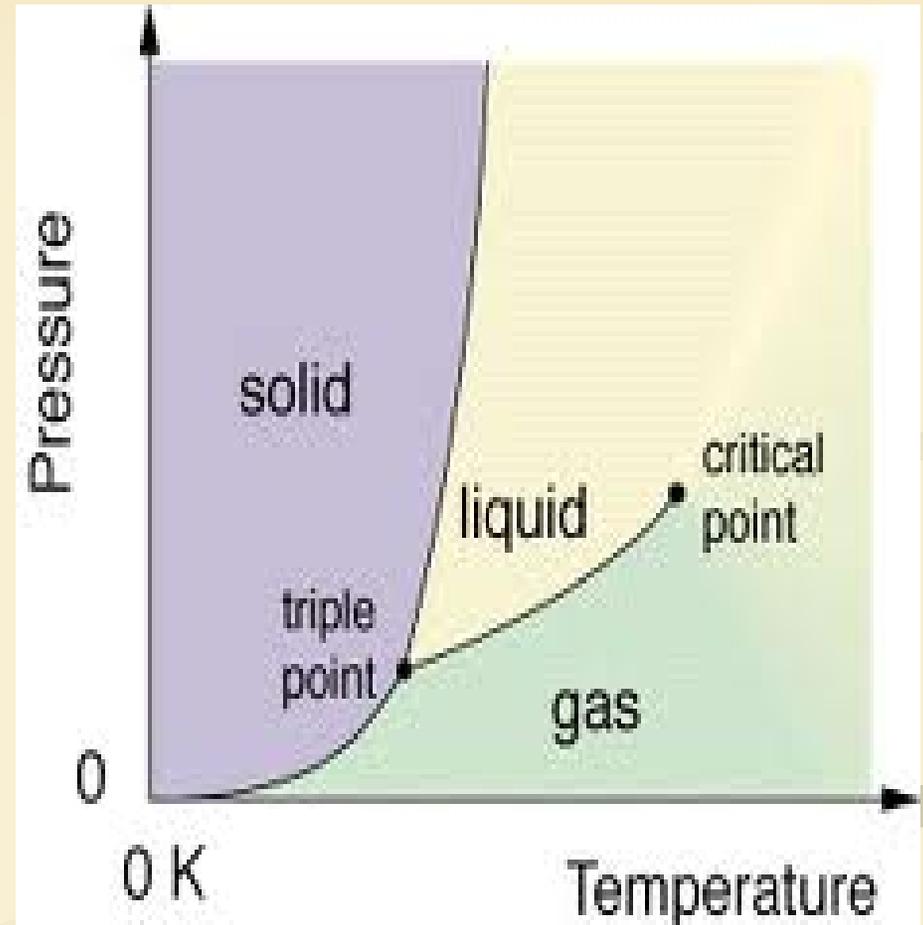
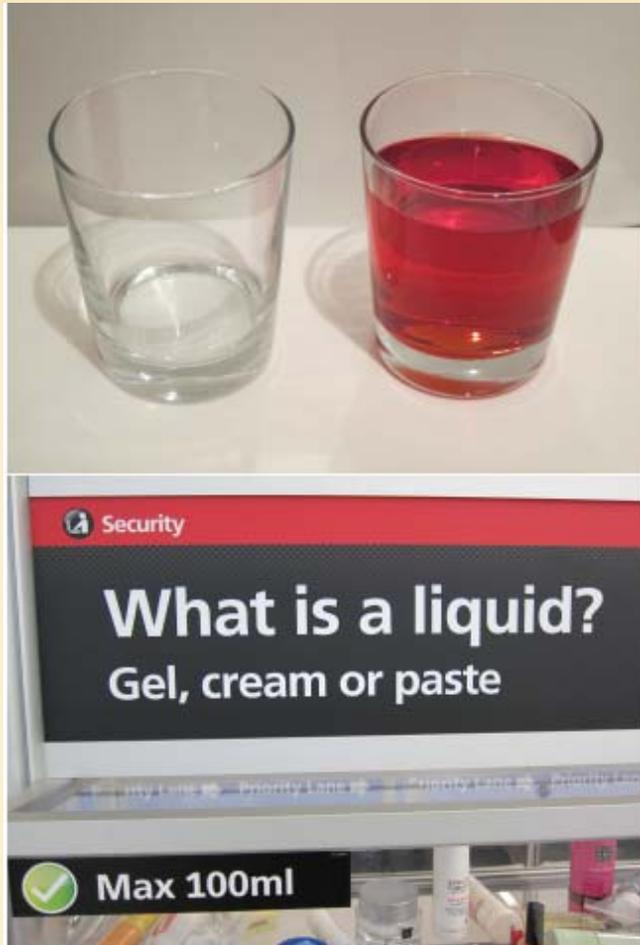


Между газом и стеклом: жидкость при сверхкритических давлениях



План

- Проблема описания жидкости
- Сверхкритический флюид
- Жидкость как плотный газ. Структура
- Жидкость как плотный газ. Динамика
- «Твердоподобная» жидкость – структура ближнего порядка и фазовые превращения
- «Твердоподобная» жидкость – коллективные продольные и поперечные возбуждения – эксперимент и теория
- От стекла к газу – теплоемкость флюидов
- Кроссовер от «твердоподобной» жидкости к плотному газу в закритической области
- Линии Френкеля в модельных и реальных жидкостях

Разрыв шаблонов

- Система небольшого числа (2-4) связанных нелинейных осцилляторов демонстрируют динамику всех агрегатных состояний вещества
- В жидкостях могут иметь место фазовые переходы 1го рода с изменением структуры
- В спектре возбуждения всех жидкостей имеются поперечные волны
- Модель плотности фононных состояний Дебая хорошо работает для жидкостей и даже для плотных газов
- В сверхкритической области различие между жидкостью и газом сохраняется, и имеется соответствующая линия динамического кроссовера

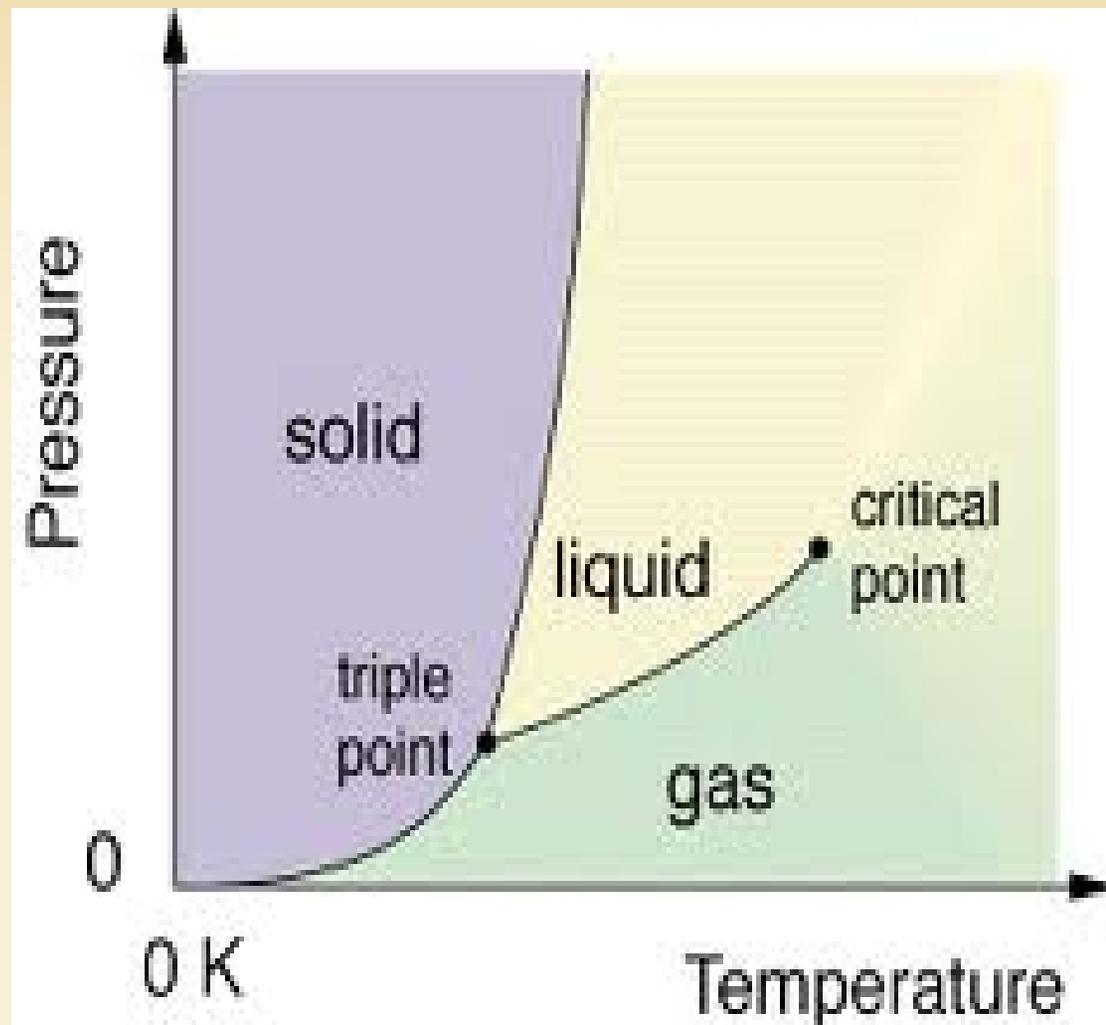
Жидкость- квазигаз

- 1) Текучесть
- 2) Нулевой модуль сдвига
- 3) Малая вязкость
- 4) Непрерывный переход в закритической области
- 5) Отсутствие дальнего порядка в структуре
- 6) Простое «единое» уравнение состояния

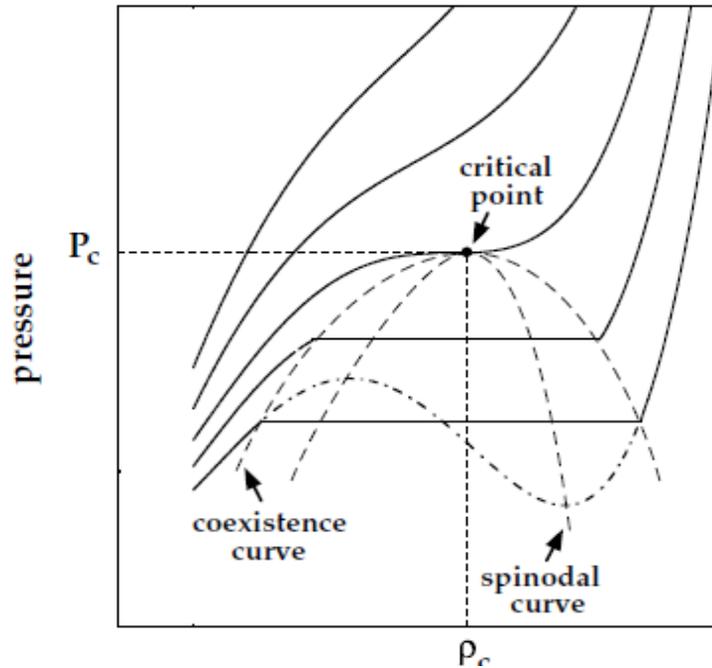
Жидкость- твердоподобная

- 1) Плотность
- 2) Ненулевой модуль сдвига на высоких частотах
- 3) Малые скачки большинства свойств при плавлении
- 4) Непрерывный переход в твердое стекло
- 5) Существование ближнего и промежуточного порядка в структуре
- 6) Фазовые превращения в жидкостях
- 7) «Твердотельная» теплоемкость

Проблема описания жидкости- отсутствие малого параметра. Кинетическая энергия частиц сравнима с потенциальной. Проблема аналогична трудностям в системах с сильной корреляцией и в теории сильных взаимодействий в теории поля. С газовой стороны – включение сильного взаимодействия, с твердотельной стороны- бифуркации решений при нелинейных колебаниях.



Жидкость- квазигаз Критическая точка



$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

MEAN-FIELD THEORY OF LIQUID-VAPOUR COEXISTENCE

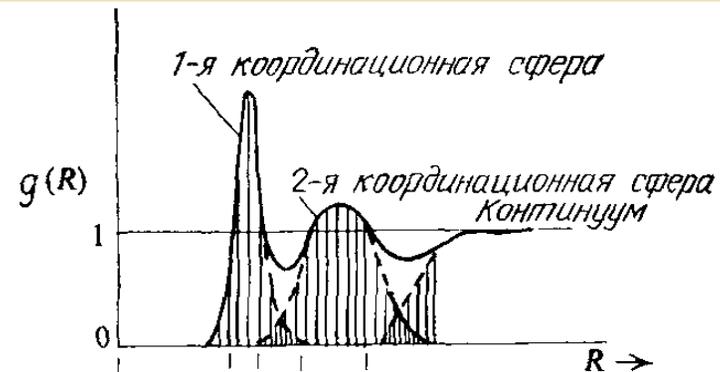
137

TABLE 5.1. Definitions of the critical scaling laws and numerical values of the exponents

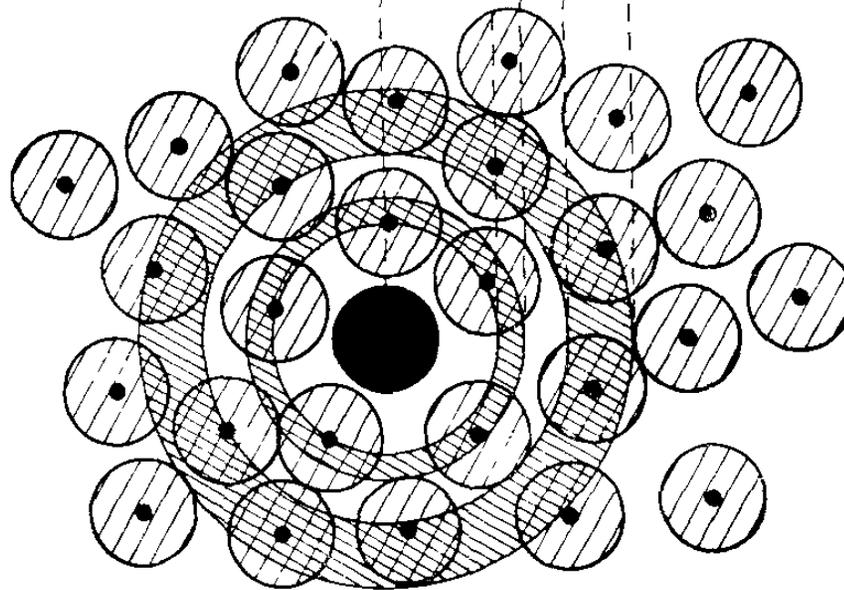
	Definition	$T - T_c$	$\rho - \rho_c$	Expt ³²	Classical
α	$C_V = A(T - T_c)^{-\alpha}$	>0	0	0.10 ± 0.05	0*
α'	$C_V = A' T - T_c ^{-\alpha'}$	<0	$\neq 0$		0*
β	$\rho_L - \rho_G = B T - T_c ^\beta$	<0	$\neq 0$	0.32 ± 0.01	$\frac{1}{2}$
γ	$\chi_T = C(T - T_c)^{-\gamma}$	>0	0	1.24 ± 0.1	1
γ'	$\chi_T = C T - T_c ^{-\gamma'}$	<0	$\neq 0$		1
δ	$ P - P_c = D \rho - \rho_c ^\delta$	0	$\neq 0$	4.8 ± 0.2	3
ν	$\xi = \xi_0(T - T_c)^{-\nu}$	>0	0	0.63 ± 0.04	$\frac{1}{2}$
ν'	$\xi = \xi'_0 T - T_c ^{-\nu'}$	<0	$\neq 0$		$\frac{1}{2}$

*Finite discontinuity.

Жидкость- квазигаз Структура



$$g(1, 2) \equiv g(R_{12}).$$



Жидкость- квазигаз Динамика

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i, j=1}^N \delta [r + \vec{R}_i(0) - \vec{R}_j(t)] \right\rangle.$$

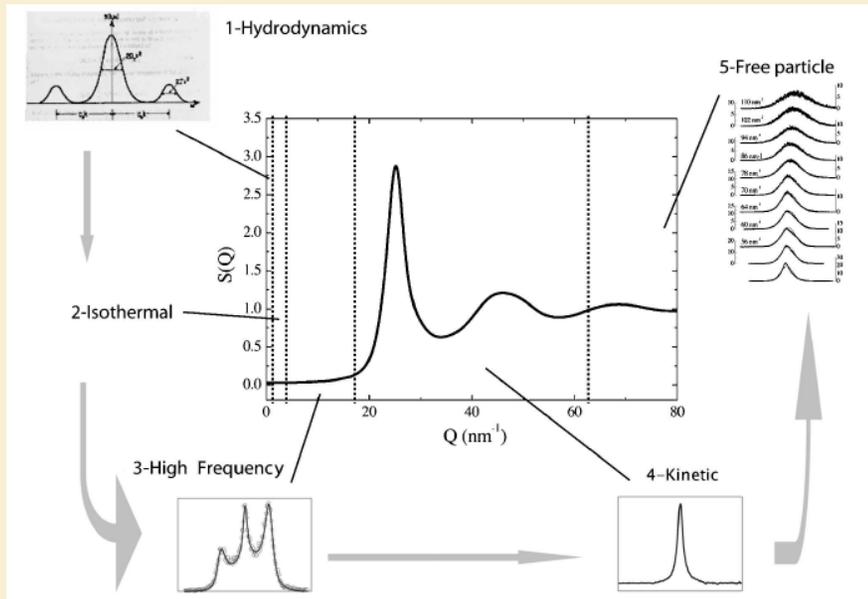
$$G(r, \infty) \approx \rho.$$

Временная корреляция плотности

$$F(k, t) = \int d\vec{r} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) G(r, t)$$

Промежуточная функция рассеяния

$$S(k, \omega) = \int dt \exp(-i\omega t) F(k, t) = \\ = \iint d\vec{r} dt \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] G(r, t)$$



Динамический структурный фактор

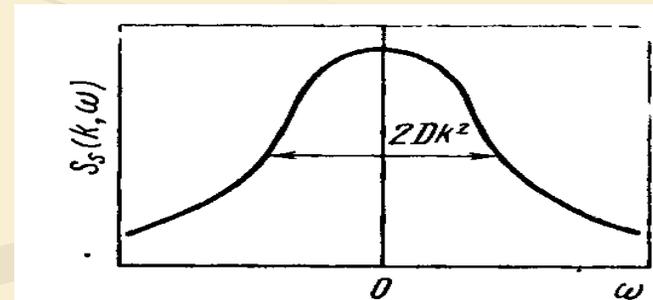
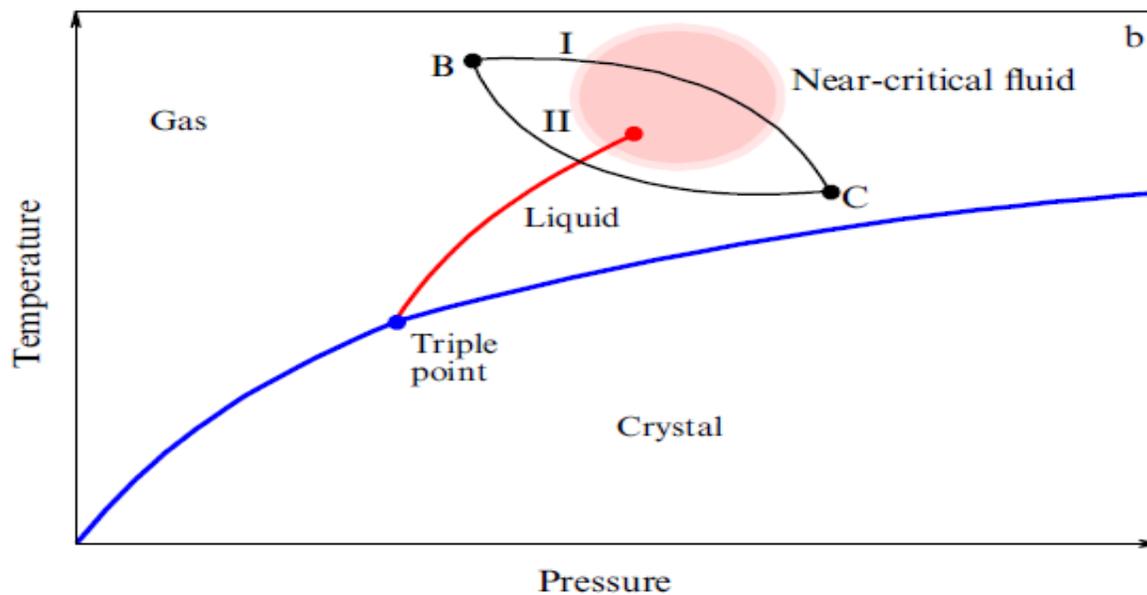
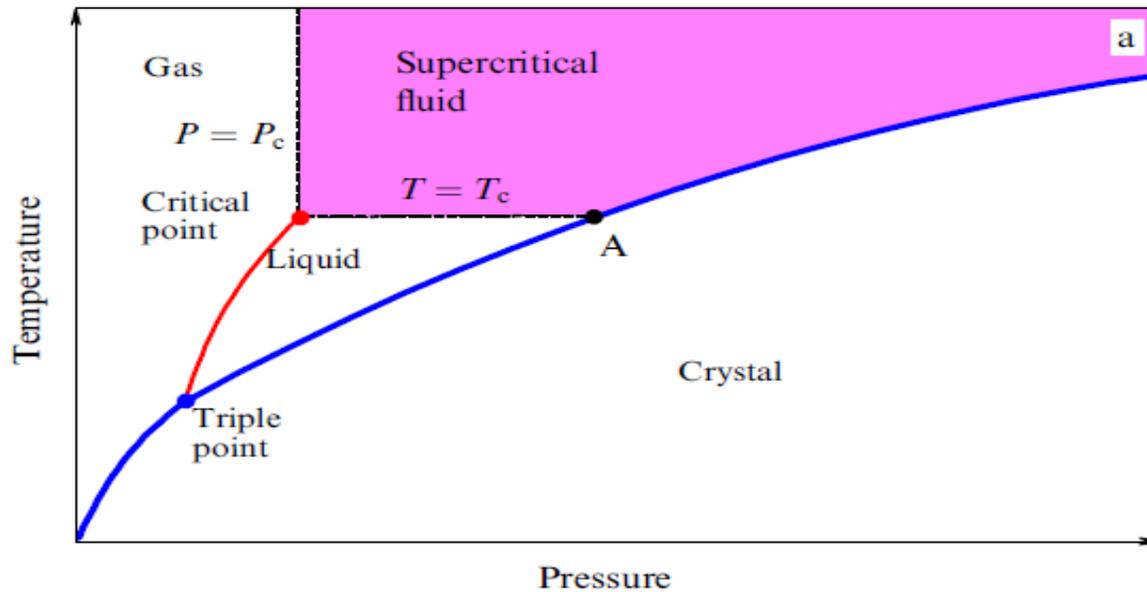
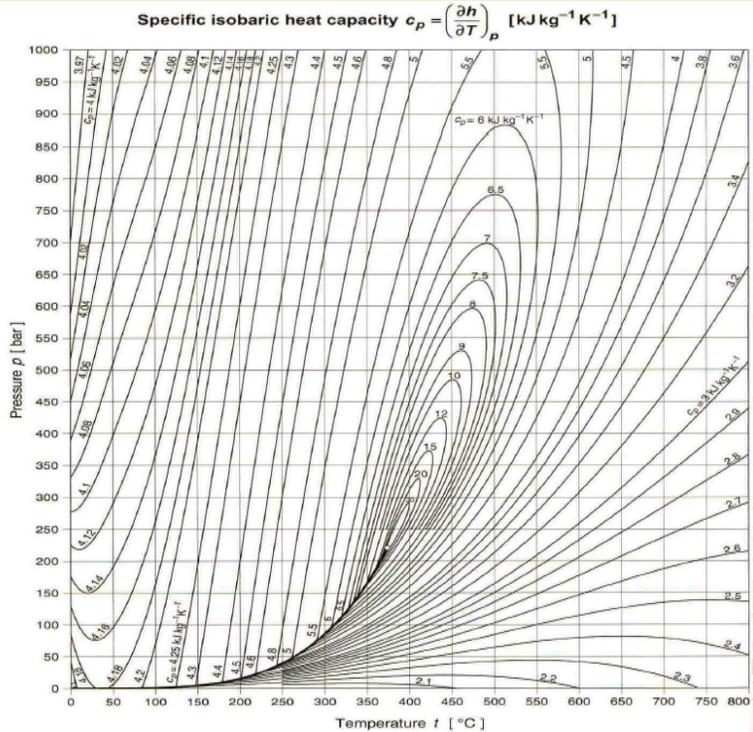
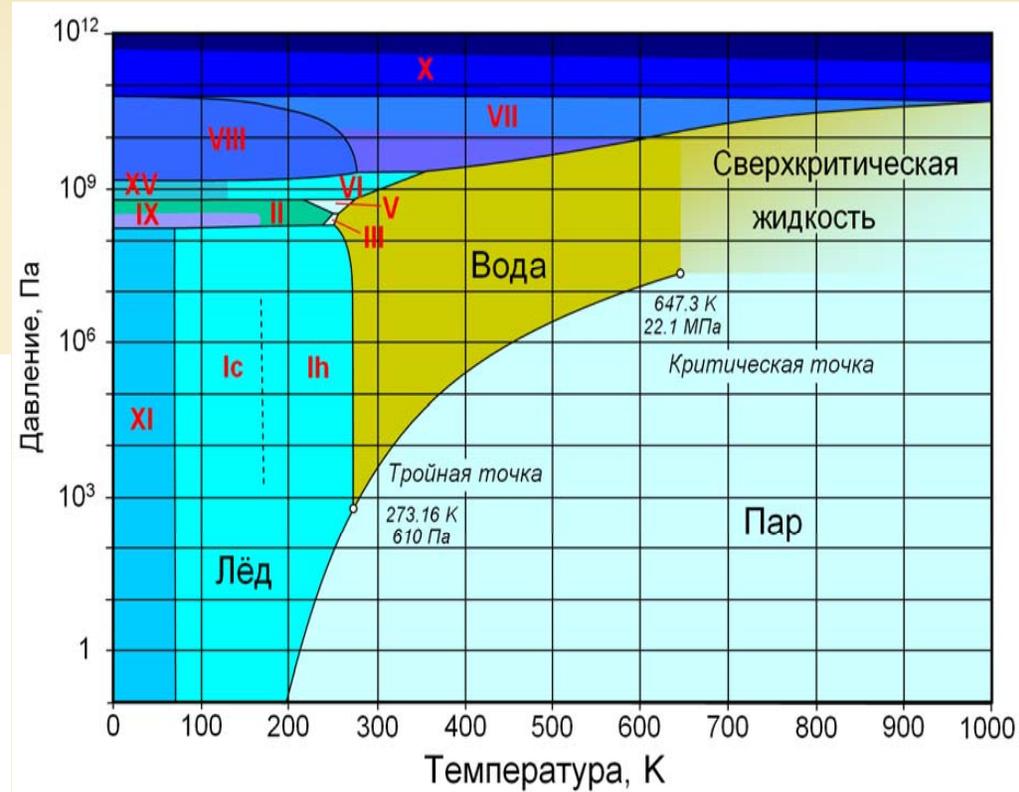
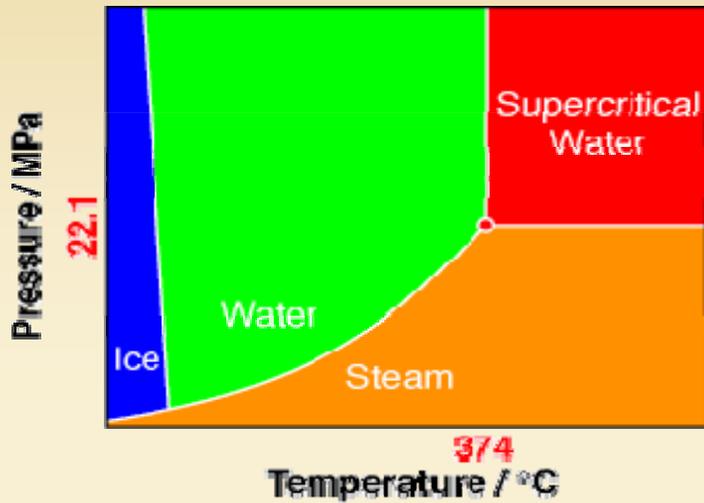


Рис. 14. Схема, поясняющая связь $S_S(k, \omega)$ с диффузией

Что такое сверхкритический флюид?



