

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме?

В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, В.Н. Рыжов, К. Траченко, Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок

Рассматривается флюидное состояние вещества при высоких температурах и сверхвысоких давлениях. Представлен обзор вариантов построения условной границы между жидкостью и квазигазовым флюидом в закритической области. Показано, что иногда используемое "термодинамическое" продолжение линии кипения — линия Уидома — является единой линией лишь вблизи критической точки и веером коротких линий при дальнейшем возрастании температуры. Предлагается новая, разделяющая жидкость и флюид, "динамическая" линия, которая связана с различием типов траекторий частиц и механизмов диффузии в жидкостях и плотных газах. Положение данной линии соответствует условию равенства времени релаксации в жидкости и минимального периода поперечных акустических возмущений. При достижении этой линии исчезают сдвиговые волны в жидкости на всех частотах, коэффициент диффузии приближается к своему значению вблизи критической точки, скорость звука становится близкой к удвоенному значению тепловой скорости частиц и теплоёмкость жидкости уменьшается до удвоенной константы Больцмана в расчёте на частицу. В пределе высокого сжатия температура на данной линии имеет ту же функциональную зависимость от давления, что и температура плавления. "Динамическая" линия, в отличие от линии Уидома, может рассматриваться как граница, разделяющая жидкость и сверхкритический флюид в области, далёкой от критической точки, при сверхвысоких давлениях. Для данной линии предлагается название "линия Френкеля".

PACS numbers: 62.10.+s, 62.50.-p, 63.50.-x, 64.60.F-, 64.60.fd, 65.20.De, 66.20.Cy DOI: 10.3367/UFNr.0182.201211a.1137

## Содержание

1. Введение (1137).
2. Сверхкритический флюид (1138).
3. "Термодинамическая" экстраполяция кривой кипения: линия Уидома (1140).
  - 3.1. Закритические "гребни" термодинамических аномалий.
  - 3.2. Линии Уидома для флюида Ван-дер-Ваальса и флюида Леннард-Джонсовских частиц.
  - 3.3. Сепаратриса Бачинского.
4. "Динамическое" разделение жидкости и флюида: линия Френкеля (1145).
  - 4.1. Жёсткие жидкости и мягкие флюиды.
  - 4.2. "Быстрый" звук и фазовые превращения в жёстких жидкостях.
  - 4.3. Вязкость и диффузия в жидкости и во флюиде.
  - 4.4. Скорость звука и тепловая

скорость частиц. 4.5. Тепловая энергия и теплоёмкость. 4.6. Динамическая линия: компьютерное моделирование и экспериментальные данные. 4.7. Динамическая линия и линия плавления на фазовой диаграмме. 4.8. Линия Френкеля.

5. Заключение (1154).
  6. Приложение. Методы (1154).
- Список литературы (1155).

## 1. Введение

Многие термины в физике определяются не столь строго, как в математике. В большинстве случаев использование недостаточно чётких терминов и определений не приводит к каким-либо затруднениям, достаточно, чтобы были верными соотношения, связывающие различные физические величины. Вместе с тем в ряде случаев на определённом этапе требуется уточнение терминологии с целью прояснения картины физического явления.

Термином "флюид" принято называть текучее, не сохраняющее форму состояние вещества, объединяющее жидкость и газ. Жидкость является конденсированным состоянием вещества, т.е. в отличие от газа, она сохраняет свой объём, имеет свободную поверхность и при низких температурах обладает способностью выдерживать отрицательное давление (всестороннее растяжение). При нагревании в определённом интервале давление жидкость испытывает фазовый переход I рода в газовую фазу. Кривая фазового равновесия жидкость –

В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, В.Н. Рыжов, Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок.  
Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,  
142190 Троицк, Москва, Российская Федерация  
E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru, alyapin@hppi.troitsk.ru,  
ryzhov@hppi.troitsk.ru, fomin314@mail.ru,  
elena.tsiok@gmail.com

К. Траченко, South East Physics Network and School of Physics,  
Queen Mary University of London,  
Mile End Road, London, E1 4NS, UK  
E-mail: k.trachenko@qmul.ac.uk

Статья поступила 20 сентября 2011 г.,  
после доработки 31 октября 2011 г.

газ на  $P$ – $T$ -плоскости заканчивается критической точкой. При давлениях и температурах выше критических ( $P > P_c$ ,  $T > T_c$ ) свойства вещества на изотермах и изобарах изменяются непрерывно, и принято говорить, что в этом случае вещество находится в состоянии сверхкритического флюида (supercritical fluid), в котором нет разницы между газом и жидкостью [1]. Сверхкритический флюид можно рассматривать как сильно сжатый газ или как жидкость с пониженной плотностью (плотность вблизи критической точки в 2–3,5 раза меньше плотности жидкости при низких температурах и давлениях вблизи тройной точки). Вязкость и коэффициенты диффузии сверхкритического флюида, находящегося вблизи критической точки, имеют промежуточные значения между типичными для жидкости и газа величинами.

Для большинства веществ давления и температуры, соответствующие состоянию сверхкритического флюида, труднодостижимы, в связи с этим в течение долгого времени исследования сверхкритических флюидов были ограничены. Однако в последние десятилетия наступил настоящий бум в изучении этого экзотического состояния вещества. С физической точки зрения наибольший интерес представляет та  $P$ – $T$ -область вблизи критической точки, где наблюдается так называемое критическое поведение — аномально сильные зависимости большинства физических свойств от температуры и давления. Для металлов картина поведения физических свойств в окрестности критической точки осложняется влиянием электронной подсистемы и кулоновского взаимодействия, в частности вблизи критической точки имеет место переход металл – диэлектрик [2].

Дополнительным стимулом исследований свойств флюидов в последние годы стало широкое промышленное использование "сверхкритических" технологий. Сверхкритические флюиды являются чрезвычайно сильными растворителями и широко применяются для переработки отходов, экстракции (в химии и фармакологии), в качестве реакционной среды и т.д. [1]. Лидером по промышленному использованию сверхкритических флюидов стал диоксид углерода  $\text{CO}_2$ , поскольку это соединение относительно легко переводится в сверхкритическое состояние ( $P_c = 73$  атм,  $T_c = 31^\circ\text{C}$ ), а кроме того,  $\text{CO}_2$  дешёв и нетоксичен. Широкое технологическое использование сверхкритических флюидов, особенно в химии и биологии, вызвало необходимость всесторонних исследований сверхкритического состояния вещества. С 1988 г. стал выходить *The Journal of Supercritical Fluids* — журнал, полностью посвящённый изучению свойств флюидов и их использованию. Опубликовано несколько тысяч статей по данной тематике. Вместе с тем не вполне ясно, как, пусть не строго, но хотя бы конструктивно, определить область существования сверхкритического флюида на фазовой диаграмме веществ.

## 2. Сверхкритический флюид

На стандартных равновесных  $P$ – $T$ -фазовых диаграммах веществ имеются области стабильности трёх агрегатных состояний — твёрдого, жидкого и газообразного, — разделённые фазовыми границами. Чаще всего сверхкритическому флюиду на схематической фазовой диаграмме отводится область при  $T > T_c$  и  $P > P_c$  [3] (рис. 1а). Имеются и другие определения области существования сверхкритического флюида: область только

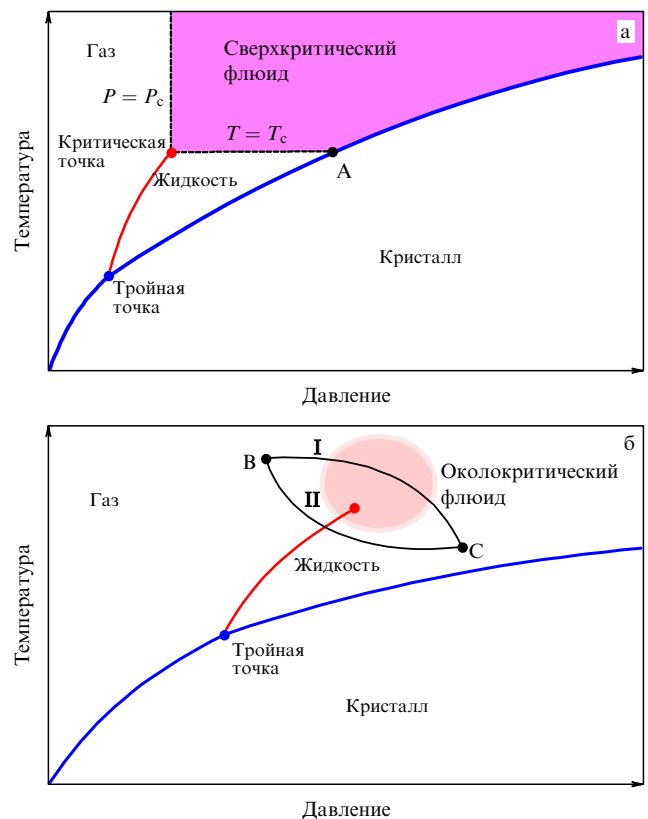


Рис. 1. (а) Традиционно принятая область сверхкритического флюида, ограниченная критической изотермой и изобарой, на фазовой диаграмме кристалл–жидкость–газ. Точка А, определяемая пересечением критической изотермы и кривой плавления, физически ничем не выделена на кривой плавления. (б) Область околокритического флюида на фазовой диаграмме и иллюстрация хорошо известного факта, что между двумя точками газа и жидкости (В и С) всегда есть пути с непрерывным изменением свойств (путь I) и пути, проходящие через линию кипения (путь II).

при  $T > T_c$ , или только при  $P > P_c$ , или область, в которой выполняется любое из условий  $T > T_c$ ,  $P > P_c$ . В любом случае линия фазового перехода I рода (кривая кипения) не попадает в область сверхкритического флюида. Неясно также, где находится область существования "настоящей" жидкой фазы. Нередко областью жидкой фазы предлагается называть часть фазовой диаграммы выше кривой плавления при одновременном выполнении условий  $P < P_c$ ,  $T < T_c$ , а оставшуюся часть области жидкой фазы при  $P > P_c$  называют подкритическим флюидом.

Многие исследователи, конечно, понимают условность термина "сверхкритический" флюид и схематически изображают область его существования вблизи критической точки (рис. 1б). Для такого подхода имеется определённый резон, поскольку большинство свойств веществ имеет аномально сильные зависимости от температуры и давления именно вблизи критической точки, в так называемой критической области. Для большинства реальных веществ условный размер критической области не превышает нескольких десятков процентов от значений  $T_c$ ,  $P_c$ . Данную область, на наш взгляд, более уместно называть околокритическим флюидом, поскольку критическое поведение свойств вещества вблизи критической точки наблюдается и при  $T < T_c$ ,  $P < P_c$ .

В действительности такие определения области существования сверхкритического флюида не только являются неконструктивными, но и часто приводят к ошибочным выводам. Все эти определения неявно предполагают, что параметры  $P$ ,  $T$  изменяются вдоль изотерм или изобар, тогда при  $T > T_c$ ,  $P > P_c$  не происходит пересечения линии фазового перехода газ–жидкость, т.е. все свойства вещества изменяются непрерывно. Вместе с тем очевидно, что для любых точек на  $P$ – $T$ -плоскости в области стабильности фаз жидкости и газа существуют соединяющие эти точки траектории, как пересекающиеся, так и не пересекающиеся линию фазового перехода (рис. 1б). Представление об области стабильности сверхкритического флюида на фазовой диаграмме, отображённое на рис. 1а, не слишком конструктивно, в первую очередь потому, что вдали от критической точки структура и свойства флюида изменяются очень плавно. Например, вблизи кривой плавления нет никакой разницы в структуре и свойствах флюида вдоль кривой плавления по разные стороны от точки А на рис. 1а (точка пересечения кривой плавления с линией  $T = T_c$ ). Кроме того, справа от точки А линия  $T = T_c$  находится в области стабильности кристаллической фазы, т.е. для существования сверхкритического флюида необходимо выполнение не только условия  $T > T_c$ , но и условия  $T > T_m$ , где  $T_m$  — температура плавления. Данная точка для реальных веществ принадлежит области сверхвысоких давлений,  $P \gg P_c$ , например, для аргона точка А на рис. 1а находится при  $P \approx 60P_c$ , для воды — при  $P \approx 300P_c$ . Соответственно на изотермах при  $T \gg T_c$  флюид не испытывает никаких качественных изменений в структуре и свойствах при пересечении линии  $P = P_c$ .

Вопрос о расположении области состояния сверхкритического флюида на фазовой диаграмме на первый взгляд кажется надуманным и чисто терминологическим. Однако это не совсем так: проблема существования условной границы между сверхкритическим флюидом и "настоящей" жидкостью при  $P > P_c$  в действительности существует. Это связано прежде всего с тем, что к концу XX в. заметно изменились представления учёных о природе жидкого состояния.

В первой половине XX в. преобладали подходы, начиная с модели Ван-дер-Ваальса, рассматривающие жидкость как плотный неидеальный газ. В значительной степени эти подходы, но уже на современном математическом языке, до сих пор служат основой теории жидкостей [4]. Вместе с тем в последние десятилетия было осознано, что жидкость вблизи кривой плавления имеет гораздо больше общего с твёрдым телом, чем с газом. Жидкость обладает близкой к соответствующему кристаллу плотностью, и, несмотря на отсутствие дальнего порядка, в ней имеется достаточно чётко определённый ближний порядок. Нулевое значение модуля сдвига жидкости, обеспечивающее её текучесть, имеет место только на низких частотах. На достаточно высоких частотах жидкость ведёт себя как твёрдое тело: она имеет похожий на "твёрдотельный" спектр возбуждений, близкие к "твёрдотельным" значения модулей сдвиговой упругости и т.д. [5–10]. Это приводит к тому, что многие физические величины (теплоёмкость, теплопроводность, электропроводность и др.) слабо изменяются при плавлении кристалла, несмотря на потерю дальнего порядка. Стеклование жидкостей при достаточно быстром охлаждении также отражает близость твёрдого и жидкого

состояний. Стёкла при низких температурах являются твёрдыми телами и отличаются от кристаллов лишь отсутствием дальнего порядка в структуре. Непрерывный переход жидкостей в стёкла при понижении температуры свидетельствует о твердотельных свойствах расплавов на малых временах. Таким образом, в физике жидкого состояния существует определённое "двоевластие": в большинстве первопринципных подходов жидкость рассматривается как плотный газ с умеренно сильным межчастичным взаимодействием, в то время как многочисленные экспериментальные факты указывают на генетическую близость жидкого и твёрдого состояний. Последовательная теория из первых принципов таких твердоподобных жидкостей пока не создана, имеются лишь различные эмпирические подходы [11–13].

Ярким проявлением твердоподобных свойств жидкости явилось открытие фазовых превращений в расплавах [14, 15]. Оказалось, что вещества в жидком состоянии при различных температурах и давлениях могут иметь кардинально различную структуру ближнего порядка и, соответственно, сильно различающиеся свойства [14]. Между разными состояниями (фазами) одной и той же жидкости при изменении параметров  $P$ ,  $T$  возможны резкие или размытые фазовые превращения, аналогичные фазовым переходам между различными кристаллическими фазами. Очевидно, что такое поведение жидкостей плохо согласуется с представлениями о жидкой фазе как о состоянии сконденсированного бесструктурного газа.

Специфика структуры жидких металлов, жидких полупроводников и сетчатых ковалентных расплавов была осознана довольно давно, вместе с тем жидкие инертные газы и простые молекулярные жидкости вплоть до последнего времени рассматривались как квазигазовые флюиды. Однако в последние годы было установлено, что и эти жидкости при температурах, близких к температуре плавления, имеют твердотельный спектр акустических возбуждений для малых длин волн и определённую структуру ближнего порядка [16, 17].

В последние десятилетия стали доступными для экспериментальных исследований области сверхвысоких давлений ( $P \gg P_c$ ) и высоких температур ( $T > T_c$ ) (т.е. области стабильности жидкого состояния справа от точки А вдоль кривой плавления на рис. 1а). Для жидких инертных газов и простых молекулярных веществ соответствующие давления составляют несколько килобар, для металлов и ковалентных веществ — несколько сотен килобар. Для многих веществ превращения между различными жидкими модификациями происходят именно в этой области. Такая ситуация имеет место, например, для жидкого фосфора [18, 19], на основании чего авторы статьи [19] сделали вывод о том, что фазовое превращение в жидком фосфоре — это переход между сверхкритическим молекулярным флюидом и жидкой фазой фосфора высокого давления. В действительности переход в жидком фосфоре вблизи кривой плавления происходит в области, очень далёкой от критической точки:  $P \sim 1$  ГПа  $\approx 120P_c$ ,  $T \sim 1300$  К  $\approx 1,3T_c$ . Очевидно, что состояние жидкого фосфора при этих параметрах вряд ли похоже на состояние сверхкритического флюида вблизи критической точки. Установлено, например, что для аргона структура жидкости вблизи кривой плавления качественно не меняется при повышении температур

вплоть до  $T \sim 4T_c$  и давлений вплоть до  $P \sim 10^3 P_c$  [17], так что трактовка состояния жидкого фосфора при  $P > 100 P_c$  и  $T > T_c$  как сверхкритического флюида, предложенная в работе [19], очевидно, неверна.

