

Тайны воды и других аномальных жидкостей: “медленный” звук, релаксирующие сжимаемость и теплоемкость (Миниобзор)

В. В. Бражкин¹, И. В. Данилов, О. Б. Циок

Институт физики высоких давлений РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 апреля 2023 г.

После переработки 24 апреля 2023 г.

Принята к публикации 24 апреля 2023 г.

Проведен анализ причин существования “быстрого” звука на терагерцовых частотах в различных жидкостях. Показано, что величина скорости “быстрого” звука хорошо описывается обычной формулой из теории упругости: $V_l = ((B(\omega) + 4/3G(\omega))/\rho)^{1/2}$, где ρ – плотность жидкости, а $B(\omega)$ и $G(\omega)$ – модули объемного сжатия и сдвига на соответствующих частотах. В “нормальных” жидкостях превышение значения скорости “быстрого” звука над скоростью обычного звука составляет 10–20 %, при этом оно почти полностью определяется вкладом модуля сдвига $G(\omega)$ на высоких частотах и обнуляется на линии Френкеля. В то же время в некоторых жидкостях (далее называемых “аномальными”), таких как вода и расплав теллура, огромное (50–120 %) превышение скорости “быстрого” звука над скоростью “нормального” связано, главным образом, с сильной частотной зависимостью модуля объемного сжатия $B(\omega)$. Аномально низкие значения релаксирующего модуля сжатия ранее были изучены нами для многих оксидных и халькогенидных стекол в области размытых фазовых превращений под давлением. В аномальных жидкостях также происходят размытые фазовые превращения в широкой области температур и давлений, что приводит к резкому снижению модулей сжатия и скоростей звука. Таким образом, рекордно большая разница между скоростями “быстрого” и “нормального” звука в аномальных жидкостях связана не с аномально “быстрым” звуком, а с тем, что “нормальный” звук в таких жидкостях является аномально “медленным”, а модули сжатия – аномально малыми. Ультразвуковые исследования аморфных льдов H_2O низкой плотности (low density amorphous – lda) и высокой плотности (high density amorphous – hda) показывают, что их модуль сжатия, действительно, в 4–5 раз превышает модуль сжатия воды. Размытые фазовые превращения в воде и расплаве теллура приводят также к аномально большим значениям теплоемкости – в 1.5–2 раза выше, чем у “нормальных” жидкостей, т.е. для аномальных жидкостей характерны не только аномальное (немонотонное) поведение физических величин, но и их аномальные абсолютные значения для большинства доступных методик измерения. Аналогичное аномальное увеличение сжимаемости и теплоемкости наблюдается, как известно, для всех флюидов в близкой окрестности критической точки жидкость–газ. На терагерцовых частотах при этом наблюдается аномально “быстрый” звук, что также связано с резким ростом величины модуля сжатия $B(\omega)$ на высоких частотах. Вместе с тем, для аномальных жидкостей и стекол в области размытых фазовых превращений высокая сжимаемость и теплоемкость, как и большое превышение “быстрого” звука над “нормальным”, не обязательно связаны с близостью критических точек и имеют место при любом сценарии размытого фазового превращения.

DOI: 10.31857/S1234567823110071, EDN: djpgwi

1. Введение. Вода, по-видимому, является рекордсменом среди жидкостей по числу наблюдаемых в ней аномалий [1, 2]. В первую очередь, это многочисленные экстремумы (плотности, теплоемкости, сжимаемости, поверхностного натяжения и пр.), которые наблюдаются при изменении температуры и (или) давления. Дискуссии о генезисе загадочного поведения воды продолжаются. Помимо сложной

иерархии межчастичного взаимодействия, сильной водородной связи, квантовых эффектов, связанных с ионами водорода, основной причиной многочисленных аномалий в воде в настоящее время считается наличие 2-х типов ближнего и промежуточного порядка (высокой и низкой плотности). Наличие 2-х типов структуры в воде предполагалось еще 130 лет назад в работе В. Рентгена [3]. Большинство исследователей “верят” в существование “настоящего” фазового перехода 1-го рода между двумя различными

¹e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

фазами воды с критической точкой перехода в переохлажденной области при повышенных давлениях [4, 5]. В то же время, не исключены и сценарий плавного кроссовера между различными состояниями воды при любых P , T -параметрах и отсутствие какой-либо критической точки для данного превращения [2, 6].

Заметим, что имеется достаточно широкий класс халькогенидных расплавов, таких как Te , Se-Te , Ga-Te , Ge-Te [7–14], для которых также наблюдаются аналогичные аномалии плотности, сжимаемости, теплоемкости и т.д. В дальнейшем эти жидкости, как и воду, мы будем называть “аномальными”.

В то время как при нормальном давлении примеры аномального поведения и превращений в жидкостях немногочисленны, при высоких давлениях размытые и резкие структурные превращения в расплавах наблюдаются для многих систем [15]. Для ряда веществ (цезий, рубидий, барий, углерод, теллур, кальций, литий, натрий и др.) наблюдаются максимумы на кривых плавления [16, 17]. Свыше 50-ти лет назад было осознано, что эти максимумы могут быть связаны с размытыми превращениями в жидкости [18–20]. Более того, для описания поведения таких расплавов Рапопортом была предложена “двухжидкостная” модель регулярных растворов [18], которая впоследствии была развита Аптекарем и Понятовским, см. [21, 22] и ссылки в данных работах. Первым примером резкого фазового перехода, сопровождаемого скачками объема, тепловыми эффектами и аномалиями электросопротивления, является обнаруженный нашей группой переход полупроводник-металл под давлением в расплаве селена [23, 24]. Для данного превращения также впервые была обнаружена критическая точка при высоких температурах. Впоследствии нами были обнаружены резкие переходы, сопровождаемые металлизацией, в расплавах серы, фосфора и йода [15, 25–29], слабые аномалии электросопротивления и объема под давлением в расплавах висмута, теллура и олова [15, 29–32]. В работах японских и французских групп впоследствии были детально исследованы фазовые переходы первого рода под давлением в расплавах фосфора [33–35] и серы [36], которые также заканчиваются критической точкой при высоких температурах. Помимо расплавов элементарных веществ, в последние десятилетия нами были изучены размытые и резкие структурные превращения под давлением для расплавов многих соединений – V_2O_3 , P_2O_5 , AsS , As_2S_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 [37–44]. Интересные примеры резких превращений под давлением в расплавах CdTe , SnI_4 обнаружены японскими исследователями

[45, 46]. В целом, можно заключить, что резкие фазовые переходы в расплавах – это, скорее, исключение, нежели правило. Нами был получен теоретический критерий того, является ли превращение в жидкости резким или происходит плавным кроссовером [47]. Основным параметром данного критерия служит соотношение размеров минимального зародыша новой фазы и области промежуточного порядка в неупорядоченных средах. Современное состояние превращений в расплавах подробно рассмотрено в недавнем обзоре Танаки [48].

Структурные превращения под давлением наблюдаются не только в расплавах, но и в стеклах. Нами были изучены размытые превращения в таких стеклах, как $g\text{-SiO}_2$, $g\text{-GeO}_2$, $g\text{-B}_2\text{O}_3$, $g\text{-As}_2\text{S}_3$, $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, $g\text{-GeSe}_2$, $g\text{-GeS}_2$, $g\text{-Se}$ [37, 49–60]. Поскольку стекла являются метастабильными неравновесными системами, то превращения в них, естественно, происходят вдали от условного термодинамического равновесия [37, 49–61]. Уникальная тензометрическая методика измерения плотности стекол под давлением, разработанная в нашей группе [62], позволила впервые в мире детально исследовать релаксирующую сжимаемость в стеклах при размытых переходах. Примеры резких превращений в стеклах и аморфных твердых телах крайне немногочисленны. Достоверно можно говорить лишь о фазовом переходе между 2-мя фазами аморфного льда l_{da} - l_{hd} (аморфный лед низкой – low density amorphous и высокой плотности – high density amorphous) [63]. Метод ультразвуковых исследований упругих характеристик веществ при высоких давлениях и низких температурах, разработанный в нашей группе, позволил впервые измерить модули объемного сжатия и модули сдвига аморфных льдов l_{da} и l_{hd} и изучить детали превращения между данными аморфными модификациями [64–69].

Таким образом, наличие размытого превращения в воде не является чем-то уникальным. Уникальным является лишь то, что многие аномалии в воде наблюдаются при условиях, близких к нормальным. В то же время, большой объем имеющихся экспериментальных данных об особенностях переходов в неупорядоченных средах под давлением позволил прояснить многие аспекты данных превращений. Очевидно, что понимание этих деталей должно помочь при анализе аномального поведения воды при нормальном давлении.

Техника неупругого рентгеновского рассеяния с использованием мощного синхротронного излучения, развитая в 1990-е гг., позволила обнаружить еще одно замечательное явление – “быстрый” звук в

некоторых жидкостях. Явление заключается в существенном превышении эффективной скорости звука на терагерцовых частотах по сравнению с гидродинамической скоростью звука [70–73]. Термин “быстрый звук” был “занят” и ранее применялся к описанию высокой скорости звука в газовых смесях, содержащих легкую компоненту. Поэтому в ряде статей делалось предложение использовать более корректный термин “положительная дисперсия звука” или “высокочастотный звук” [74]. Однако интерес к новому явлению был столь высок, что термин “быстрый звук” закрепился именно за ним. Вода была, по-видимому, первым примером жидкости, где “быстрый” звук был надежно обнаружен [73]. Хотя впоследствии положительная дисперсия звука была обнаружена у многих жидкостей, интерес к “быстрому” звуку именно в воде не ослабевает [75]. Исследователи задаются вопросом: является ли “быстрый” звук в воде еще одной аномалией или это тривиальное проявление вязкоупругого перехода в жидкостях на высоких частотах [73].

В настоящей работе мы рассмотрим особенности проявления “быстрого” звука в различных классах жидкостей как “нормальных”, так и “аномальных”. Затем мы обсудим поведение модуля объемного сжатия для стекол в окрестности размытых превращений под давлением. Аномальное уменьшение модуля на низких частотах, наблюдаемое в стеклах, должно наблюдаться и при размытых превращениях в расплавах. Как мы покажем, именно это является причиной аномального “быстрого” звука в некоторых жидкостях, включая воду. Наконец, впервые будет дано объяснение того факта, что не только температурные и барические зависимости многих характеристик в аномальных жидкостях являются немонотонными, но и сами абсолютные величины таких характеристик, как сжимаемость и теплоемкость, являются аномально высокими.