Сверхкритический водяной флюид



«Твердоподобные» жидкости : Структура ближнего порядка

Ge melt

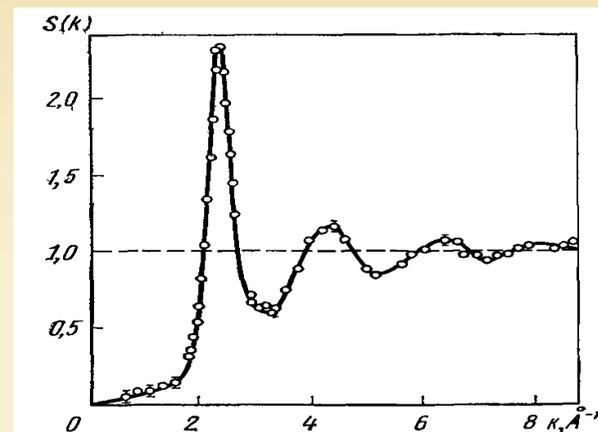
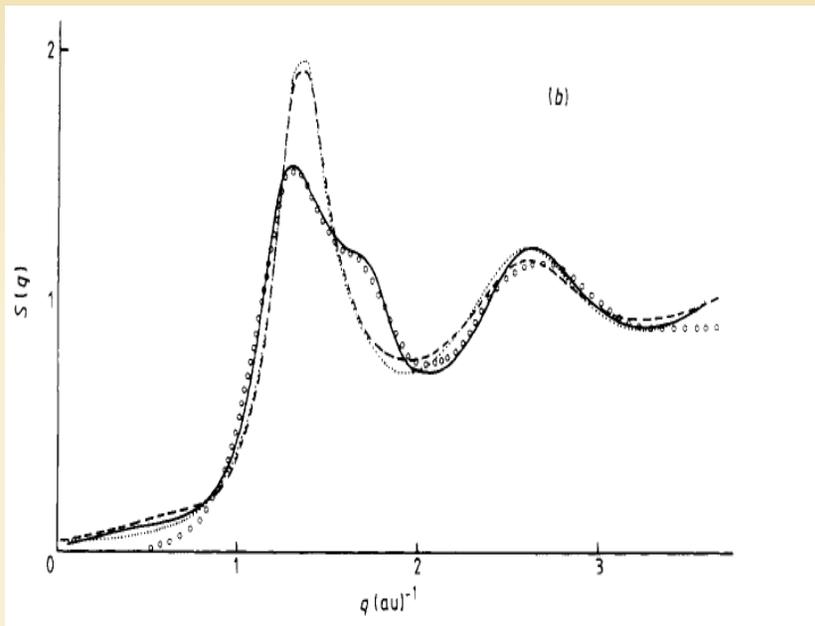
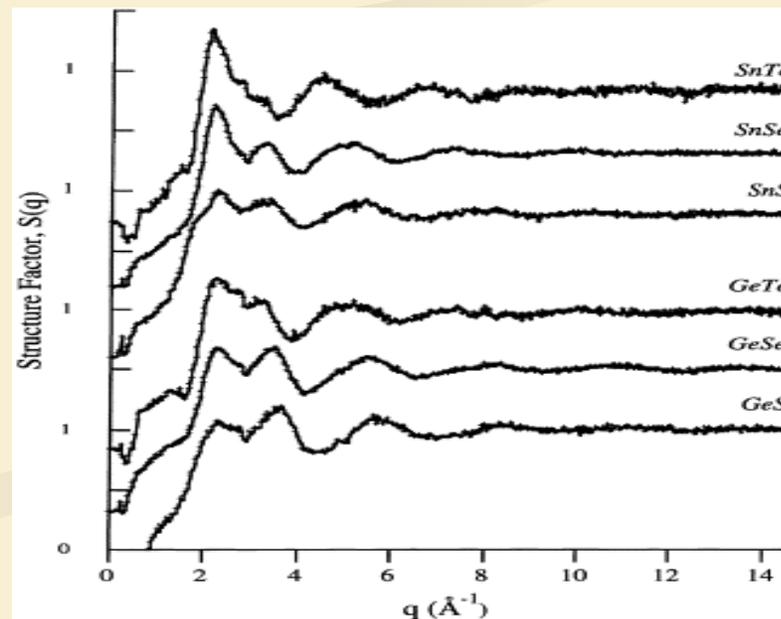
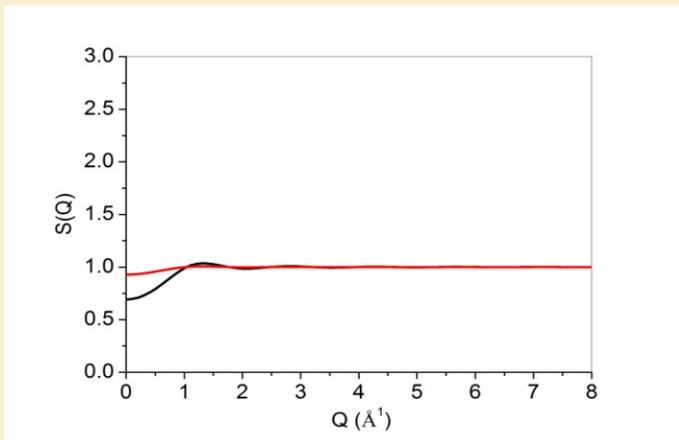


Рис. 1. Статический структурный фактор $S(k)$ жидкого галлия при 600 К, определенный методом рассеяния нейтронов [5]

Ne dense gas

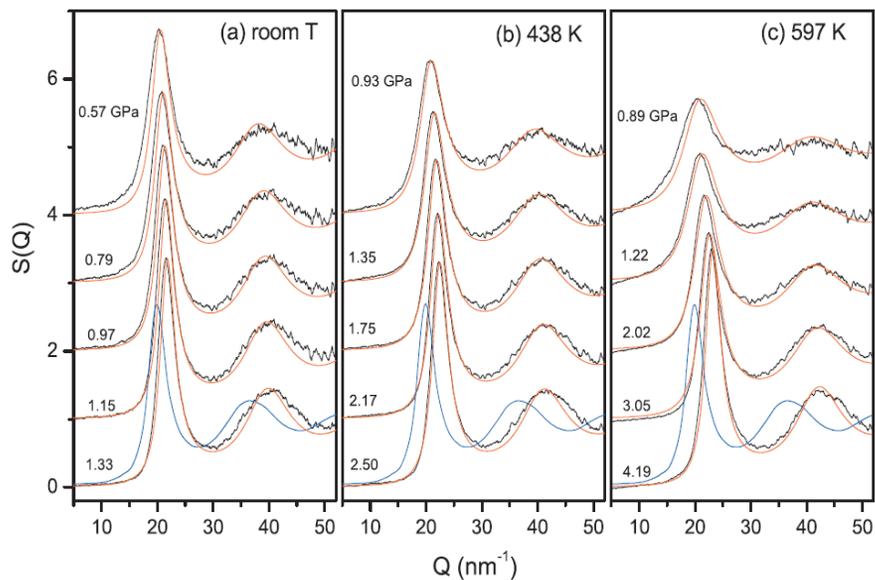


«Твердоподобные» жидкости : Структура ближнего порядка под давлением

PHYSICAL REVIEW B 77, 212103 (2008)

Structural changes in supercritical fluids at high pressures

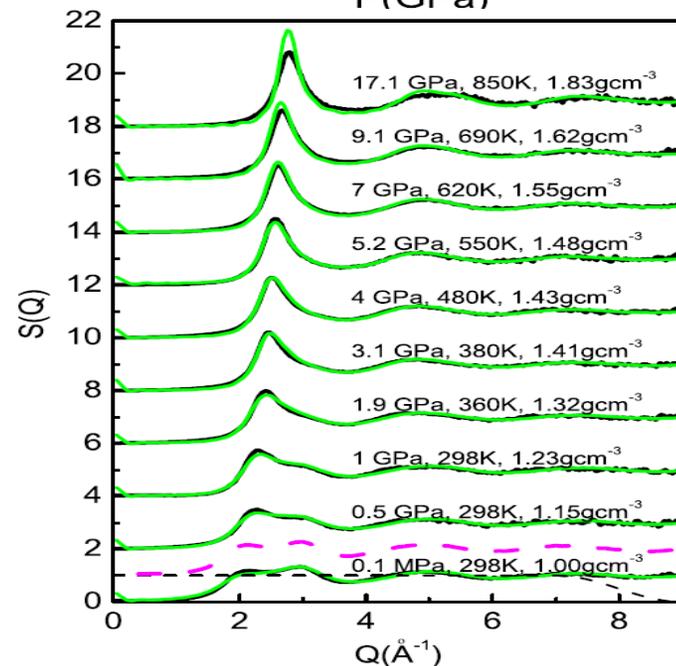
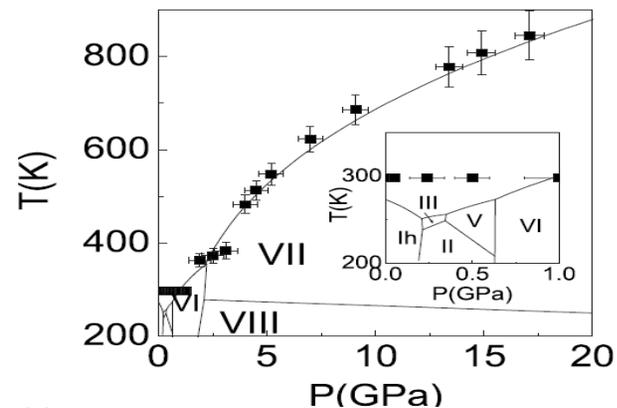
Mario Santoro and Federico A. Gorelli



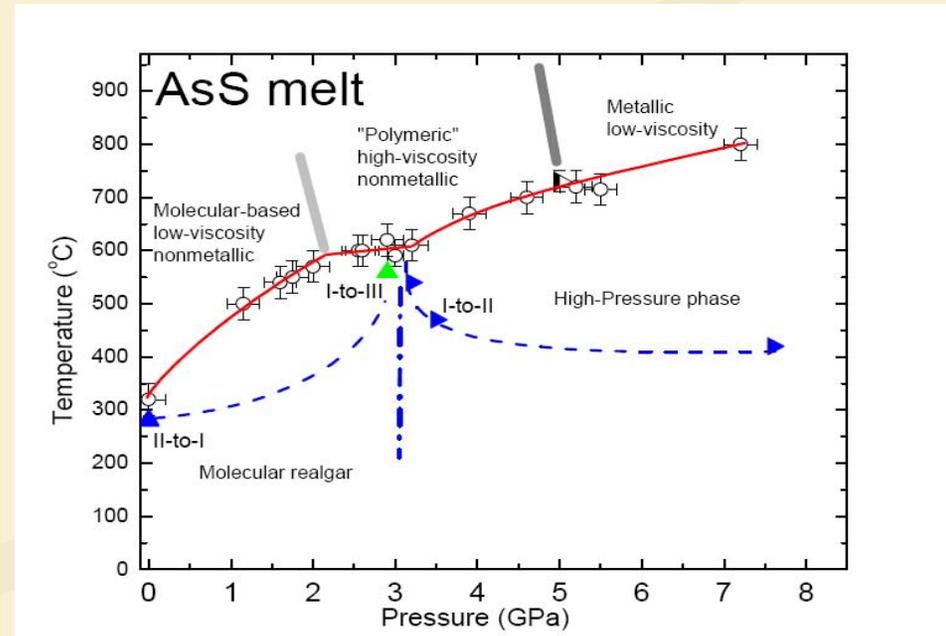
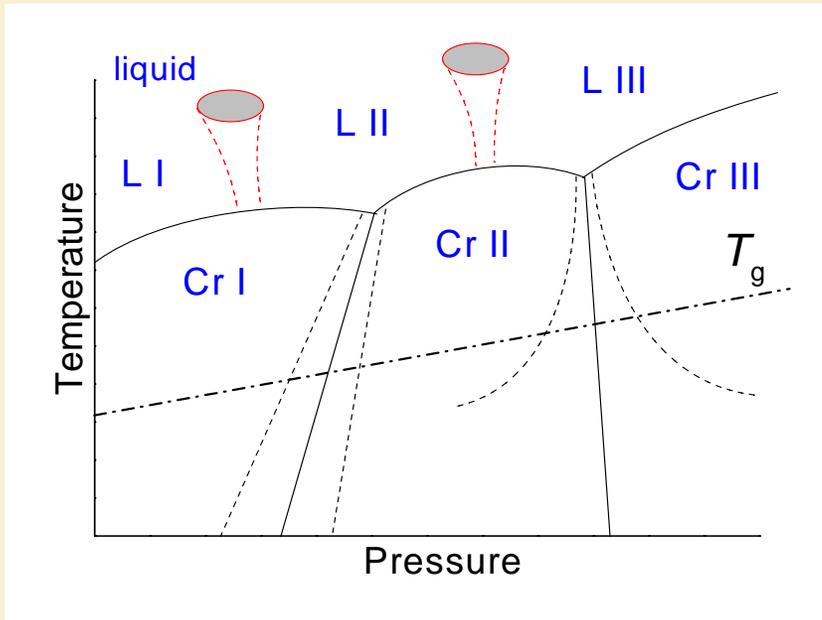
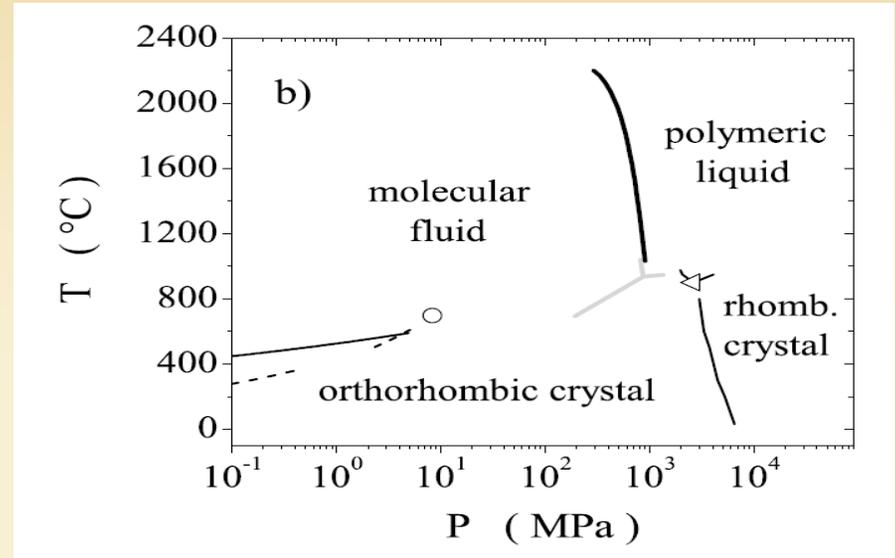
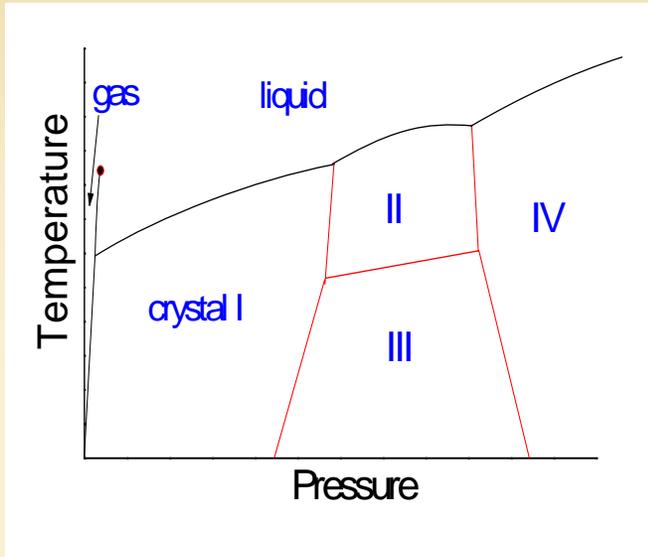
PHYSICAL REVIEW B 81, 014109 (2010)

Structure of liquid water under high pressure up to 17 GPa

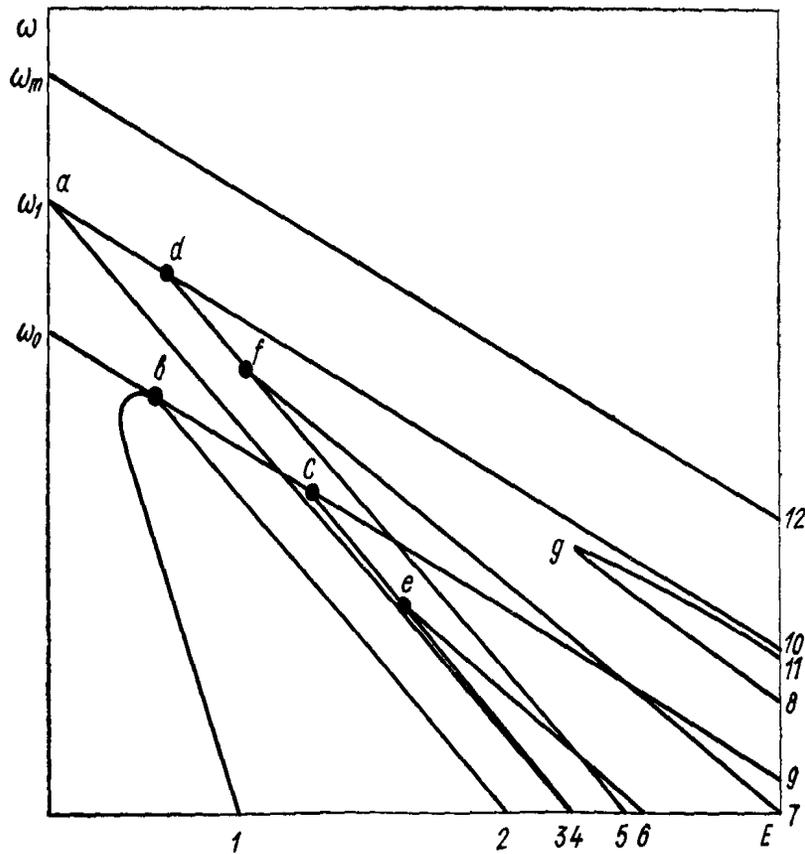
Yoshinori Katayama, Takanori Hattori, Hiroyuki Saitoh, Takashi Ikeda, and Katsutoshi Aoki



«Твердоподобные» жидкости : фазовые превращения под давлением



«Твердоподобные» жидкости : колебания атомов в твердом стекле



$$E = \sum_{i=1}^4 \left(\frac{1}{2} \dot{x}_i^2 + \frac{\omega_0^2}{2} x_i^2 - \frac{\beta}{4} x_i^4 \right) + \frac{v^2}{2} \sum_{i=1}^4 (x_i - x_{i-1})^2$$

Ангармонизм осцилляторов приводит к нелинейности соответствующих уравнений, и задача может решена лишь для некоторых видов ангармонизма и лишь для малого числа (2-4) связанных осцилляторов

1. для ангармонического осциллятора частота колебаний зависит от амплитуды.

2. колебания не распадаются на независимые нормальные моды

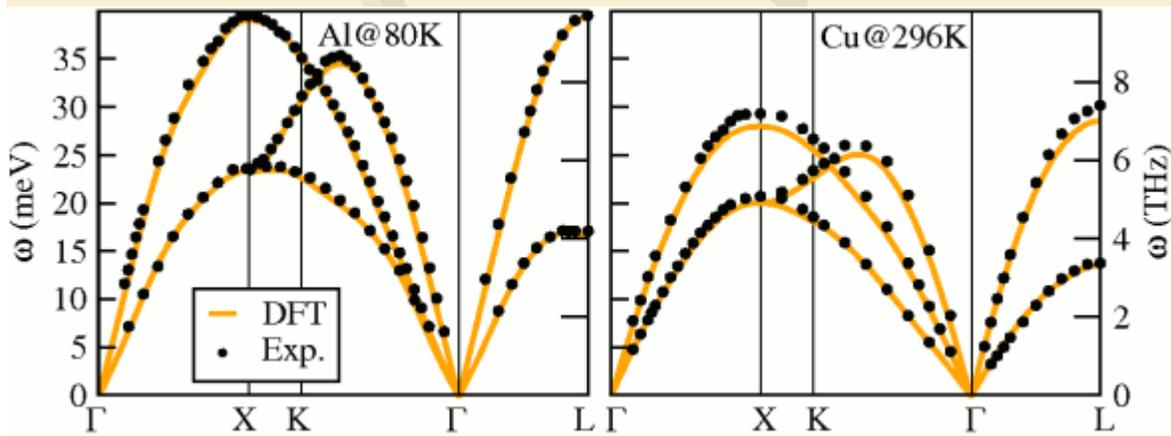
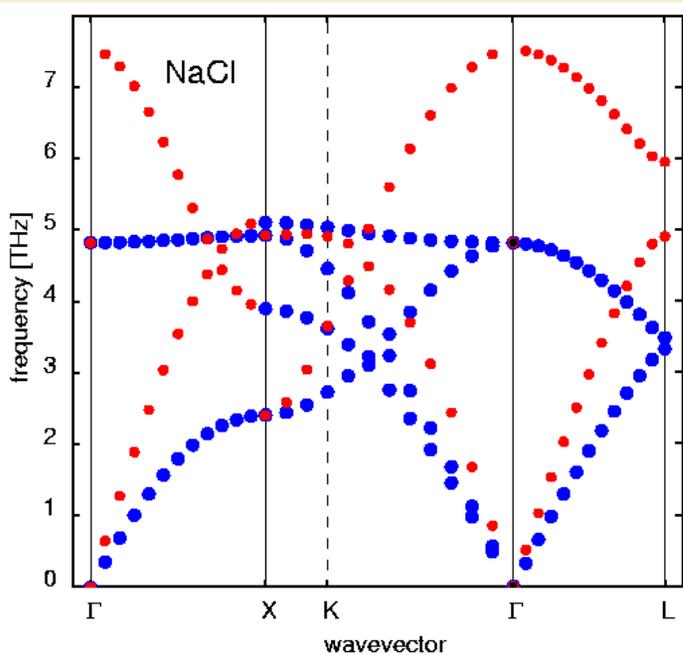
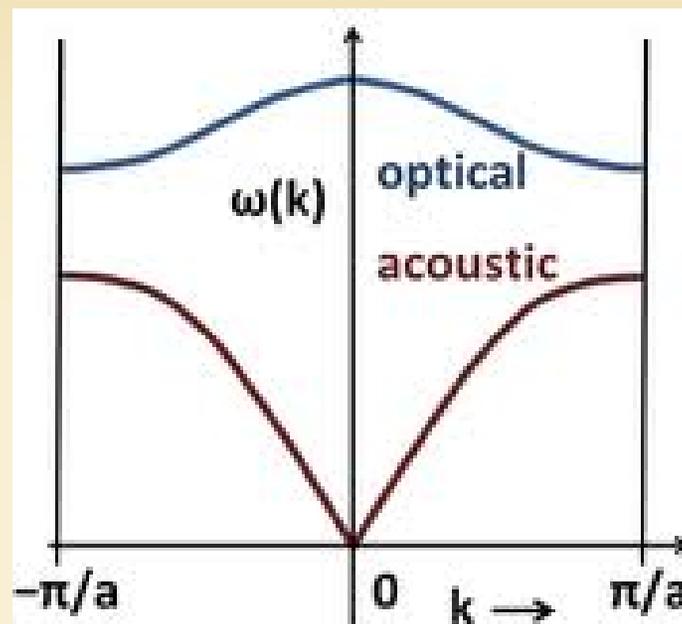
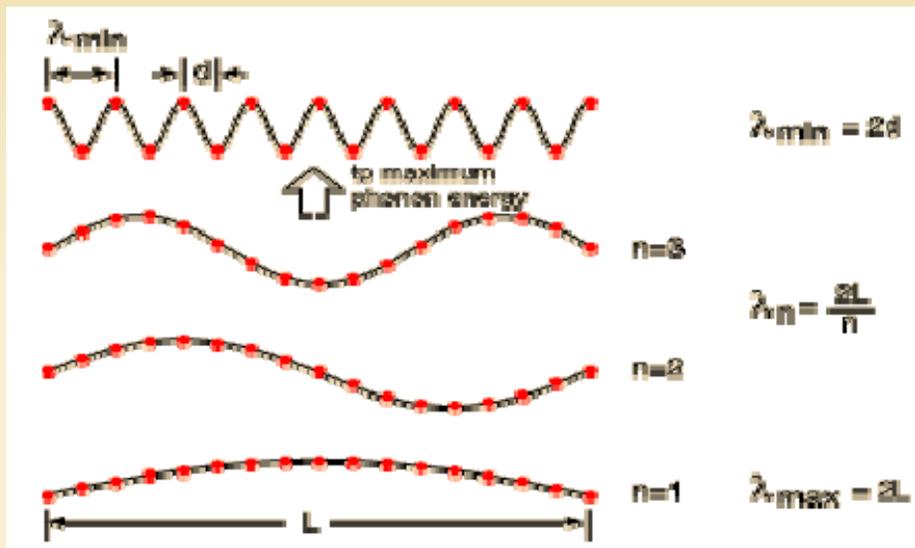
3. частица в процессе колебаний не возвращается строго в те же точки в фазовом пространстве!

