та из них, которая измерена при большем давлении, расположена выше, а в интервале $V/V_0 > 2.7$ их порядок следования меняется на обратный. Отметим также, что рис. 6 демонстрирует согласие наших результатов измерений удельного сопротивления со справочными данными [20] и результатами динамических экспериментов [14].

Одной из задач настоящей работы было измерение термодинамических функций свинца для широкой области состояний на плоскости (p, V) как в окрестности перехода М–НМ, так и вдали от него. Температура в наших экспериментах не измерялась и поэтому вся доступная нам информация о термодинамических свойствах этого флюида могла быть взята только из калорического уравнения состояния, т. е. из зависимости $\varepsilon(p, V)$. Значения давления, внутренней энергии и удельного сопротивления свинца, измеренные на восьми изохорах в области перехода М–НМ, представлены в таблице. Легко видеть, что путем дифференцирования функции $\varepsilon(p, V)$ можно найти такие важные термодинамические величины, как коэффициент Грюнайзена и скорость звука. Коэффициент Грюнайзена определяется как производная:

$$\gamma = \left(\frac{\partial p V}{\partial \varepsilon} \right)_V. \tag{14}$$

Процедура нахождения этой производной была следующей. На определенной изохоре брались значения pV и ε , при которых линии семейства, представленного на рис. 4 и рис. 5, пересекали эту изохору. Производная определялась путем линейной аппроксимации (методом наименьших квадратов) зависимости pV от ε на этой изохоре. При этом проверялось, что линейная аппроксимация является достаточно точной. В частности, выяснялось, что нет скачков или изломов на этой зависимости и что зависимость не может быть аппроксимирована с лучшей точностью параболой.

Как оказалось, для всего диапазона давлений, при которых были выполнены наши измерения, коэффициент Грюнайзена не зависит от давления и является функцией только объема. Это означает, что уравнение состояния флюида свинца имеет вид уравнения Ми–Грюнайзена [30]. Полученные нами значения коэффициента Грюнайзена как функция приведенного объема представлены на рис. 7. Отмечена погрешность этих значений. Из рисунка следует, что наши результаты согласуются с имеющимися литературными данными, полученными путем прямых измерений [28]. Значения коэффициента Грю-

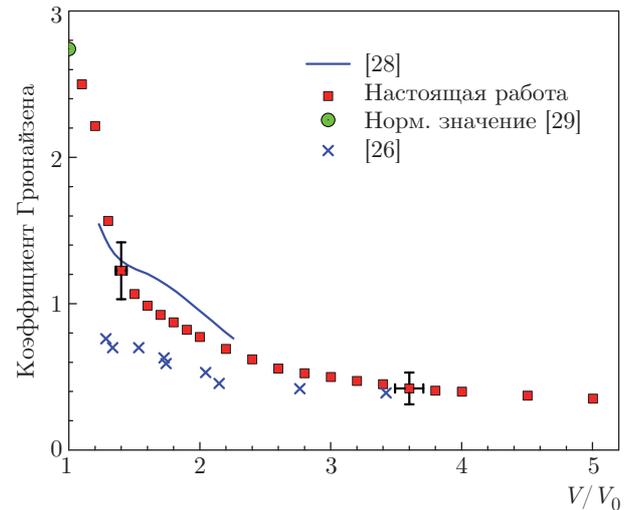


Рис. 7. (В цвете онлайн) Коэффициент Грюнайзена флюида свинца как функция приведенного объема: красные квадратики — значения, полученные в этой работе, два черных крестика — наши погрешности, отрезок синей линии — данные [28], зеленый кружок — значение в твердом состоянии при нормальных условиях [29], синие крестики — уравнение состояния [26]

найзена по уравнению состояния [26] были получены путем дифференцирования изэнтроп, представленных в работе [25].

Весьма интересным является факт уменьшения коэффициента Грюнайзена ниже значения для одноатомного идеального газа $\gamma = 2/3$. Такое поведение свидетельствует о сильном кулоновском взаимодействии между частицами плотной плазмы [30], в которую, как было показано выше, переходит флюид свинца, когда удельный объем возрастает до значений $V/V_0 > 2.7$. Следует отметить, что для неидеальной плазмы золота значения коэффициента Грюнайзена в диапазоне $\gamma = 0.36–0.46$ были измерены в экспериментах по импульсному изохорическому нагреву [31].