При изобарическом повышении температуры при давлениях, превышающих критическое, плотность жидкости понижается и при достаточно высоких температурах жидкость становится похожей на плотный бесструктурный газ. Дальнейшее нагревание приводит для реальных веществ к их частичной ионизации и переходу в состояние плазмы при температурах  $10^4 - 10^6$  К, в то время как для модельных систем частиц повышение температуры жидкости формально ничем не ограничено. Можно предположить, что на  $P-T$ - и  $\rho-T$ -фазовых диаграммах ( $\rho$  — плотность вещества) должна иметься линия (или узкая зона), отделяющая состояние "настоящей" жидкости с твердотельным спектром возбуждений и четко определёнными мотивами ближнего порядка от состояния сверхкритического флюида со структурой типа хаотической упаковки. Поэтому вопрос о месте на фазовой диаграмме сверхкритического флюида квазигазового типа, в том числе и при сверхвысоких давлениях ( $P \gg P_c$ ), является вполне резонным.

### 3. "Термодинамическая" экстраполяция кривой кипения: линия Уидома

#### 3.1. Закритические "гребни" термодинамических аномалий

Довольно очевидным, но, как мы покажем в дальнейшем, не слишком конструктивным подходом к решению данной проблемы является рассмотрение линий термодинамических аномалий в закритической области. Действительно, при температурах и давлениях, превышающих критические, наблюдается аномальное поведение большинства термодинамических характеристик.

В критической точке корреляционная длина  $\xi$  для термодинамических флуктуаций расходится [20]. Вблизи критической точки наблюдается критическое поведение физических величин, определяемых вторыми производными термодинамического потенциала Гиббса, например коэффициент сжимаемости  $\beta_T$ , коэффициент теплового расширения  $\alpha_P$  и теплоёмкость  $c_P$  проходят через максимумы при изменении давления или температуры. Вблизи критической точки все эти величины пропорциональны степенной функции от корреляционной длины  $\xi$ , и положения их максимумов на  $P-T$ -плоскости близки друг к другу [20, 21]. Это же справедливо и для флуктуаций плотности  $\zeta_T = \langle (\Delta N)^2 \rangle / \langle N \rangle \sim (\partial \rho / \partial P)_T$ , где  $(\partial \rho / \partial P)_T$  — производная плотности по давлению при постоянной температуре.

Таким образом, в закритической области имеется целый набор линий максимумов различных термодинамических величин, и все линии асимптотически сливаются в одну при приближении к критической точке. Каждую из этих линий можно рассматривать как продолжение кривой фазового равновесия жидкость–газ. Расплывающиеся и уменьшающиеся по высоте максимумы каждой из величин образуют нечто наподобие гребня, что дало повод присвоить линиям максимумов название "гребень" (ridge) [22–24].

Информация о положении гребней на  $P-T$ -плоскости весьма важна, в частности, положение гребней опреде-

ляет максимум таких технологически важных характеристик, как растворяющая способность сверхкритического флюида, скорость химических реакций во флюиде и др. [1]. Оказалось, что экспериментально определённые линии гребней близки к изохоре с небольшим уменьшением плотности при повышении температуры, расхождение между линиями различных гребней и изохорой увеличивается при удалении от критической точки [22–24]. Большинство исследований закритической области было сосредоточено на изучении гребня для флуктуаций плотности [22].

Г. Стенли (H.E. Stanley) предложил назвать линию максимумов корреляционной длины флуктуаций на изотермах линией Уидома (Widom line) [21]. Поскольку линии максимумов вблизи критической точки фактически сливаются в одну, было предложено употреблять этот термин в более широком смысле для обозначения линий максимумов всех величин, определяемых вторыми производными термодинамического потенциала Гиббса. Заметим, что сам Б. Уидом не рассматривал линии закритических аномалий как какую-то особую линию. Из литературы более известны линия Фишера–Уидома (Fisher–Widom line), разделяющая два режима затухания пространственных корреляций в жидкости [25], и линия симметрии в решёточной модели жидкости [26]. Тем не менее, поскольку Б. Уидом внёс большой вклад в создание теории критических явлений, Г. Стенли предложил назвать линию максимума корреляционной длины в честь Уидома.

Г. Стенли с коллегами также обратили внимание на то, что подобные линии должны существовать и для превращения жидкость–жидкость, в том случае, если это превращение представляет собой фазовый переход I рода, оканчивающийся критической точкой при высоких температурах [27–30]. Заметим, что "термодинамические" продолжения линий переходов жидкость–жидкость вполне уместны. Именно линии Уидома для превращений жидкость–жидкость соответствуют максимуму флуктуаций между двумя типами ближнего порядка. В работе [21] высказано предположение, что динамика частиц в жидкости также будет качественно меняться вблизи линии Уидома. Заметим, что подобные линии будут иметь место и как продолжение линий изоморфных переходов в кристаллах в закритическую область, например для  $\gamma$ – $\alpha$ -перехода в кристаллическом Се.

С помощью компьютерного моделирования с использованием различных межчастичных потенциалов было установлено, что о достаточно определённой линии Уидома для перехода жидкость–жидкость можно говорить только в случае температур и давлений, не более чем на несколько десятков процентов превышающих критические значения [27–30]. При дальнейшем удалении от критической точки гребни для различных величин расходятся и прослеживаются как экспериментально, так и при компьютерном моделировании при температурах вплоть до  $(1,5-2) T_c$ . Систематическое исследование поведения максимумов различных величин для перехода жидкость–газ в закритической области было выполнено нами лишь недавно [31, 32].

#### 3.2. Линии Уидома для флюида Ван-дер-Ваальса и флюида Леннард-Джонсовских частиц

Одним из самых простых и известных уравнений состояния для флюидов является уравнение Ван-дер-Ваальса,

которое в приведённых переменных  $T_r = T/T_c, P_r = P/P_c$  и  $\rho_r = \rho/\rho_c$  имеет вид

$$(P_r + 3\rho_r^2)(3 - \rho_r) = 8T_r\rho_r. \tag{1}$$

Свойства уравнения Ван-дер-Ваальса хорошо изучены, для большинства термодинамических характеристик жидкости и газа в области ниже критической точки в рамках этой модели получены аналитические выражения [33]. Вместе с тем, как это ни покажется странным, закритическая область  $P$ - и  $T$ -параметров для модели флюида Ван-дер-Ваальса была исследована недостаточно. В рамках модели Ван-дер-Ваальса не слишком сложно получить аналитические выражения для линий закритических аномалий [32]. Ранее в работе [22] было проанализировано поведение линии максимумов флуктуаций плотности

$$\frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{\langle N \rangle} = k_B T \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_T \equiv \zeta_T.$$

Установлено, что положение линии максимумов флуктуаций плотности на изотермах удовлетворяет уравнению

$$\rho_r = 3 - 2T_r^{1/3} \tag{2}$$

и данная линия заканчивается при нулевой плотности и нулевом давлении при  $T = 3,375T_c$  (рис. 2). В работе [22] было высказано ошибочное предположение о том, что максимумы других термодинамических величин на изотермах будут лежать примерно на этой же линии. В действительности, как будет показано ниже, все гребни расходятся уже при незначительном отходе от критической точки.

Изотермическая сжимаемость в рамках модели Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$\beta_T = \rho^{-1} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = - \frac{(\rho_r - 3)^2}{6\rho_r[-4T_r + \rho_r(\rho_r - 3)^2]}.$$

Линия максимумов сжимаемости  $\beta_T$  удовлетворяет уравнению

$$T_r = \frac{\rho_r(3 - \rho_r)^3}{2(3 + \rho_r)} \tag{3}$$

и заканчивается своей "критической" точкой, т.е. исчезает при  $T_r = 1,1556, P_r = 1,2848, \rho_r = 0,64575$  (см. рис. 2). Линия максимумов теплоёмкости  $c_P$  совпадает с изохорой  $\rho_r = 1$  и в координатах  $(P, T)$  описывается уравнением

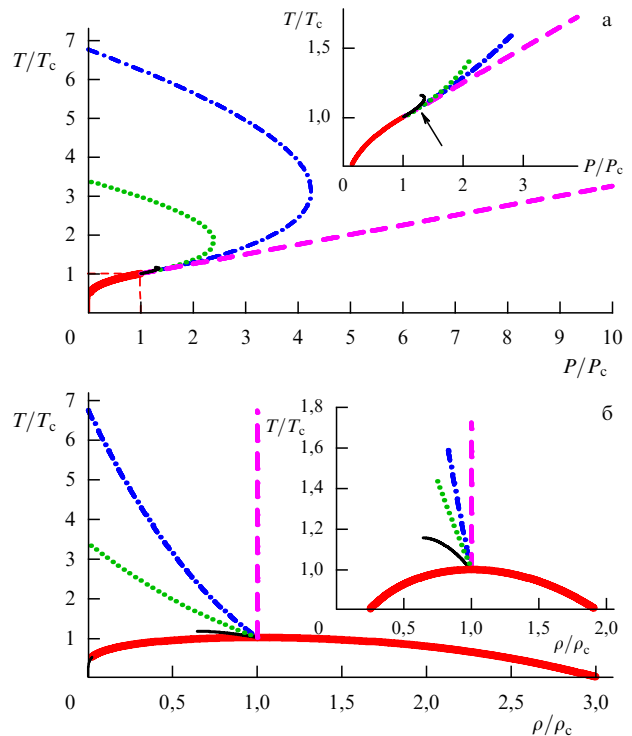
$$T_r = \frac{3}{4} + \frac{1}{4} P_r, \tag{4}$$

т.е. является прямым продолжением линии равновесия газ-жидкость [33] (см. рис. 2). Коэффициент теплового расширения имеет вид

$$\alpha_P = - \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = \frac{4(\rho_r - 3)}{3\rho_r(\rho_r - 3)^2 - 12T_r}.$$

Линия максимумов коэффициента теплового расширения  $\alpha$  соответствует уравнению

$$T_r = \frac{(3 - 2\rho_r)(3 - \rho_r)^2}{4}. \tag{5}$$



**Рис. 2.** Фазовые диаграммы  $P-T$  (а) и  $\rho-T$  (б) для жидкости Ван-дер-Ваальса, на которых изображены теоретически рассчитанные линии максимумов удельной теплоёмкости  $c_P$  (штриховая линия), коэффициента теплового расширения  $\alpha_P$  (штрихпунктирная линия), тепловых флуктуаций  $\zeta_T$  (пунктирная линия) и сжимаемости  $\beta_T$  (тонкая сплошная линия). Жирная сплошная линия соответствует границе жидкость-газ. На вставках приведены фрагменты рис. а, б, соответствующие линии обрываются в точках, в которых величина изменяется на изотермах в пределах 1%. Стрелка на вставке к рис. а указывает на точку, ниже которой все четыре линии максимумов объединяются (с точностью не хуже 1%) в единую линию Уидома.

Как и линия максимумов флуктуаций плотности, эта линия заканчивается при нулевом давлении и нулевой плотности при  $T = 6,75T_c$  (см. рис. 2).

Хотя все линии максимумов описываются различными уравнениями, в окрестности критической точки они близки друг к другу. Для оценки линии экстремумов можно считать совпадающими, если значения температур на линиях при одинаковом давлении различаются менее чем на 1%, что примерно соответствует экспериментальной точности измерения соответствующих величин и ошибкам в данных компьютерного моделирования. Для флюида Ван-дер-Ваальса экстремумы для различных термодинамических величин фактически сливаются в одну линию Уидома лишь при  $T < 1,07T_c$  и  $P < 1,25P_c$  (рис. 2а). Заметим, что аналитические выражения, полученные для линий закритических аномалий в рамках модели Ван-дер-Ваальса, представляют самостоятельный интерес [32].

Хотя для флюида Ван-дер-Ваальса линии максимумов флуктуаций плотности и максимумов коэффициента теплового расширения формально продолжают при давлениях вплоть до нулевого, а линия максимумов теплоёмкости вообще уходит в область бесконечных температур, амплитуда всех максимумов очень быстро спадает при удалении от критической точки (рис. 3, 4). В качестве условного критерия фактического исчезновения

максимума можно рассмотреть отношение соответствующей термодинамической величины в максимуме к этой величине при плотностях, отличающихся на 10 % от плотности в максимуме. Если это отношение меньше 1,01

(превышение максимума над фоном менее 1%), то гребень можно считать фактически размытым. При использовании данного критерия линии всех максимумов фактически оканчиваются при достаточно небольших температурах и давлениях (см. рис. 2):

$$T_r \sim 1,59, \quad P_r \sim 2,78, \quad \rho_r \sim 0,83 \quad \text{для } \alpha_p,$$

$$T_r \sim 1,44, \quad P_r \sim 2,13, \quad \rho_r \sim 0,74 \quad \text{для } \zeta_T,$$

$$T_r \sim 1,73, \quad P_r \sim 3,9, \quad \rho_r \sim 1 \quad \text{для } c_p.$$

Интересно, что в модели Ван-дер-Ваальса линии максимумов термодинамических величин соответствуют понижению плотности при повышении температуры (рис. 2б), лишь линия максимумов теплоёмкости  $c_p$  лежит на изохоре. Согласно [22], физическая причина того, что линии максимумов флуктуаций плотности и максимумов корреляционной длины  $\xi$  соответствуют уменьшению плотности, заключается в возрастании эффективного объёма, "захватываемого" молекулами при возрастании температуры.

Рассмотрим теперь линии максимумов различных физических величин в закритической области для системы частиц с потенциалом Леннарда-Джонса

$$U(r) = Ar^{-12} - Br^{-6}.$$

Хорошо известно, что потенциал Леннарда-Джонса неплохо воспроизводит поведение многих молекулярных веществ и инертных газов. Термодинамические и кинети-

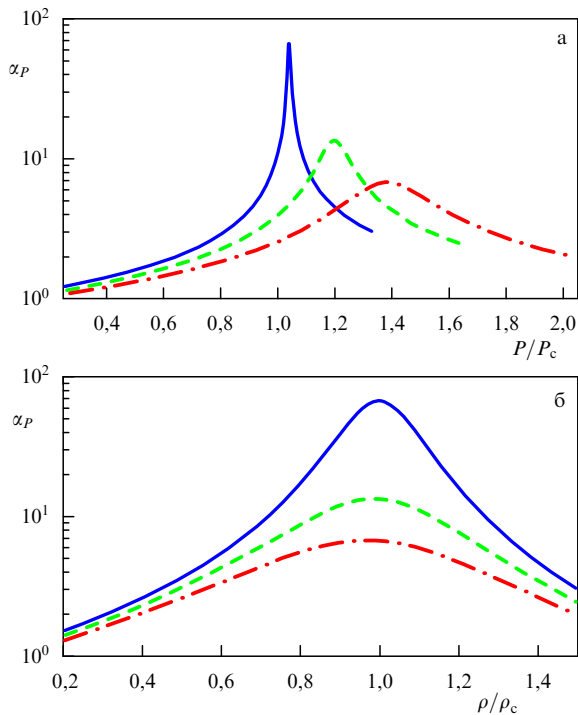


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплового расширения  $\alpha_p$  от давления (а) и плотности (б) для ван-дер-ваальсовой системы при температурах  $T/T_c = 1,01$  (сплошная кривая),  $T/T_c = 1,05$  (штриховая кривая) и  $T/T_c = 1,1$  (штрихпунктирная кривая).

