

О ПРИРОДЕ ТЕРМОЭДС РТУТИ  
В ЗАКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИВ. А. Алексеев, А. А. Веденов, В. Г. Овчаренко,  
Ю. Ф. Рыжков, А. Н. Старостин

В последнее время большое внимание уделяется изучению перехода от газовой проводимости к металлической для металлов в окрестности критических параметров. Имеются данные по уравнению состояния и проводимости Cs [1] и Hg [2, 3]. В работе [4] экспериментально и теоретически исследовались термоэлектрические свойства Cs в области критических температур и давлений. При этом в расчетах термоэДС на изобаре достигала минимума при увеличении температуры. К сожалению, экспериментально измерялся интеграл от термоэДС по большому ( $\Delta T/T \sim 1$ ) интервалу температур при постоянном давлении и не хватало точности обнаружить перегиб в наблюдаемых значениях напряжений. Недавно, появились работы по измерению термоэДС ртути [5, 6] в околоскритической области. В [6] экспериментально обнаружено резкое падение (по абсолютной величине) термоэДС от больших  $\sim 10^2$  мкВ/град отрицательных значений до  $\sim 0$  при повышении температуры. В [5] аналогичный эффект не был обнаружен, причем данные этой работы вблизи линии резкого изменения термоэДС, обнаруженной в [6], обрывались. В настоящей работе приводятся результаты измерений термоэДС ртути в более широком диапазоне давлений и температур и обращается внимание на возможное существование еще одного минимума термоэДС при  $p = \text{const}$  с увеличением температуры.

Измерения термоэДС ртути проводилось в камере высокого давления с внутренним нагревом. Давление до 3,5 кбар создавалось путем вымораживания аргона жидким азотом в термокомпрессоре с последующим его отогреванием и сжатием газа в мультипликаторе с помощью гидравлического пресса с усилием 200 т.

Для получения высоких температур применялась графитовая печь, конструкция которой уже описывалась ранее [4].

Измерительный элемент изготавливался из вольфрамовой трубки, заглушенной снизу вольфрамовым доннышком с вваренной в него вольфрам-рениевой термопарой ВР5-ВР20. Толщина доннышка в месте термопары делалась как можно тоньше (0,2 – 0,35 мм). Верхний конец трубки заканчивался расширителем. Внутри такой вольфрамовой ампулы коаксиально помещались изолятор (обычно трубка из BeO) с вставленным в нее верхним электродом. Верхний электрод представлял собой тонкостенную вольфрамовую трубку с приваренным на нижнем конце тонким доннышком из вольфрама, в которое была вварена вольфрам-рениевая термопара ВР5-ВР20. Концы термопары, изолированные соломкой из BeO, выходили через верхний конец трубки.

Измерительный элемент заполняли ртутью, причем рабочий объем ртути представлял собой цилиндрок ртути высотой 0,5 – 2 мм и диаметром

3 – 5 м.м, ограниченный изолятором, нижним торцом верхнего электрода и донышком внешней вольфрамовой ампулы, которая выполняла роль второго электрода.

Таким образом, термоэдс измерялась относительно вольфрама, абсолютная термоэдс которого учитывалась при обработке результатов согласно [7].

Маленький зазор между электродами позволял проводить измерения при малых градиентах температуры, что при достаточно низких температурах позволяло непосредственно измерять термоэдс дифференциальным методом.