Вторая термодинамическая величина, которая непосредственно определяется из наших результатов, есть скорость звука c_s . Она связана с коэффициентом Грюнайзена и производной $(\partial \rho / \partial p)_w$, которую мы вычисляли для построения изобар, соотношением

$$c_s = \left[\frac{\gamma + 1}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_w} \right]^{1/2}. \tag{15}$$

Таблица. Значения давления, внутренней энергии и удельного сопротивления свинца, измеренные в экспериментах этой работы на восьми изохорах в области перехода М–НМ

V/V_0	p , ГПа	ε , кДж/г	σ^{-1} , мкОм·м	V/V_0	p , ГПа	ε , кДж/г	σ^{-1} , мкОм·м
1.5	2.46	0.79	2.79	3.5	5.02	4.64	12.79
	2.29	0.71	2.61		4.66	4.05	13.26
	2.10	0.68	2.58		4.38	3.90	13.81
	1.58	0.64	2.50		3.46	3.29	15.05
	1.54	0.70	2.65		3.41	2.92	15.83
	0.69	0.57	2.52		1.94	2.35	17.73
	0.69	0.54	2.56		2.08	2.28	17.89
	0.38	0.50	2.47		1.15	1.68	19.58
2.0	3.77	1.66	5.88	4.0	5.19	5.44	13.34
	3.57	1.48	5.45		4.44	4.88	13.82
	3.30	1.41	5.38		4.24	4.65	14.73
	2.38	1.30	5.26		3.28	3.82	16.71
	2.54	1.33	5.39		2.12	2.77	20.87
	1.21	1.01	4.97		2.16	2.68	21.21
	1.19	1.01	5.06		1.24	1.89	25.32
	0.61	0.84	4.90		5.22	6.11	13.67
2.5	4.29	2.70	9.50	4.5	4.35	5.66	14.03
	4.39	2.32	9.16		4.03	5.35	15.17
	3.98	2.20	9.06		2.88	4.21	18.01
	2.95	2.00	9.07		2.21	3.15	22.86
	3.10	1.90	9.08		2.17	3.05	23.25
	1.58	1.42	8.65		1.22	2.08	30.73
	1.59	1.44	8.87		4.89	6.78	13.97
	0.80	1.16	8.68		4.29	6.39	14.13
3.0	4.97	3.71	11.71	5.0	3.61	6.02	15.45
	4.73	3.20	11.82		2.60	4.60	18.84
	4.24	3.08	12.11		2.25	3.48	24.08
	3.29	2.67	12.63		2.19	3.39	24.45
	3.35	2.44	12.82		1.24	2.24	35.18
	1.74	1.88	13.27				
	1.90	1.86	13.54				
	1.01	1.43	13.69				

Заметим, что при вычислении значений производной $(\partial\rho/\partial p)_w$ использовалась процедура, аналогичная той, которая применялась для определения значений коэффициента Грюнайзена. Как оказалось, при фиксированной энтальпии зависимость плотности от давления достаточно точно аппроксимиру-

ется линейной функцией, а следовательно, в пределах точности настоящих измерений производная $(\partial\rho/\partial p)_w$ есть функция только энтальпии. Полученная нами зависимость скорости звука от приведенной плотности V_0/V на изобаре $p = 0.8$ ГПа представлена на рис. 8. Эта изобара соответствует са-