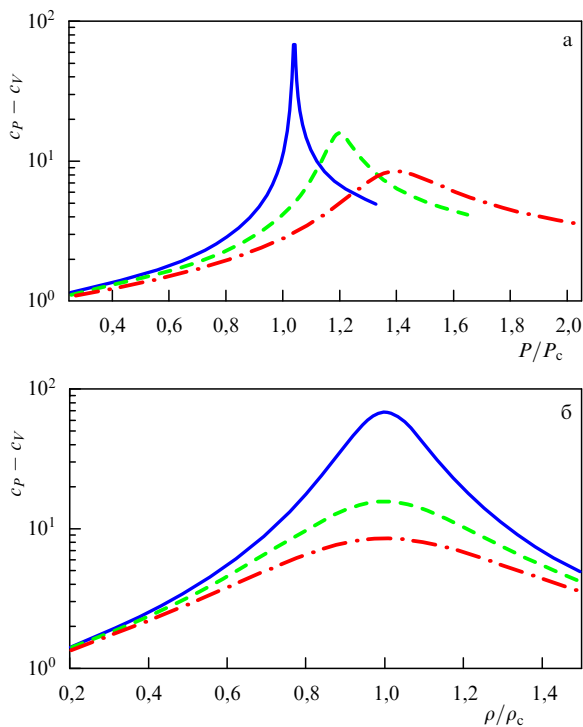


Рис. 4. Зависимость разности удельных теплоёмкостей  $c_p - c_v$  от давления (а) и плотности (б) для ван-дер-ваальсовой системы при температурах  $T/T_c = 1,01$  (сплошная кривая),  $T/T_c = 1,05$  (штриховая кривая) и  $T/T_c = 1,1$  (штрихпунктирная кривая).

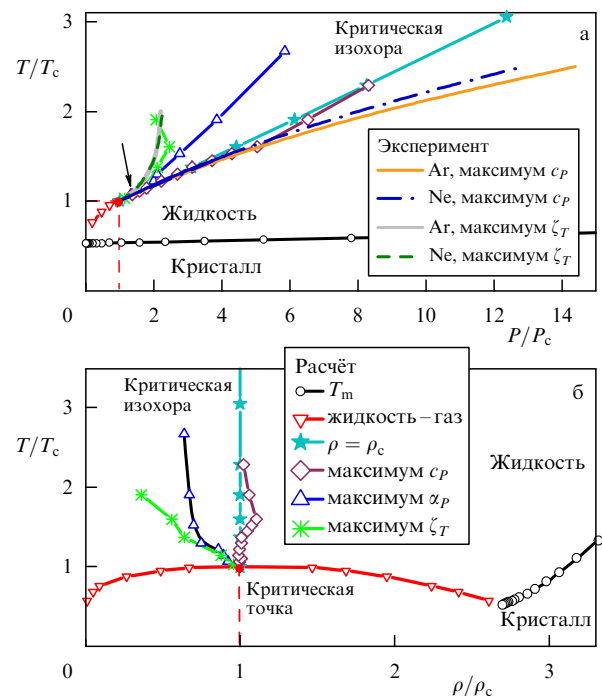
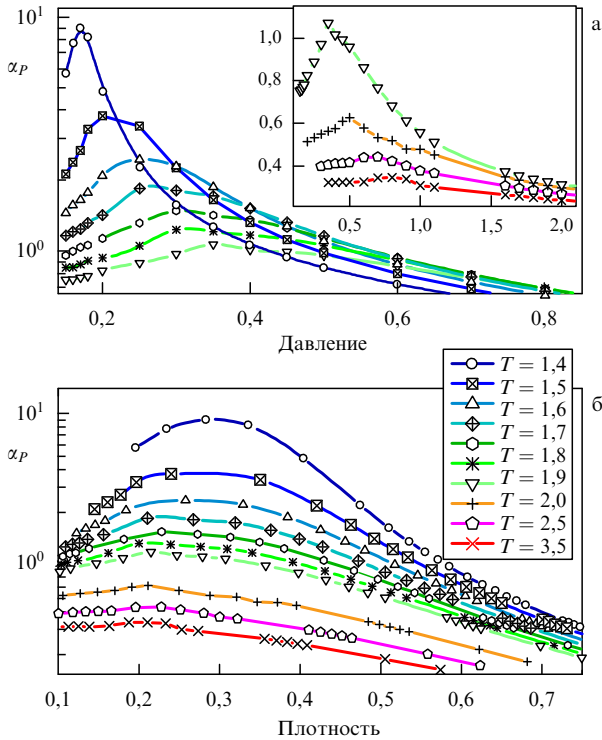
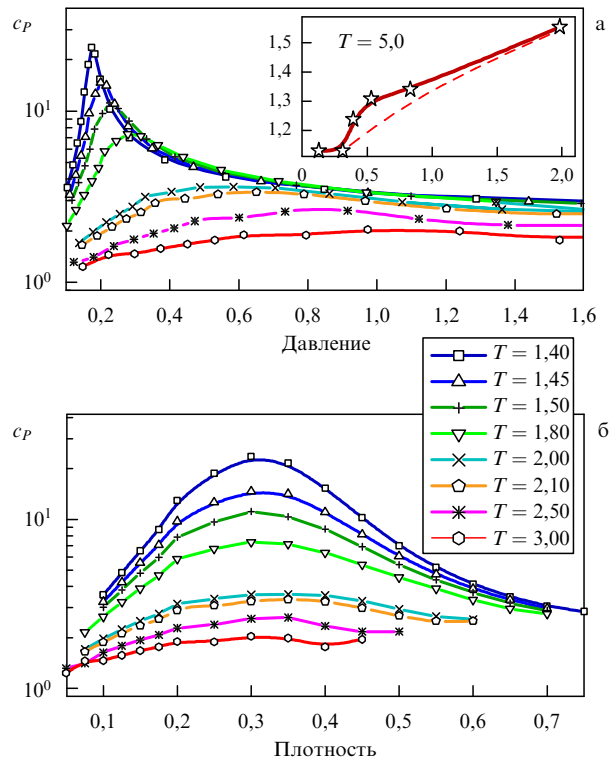


Рис. 5. Фазовые диаграммы  $P-T$  (а) и  $\rho-T$  (б) для системы частиц с потенциалом Леннарда-Джонса. Приведены расчётные линии максимумов удельной теплоёмкости  $c_p$ , коэффициента теплового расширения  $\alpha_p$ , тепловых флуктуаций  $\zeta_T$  и сжимаемости  $\beta_T$ , а также экспериментальные данные для Ar и Ne. Все модельные зависимости представлены символами в точках вычислений с интерполяционными линиями между ними (обозначения едины для обеих диаграмм). Модельные линии максимумов продлены до тех пор, пока их можно было определить из расчёта. Стрелка на рис. а указывает на точку, ниже которой все три линии максимумов объединяются (с точностью не хуже 1%) в единую линию Уидома.



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента теплового расширения  $\alpha_P$  от давления (а) и плотности (б) для системы частиц с потенциалом Леннарда-Джонса при различных температурах. На вставке показаны зависимости  $\alpha_P(P)$  при высоких температурах. Указанные значения температур являются общими для рис. а и б. Все величины приведены в леннард-джонсовских единицах.



**Рис. 7.** Зависимость удельной теплоёмкости  $c_P$  от давления (а) и плотности (б) для системы частиц с потенциалом Леннарда-Джонса при различных температурах. На вставке приведён пример высокотемпературной кривой, максимум которой нельзя определить. Указанные значения температур относятся и к рис. а, и к рис. б. Все величины приведены в леннард-джонсовских единицах.

ческие свойства системы леннард-джонсовских частиц с помощью компьютерного моделирования изучались в нескольких сотнях работ, однако систематический анализ поведения термодинамических величин в закритической области был проведён лишь недавно [32].

Было рассчитано поведение максимумов  $\beta_T, \alpha_P, c_P, \zeta_T$  (см. приложение). Результаты суммированы на рис. 5. При повышении температуры и давления максимумы всех величин быстро уменьшаются и размываются (рис. 6, 7). Критерий фактического исчезновения максимумов был выбран тот же, что и ранее для модели Ван-дер-Ваальса. На рисунке 5а также показаны экспериментальные положения максимумов для  $c_P$  и  $\zeta_T$  для аргона и неона [34]. Максимумы  $\beta_T, \alpha_P, c_P, \zeta_T$  прослеживаются при увеличении температуры вплоть до  $T_T < (2-2,5)$ . Температуры "окончания" линий максимумов:  $\sim 1,1T_c$  для  $\beta_T$ ,  $\sim 2T_c$  для  $\zeta_T$ ,  $\sim 2,8T_c$  для  $\alpha_P$ ,  $\sim 2,5T_c$  для  $c_P$ .

Из рисунка 5а видно, что линии, соответствующие закритическим максимумам для аргона и неона, неплохо согласуются с результатами компьютерного моделирования. Качественно поведение линий закритических аномалий то же, что и для модели Ван-дер-Ваальса. Большинство линий соответствует уменьшению плотности при увеличении температуры, лишь линия максимумов теплоёмкости  $c_P$  лежит близко к изохоре и немного отклоняется в сторону больших плотностей при  $T_T > 2$ .

Суммируя, можно заключить, что термодинамическое продолжение линии фазового равновесия газ-жидкость представляет собой одну линию при удалении от критической точки лишь на несколько десятков процентов по температуре и давлению, а при дальней-

шем удалении от критической точки превращается в быстро уширяющийся веер линий, примыкающий к изохоре со стороны низких плотностей и заканчивающийся при  $T_T \sim 2-2,5$  и  $P_T \sim 10-15$ .

С величинами  $\zeta_T$  и  $\beta_T$  связано определение корреляционной длины  $\xi$  [20]:

$$\left(\frac{R}{\xi}\right)^2 = (\rho k_B T \beta_T)^{-1},$$

где  $R$  — дебаевская длина затухания,

$$R^2 \sim \int dr r^2 C_2(r, T),$$

$C_2(r, T)$  — прямая корреляционная функция. Аналитически восстановить расположение линии максимумов корреляционной длины не представляется возможным даже в рамках модели Ван-дер-Ваальса. Обычно предполагается, что изотермы корреляционной длины ведут себя подобно изотермам флуктуаций плотности [22]. Корреляционная длина, которая связана с флуктуациями плотности, определяется из выражения [20]

$$\langle (\rho(0) - \rho)(\rho(r) - \rho) \rangle \sim \frac{\exp(-r/\xi)}{r}. \quad (6)$$

Сложная зависимость  $\xi$  от объёма не может быть получена аналитически, и она сильно зависит от используемых приближений. Положение максимума величины  $\xi$  на изотермах в зависимости от объёма ещё более чувствительно к используемым приближениям и процедуре их самосогласования. В любом случае линия мак-

симумов  $\zeta$  лежит внутри веера других линий и фактически заканчивается при  $T_r \sim 2$ .

Таким образом, идея "термодинамического" продолжения кривой равновесия жидкость–газ для условного отделения "настоящей" жидкости от сверхкритического флюида при сверхвысоких давлениях ( $P \gg P_c$ ) себя не оправдывает. Термодинамическое продолжение в действительности представляет собой быстро расширяющуюся область, заканчивающуюся при  $P \sim (10-15)P_c$ . Фактически этот веер лежит внутри области "околокритического" флюида, изображённой на рис. 16.

Недавно в работе [35] была предпринята попытка экстраполяции линии Уидома для аргона в область сверхвысоких давлений на основании экспериментальных данных о положении максимума теплоёмкости  $c_p$  на изотермах. Как уже говорилось, максимумы  $c_p$  фактически полностью расплываются при  $T_r > 2,5$ , и учёт точек условных максимумов в диапазоне  $2,5 < T_r < 3,1$ , сделанный в работе [35], некорректен. Небольшое отклонение линии максимума  $c_p$  в область больших плотностей при высоких температурах как для леннард-джонсовской жидкости, так и для реальных флюидов (Ar, Ne) (рис. 5а) связано с тем, что далеко в закритической области величина  $c_p$  сама возрастает с увеличением давления (см. вставку на рис. 7). В результате положение размытого максимума малой величины эффективно смещается в область более высоких плотностей и давлений.

В любом случае экстраполяция данной кривой в область сверхвысоких давлений ( $P_r \sim 100$ ), выполненная в работе [35], не имеет смысла, поскольку при  $P_r > 20$  никаких термодинамических аномалий не имеется и линия (или веер линий) Уидома заканчивается.

### 3.3. Сепаратриса Бачинского

В заключение рассмотрения особых линий "термодинамического происхождения" на фазовой диаграмме флюидов необходимо упомянуть ещё одну важную кривую, а именно сепаратрису Бачинского, которую в последнее время часто называют линией Зенона (Zeno line) [36–38]. Данная линия соответствует уравнению

$$PV = RT, \quad (7)$$

т.е. условию формального совпадения уравнения состояния флюида с уравнением состояния идеального газа. А.И. Бачинский первым показал, что в рамках модели Ван-дер-Ваальса эта линия является прямой в координатах  $(\rho, T)$  [36]. С физической точки зрения вдоль данной линии происходит формальная компенсация потенциалов притяжения и отталкивания. В большинстве последующих работ анализировалось поведение этой линии лишь в координатах  $(\rho, T)$  для модельных и реальных систем [37–39]. Вместе с тем представляет интерес рассмотреть поведение не только линии Зенона, но и других линий, определяемых условием  $PV/(RT) = \text{const}$ , как на  $\rho - T$ -плоскости, так и на  $P - T$ -плоскости [32].

Уравнения линий, определяемых условием  $PV/(RT) = \text{const}$ , для уравнения Ван-дер-Ваальса имеют вид

$$T_r = \frac{3\rho_r(3 - \rho_r)}{8 - k(3 - \rho_r)}. \quad (8)$$

При этом следует учесть, что условие  $PV/(RT) = \text{const}$  в приведённых переменных имеет вид  $P_r/(\rho_r T_r) = k$ , а условию  $PV/(RT) = 1$  соответствует  $k = 8/3$ .

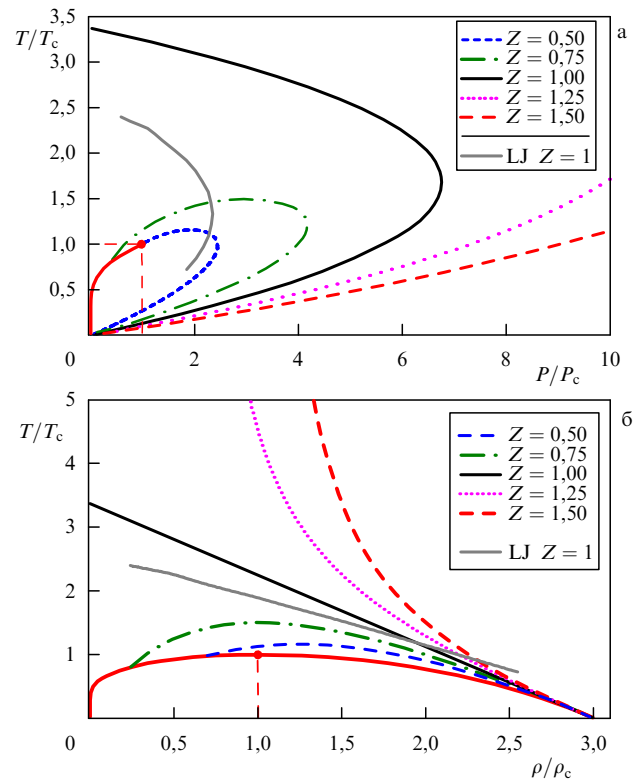


Рис. 8. Сепаратриса Бачинского  $PV/(RT) \equiv Z = 1$  и другие изолинии  $Z = \text{const}$  для ван-дер-ваальсовой системы на фазовых диаграммах  $T - P$  (а) и  $T - \rho$  (б). Для сравнения показана линия  $Z = 1$  для системы частиц с потенциалом Леннарда-Джонса.

На рисунке 8 представлены линии, отвечающие условию  $PV/(RT) = \text{const}$  для флюида Ван-дер-Ваальса и для модельной системы частиц с потенциалом Леннарда-Джонса. Поведение линий при  $PV/(RT) < 1$  и при  $PV/(RT) > 1$  совершенно различно. Линия, определяемая уравнением (7), разделяет две области флюида: "мягкий" флюид с малой плотностью, в котором выполняется условие  $PV/(RT) < 1$ , и более "жёсткий" флюид с повышенной плотностью, в котором справедливо неравенство  $PV/(RT) > 1$  (см. рис. 8), поэтому линию  $PV = RT$  уместно назвать сепаратрисой. Сепаратриса Бачинского — единственная линия из данного семейства, которая заканчивается при нулевых значениях плотности и давления, т.е. "сшивается" с режимом идеального газа. Несмотря на то что сепаратриса Бачинского представляет самостоятельный интерес и при температурах порядка критической качественно отделяет флюид с низкой (квазигазовой) плотностью от флюида с повышенной (жидкостной) плотностью, она не может служить условной границей между жидкостью и сверхкритическим флюидом при сверхвысоких давлениях. Сепаратриса Бачинского для флюида Ван-дер-Ваальса заканчивается при  $T = 3,375T_c$ , т.е. при той же температуре, что и линия максимумов флуктуаций плотности. Это совпадение, конечно, не случайно — оно связано с тем, что линия максимума флуктуаций плотности соответствует равной нулю второй производной плотности по давлению. Для идеального газа эта производная равна нулю при всех температурах, поэтому линия максимумов флуктуаций плотности при нулевом давлении также "сшивается" с уравнением для идеального газа  $PV = RT$ .



