

## КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

## Научная сессия Отделения общей физики и астрономии Российской академии наук

(21 апреля 1999 г.)

21 апреля 1999 г. в Институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН состоялась научная сессия Отделения общей физики и астрономии Российской академии наук. На сессии были заслушаны доклады:

1. **Щербаков И.А.** (Институт общей физики РАН, Москва). *Твердотельные лазеры двухмикронного диапазона.*

2. **Пудалов В.М.** (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва). *Фазовый переход изолятор–металл в двумерных системах.*

3. **Бражкин В.В., Волошин Р.Н., Ляпин А.Г., Попова С.В.** (Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Московская обл.). *Квазипереходы в простых жидкостях при высоких давлениях.*

Краткое изложение последнего доклада публикуется ниже.

PACS number: 64.70.Ja

### Квазипереходы в простых жидкостях при высоких давлениях

В.В. Бражкин, Р.Н. Волошин,  
А.Г. Ляпин, С.В. Попова

Фазовые переходы первого рода в кристаллах при изменении давления  $P$  и температуры  $T$  — явление, достаточно хорошо изученное как экспериментально, так и теоретически. Эти превращения сопровождаются, как правило, структурными изменениями, хотя имеются примеры изоморфных электронных переходов, например в Се [1]. Равновесию двух различных кристаллических фаз соответствует линия на  $P, T$ -плоскости, которая может закончиться тройной, критической или мультикритической точкой. При изотермическом увеличении давления плотность кристаллических фаз при фазовом переходе скачкообразно возрастает и, как правило, происходит переход к более плотной в структурном отношении упаковке атомов [1].

Жидкости по сравнению с кристаллами исследованы в значительно меньшей степени. Хорошо изучено кипение жидкости, которое является фазовым переходом первого рода; соответствующая линия перехода жидкость — газ на  $P, T$ -плоскости заканчивается при высоких температурах

критической точкой. Возникает естественный вопрос: возможны ли фазовые переходы первого рода при изменении параметров  $P, T$  между различными фазами самой жидкости? Если такие превращения имеют место, то они, очевидно, должны сопровождаться структурными изменениями в жидкости или изменениями электронных состояний атомов расплава.

На первый взгляд, вопрос кажется риторическим, поскольку в таких "сложных" расплавах, как жидкие кристаллы, фазовые переходы первого рода между различными фазами известны и достаточно хорошо изучены [2]. Вместе с тем трудно ожидать каких-либо резких переходов при изменении параметров  $P, T$  в таких "простых" расплавах, как, например, жидкие инертные газы. Поведение же под давлением "простых" металлических и полупроводниковых расплавов или "сетчатых" жидкостей (воды, расплава  $\text{SiO}_2$  и т.д.) *a priori* совсем не очевидно. В дальнейшем мы будем рассматривать только однокомпонентные расплавы элементов или соединений, чтобы избежать возможных сложностей, связанных с расщеплением, распадом или химической реакцией.

Заметим, что изучение жидкостей при различных температурах и атмосферном давлении, по-видимому, дает лишь малую долю информации о поведении расплавов на всей  $P, T$ -плоскости. В этой связи актуальность исследований при высоких давлениях, несмотря на очевидные экспериментальные сложности, трудно переоценить.

Проведенные исследования показали, что в расплавах различных классов элементарных веществ под давлением возможны достаточно резкие изменения структуры ближнего порядка, термодинамических и кинетических свойств. Общей чертой всех изученных превращений оказалось то, что соответствующие изменения происходят в достаточно узкой (хотя, возможно, ненулевой)  $P, T$ -области вблизи температуры плавления  $T_m$  [3]. В определенном смысле это позволяет говорить о различных фазах одного и того же расплава. В то же время аномалии свойств размываются и становятся экспериментально ненаблюдаемыми при повышении температуры до  $(1,3 - 1,7)T_m$  (рис. 1) [3].

Вопрос о подобных превращениях в жидкостях ранее уже активно обсуждался С.М. Стишовым (см., например, [4]).