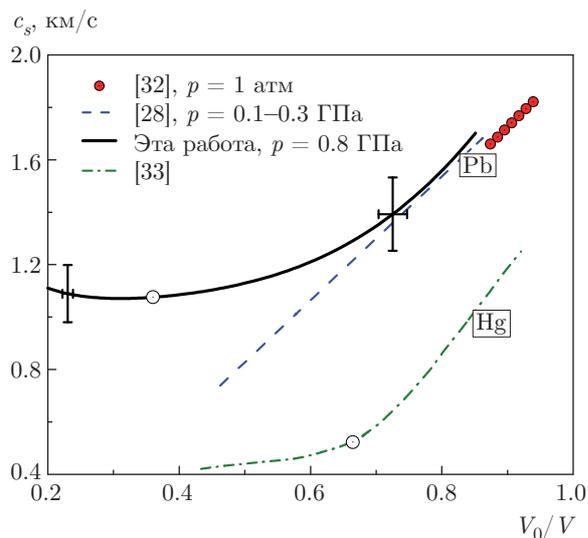


Рис. 8. (В цвете онлайн) Скорость звука как функция относительной плотности: черная сплошная линия — зависимость на изобаре 0.8 ГПа, полученная в этой работе, два черных крестика — наши погрешности, красные кружки — результаты стационарных измерений [32], синяя штриховая линия — данные динамических экспериментов [28], зеленая штрихпунктирная линия — зависимость для ртути [33]. Отмечены точка перехода М–НМ, обнаруженного в этой работе, и точка перехода для ртути — два белых кружка

тому низкому давлению, при котором наши данные позволяют определить скорость звука для всего интересующего нас диапазона плотности (см. рис. 4).

Как следует из рис. 8, наши данные согласуются с результатами стационарных измерений [32], а в диапазоне значений приведенной плотности 0.6–0.85 имеется согласие с данными работы [28]. Отклонение наших данных от линейной зависимости работы [28] при значениях приведенной плотности $V_0/V < 0.6$ объясняется, по-видимому, методической погрешностью измерения скорости звука в работе [28]. Эта погрешность связана с тем, что при низкой плотности образца скорость звука в свинце становилась сопоставимой со скоростью звука в аргоне, в атмосфере которого находился образец. Авторы работы [28] оценили минимальную плотность свинца, при которой они еще могут измерять скорость звука, равной $V_0/V \approx 0.45$. По-видимому, эта плотность несколько выше. Отметим, что наша погрешность в определении скорости звука меньше 10%. На рис. 8 приведена также аналогичная зависимость, полученная для ртути [33]. Как следует из сравнения зависимостей скорости звука от плотности для свинца и ртути, имеется сходство, кото-

рое заключается в том, что сильная зависимость от плотности сменяется в некоторой окрестности перехода М–НМ пологой зависимостью. В случае свинца, для которого измерения были проведены в более широком диапазоне плотности (как следует из рис. 8), при значениях плотности $V_0/V < 0.3$ скорость звука возрастает при понижении плотности, т. е. флюид свинца ведет себя как газ (плазма).

4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано в предыдущем разделе, флюид свинца становится неметаллом, когда $V > 2.7V_0$. Из рис. 5 следует, что для каждого отдельного эксперимента этот переход происходил почти при постоянном давлении. Однако для разных экспериментов величина давления в точке перехода варьировалась в довольно широком диапазоне (0.6–5 ГПа), а удельная энтальпия достигала значений 1.1–3.3 кДж/г. Таким образом, переход М–НМ происходил при давлениях, которые в 2–20 раз превышали критическое давление, а удельная энтальпия в 1–3.5 раза превосходила теплоту сублимации. Если воспользоваться результатами измерений теплоемкости жидкого свинца [28], то легко оценить величину температуры, которая достигалась в наших экспериментах в окрестности перехода М–НМ: $T = 8–30$ кК. Следовательно, полученные результаты демонстрируют, что, несмотря на большие значения температуры и давления, существует определенное значение удельного объема, при котором ТКС свинца обращается в нуль⁷⁾. Таким образом, наблюдается достаточно «резкий» переход М–НМ, управляющим параметром которого является именно объем, а не давление (или температура). Какова причина этого? Естественно предположить, что в электронной подсистеме есть большой энергетический масштаб, который гораздо больше температуры и поэтому «размытие» невелико. Таким масштабом может быть температура Ферми. Оценим эту температуру по модели ферми-газа

$$T_F = \frac{(\hbar k_F)^2}{2m}, \tag{16}$$

где m — масса электрона, $k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$ — волновой вектор электрона на уровне Ферми, а n_e — концентрация электронов проводимости. Подставляя в

⁷⁾ Значение объема, при котором ТКС обращается в нуль, получено путем расчета среднеквадратичного отклонения зависимостей, представленных на рис. 6, от их среднего значения. Это отклонение достигает минимума в интервале $V/V_0 = 2.7 \pm 0.1$.

