

УДК 533.92

**ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАЗМЫ ПАРОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ДОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ***Жуховицкий Д. И.*

Получено уравнение состояния паров щелочных металлов. Предполагалось, что основной вклад дает взаимодействие атомов в связанном (кластеризованном) состоянии, учтен исключенный объем. Статсуммы кластеров записаны в соответствии с капельной моделью Френкеля. С использованием найденного уравнения состояния рассмотрено ионизационное равновесие. Определено минимальное число атомов в кластерном ионе, соответствующее границе применимости капельной модели. Для описания меньших кластеров использована экстраполяция результатов квантовомеханических расчетов. Полученные результаты в широком диапазоне температур согласуются с имеющимися экспериментальными данными о сжимаемости и электропроводности паров цезия на линии насыщения и изобаре 20 атм.

Известно, что при высоких температурах и давлениях пары щелочных металлов представляют собой неидеальную плазму. В ее состав, кроме атомов и электронов, входят нейтральные многоатомные молекулы (кластеры) и кластерные ионы. Параметры неидеальности системы оказываются порядка единицы. Неидеальность системы означает, что существенный вклад в ее термодинамику могут давать взаимодействия компонент плазмы как в свободных, так и в связанных состояниях. Преобладающая роль вторых при относительно низких температурах достаточно очевидна. Известно, например, что двухкомпонентная модель [1], представляющая пары цезия в виде равновесной диссоциирующей смеси одно- и двухатомных идеальных газов Cs и Cs<sub>2</sub>, хорошо применима при  $T \leq 1200$  К. Однако при более высоких температурах вблизи линии насыщения она дает завышенные значения фактора сжимаемости [2].

Метод исходных атомов [3] позволяет учитывать свободные и связанные состояния, представляемые группой нескольких атомов. Однако для высоких температур ( $T > 0,8T_c$ ,  $T_c$  — критическая температура) расчеты по этой модели не проводились. Это связано с тем, что важную роль начинают играть кластеры, содержащие большое число атомов.

Таким образом, вопрос об относительной роли связанных состояний при температурах, близких к критической, до сих пор не решен однозначно.

В данной работе показано, что при высоких температурах фактор сжимаемости паров щелочных металлов вблизи линии насыщения существенно определяется наличием тяжелых нейтральных кластеров, содержащих около десяти атомов. Определяющая роль тяжелых заряженных кластеров в ионизационном равновесии понята уже давно [4–7]. Однако попытка вычисления фактора сжимаемости в [4–6] не предпринималась, а в [7] требовала введения феноменологического фактора. В данной работе построена модель, позволяющая в рамках единого подхода описать уравнение состояния, а также наблюдаемый экспериментально переход от аномальной к нормальной электропроводности при понижении температуры на линии насыщения.

**1. Фактор сжимаемости.** Предположим, что число тяжелых кластеров в газовой фазе не мало по сравнению с числом свободных атомов. Для описания такой системы будем использовать модель Френкеля — Банда [8, 9]. В рамках этой модели предполагается, что основной вклад в урав-

нение состояния дает взаимодействие атомов в связанном состоянии (в кластерах). Взаимодействием кластеров на больших расстояниях пренебрегается; на малых расстояниях взаимодействие является чисто отталкивательным и связано с исключенным объемом.

Если ограничиться рассмотрением только сферических конфигураций кластеров, исключенный объем является точно определенной величиной, соответствующей модели твердых сфер. Уравнение состояния, в отличие от [9], запишем в виде, не накладывающем ограничения сверху на размер кластеров

$$p = (1-b)^{-1} kT \left( n_a + \sum_{g=2}^{\infty} n_g \right), \quad (1)$$

где  $p$  — давление;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура,  $n_a$  — концентрация атомов;  $n_g$  — концентрация кластеров, содержащих  $g$  атомов. Исключенный объем для многокомпонентной системы [10]

$$b = \frac{2\pi}{3} \left( \sum_{g=1}^{\infty} n_g \right)^{-1} \sum_{g_1=1}^{\infty} \sum_{g_2=1}^{\infty} n_{g_1} n_{g_2} (R_{g_1} + R_{g_2})^3, \quad (2)$$