В докладе результаты исследований систематизированы в соответствии с принадлежностью исследуемых

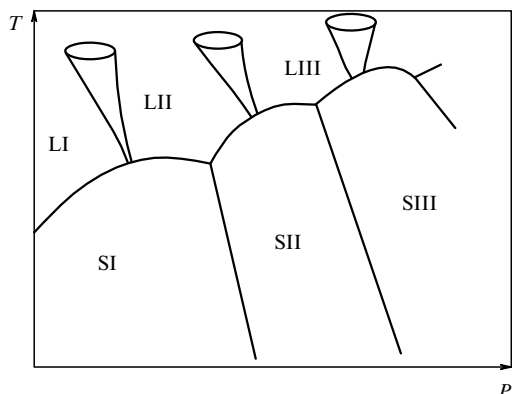


Рис. 1. Обобщенная фазовая  $P, T$ -диаграмма с учетом возможных превращений в расплаве. (Здесь и далее на рисунках области S соответствуют кристаллической фазе, L — жидкой.)

веществ к определенным группам периодической таблицы Д.И. Менделеева. В расплавах элементарных веществ I и II групп (щелочные и щелочноземельные металлы), как и в соответствующих кристаллах, возможны и структурные, и "чисто" электронные превращения [5]. Лучше других изучено поведение под давлением расплава Cs [5], относящегося к данному классу веществ (рис. 2). Несмотря на кажущуюся простоту электронной структуры, из-за структурных и электронных переходов щелочные и щелочноземельные

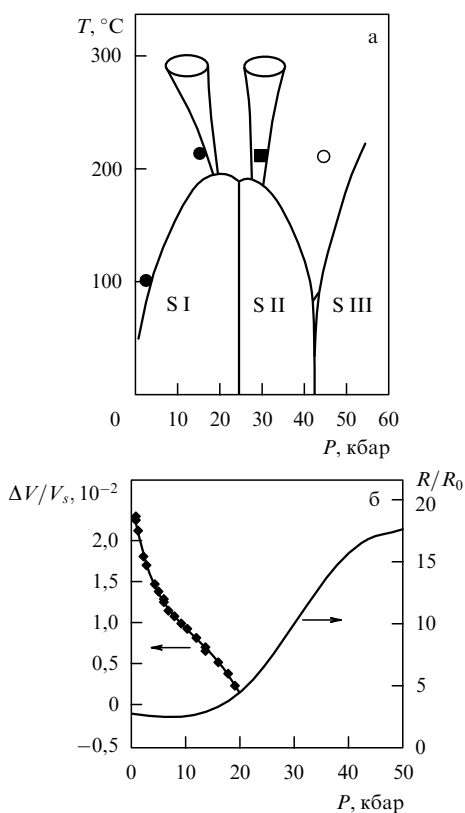


Рис. 2. (а) Фазовая  $P, T$ -диаграмма цезия. Точки  $\circ, \bullet, \blacksquare$  соответствуют различной структуре ближнего порядка. "Полосы" превращений в расплаве приведены условно. (б) Экспериментальные барические зависимости электросопротивления расплава цезия и скачка объема при плавлении.

металлы имеют очень сложные фазовые  $P, T$ -диаграммы.

Многие кристаллы III–V групп имеют неплотную упаковку структуры и являются полупроводниками или полуметаллами. Под давлением как в кристаллах, так и в соответствующих расплавах осуществляется переход к все более плотным и изотропным структурам. Соответствующие аномалии под давлением обнаружены и изучены экспериментально либо методом молекулярной динамики для расплавов галлия, углерода, висмута, фосфора, сурьмы и мышьяка [3].

Одна из основных черт кристаллических фаз элементов VI группы — наличие фазовых переходов полупроводник–металлы при высоких давлениях, сопровождаемых серьезными структурными изменениями и значительными объемными аномалиями. Аналогичные превращения наблюдаются и в расплавах элементов VI группы: S, Se, Te (рис. 3) [3, 6]. При этом изменение проводимости на 3–4 порядка и соответствующие значительные изменения объема наблюдаются в интервале  $\Delta T \approx 50$  К,  $\Delta P \approx 5$  кбар вблизи  $T_m$ . При  $T > 1,5T_m$  электронные и объемные изменения происходят плавно. Во всех случаях давление металлизации расплавов вблизи температуры плавления намного ниже давления