эту формулу значение электронной концентрации, соответствующей объему $V/V_0 = 2.7$, и предполагая, что валентность свинца $z = 4$, получим $T_F \approx 56$ кК. Это значение, действительно, существенно выше температур, при которых наблюдался переход М–НМ. Однако следует заметить, что электронный вклад в теплоемкость при таких температурах становится сопоставимым с вкладом атомов.

Согласно дифракционной теории проводимости жидких металлов [27], ТКС четырехвалентного жидкого металла должен быть положительным. Это мы и регистрируем для жидкого свинца, когда его объем $V/V_0 < 2.7$. При значениях объема $V/V_0 > 2.7$ ТКС становится отрицательным. Известно, что для металлического состояния квантовая интерференция может приводить к отрицательному ТКС [3]. Однако в нашем случае, ввиду высоких температур, большинство актов рассеяния электронов являются неупругими и поэтому влиянием интерференции можно пренебречь [1]. Таким образом, переход М–НМ для флюида свинца происходит вблизи изохоры $V/V_0 = 2.7$ и состояния с большим объемом, для которых ТКС отрицателен, соответствуют неметаллу. Заметим, что переход М–НМ для свинца происходит при плотности, которая в 1.4 раза выше плотности в критической точке, и это значение очень близко к соответствующему значению для ртути.

При изменении некоторого управляющего параметра переход М–НМ всегда происходит через состояние металла, в котором длина свободного пробега электронов проводимости уменьшается до минимального значения порядка среднего межатомного расстояния [1]. В этом состоянии проводимость принимает некоторое характерное значение, которое называют минимальной металлической проводимостью. Для оценки этой величины можно воспользоваться формулой для проводимости жидкого металла, полученной в квазиклассическом приближении:

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{\hbar k_F} l_e, \quad (17)$$

где e — заряд электрона, l_e — длина свободного пробега электронов. Как следует из (17), температурная зависимость проводимости связана с зависимостью от температуры длины свободного пробега. Когда l_e уменьшается (из-за возрастания температуры или увеличения удельного объема) и достигает минимума, то температурная зависимость исчезает. Такое поведение проводимости вполне согласуется с нашими результатами, которые демонстрируют при значениях относительного объема $V/V_0 = 2.3$ – 2.7

ослабление температурной зависимости и обращение ТКС в нуль вблизи изохоры $V/V_0 = 2.7$. Величину удельного сопротивления при этом значении объема естественно связать с «минимальной металлической проводимостью», которая для свинца оказывается равной $\sigma_{mm} \approx 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Отметим, что для цезия и рубидия $\sigma_{mm} \approx 1500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [6, 7], для ртути $\sigma_{mm} \approx 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [6, 13], а для алюминия $\sigma_{mm} \approx 2000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [9]. Из сравнения этих величин следует, что для одноэлементных металлов значения σ_{mm} совпадают по порядку величины.

Проводимость в неметаллическом состоянии ($V/V_0 > 2.7$) описывается зависимостью [1]

$$\sigma = \sigma_{mm} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (18)$$

где $\Delta E(V)$ — ширина щели в электронном энергетическом спектре, которая зависит от удельного объема. Проведенные нами оценки показывают, что для флюида свинца при значениях объема $V/V_0 = 3.6$ – 4.0 ширина щели составляет $\Delta E \approx 4$ – 6 эВ. Эти значения согласуются с величиной потенциала ионизации атома свинца $I_1 = 7.4$ эВ.

Внешняя незаполненная оболочка атома свинца имеет электронную конфигурацию $6s^2 6p^2$. Следовательно, в конденсированном состоянии независимо от того, какова ширина зон $6s$ и $6p$, самая верхняя зона всегда будет оставаться частично заполненной. В этом случае переход М–НМ может быть либо переходом Мотта, либо переходом Мотта – Андерсона, но не переходом, связанным с перекрытием зон. Для перехода Мотта известен критерий [1]

$$a_H^* n_c^{1/3} \approx 0.26, \quad (19)$$

где a_H^* — эффективный боровский радиус атома (радиус локализации электрона), n_c — концентрация атомов в точке перехода М–НМ. Формула (19) получена для одновалентного металла, у которого электрон находится в s -состоянии. Однако, как показано в работе [34], эта формула, по-видимому, носит более универсальный характер и может быть применена к p -состояниям. Если взять в качестве a_H^* расстояние до первого максимума распределения электронной плотности для $6p$ -состояния электрона в атоме свинца, которое равно 1.215 \AA [35], то получим значение $n_c \approx 0.3n_0$, где n_0 — концентрация атомов свинца при нормальных условиях. Таким образом, критерий Мотта (19) дает концентрацию атомов в точке перехода, близкую к значению, при котором ТКС обращается в нуль. Поскольку для свинца значение