2. “Быстрый” звук в жидкостях. Явление “быстрого” звука в воде привлекло внимание исследователей еще в 1980-е гг., см. [73] и ссылки в данной работе. Из данных неупругого нейтронного рассеяния и компьютерного моделирования следовало, что на высоких частотах продольная скорость звука в воде в 2 раза превышает гидродинамическую скорость звука. Однако эти результаты были во многом неоднозначными, поскольку отсутствовали надежные данные при малых и промежуточных значениях волнового вектора. Лишь после исследований методом неупругого рассеяния рентгеновских лучей наличие “быстрого” звука в воде стало общепризнанным [73, 76]. Существенное превышение ско-

рости звука по сравнению с гидродинамической наблюдалось при волновых векторах $Q > 1 \text{ nm}^{-1}$ (см. рис. 1). Впоследствии методом неупругого рассеяния ультрафиолетовых лучей и Бриллюэновского рассеяния было установлено, что отклонение скорости звука от гидродинамической начинается при еще меньших значениях волнового вектора $Q \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ [71]. После 10 лет исследований победила точка зрения, что “быстрый” звук в воде – это обычное проявление вязкоупругого перехода в жидкостях на высоких частотах [73]. Тем не менее, последующие исследования различных жидкостей показали, что это не совсем так.

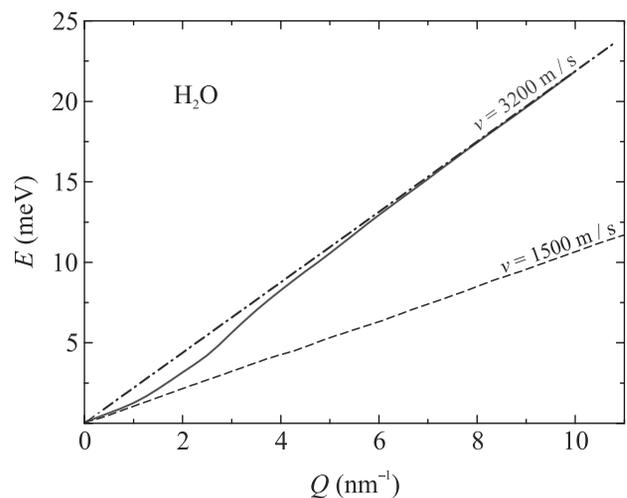


Рис. 1. (Цветной онлайн) Дисперсионная кривая продольных возбуждений в воде по литературным данным, см. [73] и ссылки в данной работе. Штриховая линия соответствует гидродинамическому низкочастотному звуку в воде; штрих-пунктирная – “быстрому” звуку в воде на высоких частотах

За 15–25 лет исследований жидкостей методом неупругого рентгеновского рассеяния явление положительной дисперсии звука на больших волновых векторах обнаружено и исследовано для десятков жидкостей различной природы – молекулярных жидкостей, жидких инертных газов, металлических и полупроводниковых расплавов [70, 72, 77–82]. Явление “быстрого” звука также имело место и в модельных системах, изученных методом компьютерного моделирования, в том числе в таких простых, как система “мягких сфер” (система частиц со степенным потенциалом отталкивания) [83–85]. Более того, сначала в модельных системах [83, 86], а при увеличении чувствительности измерений – и в реальных жидкостях, на высоких частотах были обнаружены поперечные звуковые возбуждения, см. [80, 81] и ссылки в них. Эти сдвиговые возбуждения распространяют-

ся в жидкостях, лишь начиная с некоторого конечного волнового вектора, т.е. для поперечной ветви возбуждений в спектре имеется щель по волновому вектору (Q -gap) [82, 87]. $Q_{\text{gap}} \sim 1/(\tau \cdot V_t)$, где V_t – скорость поперечного звука, τ – время релаксации в жидкости. Соответственно $\lambda \sim \tau \cdot V_t$ – максимальная длина поперечной волны, которая может распространяться в жидкости. Это, конечно, упрощенная картина. В действительности, имеется распределение времен релаксации, и ширина этого распределения зависит от температуры. Более того, сдвиговые возбуждения вблизи Q_{gap} являются сильно затухающими и не влияют на дисперсию продольных волн [82, 87] (см. также обсуждение ниже в параграфе 4). С ростом температуры вязкость и время релаксации в жидкости падает, и при достижении определенных P , T -параметров щель в спектре сдвиговых возбуждений сверхкритического флюида распространяется на всю первую псевдозону Бриллюэна, т.е. собственные поперечные возбуждения в системе отсутствуют на всех доступных частотах [86, 87]. Линия на фазовой диаграмме, разделяющая область жидкости, поддерживающей сдвиговые возбуждения на высоких частотах, от квазигазового флюида без поперечных возбуждений, названа нами линией Френкеля [84, 88–90]. В настоящее время линия Френкеля изучена для многих реальных флюидов [91]. В рамках обычной вязко-упругой модели появление поперечной ветви возбуждений при больших волновых векторах автоматически должно приводить к появлению “быстрого” звука [82, 84, 86, 87]. Действительно, для среды, имеющей ненулевую модуль сдвига, скорость продольного звука

$$V_l = ((B + 4/3G)/\rho)^{1/2}, \quad (1)$$

в то время как для гидродинамической скорости звука на низких частотах имеем $V_h = (B/\rho)^{1/2}$, где B и G – адиабатические модули объемного сжатия и сдвига, соответственно. Скорость поперечного звука $V_t = (G/\rho)^{1/2}$. Фактор увеличения скорости “быстрого” по сравнению с “нормальным” должен составить $V_l/V_h = (1 + 4G/3B)^{1/2}$ [87]. Удивительно, что этот тривиальный анализ никто до нас не применял [87]. Оказалось, что учет поперечных возбуждений действительно описывает масштаб “быстрого” звука для многих жидкостей (см. рис. 2). Видно, что общеизвестная из теории упругости формула (1) предсказывает величину “быстрого” звука как в модельных системах, так и во всех реальных расплавах, где сдвиговые возбуждения на высоких частотах фиксируются относительно надежно [83, 85]. Точность экспериментальных данных и большое затухание воз-

буждений пока не позволяют надежно определить величину щели по волновому вектору для поперечных возбуждений. Однако для модельной системы “мягких сфер” (рис. 2а, б) видно, что положительная дисперсия продольного звука (превышение скорости над гидродинамической) начинается примерно при тех же волновых векторах, где появляются сдвиговые возбуждения (см. также параграф 4). Фактор превышения скорости “быстрого” звука над гидродинамической V_l/V_h составляет 1.15–1.2 – для жидких металлов и модельных систем и 1.3–1.4 – для полуметаллических и полупроводниковых расплавов. Соответственно, отношение величин модулей G/B имеет вполне обычные значения в интервале 0.2–0.7.

Вместе с тем, для воды этот фактор превышения скорости “быстрого” звука составляет 2.13, что соответствует абсолютно нефизическим значениям отношения $G/B = 3.8$. Заметим, что для кристаллического льда $G/B = 0.5$. Очевидно, что формула (1) в таком простом виде в данном случае неприменима. При этом вода является не единственным примером жидкости с аномально большим “быстрым” звуком. Из изученных расплавов аномально большое увеличение скорости звука на высоких частотах наблюдалось также для расплава теллура [10] и расплава ртути вблизи критической точки жидкость – газ в области перехода металл–диэлектрик [74] (см. рис. 3). В то же время при нормальных условиях фактор превышения скорости “быстрого” звука в расплаве ртути имеет обычные для металлических расплавов значения – 1.17 [74].

Если для воды причина аномально большой величины “быстрого” звука практически не обсуждалась, то для расплавов теллура и ртути авторы связывали аномальный “быстрый” звук с переходом металл–диэлектрик и с большими флуктуациями плотности. В расплавах теллура и его соединений, как уже говорилось, имеется размытое превращение в широкой области температур с аномальным поведением плотности, сжимаемости и других величин [7–14]. Таким образом, аномально большой “быстрый” звук наблюдается в системах, где имеется размытое по температуре (и давлению) фазовое превращение. Какова причина аномального “быстрого” звука? Очевидно, что вязко-упругая модель жидкости в любом случае должна давать правильные результаты. Ответ состоит в том, что в формуле (1) мы не учитывали частотную зависимость модулей объемного сжатия и сдвига. Правильная формула для скорости звука следующая:

$$V_l(\omega) = ((B(\omega) + 4/3G(\omega))/\rho)^{1/2}. \quad (2)$$

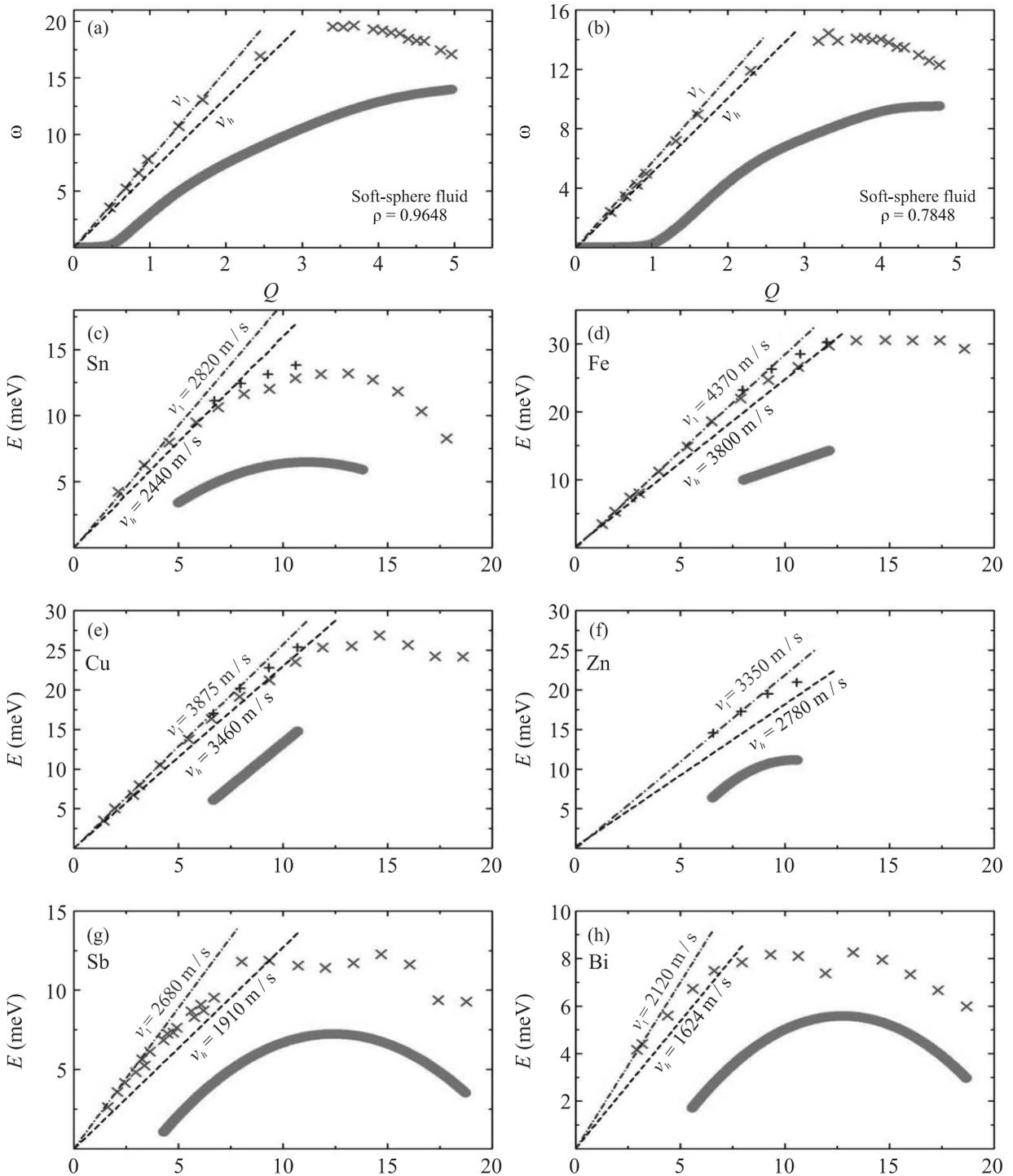


Рис. 2. (Цветной онлайн) Дисперсионные кривые для продольных и поперечных возбуждений в модельной системе “мягких сфер” (по данным [83]) (a), (b); ряда расплавов металлов (воспроизведено на основе данных работы [87] (см. ссылки в ней)) (c), (f) и полуметаллов (по данным работы [81]) (g), (h). Символы (кресты) – экспериментальные или расчетные данные (разные типы символов соответствуют разным работам). Штриховая линия соответствует гидродинамической скорости звука; штрих-пунктирная – “быстрому” звуку; сплошные кривые (красным цветом онлайн) соответствуют поперечным возбуждениям

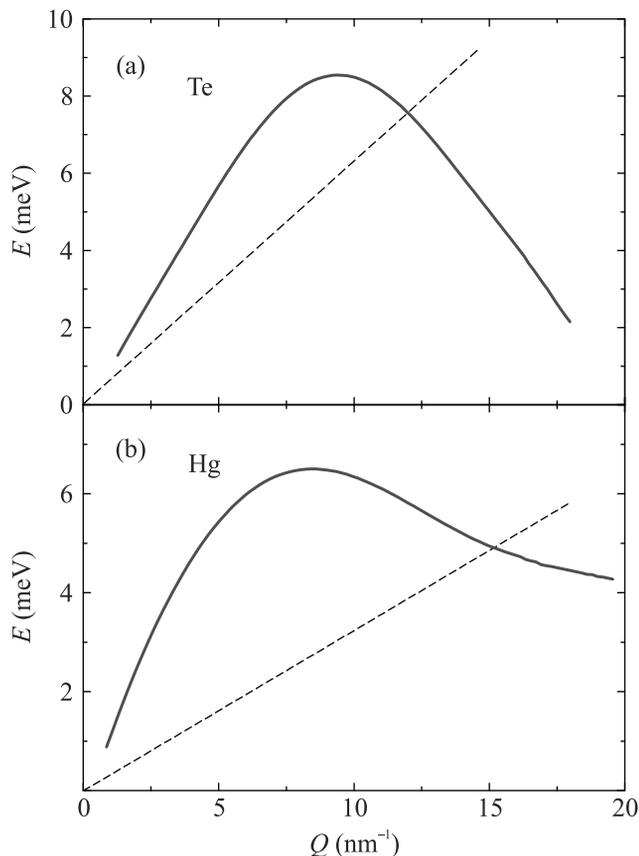


Рис. 3. (Цветной онлайн) Дисперсионные кривые для продольных возбуждений в расплавах Te [10] и Hg [74], демонстрирующие аномальный “быстрый” звук. Штриховые линии соответствуют гидродинамической скорости звука в данных расплавах

Для ранее сделанных оценок мы молчаливо предполагали, что частотная зависимость модулей достаточно слабая и для оценок ею можно пренебречь. Очевидно, что в случае размытых фазовых превращений в жидкостях – это не так. Как уже говорилось, модуль сдвига дает вклад в “быстрый” звук, не превышающий 30–40 %, следовательно, для объяснения большей величины фактора превышения “быстрого” звука V_l/V_h в аномальных жидкостях необходимо предположить очень сильную частотную зависимость объемного модуля сжатия. Как мы покажем ниже, такое поведение модуля может иметь место, более того, оно известно и хорошо изучено в случае размытых структурных превращений в стеклах. Размытые превращения в жидкостях происходят в определенном интервале P , T -параметров, поэтому при существенном изменении P , T -условий аномальные жидкости должны стать “нормальными”. Для воды и для теллура были проведены исследования “быстрого” звука в широком интервале температур и давлений [10] (см. рис. 4). В ранних работах по исследованию

воду отмечалось, что величина Q -гар значительно растет с ростом температуры до 500 К (см. рис. 4а), что явилось сильным аргументом в пользу вязко-упругой модели [73, 76]. В то же время значительное уменьшение фактора превышения скорости “быстрого” звука до “нормальных” значений ~ 1.3 в данных работах не обсуждалось. Аналогичное возвращение к “нормальным” значениям ~ 1.2 для фактора V_l/V_h наблюдалось с ростом температуры и для расплава теллура (см. рис. 4б). Это связывалось с металлизацией расплава и с уменьшением флуктуаций плотности [10]. Недавно высокочастотный звук в воде был исследован в более широкой области температур от 300 до 800 К, включая область параметров вблизи критической точки жидкость–газ [75] (см. рис. 4с). Обнаружено, что отношение V_l/V_h продолжает уменьшаться при нагревании выше 500 К и в диапазоне от 540 до 620 К становится равным 1 (см. рис. 4с). Температура на линии Френкеля для воды при данных давлениях (60 МПа) составляет примерно 510 К [92], таким образом, при более высоких температурах сдвиговая жесткость во флюиде воды отсутствует на всех доступных частотах, и скорость продольного звука дается формулой $V_l(\omega) = (B(\omega)/\rho)^{1/2}$. Можно сделать вывод, что в диапазоне от 540 до 620 К частотная зависимость $B(\omega)$ довольно слабая и “быстрый” звук сравнивается с гидродинамическим. При дальнейшем росте температуры фактор V_l/V_h вновь возрастает до больших значений 1.5–1.6 (см. рис. 4с). Поскольку при этих температурах вклад от сдвигового модуля быть не может, очевидно, что в окрестности критической точки наблюдается сильная частотная зависимость модуля объемного сжатия $B(\omega)$.

Можно заметить, что рост фактора V_l/V_h при нагревании выше 520 К происходит не за счет роста скорости “быстрого” звука, а за счет уменьшения по величине гидродинамической скорости. Это же наблюдается и для расплава ртути (рис. 3б). Скорость “быстрого” звука вблизи области перехода металл–диэлектрик почти такая же, как при нормальных условиях, в то время как гидродинамическая скорость звука в 3 раза меньше. Очевидно, что как для воды, так и для ртути малая скорость низкочастотного звука при высоких температурах связана с близостью критической точки жидкость–газ, вблизи которой, как известно, наблюдается критическое поведение (расходимость) многих величин, в том числе и сжимаемости. Следовательно, большое отношение V_l/V_h обусловлено не аномально большой величиной “быстрого” звука, а аномально малыми значениями низкочастотного модуля объемного сжатия и

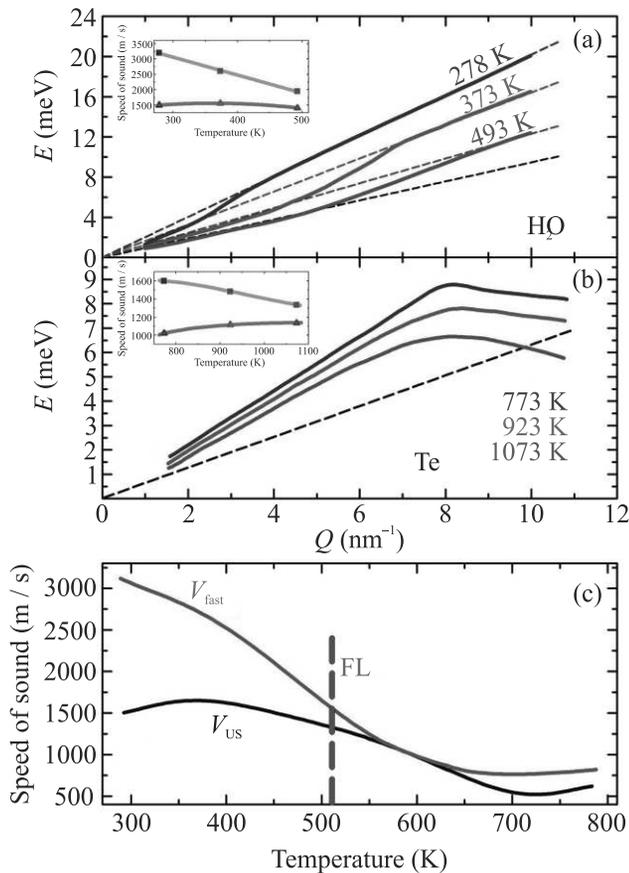


Рис. 4. (Цветной онлайн) Дисперсионные кривые для продольных возбуждений при различных температурах в воде (а) (по данным [73, 76]), расплаве теллура [10] (б) и температурные зависимости скоростей “быстрого” и “нормального” звука в воде (по данным [73, 75, 76]) (с). Штриховые линии соответствуют гидродинамическому звуку; штрих-пунктирные на панели (а) – “быстрому” звуку в воде; на вставках на панелях (а) и (б) показаны температурные зависимости “быстрого” (верхняя кривая) и “нормального” звука в жидкостях. Температурные зависимости на панели (с) приведены в широком температурном диапазоне, включая окологритическую область жидкость-газ при максимальных температурах. Вертикальной штриховой линией указано положение линии Френкеля для воды по данным [92]

гидродинамической скорости звука. Можно предположить, что и при низких температурах для воды и теллура большие значения фактора V_l/V_h связаны с аномально малыми значениями модуля сжатия на низких частотах. Таким образом, в аномальных жидкостях наблюдается не необычный “быстрый” звук, а аномально медленный гидродинамический звук. Как мы покажем ниже, это связано с уменьшением релаксирующих модулей сжатия на низких частотах.