4. для связанных ангармонических осцилляторов происходит локализация энергии на определенных осцилляторах (равнораспределение энергии отсутствует)

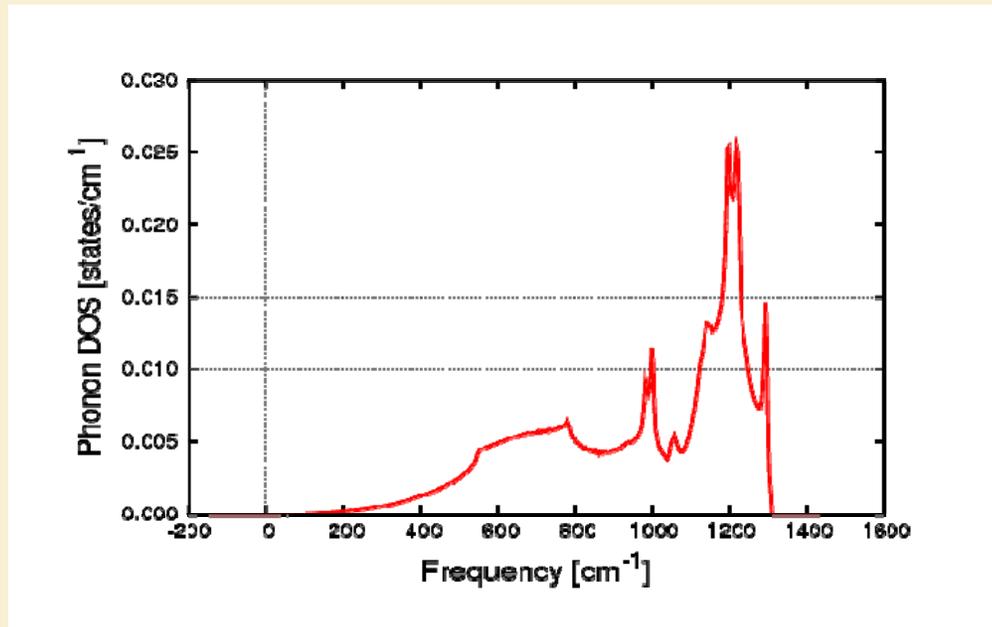
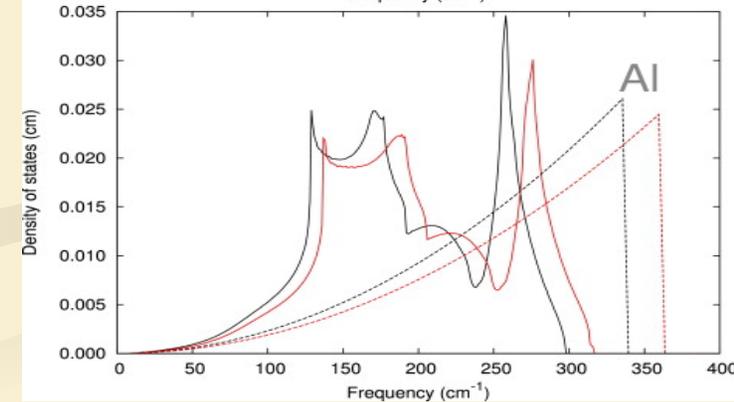
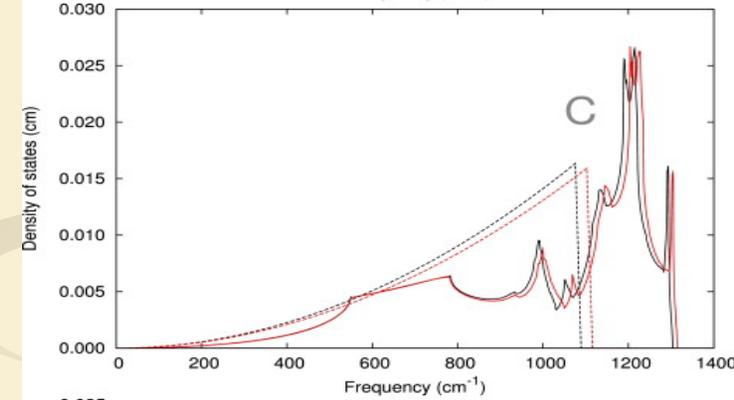
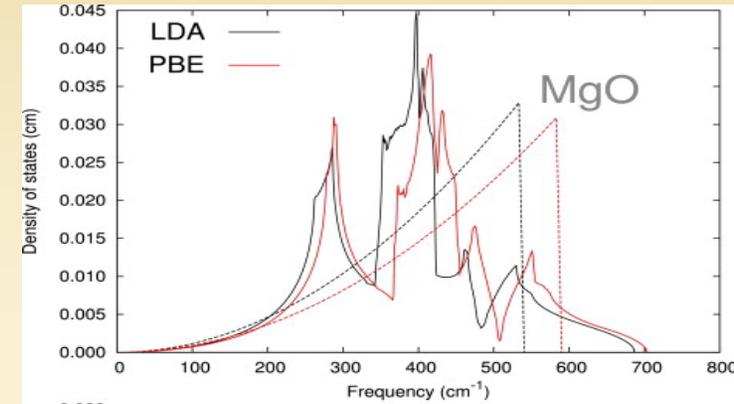
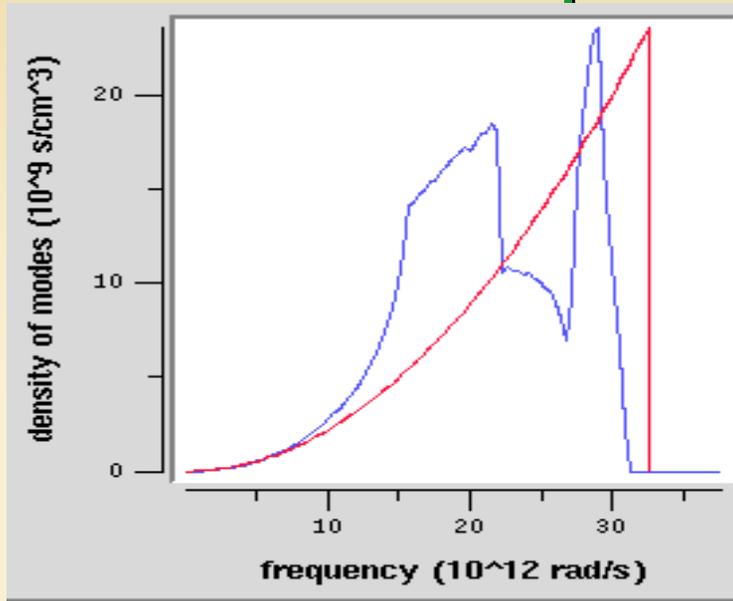
5. начиная с определенной энергии (амплитуды колебаний) для нескольких связанных ангармонических осцилляторов возникают бифуркации – неустойчивость квазипериодических колебаний и появление новых устойчивых решений. Бифуркация приводит к изменению среднего положения равновесия колеблющихся частиц.

6. при дальнейшем росте энергии движение частиц в системе нелинейных осцилляторов полностью стохатизируется, и элементы квазипериодического движения исчезают

ФОНОНЫ



Плотность состояний фононов и Дебаевское приближение



«Твердоподобные» жидкости : поперечные (сдвиговые) возбуждения

VOLUME 62, NUMBER 22

PHYSICAL REVIEW LETTERS

29 MAY 1989

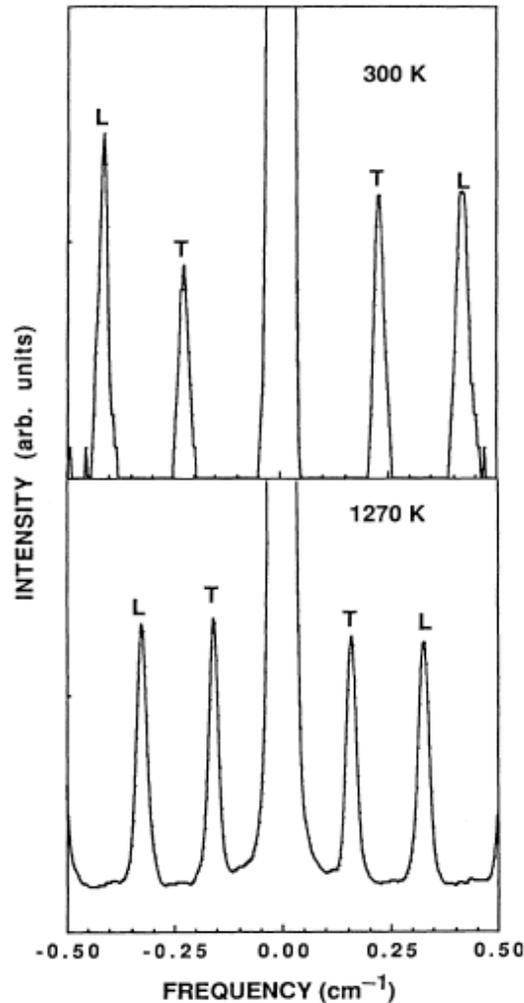


FIG. 1. Brillouin spectra from B_2O_3 showing the existence of undamped shear modes below, as well as above, the melting temperature 723 K. L and T indicate longitudinal and transverse modes, respectively.

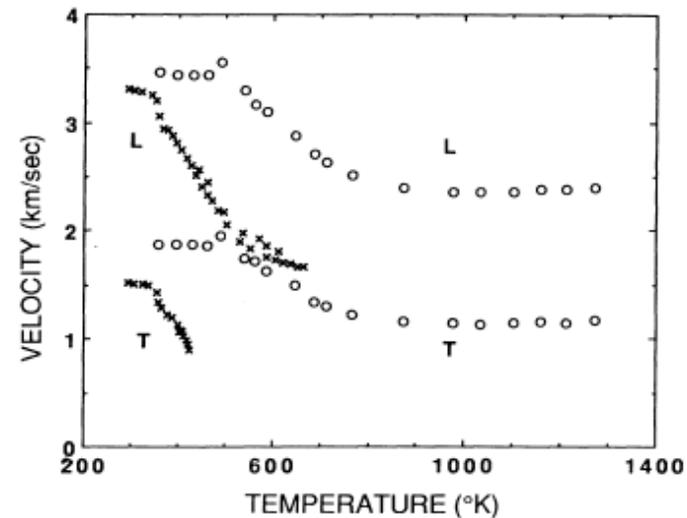
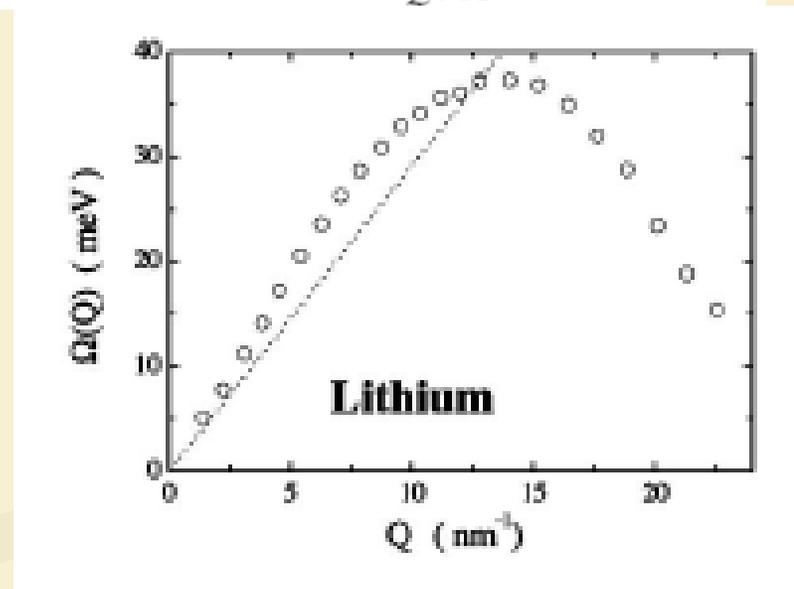
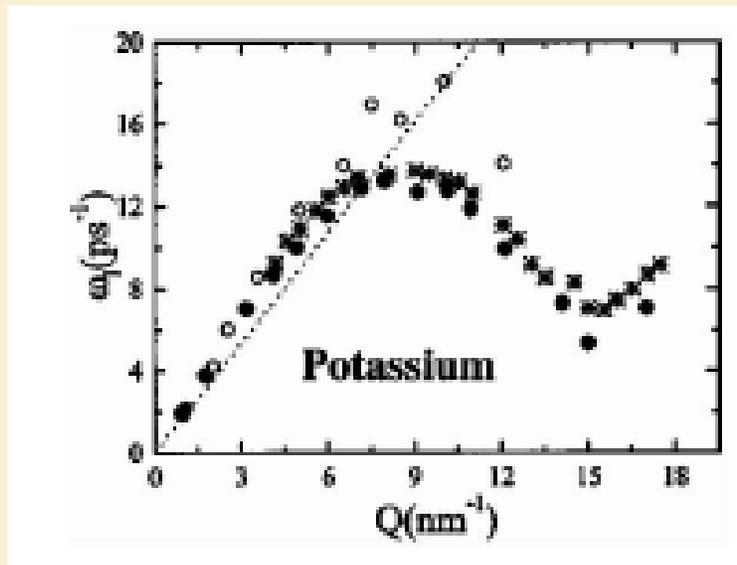
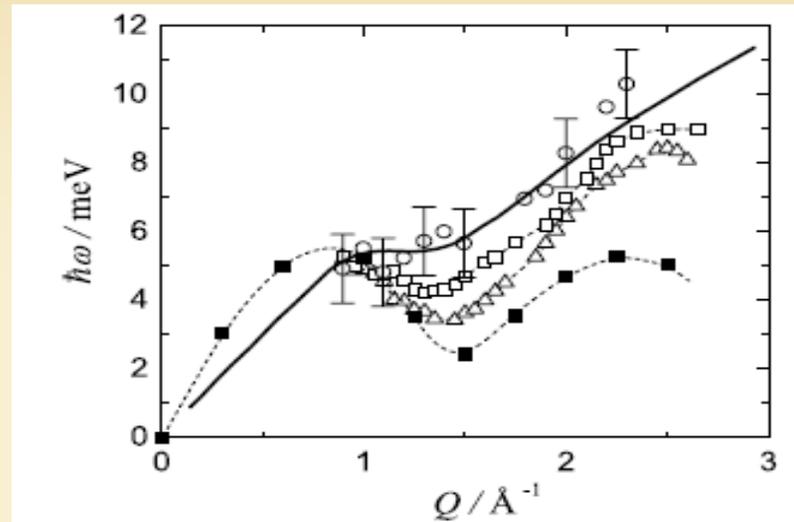
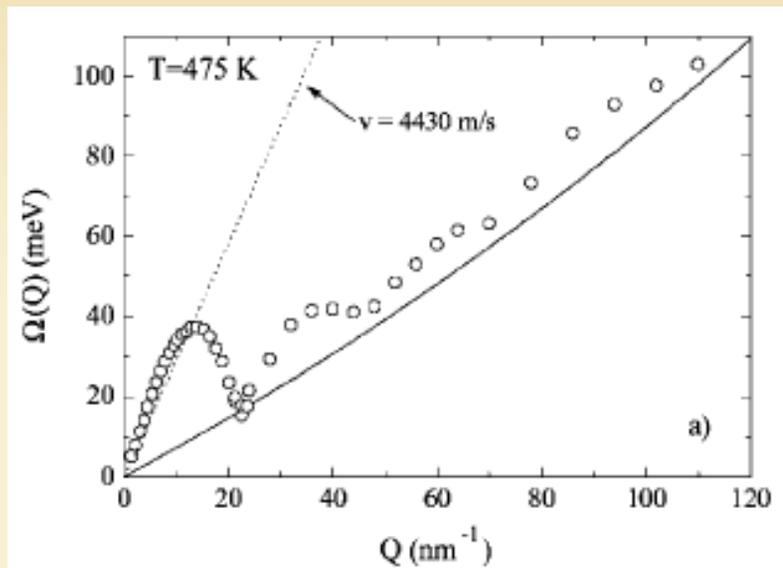


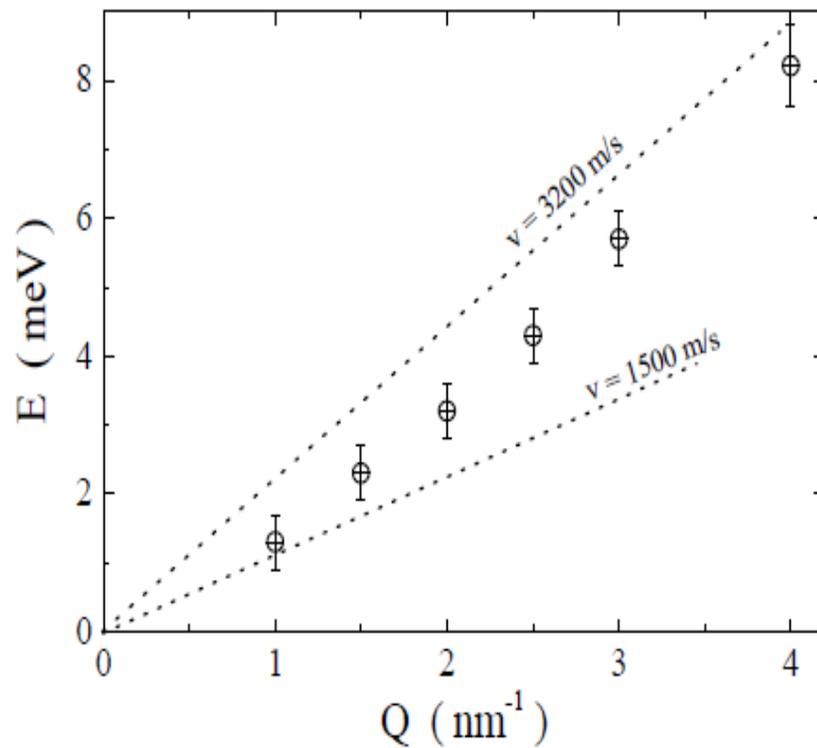
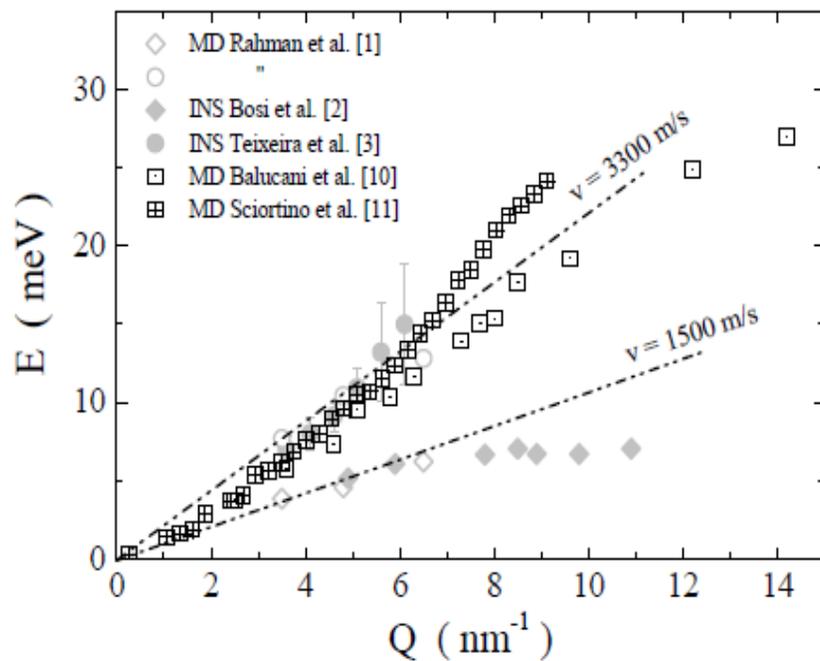
FIG. 2. Sound velocities of transverse and longitudinal waves in B_2O_3 (circles) and $Ca_{0.4}K_{0.6}(NO_3)_{1.4}$ (crosses) as a function of temperature.

which occur between the glass transition temperature ($T_g = 526$ K) and melting ($T_m = 723$ K) but are essentially unchanged above T_m . The shear modulus obtained from our results at 1300 K is $(2.10 \pm 0.05) \times 10^{10}$ dyn/cm² and should be compared with the value extrapolated from 820 K in Ref. 4 which yielded 2.33×10^{10} dyn/cm². Although the existence of shear modes in liquid B_2O_3 may seem surprising, our results are consistent with the shear relaxation times (τ_s) reported in Ref. 4; at 1300 K they find $\tau_s^{-1} = 0.25$ GHz which is still well below the frequency (4.5 GHz) of the shear mode measured in our experiments. By extrapolating the data of Ref. 4 to higher temperatures we find $\tau_s^{-1} = 4.5$ GHz at $T \cong 2300$ K; this implies that in our experiment the shear modes should not become damped until this tem-

«Твердоподобные» жидкости: «быстрый звук»



Быстрый звук в воде



«Твердоподобные» жидкости: поперечные волны в жидком галлии

ВОЛНЫ В ЖИДКОМ ГАЛЛИИ

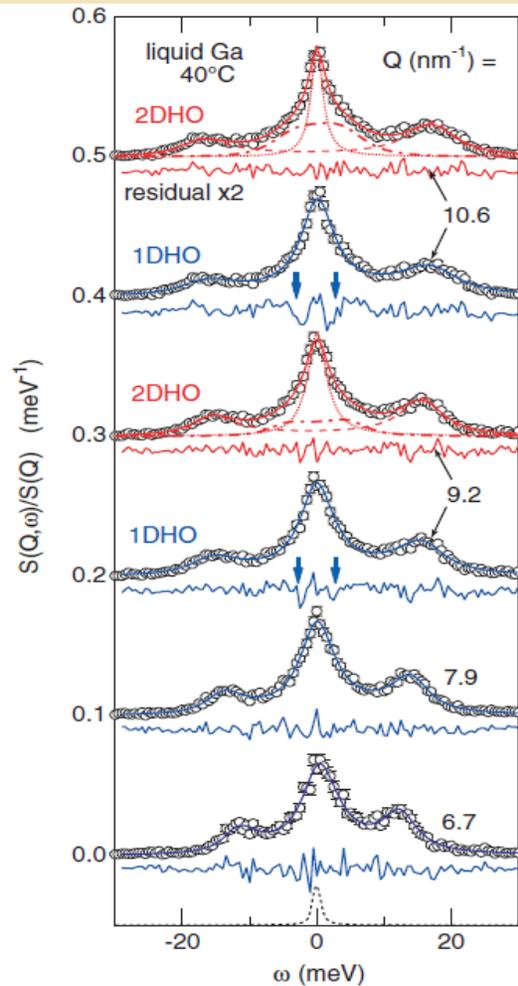


FIG. 1 (color online). $S(Q, \omega)/S(Q)$ at $Q = 6.7\text{--}10.6 \text{ nm}^{-1}$ (circles with error bars) together with the resolution function (dashed curve at the bottom). Solid curves indicate the best fits and residuals of 1DHO and 2DHO models. See the text for details.

PRL 102, 105502 (2009)

PHYSICAL REVIEW

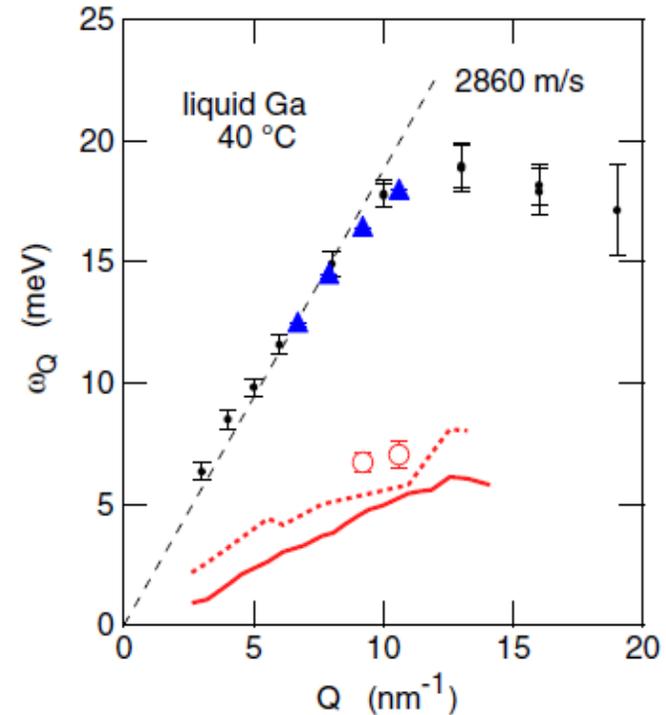


FIG. 2 (color online). Dispersion relation of transverselike (open circles) and longitudinal (solid triangles) modes obtained from the fits. The solid curve gives the peak energies of the transverse current spectra, and the dotted curve is those of the quasitransverse branch seen in the longitudinal current spectra, both obtained by an orbital-free *ab initio* MD simulation. See the text for details.

Поперечные волны и «быстрый звук» в расплавах Fe, Cu, Zn, Sn

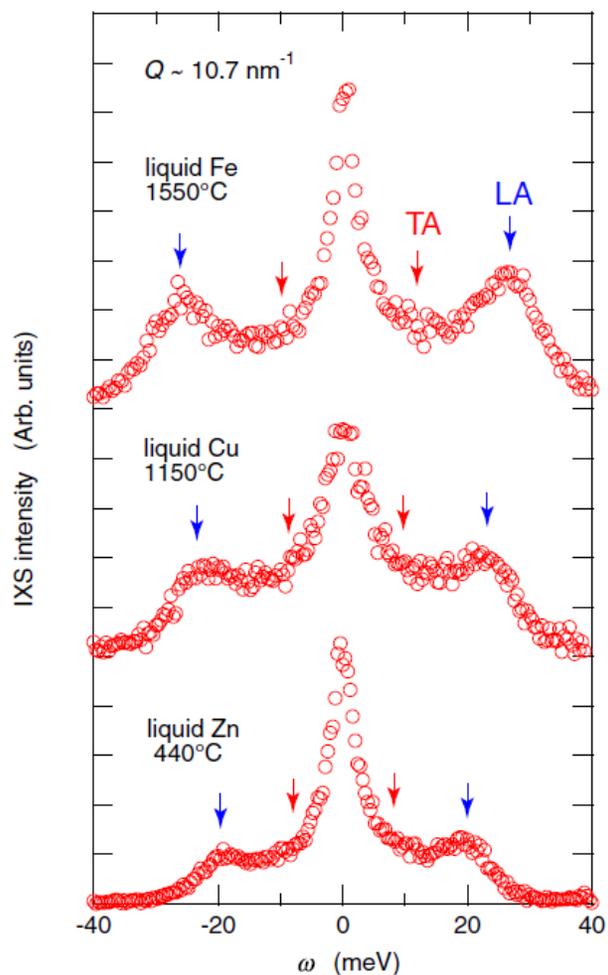


Figure 2. From top to bottom, IXS spectra of liquid Fe at 1550 °C, liquid Cu at 1150 °C and liquid Zn at 440 °C at a selected Q value of $\sim 10.7 \text{ nm}^{-1}$. Arrows indicate the energy positions of LA and TA phonon excitations as a guide for eyes.