Совпадение сепаратрисы Бачинского и линии максимумов флуктуаций плотности при нулевом давлении, разумеется, будет иметь место для всех флюидов.

#### 4. "Динамическое" разделение жидкости и флюида: линия Френкеля

##### 4.1. Жёсткие жидкости и мягкие флюиды

Таким образом, для того чтобы отличить "настоящую" твердоподобную жидкость от квазигазового флюида при сверхвысоких давлениях, требуются другие критерии.

Оказывается, что в качестве возможного критерия уместно рассмотреть различие не термодинамических, а динамических характеристик жидкости и сверхкритического флюида. Наиболее важным в контексте настоящего обзора представляется тот факт, что типы траекторий движения частиц и механизмы диффузии в жидкостях и газах различны. В газах кинетическая энергия частиц значительно превышает энергию взаимодействия между ними и диффузия определяется свободным движением частиц и процессами межчастичных столкновений (баллистический столкновительный режим). В жидкостях при низких температурах энергия взаимодействия между частицами достаточно велика и процесс диффузии, так же как и в кристаллах и стёклах, определяется активационными прыжками атомов или молекул (колебательно-прыжковый режим). Траектории движения частиц в жидкостях и газах, таким образом, имеют качественно различный характер. В промежутках между прыжками частица фактически колеблется около локального положения равновесия. При температуре, близкой к температуре плавления, и в переохлаждённом состоянии характерное время между прыжками частицы на расстоянии, сравнимые с межчастичными, — время релаксации в жидкости  $\tau^*$  — значительно превышает время самого короткого периода колебаний частиц  $\tau_0 = 2\pi/\omega_0$ , где  $\omega_0$  — максимальная частота акустических возбуждений, порядка дебаевской. Впервые этот факт был отмечен Я.И. Френкелем более 80 лет назад [11]. В последние десятилетия подход, в котором жидкость рассматривается как почти гармоническая колебательная система с достаточно редкими прыжками частиц, успешно применяется для описания термодинамических и динамических свойств жидкостей [12, 13].

С возрастанием температуры время релаксации убывает, и когда оно становится сравнимым с периодом колебания частиц, очевидно, уже исчезает возможность временного разделения поведения частицы на колебательное и прыжковое. При  $\tau^* < \tau_0$  происходит переход к баллистическому столкновительному режиму диффузии. Поэтому можно говорить о том, что условие

$$\tau^* \sim \tau_0, \text{ или } \frac{\tau^*}{\tau_0} \sim 1, \quad (9)$$

соответствует кроссоверу от твердотельного режима диффузии к квазигазовому. Именно условие (9) может являться конструктивным определением *динамической линии*, разделяющей твердоподобную *жесткую* жидкость и квазигазовый *мягкий* флюид при сверхвысоких давлениях [40, 41]. Определение  $\tau^*$  как среднего времени перемещения частицы на среднее межатомное расстояние обобщает определение времени релаксации в жидкости в духе Дж. Максвелла [42] и Я.И. Френкеля [11] для

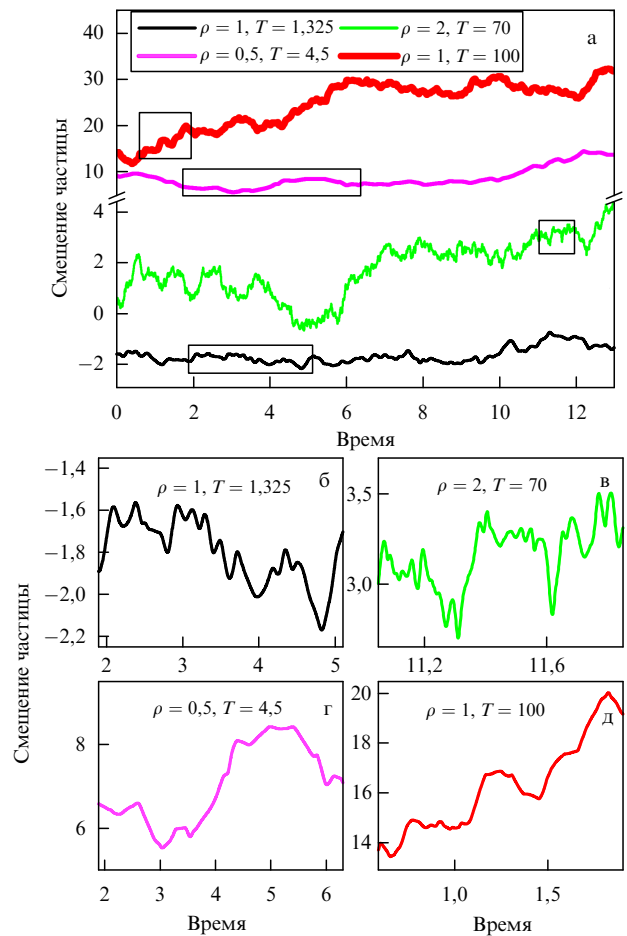


Рис. 9. (а) Примеры траекторий частиц (координата  $x$ ) для жидкости Леннарда-Джонса при различных условиях. (б–д) Выделенные на рис. а фрагменты в увеличенном виде. В случае рис. б, в в движении частицы доминируют колебания; рис. г, д соответствуют преимущественно баллистическому столкновительному движению частиц.

квазигазового режима диффузии, в котором колебательное движение между прыжками отсутствует.

Характерные траектории движения частиц для различных режимов представлены на рис. 9. Конечно, переход от колебательно-прыжкового типа движения частиц в жидкости к столкновительному достаточно размыт по температуре, и в действительности имеется плавный кроссовер от одного режима к другому. Однако, как показано ниже, условие (9) не только определяет смену типа траекторий движения частиц, но и соответствует качественному изменению упругих, динамических и термодинамических характеристик жидкости.

Заметим, что в качестве оценки  $\tau^*$  часто используют формулу

$$\tau^* \sim \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\text{act}}}{k_B T}\right), \quad (10)$$

где  $E_{\text{act}}$  — энергия активация прыжка частицы,  $k_B$  — константа Больцмана. Согласно (10), при конечных значениях  $E_{\text{act}}$  при любых температурах справедливо неравенство  $\tau^* > \tau_0$ . Однако при высоких температурах, когда величина  $k_B T$  становится значительно больше величины барьера для прыжка  $E_{\text{act}}$ , выражение (10) уже неприменимо. Заметим, что энергия активации определяется потенциальной энергией взаимодействия частиц, поэтому переход к квазигазовому режиму диффузии

должен наступать тогда, когда кинетическая тепловая энергия частиц  $K$  становится сравнимой с потенциальной энергией их взаимодействия:

$$\frac{3k_B T}{2} \sim E_{\text{pot}}. \quad (11)$$

Для большинства веществ отношение кинетической энергии к потенциальной  $K/E_{\text{pot}}$  при температуре плавления существенно меньше единицы. Частицы при этом в основном находятся в области действия потенциала, и при плавлении остаются относительно долгоживущие области с чётко определённым ближним порядком. Мы вернёмся к этому моменту в разделе 4.7.

Как отмечалось ранее, жидкость при температурах, близких к температуре плавления, на высоких частотах имеет конечное значение сдвигового модуля и твердотельный спектр колебаний [5–10, 43, 44]. Возбуждения типа поперечных фононов существуют в жидкости на частотах, превышающих значение обратного времени релаксации,  $\omega > \omega^* = 2\pi/\tau^*$ . Конечно, эти возбуждения являются сильно негармоническими и формально имеют высокий коэффициент затухания. Когда время релаксации становится сравнимым с минимальным временем колебания  $\tau_0$ , данное условие уже не может быть выполнено, поскольку в жидкости возможны лишь частоты  $\omega < \omega_0$  и при  $\tau^* < \tau_0$  из спектра возбуждений жидкости исчезают даже самые коротковолновые поперечные колебания. При  $\tau^* < \tau_0$  модуль сдвига вещества равен нулю на всех возможных в жидкости частотах  $\omega < \omega_0$ . На более высоких частотах,  $\omega > 2\pi/\tau^* > \omega_0$ , модуль сдвига формально будет оставаться конечным, но собственные поперечные колебания, возможные лишь на частотах  $\omega < \omega_0$ , во флюиде будут отсутствовать. Заметим, что *нулевое значение статического модуля сдвига часто рассматривается как основной критерий отличия жидкого состояния от твёрдого. Нулевое значение модуля сдвига, но уже во всём спектре возможных частот, является основной чертой, отличающей мягкий флюид от жёсткой жидкости.*

Условие (9) говорит о близости значений  $\tau^*$  и  $\tau_0$ . В действительности имеется достаточно широкое распределение обеих величин, и речь идёт о примерном равенстве (с точностью до нескольких десятков процентов) средних значений  $\tau^*$  и  $\tau_0$ . Когда частица между прыжками испытывает всего одно-два колебания, трудно корректно определить величину  $\tau_0$  и разделить на колебательный и прыжковый режимы движения становится условным. Вместе с тем собственный спектр возбуждений жидкости является вполне определённой величиной, и исчезновение из этого спектра всех возбуждений типа поперечных акустических колебаний происходит в узком температурном диапазоне. В результате можно вполне обосновано говорить о динамической линии, разделяющей два режима движения частиц. Минимальный период колебаний  $\tau_0$  и смена типа движения частиц могут быть определены непосредственно из визуального анализа траекторий, полученных с помощью компьютерного моделирования (см. рис. 9). В то же время более надёжные результаты можно получить из анализа автокорреляционных функций движения частиц

$$F_s(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \exp \left[ i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)) \right] \right\rangle,$$

где  $r_j$  — радиус  $j$ -й частицы.

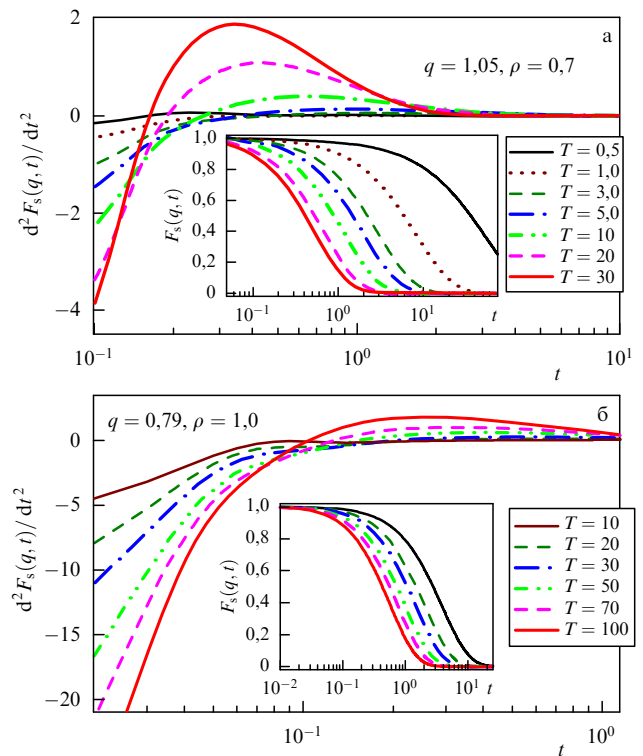


Рис. 10. Вторые производные по времени автокорреляционных функций рассеяния (показаны на вставках) для жидкости Леннарда-Джонса при  $q = 1,05$ ,  $\rho = 0,7$  (а) и  $q = 0,79$ ,  $\rho = 1,0$  (б). Волновые векторы соответствуют максимумам структурных факторов. Все величины приведены в леннард-джонсовских единицах.

Обычно данные функции используются для анализа движения частиц в вязких переохлаждённых жидкостях, близких к состоянию стеклования [45, 46]. Однако тщательный анализ показывает, что баллистический, колебательный и столкновительный режимы находят своё отражение в поведении данных корреляционных функций [47]. На рисунке 10 представлена эволюция корреляционных функций для леннард-джонсовской жидкости при возрастании температуры вдоль изохор. Видно качественное изменение поведения вторых производных функций при смене динамического режима движения частиц.

Фазовому переходу, в том числе динамическому, как правило, соответствует определённая величина, расходящаяся в точке превращения. Условие (9) определяет кроссовер в динамическом поведении системы. В качестве более строгого критерия динамической линии можно использовать аналогично с перколяционными переходами. Рассмотрим высокотемпературное состояние флюида. Пусть  $\tau^*$  — время перемещения данной частицы на среднее межатоомное расстояние. Если за это время проекция импульса частицы на вектор её перемещения хотя бы один раз меняет знак, то такую частицу будем считать колеблющейся. Очевидно, что такие частицы будут присутствовать даже в состоянии разрежённого газа. С понижением температуры доля таких частиц возрастает, и при определённой температуре возникает бесконечный перколяционный кластер, распространяющийся на весь флюид из колеблющихся частиц. Можно считать, что именно при этой температуре в спектре возбуждений флюида возникают высокочастотные поперечные возбуждения.

#### 4.2. "Быстрый" звук и фазовые превращения в жёстких жидкостях

Во многих жидкостях наблюдается положительная дисперсия акустических возбуждений — увеличение скорости звука при уменьшении длины волны. Это явление положительной дисперсии, которое иногда называют быстрым звуком или высокочастотным звуком [10, 16, 35, 48], связано именно с кристаллоподобностью жидкости на высоких частотах. Я.И. Френкель предсказал, что при частотах  $\omega > \omega^* = 2\pi/\tau^*$  скорость продольного звука в жидкости должна возрасти от  $(B/\rho)^{1/2}$  до  $[(B + 4/3G)/\rho]^{1/2}$  (где  $B$  — модуль сжатия жидкости,  $G$  — модуль сдвига), поскольку на высоких частотах модуль сдвига жидкости отличен от нуля [11]. Для вязких жидкостей это явление было обнаружено довольно давно [6, 7]. Впоследствии для описания данного поведения был построен более строгий теоретический базис, основанный на формализме "функций памяти" и теории связанных мод [43, 44, 49, 50]. Заметим, что потеря "высокочастотного звука" может быть установлена также из анализа корреляционных функций движения частиц (см. рис. 10) Очевидно, что динамическая линия, определяемая условием (9), устанавливает верхнюю границу температур, при которых может наблюдаться явление быстрого звука.

При  $\tau^* \gg \tau_0$  вокруг каждого атома или молекулы жидкости в течение времени многих колебаний существует чётко определённый ближний порядок, тогда как при  $\tau^* < \tau_0$  в жидкости возможна лишь хаотическая упаковка частиц. Именно жидкости с определённым ближним порядком могут испытывать фазовые превращения при изменении давления и температуры [14]. Для описания поведения таких жидкостей недостаточно введения одного параметра порядка (плотности) и необходимо рассматривать локальную структуру ближнего порядка расплава. В то же время квазигазовый флюид с хаотической упаковкой частиц, так же как и газ, однозначно характеризуется плотностью. Очевидно, что фазовые превращения в жидкости со сменой типа ближнего порядка могут происходить лишь при температурах, которые существенно ниже динамической линии, определяемой условием (9).

#### 4.3. Вязкость и диффузия в жидкости и во флюиде

Как показывает анализ данных для различных веществ, условие (9) качественно выполняется вблизи критической точки. Кроме того, известно, что в окрестности критической точки жидкости теряют твердopodobный спектр колебаний и происходит переход к столкновительному баллистическому типу движения частиц [51, 52]. Вязкость и коэффициент диффузии вблизи критической точки, в отличие от большинства термодинамических характеристик, имеют конечные значения. Известно, что все сверхкритические флюиды вблизи критической точки обладают близкими между собой значениями коэффициента диффузии,  $D \sim 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ , и лежащими в узком диапазоне значениями вязкости,  $\eta \sim (10^{-5} - 10^{-4}) \text{ Па} \cdot \text{с}$ . Эти величины являются промежуточными между значениями, характерными для газа и для жидкости при температурах, близких к температуре плавления. Характерные значения коэффициента диффузии вблизи критической точки (например, для аргона  $D \sim 2 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ) как раз соответствуют временам прыжка атомов  $\tau^*$ , сравнимым с временем одного колебания  $\tau_0$ . При этом

диффузионное среднее квадратичное смещение частиц  $\langle x^2 \rangle^{1/2} \sim 1 \text{ \AA}$  при  $t \sim 10^{-12} \text{ с}$ .