3. Релаксирующие модули объемного сжатия в стеклах под давлением. Как говорилось во введении, во многих стеклах под давлением наблюдаются размытые структурные превращения. Прецизионная тензометрическая методика измерения геометрических размеров образцов под давлением позволила нам получить очень точные данные по барическим зависимостям плотности стекол [62]. Модуль объемного сжатия можно получить простым дифференцированием по точкам экспериментальных кривых [49–60], что невозможно при других более грубых измерениях объема стекол. В тензометрическом эксперименте характерные времена возбуждения релаксирующего поведения в отрелаксированном стекле составляют сотни секунд, в результате нами измеряется низкочастотный изотермический модуль объемного сжатия (на частотах в тысячные доли герца и ниже). В других методах измерения модуля сжатия (ультразвуковая методика, бриллюэновское рассеяние) модуляция давления происходит на частотах от мегагерц до сотен гигагерц, соответственно, получаемая информация относится к адиабатическим упругим модулям стекол на этих частотах. Уже первые исследования оксидных стекол с помощью тензометрической методики показали, что в окрестности размытого фазового превращения модуль сжатия на низких частотах (мы будем называть его “релаксирующим”) может быть в несколько раз меньше модуля на высоких частотах, полученного из данных ультразвуковых измерений или из данных по бриллюэновскому рассеянию [49, 50, 93] (см. рис. 5). Причина этого вполне проста. Элементарный акт релаксации при размытом фазовом превращении на микроуровне заключается в перегруппировке небольшой группы атомов или молекул [61, 93]. В рамках упрощенной модели “двухкомпонентного” стекла с двумя возможными типами ближнего или промежуточного порядка такая перегруппировка соответствует просто изменению взаимной концентрации компонентов. Перегруппировка атомов требует преодоления определенного энергетического барьера и происходит за определенные времена, зависящие от P, T -условий. Если эти времена существенно меньше времени изменения давления и измерения объема или модуля, то неупругие процессы релаксации успевают происходить и релаксирующий модуль сжатия соответствует изменению взаимной концентрации компонентов. При резком фазовом переходе 1-го рода релаксирующий модуль сжатия формально стремится к нулю (бесконечная производная при скачке объема соответствует бесконечной сжимаемости). Если времена перегруппировки атомов

сравнимы или превышают времена изменения давления (например, при модуляции давления в ультразвуковых или бриллюэновских измерениях), то стекло ведет себя почти упруго, как смесь фаз с неизменной концентрацией компонентов. Модуль сжатия при этом будет иметь “мгновенные” значения, промежуточные между модулями модификаций стекла низкого и высокого давления.

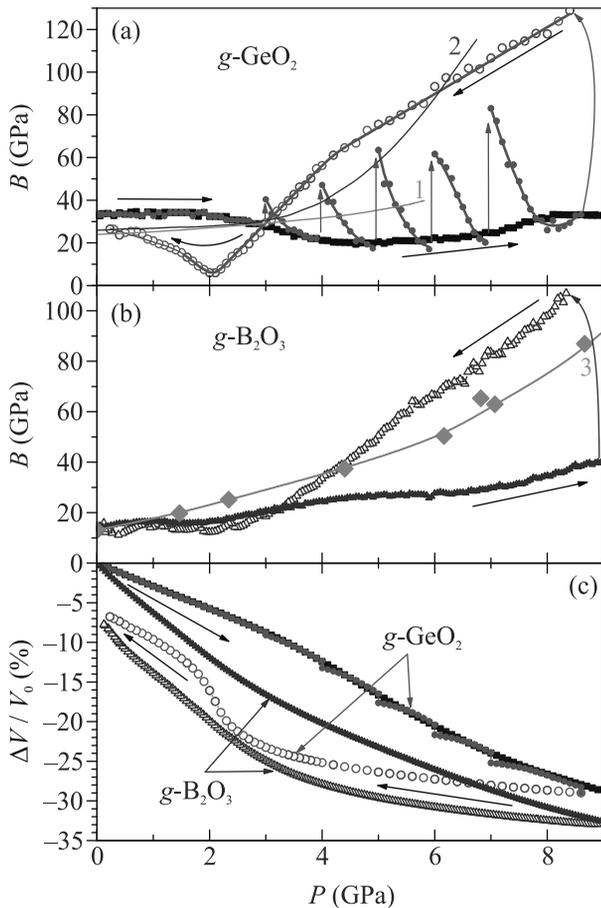


Рис. 5. (Цветной онлайн) Барические зависимости релаксирующего объемного модуля (а), (b) и объема (с) при увеличении (сплошные точки) и уменьшении (открытые точки) гидростатического давления для стекол $g\text{-GeO}_2$ (а), (с) и $g\text{-B}_2\text{O}_3$ (b), (с) по результатам тензометрических измерений [49, 50, 93]. Для сравнения приведены: ультразвуковые данные (1) [94] и результаты пересчета модуля из скоростей звука по данным бриллюэновского рассеяния (2) – [95], (3) – [96]. Черные стрелки указывают направление хода по давлению, цветные стрелки на панелях (а), (b) связывают разрывы на графиках модулей

Исследования показали, что спектр времен релаксации в стеклах очень широкий – от долей секунд до миллиардов секунд [49–60]. В результате,

даже при квазистатических измерениях объема с помощью тензометрической методики часть неупругих процессов не успевает происходить, и при изобарической выдержке наблюдается медленная дополнительная релаксация (логарифмическая по времени). Тем не менее основная часть неупругих процессов в стекле и взаимная концентрация компонентов успевают “отслеживать” изменения давления, что приводит к эффективному сильному уменьшению релаксирующего модуля сжатия. Как уже говорилось, стекла не являются эргодическими системами, и размытые превращения в них происходят вдали от условного термодинамического равновесия. При низких температурах, где диффузионные процессы заморожены, превращение в аморфной сетке будет определяться достижением локальных спинодалей (линий потери устойчивости) для различных участков сетки [37, 61]. При этом, естественно, имеет место большой гистерезис по давлению между прямым и обратным превращением (см. рис. 6).

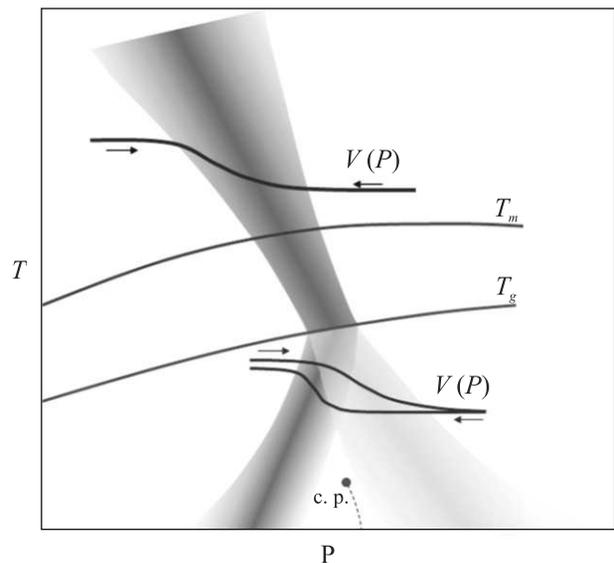


Рис. 6. (Цветной онлайн) Фазовая диаграмма, демонстрирующая возможность размытых структурных превращений в жидком состоянии (верхняя размытая полоса, зеленого цвета – онлайн) и в аморфном состоянии (две нижние размытые полосы, желтого (прямой переход) и синего (обратный переход) цвета онлайн). T_m и T_g – линии плавления и стеклования, соответственно. Показано качественное поведение объема при размытых структурных превращениях в жидкости и стекле. Гипотетическая линия фазового перехода 1-го рода, оканчивающаяся критической точкой (с.р.), находится ниже температуры стеклования и принципиально недоступна для измерений

Этим стекла принципиально отличаются от жидкостей, в которых размытые превращения являются равновесными и на экспериментальных временах могут происходить без гистерезиса. В связи с этим, уменьшение релаксирующего модуля наблюдается только в тех измерениях, где давление меняется “в одну сторону” (подъем давления в области прямого превращения и сброс давления – в области обратного). В следующих параграфах мы обсудим этот момент более детально. При исследовании методом бриллюэновской спектроскопии и при ультразвуковых исследованиях очень короткие времена модуляции давления (от десятков пикосекунд до долей микросекунд) практически не приводят к перегруппировкам атомов, и стекло ведет себя упруго даже в районе размытого структурного перехода. Даже если какая-то малая часть процессов релаксации “успевают” произойти за первые “полуволны” прироста давления, то большой гистерезис между прямым и обратным превращением приводит к тому, что все последующие волны модуляции давления происходят в упругом режиме. Таким образом, расхождение модулей сжатия, полученных из объемных измерений и в волновых методиках, является прямым свидетельством начала неупругих процессов и структурного превращения. Различие по величине изотермического и адиабатического модулей сжатия (для исследованных стекол $\sim 1\%$) [97] сопоставимо с точностью измерений, поэтому в дальнейшем мы им пренебрегаем. Все вышесказанное хорошо иллюстрирует поведение стеклообразного оксида германия (рис. 5а). Точность измерения модулей в ультразвуковой [94] и бриллюэновской [95] методиках в данном случае невысока. Тем не менее, видно, что существенное расхождение в барических зависимостях модуля, полученных при объемных измерениях и в “волновых” методиках, начинается примерно при 1.5–2 ГПа. Далее начинаются неупругие процессы и размытое превращение вплоть до самых высоких давлений. Релаксирующий модуль при этом меньше “мгновенного” в 3–5 раз. После долгой изобарической релаксации при давлениях в диапазоне превращения происходит некоторая часть дополнительных релаксационных процессов и последующий рост давления в первый момент соответствует упругому поведению без изменения “концентрации компонентов”. Величина модуля при этом близка к значениям, полученным в “волновых” измерениях. Дальнейший рост давления ведет к “возвращению” значений модуля к “релаксирующему состоянию”. При сбросе давления в диапазоне от 9 до 4 ГПа наблюдается упругое поведение и большие (“нормальные”) значения моду-

ля. При дальнейшем снижении давления начинается обратное структурное превращение и релаксирующий модуль снова становится существенно меньше (при 2 ГПа – в 6–7 раз) “мгновенного” значения. Аналогично, для стеклообразного оксида бора (рис. 5б) размытое превращение на прямом ходу начинается при давлениях выше 0.5 ГПа, при этом барические зависимости “тензометрического” и “бриллюэновского” модулей начинают сильно различаться. Релаксирующий модуль меньше “мгновенного” в 2–3 раза как при прямом, так и при обратном превращении.