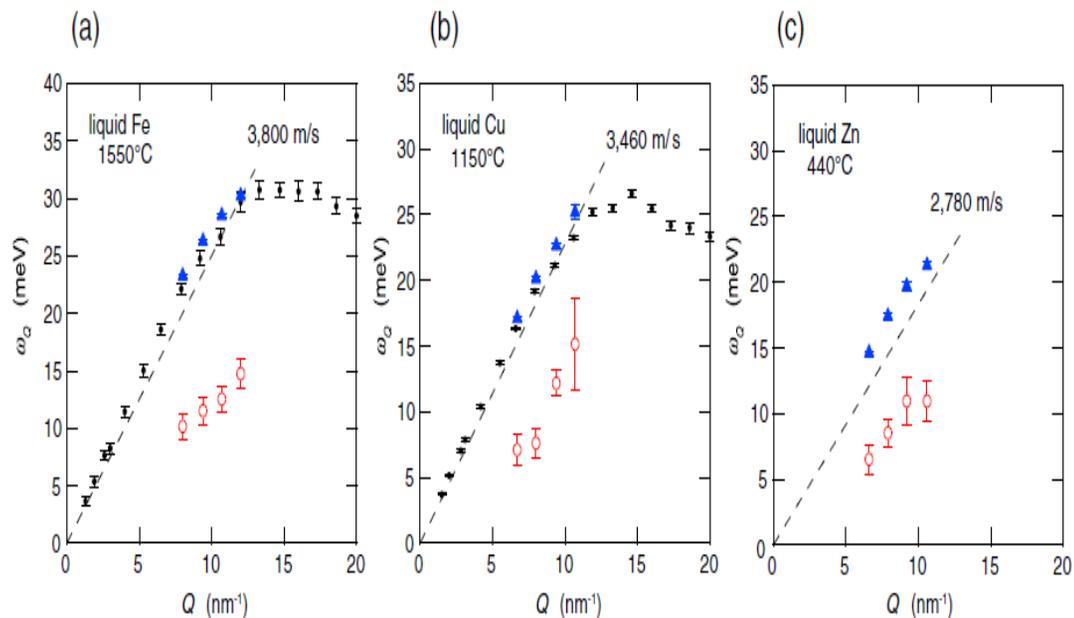
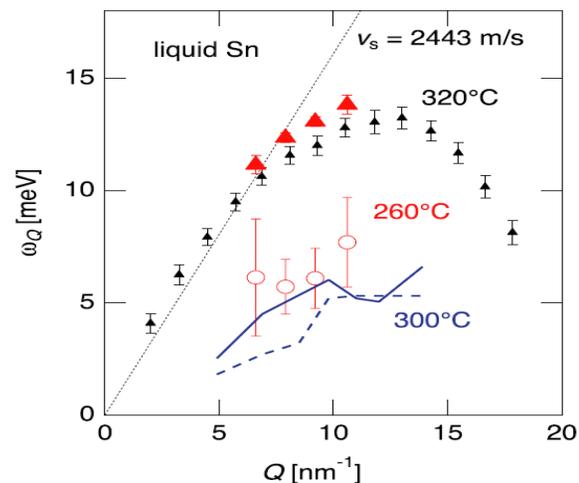
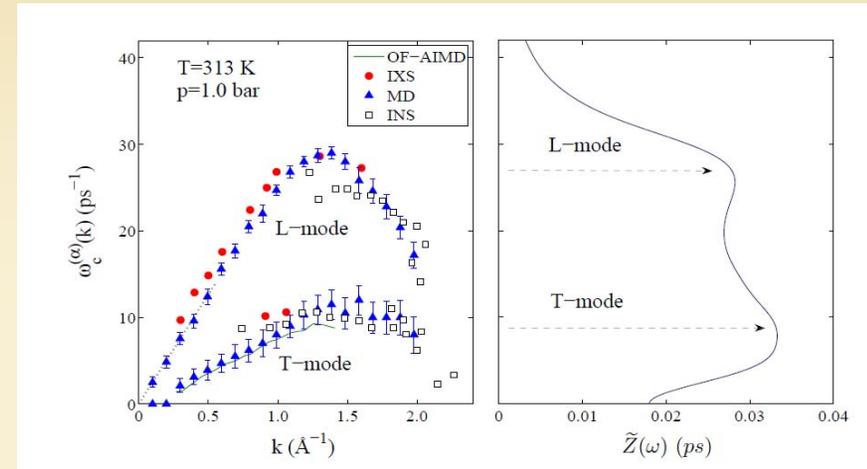
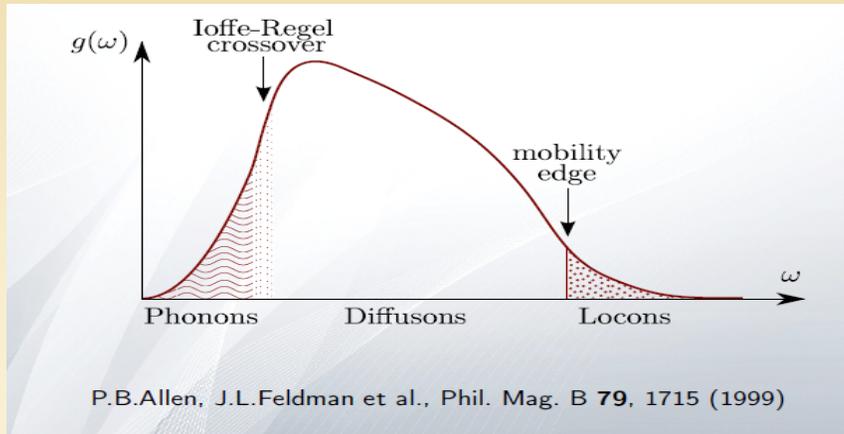
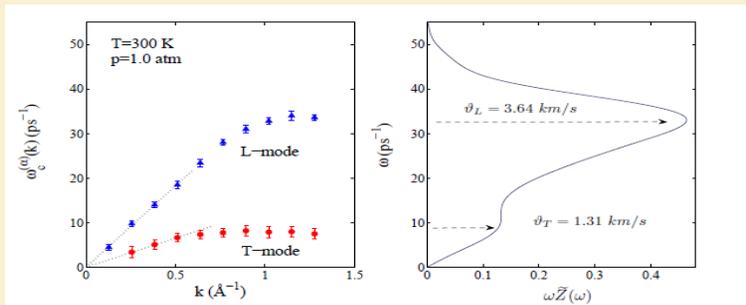


Figure 4. The dispersion relations of the TA (circles) and LA (triangles) excitation modes of liquid (a) Fe, (b) Cu and (c) Zn obtained from the two-Gaussian fits to the $C(Q, \omega)$ spectra. The small dots represent those obtained from a single DHO analysis for liquid Fe [20, 23] and Cu [20].

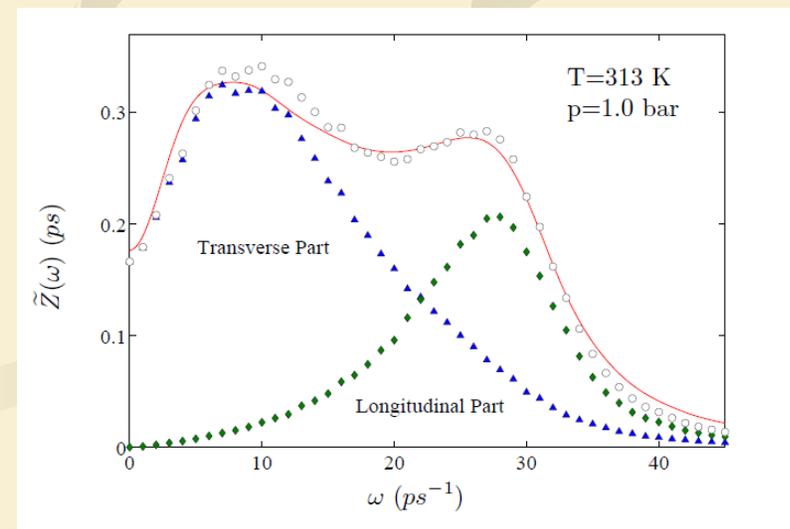
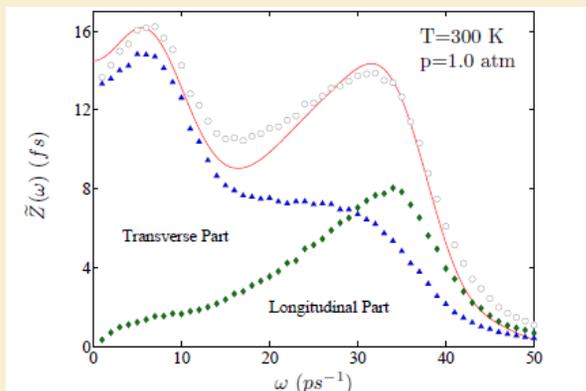
Плотность «фононных» возбуждений в стеклах и жидкостях



Liquid Ga



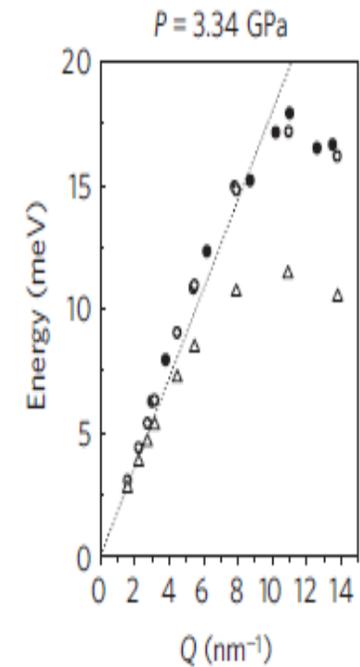
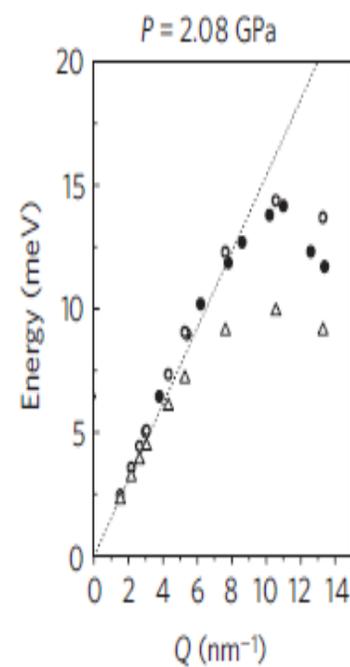
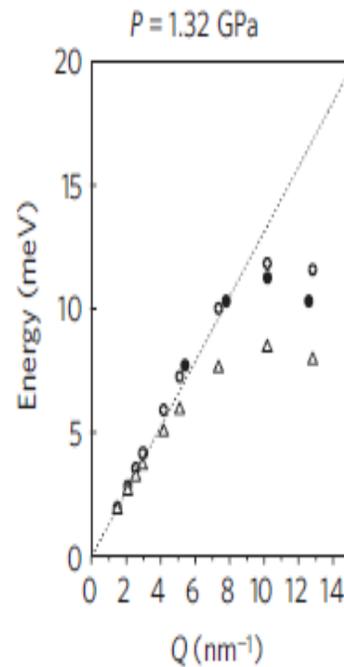
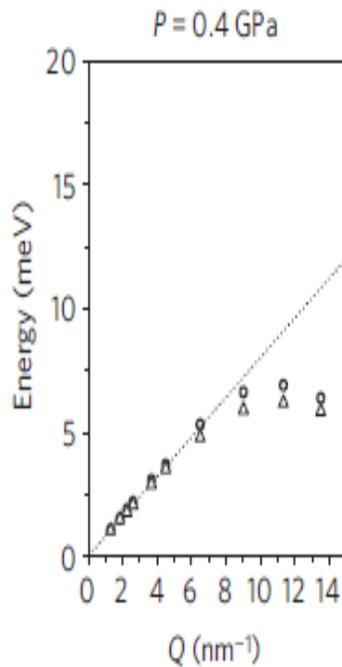
WATER



Сдвиговые волны и «быстрый звук» исчезают при высоких температурах

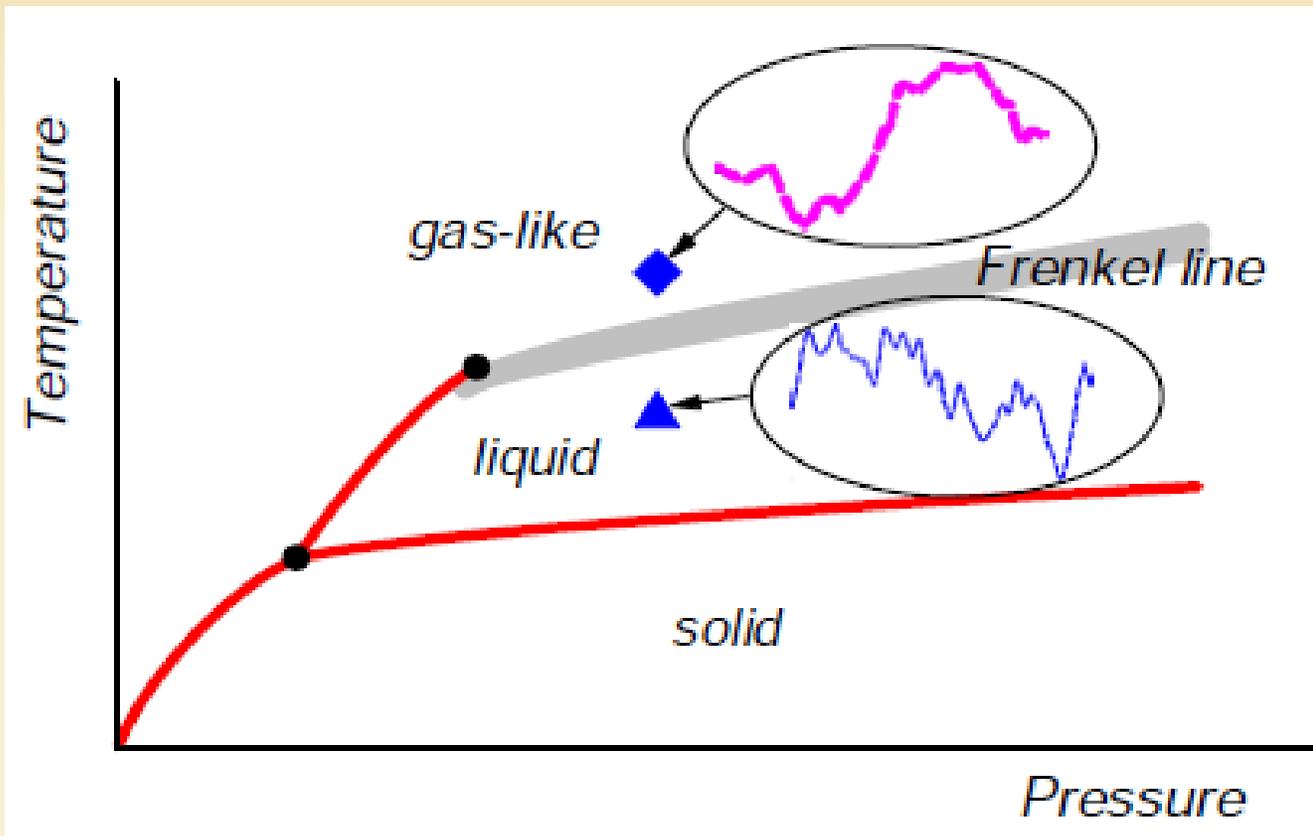
NATURE PHYSICS DOI: 10.1038/NPHYS1683

LETTERS

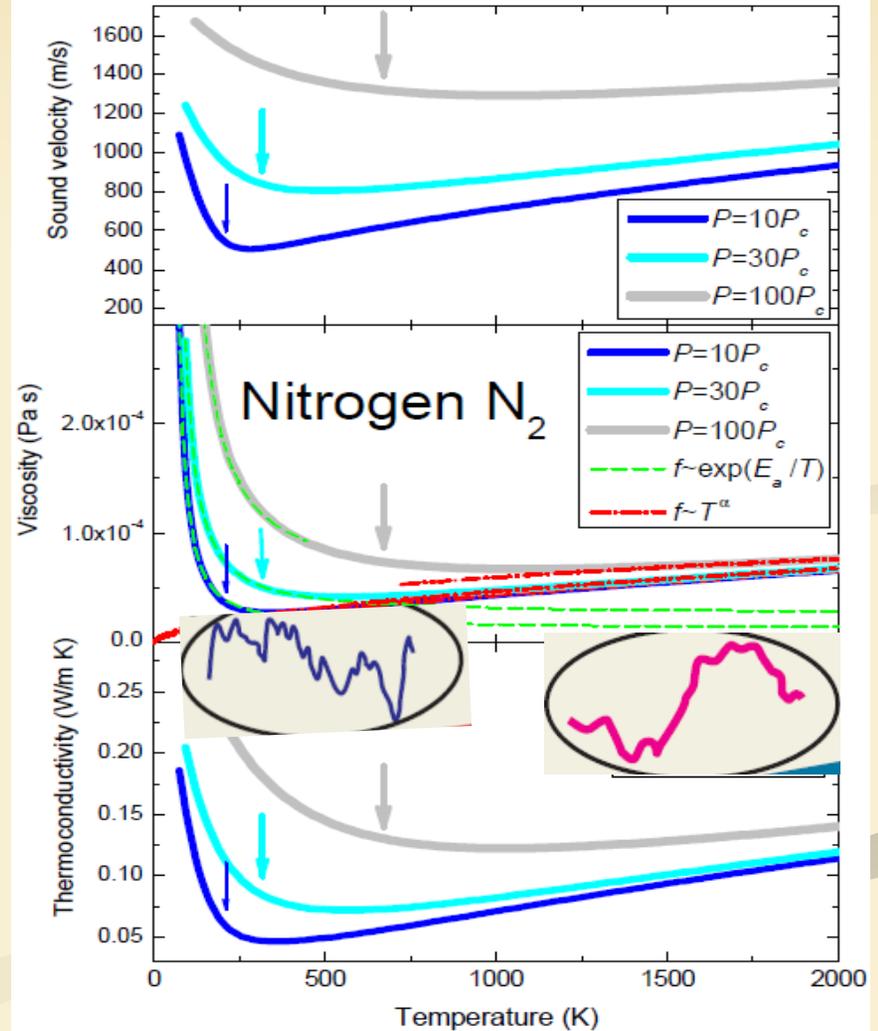
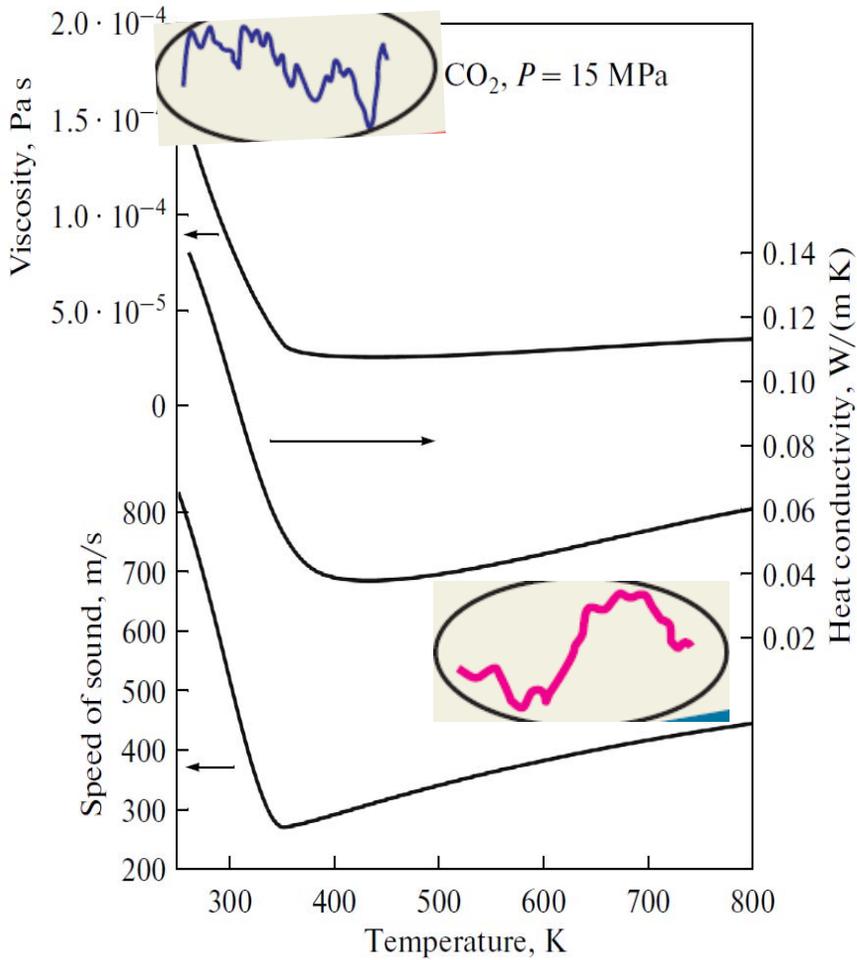


Линия Френкеля- кроссовер динамики жидкости при сверхкритических давлениях

Исчезновение из спектра возбуждений нелокализованных волн типа поперечных фононов и изменение типа движения частиц — от колебательно-прыжкового к баллистическо-столкновительному



Качественная смена температурных зависимостей физических свойств жидкостей при сверхкритических давлениях



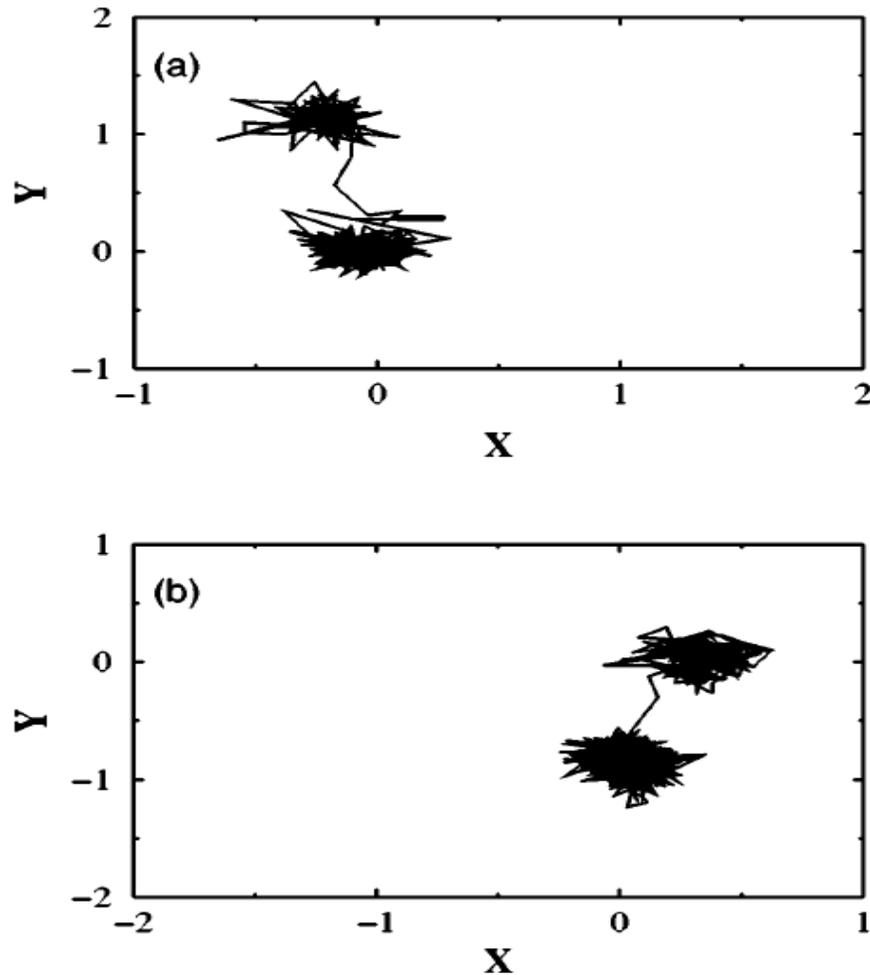


FIG. 8. (a) Projections onto the x - y plane of the trajectory of a typical smallest size particle over a time interval $t = 500\tau$. (b) Projections onto the x - y plane of the trajectory of a typical largest size particle over a time interval $t = 2000\tau$. Note that the time (t) is scaled by $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$; it is 2.2 ps if argon units are assumed. For a detailed discussion, see the text.

