

## КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

**Фазовые превращения в жидкостях и переход жидкость – газ во флюидах при сверхкритических давлениях**

В.В. Бражкин

*Экспериментально установлено, что вблизи кривой плавления, в том числе при давлениях и температурах выше критических, все жидкости имеют определённый ближний и промежуточный порядок и в их спектре возбуждений содержатся высокочастотные поперечные волны. Между разными состояниями жидкостей возможны как плавные, так и резкие превращения с изменениями структуры и свойств. Вместе с тем при достаточно высоких температурах все жидкости должны терять индивидуальность и переходить в режим бесструктурных плотных газов, в которых распространяются лишь продольные волны. Обсуждаются теоретические и экспериментальные свидетельства существования границы между "твердоподобными" расплавами и плотным газом при сверхкритических давлениях.*

**Ключевые слова:** сверхкритические флюиды, высокие давления, фазовые превращения, динамический кроссовер

PACS numbers: 61.20. – p, 62.10. + s, 62.50. – p, 64.70.Ja

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.12.038118>

С начала XX в. преобладали подходы, рассматривающие жидкость как плотный неидеальный газ. В значительной степени эти подходы, но уже на современном математическом языке до сих пор служат основой теории жидкостей. Действительно, жидкость, как и газ, обладает текучестью, именно поэтому для обоих состояний имеется объединяющий термин — флюид. Жидкость, как и газ, обладает нулевым статическим модулем сдвига (поэтому, собственно, и течёт), в жидкости, как и в газе, отсутствует дальний порядок в структуре. В простых моделях, типа моделей Ван-дер-Ваальса, жидкость и газ можно описать в рамках единого уравнения состояния, причём начиная с определённых давлений и температур различие между жидкостью и газом исчезает.

Вместе с тем в последние десятилетия было осознано, что жидкость при температуре, близкой к температуре плавления, имеет гораздо больше общего с твёрдым телом, чем с газом. Жидкости и соответствующие кристаллы имеют близкие по значению плотности. При достаточно быстром охлаждении жидкость непрерывно переходит в твёрдое стеклообразное состояние. На достаточно высоких частотах в жидкостях имеется ненулевая сдвиговая жёсткость. Это приводит к тому, что многие физические величины (теплоёмкость, теплопроводность, электропроводность и др.) слабо изменяются при плавлении кристалла, несмотря на потерю дальнего порядка. Особый интерес представляют "твердотель-

ные" значения теплоёмкости жидкостей при температурах, близких к температуре плавления; так, для большинства монокристаллических веществ теплоёмкость жидкостей на частоту близка к  $3k_B$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Несмотря на отсутствие дальнего порядка в структуре, многие жидкости имеют вполне определённую структуру ближнего и промежуточного порядка.

Как следствие, наблюдается ряд явлений, в которых ещё недавно жидкости нельзя было "заподозрить". Во всех жидкостях имеются собственные возбуждения типа поперечных фононов, обеспечивающие ненулевой модуль сдвига на высоких частотах. Для описания теплоёмкости жидкости хорошо "работает" модель Дебая, изначально созданная для описания поведения кристаллов. Во многих жидкостях при изменении температуры и давления наблюдаются фазовые превращения (как резкие — I рода, так и размытые) с кардинальным изменением структуры и свойств. И наконец, совсем недавно было осознано, что в сверхкритической области различие между жидкостью и газом сохраняется и имеется соответствующая линия динамического кроссовера, разделяющая эти состояния.

Сверхкритическим флюидом принято называть состояние вещества при температурах и давлениях, превышающих критические ( $T_{crit}$ ,  $P_{crit}$ ). На самом деле это понятие малопродуктивно, и такое определение говорит лишь о том, что на изобарах и изотермах не будет наблюдаться фазового перехода I рода (кипения). В действительности, вдали от критической точки никакого изменения структуры и свойств при пересечении линий  $T = T_{crit}$ ,  $P = P_{crit}$  не происходит, и сверхкритический флюид в этом смысле ничем не отличается от "подкритического" [1]. При этом вблизи кривой плавления даже при температурах, намного превышающих крити-

**В.В. Бражкин.** Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Калужское шоссе 14, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация  
E-mail: [brazhkin@hphi.troitsk.ru](mailto:brazhkin@hphi.troitsk.ru)

Статья поступила 5 апреля 2017 г.