В данных оксидных стеклах под давлением происходит смена как ближнего, так и промежуточного порядка, и “двухкомпонентная” (для $g\text{-B}_2\text{O}_3$ – даже “трехкомпонентная” [93]) модель стекла вполне адекватна. Впоследствии с помощью тензометрической методики было изучено поведение под давлением многих халькогенидных стекол (см. рис. 7, 8). В данных стеклах под давлением происходит лишь изменение промежуточного порядка (типа связности основных структурных единиц аморфной сетки) [53–60]. Вместе с тем, основные черты поведения сжимаемости халькогенидных стекол те же, что и оксидных: наблюдается существенное (в 1.5–2 раза) уменьшение релаксирующего модуля объемного сжатия по сравнению с “мгновенными” значениями. Данные ультразвуковых измерений дают модули, близкие по значениям к “тензометрическим” в упругой области без превращений (особенно – на обратном ходу по давлению (рис. 7а)). Так же как и для оксидных стекол, длительные изобарические выдержки приводят в начале дальнейшего сжатия к росту модулей до “мгновенных” (рис. 8) или промежуточных (рис. 7а) значений модуля.

Итак, при любом размытом структурном превращении будет наблюдаться объемная аномалия, а следовательно, уменьшение релаксирующего модуля объемного сжатия. В рамках упрощенной модели двухкомпонентного стекла (смесь на наноуровне модификаций низкой и высокой плотности) легко сделать оценки соответствующего смягчения модулей. Пусть имеются 2 модификации стекла (или жидкости(!)): a (“рыхлая”) и b (плотная), и x есть концентрация компоненты b при данном давлении в области размытого фазового превращения. Тогда “мгновенная” сжимаемость $\beta_i = (1 - x) \cdot \beta_a + x \cdot \beta_b$ – просто усредненная сжимаемость плотной и “рыхлой” фаз стекол. Дополнительная релаксирующая сжимаемость от изменения взаимной концентрации компонентов $\Delta\beta = \Delta V_{a-b}/V \cdot \partial x/\partial P$, где ΔV_{a-b} – разница удельных объемов плотной и “рыхлой” фаз; $\partial x/\partial P$ – производная концентрации плотной фазы b по давлению.

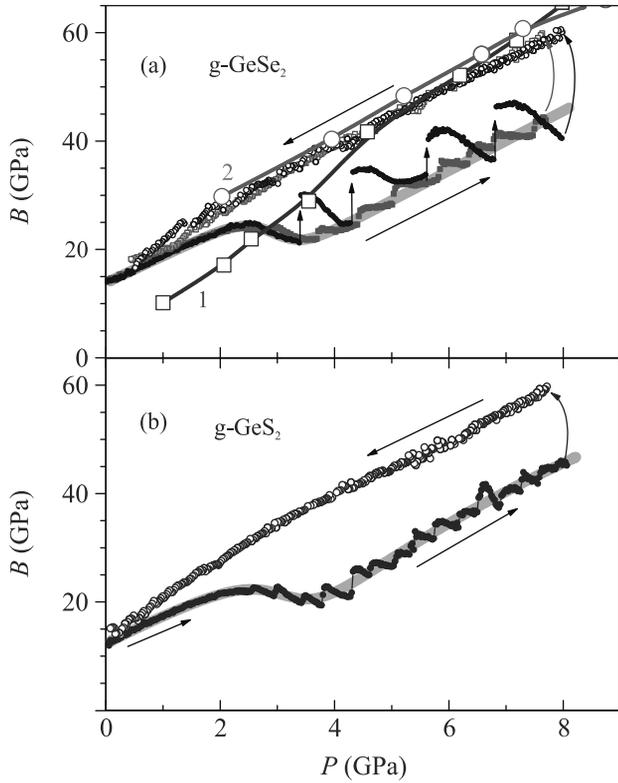


Рис. 7. (Цветной онлайн) Барические зависимости релаксирующего объемного модуля при увеличении (сплошные точки) и уменьшении (открытые точки) гидростатического давления для стекол $g\text{-GeSe}_2$ (a) и $g\text{-GeS}_2$ (b) по результатам тензометрических измерений [53, 60]. Широкие серые линии – усреднение вариаций модуля, обусловленных изменениями скорости роста давления в релаксирующей области структурного перехода. Стрелки показывают направления хода по давлению и связи в точках разрывов графиков модуля. 1 – результаты работы [98], 2 – расчет модуля при уменьшении давления из скоростей звука работы [98] и тензометрической плотности работы [53]

нию. $\partial x/\partial P \approx 1/\Delta P$, где ΔP – эффективная ширина превращения по давлению (реально – полуширина). Суммарно, релаксирующая сжимаемость

$$\beta_r = \beta_i + \Delta\beta \approx (1-x) \cdot \beta_a + x \cdot \beta_b + \Delta V_{a-b}/(V \cdot \Delta P). \quad (3)$$

Соответственно, “мгновенный” модуль объемного сжатия в рамках данной модели $B_i = 1/((1-x) \cdot \beta_a + x \cdot \beta_b)$. Если ввести условную величину $\Delta B = 1/\Delta\beta \approx \Delta P \cdot V/\Delta V_{a-b}$, то для релаксирующего модуля получаем

$$B_r = B_i \cdot \Delta B / (B_i + \Delta B). \quad (4)$$

Если $B_i \gg \Delta B$, то имеем

$$B_r \approx \Delta B \approx \Delta P \cdot V/\Delta V_{a-b}. \quad (5)$$

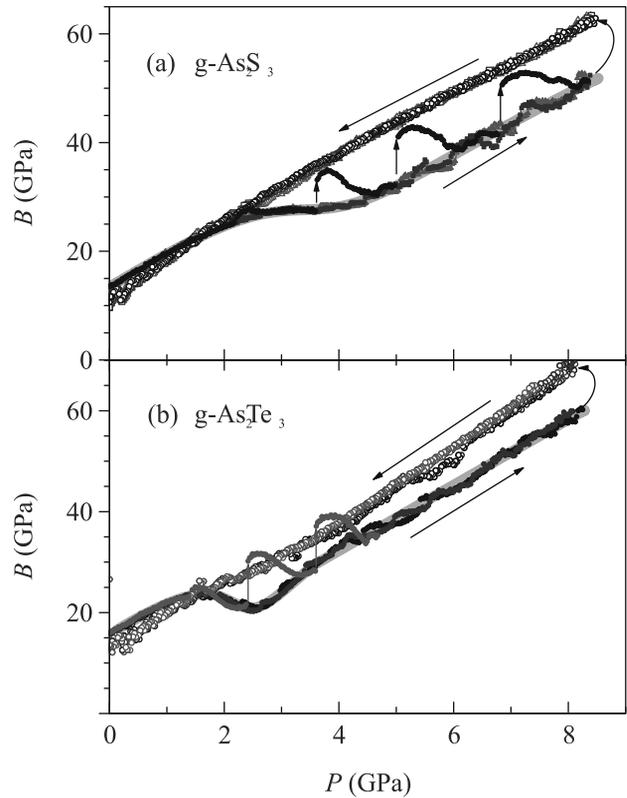


Рис. 8. (Цветной онлайн) Барические зависимости релаксирующего объемного модуля при увеличении (сплошные точки) и уменьшении (открытые точки) гидростатического давления для стекол $g\text{-As}_2\text{S}_3$ (a) и $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ (b) по результатам тензометрических измерений [54, 55, 59]. Широкие серые линии – усреднение вариаций модуля, обусловленных изменениями скорости роста давления в релаксирующей области структурного перехода. Стрелки показывают направления хода по давлению и связи в точках разрывов графиков модуля

Из (5) следует и так очевидный вывод, что релаксирующий модуль будет тем меньше, чем меньше ширина превращения по давлению ΔP и чем больше относительный скачок объема между двумя компонентами $\Delta V_{a-b}/V$. Приближенный характер модели с нестрого определенными параметрами ΔP и ΔV_{a-b} в дополнительных комментариях не нуждается, однако применение формулы (4) к стеклообразному оксиду германия (рис. 5а, с) дает “правильные” значения релаксирующего модуля объемного сжатия в окрестности структурного превращения как при увеличении $B_r \approx 20$ ГПа ($\Delta P \approx 3$ ГПа, $\Delta V_{a-b}/V \approx 0.15$), так и при уменьшении давления $B_r \approx 6$ ГПа ($\Delta P \approx 0.7$ ГПа, $\Delta V_{a-b}/V \approx 0.11$).

4. Релаксирующая сжимаемость в аномальных жидкостях. Очевидно, что в случае размытого фазового превращения в жидкостях все аргумен-

ты предыдущего параграфа о смягчении релаксирующего объемного модуля сжатия и, соответственно, росте релаксирующей сжимаемости остаются в силе. Более того, в отличие от стекол, жидкости выше температуры стеклования на экспериментальных временах являются эргодическими системами и гистерезис по давлению между прямым и обратным превращением, как правило, отсутствует (см. рис. 6) При этом не только прямые измерения объема, но и прямые модуляционные методы измерения модуля сжатия, например, ультразвуковым методом, будут давать релаксирующие значения адиабатического модуля сжатия, если времена элементарных актов релаксации в жидкости существенно меньше времени модуляции давления. Характерные времена данных актов релаксации в невязких жидкостях, таких, как вода или расплав теллура, сравнимы с диффузионными временами релаксации и лежат в пикосекундном диапазоне. Очевидно, что большинство экспериментальных методов измерения будут давать при этом релаксирующие значения модуля сжатия и сжимаемости. Рентгеновский квант в методе неупругого рентгеновского рассеяния создает локальное возмущение плотности и давления на субпикосекундных масштабах [70]. В результате продольная скорость звука будет определяться “мгновенными” значениями модулей сжатия и сдвига. Как говорилось выше, отклонение скорости звука от гидродинамической в воде начинается при значениях волнового вектора $Q \sim 0.1 \text{ нм}^{-1}$ [71], т.е. определенные акты локальной перестройки структуры происходят на временах в десятки пикосекунд. В связи с этим методики бриллюэновского рассеяния и неупругого рассеяния ультрафиолета также могут давать не полностью релаксирующие значения модулей. Спектры времен для обычной релаксации диффузии и локальных актов перестройки структуры в аномальных жидкостях могут перекрываться, но не обязаны совпадать. Рост модуля сжатия, связанный с не полностью релаксирующим модулем, может начинаться при меньших частотах и волновых векторах, нежели появление регистрируемых поперечных волн. По видимому, именно это обстоятельство приводит к более размытому отклонению дисперсионной кривой для продольных возбуждений от прямой, соответствующей гидродинамической скорости в случае аномальных жидкостей (см. рис. 1).