Движение частиц в переохлажденной вязкой жидкости

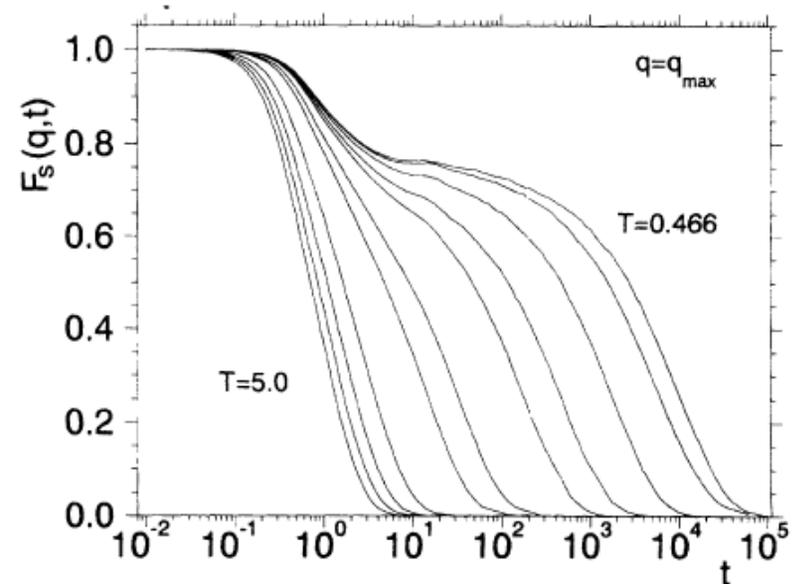
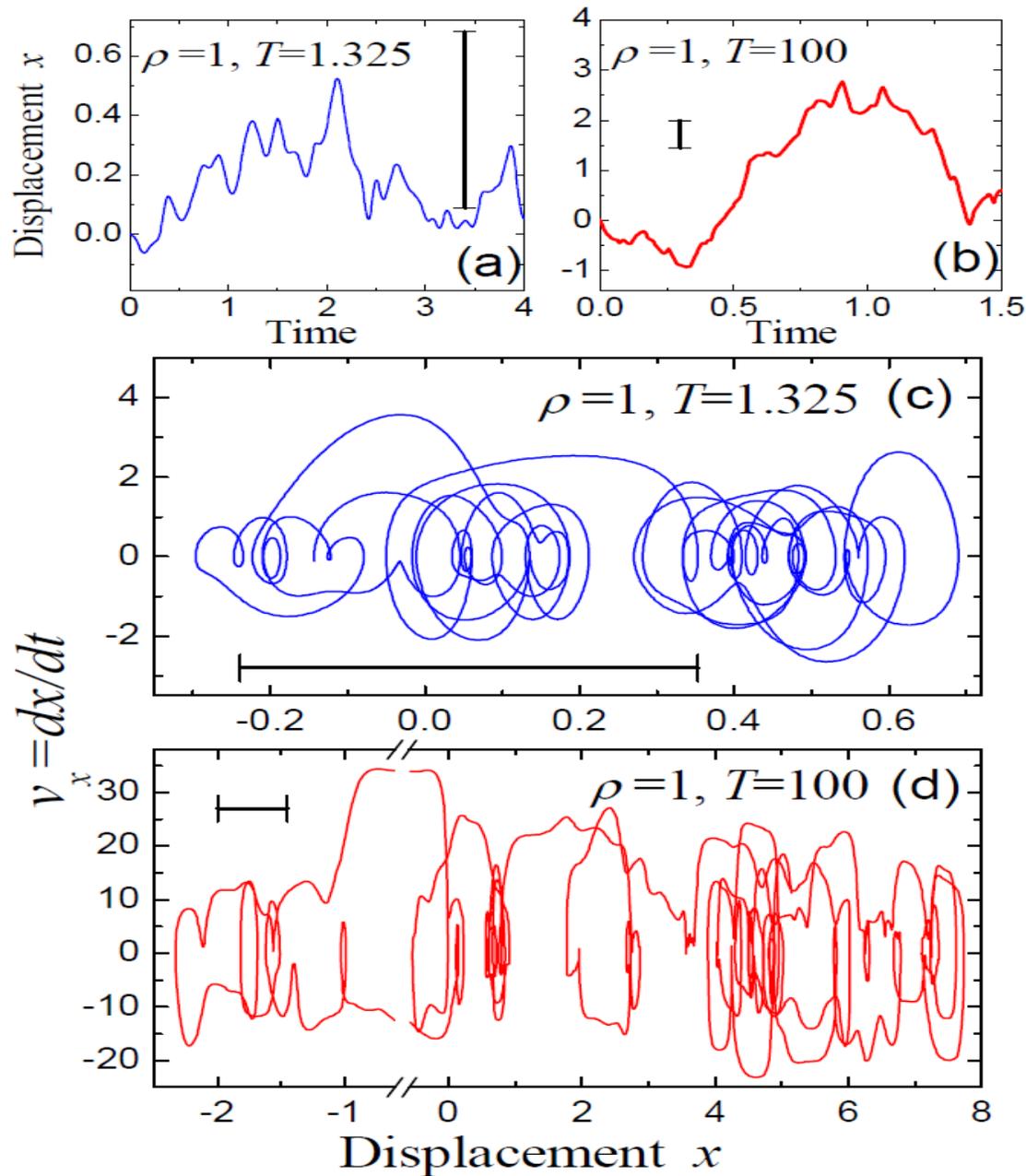
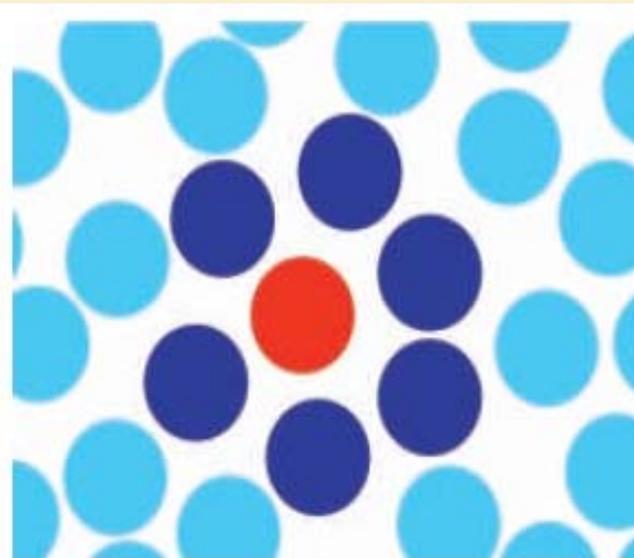


FIG. 1. Self-intermediate-scattering function $F_s(q, t)$ for A particles vs t . $a = 7.251\sigma^{-1}$. the location of the first peak in

Движение атомов аргона выше линии плавления



Плотность «фононных» возбуждений в жидкостях в гармоническом приближении

Normal mode analysis of the velocity correlation function in supercooled liquids

B. Madan, T. Keyes, and G. Seeley

Department of Chemistry, Boston University, Boston, Massachusetts 02215

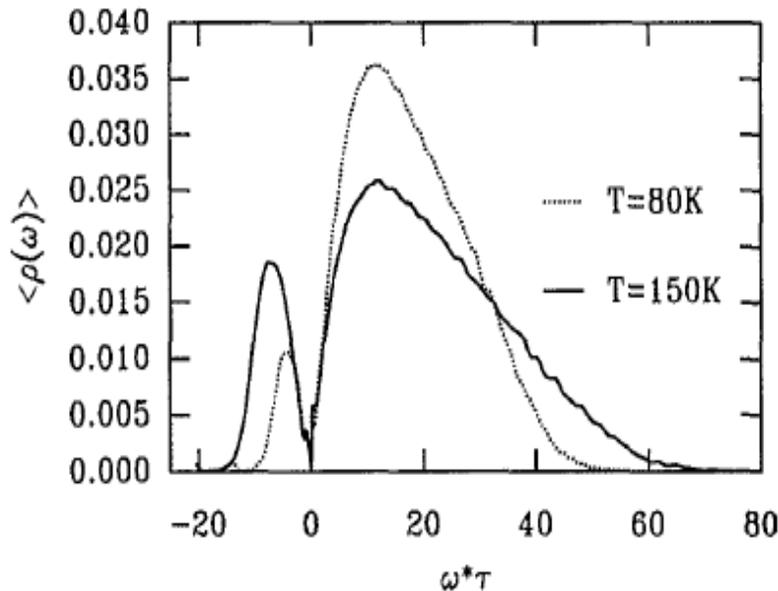


FIG. 1. Configuration averaged densities of states vs $\omega\tau$ ($\tau = 2.15$ ps) at unit density. Solid line is $T = 150$ K, dotted line $T = 80$ K.

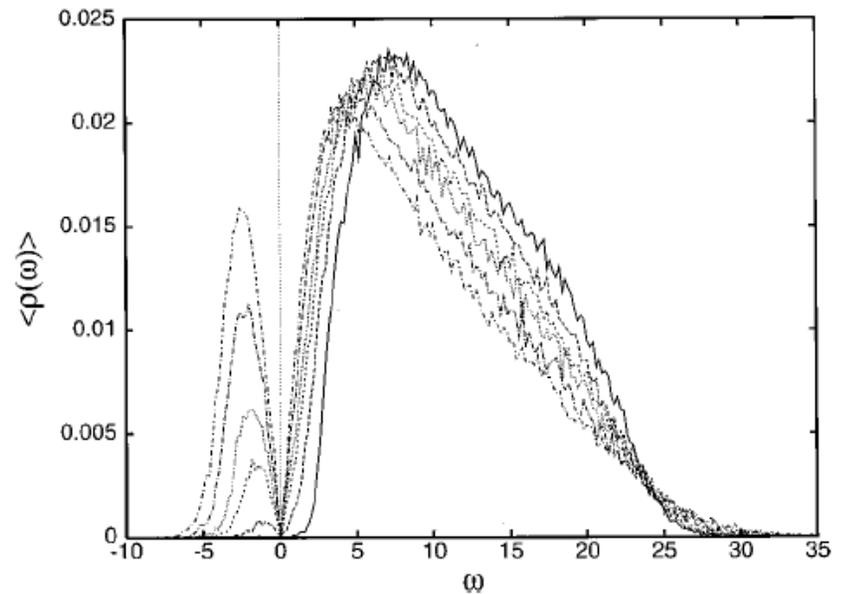


FIG. 1. Pure translation densities of states vs frequency (ps^{-1}) at $T = 298$ K (most Im- ω modes), 244, 193, 165, 135 K and $T_G = 100$ K (no Im- ω modes).

Плотность «фононных» возбуждений в жидкостях без гармонического приближения

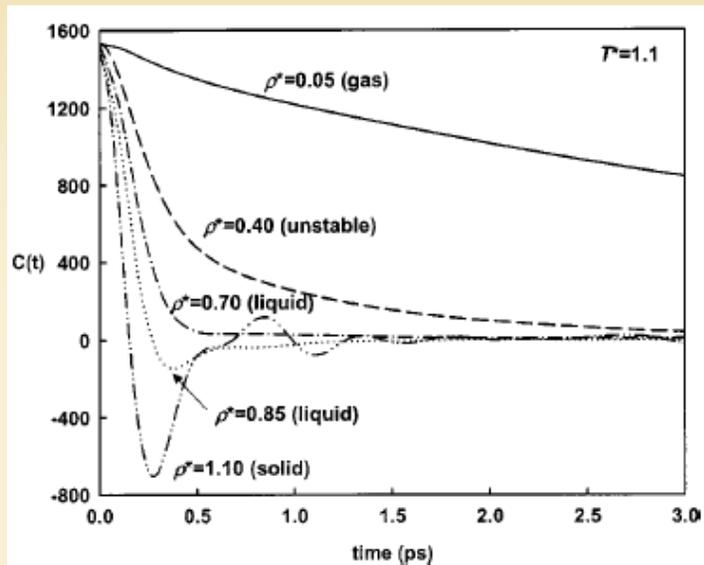
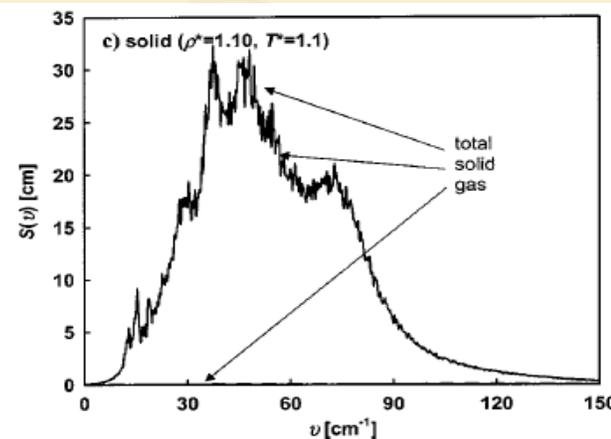
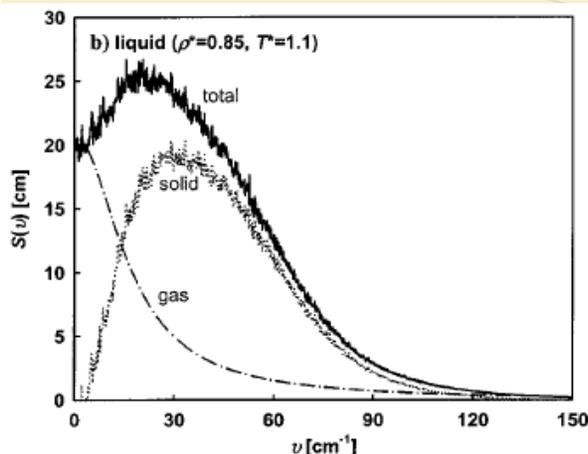
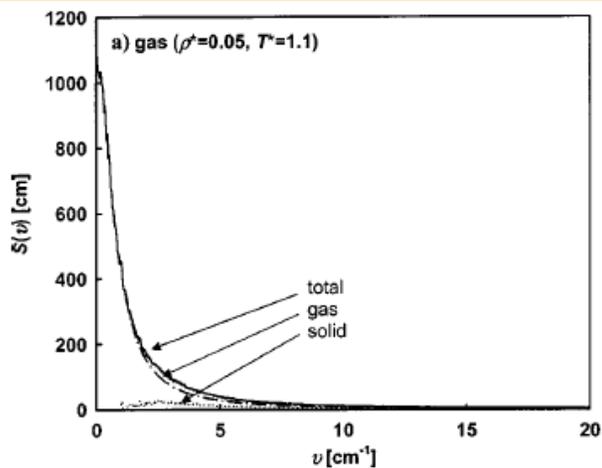
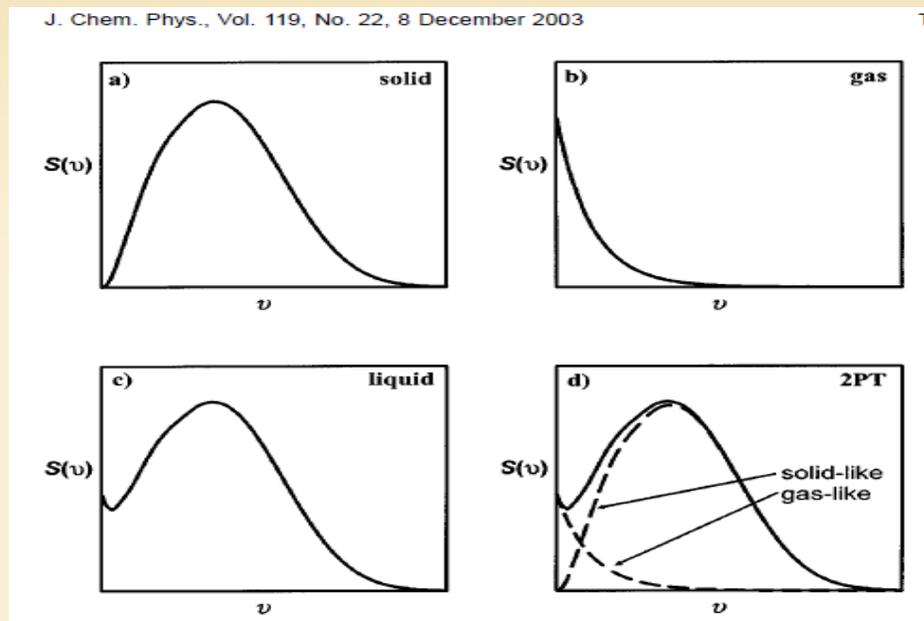
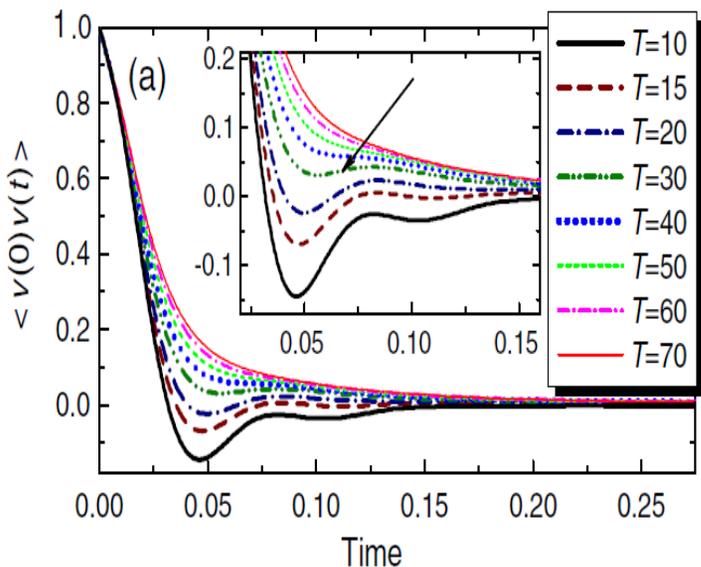


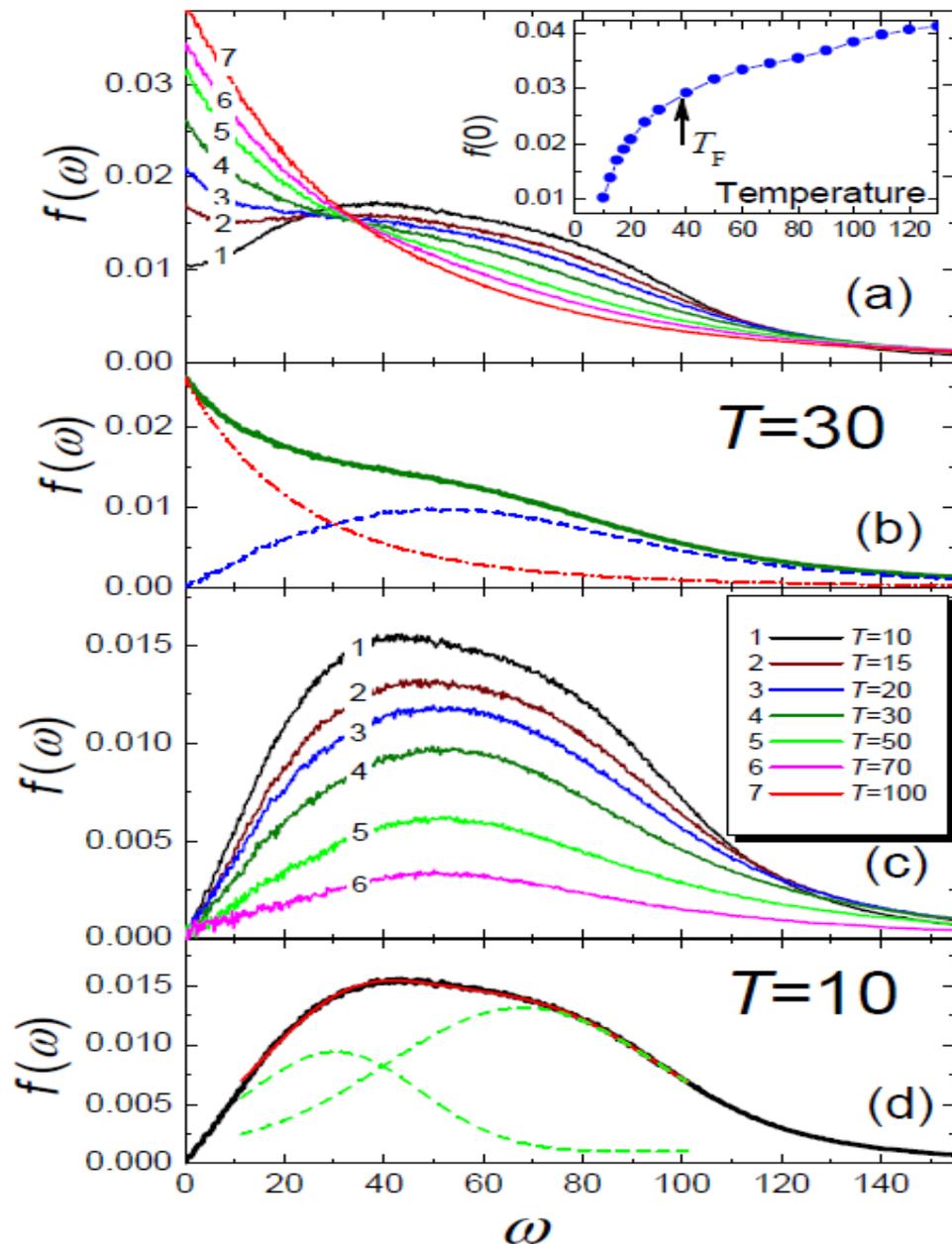
FIG. 5. The velocity autocorrelation (VAC) function for Lennard-Jones systems at $T^*=1.1$ and different densities: $\rho^*=0.05$ gas, $\rho^*=0.40$ unstable fluid, $\rho^*=0.70$ liquid, $\rho^*=0.85$ liquid, and $\rho^*=1.10$ crystal.





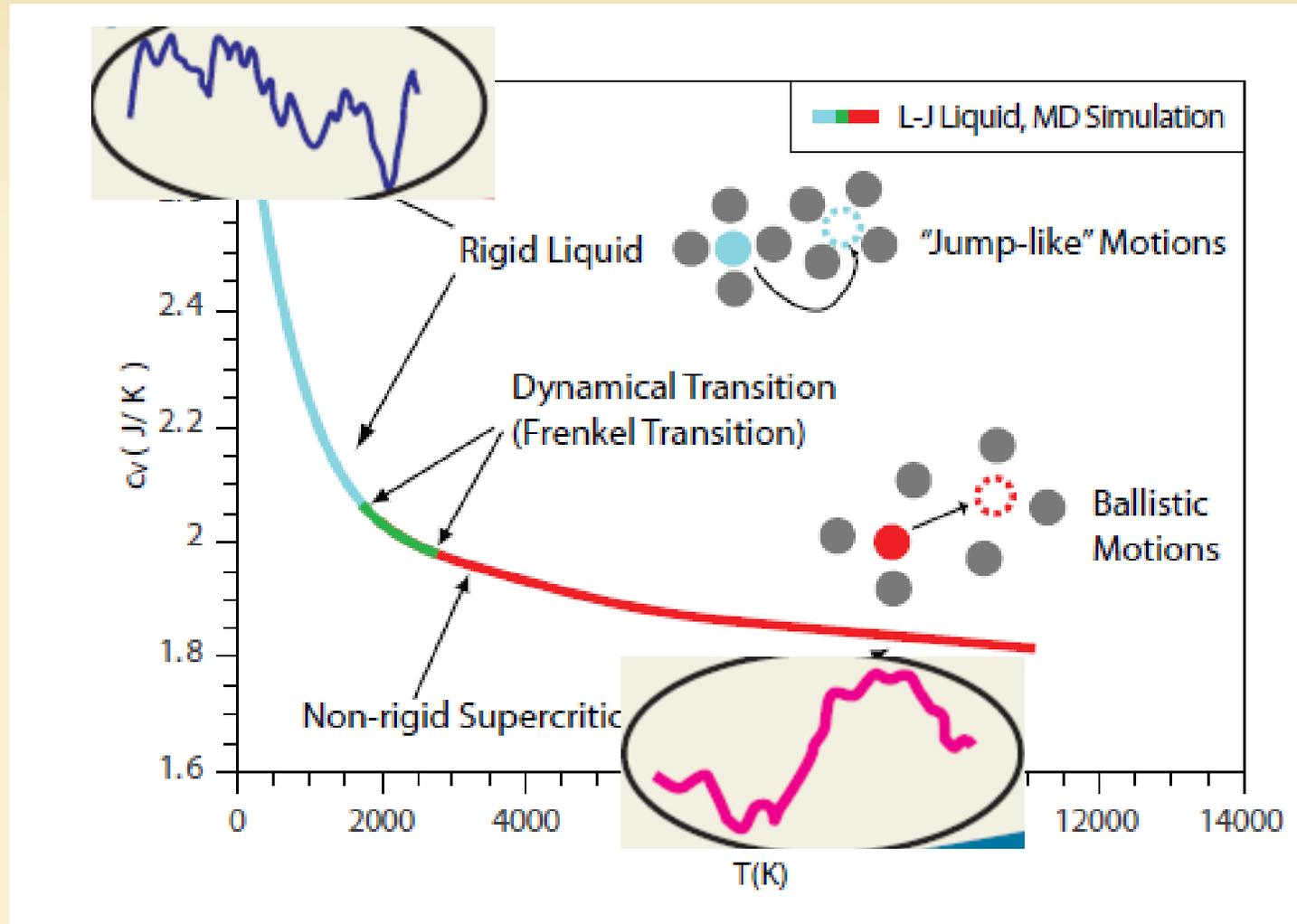
«Уход» из спектра
возбуждений
поперечных волн –
критерий 1

Исчезновение
осцилляций в АФС –
критерий 2



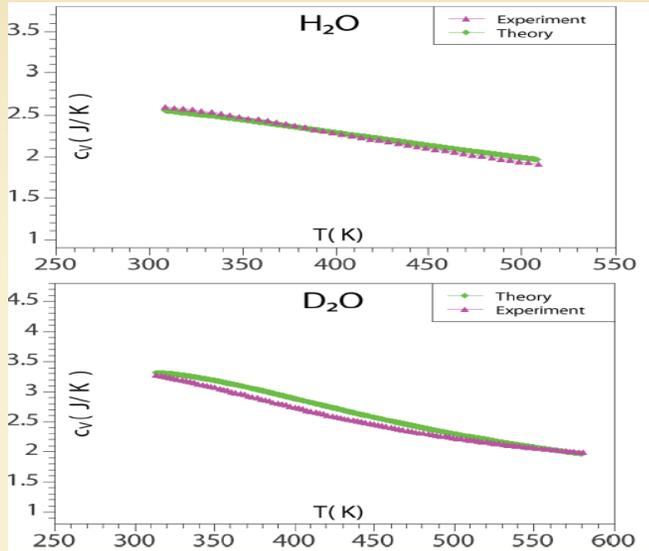
Теплоемкость при давлениях выше критических – от стекла к газу

$C_v=2$
критерий 3

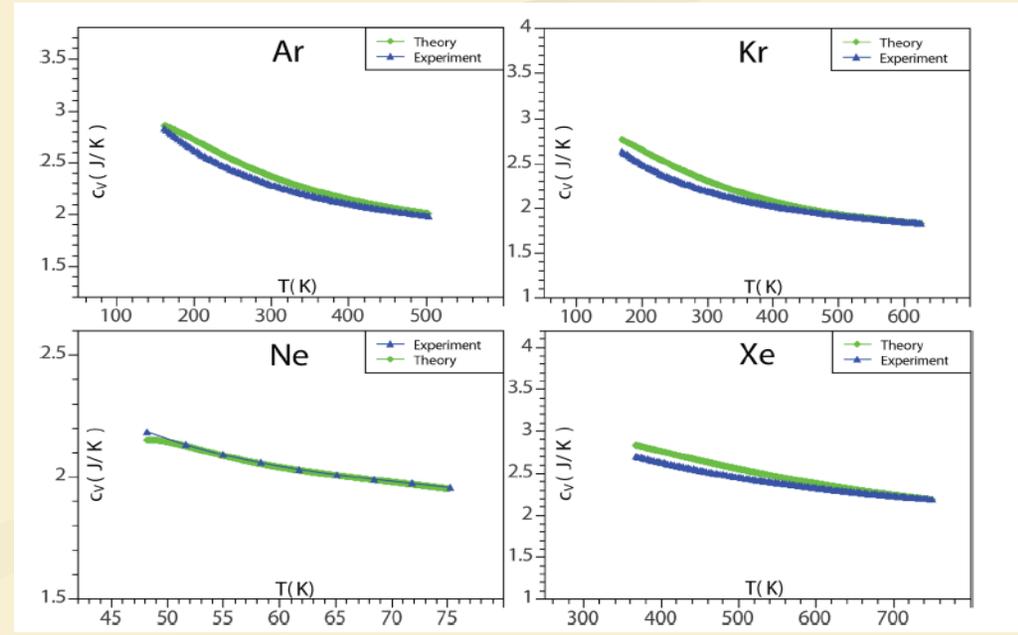
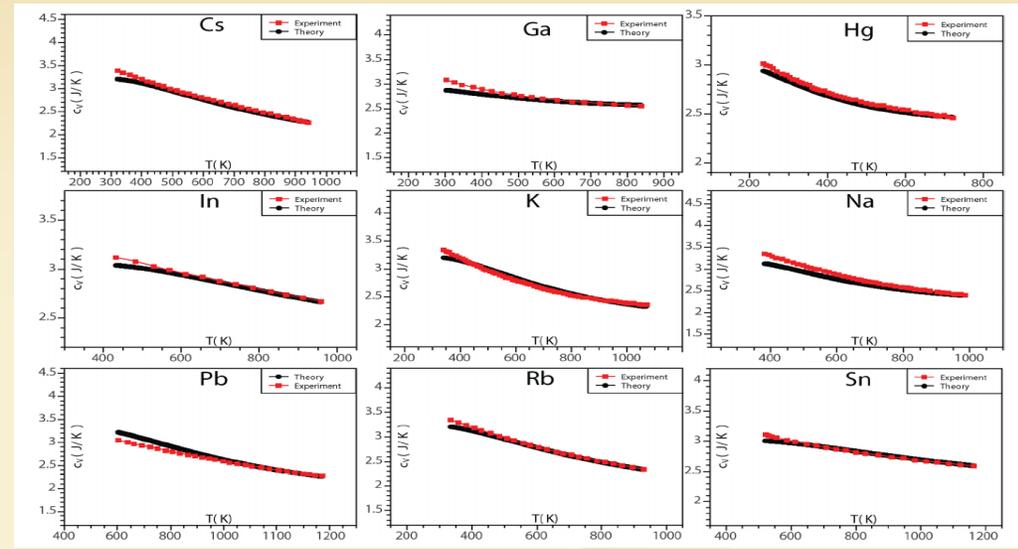
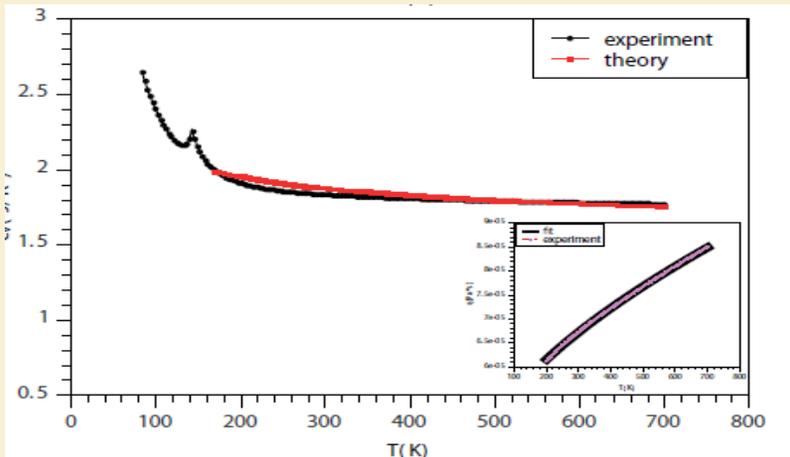