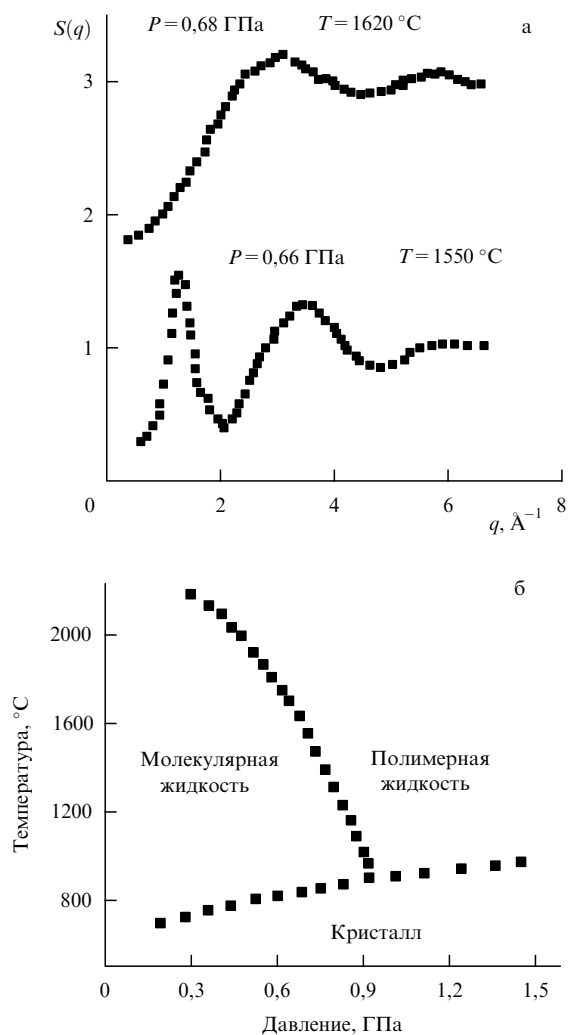


Рис. 1. Структурные факторы двух модификаций жидкого фосфора (а) [5] и фазовая диаграмма фосфора, демонстрирующая фазовый переход I рода в жидком состоянии (б).

ческие, все жидкости сохраняют вполне определённую структуру ближнего порядка, которая может как практически не изменяться (например, в случае жидкого аргона [2]), так и существенно трансформироваться (например, в случае воды [3]).

Трансформация структуры ближнего и промежуточного порядка под действием давления может происходить скачкообразно в результате фазового перехода I рода. Первым экспериментальным примером резкого превращения в расплаве является переход полупроводник – металл в жидком селене [4]. Наиболее яркий пример перехода первого рода в жидкости — превращение в расплаве фосфора [5, 6] (рис. 1). Имеется ещё ряд кандидатов в вещества, которым присущи резкие переходы в жидкостях, а именно: азот, висмут, теллур, сера,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CdTe}$ , переохлаждённая вода (что, возможно, объясняет многочисленные аномалии в воде), переохлаждённый жидкий кремний и др. В то же время в большинстве расплавов изменение структуры ближнего порядка и свойств под давлением происходит плавно. Интересно, что фазовые превращения в расплавах (как резкие, так и плавные) могут привести к изменению вязкости (как к возрастанию, так и к убыванию) на 3–4 (!) порядка величины [7]. В результате для определён-