удельного объема, при котором происходит переход М–НМ, не зависит от температуры, отсюда следует, что мы имеем дело именно с переходом Мотта, а не с переходом Андерсона. Последний зависит от величины беспорядка в системе и поэтому должен зависеть от температуры.

Имеются ожидания, что переход Мотта является фазовым переходом первого рода [1, 4]. В связи с этим нами была выполнена тщательная проверка наличия признаков перехода первого рода в окрестности наблюдаемого перехода М–НМ. Как известно, фазовый переход первого рода приводит к изломам изэнтроп на бинадали. Процедура построения изэнтроп по измеренным зависимостям $\varepsilon(p, V)$ для некоторого семейства линий на плоскости (p, V) описана в работах [11, 12]. Для флюида свинца строились изэнтропы, которые на плоскости (p, V) пересекают изохору $V/V_0 = 2.7$ (одна из таких изэнтроп показана на рис. 5). Однако никаких особенностей в окрестности перехода М–НМ ни на изэнтропах, ни на изобарах, ни на исходных зависимостях смещения поверхности образца от величины рассеянного в нем тепла, мы не обнаружили. Таким образом, несмотря на то, что переход М–НМ для флюида свинца происходит при определенной плотности, в диапазоне давлений $p = 0.6\text{--}5$ ГПа он является непрерывным.

В работах [36, 37] переход М–НМ рассматривается как перколяционный переход в системе твердых шаров. Такими шарами являются «квазиатомы», которые начинают возникать в системе по мере приближения к точке перехода со стороны металла. В качестве радиуса «квазиатома» r_a берется радиус классически доступной области для валентного электрона в самосогласованном поле ядра и остальных электронов

$$r_a = \frac{e^2}{I_1}. \quad (20)$$

Постулируется, что «квазиатомы» начинают возникать в системе, когда доля занимаемого ими объема

$$\zeta = \frac{4}{3} \pi r_a^3 n \quad (21)$$

становится меньше $2/3$. При этом сам переход М–НМ происходит, когда эта доля понижается до значения $\zeta \approx 1/3$. Эти два значения взяты из теории протекания и соответствуют максимальной плотности упаковки твердых шаров и минимальной плотности, при которой образуется бесконечный кластер по соприкасающимся шарам. Таким образом, теория протекания предсказывает определенное значение удельного объема, вблизи которого происходит

переход М–НМ. Оценка этого значения для свинца из соотношения $\zeta = 1/3$, дает $V/V_0 \approx 3.0$, что хорошо согласуется с результатами наших измерений удельного сопротивления. Однако модель [36] предсказывает отрицательный знак ТКС уже при значениях объема $V/V_0 \geq 1.1$, что противоречит нашим результатам. Заметим, что критерий Герцфельда [38], который качественно верно описывает наблюдаемое разделение одноэлементных веществ на металлы и неметаллы [39], также предсказывает определенную плотность перехода М–НМ. В этом случае атомам приписывается размер, определяемый величиной поляризуемости, а переход в неметаллическое состояние происходит, когда доля объема, который приходится на атомы, удовлетворяет неравенству $\zeta < 1$. Для свинца этот критерий предсказывает переход в неметаллическое состояние при значениях объема $V/V_0 > 0.96$. Таким образом, ни модель Герцфельда, ни модель Ликальтера не описывают наблюдаемый переход М–НМ для флюида свинца.