где  $R_g$  — радиус кластера, содержащего  $g$  атомов;  $n_1 \equiv n_a$ . С помощью (1) и (2) получим фактор сжимаемости

$$Z = p/kT \sum_{g=1}^{\infty} g n_g = S_0/\bar{S}_3 + (p/n_1 kT) (S_3/\bar{S}_3 + 3S_1 S_2/S_0 \bar{S}_3), \quad (3)$$

где  $S_j = \sum_{g=1}^{\infty} (n_g/n_a) \delta_g^j g^{j/3}$ ,  $j=0, 1, 2, 3$ ,  $\bar{S}_3 = \sum_{g=1}^{\infty} (n_g/n_a) g$ . При записи (3)

считалось, что  $R_g = \delta_g g^{1/3} d$ ,  $d = (3/4\pi n_1)^{1/3}$ , где  $n_1$  — концентрация атомов в жидком металле,  $\delta_g$  — фактор, учитывающий отклонение плотности атомов в кластере от плотности жидкости.

Отношение  $n_g/n_a$  определяется условиями химического равновесия, которые имеют вид:  $g\mu_a = \mu_g$ , где  $\mu_a = kT \ln [a_a \bar{\lambda}_T^3 / 2(1-b)]$  — химический потенциал атома,  $\bar{\lambda}_T = (2\pi\hbar^2/M_a kT)^{1/2}$  — тепловая длина волны Де-Бройля для атома,  $M_a$  — масса атома. Химический потенциал кластера, содержащего  $g$  атомов, запишем в виде

$$\mu_g = kT \ln [n_g \bar{\lambda}_T^3 / g^{3/2} (1-b)] - kT \ln \zeta_g. \quad (4)$$

Здесь  $\zeta_g$  — статсумма по всем внутренним степеням свободы кластера (включая вращательные). Тогда получим

$$n_g/n_a = (1/2) \zeta_g g^{3/2} [n_a \bar{\lambda}_T^3 / 2(1-b)]^{g-1}. \quad (5)$$

Таким образом, задача сводится к вопросу о вычислении внутренних статсумм кластеров  $\zeta_g$ . Согласно [8], кластер представляет собой капельку жидкости, которая характеризуется макроскопическими величинами: поверхностным натяжением и плотностью жидкости ( $\delta_g \equiv 1$ ). Выражение для концентрации кластеров получено на основе качественных соображений [8]. Тем не менее до настоящего времени считается, что оно дает наилучшее (в пределах одного порядка величины) согласие с экспериментальными данными. Многочисленные попытки уточнить его или построить альтернативную теорию не привели к успеху [11, 12]. Исключение составляет лишь поправка Кортни, с учетом которой формула Френкеля записывается в виде [11]

$$n_g/n_a = \exp [ ((g-1)(\mu_a - \mu_l) - 4\pi\sigma R_g^2) / kT ], \quad (6)$$

где  $\mu_l \equiv \mu_a s$  — химический потенциал атома в жидкой фазе;  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкости; индекс « $S$ » здесь и далее обозначает значение параметра, взятое на линии насыщения. Заметим, что

наилучшее согласие (6) с экспериментом достигается без учета размерной поправки к  $\sigma$  [12].