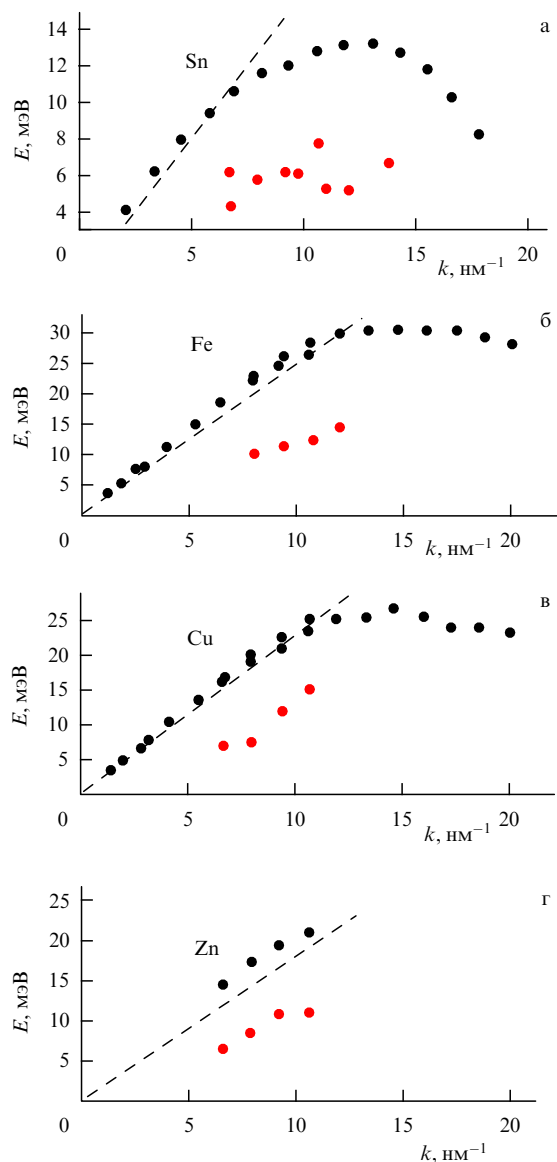
ных систем ( $\text{Se}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$ ) под давлением становится возможным выращивание крупных кристаллов (что затруднительно при нормальных условиях), тогда как в ряде систем ( $\text{AsS}$ ,  $\text{P}_4\text{Se}_3$ ), напротив, под давлением становится возможным легко застекловать расплав (что практически неосуществимо при нормальном давлении).

Сдвиговая жёсткость на высоких частотах и возможность распространения поперечных волн были известны для вязких жидкостей (таких как мёд, глицерин, расплав оксида бора) начиная с середины XX в. Сдвиговая жёсткость в таких жидкостях может наблюдаться при частотах начиная от нескольких килогерц и до нескольких гигагерц, что легко исследуется ультразвуковыми методами или методом бриллюэновского рассеяния [8, 9]. В последние два десятилетия существование поперечных возбуждений в маловязких жидкостях на терагерцевых частотах было обнаружено косвенно, по наблюдению положительной дисперсии продольного звука (см., например, [10]). При этом изучалось неупругое рентгеновское рассеяние. Совсем недавно с помощью этой же техники были выполнены прямые наблюдения поперечных возбуждений на терагерцевых частотах в расплавах  $\text{Ga}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  и др. [11–13] (рис. 2). Как и определённая структура ближнего порядка, высокочастотная сдвиговая жёсткость в расплавах вблизи кривой плавления сохраняется при сверхвысоких давлениях при температурах, существенно превышающих критическую [14].

Таким образом, вблизи кривой плавления при давлениях вплоть до сверхвысоких все жидкости имеют определённый ближний и промежуточный порядок и в их спектре возбуждений содержатся высокочастотные поперечные волны. Между разными состояниями жидкостей возможны плавные или резкие превращения с изменениями структуры и свойств. В то же время при достаточно высоких температурах все жидкости должны терять индивидуальность и переходить в режим бесструктурных плотных газов, в которых распространяются лишь продольные волны. В последние годы как для структуры, так и для динамики это было подтверждено экспериментально (см., например, [15]).

Возникает естественный вопрос о границе на фазовой диаграмме между "твердоподобной" жидкостью и плотным бесструктурным газом. В 2012 г. мы предложили определять эту границу как линию потери нелокализованных поперечных колебаний во флюиде [1, 16–19] и назвали её линией Френкеля. При этом происходит изменение характера движения частиц от колебательно-прыжкового к баллистически-столкновительному и время релаксации жидкости становится сравнимым с самым коротким периодом поперечных колебаний. Это приводит к кроссоверу в поведении большинства свойств (вязкости, коэффициентов диффузии, теплопроводности, скорости звука, структурных характеристик и т.д.). Уход из спектра возбуждений всех поперечных мод приводит к тому, что теплоёмкость в расчёте на одну частицу становится равной  $2k_B$  ( $3/2k_B$  — от кинетической части энергии и  $1/2k_B$  — от потенциальной для продольных мод возбуждений). Данная динамическая граница между жидкостью и газом существует при сколь угодно высоких давлениях (до тех пор пока в игру не вступают квантовые эффекты).