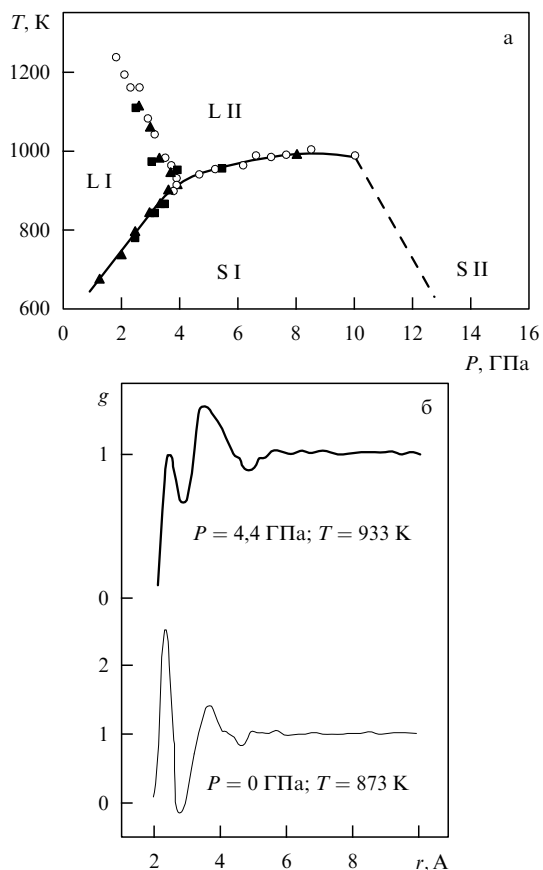


Рис. 3. (а) Фазовая  $P, T$ -диаграмма селена с учетом превращения в расплаве. SI и SII соответствуют полупроводниковому и металлическому кристаллическому Se, LI и LII — полупроводниковой и металлической жидкости:  $\circ$  — аномалии электропроводности,  $\blacktriangle$  — тепловые аномалии при дифференциальном термоанализе,  $\blacksquare$  — объемные аномалии при термобарическом анализе. (б) Парная корреляционная функция по данным Тсуджи и др. для расплава селена при различных давлениях, свидетельствующая о существенном изменении структуры ближнего порядка под давлением.

металлизации соответствующих кристаллов при комнатной температуре.

Из элементов VII группы наиболее исследованным под давлением веществом как в кристаллическом, так и в жидком состоянии является  $I_2$  [3]. И в кристалле, и в расплаве под давлением наблюдается металлизация йода и переход к атомарной структуре [3]. Молекулярный водород  $H_2$  также может быть условно отнесен к VII группе. Проблема металлизации водорода под давлением — одна из наиболее злободневных тем физики последних десятилетий [7]. Переход диэлектрик — металл в кристаллическом водороде до сих пор не обнаружен вплоть до давлений 3,4 Мбар [8]. В то же время недавно в ударно-волновых экспериментах наблюдалась металлизация жидкого водорода [9]. Сопровождается ли этот переход структурными изменениями и объемными аномалиями, пока не установлено. Как и для элементов VI группы, металлизация расплавов  $I_2$  и  $H_2$  происходит при гораздо более низких давлениях, чем металлизация соответствующих кристаллов [3].

Чрезвычайно большой интерес представляет исследование поведения под давлением не только элементарных расплавов, но и расплавов ряда соединений, в особенности таких "сетчатых" жидкостей, как  $H_2O$  и  $SiO_2$ . Изучение поведения под давлением расплава  $SiO_2$ , как и других силикатных расплавов, важно для многочисленных геофизических задач [10]. Расплав  $SiO_2$  испытывает переход в более плотную жидкую модификацию при давлениях  $P \approx 6$  ГПа, при этом на кривой плавления наблюдается соответствующий максимум [11]. Что же касается исследований воды в широкой  $P, T$ -области, то они имеют многовековую историю. При атмосферном давлении для воды характерен ряд интригующих аномалий, из которых самые известные — максимум плотности при  $4^\circ C$  и минимум теплоемкости при  $37^\circ C$ . Все необычные свойства воды могут быть объяснены, если допустить наличие резкого фазового перехода под давлением в переохлажденной воде. В этом случае аномалия сжимаемости при  $-40^\circ C$  как раз соответствует закрытической области для этого перехода. Недавно были получены косвенные экспериментальные доказательства такого превращения [12].

Существование объемных аномалий в расплавах вблизи кривой плавления позволяет объяснить "экзотические" типы фазовых диаграмм и кривых плавления [3, 4].