Время релаксации  $\tau^*$  в данном контексте можно трактовать как среднее время прыжка на межчастичное расстояние, следовательно, время  $\tau^*$  связано с соответствующим коэффициентом диффузии  $D$  для жидкости:

$$\tau^* \sim \frac{a^2}{6D},$$

где  $a$  — среднее ближайшее межчастичное расстояние. Тогда условие (9) можно переписать как

$$D \sim \frac{a^2}{6\tau_0}. \quad (12)$$

При невысоких давлениях,  $P < (5 - 10) P_c$ , в области мягкого флюида квазигазовой плотности (слева от линии Бачинского) сжатие флюида происходит в основном за счёт уменьшения "свободного" объёма и  $\tau_0$  изменяется слабо. При возрастании давлений до  $10^2 P_c$  значение  $\tau_0$  меняется не более чем на несколько десятков процентов, в то время как коэффициент диффузии в диапазоне от температуры плавления до температуры данного кроссовера изменяется на несколько порядков величины (5–10 порядков для вязких жидкостей, 1–2 порядка для жидких инертных газов). Величина  $a^2$  также изменяется незначительно в данном диапазоне давлений, кроме того, обе величины,  $\tau_0$  и  $a^2$ , при увеличении давления уменьшаются, следовательно, отношение  $a^2/\tau_0$  изменяется в ещё меньшей степени. В результате в качестве условной линии, отделяющей жёсткую жидкость от мягкого флюида, в начальном диапазоне давлений можно выбрать линию постоянной величины коэффициента диффузии,  $D = \text{const}$ . Если в качестве  $D$  принять значение коэффициента диффузии в критической точке  $D_c$ , то линия, определяемая условием

$$D = D_c, \quad (13)$$

будет являться динамическим продолжением кривой равновесия жидкость–газ. Заметим, что условие постоянной вязкости, в отличие от условия постоянной диффузии, не может быть использовано в качестве приближения для линии кроссовера  $\tau^* \sim \tau_0$ , поскольку вязкость не только обратно пропорциональна коэффициенту диффузии, но и пропорциональна температуре и она быстро возрастает при сжатии вдоль линии постоянной диффузии. В результате линии постоянной вязкости с возрастанием температуры идут в область меньших плотностей, а при достаточно высоких температурах — и в область малых, вплоть до нуля, давлений.

Конечно, определение динамического продолжения линии кипения из условия (13) является приближённым. Во-первых, условие  $\tau^* \sim \tau_0$  соответствует достаточно протяжённому кроссоверу, и привязка начала линии к критической точке является условной. Во-вторых, изменением отношения  $a^2/\tau_0$  при значительном сжатии пренебрегать нельзя.

Важно отметить, что динамическая линия соответствует качественной смене температурных зависимостей коэффициента диффузии и вязкости. Действительно, при низких температурах  $\tau^* \sim \exp(E_{\text{act}}/k_B T)$ , следовательно,  $D \sim \exp(-E_{\text{act}}/k_B T)$ . В то же время при высоких температурах  $\tau^* \sim a/V_{\text{th}} \sim 1/T^{1/2}$ , где  $V_{\text{th}}$  — тепловая скорость движения частиц, и для разрежённого газа

$D \sim T^{1/2}$ , а для плотного газа  $D \sim T^\alpha$ , где  $\alpha$  — слабо меняющийся с температурой показатель, близкий к 1/2 [53]. Таким образом, вблизи динамической линии экспоненциальная температурная зависимость коэффициента диффузии должна смениться степенной. Вязкость при низких температурах также экспоненциально зависит от температуры:  $\eta \sim \exp(E_{\text{act}}/k_B T)$ . Это следует как из соотношения Стокса–Эйнштейна ( $\eta \sim T/D$ ), так и из соотношения Максвелла  $\eta = G_\infty \tau^*$ , где  $G_\infty$  — высокочастотный предел модуля сдвига, значение которого слабо изменяется при изменении температуры. При высоких температурах для вязкости имеем соответственно  $\eta \sim T^\beta$ , где  $\beta$  — величина, близкая к 1/2. Это следует как из соотношения Стокса–Эйнштейна, так и из соотношения Максвелла с учётом того, что в пределе высоких температур  $G_\infty \sim T$  [54]. Следовательно, вблизи динамической линии экспоненциальное уменьшение вязкости при увеличении температуры должно смениться степенным возрастанием.

Заметим в заключение этого раздела, что подобным образом должна вести себя и теплопроводность: убывание теплопроводности при увеличении температуры в жёсткой жидкости сменяется её возрастанием при дальнейшем нагревании в области мягкого флюида.

#### 4.4. Скорость звука и тепловая скорость частиц

При  $P \sim 10^2 P_c$  на линии постоянной величины коэффициента диффузии плотность достигает твердотельных значений  $\rho \sim 3\rho_c$ . Изменение  $\tau_0$  при дальнейшем сжатии можно оценить в рамках модели Грюнайзена, согласно которой дебаевская частота возрастает с увеличением плотности как  $\omega_0 \sim \rho^\gamma$ , где  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена. Для жидкости можно ввести псевдопостоянную Грюнайзена [55]. Для твёрдых тел типичные значения  $\gamma \sim 1-3$ . Для флюидов молекулярных жидкостей и жидких инертных газов  $\gamma \sim 2-2,5$  [55, 56]. Учитывая, что  $a^2 \sim \rho^{-2/3}$ , на динамической линии при очень высоких давлениях для этих жидкостей должно наблюдаться слабое увеличение коэффициента диффузии при возрастании давления и плотности:

$$D \sim \rho^{1,3-1,8}.$$

Поскольку значения псевдопостоянной Грюнайзена при сверхвысоких давлениях для большинства расплавов неизвестны, оценим изменение значения  $\tau_0$  при сжатии другим образом. Для этого рассмотрим качественное различие характера движения частиц в жидкости и квазигазовом флюиде. В жидкости с твердopodobным спектром колебаний в дебаевском приближении  $\omega_0 = 2\pi/\tau_0 = V_s k_0$ , где  $V_s$  — скорость звука в жидкости,  $k_0$  — максимальное значение эффективного волнового вектора,  $k_0 = \pi/a$ . Следовательно,  $\tau_0 = 2\pi/\omega_0 = 2a/V_s$ . С другой стороны, в высокотемпературном пределе при баллистическом режиме перемещение частицы на расстояние  $a$  фактически соответствует одному прыжку и происходит за время  $\tau^* = a/V_{\text{th}}$ , где  $V_{\text{th}}$  — тепловая скорость движения частиц. Таким образом, условие (9) кроссовера от колебательного режима к баллистическому может быть записано как  $2a/V_s \sim a/V_{\text{th}}$ , или

$$V_s \sim 2V_{\text{th}}. \quad (14)$$

Условие достижения тепловой скоростью движения частиц значения, равного половине от скорости звука в

конденсированной среде, как условие смены режима движения частиц с физической точки зрения является вполне естественным. Коэффициент 2 возникает из-за того, что для самых коротковолновых возбуждений соседние частицы движутся в противофазе и их относительная тепловая скорость равняется скорости звука. В газовой фазе эти две скорости не являются независимыми величинами, поскольку распространение звука само определяется тепловым движением частиц и зависит только от температуры:  $V_{\text{th}} = (3k_B T/m)^{1/2}$  и  $V_s = (v k_B T/m)^{1/2}$ , где  $v$  — показатель газовой адиабаты ( $v = 5/3$  для одноатомного газа,  $v = 7/5$  для двухатомного),  $m$  — масса частиц. В то же время в плотном флюиде распространение звука определяется главным образом взаимодействием между частицами, а скорость звука — высокочастотными модулями сжатия и сдвига флюида и его плотностью. На изохорах модули, как правило, изменяются незначительно [34], следовательно, скорости звука на изохорах слабо зависят от температуры. В то же время тепловая скорость классической частицы при понижении температуры уменьшается до нуля, а при высоких температурах неограниченно возрастает. В результате при любой плотности для каждой жидкости существует область температур, в которой скорость звука и тепловая скорость частиц становятся сравнимыми по величине. Достижение условия (14) при увеличении температуры означает, что частица перестаёт "чувствовать" упругость среды, подобно тому как не "ощущают" упругости среды макроскопические объекты, сталкивающиеся с относительно сверхзвуковыми скоростями.

Заметим, что поскольку модули вещества определяются, в первую очередь, потенциальной энергией взаимодействия частиц, условие (14) фактически означает сравнимые величины кинетической и потенциальной энергии частиц в конденсированной среде (см. условие (11)). В то же время коэффициент пропорциональности в условии (11) может существенно отличаться от единицы. Действительно, барьер для прыжка частицы определяется упругими модулями, которые в свою очередь являются вторыми производными от энергии взаимодействия по объёму, т.е. важна не только абсолютная величина потенциальной энергии, но и характер межчастичного взаимодействия. Впервые на это было обращено внимание С.М. Стишовым [57]. Так, в [57] показано, что для флюида Ван-дер-Ваальса вблизи критической точки потенциальная энергия взаимодействия близка по величине к температуре ( $E_{\text{pot}} \sim k_B T$ ), тогда как для кулоновской плазмы с компенсирующим фоном в виде вырожденного электронного газа вблизи критической точки выполняется соотношение  $E_{\text{pot}} \sim 3k_B T$ .

Заметим также, что условия (9) и (14) практически эквивалентны лишь при твердотельных плотностях жидкости там, где выполняется дебаевское приближение для скорости звука. В результате условие  $V_s \sim 2V_{\text{th}}$  будет соответствовать смене режимов диффузии при давлениях  $P > 10^2 P_c$ . Таким образом, динамическая линия кроссовера при низких давлениях соответствует линии почти постоянной диффузии, а начиная с достаточно высоких давлений — условию близости величин скорости звука и удвоенной тепловой скорости частиц.

#### 4.5. Тепловая энергия и теплоёмкость

Несмотря на то что зона смены режима диффузии имеет "динамическую" природу, термодинамические функции

также обладают особенностями в окрестности линии смены режима диффузии. Это связано с исчезновением возбуждений типа поперечных фононов при  $\tau^* < \tau_0$ . При температурах, близких к температуре плавления, твердотельный спектр возбуждений в жидкости на всех частотах  $2\pi/\tau^* < \omega \ll \omega_0$  приводит к тому, что теплоёмкость расплава становится близкой к теплоёмкости соответствующего кристалла  $c_V \sim 3k_B$  (в расчёте на одну частицу) [34, 58]. С возрастанием температуры и соответствующим уменьшением  $\tau^*$  уменьшается вклад в теплоёмкость, обусловленный поперечными возбуждениями, и при полном исчезновении возбуждений типа поперечных фононов в коротковолновой части спектра теплоёмкость становится равной  $2k_B$  [58]. При высокой плотности жидкости можно считать, что вклад от продольных возбуждений слабо изменяется при увеличении температур вплоть до значений, соответствующих условию  $\tau^* \sim \tau_0$ . При этом тепловая энергия жидкости, согласно [58], даётся выражением

$$\frac{E}{N} = k_B T \left[ 3 - \left( \frac{\tau_0}{\tau} \right)^3 \right]. \quad (15)$$

Дальнейшее возрастание температуры и соответствующее уменьшение плотности приводят к переходу от плотного флюида к почти идеальному газу, к уменьшению вклада, обусловленному продольными возбуждениями, и дальнейшему уменьшению теплоёмкости (в расчёте на частицу) до "газовых" значений  $c_V \sim (3/2)k_B$ .

Конечно, такое рассмотрение является приближённым, и в окрестности температур кроссовера режима диффузии представление о возбуждениях типа продольных фононов является не совсем корректным. Тем не менее оценка

$$c_V \sim 2k_B \quad (16)$$

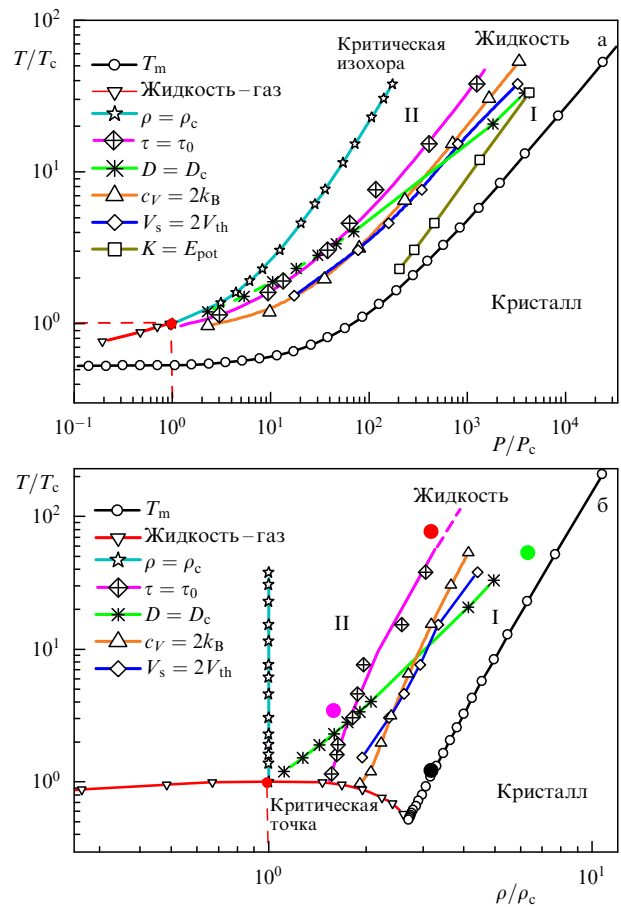
для "динамической" линии представляется вполне разумной. При низких давлениях условие  $c_V(T) = 2k_B$  не совсем соответствует динамическому кроссоверу вследствие влияния на теплоёмкость околкритических аномалий. Температура исчезновения поперечных возбуждений соответствует определённому изменению температурной зависимости  $c_V(T)$ . Конечно, разделение возбуждений в жидкости на поперечные и продольные колебания, а также прыжки является условным, и с термодинамической точки зрения переход будет размытым.

**4.6. Динамическая линия: компьютерное моделирование и экспериментальные данные**

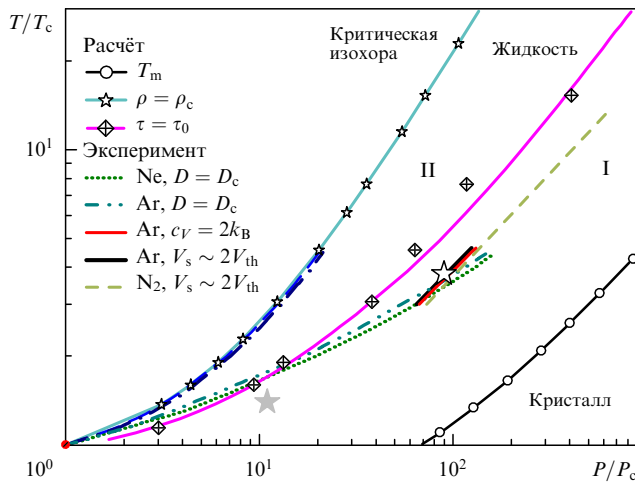
В разделах 4.1–4.5 показано, что, опираясь на основной критерий (9), можно получить выражения (11), (13), (14) и (16) для оценки положения динамической линии, разделяющей жидкость на две зоны с разным типом траекторий частиц. Для иллюстрации мы провели компьютерные расчёты методом молекулярной динамики (см. приложение) и построили линии, определяемые условиями (9), (11), (13), (14) и (16) для флюидов реальных веществ (Ag, Ne и N<sub>2</sub>) по данным [34] и для модельных систем частиц с потенциалом Леннарда-Джонса и потенциалом мягких сфер  $U(r) = Ar^{-n}$  с разными показателями  $n$  в потенциале отталкивания (см. также [40, 41]). Напомним, что потенциал Леннарда-Джонса неплохо воспроизводит поведение многих молекулярных веществ и инерт-

ных газов, в то время как потенциал типа потенциала мягких сфер описывает поведение вещества в пределе сверхвысоких давлений, когда притягивающей частью потенциала можно пренебречь. При вычислениях для всех критериев использовались условия точного равенства:  $\tau^* = \tau_0$ ,  $3k_B T/2 = E_{\text{пот}}$ ,  $D = D_c$ ,  $V_s = 2V_{\text{th}}$  и  $c_V = 2k_B$ . Величина  $\tau_0$  оценивалась как из анализа траекторий, так и из корреляционных функций движения частиц.