Теплоемкость при давлениях выше критических – от стекла к газу

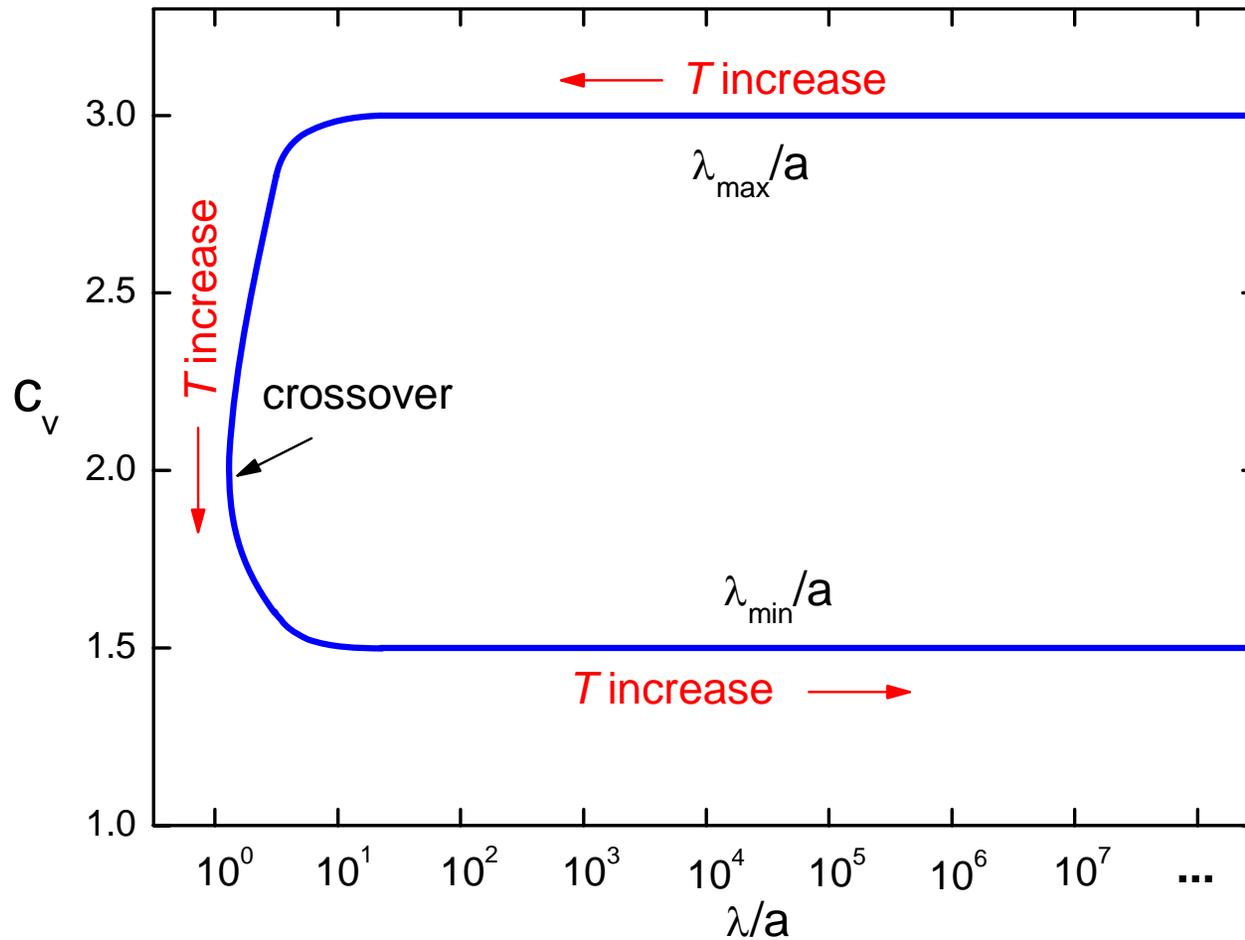
$$\frac{E}{N} = k_B T \left[3 - \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^3 \right].$$



$$E = \frac{3}{2} k_B T + \left(1 + \frac{1}{2} \alpha T \right) \frac{1}{2} k_B T \frac{a^3}{\lambda^3}$$



Тепловые свойства жидкостей и газов в критической области (дебаевская модель)



Линия динамического кроссовера и сдвиговые волны в сверхкритическом аргоне

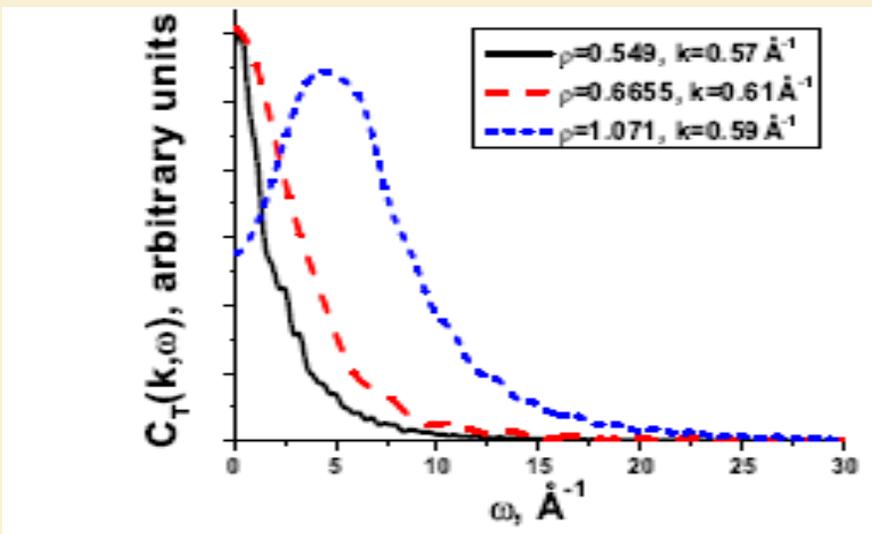
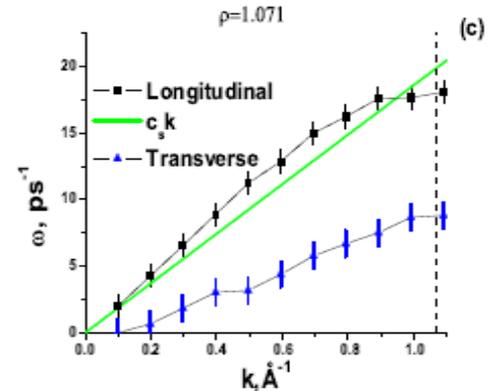
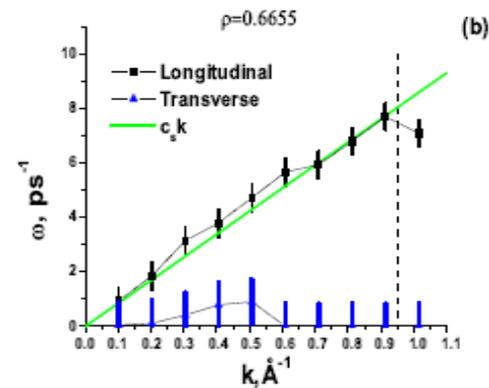
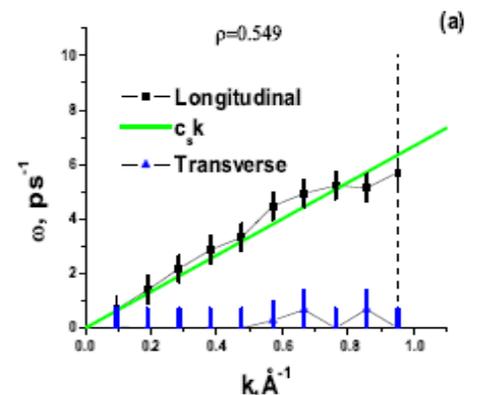
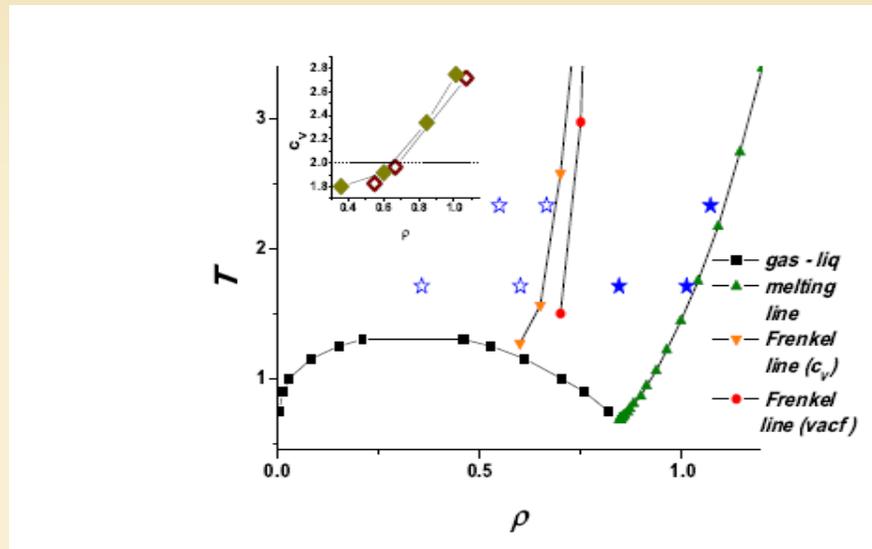
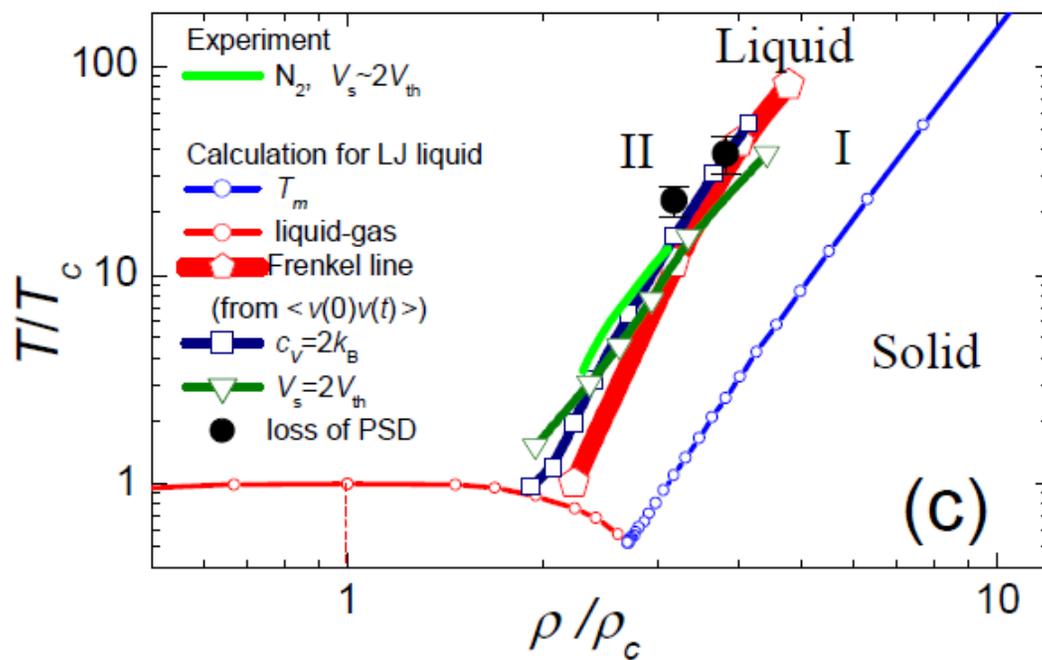
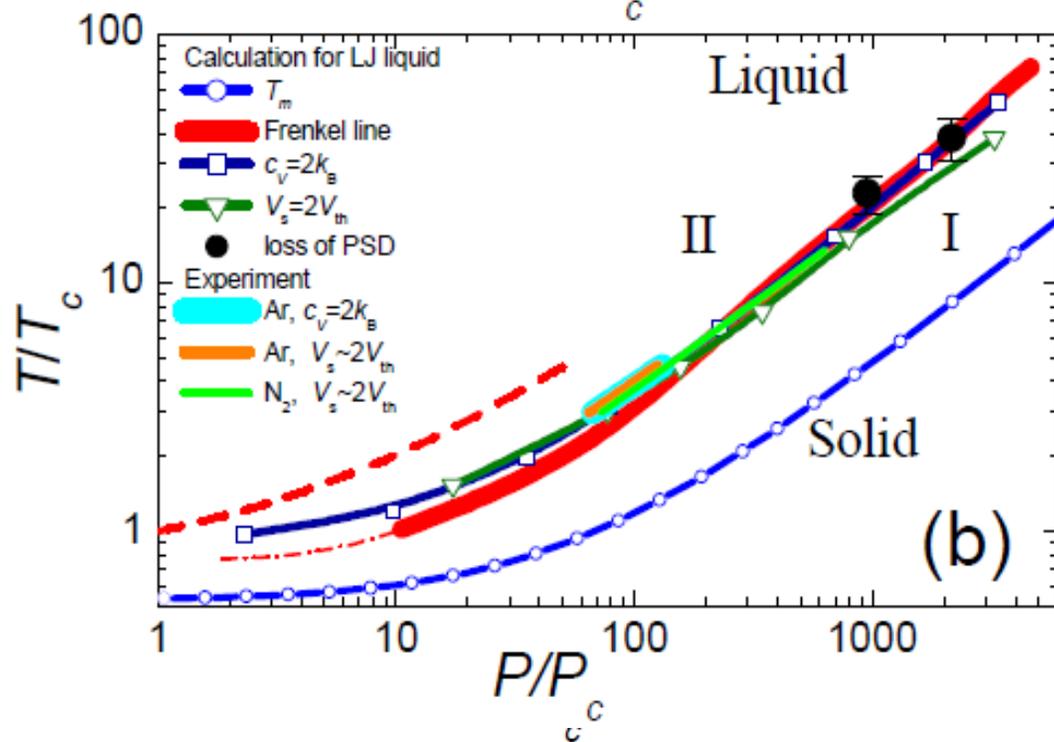
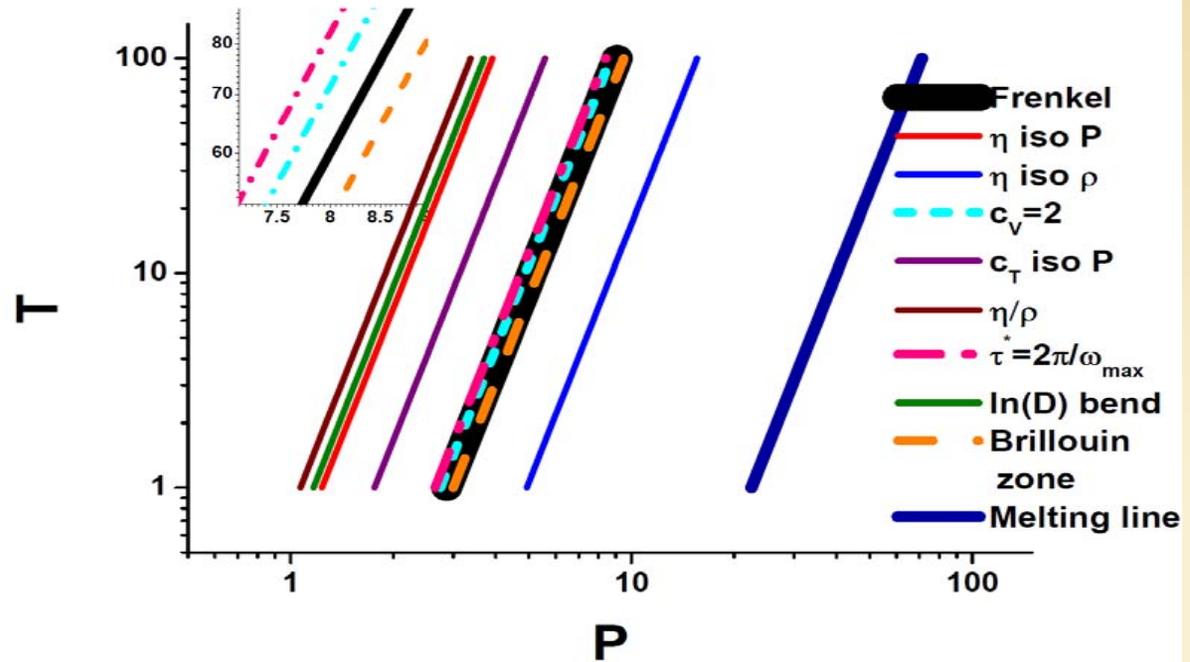


FIG. 2: Excitation spectra for $T = 2.33$ and three densities studied. The dashed vertical lines mark the boundary of pseudo-Brillouin zone. The speed of the sound c_s is taken as the one for argon from NIST database.

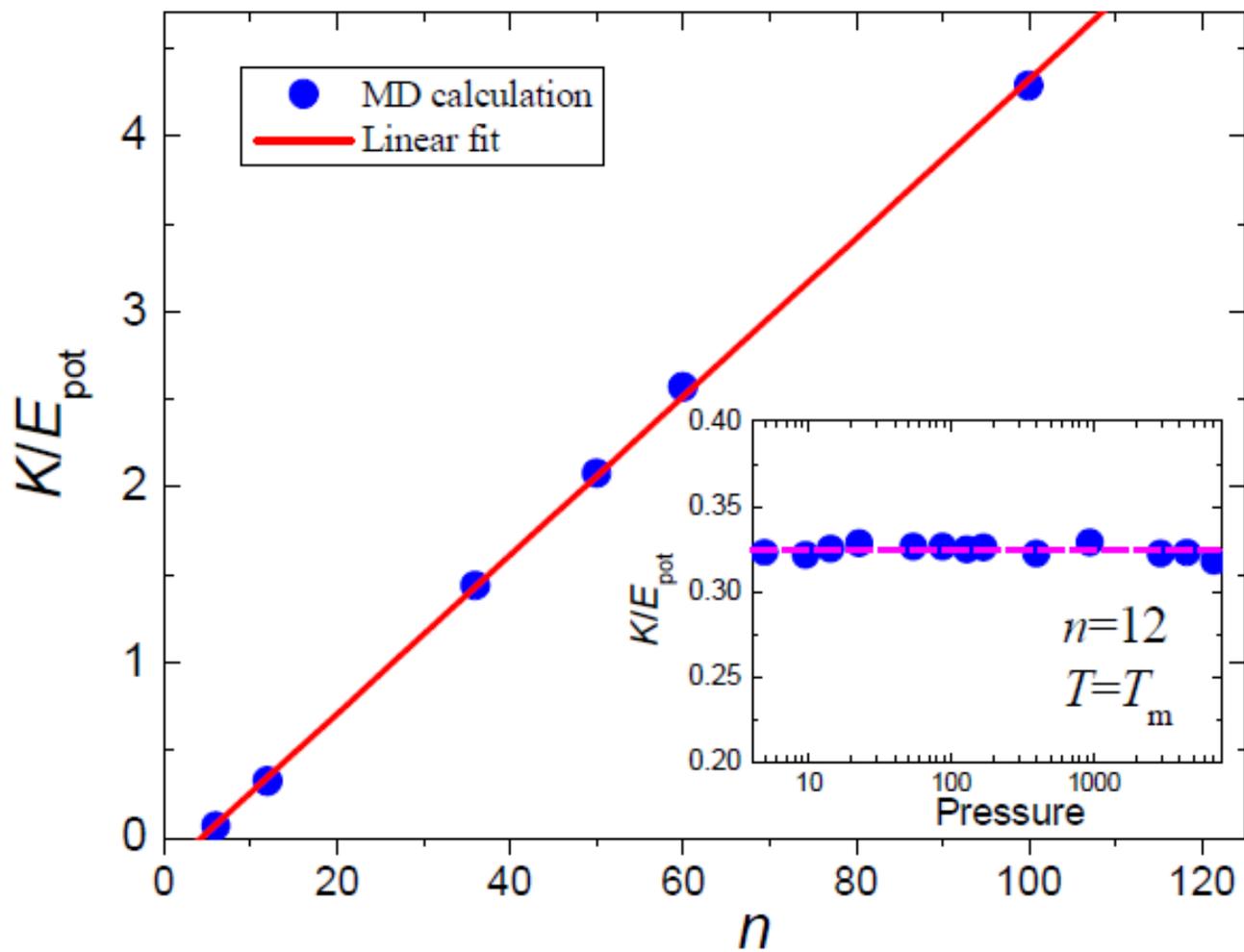
Линия
динамического
кроссовера
(линия
Френкеля) для
ЛДЖ флюидов



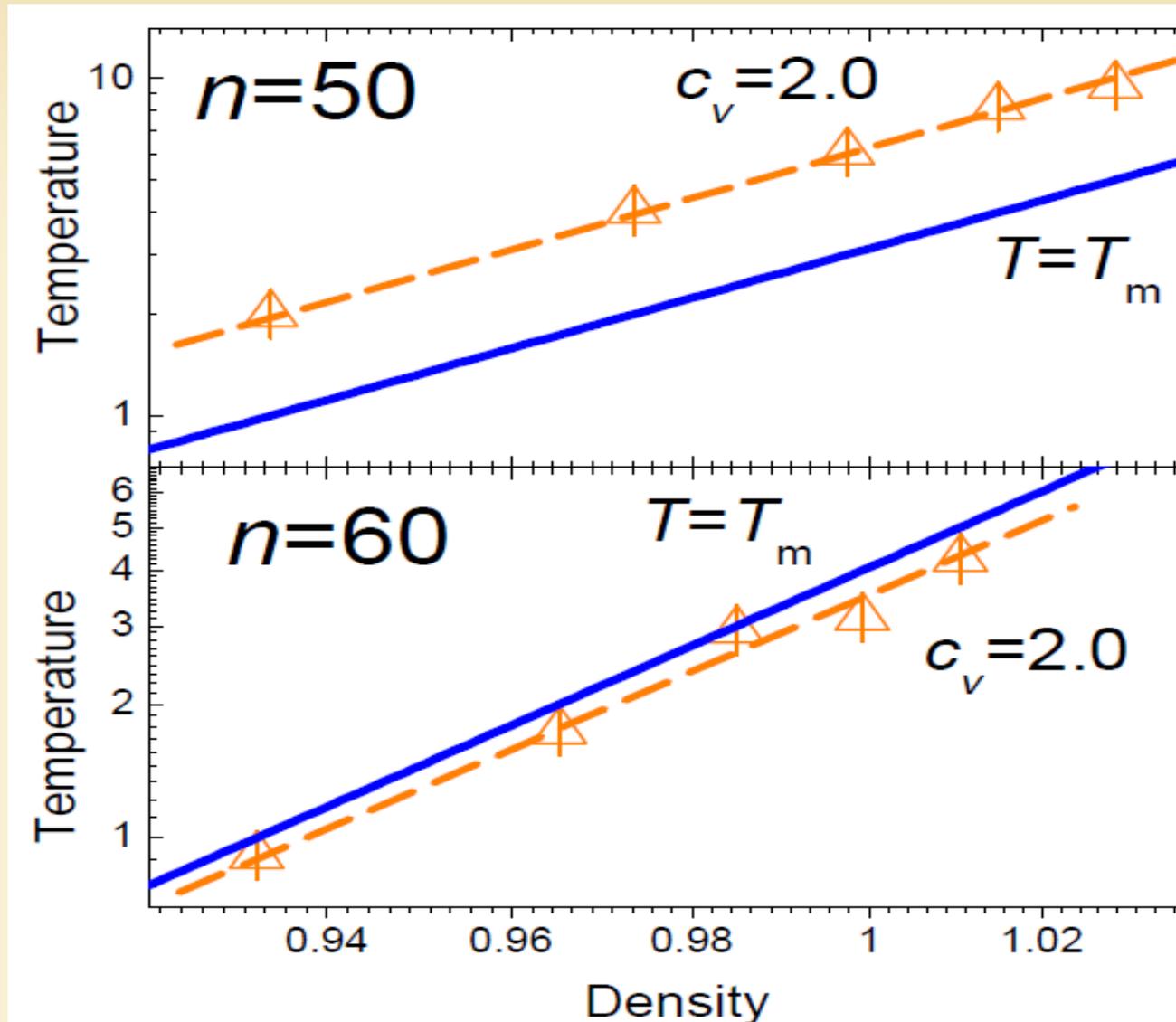
ЛИНИЯ
Френкеля
для флюида
мягких
сфер $n=12$