Таким образом, в отличие от стекол, где в большинстве стандартных “волновых” методик измеряются “мгновенные” значения модулей, в случае аномальных жидкостей, напротив, как правило, измеряются релаксирующие значения модуля сжатия. В

результате, для воды и расплава теллура табличные значения модуля сжатия и сжимаемости, к которым все привыкли, соответствуют низким релаксирующим значениям, а “нормальная” гидродинамическая скорость звука на самом деле является аномально “медленной”! Особенно наглядно “замедление” скорости звука в случае релаксирующего модуля сжатия видно при сравнении скоростей и модулей воды и аморфных льдов (см. рис. 9). Аморфные льды высокой и низкой плотности (hda и lda) были получены с помощью твердофазной аморфизации гексагонального льда $1h$ под давлением (переход $1h \rightarrow hda$) и последующего нагревания аморфного льда высокой плотности при умеренных давлениях (переход $hda \rightarrow lda$) [64–69]. Ультразвуковым методом нами были измерены скорости продольного и поперечного звука для обеих аморфных модификаций льда и вычислены модули объемного сжатия и сдвига (см. рис. 9). Очевидно, что при этом измеряются “мгновенные” значения скоростей звука и модулей. Модули объемного сжатия аморфных льдов в 4–5 раз превышают по величине модуль сжатия воды (см. рис. 9b)! Удивительно, но на этот факт также ранее не обращалось внимания. Считается, что структура ближнего и промежуточного порядка воды базируется на тех же элементах, что и hda , lda – аморфных льдов, поэтому “мгновенные” значения модулей сжатия для воды и аморфных льдов должны быть близки. При высоких температурах при давлениях выше критического размытое превращение в воде более не наблюдается, и температурные зависимости скоростей звука и модулей имеют “нормальный” характер, близкий к линейному (см. рис. 9a). Как видно из рис. 9a, экстраполяция высокотемпературного линейного участка зависимости гидродинамической скорости звука в воде приводит к значениям на 30–35 % ниже значений продольной скорости звука в аморфных льдах и скорости “быстрого” звука в воде. Как говорилось выше, такое различие типично для обычных жидкостей и связано с вкладом от сдвигового модуля в значение скорости “быстрого” звука. Такой же вклад в продольную скорость наблюдается от сдвиговой компоненты и для аморфных льдов (см. рис. 9a). Таким образом, если бы в воде не было размытого структурного превращения, гидродинамическая скорость звука в ней соответствовала бы штриховой кривой на рис. 9a. Это хорошо иллюстрируется сравнением с условной скоростью звука в аморфных льдах по “жидкостной” формуле без учета сдвиговой составляющей $V^* = (B/\rho)^{1/2}$ (см. рис. 9a, коричневые кривые).

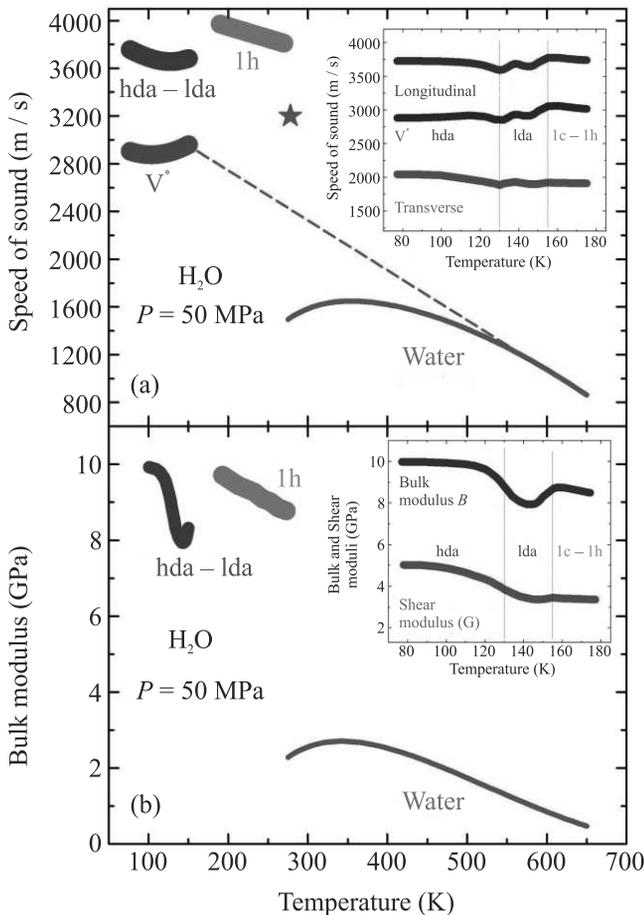


Рис. 9. (Цветной онлайн) Скорости звука (a) и упругие модули (b) для воды и аморфных льдов низкой и высокой плотности. На панели (a) представлены изобарические температурные зависимости гидродинамической скорости звука в воде по данным [99]; температурные зависимости продольной скорости звука для аморфных льдов lda и hda по данным [64–69]; для кристаллического льда lh [100]. Также показана условная скорость $V^* = (B/\rho)^{1/2}$ для аморфных льдов (коричневый цвет онлайн). Штриховой линией показана линейная экстраполяция гидродинамической скорости для воды в область низких температур. Звездочка соответствует значению скорости “быстрого” звука в воде. На вставке к панели (a) температурные зависимости скоростей продольного, поперечного звука и условной скорости V^* для аморфных льдов представлены более детально. На панели (b) показаны соответствующие температурные зависимости объемного модуля сжатия для воды, аморфных льдов и кристаллического льда. На вставке к панели (b) приведены температурные зависимости модулей объемного сжатия и сдвига для аморфных и кристаллических льдов

Температурная зависимость модуля объемного сжатия воды при высоких температурах имеет слегка вогнутый характер (см. рис. 9b), однако малый

интервал температур не позволяет сделать надежную экстраполяцию в низкотемпературную область существования аморфных льдов. Тем не менее, общий вывод остается в силе: причина сильного различия модуля сжатия воды и аморфных льдов – это размытое структурное превращение и релаксирующие значения модуля и скорости звука для воды в большинстве методов измерения.

5. Аномальные значения физических характеристик, размытые превращения и критические явления. Размытые фазовые превращения в неупорядоченных средах (жидкости, стекла, аморфные твердые тела) приводят не только к аномальным температурным и барическим зависимостям многих физических свойств, но и к аномальным абсолютным значениям ряда характеристик. Помимо аномально низких значений модуля сжатия и, соответственно, скорости звука в аномальных жидкостях, также должны наблюдаться аномально высокие значения удельной теплоемкости. Действительно, изменение взаимной концентрации компонентов при размытом превращении является дополнительным каналом затрат энергии при нагревании. Аналогично рассмотрению релаксирующего модуля для релаксирующей теплоемкости можно записать

$$C_r = C_i + (\partial E/\partial x)(\partial x/\partial T) \approx C_i + \Delta E_{A-C}/\Delta T, \quad (6)$$

где C_r – релаксирующая теплоемкость, C_i – “мгновенная” теплоемкость, ΔE_{A-C} – разница потенциальных энергий между двумя состояниями в жидкости, ΔT – эффективная ширина превращения по температуре. Так же, как и для релаксирующей сжимаемости, чем уже интервал превращения, тем больше вклад в теплоемкость (при резком фазовом переходе теплоемкость в точке перехода стремится к бесконечности). Аномально высокая теплоемкость воды уже свыше 100 лет является предметом активного обсуждения. При нормальных условиях изохорическая теплоемкость $C_v \approx 75$ Дж/моль · К [99], что в 2 раза выше теплоемкости льда и составляет $9k_B$ в расчете на молекулу или $3k_B$ в расчете на атом (k_B – постоянная Больцмана). Таким образом, с точки зрения теплоемкости вода себя ведет как твердое тело из $3N$ частиц (все внутримолекулярные колебания возбуждены). Расплав теллура также имеет аномально высокую теплоемкость – $C_v \approx 42$ Дж/моль · К при температуре плавления и $C_v \approx 55$ Дж/моль · К в переохлажденном состоянии при 630 К [11, 101]. Это в 1.7 и 2.2 раза соответственно превышает величину $3k_B$ в расчете на атом теллура. Превышение релаксирующей теплоемкости по сравнению с “мгновенной” на 20–30 Дж/моль · К при эффективной ширине

превращения по температуре ~ 100 К соответствует вполне разумным значениям разницы энергий между двумя состояниями в двухкомпонентной модели $\Delta E_{A-C} \sim 0.02-0.03$ эВ/атом.

При “отходе” от зоны размытого превращения по температуре и (или) давлению не только температурные и барические зависимости физических свойств, но и их абсолютные величины становятся “нормальными” (см. рис. 10). На этом рисунке приведены температурные зависимости модулей объемного сжатия теллура и селена – “нормального” соседа теллура по периодической системе, а также температурная зависимость теплоемкости воды на изохоре в сравнении с зависимостями для “нормальных” флюидов CH_3OH и CO_2 . Видно, что при высоких температурах модуль сжатия расплава теллура вырастает в полтора раза с намечающейся тенденцией перехода к нормальному поведению в области значительно более высоких температур. Аналогично, теплоемкость воды при высоких температурах падает в полтора раза, в то время как в “нормальных” флюидах наблюдается рост теплоемкости, обусловленный возбуждением внутримолекулярных колебаний.

В отличие от измерения модулей на терагерцовых частотах методом неупругого рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, методики измерения “мгновенной” теплоемкости на субмикросекундных временах отсутствуют. В результате все методики измерения дают для аномальных жидкостей релаксирующие значения теплоемкости. В то же время, технически реальные импульсные методики измерения теплоемкости в субмикросекундном диапазоне времен (см., например, [102]) потенциально могут обнаружить заметные отличия “мгновенных” значений теплоемкости от релаксирующих в случае размытых превращений в вязких расплавах и стеклах. Специфика исследований теплоемкости и энтропии для стекол обсуждалась нами в [103]. В случае размытых превращений в вязких жидкостях “мгновенные” значения сжимаемости также можно получить при использовании модуляционных методик измерения (бриллионовское рассеяние, ультразвуковые исследования на субгигагерцовых частотах). Поскольку такие превращения происходят, как правило, при высоких давлениях, экспериментально такие измерения очень трудоемки. Более реалистично получить данные по “мгновенной” теплоемкости и сжимаемости методами компьютерного моделирования.