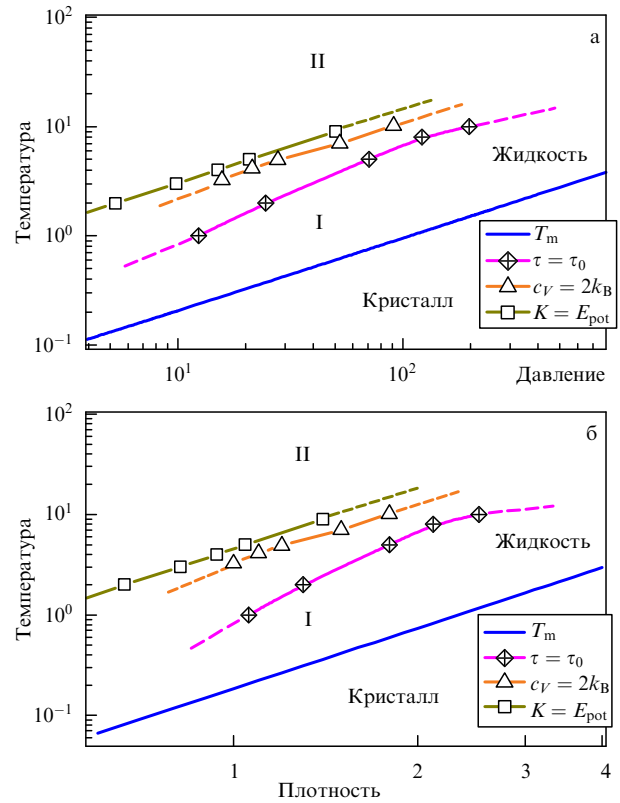
Положения всех линий на  $P$ - $T$ - и  $\rho$ - $T$ -фазовых диаграммах приведено на рис. 11–14. Видно хорошее согласие между линиями, построенными на основе различных критериев. Различие между температурами на разных линиях в несколько десятков процентов не должно удивлять, поскольку коэффициенты пропорциональности в уравнениях (9), (13), (14) и (16), и особенно в уравнении (11), могут заметно отличаться от единицы. Так, для системы частиц с потенциалом Леннарда-Джонса на динамической линии  $3k_B T/2 \approx 5E_{\text{пот}}$ . При низких давлениях ( $P < 10P_c$ ) линии, определяемые условиями (14) и (16), немного отклоняются от основной линии (9) из-за влияния закритических аномалий и несправедливости дебаевского приближения при малых плотностях флюида. Кроме того, для системы мягких сфер с  $n = 12$  показаны точки рассчитанных минимумов вязкости, которые почти совпадают с положением динамической линии.



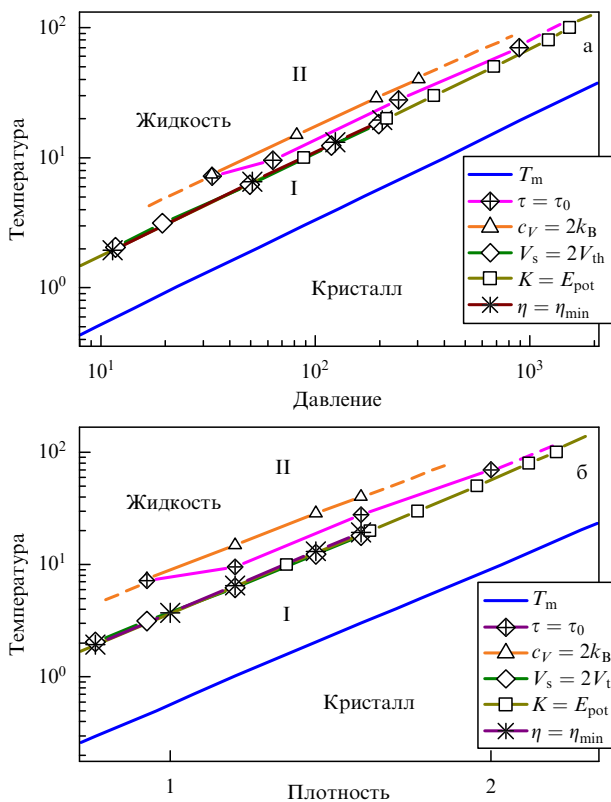
**Рис. 11.** Фазовые диаграммы  $P$ - $T$  (а) и  $\rho$ - $T$  (б) для системы частиц с потенциалом Леннарда-Джонса, на которых изображены рассчитанные линии, отвечающие различным критериям (см. текст). Область I соответствует жидкости, область II — квазигазовому флюиду. На рисунке б тёмными кружками указаны параметры, при которых моделировались траектории, показанные на рис. 9.



**Рис. 12.**  $P-T$ -фазовая диаграмма для системы леннард-джонсоновских частиц (см. обозначения на рис. 11); расчётная кривая, отвечающая критерию  $\tau = \tau_0$ , сравнивается с экспериментальными зависимостями для Ne, Ar и  $N_2$  [34]. Звёзды соответствуют экспериментальным параметрам для Ar (светлая звезда) [35] и  $N_2$  (тёмная звезда) [48], при которых исчезает положительная дисперсия акустических возбуждений в жидкостях. Приведены также экспериментальные критические изохоры [34] для Ne и Ar.



**Рис. 14.** Фазовые диаграммы  $P-T$  (а) и  $\rho-T$  (б) для системы мягких сфер с показателем  $n = 6$ , на которых приведены рассчитанные кривые, отвечающие различным критериям.



**Рис. 13.** Фазовые диаграммы  $P-T$  (а) и  $\rho-T$  (б) для системы мягких сфер с показателем  $n = 12$ , на которых приведены рассчитанные зависимости, отвечающие различным критериям.

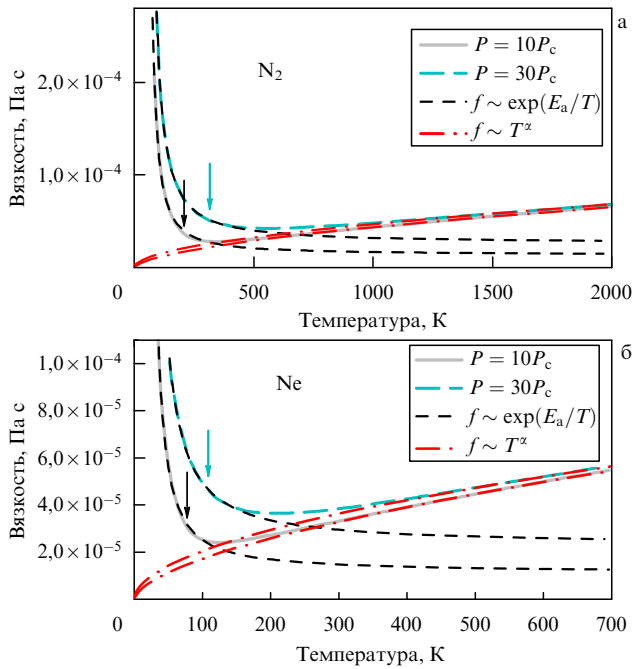
Также видно хорошее согласие между экспериментальными данными для флюидов реальных веществ и расчётными значениями для системы с потенциалом Леннарда-Джонса (см. рис. 12). В частности, недавно методом неупругого рентгеновского рассеяния была исследована динамика возбуждений в жидком аргоне и азоте при

различных давлениях и температурах [35, 48]. Оказалось, что при определённых параметрах происходит качественная смена спектра возбуждений: при более высоких давлениях наблюдается положительная дисперсия акустических возбуждений — увеличение скорости звука при уменьшении длины волны, в то время как при меньших давлениях положительная дисперсия отсутствует. Авторы работы [35] связали (на наш взгляд, ошибочно) точку смены типа спектров возбуждения с продолжением линии Уидома. Очевидно, что области потери быстрого звука для флюидов аргона [35] и азота [48] находятся вблизи рассчитанных динамических линий (см. рис. 12).

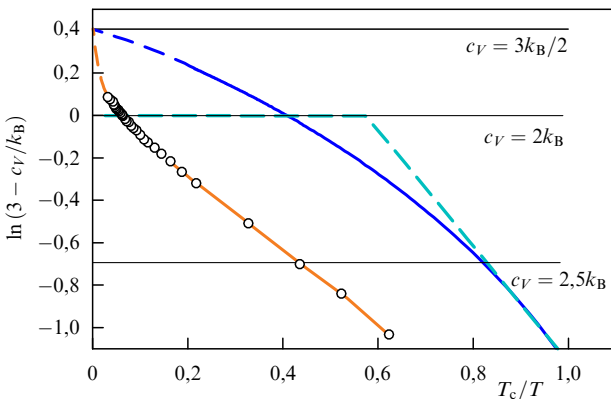
Для системы мягких сфер положения всех линий, определённых по различным критериям, хорошо согласуются между собой (см. рис. 13, 14). Таким образом, динамическая линия смены типа траекторий частиц, в отличие от линии Уидома, не связана с существованием линии кипения и критической точки. Следовательно, динамическая линия смены типа траекторий частиц и режима диффузии будет иметь место и для тех макромолекулярных и коллоидных систем, в которых переход жидкость – газ вообще отсутствует [59 – 61].

На рисунке 15 представлены температурные зависимости вязкости жидкостей (Ne,  $N_2$ ) при различных давлениях. Видно, что области смены типа зависимостей, в которых экспоненциальная убывающая зависимость сменяется возрастающей степенной, соответствуют по температуре положению динамической линии.

На рисунке 16 представлены экспериментальные и расчётные зависимости теплоёмкости  $c_V$  на изобаре и изохоре. Теплоёмкость плавно уменьшается от  $3k_B$  до  $(3/2)k_B$  (в расчёте на частицу), а динамическая линия



**Рис. 15.** Экспериментальные изобарические зависимости вязкости от температуры [34] для азота (а) и неона (б) с асимптотиками при низких температурах (активационная экспонента) и высоких температурах (степенная функция). Стрелками указаны температуры, соответствующие динамическому критерию  $\tau = \tau_0$ . Показатели  $\alpha$  равны 0,596 при  $P = 10P_c$  и 0,528 при  $P = 30P_c$  для  $N_2$  и соответственно 0,593 и 0,517 для  $Ne$ .



**Рис. 16.** Зависимость удельной теплоёмкости, приведённой к величине  $\ln(3 - c_V/k_B)$ , от обратной температуры для леннард-джонсоновской жидкости на изохоре (расчёт при  $\rho = 1$ ) (кружки с интерполяционной кривой), для аргона на изобаре ( $P = 50P_c$ ) (сплошная линия) и в соответствии с упрощённой моделью [58] (штриховая линия). Штриховыми отрезками показаны также экстраполяции двух первых зависимостей к состоянию идеального газа.

примерно соответствует условию (16)  $c_V = 2k_B$ . На рисунке также представлено поведение теплоёмкости в рамках упрощённой модели [58] (см. уравнение (15)), согласно которой основной вклад в уменьшение теплоёмкости вносит исчезновение из спектра возбуждений поперечных волн.

#### 4.7. Динамическая линия и линия плавления на фазовой диаграмме

Необходимо подчеркнуть, что динамические линии, в отличие от линии Уидома, отвечают возрастанию плотности (см. рис. 11–14). При сверхвысоких давлениях для

линий динамического кроссовера справедливо соотношение  $\rho \sim T^k$ , где  $k \sim 0,2-0,3$ . Данное соотношение между плотностью и температурой выполняется с хорошей точностью вдоль линий смены режима диффузии как для реальных молекулярных веществ, так и для модельных систем Леннарда-Джонса и мягких сфер с  $n = 12$  (см. рис. 11–13).

Заметим, что поведение систем со степенным парным потенциалом, включая систему леннард-джонсовских частиц, при сверхвысоких давлениях становится подобным поведению системы мягких сфер [62]. Для системы мягких сфер, как и для любой системы частиц с однородным потенциалом, имеются скейлинговые соотношения для всех физических величин вдоль линий на фазовой диаграмме, где сохраняется подобие фазовых траекторий [63–66]. Для термодинамических свойств, определяемых неидеальной частью статистической суммы, это следует из теоремы Клейна [62–64]. В. Хувер на основе качественных рассуждений предположил, что для системы мягких сфер определённые скейлинговые соотношения должны выполняться и для кинетических характеристик [65]. Впоследствии более строго это было доказано В. Жаховским [66]. Для кривой плавления системы мягких сфер выполняется соотношение:  $\rho \sim T_m^{3/n}$  [62]. При  $n = 12$  имеем  $\rho \sim T_m^{1/4}$ . Для давления  $P$ , величин модулей  $B$ ,  $G_\infty$  вдоль кривой плавления мягких сфер при  $n = 12$  имеется одинаковая функциональная зависимость  $P$ ,  $B$ ,  $G_\infty \sim T_m^{5/4}$ , а для коэффициента диффузии — соответственно  $D \sim T_m^{5/12} \sim \rho^{5/3}$  [65, 66]. Заметим, что линии постоянной диффузии сближаются с линией плавления для системы мягких сфер, поскольку коэффициент диффузии неограниченно возрастает вдоль кривой плавления [66]. Для леннард-джонсовских частиц линия  $D = D_c$  смыкается с кривой плавления при  $P \sim 10^4 P_c$  и  $\rho \sim 10\rho_c$  (см. рис. 11).

Можно заметить, что функциональные зависимости  $\rho(T)$  и  $D(\rho)$  для линии плавления системы мягких сфер и динамической линии смены механизма диффузии довольно близки, что, по-видимому, не случайно. Тип фазовых траекторий на линии смены характера диффузии для системы мягких сфер также сохраняется при скейлинговом масштабировании скоростей и координат частиц, как и на линии плавления. Таким образом, на линии кроссовера механизма диффузии для мягких сфер выполняются все те же функциональные соотношения, что и для кривой плавления. Это же верно и для леннард-джонсовских частиц при сверхвысоких давлениях. Можно заключить, что динамическая линия смены режима диффузии для системы частиц с  $m/n$ -потенциалом при высоких давлениях идёт подобно линии плавления, т.е. зона "настоящей" жидкости и сама динамическая линия не исчезают ни при каких давлениях.

Чем меньше показатель степени  $n$  в потенциале отталкивания мягких сфер, тем шире область низкотемпературной твердоподобной жидкости (см. рис. 13, 14). Для барической зависимости температуры динамической линии примерно выполняется соотношение  $T_d(P) \approx (60/n) T_m(P)$ . Для систем Леннарда-Джонса и мягких сфер с  $n = 12$  температура динамической линии на изобарах примерно в пять раз выше температуры плавления (см. рис. 11, 13). Для металлов, вследствие более мягкого потенциала отталкивания при сверхвысоких давлениях, это отношение ещё больше. Напротив, с возрастанием показателя степени для потенциала оттал-

кивания область твердopodobной жидкости сужается и при  $n > 60$  кристалл мягких сфер расплавляется непосредственно в квазигазовый флюид. В частности, условие (16)  $c_V \sim 2k_B$  выполняется вблизи кривой плавления при  $n \sim 60$ . При  $n > 60$  динамическая линия лежит ниже линии плавления и разграничивает низкотемпературное гармоническое состояние кристалла с хорошо определёнными поперечными акустическими фононами и высокотемпературное ангармоническое состояние типа кристалла твёрдых сфер, в котором частицы движутся в основном баллистически вне зоны действия потенциала. Условие (9)  $\tau^* \sim \tau_0$  при этом практически означает, что частица в кристалле движется в течение сравнимого времени почти гармонически и баллистически.

Для системы твёрдых сфер, являющейся предельным случаем системы мягких сфер, отсутствие твердopodobной жидкости с поперечными фоннными возбуждениями очевидно. Для твёрдых сфер потенциальная энергия взаимодействия равна нулю,  $c_V = (3/2)k_B$  при всех температурах, и гармонические колебания в кристалле твёрдых сфер отсутствуют.

Отношение кинетической энергии частиц к потенциальной энергии их взаимодействия на линиях плавления мягких сфер изменяется от нуля для системы с  $n = 3$  до бесконечности при  $n \rightarrow \infty$  (твёрдые сферы) (рис. 17).

Известно, что для систем частиц с большим показателем отталкивания и малой областью притяжения кривая жидкость – газ на фазовой диаграмме отсутствует и вместо неё имеется линия изоструктурного перехода с критической точкой в кристаллическом состоянии [59, 60]. Динамическая линия в таких системах, очевидно, будет разделять состояния кристалла с разным типом возбуждений в закритической области данного изоструктурного перехода. Следовательно, во многих макромолекулярных и коллоидных системах, где переход жидкость – газ вообще отсутствует, динамическая линия будет лежать в области стабильности твёрдой фазы и разделять гармоническое и ангармоническое состояния кристалла.