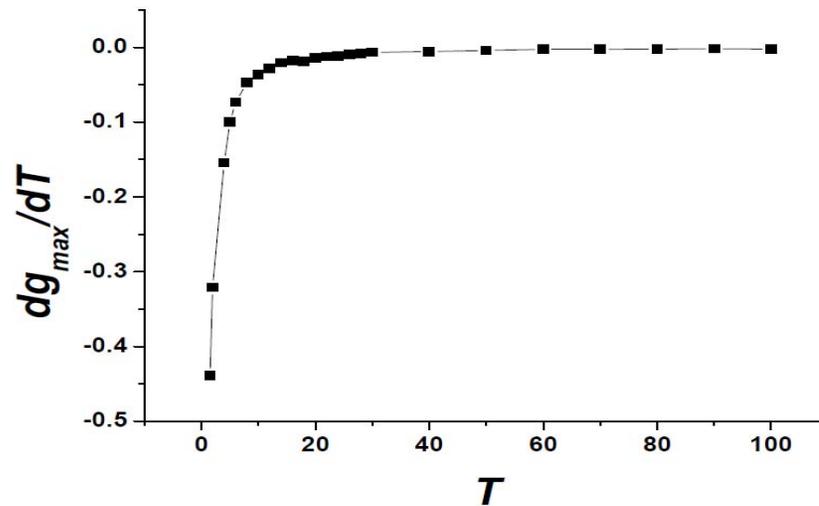
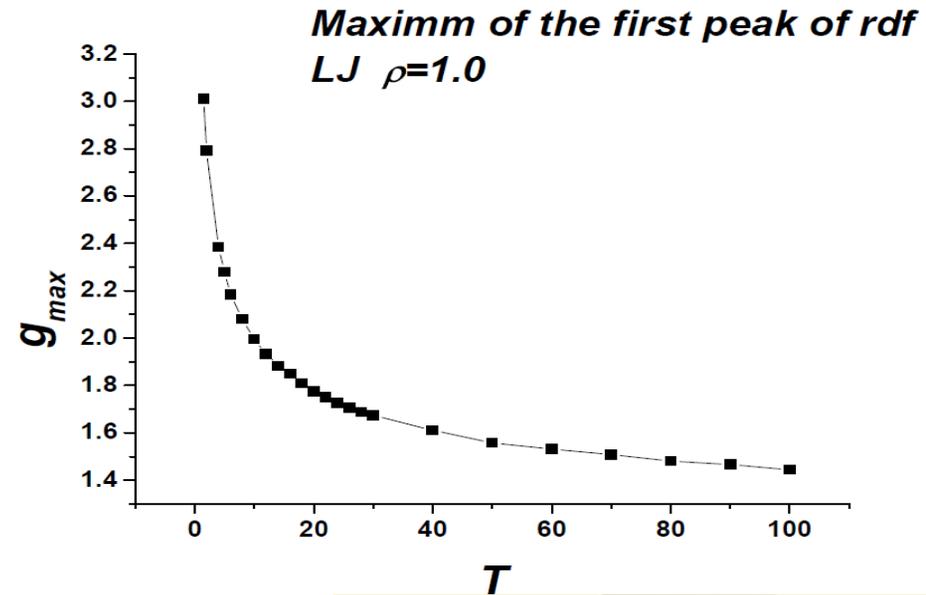
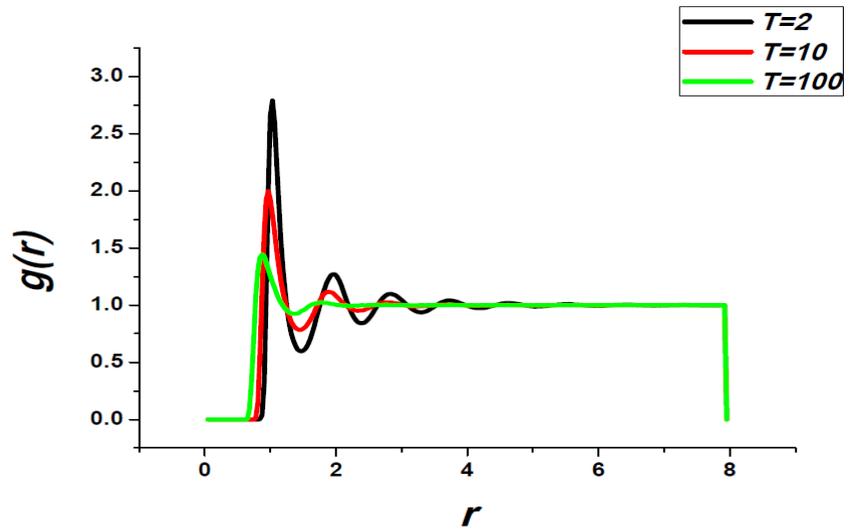
Отношение кинетической энергии к потенциальной на кривой плавления для разных степеней оттачивания



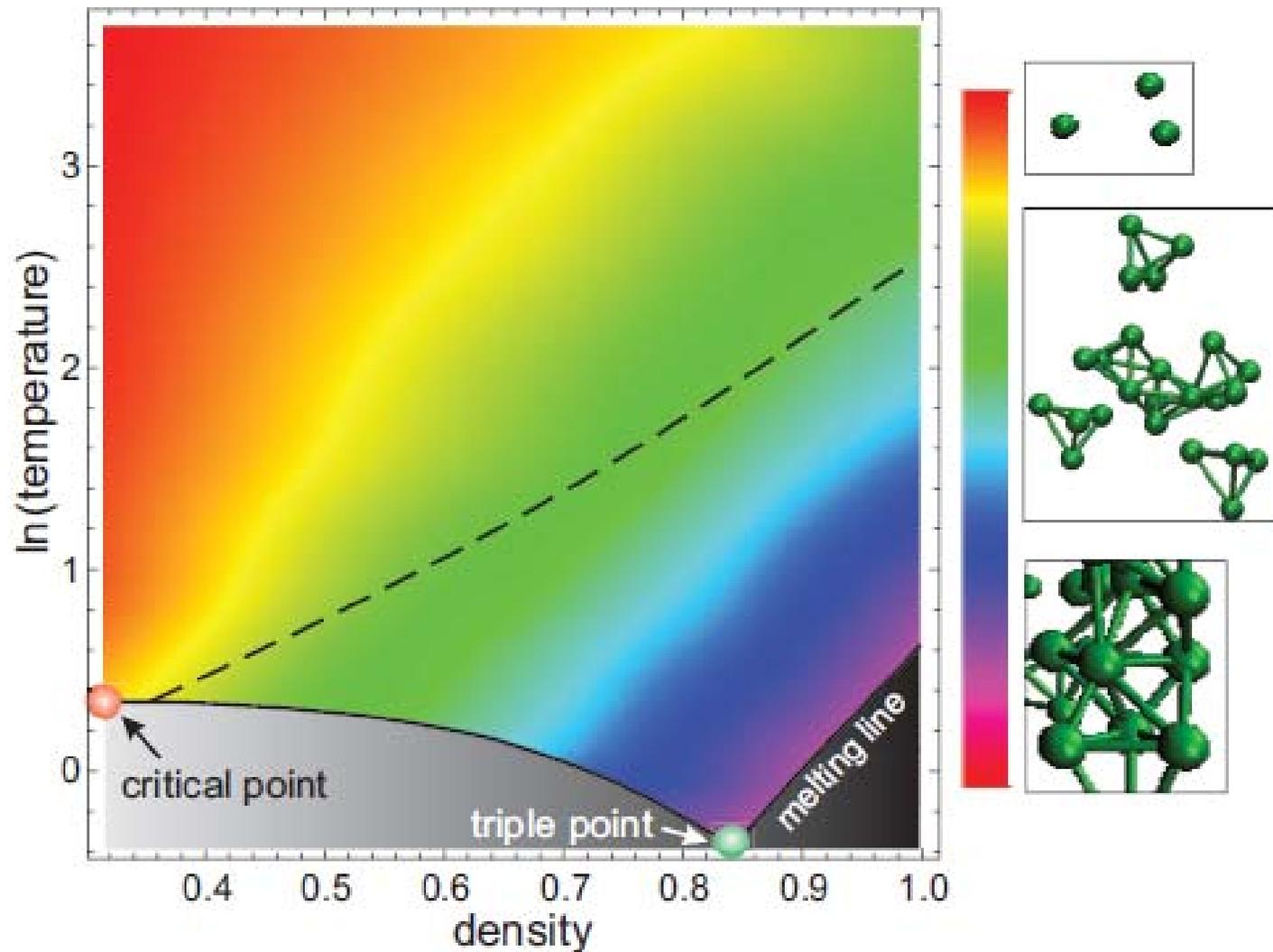
Отсутствие твердоподобного флюида при больших степенях отталкивания



Структурный кроссовер в аргоне на линии Френкеля

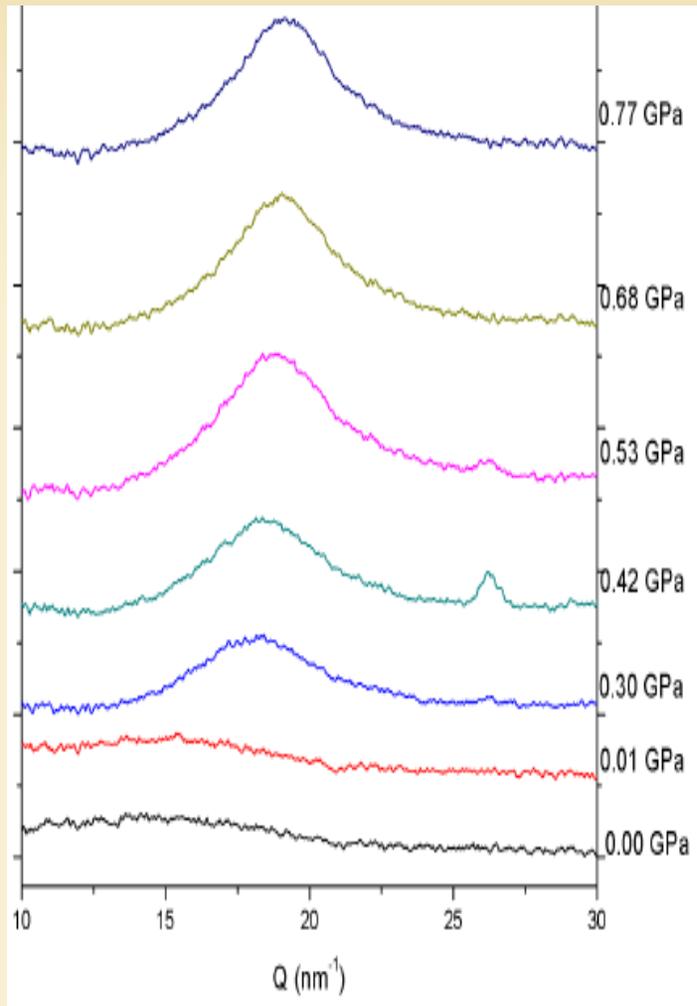


Структурный кроссовер как перколяция тетраэдрических кластеров

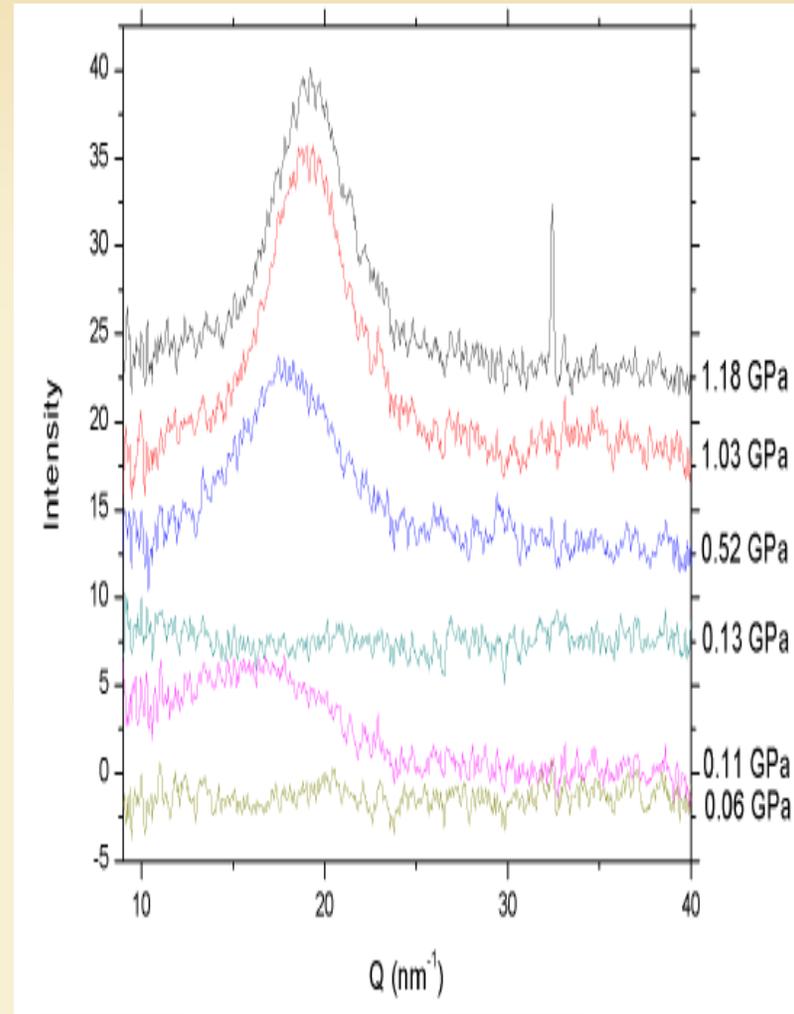


Структурный кроссовер во флюиде метана

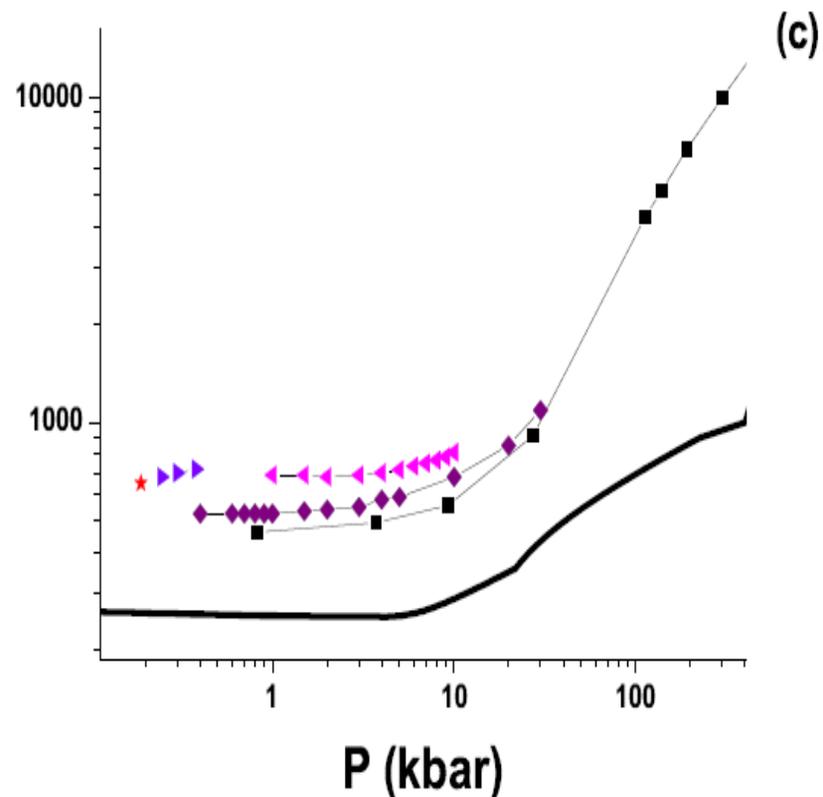
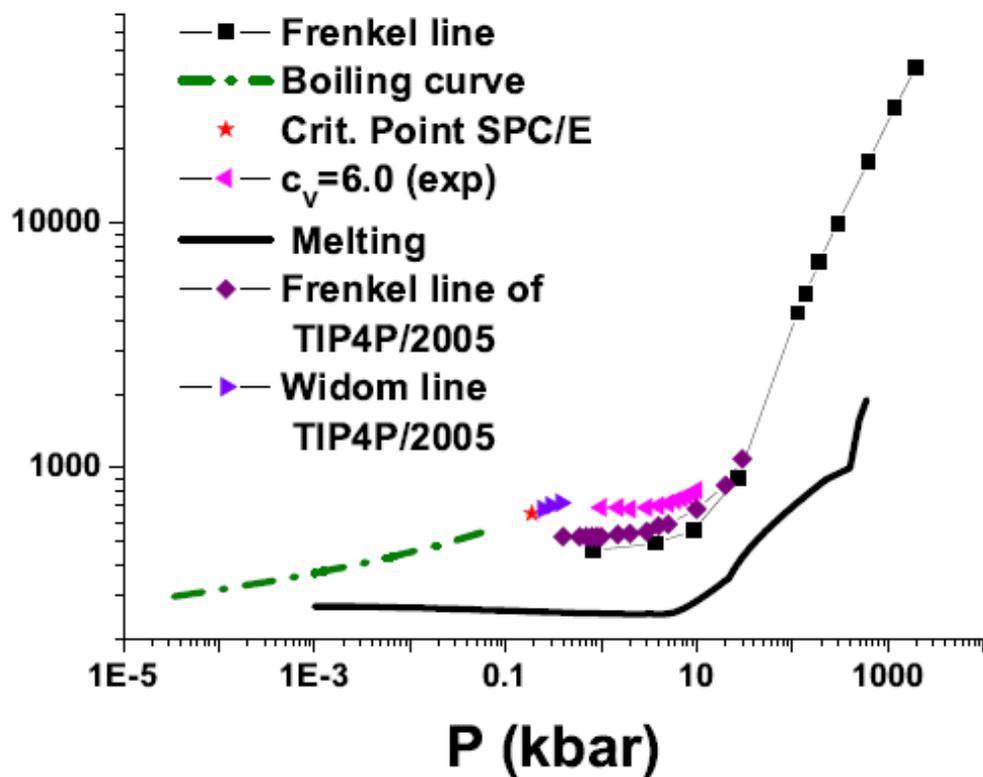
290K



530K

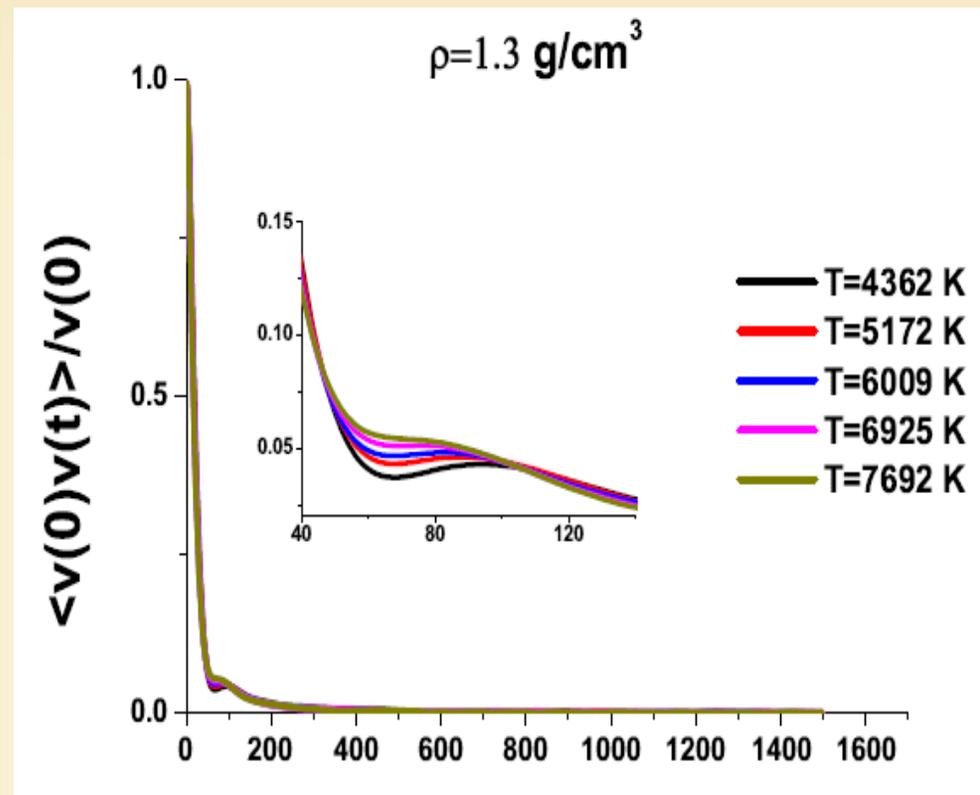
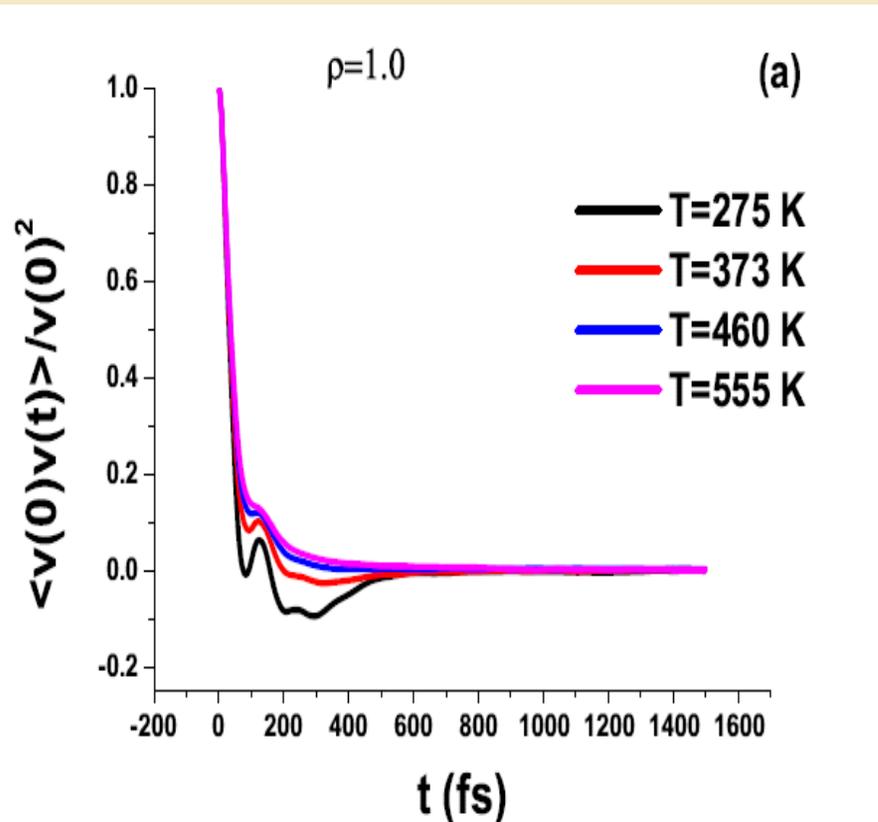


Линия Френкеля для воды

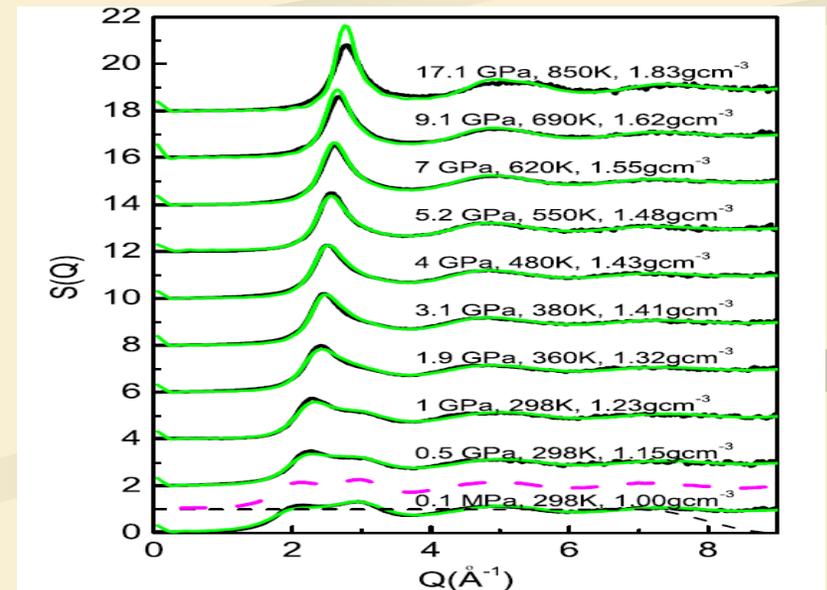
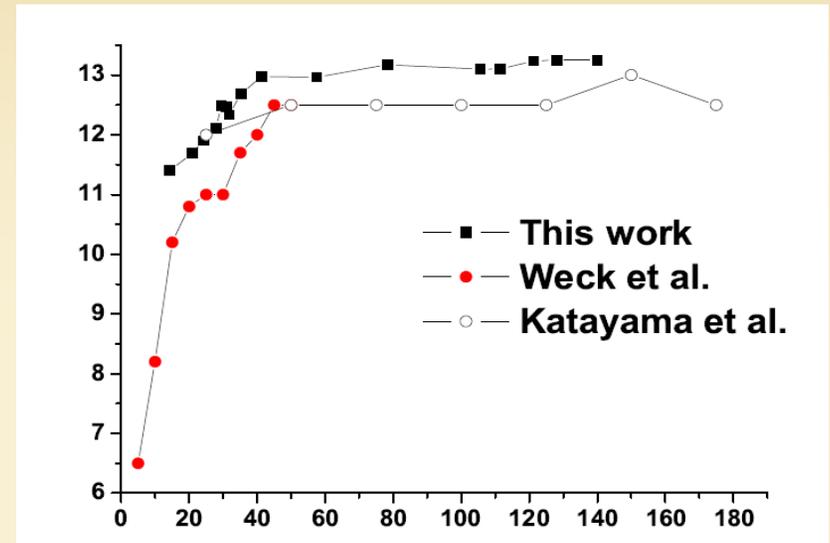
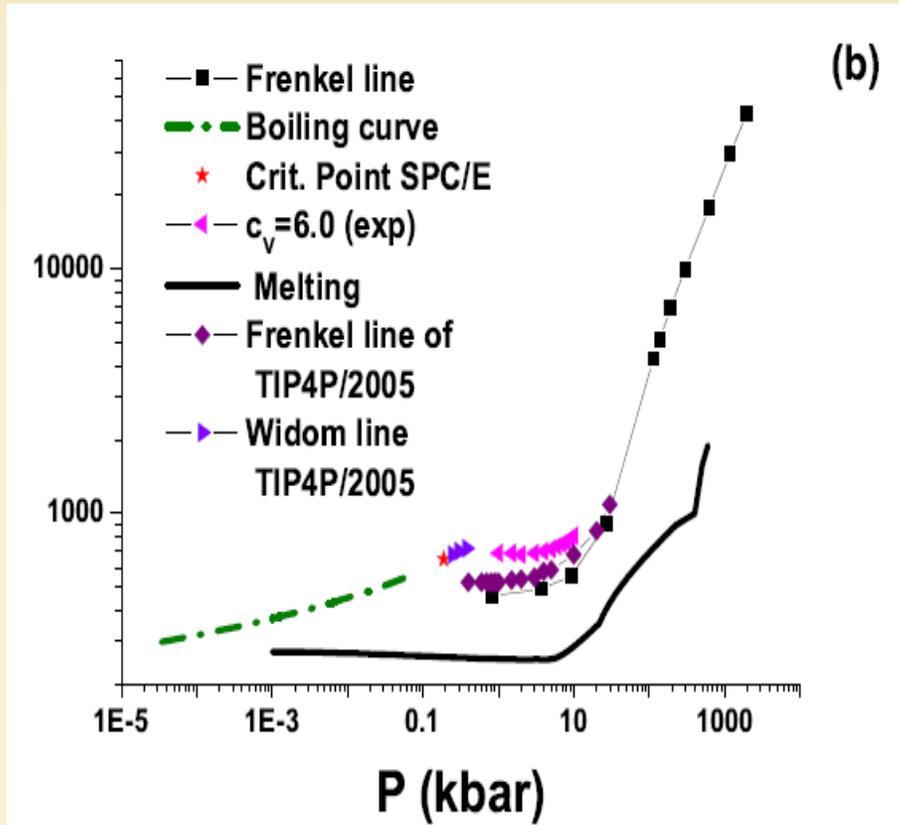