Приравняв (5) и (6), получим

$$\ln \xi_g = (g-1) \ln [2(1-b_s)/n_a \lambda_T^3] - 4\pi\sigma R_g^2/kT - (3/2) \ln g + \ln 2. \quad (7)$$

Подставляя (6) в определение  $S_j$ , найдем

$$S_j = 1 + \sum_{g=2}^{\infty} g^{j/3} (pS_{0s}/p_s S_0)^{g-1} e^{-4\pi\sigma d^2 g^{2/3}/kT}, \quad (8)$$

$S_3 = S_3$ . При  $j=0$  (8) является трансцендентным уравнением относительно  $S_0$ . На линии насыщения (8) приобретает простой вид:  $S_j =$

$$= 1 + \sum_{g=2}^{\infty} g^{j/3} e^{-4\pi\sigma d^2 g^{2/3}/kT}.$$

Таким образом, сжимаемость (3) оказывается выраженной через поверхностное натяжение и плотность жидкой фазы, а также давление насыщения. На рис. 1 представлены результаты вычисления фактора сжимаемости паров щелочных металлов в докритической области. Данные по  $\sigma$ ,  $n_l$ ,  $p_s$  и  $T_c$  взяты из [2]. Для сравнения показаны экспериментальные данные по фактору сжимаемости паров цезия. Видно, что имеет место неплохое согласие теории и эксперимента (не хуже 50% для цезия). Из рис. 1 также видно, что  $Z(T/T_c)$  весьма слабо зависит от рода металла. Это объясняется тем, что температурный ход сжимаемости определяется, главным образом, отношением  $\sigma/T$  (см. (8)), а, согласно [2],  $\sigma/T$  зависит почти исключительно от  $T/T_c$ .

Расчет показывает, что исключенный объем на линии насыщения играет важную роль. Так, при  $T/T_c \geq 0,8$ ,  $b_s \geq 0,5$ . Большая величина  $b_s$  объясняется относительно высокой концентрацией крупных кластеров ( $g > 2$ ). Они дают основной вклад в величину  $Z$  при  $T/T_c > 0,8$ . При  $T/T_c = 0,9$ , например, незначителен вклад кластеров с  $g \leq 10$ .

Следует отметить, что учет размерной поправки к  $\sigma$  приводит к малому изменению  $Z$ . Причина этого в том, что при увеличении  $n_g$  вследствие уменьшения  $\sigma(R_g)$  растет исключенный объем. Это, в свою очередь, приводит к падению  $n_g$ . По той же причине ошибка в пределах одного порядка величины при оценке концентрации кластеров по формуле Френкеля (6) приводит к меньшей погрешности (порядка десятков процентов) при вычислении  $Z$ . Отличие данных теории и эксперимента также может быть связано со значительным разбросом экспериментальных значений  $T_c$  [2], а, следовательно, и  $\sigma$ . В качестве источника погрешности следует отметить также и грубость предлагаемой модели.

**2. Ионизационное равновесие.** Известно, что ионизационное равновесие в плазме паров щелочных металлов определяется наличием положительных кластерных ионов [4–7, 13]. Ввиду того, что второй потенциал ионизации кластеров велик, вкладом кластерных ионов с зарядами, большими +1, можно пренебречь. Вкладом простых и кластерных отрицательных ионов при высоких температурах и давлениях, по-видимому, также можно пренебречь (см. ниже п. 3). Поэтому состав плазмы можно моделировать следующим набором компонент: атомы, нейтральные кластеры и кластерные ионы с зарядом +1.

Условие равновесия для реакции однократной ионизации нейтрального кластера имеет вид:  $\mu_g = \mu_g^+ + \mu_e$ , где  $\mu_g^+$  — химический потенциал положительного кластерного иона,  $\mu_e = kT \ln [n_e \lambda_e^3 / 2(1-b)]$  — химический потенциал электрона,  $n_e$  — концентрация электронов,  $\lambda_e = (2\pi\hbar^2/m_e kT)^{1/2}$ . Предположив, что внутренняя статсумма кластера не изменяется при его ионизации, запишем

$$\mu_g^+ = kT \ln [n_g^+ \lambda_T^3 / g^{3/2} (1-b)] - kT \ln \xi_g + I_g. \quad (9)$$

Здесь  $n_g^+$  — концентрация кластерных ионов, содержащих  $g$  атомов,  $I_g$  —