Учёт ухода из спектра возбуждений флюида всё более высокочастотных поперечных мод в рамках упрощённой



**Рис. 2.** (В цвете онлайн.) Измеренные дисперсионные кривые продольных и поперечных возбуждений в жидких металлах [11–13]. Верхние кривые — продольные ветви, нижние (красные кружки) — поперечные ветви. Штриховыми линиями обозначены дисперсии с наклоном, соответствующим длинноволновым скоростям звука.

дебаевской модели с квадратичной плотностью состояний позволяет адекватно описать изменение теплоёмкости от  $3k_B$  до  $2k_B$  на линии Френкеля при возрастании температуры или уменьшении плотности для нескольких десятков модельных и реальных жидкостей [20, 21]. Дальнейшее уменьшение удельной теплоёмкости в расчёте на частицу до газовых значений  $1,5k_B$  связано с уходом из спектра возбуждений всё более длинноволновых продольных мод, поскольку длина продольной волны (фактически модуляция плотности) не может быть меньше средней длины пролёта частиц между соударениями [20, 21].

Интересно, что удобным критерием определения линии Френкеля в молекулярно-динамических расчётах является исчезновение осцилляций автокорреляционной функции скоростей (АФС) в зависимости от времени [18]. Физически наличие осцилляций АФС связано с тем, что более половины частиц в среднем меняет знак проекции

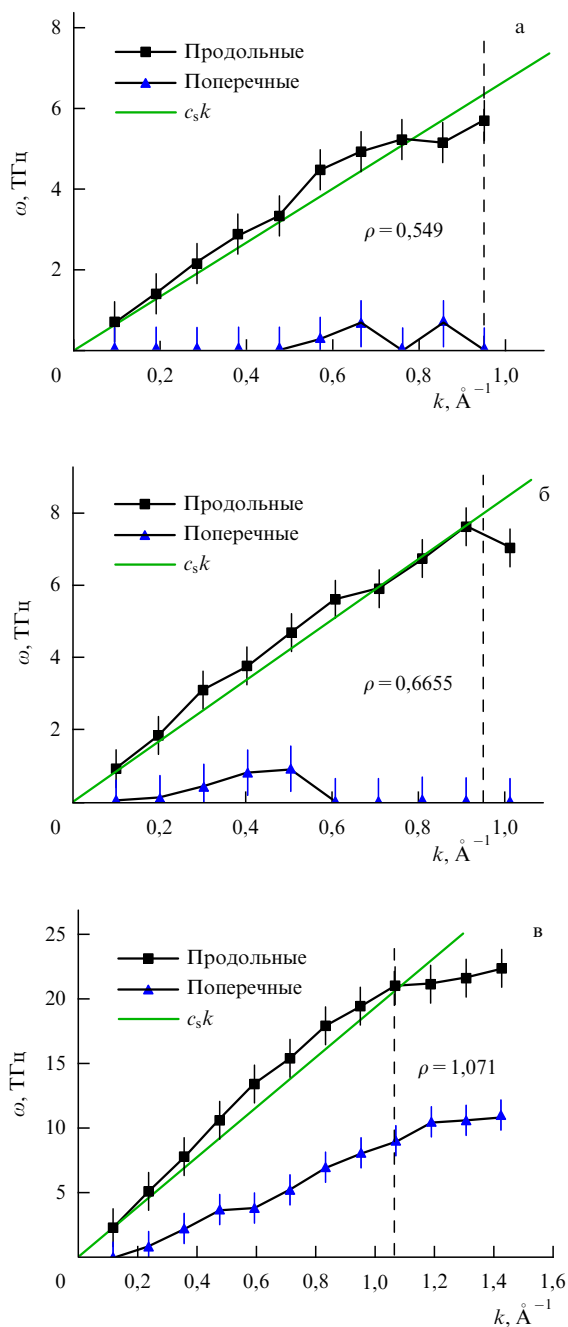
своего ускорения и существенная часть (15–20 %) — знак проекции скорости (что и соответствует колебательно-прыжковому режиму их движения).