АФС ДЛЯ ВОДЫ

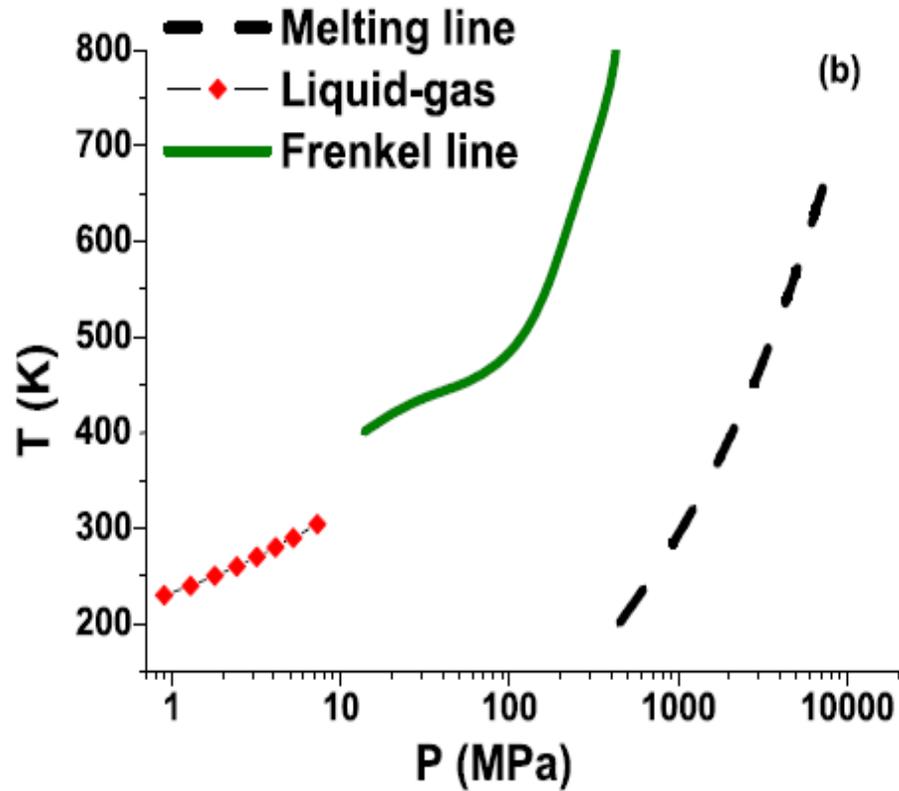
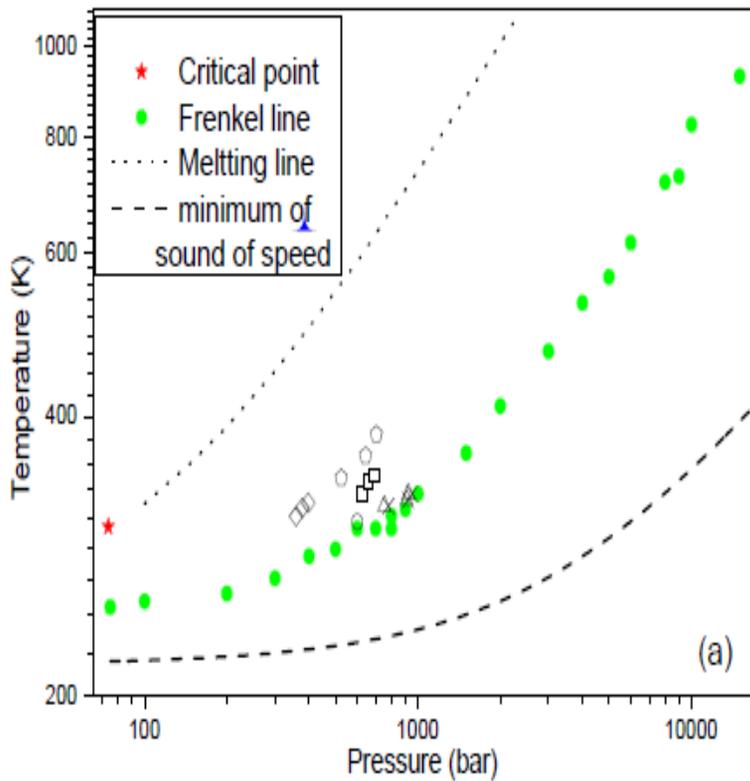
SPC/E model



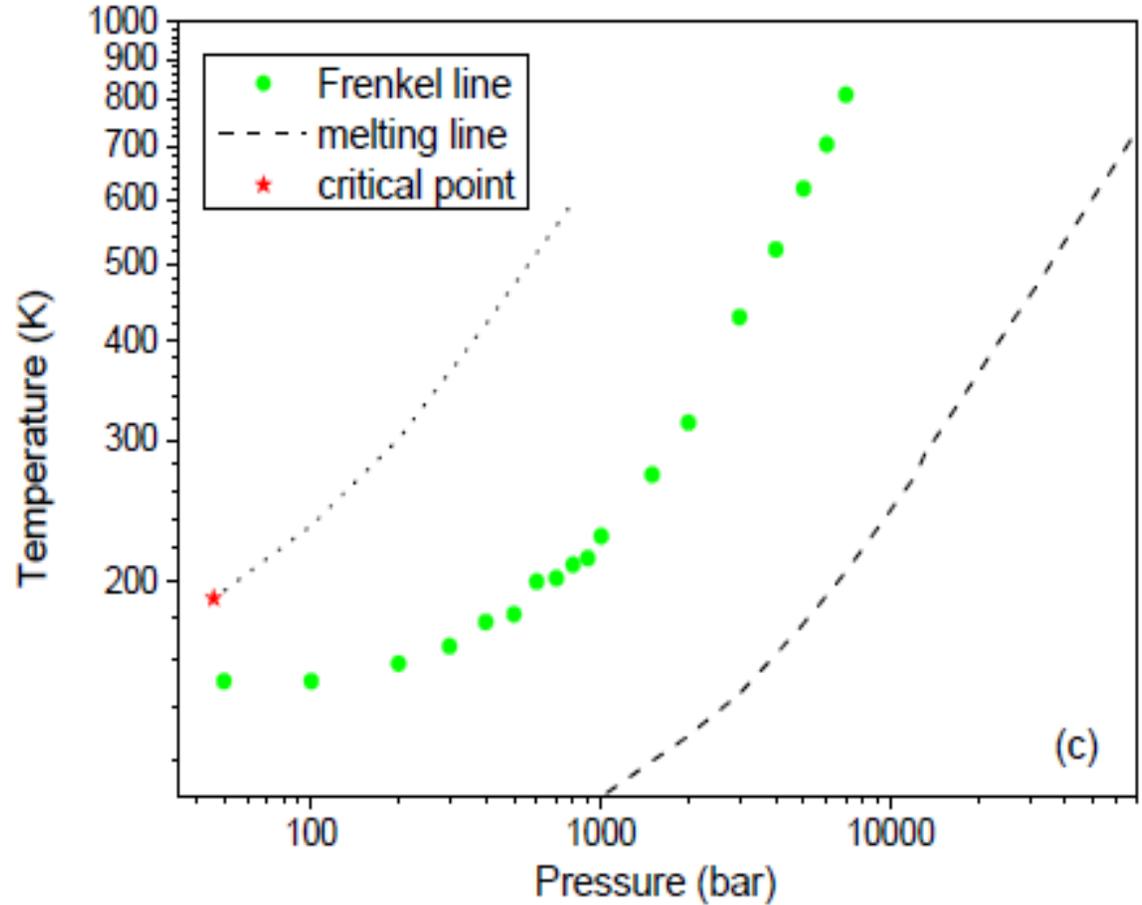
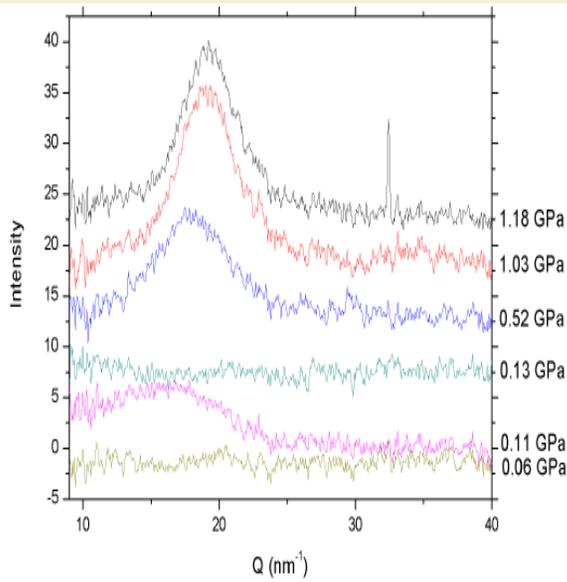
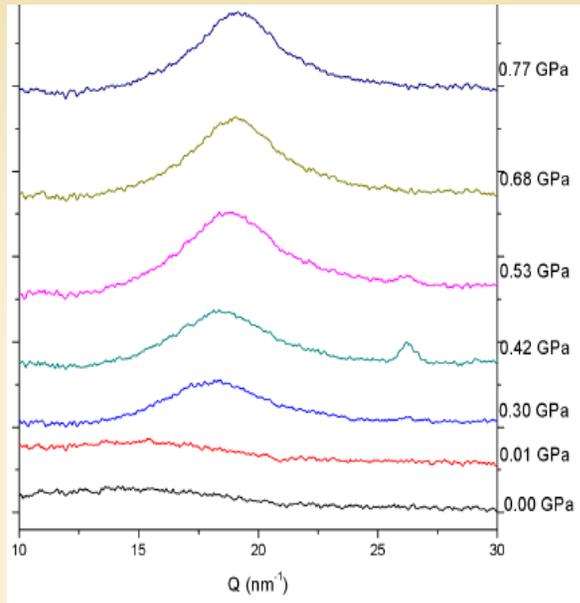
Линия Френкеля для воды и структурные изменения



Линия Френкеля для CO₂



Линия Френкеля для метана



Линия Френкеля для железа

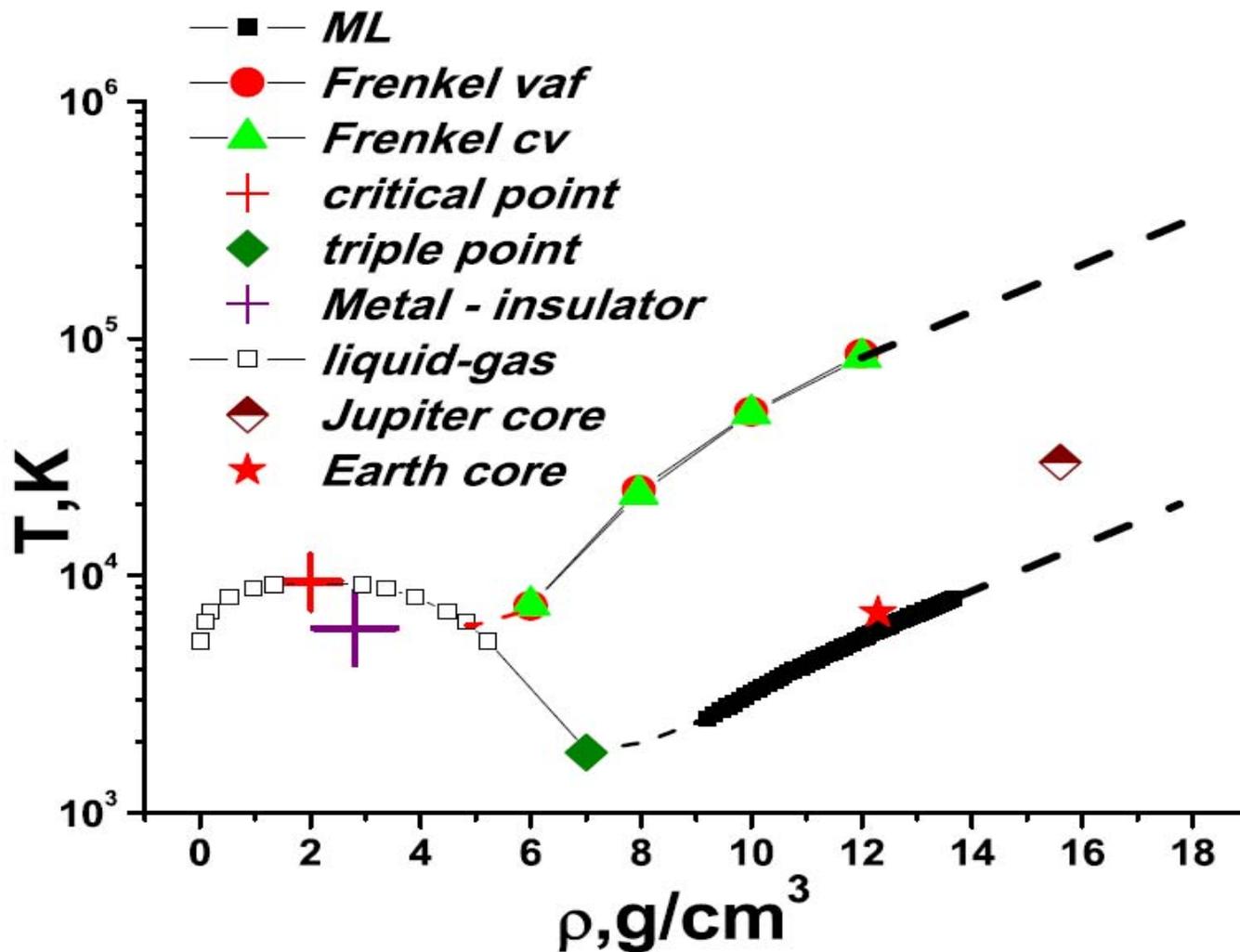


Figure 3 | Placing Frenkel line on the phase diagram of iron. Errors in

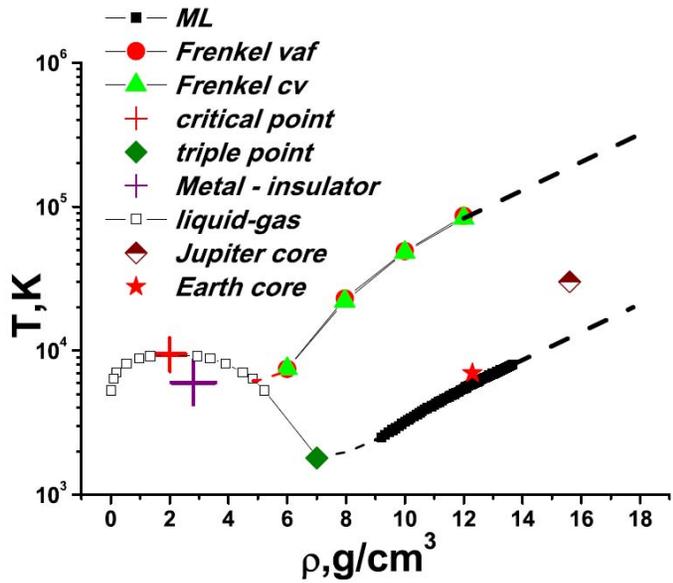
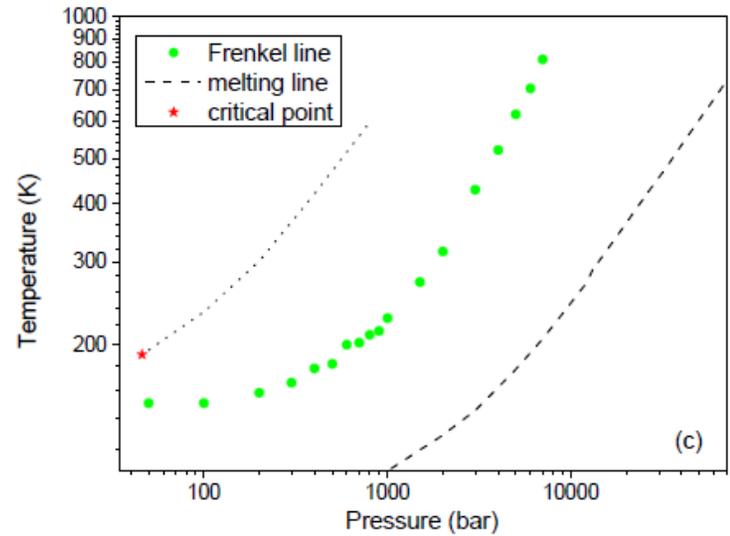
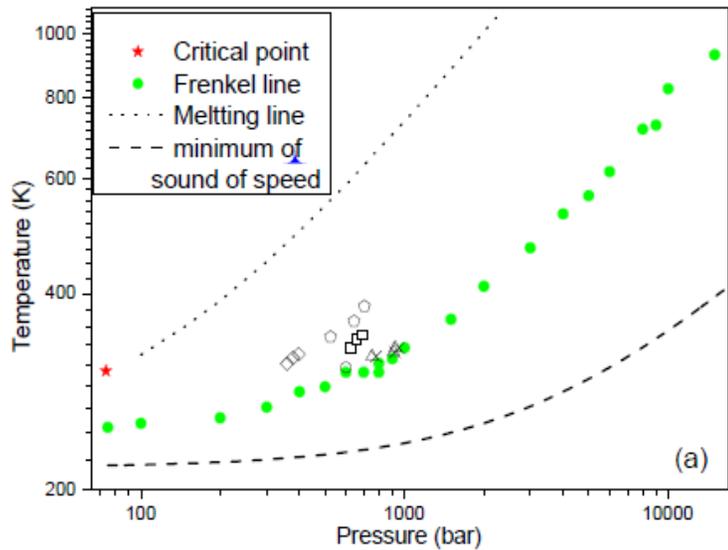
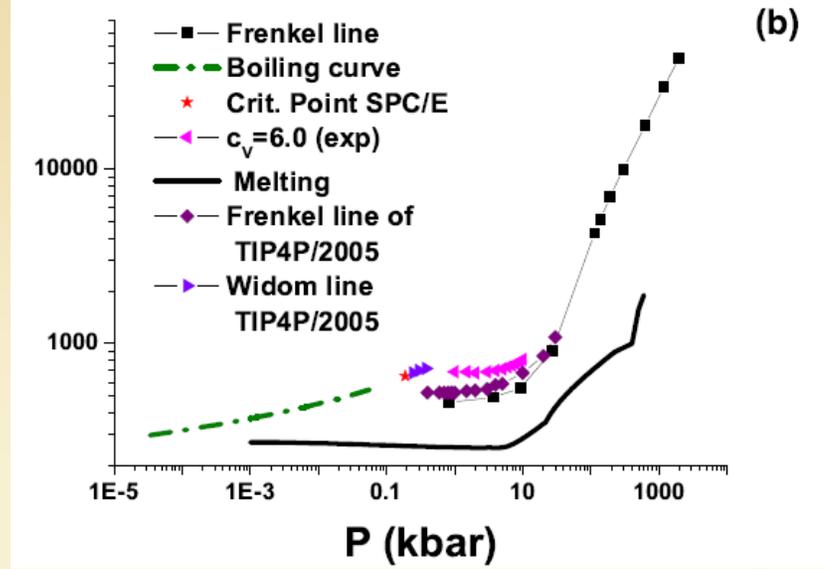
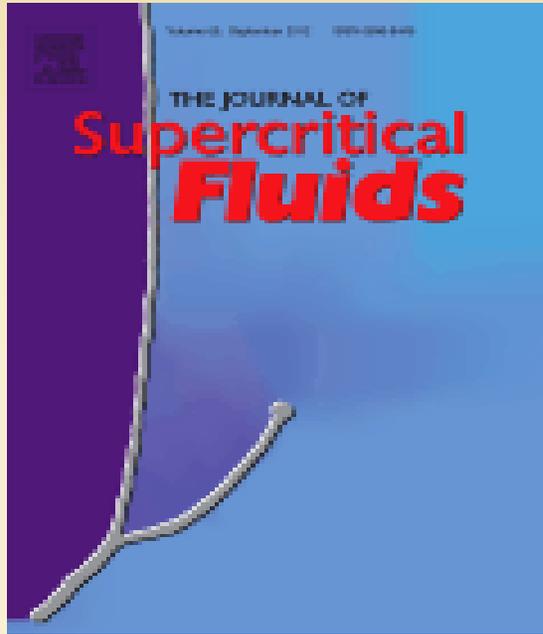


Figure 3 | Placing Frenkel line on the phase diagram of iron. Errors in



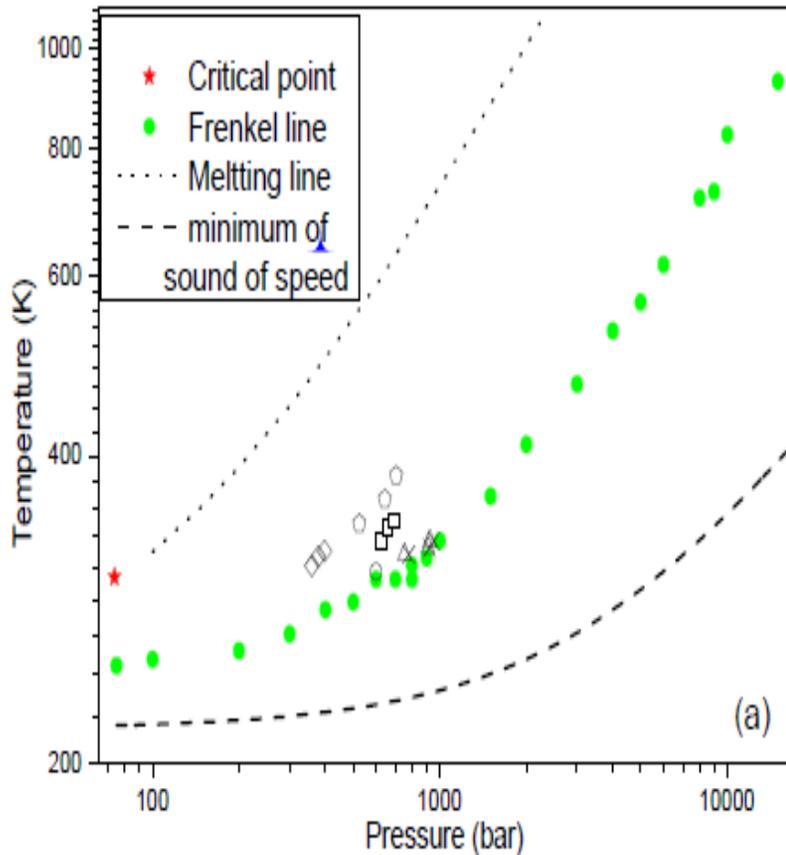
Сверхкритические технологии



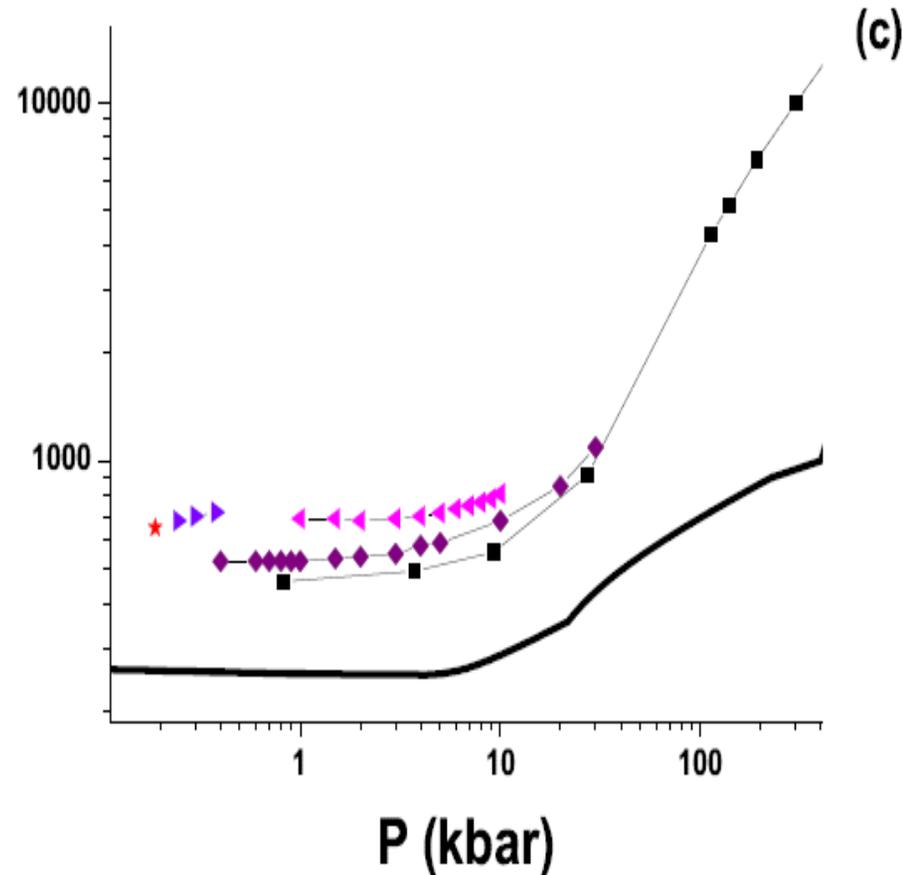
Carbon dioxide supply to SEPAREx tank (4 tonnes) from a cryogenic truck

Ультракритические технологии (>0.1 ГПа)?

CO₂



WATER



ВЫВОДЫ

1. Проблема описания жидкостей связана со сравнимостью по величине потенциальной и кинетической энергии; жидкость с точки зрения динамики не является «чистым» агрегатным состоянием
2. Понятие «сверхкритический» флюид – условное и малопродуктивное
3. «Твердоподобные» свойства жидкостей сохраняются вблизи линии плавления при сколь угодно высоких давлениях и температурах выше критических
4. Термодинамические свойства жидкости во всем диапазоне параметров от стекольного до газового состояния адекватно описываются квазидебаевской моделью
5. Динамический кроссовер жидкость-газ имеет место при сколь угодно высоких давлениях и совпадает с термодинамическим кипением при $T < 0.7 - 0.8 T_{crit}$

5. Пересечение линии динамического кроссовера (линии Френкеля) приводит к исчезновению сдвиговой жесткости на всех доступных частотах и качественным изменениям температурных и барических зависимостей всех свойств, включая структурные характеристики, теплоемкость, скорость звука, вязкость, коэффициент диффузии, теплопроводность и др.

6. Линии Френкеля идут подобно линиям плавления при температурах в 2.5 – 5 раз выше (на изобарах)

7. Для наиболее важных технологических флюидов (CO_2 , H_2O , CH_4) линии Френкеля при давлениях до 3 ГПа находятся при доступных температурах (до 1000С), что стимулирует экспериментальные исследования данных флюидов и их возможное использование в УЛЬТРАкритических технологиях при давлениях 1 – 30 кбар.