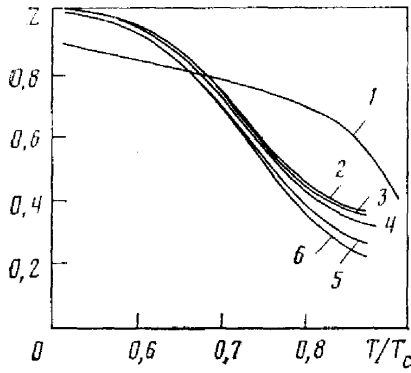


Рис. 1

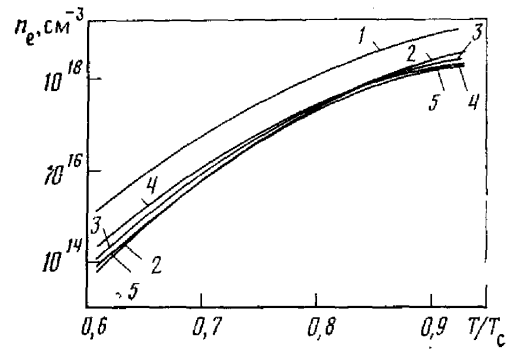


Рис. 2

Рис. 1. Фактор сжимаемости паров щелочных металлов как функция приведенной температуры: 1 — экспериментальные данные для паров цезия [2]; расчет по формуле (3): 2 — Cs, 3 — Rb, 4 — K, 5 — Na, 6 — Li

Рис. 2. Концентрация электронов в парах щелочных металлов (16): 1 — Li, 2 — Na, 3 — K, 4 — Cs, 5 — Rb

потенциал ионизации нейтрального кластера. Будем использовать для  $\zeta_g$  выражение (7). Тогда с учетом условия квазинейтральности  $n_e - \sum_{g=1}^{\infty} n_g^+ = 0$  и уравнения состояния (1) получим

$$n_e = (1-b) \left[ (2\lambda_e^{-3} p_s / S_0 g k T) \sum_{g=1}^{\infty} (p S_{0s} / p_s S_0)^g e^{-(4\pi\sigma R_g^2 + I_g) / k T} \right]^{1/2}, \quad (10)$$

где  $b = 1 - [1 + (p/n_e k T)(S_3/S_0 + 3S_1 S_2/S_0^2)]^{-1}$  в соответствии с (2).

Концентрация электронов, определяемая (10), сильно зависит от потенциала ионизации  $I_g$ . В рамках капельной модели [4, 7], справедливой при  $g \gg 1$ ,

$$I_g = W + e^2 / 2R_g \epsilon, \quad (11)$$

где  $W$  — работа выхода электрона из плоской поверхности жидкого металла;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость паров. В парах щелочных металлов  $\epsilon$  мало отличается от единицы и в дальнейшем учитываться не будет. В соответствии с расчетами [14] зависимость  $W$  от температуры можно экстраполировать формулой

$$W = W_0 (T_c - T) / (T_c - T_m), \quad (12)$$

где  $W_0$  — работа выхода при температуре плавления  $T_m$ . При  $T \simeq T_c$  (12) дает очень малую величину  $W$  и, соответственно, сильное снижение  $I_g$  [7]. В то же время известно, что данные квантовомеханических расчетов, имеющиеся для кластерных ионов с  $g \leq 3$ , можно приближенно описать интерполяционной формулой [4]

$$I_g = W_0 + e^2 / 2rg^{1/2}, \quad (13)$$

где величина параметра  $r$  близка к радиусу атома, так что  $rg^{1/2} \simeq R_g$ . Эксперимент также дает близкие к (13) значения  $I_g$  при  $g \leq 14$  [4].