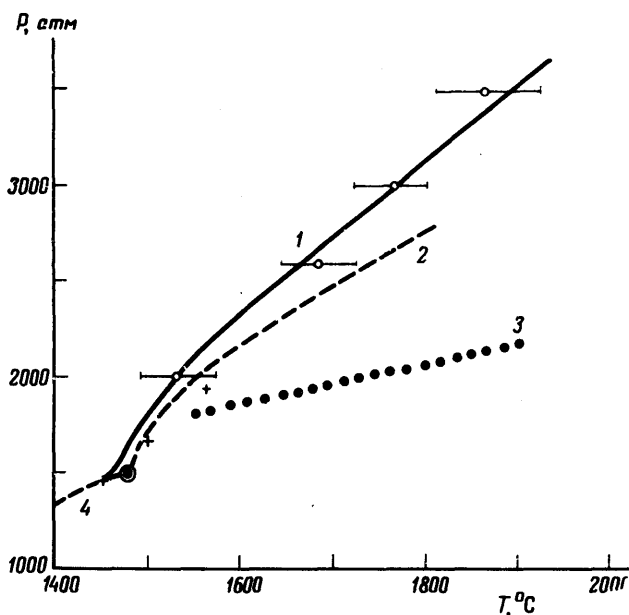


Рис. 1. Плоскость в переменных давление – температура. Линия 1 – теоретическое положение минимумов термоэдс ртути. + – экспериментальные точки, полученные в [6], o – данная работа. Линия 2 – критическая изохора Hg по данным [2]. Линия 3 – теоретическое положение вторых минимумов термоэдс, рассчитанное по уравнению состояния идеального газа. Линия 4 – линия перехода жидкость-газ. o – критическая точка ртути

С увеличением температуры разность температур на концах рабочего объема увеличивалась, и измеряемые величины термоэдс соответствовали

$$\int_{T_1}^{T_2} \alpha(T) dT.$$

Применение вольфрам-ренийевых термопар и вольфрамовых электродов позволяет измерять термоэдс ртути при  $T > 2000^{\circ}\text{C}$ .

Нами проведены измерения термоэдс при давлениях от 500 до 3500 атм и температурах до  $2100^{\circ}\text{C}$ . В области температур до  $1700^{\circ}\text{C}$  наблюдается разумное согласие с опубликованными данными [5, 6]. Измерения

при более высоких температурах позволили определить наличие линий минимумов термоэдс и оценить значение термоэдс на этой линии. Результаты измерений представлены на рис. 1 и рис. 2.

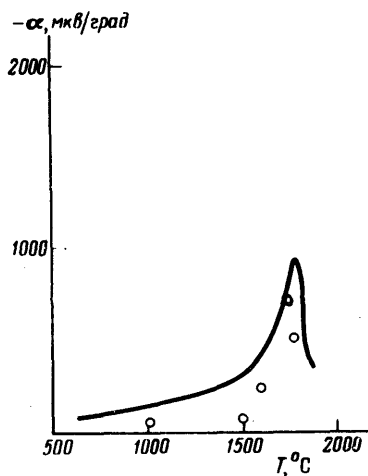


Рис. 2. Термоэдс ртути при постоянном давлении. Линия — теоретический расчет при  $p = 3000 \text{ атм}$ .  $\circ$  — экспериментальные точки настоящей работы.

Наличие резкого минимума термоэдс, обнаруженного в [6], подтверждается нашими измерениями во всем диапазоне исследованных давлений. Теоретический расчет термоэдс в области плотностей, больших критической, в настоящее время встречается с большими трудностями. Ориентировочно, можно оценить поведение термоэдс на изобаре как функцию температуры, используя вариант модели свободных электронов, аналогично тому как это делалось при расчете термоэдс Cs [4]. При этом, чтобы рассчитать концентрацию "свободных" электронов  $n_e$  мы использовали данные [2] по температурной зависимости проводимости сопротивления на изохоре. Если оценить  $n_e$  с помощью зависимости типа  $n_e \sim \exp(-\Delta E/T)$ , то из указанных данных следует, что величина  $\Delta E$  достигает максимума  $\sim 3 \text{ эв}$ , при  $\rho \sim 7 \text{ г/см}^3$ , резко убывая в сторону меньших и больших плотностей<sup>1)</sup>. Наличие этого максимума, отражающего, по-видимому, конкуренцию роста глубины ям, захватывающих электроны из-за флуктуаций плотности и одновременного роста их уровня Ферми, и является причиной наблюдаемого в [6] и в нашей работе минимума термоэдс. На рис. 2 изображен ориентировочный расчет термоэдс и нанесены значения термоэдс полученные обработкой экспериментальных данных. Следует отметить, что сама проводимость является монотонной функцией плотности, основная зависимость от которой имеет вид  $\sigma \sim e^{-A/\rho}$  [11]. При плотностях меньших критической, снова появляется энергия активации,

<sup>1)</sup>Заметим, что аналогичный максимум энергии активации наблюдается в экспериментах с растворами лития [8] (при концентрации лития  $x \sim 3$  молярных процентов) и Na (при  $x \sim 1 \text{ мрм}$ ) [9] в жидком  $\text{NH}_3$ . К сожалению данные по термоэдс Li в  $\text{NH}_3$  отсутствуют, а для Na данные [10] не противоречат возможности минимума термоэдс при  $x \sim 1 \text{ мрм}$ . Требуется более тщательные измерения.