В работе [30] получен термодинамический критерий перехода М–НМ для флюида, уравнение состояния которого имеет вид уравнения Ми–Грюнайзена. Как отмечалось в предыдущем разделе, именно такой вид имеет уравнение состояния флюида свинца. Согласно [30], переход флюида из металлического состояния в неметаллическое происходит, когда коэффициент Грюнайзена понижается до значения $\gamma = 1/2$. Как следует из рис. 7, это согласуется с результатами настоящих измерений. Заметим также, что из соотношений, представленных в работе [30], следует постоянство молярной теплоемкости на линии перехода М–НМ: $C_V = 3R$ (R — газовая постоянная). Такое поведение флюида имеет простое объяснение. В самом деле, на линии перехода $\gamma = 1/2$, поэтому вклад в теплоемкость от кинетической и потенциальной энергии одинаков [30]. А ввиду того, что вклад в теплоемкость от электронной компоненты на изохоре перехода М–НМ обращается в нуль [30], остается только вклад от атомов (классических частиц). Чтобы проверить эти предсказания о теплоемкости флюида на линии перехода М–НМ, необходимо провести измерения температуры величиной 8–30 кК. В настоящее время, к сожалению, нет экспериментальной методики, которая позволила бы выполнить такие измерения.

В заключение отметим работу [40], в которой на основе анализа результатов молекулярно-динамического моделирования классических флюидов предсказано существование на фазовой диаграмме особой линии, отделяющей состояния с раз-

личным характером движения атомов. Положение этой линии (линии Френкеля) определяется равенством $\tau \approx \tau_0$ [41], где τ — время «оседлой» жизни атома [42], т. е. время, в течение которого он совершает колебания вблизи временного положения равновесия, а τ_0 — период таких колебаний. Результаты молекулярно-динамического моделирования указывают на то, что на линии Френкеля параметр $\zeta \approx 0.3$ [40], а сама эта гипотетическая линия, будучи построенной на плоскости $(\ln p, \ln T)$, параллельна линии плавления [41]. Если определить наклон линии плавления свинца по справочным данным [43], то оказывается, что в диапазоне давлений 1–10 ГПа величина производной $d \ln p / d \ln T$ уменьшается с ростом давления от значения 5.6 до значения 4.0. Как следует из результатов настоящей работы, линия перехода М–НМ близка к изохоре, а уравнение состояния свинца имеет вид уравнения состояния Ми–Грюнайзена. Отсюда следует, что на изохоре перехода М–НМ приращение давления

$$dp = \frac{\gamma}{VA} C_V dT,$$

где A — атомный вес свинца. На этой изохоре γ , C_V и V остаются постоянными, поэтому давление является линейной функцией температуры. Подставляя численные значения этих величин, легко построить изохору перехода М–НМ на плоскости $(\ln p, \ln T)$. Анализ показал, что ее наклон в диапазоне давлений 1–5 ГПа уменьшается с ростом давления от значения 2.3 до значения 2.0. Таким образом, для флюида свинца линия перехода М–НМ не параллельна кривой плавления.

Заметим, что результаты молекулярно-динамического моделирования свидетельствуют о постоянстве вдоль линии Френкеля теплоемкости и коэффициента Грюнайзена: $C_V = 2R$ [40, 41], $\gamma \approx 1.7$ (для системы частиц, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Ленард-Джонса) и $\gamma \approx 1$ (для системы мягких сфер) [44]. Отсюда следует, что некоторая связь между гипотетической линией Френкеля и линией перехода М–НМ все же существует.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты измерений термодинамических функций и удельного сопротивления флюида свинца для широкой области состояний на плоскости (p, V) . Обнаружено, что при сверхкритических давлениях $p = 0.6$ –5 ГПа этот флюид испытывает хорошо выраженный переход М–НМ. В

окрестности перехода термодинамические функции флюида не имеют признаков перехода первого рода. Показано, что коэффициент Грюнайзена флюида свинца не зависит от давления, а является функцией только удельного объема.