Суммируя экспериментальные данные, можно заключить, что вопрос о возможности фазовых переходов в "простых" жидкостях, поставленный в начале доклада, распадается фактически на два. Один вопрос: как описывать наблюдаемые аномалии физических свойств и изменение структуры ближнего порядка, происходящие в узкой  $P, T$ -области? Другой: возможны ли в "простых" расплавах "настоящие" фазовые переходы первого рода с нулевой шириной?

Одной из первых попыток описать плавные переходы в расплавах Cs и Te были работы Рапопорта, в которых расплав условно рассматривался как регулярный раствор жидкостей двух типов (см. ссылки на соответствующую литературу в [3]). "Размытость" превращений возникает естественным образом из-за энтропии смешения "разных" жидкостей. Модель Рапопорта не может дать никакого микроскопического описания переходов, так как реально, конечно, не существует разного струк-

турного состояния атомов одного и того же расплава. Однако эту модель легко модифицировать, если принять во внимание наличие в расплаве нанобластей с определенным ближним порядком. В этом случае вместо "разных" атомов фигурируют возможные состояния кластеров с различным ближним порядком. Эти кластеры, или, другими словами, области существования структурных корреляций в жидкости, включают в себя, как правило, несколько координационных сфер, т.е. несколько десятков или сотен атомов. По сравнению с моделью Рапопорта ширина соответствующих превращений уменьшается в  $N$  раз фактически за счет уменьшения энтропии смешения в системе кластеров, где  $N$  — число атомов в упомянутых выше областях. При этом ширина превращения по температуре составляет  $\Delta T \approx T/N$ , а по давлению —  $\Delta P \approx T/\Delta V N$ , где  $\Delta V$  — разница атомных объемов в нанобластях с различным ближним порядком [3]. Как и в случае кристаллов, неплотная и анизотропная упаковка атомов в нанобластях жидкости может существовать благодаря заметному вкладу нецентральных сил и трехчастичного взаимодействия. Под давлением вклад парного центрального взаимодействия возрастает, что приводит к появлению плотных и изотропных атомных упаковок. При повышении температуры размер нанобластей с определенным ближним порядком уменьшается и происходит переход к расплаву квазигазового типа с хаотической плотной упаковкой атомов, что объясняет наличие критических областей для превращений [3].

Оценки температурного размытия переходов в расплавах могут быть сделаны из элементарных соображений, если отнести энергию тепловой флуктуации  $kT$  к нанобласти из  $N$  атомов [3]. Из этих же соображений легко понять, что и фазовые переходы в малых частицах из  $N$  атомов также должны быть "размыты" по температуре на  $\Delta T \approx T/N$  [3, 13]. Таким образом, вопрос о природе фазовых переходов в расплавах неожиданно оказывается близким к проблематике фазовых превращений в системах с конечным числом частиц (кластерах, нанопорошках).

При описании таких превращений возникают проблемы с использованием стандартной терминологии. Например, плавление малой частицы из нескольких сотен атомов с точки зрения изменения агрегатного состояния — это, безусловно, нормальный фазовый переход. Но согласно классификации по Эренфесту это не фазовый переход первого рода, поскольку отсутствуют скачкообразные изменения термодинамических свойств. Описание фазовых переходов в системах с конечным числом частиц, т.е. при отсутствии термодинамического предела  $N \rightarrow \infty$ , до настоящего времени в должной мере не разработано. Для корректного описания таких переходов, как и превращений в жидкостях, следует, по-видимому, ввести новые термины, что и отражено в названии доклада.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что, хотя жидкость аналогично кристаллу может рассматриваться как система из бесконечного числа частиц, области существования структурных корреляций в расплавах, т.е. области, на которых распространяется параметр порядка, определяющий фазовый переход, включают в себя конечное, небольшое число частиц. Рассуждения о фазовых переходах в малых частицах и в жидкостях в равной степени относятся ко всем неупорядоченным

системам: аморфным твердым телам, спиновым и квадрупольным стеклам и т.п., для которых рассмотрение дополнительно осложняется их метастабильной природой и неэргодичностью [14].