Системы частиц с потенциалом типа мягких сфер активно изучались в нескольких сотнях работ. Однако

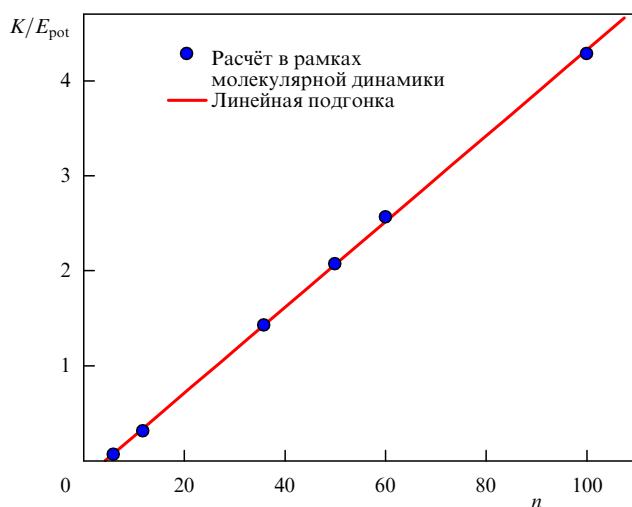


Рис. 17. Зависимость отношения кинетической энергии к потенциальной для жидкости мягких сфер вблизи кривой плавления (эта величина практически не меняется вдоль кривой) от показателя степени  $n$  в потенциале.

факт существования критических значений в области больших  $n$ , при которых происходят качественные изменения в поведении системы, ранее не осознавался. Кинетическая и потенциальная энергии на кривой плавления становятся сравнимыми при  $n \approx 27$ , а при  $n \approx 60$  на линии плавления выполняется условие (16). Таким образом, расплавы систем мягких сфер с  $n \sim 10$  и с  $n \sim 100$  вблизи линии плавления имеют качественные отличия: в первом распространяются высокочастотные поперечные возбуждения, а во втором не распространяются. Соответственно процесс диффузии в жидкости мягких сфер при  $n > 60$  осуществляется посредством большого числа малых скачков баллистического типа, и никаких колебаний частиц вблизи положения равновесия в такой жидкости нет. Ранние работы по компьютерному моделированию диффузии в жидкости твёрдых сфер, действительно, не обнаружили колебательно-прыжкового механизма, что в течение длительного времени даже служило аргументом против возможности существования прыжкового механизма диффузии в жидкостях вообще [67]. На самом деле диффузия в жидкости твёрдых сфер и в жидкости мягких сфер при  $n \leq 60$  (например, при  $n = 12$ ) вблизи температуры плавления имеет качественно различный характер.

Данные результаты очень важны для понимания различия явлений стеклования жидкостей и геометрического заклинивания (jamming) систем твёрдых и мягких сфер при возрастании плотности. Вопрос о сходстве и различии этих явлений активно обсуждается в последние годы [68, 69]. При очень больших значениях  $n$  ( $n > 100 - 150$ ) переход жидкость – стекло в переохлаждённом расплаве происходит в состоянии мягкого квазигазового флюида, как и стеклование твёрдых сфер, и определяется условиями геометрического конфейнмента (заклинивания). Таким образом, стеклование мягких сфер при  $n \leq 100$  и почти твёрдых сфер с  $n > 100$  носит качественно различный характер. Очевидно, что и температурные зависимости вязкости и коэффициентов диффузии вблизи температуры стеклования в этих двух случаях будут качественно различаться.

Заметим, что для металлических, ионных и ковалентных расплавов рассматриваемая динамическая линия лежит при очень высоких температурах ( $\sim 10^4$  К) и давлениях (10 ГПа), поэтому данные условия экспериментально доступны лишь для ударно-волновых исследований. Вместе с тем для многих молекулярных жидкостей и жидких инертных газов динамическая линия лежит в доступном для статической физики диапазоне высоких давлений. Так, можно предсказать, что для неона при давлении 3 ГПа переход от твердopodobной жидкости к квазигазовому флюиду должен наблюдаться при температуре  $T \approx 1000$  К (примерно в пять раз превышающей температуру плавления). Для многих макромолекулярных и коллоидных систем динамическая линия также находится в экспериментально доступном диапазоне.

В заключение ещё раз заметим, что ранее предпринимались попытки связать качественные изменения в спектре возбуждений сверхкритических флюидов с экстраполяцией линии Уидома [35]. Необходимо отметить, что в действительности линия Уидома и динамическая линия смены типа диффузии имеют различную природу. Линия Уидома представляет собой несколько линий, продолжающих линию жидкость – газ, примыкающих к изохоре со стороны пониженной плотности и оканчивающихся



при  $T \sim (2-2,5) T_c$  и  $P \sim (10-15) P_c$ . В то же время динамическая линия соответствует возрастанию плотности с увеличением температуры и не оканчивается вплоть до достижения области сверхвысоких давлений и температур ( $T > 10^2 T_c$  и  $P > 10^4 P_c$ ). Более того, динамическая линия формально не привязана к переходу жидкость–газ, и она существует для систем, в которых кривая кипения и критическая точка вообще отсутствуют.

#### 4.8. Линия Френкеля

*Френкель был физиком-теоретиком. Этим самым я хочу подчеркнуть, что он интересовался, прежде всего, и главным образом, тем, что происходит в реальных объектах, и применявшиеся им математические средства обслуживали его физику, а не наоборот, как это иногда случается с представителями современного поколения учёных. Справедливость подобного утверждения, можно сказать, засвидетельствована каждой страницей его книги о жидкостях. Он спрашивает: "Что же происходит в действительности и как это можно объяснить?" — и задаётся этим вопросом именно так, а отнюдь не в форме: "Вот изящная теория. Годится ли она? Эксперименты же, вероятно, ошибочны, если они ей противоречат..."*

И.Е. Тамм [70]

Как уже говорилось, представление о жидкости как о состоянии с определённым ближним порядком и кристаллоподобным спектром возбуждений на высоких частотах стало общепринятым лишь в конце XX в. Однако ещё в 1930-х годах Я.И. Френкель в СССР развивал кинетическую теорию жидкостей именно исходя из сходных черт жидкого и твёрдого состояний [11]. Многие взгляды Френкеля, например о дырочной структуре жидкостей или его механистические оценки энергии активации диффузии, с точки зрения современной теории жидкости являются чрезмерно упрощёнными или ошибочными. Тем не менее большинство качественных выводов из моделей Френкеля были верными. Именно Френкель корректно ввёл понятие времени релаксации жидкости  $\tau^*$ , дав микроскопическую интерпретацию максвелловского времени релаксации [42]. Разделение типов движения частиц в жидкости на колебания вблизи локального равновесия и прыжки является в определённой степени условным, особенно при сравнимых значениях  $\tau^*$  и  $\tau_0$ . Тем не менее результаты компьютерного моделирования для систем с разным типом потенциалов показывают, что такое разделение вполне уместно. Более того, введение времени релаксации позволяет обойти неразрешимую для современной теоретической физики проблему вычисления энергетических барьеров между различными состояниями в системе большого числа взаимодействующих частиц.

Я.И. Френкель показал, что в жидкостях на высоких частотах (больших, чем обратное время релаксации) обаяны распространяться поперечные сдвиговые волны. При этом Френкель отметил в книге [11], что отсутствие экспериментального наблюдения распространения сдвиговых волн в жидкости, по-видимому, связано с малой величиной времени релаксации для большинства расплавов. Более того, Я.И. Френкель показал, что продольные волны в жидкости должны распространяться во всём частотном диапазоне, но при частотах порядка обрат-

ного времени релаксации должен меняться характер их распространения, т.е. было предсказано явление быстрого звука. Для многих вязких жидкостей наличие как поперечных акустических возбуждений, так и положительной дисперсии продольных волн впоследствии (лишь через несколько десятилетий(!)) было установлено экспериментально. Описывая увеличение времени релаксации при понижении температуры, Френкель отметил, что сам процесс стеклования свидетельствует о том, что разделение веществ на твёрдые и жидкие является условным, делается для практических целей и зависит от времени наблюдения. Таким образом, Френкель фактически стоял у истоков кинетического подхода к теории стеклования.

Тем не менее труды Я.И. Френкеля в этой области не нашли должного отклика у современников. Слишком непривычной была трактовка жидкостей на основе их сближения с твёрдыми телами, а не с газами, вопреки веками сложившейся традиции. Книга Я.И. Френкеля *Кинетическая теория жидкостей* [11] во многом опередила своё время. Сам Я.И. Френкель, конечно, сознавал, что его теория является грубой и приближённой. В предисловии к 1-му изданию книги он отметил, что "опубликование книги о кинетической теории жидкостей может показаться преждевременным". Вместе с тем Я.И. Френкель считал, что его оправдывают три обстоятельства: 1) он занимался этими вопросами свыше 20 лет, и многие результаты оставались неопубликованными; 2) правильное понимание принципов кинетической теории жидкостей существовало у очень ограниченного числа физиков; 3) "изложение новой теории, даже в ещё очень сырой и неполной форме, будет способствовать привлечению внимания других учёных к этому предмету и ускорению его дальнейшего развития". Тем не менее даже в СССР теорию Френкеля в течение долгого времени в основном применяли для описания поведения лишь вязких жидкостей в состоянии, близком к стеклованию. То есть неявно предполагалось, что между жидкостями с высокой и низкой вязкостью имеется качественное различие. На самом деле различие существует лишь количественное — для ультравязких жидкостей, близких к состоянию стеклования, время релаксации  $\tau^* \sim 10^2$  с, тогда как для большинства молекулярных и металлических жидкостей, близких к состоянию плавления,  $\tau^* \sim 10^{-12} - 10^{-11}$  с. В середине XX в. относительно легко доступными были источники ультразвука с частотами  $\sim 10^8 - 10^9$  Гц. Поперечные колебания на таких частотах распространяются лишь в жидкостях с временем релаксации  $\tau^* > 10^{-9} - 10^{-8}$  с и вязкостью  $\eta > 1 - 10$  Па·с. Использование методов бриллюэновского рассеяния [5–7], неупругого рассеяния нейтронов, а в последнее время и неупругого рентгеновского рассеяния [8, 9] позволило распространить исследование динамики жидкостей на область более высоких частот, вплоть до максимально возможной в конденсированных средах частоты  $\sim 10^{13}$  Гц. На этих частотах поперечные акустические волны распространяются во всех жидкостях, включая жидкие металлы, жидкие инертные газы и молекулярные жидкости. Таким образом, через 70 лет после разработки модели Френкелем окончательно стало ясно, что нет никакой качественной разницы в динамике возбуждений таких жидкостей, как, например, расплав кремнезёма и вода или жидкий галлий. Заметим, однако, что до сих пор во многих учебных пособиях для

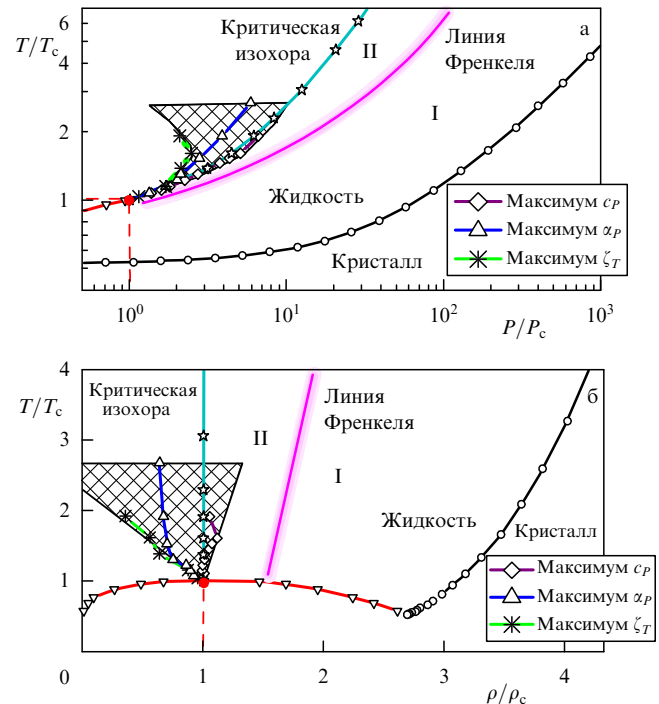
студентов утверждается, что в жидкостях поперечные звуковые волны, в отличие от таковых в твёрдых телах, не распространяются.

Круг интересов Я.И. Френкеля был очень широк: электронная теория твёрдых тел, физика конденсированного состояния и физика атомного ядра, общие вопросы квантовой механики и электродинамики, астрофизика и геофизика. В большинстве областей им получены заметные результаты. Именем Френкеля назван ряд физических объектов и явлений: экситон Френкеля, дефекты Френкеля, капельная модель ядра Бора–Френкеля–Уилера и др. Поскольку работы Я.И. Френкеля по кинетической теории жидкостей оказались в своё время недооценёнными, мы предлагаем назвать линию, определяемую условием  $\tau^* \sim \tau_0$ , *линией Френкеля*. Определённая таким образом линия Френкеля разделяет жёсткую жидкость с твердотельным спектром возбуждений на высоких частотах и прыжковым режимом диффузии (именно такую жидкость и рассматривал Я.И. Френкель) и мягкий (квазигазовый) флюид, в спектре которого отсутствуют поперечные акустические возбуждения, а диффузия определяется столкновением частиц. Таким образом, любая жидкость в закритической области может находиться в двух качественно различных состояниях — низкотемпературном и высокотемпературном, а линия Френкеля является границей между этими состояниями.

## 5. Заключение

В заключение отметим, что термодинамическое продолжение кривой кипения в закритическую область (линия Уидома) и линия смены типа динамики движения частиц (линия Френкеля) приводят к качественно различным результатам (рис. 18). Линия Уидома в действительности представляет собой широкий веер линий, продолжающих линию кипения, примыкающих к изохоре со стороны области меньших плотностей и оканчивающихся при  $T \sim (2-2,5) T_c$  и  $P \sim (10-15) P_c$ . Линия Френкеля представляет собой узкую полосу, формально не ограниченную давлениями и температурами. Данная линия существует и в системах, где кривая кипения и критическая точка вообще отсутствуют. Именно данная линия конструктивно подходит на роль границы между жидкостью и сверхкритическим флюидом квазигазового типа. Во многих макромолекулярных и коллоидных системах, где переход жидкость–газ вообще отсутствует, динамическая линия может находиться не только в области стабильности жидкости, но и в области стабильности твёрдой фазы и разделять гармоническое и негармоническое состояния кристалла.

Первопринципные теории жидкого состояния, "стартовые" с плотного газа, описывают мягкий флюид выше линии Френкеля, в то время как большинство экспериментальных данных получено для низкотемпературного жёсткого состояния жидкости. При давлениях  $P < (10-10^2) P_c$  в качестве оценки положения линии Френкеля можно использовать условие постоянной величины коэффициента диффузии  $D = D_c$ , где  $D_c$  — значение коэффициента диффузии вблизи критической точки, а при  $P > 10 P_c$  — условие равенства скорости звука удвоенной тепловой скорости частиц и условие понижения теплоёмкости жидкости до величины  $c_V \sim 2k_B$  в расчёте на частицу. Заметим, что скорость звука является легко изме-



**Рис. 18.** Фазовые диаграммы  $P-T$  (а) и  $\rho-T$  (б) для системы частиц с потенциалом Леннарда-Джонса, на которых сравниваются положения начала линии Френкеля (критерий  $\tau \sim \tau_0$ ) и области Уидома (показана штриховкой), определяемой кривыми максимумов  $c_p$ ,  $\alpha_p$  и  $\zeta_T$  (см. рис. 5, который имеет общие основные обозначения линий). Область I соответствует жидкости, область II — квазигазовому флюиду.

ряемой в ударно-волновых исследованиях при давлениях вплоть до мегабарных. В качестве экспериментального критерия пересечения линии Френкеля в настоящее время может быть также использовано наблюдение исчезновения положительной дисперсии акустических волн в жидкости. В будущем, с дальнейшим развитием методики неупругого рентгеновского рассеяния, очевидно, станет возможным и прямое наблюдение потери поперечных акустических возбуждений в жидкости при достижении линии Френкеля.

Авторы выражают благодарность С.М. Стишову, Г. Стенли (Н.Е. Stanley), П. Мак-Миллану (P. McMillan), Дж. Симеони (G. Simeoni) и Ф.А. Горелли (F.A. Gorelli) за обсуждение работы и полезные замечания. Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ (11-02-00303, 11-02-00341, 10-02-01407), программами Президиума РАН и государственными контрактами 8512, 8370. К.Т. выражает благодарность за поддержку фонду EPSRC.