Авторы выражают благодарность А. Г. Капительному за прокатку фольг свинца, из которых изготавливались образцы. Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», контракт № Н.4х.241.9Б.17.1013 от 20 февраля 2017 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor & Francis Ltd. (1984).
2. P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
3. В. Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, Физматлит, Москва (2013).
4. Я. Б. Зельдович, Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* **14**, 32 (1944).
5. И. К. Кикоин, А. П. Сенченков, С. П. Наурзаков и др., Препринт ИАЭ-2310 (1973).
6. F. Hensel and E. U. Franck, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 697 (1968).
7. G. Franz, W. Freyland, and F. Hensel, *J. Physique Colloq.* **41**, C8-70 (1980).
8. V. N. Korobenko and A. D. Rakhel, *Phys. Rev. B* **75**, 064208 (2007).
9. J. Cl erouin, P. Noiret, V. N. Korobenko et al., *Phys. Rev. B* **78**, 224203 (2008).
10. В. Н. Коробенко, А. Д. Рахель, *ЖЭТФ* **139**, 746 (2011).
11. V. N. Korobenko and A. D. Rakhel, *Phys. Rev. B* **85**, 014208 (2012).
12. V. N. Korobenko and A. D. Rakhel, *Phys. Rev. B* **88**, 134203 (2013).
13. И. К. Кикоин, А. П. Сенченков, *ФММ* **24**, 843 (1967).
14. W. M. Hodgson, Ph. D. Thesis, Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-52493 (1978).
15. A. M. Kondratyev, V. N. Korobenko, and A. D. Rakhel, *Carbon* **100**, 537 (2016).

16. A. M. Kondratyev, V. N. Korobenko, and A. D. Rakhel, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 265501 (2016).
17. V. N. Korobenko and A. D. Rakhel, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 045701 (2014).
18. B. J. Jensen, D. V. Holtkamp, P. A. Rigg et al., *J. Appl. Phys.* **101**, 013523 (2007).
19. Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др., *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание*, т. 2, кн. 1, Наука, Москва (1979).
20. В. Е. Зиновьев, *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*, Металлургия, Москва (1989).
21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, т. VI, Гидродинамика, Наука, Москва (1986).
22. С. В. Станкус, Р. А. Хайрулин, *ТВТ* **44**, 393 (2006).
23. Л. В. Альтшулер, А. В. Бушман, М. В. Жерноклетов и др., *ЖЭТФ* **78**, 741 (1980).
24. В. Е. Фортов, А. А. Леонтьев, А. Н. Дремин и др., *Письма в ЖЭТФ* **20**, 30 (1974).
25. G. I. Kanel, S. V. Razorenov, and V. E. Fortov, *Shock-Wave Phenomena and the Properties of Condensed Matter*, Springer-Verlag, New York (2004).
26. V. E. Fortov and I. V. Lomonosov, *Pure Appl. Chem.* **69**, 893 (1997).
27. Дж. Займан, *Электроны и фононы*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
28. R. S. Nixson, M. A. Winkler, and J. W. Shaner, *Physica B+C* **139–140**, 893 (1986).
29. K. A. Gschneidner Jr., *Sol. St. Phys.* **16**, 275 (1964).
30. A. D. Rakhel, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 295602 (2018).
31. Л. В. Альтшулер, С. Е. Брусникин, А. И. Марченко, *ТВТ* **27**, 636 (1989).
32. Е. Г. Пашук, Б. П. Пашаев, *ТВТ* **21**, 479 (1983).
33. V. F. Kozhevnikov, D. I. Arnold, and S. P. Naurzakov, *Int. J. Thermophys.* **16**, 619 (1995).
34. P. P. Edwards and M. J. Sienko, *Phys. Rev. B* **17**, 2575 (1978).
35. J. T. Waber and Don T. Cromer, *J. Chem. Phys.* **42**, 4116 (1965).
36. А. А. Ликальгер, *ТВТ* **22**, 258 (1984).
37. А. А. Ликальгер, *УФН* **170**, 831 (2000).
38. K. F. Herzfeld, *Phys. Rev.* **29**, 701 (1927).
39. P. P. Edwards, R. L. Johnston, F. Hensel et al., *Sol. St. Phys.* **52**, 229 (1999).
40. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok et al., *Sci. Rep.* **4**, 7194 (2014).
41. V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin et al., *Phys. Rev. Lett.* **111**, 145901 (2013).
42. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975).
43. E. Tonkov and E. Ponyatovsky, *Phase Transformations of Elements Under High Pressure*, CRC Press LLC, Boca Raton (2005).
44. L. Wang, M. T. Dove, K. Trachenko et al., *Phys. Rev. E* **96**, 012107 (2017).