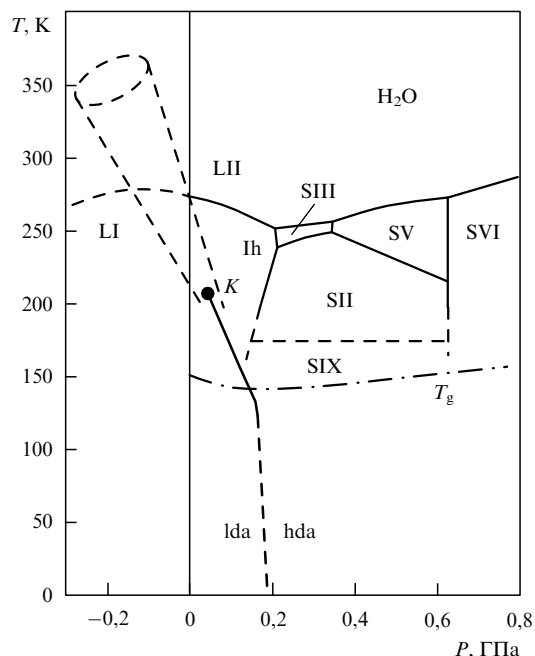
Приведенные соображения дают ключ к ответу и на второй вопрос: возможны ли "настоящие" фазовые переходы первого рода в жидкостях? Впервые возможность переходов первого рода полупроводник – металл в жидкостях была отмечена Л.Д. Ландау [15]; впоследствии данная проблематика активно развивалась А.З. Паташинским [16], интересные соображения были высказаны также С.М. Стишовым [17]. Превращения первого рода в жидкостях при изменении  $P$ ,  $T$ -условий, очевидно, должны определяться параметром порядка, распространяющимся на всю систему атомов. Наиболее очевидная реализация такого параметра порядка — распространяющаяся на весь объем расплава область структурных корреляций. Другая возможность — скоррелированность состояний всех атомов в импульсном пространстве может быть реализована в квантовой жидкости. В кластерных моделях расплава дальнедействующие корреляции в координатном или импульсном пространстве могут быть получены путем введения взаимодействия между кластерами (областями с определенным ближним порядком). При достаточно высокой температуре, сравнимой с энергией межкластерного взаимодействия, дальнедействующие корреляции должны исчезнуть, т.е. линия "настоящего" фазового перехода первого рода в жидкости должна при высоких температурах закончиться критической точкой [3]. Но при температурах ниже температуры стеклования все эти рассуждения теряют смысл, поскольку фазовые превращения в замороженном стеклообразном состоянии определяются, главным образом, кинетическими, а не термодинамическими факторами [14]. Следовательно, "настоящие" фазовые переходы первого рода в расплавах могут наблюдаться только в том случае, когда температура соответствующей критической точки выше температуры стеклования  $T_{cr} > T_g$ . При этом в интервале между  $T_{cr}$  и  $T_g$  жидкость является полностью скоррелированной системой.

Жидкие кристаллы демонстрируют возможность дальнедействующих трансляционных структурных корреляций в расплавах [2], при этом  $T_{cr} > T_m > T_g$ . Возможно существование не столь очевидных корреляций, например, установление дальнего ориентационного порядка в переохлажденной ван-дер-ваальсовой жидкости [18]. В последние годы как аналитическими методами с использованием упрощенных межатомных потенциалов [19], так и методами молекулярной динамики с применением более реалистичных потенциалов [20, 21] показана возможность фазовых переходов первого рода в модельных жидкостях. При этом моделируемые жидкости трудно отнести к "простым", так как использовались достаточно экзотичные нецентральные потенциалы.

Приведенные выше примеры показывают, что одним из условий реализации фазового перехода первого рода в жидкостях является наличие сильной анизотропии или энергетической иерархии в структурообразующей части потенциала взаимодействия. Типичные примеры: сильная ориентационная анизотропия (геометрическая анизотропия, как в случае жидких кристаллов), сильное трехчастичное (многочастичное) взаимодействие, приводящее к заметным угловым корреляциям, наличие иерар-

хии взаимодействия между различными типами атомов в молекулярных жидкостях и др. Наличие более "слабого" структурообразующего взаимодействия должно определять плавление системы, тогда как более "сильное" взаимодействие может обеспечивать существование параметра порядка (корреляций), распространяющегося на всю жидкость. Например, плавление происходит по трансляционным степеням свободы, а угловые корреляции в жидкой фазе сохраняются. Заметим, что в системах с иерархией структурообразующих взаимодействий могут наблюдаться и другие необычные явления, например, суперионная проводимость, связанная с плавлением подрешетки одной из ионных компонент в кристалле.