## 6. Приложение. Методы

Большинство деталей расчётов приведено в оригинальных статьях, в том числе в наших работах [31, 32, 40, 41]. Ряд расчётов был проведён специально для настоящего обзора. Для удобства читателей имеет смысл кратко представить основные аспекты расчётов. Для иллюстрации свойств жидкой и газовой фаз системы Леннарда-Джонса мы использовали как литературные данные [71–73], так и компьютерное моделирование методом молекулярной динамики. В литературе имеется широкий спектр данных по этой системе. Одно из наиболее

полных исследований системы Леннарда-Джонса проведено в диссертации [72], где представлены такие данные для системы Леннарда-Джонса, как уравнение состояния, внутренняя энергия, теплоёмкость при постоянном объёме, коэффициент диффузии, сдвиговая и объёмная вязкости и др., более чем в ста точках  $P$ ,  $T$ . Таким образом, накоплена большая база данных для изучаемой системы. Результаты [72] были использованы нами для изучения различных свойств системы при низких температурах. На основе интерполяции данных по уравнениям состояния и энергии были получены значения изотермической сжимаемости  $\beta = (1/\rho)/(\partial\rho/\partial P)_T$ , теплового расширения  $\alpha = -(1/\rho)/(\partial\rho/\partial T)_P$ , тепловых флуктуаций  $\langle \Delta N^2 \rangle / N^2 = (\partial\rho/\partial P)_T$ . Теплоёмкость при постоянном давлении вычислялась дифференцированием энтальпии вдоль изобар.

Для разделения квазигазового и жидкостного режимов вдали от критической точки должны быть известны термодинамические и динамические свойства системы при высоких плотностях и температурах. Такие данные в литературе отсутствовали. Поэтому нами было проведено компьютерное моделирование свойств системы Леннарда-Джонса вдоль кривой плавления и в окрестности этой кривой со стороны жидкости [31, 40, 41].

Кривая плавления системы Леннарда-Джонса была рассчитана, в том числе при высоких температурах, в работе [73]. В наших работах вычислялись коэффициент диффузии, сдвиговая вязкость, модуль упругости на бесконечной частоте и время релаксации вдоль кривой плавления при температурах вплоть до  $T = 100,0$  в приведённых леннард-джонсовских единицах [40, 41]. Кроме того, проводились вычисления термодинамических и транспортных свойств системы вдоль ряда изохор ( $\rho = 0,85; 1,0; 1,15; 1,3; 1,56$ ) и изотерм ( $T = 10,0; 20,0; 30,0; 50,0$ ), что позволило накопить данные для высоких плотностей и температур, которые в совокупности с литературными данными использовались для анализа поведения системы. Уравнения движения интегрировались скоростным методом с помощью алгоритма Верле (Verlet algorithm). В зависимости от плотности число частиц в нашем моделировании варьировалось от  $N = 1000$  до  $N = 4000$ . Радиус обрезания потенциала был выбран  $r_c = 2,5\sigma$ . Напомним, что радиус обрезания не влияет на динамические свойства системы. В нашем моделировании система термализовалась в течение 500 тыс. шагов, после чего производилось вычисление интересующих нас свойств на интервале в 3 млн шагов. Шаг по времени был выбран  $dt = 0,001$  (в леннард-джонсовских единицах). Для вычисления коэффициента диффузии применялась формула Эйнштейна, а для вычисления вязкости — формула Кубо.

Положение критической точки системы Леннарда-Джонса широко обсуждалось в литературе. Однако до сих пор существует некоторое расхождение в определении критических параметров. В настоящем обзоре используются следующие значения критических температуры, плотности и давления (в леннард-джонсовских единицах):  $T_c = 1,31$ ,  $\rho_c = 0,314$ , и  $P_c = 0,129$ . Кинетическая энергия в расчёте на частицу  $K/N = 3k_B T/2$ , а потенциальная энергия соответствует полной энергии взаимодействия. В случае парного потенциала осложняющим обстоятельством является смена знака потенциальной энергии, и для системы Леннарда-Джонса потенциальная энергия бралась в виде  $E_{\text{пот}} = E_{\text{LJ}}(V) - E_{\text{LJ}}(V_0) +$

$+P_0(V_0 - V)$ , где значение  $V_0$  соответствовало объёму при максимально возможном отрицательном давлении  $P_0$  при нулевой температуре. Высокочастотный предел модуля сдвига жидкости  $G_\infty$  вычислялся по формулам, предложенным в [54]. Модуль сжатия определялся из уравнения состояния  $B = \beta^{-1} = \rho(\partial\rho/\partial P)_T$ .

Коэффициенты диффузии для реальных веществ рассчитывались из соотношения Стокса–Эйнштейна  $D \sim T/\eta r_0$ , где  $r_0$  — эффективный размер частицы, на основе экспериментальных значений вязкости [34]. Линии постоянного отношения скоростей для реальных веществ (аргона и азота) определялись из экспериментальных данных по скоростям звука и вычисленных тепловых скоростей  $v_{\text{th}} = (3k_B T/m)^{1/2}$ . При моделировании скорость продольного и поперечного звука вычислялась из данных по плотности и модулям сжатия и сдвига:  $v_s \sim (B/\rho)^{1/2}$  и  $v_{\text{st}} \sim (G_\infty/\rho)^{1/2}$ . Величина  $\tau_0$  оценивалась из анализа как траекторий движения атомов (см. рис. 9), так и автокорреляционных функций движения частиц (см. рис. 10). Время релаксации в жидкости  $\tau$  определялось как среднее время перемещения частицы на межатомное расстояние. Соответственно, это время могло быть оценено из коэффициента диффузии как  $\tau = \rho^{-2/3}/(6D)$ . Заметим, что  $\tau_0$  может быть надёжно оценено только при достаточно низких температурах, когда колебательный режим в жидкости хорошо определён, в то время как  $\tau$  вычисляется из коэффициентов диффузии при всех температурах. Мы вычисляли  $\tau_0$  и  $\tau$  вдоль изохор и экстраполировали температурные зависимости вплоть до их пересечения. Точность определения температуры динамического кроссовера  $\tau = \tau_0$  составляет  $\pm(20-30)\%$ ; ошибка вычисления других величин менее 10%.

Заметим, что для определения времени релаксации часто используют выражение  $\tau^* \sim \eta/G_\infty$ , которое хорошо "работает" в случае высокой вязкости жидкости. Однако для флюида с низкой вязкостью это выражение формально даёт очень малые времена  $\tau^*$ . Дело в том, что при таком определении время релаксации соответствует самому короткому времени изменения локальной конфигурации вокруг частицы, а прыжка частицы за это время не происходит. Выражения  $\tau^* \sim a^2/D$  и  $\tau^* \sim \eta/G_\infty$  совпадают, с учётом соотношения Стокса–Эйнштейна, при  $G_\infty = \rho T$ . Величину  $\rho T$  (фактически давление идеального газа) для флюидов часто рассматривают как трансляционную часть полной величины  $G_\infty$ .

На линии смены динамического режима качественно меняется вид траекторий частиц (см. рис. 9). Величину  $\tau^*$ , так же как и  $\tau_0$ , можно оценить непосредственно из анализа траекторий движения атомов (см. рис. 9), при этом получается хорошее согласие с оценкой  $\tau^* \sim a^2/D$ . Константы отношения скоростей звука для реальных флюидов определялась посредством сшивания линий  $D = D_c$ ,  $v_s/v_{\text{th}} = \text{const}$  и  $v_{\text{st}}/v_{\text{th}} = \text{const}$  при  $P \sim 10^2 P_c$ . Среднее значение констант оказалось равным 2,2. Экспериментальные данные ( $c_V(T, P)$ ,  $c_P(T, P)$ ,  $\rho(T, P)$  и др.) для Ar, Ne и N<sub>2</sub> брались из базы данных NIST (National Institute of Standards and Technology) [34].

## Список литературы

1. Kiran E, Debenedetti P G, Peters C J (Eds) *Supercritical Fluids. Fundamentals and Applications* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2000)
2. Ликальтер А А УФН **170** 831 (2000) [Likal'ter A A *Phys. Usp.* **43** 777 (2000)]
3. Supercritical fluid, [http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical\\_fluid](http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid)

4. Hansen J P, McDonald I R *Theory of Simple Liquids* (London: Academic Press, 1986)
5. Grimsditch M, Bhadra R, Torell L M *Phys. Rev. Lett.* **62** 2616 (1989)
6. Pezeril T, Klieber C, Andrieu S, Nelson K A *Phys. Rev. Lett.* **102** 107402 (2009)
7. Jeong Y H, Nagel S R, Bhattacharya S *Phys. Rev. A* **34** 602 (1986)
8. Hosokawa S et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 105502 (2009)
9. Giordano V M, Monaco G *Phys. Rev. B* **84** 052201 (2011)
10. Scopigno T, Ruocco G, Sette F *Rev. Mod. Phys.* **77** 881 (2005)
11. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (Л.: Наука, 1975) [Frenkel J *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford: The Clarendon Press, 1946)]
12. Wallace D C *Phys. Rev. E* **56** 4179 (1997)
13. Chisolm E D, Wallace D C *J. Phys. Condens. Matter* **13** R739 (2001)
14. Brazhkin V V, Buldyrev S V, Ryzhov V N, Stanley H E (Eds) *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002)
15. Roberts C J, Panagiotopoulos A Z, Debenedetti P G *Phys. Rev. Lett.* **77** 4386 (1996)
16. Gorelli F et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 245702 (2006)
17. Santoro M, Gorelli F A *Phys. Rev. B* **77** 212103 (2008)
18. Katayama Y et al. *Nature* **403** 170 (2000)
19. Monaco G et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 255701 (2003)
20. Stanley H E *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (New York: Oxford Univ. Press, 1971) [Стенли Г *Фазовые переходы и критические явления* (М.: Мир, 1973)]
21. Xu L et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 16558 (2005)
22. Nishikawa K et al. *J. Chem. Phys.* **118** 1341 (2003)
23. Nishikawa K, Morita T *Chem. Phys. Lett.* **316** 238 (2000)
24. Sato T et al. *Phys. Rev. E* **78** 051503 (2008)
25. Fisher M E, Widom B *J. Chem. Phys.* **50** 3756 (1969)
26. Widom B, Rowlinson J S *J. Chem. Phys.* **52** 1670 (1970)
27. Franzese G, Stanley H E *J. Phys. Condens. Matter* **19** 205126 (2007)
28. Artemenko S, Lozovsky T, Mazur V J. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 244119 (2008)
29. Kumar P, Franzese G, Stanley H E *Phys. Rev. Lett.* **100** 105701 (2008)
30. Kumar P, Franzese G, Stanley H E *J. Phys. Condens. Matter* **20** 244114 (2008)
31. Brazhkin V V et al. *J. Phys. Chem. B* **115** 14112 (2011)
32. Brazhkin V V, Ryzhov V N *J. Chem. Phys.* **135** 084503 (2011)
33. Berberan-Santos M N, Bodunov E N, Pogliani L J. *Math. Chem.* **43** 1437 (2008)
34. NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
35. Simeoni G G et al. *Nature Phys.* **6** 503 (2010)
36. Batschinski A *Ann. Physik* **324** 307 (1906)
37. Ben-Amotz D, Herschbach D R *Israel J. Chem.* **30** 59 (1990)
38. Xu J, Herschbach D R *J. Phys. Chem.* **96** 2307 (1992)
39. Apfelbaum E M, Vorob'ev V S *J. Chem. Phys.* **130** 214111 (2009)
40. Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. E* **85** 031203 (2012)
41. Brazhkin V V et al. *Письма в ЖЭТФ* **95** 179 (2012) [*JETP Lett.* **95** 164 (2012)]
42. Maxwell J C *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **157** 49 (1867)
43. Pontecorvo E *Phys. Rev. E* **71** 011501 (2005)
44. Pilgrim W-C, Morcel Chr *J. Phys. Condens. Matter* **18** R585 (2006)
45. Kob W, Andersen H C *Phys. Rev. Lett.* **73** 1376 (1994)
46. Schröder Th B et al. *J. Chem. Phys.* **112** 9834 (2000)
47. De Lorenzi-Venneri G, Chisolm E D, Wallace D C *Phys. Rev. E* **78** 041205 (2008)
48. Bencivenga F et al. *Europhys. Lett.* **75** 70 (2006)
49. Balucani U, Zoppi M *Dynamics of the Liquid State* (Oxford: Clarendon Press, 1994)
50. Bryk T et al. *J. Chem. Phys.* **133** 024502 (2010)
51. Bencivenga F et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 085501 (2007)
52. Bencivenga F et al. *J. Chem. Phys.* **130** 064501 (2009)
53. Reid R C, Sherwood Th K *The Properties of Gases and Liquids* 2nd ed. (New York: McGraw-Hill, 1966)
54. Zwanzig R, Mountain R D *J. Chem. Phys.* **43** 4464 (1965)
55. Kor S K, Tandon U S, Singh B K *Phys. Lett. A* **38** 187 (1972)
56. Lurie J B *J. Low Temp. Phys.* **10** 751 (1973)
57. Стншов С М *Письма в ЖЭТФ* **57** 189 (1993) [Stishov S M *JETP Lett.* **57** 196 (1993)]
58. Trachenko K *Phys. Rev. B* **78** 104201 (2008)
59. Malescio G *J. Phys. Condens. Matter* **19** 073101 (2007)
60. Hagen M H J et al. *Nature* **365** 425 (1993)
61. Gast A P, Russel W B *Phys. Today* **51** (12) 24 (1998)
62. Стншов С М *УФН* **114** 3 (1974) [Stishov S M *Sov. Phys. Usp.* **18** 625 (1975)]
63. Klein O *Medd. Vetenskapskad. Nobelinst.* **5** (6) (1919)
64. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Физматлит, 1995) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Vol. 1* (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
65. Hoover W G, Gray S G, Johnson K W *J. Chem. Phys.* **55** 1128 (1971)
66. Жаховский В В *ЖЭТФ* **105** 1615 (1994) [Zhakhovskii V V *JETP* **78** 871 (1994)]
67. Лагарьков А Н, Сергеев В М *УФН* **125** 409 (1978) [Lagar'kov A N, Sergeev V M *Sov. Phys. Usp.* **21** 566 (1978)]
68. van Hecke M J. *J. Phys. Condens. Matter* **22** 033101 (2010)
69. Biroli G *Séminaire Poincaré* **13** 37 (2009)
70. Тамм И Е *УФН* **76** 397 (1962) [Tamm I E *Sov. Phys. Usp.* **5** 173 (1962)]
71. Heyes D M, Brańka A C *Mol. Phys.* **107** 309 (2009)
72. Meier K "Computer simulation and interpretation of the transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid", Dissertation ... for Degree of Doktor-Ingenieur (Hamburg: Univ. of the Federal Armed Forces Hamburg, 2002)
73. Agrawal R, Kofke D A *Mol. Phys.* **85** 43 (1995)

### Where is the supercritical fluid on the phase diagram?

V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, V.N. Ryzhov, Yu.D. Fomin, E.N. Tsiok

L.F. Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,  
142190 Troitsk, Moscow, Russian Federation

E-mail: [brazhkin@hppi.troitsk.ru](mailto:brazhkin@hppi.troitsk.ru), [alyapin@hppi.troitsk.ru](mailto:alyapin@hppi.troitsk.ru), [ryzhov@hppi.troitsk.ru](mailto:ryzhov@hppi.troitsk.ru), [fomin314@mail.ru](mailto:fomin314@mail.ru), [elena.tsiok@gmail.com](mailto:elena.tsiok@gmail.com)

K. Trachenko

South East Physics Network and School of Physics, Queen Mary University of London,  
Mile End Road, London, E1 4NS, UK. E-mail: [k.trachenko@qmul.ac.uk](mailto:k.trachenko@qmul.ac.uk)

We discuss the fluid state of matter at high temperature and pressure. We review the existing ways in which the boundary between the liquid and the quasi-gas fluid above the critical point are discussed. We show that the proposed "thermodynamic" continuation of the boiling line, the "Widom line", exists as a line near the critical point only, but becomes a bunch of short lines at higher temperature. We subsequently propose a new "dynamic" line separating a liquid and a gas-like fluid. The dynamic line is related to different types of particle trajectories and different diffusion mechanisms in liquids and dense gases. The location of the line on the phase diagram is determined by the equality of liquid relaxation time and the minimal period of the transverse acoustic excitations. Crossing the line results in the disappearance of transverse waves at all frequencies, diffusion coefficient acquiring the value close to that at the critical point, speed of sound becoming twice the particle thermal speed and specific heat reaching  $2k_B$ . In the high-pressure limit, the temperature on the dynamic line depends on pressure in the same way as does the melting temperature. In contrast to the Widom line, the proposed dynamic line separates the liquid and the gas-like fluid above the critical point at arbitrarily high pressure and temperature. We propose to call the new dynamic line the "Frenkel line".

PACS numbers: **62.10.+s**, **62.50.-p**, **63.50.-x**, **64.60.F-**, **64.60.fd**, **65.20.De**, **66.20.Cy**

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201211a.1137

Bibliography — 73 references

Received 20 September 2011, revised 31 October 2011

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **182** (11) 1137–1156 (2012)

*Physics – Uspekhi* **55** (11) (2012)