Таким образом, при  $T \sim T_c$  (11) дает сильно заниженные (на 1–2 эВ) значения  $I_g$  в области малых  $g$ . Иными словами, классическая капельная модель не может быть применена для описания потенциалов ионизации кластеров с  $g < g^*$ , где  $g^*$  — некоторая величина, определяющая границу применимости модели. Оценить эту величину возможно, заметив, что заряженная капля жидкого металла может существовать только в том случае, если ее радиус  $R$  превышает некоторую величину  $R^*$  [15]:  $R > R^* = (\alpha e^2 / 16\pi\sigma)^{1/2}$ , где  $\alpha$  — численный множитель. Это означает, что

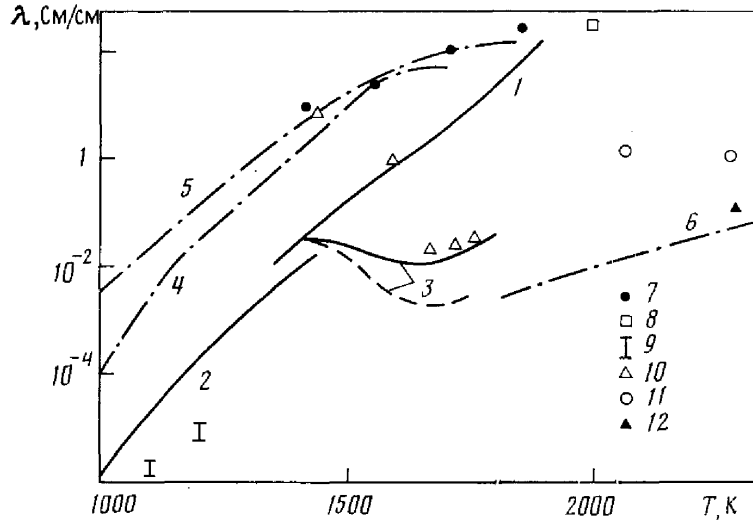


Рис. 3. Электропроводность паров цезия (теория: 1, 2 — линия насыщения соответственно (16) и (17), 3 — изобара 20 атм (15) (штриховая линия — расчет с уточненным значением  $S_{0s}$ ), 4 — [5], 5 — [7] ( $q_i = 3,5 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>), 6 — [20] (4, 5 — линия насыщения, 6 — изобара 20 атм); эксперимент: 7 — [15], 8 — [17], 9 — [19] (линия насыщения), 10 — [16], 11 — [15], 12 — [18] (изобара 20 атм))

формулой (11) можно пользоваться только при

$$g > g^* = \alpha e^2 / 16 \pi \sigma d^3. \quad (14)$$

Множитель  $\alpha$  соответствует случаю больших возмущений;  $\alpha = 2,848$ . Действительно, масштаб равновесных флуктуаций радиуса капли определяется соотношением ее поверхностной энергии и температуры, т. е. параметром  $\sigma d^2 g^{*3/2} / kT$ . Нетрудно убедиться, что в парах щелочных металлов он порядка единицы. Поэтому флуктуации радиуса околоскритических капель велики.

В силу зависимости  $\sigma(T)$   $g^*$  является функцией температуры. Так, при  $T = 1200$  К  $g^* = 12$ , а при  $T = 1800$  К  $g^* = 38$ .

В дальнейшем предположим, что при  $g < g^*$   $I_g$  определяется формулой (13), а при  $g > g^*$  — формулой (11). В действительности, по-видимому, потенциал ионизации является более гладкой функцией  $g$ , и при  $g \sim g^*$  (13) плавно переходит в (11). Однако моделирование свойств кластеров, не являющихся ни достаточно малыми, ни достаточно большими, является чрезвычайно сложной задачей. С другой стороны, сделанные предположения правильно отражают качественную сторону явления.