За последние четыре года нашей группой на основе различных критериев с помощью компьютерного моделирования были определены положения линии Френкеля как для многих модельных систем [16–19, 22, 23], так и для реальных флюидов воды, диоксида углерода, метана, железа и др. [24–27]. Оказалось, что все критерии дают близкие положения соответствующих линий. Более того, недавно методом компьютерного моделирования мы показали, что, действительно, поперечные возбуждения во флюидах существуют ниже линии Френкеля и отсутствуют выше её [28] (рис. 3, 4). Линия Френкеля для всех флюидов идёт подобно линии плавления, причём температуры на линии Френкеля превышают соответствующие температуры плавления при тех же давлениях в 2–4 раза.

В последние два года нашей группой вместе с коллегами из США и Великобритании получены первые экспериментальные свидетельства существования линий Френкеля для флюидов неона и метана. Для флюида метана на синхротронном источнике были проведены рентгеновские дифракционные исследования при комнатной температуре в диапазоне давлений от 0,5 кбар до 35 кбар. Обнаружен довольно резкий кроссовер в структурных характеристиках (высоты и положения пиков структурного фактора, координационное число и др.) при давлениях 6–7 кбар. Расчёты методом молекулярной динамики подтвердили, что линия Френкеля при данной температуре должна пересекаться при давлении 6,5 кбар с комнатной изотермой. Для флюида метана также экспериментально обнаружен структурный кроссовер при давлении 1,5 кбар при комнатной температуре и при 2,5 кбар при температуре 500 К, что совпадает с предсказанными значениями. Кроме того, для флюида метана при тех же давлениях по данным рамановских измерений наблюдался резкий кроссовер в барической зависимости частоты виброна. Обе работы по изучению линии Френкеля в неоне и метане в настоящее время находятся в печати.

Заметим, что метан, так же как вода и диоксид углерода, чрезвычайно активно применяется в сверхкритических технологиях. Сверхкритические технологии используют флюиды при давлениях выше критических для обеспечения быстрого протекания химических реакций или увеличения скорости растворимости различных веществ за счёт очень высоких коэффициентов диффузии в сверхкритических флюидах одновременно при довольно высокой их плотности.

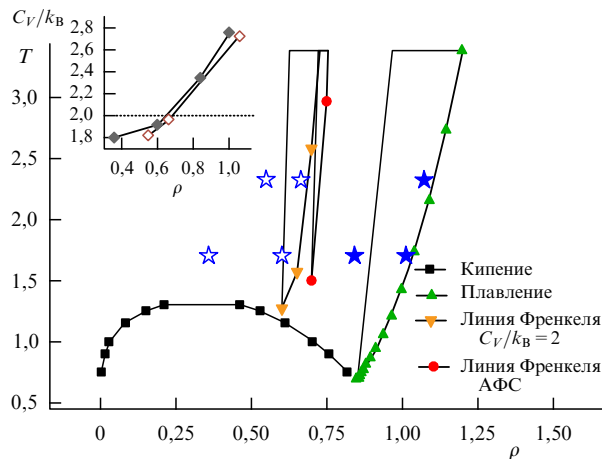
В настоящее время сверхкритические технологии используются при давлениях не выше 1 кбар. Вместе с тем вдоль линии Френкеля с увеличением давления плотность флюида существенно возрастает, коэффициент диффузии также возрастает, вязкость близка к своему минимальному значению при данном давлении и проблема смачивания отсутствует. Можно предположить, что многие технологические характеристики сверхкритических флюидов (растворяющая способность, скорость химических реакций) также будут иметь максимальное значение вблизи данной "динамической" линии. В этом случае сверхкритические технологии могут получить мощный импульс для их использования в пока ещё не освоенном диапазоне сверхвысоких давлений в несколь-



**Рис. 3.** Дисперсионные кривые для продольных и поперечных возбуждений во флюиде аргона, полученные методом молекулярно-динамического моделирования [28]. Приведены данные для трёх плотностей, указанных в условных единицах (условная плотность 1 для аргона соответствует значению  $1,71 \text{ г см}^{-3}$ ).