являющаяся приближенно линейной функцией плотности  $\Delta E \sim \frac{T_0}{2} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_c}\right)$

[12] ( $I_0 = 10,4$  эВ). Теоретически такая зависимость получается, если учесть взаимодействие заряженных частиц с нейтралами (ср. [13], где приводятся вычисления для Cs). При этом расчет для Hg дает для  $I_0/2\rho_c = (\hbar^2 \sqrt{\pi\sigma}/m) + (4\pi\alpha e^2/r_0)$  ( $\sigma$  – сечение упругого рассеяния электрона на атоме ртути,  $\alpha$  – поляризуемость,  $r_0$  – "радиус" атома) значение  $\sim 8 \cdot 10^{-34}$  эрг/см<sup>3</sup>, тогда как экспериментальное значение  $I_0/2\rho_c \sim 10^{-33}$  эрг/см<sup>3</sup>. Такое поведение "щели" также должно приводить к еще одному минимуму термоэдс, аналогичному минимуму, полученному в расчетах для Cs [4], т. к.  $\alpha \sim (k/e)(\Delta E/T)$ . Оценка линии вторых минимумов была сделана по уравнению состояния идеального газа, т. к. данные по уравнению состояния реальной ртути в окрестности этой линии отсутствуют. В заключение заметим, что если наше объяснение наблюдаемого минимума термоэдс ртути верно, то аналогичных явлений следует ожидать и в измерениях эффекта Холла в указанной области плотностей ( $|R|$  должен иметь максимум при  $\rho \sim 7$  г/см<sup>3</sup>)<sup>1)</sup>. Для того, чтобы сделать более определенные заключения о поведении термоэдс Cs при плотностях, больших критической, требуются дополнительные измерения по проводимости и термоэдс, аналогичные данным, имеющимся для ртути.

Институт ядерной физики  
Московского

государственного университета  
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию  
5 июня 1972 г.

### Литература

- [1] В.А.Алексеев, ТВТ, 6, 961, 1968; H. Renkert, F. Hensel, E. Frank, Phys. Lett., 30A, 494, 1969.
- [2] И.К.Кикоин, А.П.Сенченков. ФММ, 24, 843, 1967.
- [3] E.U. Frank, F. Hensel. Phys. Rev., 141, 109, 1966; Ber. der. Bunsen, 70, 1154, 1966.
- [4] В.А.Алексеев, А.А.Веденов, Л.С.Красицкая, А.Н.Старостин. Письма в ЖЭТФ, 12, 501, 1970.
- [5] R. Schmutzler, F. Hensel. Phys. Lett., 35A, 55, 1971.
- [6] L.I. Duckers, R.G. Ross, Phys. Lett., 38A, 291, 1972.

<sup>1)</sup> Для растворов Li в жидком NH<sub>3</sub> подобный эффект наблюдался в [14] при концентрации Li  $\sim 3$  мольных процентов. Заметим, однако, что в работе [8] тех же авторов этот результат считается вызванным ложным сигналом из-за неомического контакта электродов с раствором.

- [7] N.Cusack, P.Kendall. Proc. Phys. Soc., 72, 898, 1958.
  - [8] R.D.Nasby, I.C.Thompson, I.Chem. Phys., 53, 109, 1970.
  - [9] C.A.Kraus, I.Am. Chem. Soc., 43, 749, 1921.
  - [10] M.H.Cohen, I.C.Thompson, Adv. in Phys., 17, 856, 1968.
  - [11] В.А.Алексеев. Письма в ЖЭТФ, 14, 295, 1971.
  - [12] F.Hensel, E.U.Frank, Rev. Mod. Phys. 40, 697, 1968.
  - [13] В.А.Алексеев, А.А.Веденов, УФН, 102, 4, 1970.
  - [14] R.D.Nasby, I.C.Thompson, J.Chem. Phys., 49, 969, 1968.
-