С учетом сказанного можно переписать (10) в виде

$$n_e = (1-b) [(S_1^+ e^{(W-W_0)/kT} + S_2^+) n_0 p_s / kT S_{0s}]^{1/2}, \quad (15)$$

где

$$S_1^+ = \sum_{g=1}^{g^*} (p S_{0s} / p_s S_0)^g \exp[-(4\pi \sigma d^2 g^{3/2} + e^2 / 2rg^{1/2}) / kT],$$

$$S_2^+ = \sum_{g=g^*+1}^{\infty} (p S_{0s} / p_s S_0)^g \exp[-(4\pi \sigma d^2 g^{3/2} + e^2 / 2dg^{1/2}) / kT], \quad n_0 = 2\lambda_e^{-3} e^{-W/kT}$$

— ричардсоновская концентрация электронов. Выражение (15) является общим, описывающим ионизационное равновесие как в насыщенном, так и в ненасыщенном паре. Поскольку  $e^{(W-W_0)/kT} \ll 1$ , на линии насыщения  $S_1^+ e^{(W-W_0)/kT} \ll S_2^+$  и (15) приобретает простой вид

$$n_{es} = (1-b_s) (S_2^+ n_0 p_s / kT S_{0s})^{1/2}. \quad (16)$$

В отличие от [7] (16) вместо феноменологического предэкспоненциального множителя содержит  $(1-b_s)S_0S^{-1/2}$ . Это позволяет рассчитывать  $n_{es}$  в той области температур, где отсутствуют экспериментальные данные о факторе сжимаемости. Кроме того, (16) учитывает существование границы применимости капельной модели: суммирование в выражении для  $S_2^+$  начинается не с  $g=1$ , а с  $g=g^*+1$ .

На рис. 2 представлены результаты расчетов концентрации электронов в плазме паров щелочных металлов по формуле (16). Видно, что (16) дает высокие  $n_{es}$ . Как и в [7], это обусловлено предположением о значительном снижении  $W$  при  $T \sim T_c$ . При этом массовая доля кластерных ионов невелика, так что в рамках рассматриваемой модели их вклад в уравнение состояния незначителен. Так же, как и  $Z$ , и по той же причине (см. п. 1),  $n_{es}$  мало изменяется при введении размерной поправки к  $\sigma$ .

Концентрация электронов в плазме определяет ее электропроводность. Она рассчитывалась по формуле  $\lambda = n_e e^2 \langle q_i^{-1} \rangle / m_e \nu n_a$ , где  $\nu = (8kT/\pi m_e)^{1/2}$  — тепловая скорость,  $\langle q_i^{-1} \rangle^{-1}$  — транспортное сечение рассеяния электронов на атомах, усредненное по распределению Максвелла. В расчетах использовано значение  $q_i \approx 3,6 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup> [16]. На рис. 3 показана электропроводность паров цезия на линии насыщения и изобаре 20 атм, полученная экспериментально [17–21] и вычисленная с использованием (15), (16). В силу того, что имеется большой разброс экспериментальных данных, можно считать, что теория качественно согласуется с экспериментом. Следует отметить, что (15) качественно описывает падение  $\lambda(T)$  на изобаре при росте температуры, что связано с исчезновением тяжелых кластерных ионов. Минимум электропроводности реализуется при  $T=1650$  К, что близко к экспериментальному значению. Важно отметить, что при  $T \sim 1000$  К (15), (16) дают низкие концентрации электронов (на 2–3 порядка ниже, чем получено в [5, 7]). Для сравнения на рис. 3 представлены данные расчетов [5, 7, 13]. Таким образом, (15), (16) описывают переход от аномальной к нормальной электропроводности как при понижении температуры на линии насыщения, так и при удалении от нее.

При сравнительно низких температурах заметную роль играют отрицательные ионы  $\text{Cs}^-$  (см. п. 3). С их учетом концентрация электронов дается выражением

$$n_e^* = n_e (1 + n_a/K)^{-1/2}, \quad (17)$$

где  $n_e$  определяется (15), (16),  $K = 4\lambda_e^{-3} e^{-E/kT}$ ,  $E$  — энергия сродства электрона к атому цезия,  $E=0,47$  эВ [4]. Использование (17) вместо (16) улучшает согласие теории и эксперимента в области невысоких температур, где, согласно [21], аномальная электропроводность не наблюдается (см. рис. 3).