ко тысяч и несколько десятков тысяч атмосфер (1–30 кбар) [25, 29].

Необходимо отметить, что при экстремальных параметрах технологические характеристики сверхкритических флюидов также могут быть уникально высокими. Например, известно, что флюид воды при давлениях 20–40 кбар и температурах  $1000^\circ\text{C}$  быстро растворяет серебро, нержавеющую сталь и с заметной скоростью растворяет алмазы. Сверхвысокие давления, очевидно, позволяют использовать нетрадиционные "криогенные" флюиды. Так, для флюида метана линия Френкеля проходит в области комнатных температур при давлении



**Рис. 4.** Фазовая диаграмма аргона в координатах плотность–температура (обе шкалы в условных единицах). Показаны линии Френкеля, вычисленные по двум критериям:  $C_V = 2k_B$  и исчезновение осцилляций в автокорреляционной функции скоростей [16–20]. Светлыми и тёмными звёздами показаны соответственно те точки на фазовой диаграмме, для которых в спектре присутствовали или отсутствовали поперечные возбуждения [28] (см. рис. 3). На вставке приведены зависимости изохорической теплоёмкости на изотермах.

1,5 кбар, а для флюида азота — при давлении 2 кбар. При этом плотность этих флюидов при данных параметрах почти в 2,5 раза превышает их плотность в критической точке, а вязкости достаточно малы.

Таким образом, дешёвые метан и азот можно использовать во многих сверхкритических технологиях при относительно мягких параметрах: комнатная температура и давления 1,5–3 кбар. Технологические характеристики сверхкритического флюида  $\text{CO}_2$  также могут быть, по-видимому, существенно улучшены при сверхвысоких давлениях. Линия Френкеля для  $\text{CO}_2$  при температурах  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  соответствует давлениям 3,5 кбар, а при  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  — давлениям 9–10 кбар. Пока нам остаётся только гадать, насколько сильна будет растворяющая и экстракционная способность диоксида углерода при этих параметрах.

В заключение хотелось бы упомянуть известное выступление Л.Д. Ландау на прениях после доклада Я.И. Френкеля на сессии Академии наук СССР в 1937 г. Л.Д. Ландау, как и большинство в то время, отстаивал точку зрения о том, что "газ и жидкость — понятие условное и никакой строгой границы между ними нет". Тем не менее в конце своего выступления Л.Д. Ландау допустил, что в жидкости может быть какой-то определённый ближний порядок (слабая анизотропия). Однако, как заметил Л.Д. Ландау, "при высоких температурах должна существовать полностью изотропная модификация". Следовательно, должна существовать температура, при которой "жидкость должна скачком становиться слегка анизотропной, чего не наблюдается". То есть фактически Л.Д. Ландау допустил существование линии Френкеля как структурного кроссовера, но сказал, что её пока никто не наблюдал. Динамический кроссовер в те годы не мог обсуждаться, поскольку коротковолновые поперечные возбуждения в жидкостях были экспериментально обнаружены лишь спустя 50–60 лет.

Можно заключить, что различие между жидкостью и газом существует при любых внешних параметрах и оно более фундаментально, чем ранее предполагалось. Более

того, рассмотрение различных состояний вещества с точки зрения динамики составляющих их частиц позволяет выяснить генезис проблемы теоретического описания жидкости. Твёрдые тела и газы являются в определённом смысле "чистыми" агрегатными состояниями. В твёрдых телах (кристаллы, стёкла) движение частиц является чисто колебательным, в то время как в газах — чисто баллистически-столкновительным. С физической точки зрения это связано с тем, что в твёрдых телах кинетическая энергия частиц много меньше потенциальной энергии их взаимодействия и, соответственно, много меньше энергии барьеров между различными потенциальными минимумами, в то время как в газах — наоборот. Жидкость при таком рассмотрении является не "чистым" состоянием материи, а "смешанным" агрегатным состоянием — переходным от твёрдых тел к газам. В любой жидкости присутствуют оба типа движения частиц — и колебательное, и баллистическое, и их взаимная доля плавно изменяется при изменении внешних параметров. В определённом смысле это и является причиной сложности теоретического описания микроскопической динамики жидкого состояния.