В недавней работе [75], как и в ряде предыдущих работ этих же авторов [10, 74], “аномальность” “быстрого” звука (большая величина фактора V_i/V_h) в аномальных жидкостях связывалась с близостью

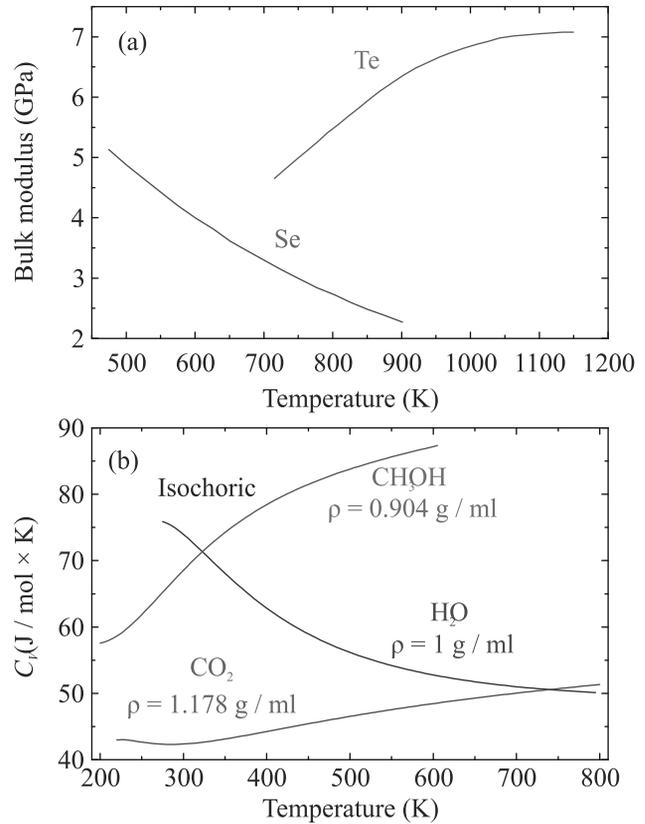


Рис. 10. (Цветной онлайн) Сравнение модулей объемного сжатия (а) и теплоемкости (б) для аномальных и “нормальных” жидкостей. Данные по модулям сжатия расплавов теллура и селена рассчитаны на основе результатов работы [8]; теплоемкость жидкостей на изохорах на панели (б) взята из [99]

к гипотетической критической точке для фазового перехода жидкость–жидкость. Делалось это в значительной степени по аналогии с поведением флюидов вблизи критической точки жидкость–газ. Вблизи критической точки, как и вблизи точки фазового перехода 2-го рода, наблюдается нарастание флуктуаций многих характеристик, в том числе флуктуаций плотности. Именно с критическими флуктуациями авторы [75] связывают релаксационные процессы, приводящие к аномально большому “быстрому” звуку. При этом отношение V_i/V_h рассматривается как “сила релаксации” (“relaxation strength”), определяющая близость к критической точке [75]. На наш взгляд, это не совсем верно, и аномально большое значение величины V_i/V_h может наблюдаться при размытых превращениях в жидкостях независимо от того, существует ли “настоящий” фазовый переход с критической точкой или нет.

Действительно, как было показано выше, для большой величины отношения V_i/V_h достаточно на-

личия двух типов локальных структур в жидкости и изменения их концентрации при изменении P, T -параметров. Рост отношения V_l/V_h при этом определяется уменьшением значения релаксирующей гидродинамической скорости и никак не связан с критическими флуктуациями. Следует заметить, что фазовый переход жидкость–жидкость во многих аспектах кардинально отличается от перехода жидкость–газ. Как отмечалось нами еще в первых работах, основным параметром порядка при переходах в жидкости выступает взаимная концентрация компонентов (нано-областей с различным ближним и промежуточным порядком), а объем (плотность) является вторичным “вспомогательным” параметром порядка [29, 47]. Сейчас концепция двухкомпонентного параметра порядка (взаимная концентрация разных локальных структур и плотность) стала общепринятой [48]. На линии фазового перехода 1-го рода в жидкости эта концентрация меняется скачком, но она ненулевая для обоих компонентов по обе стороны от перехода. В критической области скачок концентрации обращается в нуль, но оба типа локальных структур присутствуют и в закритической области. Это кардинально отличает данное превращение от кипения, где по обе стороны от линии перехода существуют либо жидкость, либо газ, а в закритической области – это однородный флюид. Все околоскритические аномалии в обоих случаях могут иметь место лишь в ближайшей окрестности критической точки, там, где отклонения по температуре, давлению и плотности от критических параметров существенно меньше самих критических параметров [104]. При этом для перехода жидкость–жидкость будет наблюдаться рост флуктуаций не только плотности, но и концентрации компонентов. Экспериментальные исследования воды и расплава теллура действительно показывают, что малые изменения в структурном факторе жидкостей, связанные, предположительно, с ростом флуктуаций, наблюдаются лишь в переохлажденном состоянии в узкой области температур [11, 75]. Там же наблюдается дополнительный рост теплоемкости. При этом сами авторы отмечают, что масштаб эффектов, связанных с критическими флуктуациями, в сотни раз меньше, чем вблизи критической точки жидкость–газ [75]. Более того, и для воды, и для расплава теллура большая величина отношения V_l/V_h наблюдается в широкой области температур выше температуры плавления, где никаких критических аномалий не наблюдается и не может наблюдаться. Это резко контрастирует с поведением вблизи критической точки жидкость–газ, где все критические аномалии и большие значения величины V_l/V_h скор-

релированы между собой и имеют место лишь вблизи критической точки [75]. При размытых структурных превращениях в жидкостях сильный рост по величине релаксирующих значений теплоемкости, сжимаемости и отношения V_l/V_h будет наблюдаться независимо от того, имеется ли для этих превращений на фазовой диаграмме продолжение в виде перехода 1-го рода с критической точкой или же превращения происходят как плавный кроссовер при любых P, T -параметрах. Для превращений жидкость–жидкость главным аспектом является наличие двух и более типов локальных структур в широкой P, T -области, а наличие фазового перехода 1-го рода зависит от системы и является в определенном смысле второстепенным. При этом критическая точка может находиться в области стабильности жидкой фазы (как в случае расплавов селена и фосфора), в области метастабильной переохлажденной жидкости (гипотетически – в воде), либо вообще ниже температуры стеклования (как на рис. 6) или при отрицательных давлениях (т.е., как правило, экспериментально недостижима). Конечно, при наличии критической точки жидкость–жидкость в экспериментально достижимой области при P, T -параметрах, близких к критическим, будет наблюдаться дополнительный рост теплоемкости, релаксирующей сжимаемости и отношения V_l/V_h . Однако большие значения величины V_l/V_h , наблюдаемые экспериментально для воды и расплава теллура, никакого отношения к существованию или отсутствию критической точки и фазового перехода 1-го рода в этих жидкостях не имеют.

Закключение. Таким образом, нами было показано, что так называемые аномальные жидкости (вода, расплавы Te, Se-Te, Ga-Te, Ge-Te и др.) имеют не только необычное поведение температурных и барических зависимостей многих физических свойств, но и аномальные абсолютные значения для ряда физических характеристик. Причиной этого является наличие нескольких типов локальных структур в данных жидкостях и изменение взаимной концентрации этих структур при изменении температуры и (или) давления (размытые структурные превращения). В результате, теплоемкость и сжимаемость таких жидкостей являются аномально высокими, а скорость звука в них – аномально низкой по сравнению с жидкостями, не испытывающими размытых структурных превращений. Как следствие, вода имеет сжимаемость в 4–5 раз выше, чем аморфные модификации льда. Аномально высокая сжимаемость наблюдается и при размытых структурных превращениях в стеклах, но, в отличие от жидкостей, лишь при прямых

измерениях объема на больших временах. На пикосекундных и субпикосекундных временах в аномальных жидкостях измерения дают “мгновенные” значения скорости звука и модуля объемного сжатия, сильно превышающие низкочастотные релаксирующие значения. Именно это обстоятельство приводит к аномальному “быстрому” звуку в таких жидкостях. “Быстрый” звук в обычных жидкостях почти полностью определяется вкладом сдвиговой жесткости на высоких частотах. В аномальных жидкостях основной вклад в “быстрый” звук связан с сильной частотной зависимостью объемного модуля сжатия (его резким уменьшением с понижением частоты). “Медленный” звук, большие значения теплоемкости и сжимаемости в аномальных жидкостях не связаны непосредственно с наличием или отсутствием фазового перехода 1-го рода, оканчивающегося критической точкой, и имеют место при любом сценарии размытых структурных превращений.

Авторы выражают благодарность В. Н. Рыжову и К. Траченко за полезные дискуссии и обсуждение результатов, а также благодарят Российский научный фонд за финансовую поддержку (Грант РФФ # 19-12-00111).

1. https://water.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html.
2. P. Gallo, K. Amann-Winkel, C. Angell et al. (Collaboration), *Chem. Rev.* **116**, 7463 (2016).
3. W. C. Röntgen, *Ann. Phys. Chem.* **281**, 91 (1892).
4. P. Poole, F. Sciortino, U. Essman, and H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324 (1992).
5. C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima et al. (Collaboration), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106**, 15214 (2009).
6. A. K. Soper, *Pure Appl. Chem.* **82**, 1855 (2010).
7. F. Kakinuma, T. Okada, and S. Ohno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 284 (1986).
8. K. Takimoto and H. Endo, *Phys. Chem. Liq* **12**, 141 (1982).
9. Y. Kajihara, M. Inui, K. Ohara, and K. Matsuda, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 274001 (2020).
10. Y. Kajihara, M. Inui, S. Hosokawa, K. Matsuda, and A. Q. R. Baron, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 494244 (2008).
11. Y. Kajihara, M. Inui, K. Matsuda, and K. Ohara, *arXiv:2201.10065*.
12. Y. Kajihara, M. Inui, K. Matsuda, T. Nagao, and K. Ohara, *Phys. Rev. B* **86**, 214202 (2012).
13. Y. Tsuchiya, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 3163 (1991).
14. M. Kassem, C. Benmore, T. Usuki, K. Ohara, A. Tverjanovich, M. Bokova, V. V. Brazhkin, and E. Bychkov, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 10843 (2022).
15. V. V. Brazhkin, S. V. Popova, and R. N. Voloshin, *High Press. Res.* **15**, 267 (1997).
16. Е. Ю. Тонков, *Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении*, Наука, Главная редакция физико-математической литературы, М. (1979), 192 с.
17. D. A. Young, *Phase diagrams of the elements*, California Univ., Livermore (USA), Lawrence Livermore Lab (1975).
18. E. Rapoport, *J. Chem. Phys.* **46**, 2891 (1967).
19. E. Rapoport, *J. Chem. Phys.* **48**, 1433 (1968).
20. С. М. Стишов, *УФН* **96**, 467 (1968).
21. L. I. Aptekar, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **249**, 1099 (1979).
22. E. G. Ponyatovsky, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 6123 (2003).
23. V. V. Brazhkin, R. N. Voloshin, and S. V. Popova, *JETP Lett.* **50**, 424 (1989).
24. V. V. Brazhkin, R. N. Voloshin, and S. V. Popova, *High Press. Res.* **4**, 348 (1990).
25. V. V. Brazhkin, R. N. Voloshin, S. V. Popova, and A. G. Umnov, *Phys. Lett. A* **154**, 413 (1991).
26. V. V. Brazhkin, R. N. Voloshin, S. V. Popova, and A. G. Umnov, *High Press. Res.* **6**, 363 (1991).
27. V. V. Brazhkin, R. N. Voloshin, S. V. Popova, and A. G. Umnov, *High Press. Res.* **10**, 454 (1992).
28. R. N. Voloshin, V. V. Brazhkin, and S. V. Popova, *High Press. Res.* **13**, 51 (1994).
29. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, S. V. Popova, and R. N. Voloshin, *New types of phase transitions: phenomenology, concepts, and terminology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (2002).
30. V. V. Brazhkin, R. N. Voloshin, S. V. Popova, and A. G. Umnov, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 1419 (1992).
31. A. G. Umnov, V. V. Brazhkin, S. V. Popova, and R. N. Voloshin, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 1427 (1992).
32. A. G. Umnov and V. V. Brazhkin, *High Temp.-High Press.* **25**, 221 (1994).
33. Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, *Nature* **403**, 170 (2000).
34. Y. Katayama, Y. Inamura, T. Mizutani, M. Yamakata, W. Utsumi, and O. Shimomura, *Science* **306**, 848 (2004).
35. G. Monaco, S. Falconi, W. A. Crichton, and M. Mezouar, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 255701 (2003).
36. L. Henry, M. Mezouar, G. Garbarino, D. Sifre, G. Weck, and F. Datchi, *Nature* **584**, 382 (2020).
37. V. V. Brazhkin and A. G. Lyapin, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 6059 (2003).
38. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, Y. Inamura, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, S. V. Popova, and R. N. Voloshin, *JETP Lett.* **78**, 393 (2003).

39. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, A. G. Lyapin, and H. Saitoh, *Phys. Rev. B* **89**, 104203 (2014).
40. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, S. V. Popova, Y. Katayama, H. Saitoh, and W. Utsumi, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 246104 (2007).
41. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, M. V. Kondrin, T. Hattori, A. G. Lyapin, and H. Saitoh, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 145701 (2008).
42. V. V. Brazhkin, M. Kanzaki, K. Funakoshi, and Y. Katayama, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 115901 (2009).
43. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, and H. Saitoh, *Phys. Rev. B* **82**, 140202 (2010).
44. V. V. Brazhkin, I. Farnan, K. Funakoshi, M. Kanzaki, Y. Katayama, A. G. Lyapin, and H. Saitoh, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 115701 (2010).
45. T. Hattori, T. Kinoshita, T. Narushima, K. Tsuji, and Y. Katayama, *Phys. Rev. B* **73**, 054203 (2006).
46. K. Fuchizaki, N. Hamaya, and Y. Katayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 033003 (2013).
47. V. V. Brazhkin and A. G. Lyapin, *JETP Lett.* **78**, 542 (2003).
48. H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **153**, 130901 (2020).
49. O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 999 (1998).
50. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko, O. B. Tsiok, A. G. Lyapin, E. Artacho, M. Dove, G. Ferlat, Y. Inamura, and H. Saitoh, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 035702 (2008).
51. T. Loerting, V. V. Brazhkin, and T. Morishita, *Adv. Chem. Phys.* **143**, 29 (2009).
52. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, and O. B. Tsiok, *J. Phys. Chem. B* **120**, 358 (2016).
53. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, and O. B. Tsiok, *JETP* **123**, 308 (2016).
54. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, and O. B. Tsiok, *Phys. Rev. B* **95**, 054205 (2017).
55. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, and O. B. Tsiok, *JETP* **125**, 451 (2017).
56. V. V. Brazhkin and O. B. Tsiok, *Phys. Rev. B* **96**, 134111 (2017).
57. O. B. Tsiok and V. V. Brazhkin, *JETP* **127**, 1118 (2018).
58. E. Soignard, O. B. Tsiok, A. S. Tverjanovich, A. Bychkov, A. Sokolov, V. V. Brazhkin, C. J. Benmore, and E. Bychkov, *J. Phys. Chem. B* **124**, 430 (2020).
59. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, A. S. Tver'yanovich, and O. B. Tsiok, *JETP* **130**, 571 (2020).
60. O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. S. Tverjanovich, and E. Bychkov, *JETP* **134**, 51 (2022).
61. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, O. V. Stalgorova, E. L. Gromnitskaya, S. V. Popova, and O. B. Tsiok, *J. Non. Cryst. Solids* **212**, 49 (1997).
62. O. B. Tsiok, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, *High Press. Res.* **10**, 523 (1992).
63. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393 (1984).
64. O. V. Stal'gorova, E. L. Gromnitskaya, V. V. Brazhkin, and A. G. Lyapin, *JETP Lett.* **69**, 694 (1999).
65. E. L. Gromnitskaya, O. V. Stal'gorova, V. V. Brazhkin, and A. G. Lyapin, *Phys. Rev. B* **64**, 094205 (2001).
66. A. G. Lyapin, O. V. Stal'gorova, E. L. Gromnitskaya, and V. V. Brazhkin, *JETP* **94**, 283 (2002).
67. E. L. Gromnitskaya, O. V. Stal'gorova, A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, and O. B. Tarutin, *JETP Lett.* **78**, 488 (2003).
68. E. L. Gromnitskaya, A. G. Lyapin, O. V. Stalgorova, I. V. Danilov, and V. V. Brazhkin, *JETP Lett.* **96**, 789 (2013).
69. E. L. Gromnitskaya, I. V. Danilov, A. G. Lyapin, and V. V. Brazhkin, *Phys. Rev. B* **92**, 134104 (2015).
70. T. Scopigno, G. Ruocco, and F. Sette, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 881 (2005).
71. S. C. Santucci, D. Fioretto, L. Comez, A. Gessini, and C. Masciovecchio, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 225701 (2006).
72. F. Gorelli, M. Santoro, T. Scopigno, M. Krisch, and G. Ruocco, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 245702 (2006).
73. G. Ruocco and F. Sette, *Condens. Matter Phys.* **11**, 29 (2008).
74. D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda, K. Tamura, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 097801 (2004).
75. Y. Kajihara, M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, *Phys. Rev. Research* **5**, 013120 (2023).
76. A. Cunsolo, G. Ruocco, F. Sette, C. Masciovecchio, A. Mermet, G. Monaco, M. Sampoli, and R. Verbeni, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 775 (1999).
77. A. Cunsolo, G. Pratesi, R. Verbeni, D. Colognesi, C. Masciovecchio, G. Monaco, G. Ruocco, and F. Sette, *J. Chem. Phys.* **114**, 2259 (2001).
78. F. Bencivenga, A. Cunsolo, M. Krisch, G. Monaco, G. Ruocco, and F. Sette, *Europhys. Lett.* **75**, 70 (2006).
79. G. G. Simeoni, T. Bryk, F. A. Gorelli, M. Krisch, G. Ruocco, M. Santoro, and T. Scopigno, *Nat. Phys.* **6**, 503 (2010).
80. M. Inui, Y. Kajihara, S. Hosokawa, A. Chiba, Y. Nakajima, K. Matsuda, J. R. Stellhorn, T. Hagiya, D. Ishikawa, H. Uchiyama, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, *J. Phys.: Condens. Matter* **33**, 475101 (2021).
81. S. Hosokawa, *Z. Phys. Chem.* **235**, 99 (2020).
82. R. M. Khusnutdinoff, C. Cockrell, O. A. Dicks, A. C. S. Jensen, M. D. Le, L. Wang, M. T. Dove, A. V. Mokshin, V. V. Brazhkin, and K. Trachenko, *Phys. Rev. B* **101**, 214312 (2020).

83. T. Bryk, F. Gorelli, G. Ruocco, M. Santoro, and T. Scopigno, *Phys. Rev. E* **90**, 042301 (2014).
84. V. V. Brazhkin, Y. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, and K. Trachenko, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 145901 (2013).
85. V. V. Brazhkin, Y. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, and K. Trachenko, *Phys. A: Stat. Mech. Appl.* **509**, 690 (2018).
86. Y. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, V. V. Brazhkin, and K. Trachenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 43LT01 (2016).
87. K. Trachenko and V. V. Brazhkin, *Rep. Prog. Phys.* **79**, 016502 (2016).
88. V. V. Brazhkin, Y. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, and K. Trachenko, *Phys. Rev. E* **85**, 031203 (2012).
89. V. V. Brazhkin, Y. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, and K. Trachenko, *JETP Lett.* **95**, 164 (2012).
90. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, K. Trachenko, Y. D. Fomin, and E. N. Tsiok, *Phys.-Uspekhi* **55**, 1061 (2012).
91. C. Cockrell, V. V. Brazhkin, and K. Trachenko, *Phys. Rep.* **941**, 1 (2021).
92. Y. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, and V. V. Brazhkin, *Sci. Rep.* **5**, 14234 (2015).
93. V. V. Brazhkin, O. B. Tsiok, and Y. Katayama, *JETP Lett.* **89**, 244 (2009).
94. K. Suito, M. Miyoshi, T. Sasakura, and H. Fujisava, *Elastic Properties of Obsidian, Vitreous SiO₂, and Vitreous GeO₂ Under High Pressure up to 6 GPa, High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, ed. by Y. Syono and M. H. Manghnani, Terra Scientific Publishing Company (TERRAPUB), Tokyo/American Geophysical Union, Washington, DC. (1992), p. 219.
95. G. H. Wolf, S. Wang, C. A. Herbst, D. J. Durben, W. F. Oliver, Z. C. Kang, and K. Halvorson, *Pressure Induced Collapse of the Tetrahedral Framework in Crystalline and Amorphous GeO₂, High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, ed. by Y. Syono and M. H. Manghnani, Terra Scientific Publishing Company (TERRAPUB), Tokyo/American Geophysical Union, Washington, DC. (1992), p. 50.
96. J. D. Nicholas, R. E. Youngman, S. V. Sinogeikin, J. D. Bass, and J. Kieffer, *Phys. Chem. Glasses* **44**, 249 (2003).
97. O. L. Anderson, *Equations of state of solids for geophysics and ceramic science*, Oxford University Press, Oxford, UK (1995).
98. S. M. Antao, C. J. Benmore, B. Li, L. Wang, E. Bychkov, and J. B. Parise, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 115501 (2008).
99. База данных NIST
<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
100. R. Feistel and W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 1021 (2006).
101. F. Kakinuma and S. Ohno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 619 (1987).
102. V. N. Korobenko and A. D. Rakhel, *Phys. Rev. B* **85**, 014208 (2012).
103. В. В. Бражкин, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 787 (2020).
104. Г. Стенли, *Фазовые переходы и критические явления*, Мир, М. (1973), 425 с.