**3. Обсуждение.** Одним из ключевых моментов при моделировании уравнения состояния и ионизационного равновесия в плазме паров щелочных металлов является выбор способа описания внутренних статсумм кластеров. Используемая выше модель Френкеля при  $g \rightarrow \infty$  дает асимптотически точное значение  $\xi_g$ , поскольку  $\lim_{g \rightarrow \infty} (\mu_g/g) = \lim_{g \rightarrow \infty} (\mu_g^+/g) = \mu_l$ . Однако

заранее не ясно, насколько хорошо она моделирует статсуммы малых кластеров. В таблице для двух значений температуры приведены внутренние статсуммы  $\text{Cs}_2$ ,  $\text{Cs}_2^+$ ,  $\text{Cs}_2^-$  и  $\text{Cs}_3^+$ , полученные из квантовомеханических расчетов [4] значения  $\xi_{\text{KB}}$  и вычисленные по формуле (7) значе-

Величина	T, К	$\text{Cs}_2$	$\text{Cs}_2^+$	$\text{Cs}_2^-$	$\text{Cs}_3^+$
$\ln \xi_{\text{KB}}$	1400	17,9	21,0	21,8	36,0
$\ln \xi_g$		17,1	17,1	17,1	35,6
$\ln \xi_{\text{KB}}$	1750	17,7	20,2	21,3	35,6
$\ln \xi_g$		19,0	19,0	19,0	38,3

ния  $\zeta_g$ . Видно, что расхождения невелики, и вызываемая ими погрешность в определении концентрации кластеров составляет около одного порядка величины. Заметим, что, как и предполагалось в п. 2,  $\zeta_g$  слабо зависит от заряда кластеров. Таблица демонстрирует хорошие экстраполяционные свойства формулы Френкеля (6) в области  $g \sim 1$ . При этом, однако, точность результатов, получаемых с ее помощью, не везде одинакова. Так, вблизи минимума изобарической электропроводности малая погрешность вычисления  $S_0$  и  $S_{0s}$  вызывает большую погрешность в величине фактора  $(S_{0s}/S_0)^g$  и, следовательно,  $n_e$  (15). Для иллюстрации этого для кластеров с  $g \leq g^*$  значение  $\sigma$  подбиралось таким образом, чтобы (3) давало значение  $Z_s$ , совпадающее с экспериментальным. Полученное уточненное  $S_{0s}$  использовалось при расчетах по формуле (15). Как видно из рис. 3, при этом получается более низкая электропроводность в изобарическом минимуме.

Описание перехода от аномальной к нормальной электропроводности возможно лишь при учете границы применимости капельной модели (14). Так, применение (11) вплоть до  $g=1$ , как это делалось в [7], дает на изобаре качественно иной результат:  $\lambda$  растет, а не падает с ростом  $T$ . Критическое значение  $g^*$  должно соответствовать образованию внутри кластера металлической зоны проводимости. Действительно, для этого должно быть  $\delta E < kT$  [4], где  $\delta E \sim I_1 / (R_g \cdot k_F)^3$  — расстояние между уровнями,  $k_F$  — волновое число, соответствующее импульсу Ферми. Поскольку  $I_1 \sim e^2/d$ ,  $k_F \sim d^{-1}$ ,  $4\pi\sigma d^3 \sim T$ , получим:  $g^* > e^2/4\pi\sigma d^3$ , что с точностью до численного множителя соответствует (14).