В настоящее время наиболее интенсивно предпринимаются попытки описания возможного фазового перехода в переохлажденной воде [21–24]. Различные модельные расчеты дают различные положения  $P$ ,  $T$ -линии превращения в воде и соответствующей критической точки [22–24]. Тем не менее, по-видимому, вполне надежно установлено, что для воды выполняется соотношение  $T_g < T_{cr} < T_m$ , т.е. существует область температур, где переохлажденная вода при изменении давления испытывает "настоящий" фазовый переход первого рода (рис. 4). Неясно, в каких еще достаточно "простых" жидкостях может наблюдаться фазовый переход первого рода при выполнении условия  $T_{cr} > T_g$ . Чрезвычайно интригующим представляется также вопрос, имеются ли примеры фазовых переходов первого рода в "простых" расплавах, для которых  $T_{cr} > T_m$ , т.е. "истинный" фазовый переход первого рода происходит в  $P$ ,  $T$ -области стабильности жидкости. Не исключено, что наблюдаемые аномалии свойств под давлением в рас-



**Рис. 4.** Гипотетическая фазовая диаграмма воды, представленная на фазовой  $P$ ,  $T$ -диаграмме льда. Область превращения между двумя формами воды (LI и LII) переходит при положительных давлениях в линию фазового перехода первого рода переохлажденной воды, начиная с критической точки  $K$ . Ниже температуры стеклования  $T_g$  эта линия в свою очередь трансформируется в линию условного равновесия между аморфными фазами льда ( $lda$  и  $hda$ ).

плавах Те и Се являются примерами таких переходов [3, 6, 25].

Дальнейшие экспериментальные и теоретические работы по поиску ответа на поставленные в докладе вопросы в ближайшие годы будут одними из наиболее актуальных в физике фазовых переходов и неупорядоченных сред.

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность С.М. Стишову за плодотворные и полезные обсуждения. Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-16325) и Учебно-научного центра "Вещество в условиях высокого статического сжатия" (проект № 250).

### Список литературы

1. Young D A *Phase Diagrams of the Elements* (Berkeley: University of California Press, 1991)
2. Де Жен П *Физика жидких кристаллов* (М.: Мир, 1977)
3. Brazhkin V, Popova S, Voloshin R *High Pressure Res.* **15** 267 (1997)
4. Stishov S M *Sov. Phys. Usp.* **96** 467 (1968)
5. Макаренко И Н, Иванов В А, Стишов С М *Письма в ЖЭТФ* **18** 320 (1973)
6. Stishov S M *JETP* **52** 1196 (1967)
7. Hemley R, Ashcroft N *Phys. Today* August 26 (1998)
8. Narayana C et al. *Nature* (London) **393** 46 (1998)
9. Nellis W, Weir S, Mitchell A *Phys. Rev. B* **59** 3434 (1999)
10. Anderson D L *Theory of the Earth* (Boston: Blackwell Scientific Publ., 1989)
11. Тонков Е Ю *Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник* Т. 1 (М.: Металлургия, 1988)
12. Mishima O, Stanley H E *Nature* (London) **392** 164 (1998)
13. Berry R, Wales D *Phys. Rev. A* **30** 919 (1984)
14. Brazhkin V V, Lyapin A G, Tsiok O B *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7** 347 (1998)
15. Ландау Л Д, Зельдович Я Б, в кн. *Собрание трудов Л.Д. Ландау* (М.: Наука, 1969) с. 439
16. Mitas A C, Patashinskii A Z *Acta Phys. Pol. A* **74** 779 (1988)
17. Стишов С М *Письма в ЖЭТФ* **57** 189 (1993)
18. Ryzhov V N *J. Phys. Condens. Matter* **2** 5855 (1990)
19. Tejero C F, Baus M *Phys. Rev. E* **57** 4821 (1998)
20. Harrington S et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 2409 (1997)
21. Roberts C J, Panagiotopoulos A Z, Debenedetti P G *Phys. Rev. Lett.* **77** 4386 (1996)
22. Sciortino F et al. *Phys. Rev E* **55** 727 (1997)
23. Понятовский Е Г, Сеницын В В, Позднякова Т А *Письма в ЖЭТФ* **60** 352 (1994)
24. Tanaka H *Nature* (London) **380** 328 (1996)
25. Brazhkin V, Popova S, Voloshin R *Physica B* **265** 64 (1999)