Автор благодарен Российскому научному фонду (14-22-00093) за финансовую поддержку.

### Список литературы

1. Бражкин В В и др. *УФН* **182** 1137 (2012); Brazhkin V V et al. *Phys. Usp.* **55** 1061 (2012)
2. Santoro M, Gorelli F A *Phys. Rev. B* **77** 212103 (2008)
3. Katayama Y et al. *Phys. Rev. B* **81** 014109 (2010)
4. Бражкин В В, Волошин Р Н, Попова С В *Письма в ЖЭТФ* **50** 392 (1989); Brazhkin V V, Voloshin R N, Popova S V *JETP Lett.* **50** 424 (1989)
5. Katayama Y et al. *Nature* **403** 170 (2007)
6. Katayama Y et al. *Science* **306** 848 (2004)
7. Бражкин В В и др. *Письма в ЖЭТФ* **94** 166 (2011); Brazhkin V V et al. *JETP Lett.* **94** 161 (2011)
8. Pezeril T et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 107402 (2009)
9. Grimsditch M, Bhadra R, Torell L M *Phys. Rev. Lett.* **62** 2616 (1989)
10. Scopigno T, Ruocco G, Sette F *Rev. Mod. Phys.* **77** 881 (2005)
11. Hosokawa S et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 105502 (2009)
12. Hosokawa S et al. *J. Phys. Condens. Matter* **25** 112101 (2013)
13. Hosokawa S et al. *J. Phys. Condens. Matter* **27** 194104 (2015)
14. Gorelli F et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 245702 (2006)
15. Simeoni G G et al. *Nature Phys.* **6** 503 (2010)
16. Brazhkin V V et al. *Письма в ЖЭТФ* **95** 179 (2012); *JETP Lett.* **95** 164 (2012)
17. Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. E* **85** 031203 (2012)
18. Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 145901 (2013)
19. Brazhkin V, Trachenko K *Phys. Today* **65** (11) 68 (2012)
20. Trachenko K, Brazhkin V V *Rep. Prog. Phys.* **79** 016502 (2016)
21. Brazhkin V V, Trachenko K *J. Non-Cryst. Solids* **407** 149 (2015)
22. Gaiduk Eu A et al. *Fluid Phase Equilibria* **417** 237 (2016)
23. Fomin Yu D et al. *Physica A* **444** 890 (2016)
24. Fomin Yu D et al. *Sci. Rep.* **4** 7194 (2014)
25. Yang C, Brazhkin V V, Dove M T, Trachenko K *Phys. Rev. E* **91** 012112 (2015)
26. Fomin Yu D et al. *Sci. Rep.* **5** 14234 (2015)
27. Fomin Yu D et al. *Phys. Rev. E* **91** 022111 (2015)
28. Fomin Yu D et al. *J. Phys. Condens. Matter* **28** 43LT01 (2016)
29. Бражкин В В и др. *Сверхкритические флюиды: теория и практика* **9** (2) 40 (2014)

### Phase transformations in liquids and the liquid–gas transition in fluids at supercritical pressures

V.V. Brazhkin

L.F. Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,  
Kaluzhskoe shosse 14, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation  
E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

It is an experimental fact that in the neighborhood of melting curves, including those measured at above-critical pressures and temperatures, all fluids have some short- and intermediate-range order and their excitation spectra contain high-frequency shear waves. At high pressure both smooth and sharp first-order phase transformations involving changes in liquid structure and properties can occur between various liquid states. However, at sufficiently high temperatures any liquid loses its identity and turns into an unstructured dense gas in which only longitudinal waves can propagate. This paper discusses theoretical and experimental evidence for the existence of a boundary between a 'solid-like' melt and a dense gas at supercritical pressures.

**Keywords:** supercritical fluids, high pressures, phase transformations, dynamical crossover

PACS numbers: **61.20.** – p, **62.10.** + s, **62.50.** – p, 64.70.Ja

Bibliography — 29 references

Received 5 April 2017

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **187** (9) 1028–1032 (2017)

*Physics–Uspekhi* **60** (9) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.12.038118>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.12.038118>