Измерение электропроводности является основным методом экспериментального исследования ионизации паров щелочных металлов. Однако интерпретацию этих экспериментов затрудняет то обстоятельство, что подвижность электронов в парах щелочных металлов не всегда может быть описана табличным значением  $q_t$ . На основе того, что  $(4\pi/3)n_a q_t^{3/2} > 1$ , в [6, 7], взято значение  $q_t$ , на порядок меньшее табличного. Использование вместо идеально газового приближения [7] уравнения состояния (1) понижает величину  $n_a = (1-b)p/kTS_0$  и в значительной мере снимает вопрос об уменьшении  $q_t$ . Однако концентрация нейтральных кластеров оказывается сравнимой с  $n_a$ , поэтому необходим учет рассеяния электронов на кластерах, что понижает  $\lambda$ . С другой стороны, наличие в паре капелек жидкого металла, объемная доля которых не мала, должно приводить к повышению эффективной электропроводности.

Важным является также вопрос о наличии в парах щелочных металлов отрицательных ионов. Так, учет  $\text{Cs}^-$  в парах цезия приводит к уменьшению  $n_e$  в 2–4 раза. Согласно капельной модели, энергия сродства электрона к нейтральному кластеру  $E_g = W - e^2/2R_g$  [4]. При  $T \geq 0,8 T_c$  отрицательные кластерные ионы, содержащие десятки атомов, не образуются, поскольку для них  $E_g < 0$ . При  $g \sim 1$  капельная модель для них неприменима по тем же причинам, что и для положительных кластерных ионов. Однако вследствие перекрывания поляризационных потенциалов ионы  $\text{Cs}^-$  полностью исчезают на линии насыщения при  $T \geq 1600$  К [5]. Корректное описание отрицательных ионов в настоящее время отсутствует.

Несмотря на наличие ряда нерешенных вопросов, капельная модель, использующая уравнение состояния (1), в целом качественно описывает равновесные свойства паров щелочных металлов.

Институт высоких температур  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
2.II.1988

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Агапова Н. И., Паскарь Б. Л., Фокин Л. Р. // Атомная энергия. 1963. Т. 15. Вып. 4. С. 292.
2. Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals/Ed. R. W. Ohse. IUPAC, 1985.
3. Рева Т. Д., Семенов А. М. // ТВТ. 1984. Т. 22. № 4. С. 692.
4. Лагарьков А. Н., Якубов И. Т. // В сб.: Химия плазмы. Вып. 7/Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат. 1980. С. 75.
5. Дикальгер А. А. // ТВТ. 1983. Т. 21. № 2. С. 249.

6. Храпак А. Г. // ТВТ. 1979. Т. 17. № 6. С. 1147.
7. Погосов В. В., Храпак А. Г. // ТВТ. 1988. Т. 26. № 2. С. 209.
8. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
9. Band W. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 927.
10. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1964.
11. Суругин А. Г. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 1. С. 166.
12. Лушников А. А., Суругин А. Г. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 3. С. 386.
13. Гоголева В. В., Зицерман В. Ю., Полищук А. Я., Якубов И. Т. // ТВТ. 1984. Т. 22. № 2. С. 208.
14. Погосов В. В., Тригер С. А., Храпак А. Г., Якубов И. Т. // ФММ. 1987. Т. 63. № 5. С. 855.
15. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
16. Храпак А. Г., Якубов И. Т. Электроны в плотных газах и плазме. М.: Наука, 1981.
17. Renkert H., Hensel F., Frank E. U. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1971. V. 75. S. 507.
18. Alekseev V. A., Vedenov A. A., Ovcharenko V. G. et al. // Proc. V Conf. High Temp. - High Press. Moscow, 1975. V. 7. P. 676.
19. Franz G., Freyland W., Hensel F. // Proc. IV Int. Conf. Liquid and Amorphous Metals, Grenoble, 1980.
20. Исаков И. М., Ликальгер А. А., Ломакин Б. Н. и др. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. Вып. 3(9). С. 832.
21. Borzhievsky A. A., Sechenov V. A., Horunzhenko V. I. // Proc. VIII ESCAMPIG, Greifswald, 1986. P. 304.