

## Термодинамические свойства жидкого цезия: поиск аномалий

© Л.Р. Фокин, Е.Ю. Кулямина

Объединенный институт высоких температур РАН,  
125412 Москва, Россия  
e-mail: lfokin@mail.ru, kulyamina.elena@gmail.com

Поступило в Редакцию 24 июня 2021 г.  
В окончательной редакции 24 августа 2021 г.  
Принято к публикации 1 сентября 2021 г.

Объявленный в конце 90-х годов прошлого столетия полиморфизм жидкого цезия при атмосферном давлении в области температур  $\sim 590$  К в виде фазового перехода второго рода не находит подтверждения в новых экспериментальных работах и при компьютерном моделировании свойств. В то же время вопрос, носит ли изменение свойств жидкого цезия при уменьшении или увеличении плотности до двух раз монотонный характер или сопровождается различными аномалиями, нуждается в дальнейших исследованиях.

**Ключевые слова:** жидкий цезий, полиморфизм, фазовый переход второго рода, плотность, адиабатический термический коэффициент давления, структура.

DOI: 10.21883/JTF.2022.01.51854.192-21

### Введение

В последние 20–30 лет тема фазовых переходов в неупорядоченных средах, в жидкостях (liquid-liquid phase transition LLPT) является одним из важных направлений научных исследований. Обзор работ на эту тему опубликован, например, в статье 2018 г. Anisimov M.A. et al. „Thermodynamics of fluid polyamorphism“ [1]. Ранее критический анализ экспериментальных и теоретических исследований, посвященных проблеме фазовых переходов в жидкостях, был представлен в [2,3]. При этом для однокомпонентных систем рассматриваются в первую очередь фазовые переходы первого рода (ФП-1), когда две фазы сосуществуют. В настоящей работе мы рассматриваем другой вариант — фазовые переходы второго рода (ФП-2). Как отмечает И.И. Новиков, линия ФП-2 является для обеих фаз границей устойчивости, „образованной слившимися в одну линию спинодалями обеих фаз“ [4].

Классическим примером ФП-2 является жидкая сера, для которой такой переход наблюдается при атмосферном давлении и температуре  $159^\circ\text{C}$ . Этому явлению посвящена обширная литература. По определению ФП-2, первые производные от термодинамического потенциала при  $p = \text{const}$  — плотность  $\rho = 1/v$ , энтропия  $s$  — совпадают для обеих фаз, а скачком меняются вторые производные: коэффициент термического расширения (КТР)  $\alpha = 1/v(dv/dT)_p$ , коэффициент сжимаемости  $\beta = -1/v(dv/dp)_T$ , теплоемкость  $c_p = T(ds/dT)_p$ . На линии ФП-2 выполняются уравнения Эренфеста, один из вариантов которых представлен ниже [5]:

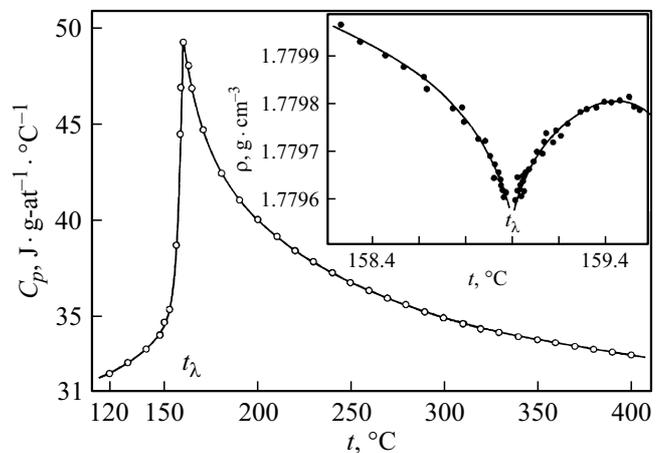
$$dp/dT = -(\alpha'' - \alpha')/(\beta'' - \beta'),$$

$$T(dp/dT)^2 = -(c_p'' - c_p')/v(\beta'' - \beta'). \quad (1)$$

Важно подчеркнуть, что для ФП-2 уравнения Эренфеста отражают связь скачков вторых производных так

же, как для ФП-1 уравнение Клапейрона–Клаузиуса является связующим звеном для скачков плотности и энтропии сосуществующих фаз. Вблизи линии ФП-2 КТР, сжимаемость, теплоемкость с обеих сторон испытывают заметные изменения, которые, со своей стороны, служат предвестником фазового перехода. Для серы характерная картина изменения плотности и теплоемкости вблизи ФП-2 с двух сторон от  $159^\circ\text{C}$  (показана на рис. 1, заимствованном из работы [6]).

Для серы  $p$ – $T$  зависимость линии полимеризации от давления, где реализуется ФП-2, была исследована в работе [7]. На начальном участке значение производной  $dT/dp = -0.18 \text{ K}\cdot\text{GPa}^{-1}$ , что позволяет, используя зависимости (1), осуществить согласование опытных данных по теплоемкости и КТР сосуществующих фаз. Характерно, что в фундаментальном справочнике по термодинамическим свойствам веществ издания 1978 г. [8] для жидкой серы приводятся зависимости теплоемкости до



**Рис. 1.** Картина изменения плотности и теплоемкости жидкой серы с двух сторон относительно температуры ФП-2.

и после 433 К (том 1, кн. 1, гл. 12), однако в кн. 2 в таблице свойств этот интервал температур отсутствует.

Во второй половине прошлого столетия были проведены обширные исследования теплофизических свойств жидкометаллических теплоносителей, в частности, щелочных металлов. При этом в ряде работ по термодинамическим свойствам жидкого цезия отмечаются некоторые особенности (аномалии) на температурной зависимости плотности насыщенной жидкости, которым авторы приписывают признаки ФП-2 [9–11]. В настоящей работе мы проводим анализ этих работ на фоне тех представлений и признаков о ФП-2 серы, которые были рассмотрены выше.

## 1. Опытные данные о плотности и адиабатическом термическом коэффициенте давления жидкого цезия

В 1965–70 гг. во вновь образованном Институте теплофизики Сибирского отделения АН в Новосибирске А.С. Басин и А.Н. Соловьев на установке, реализующей метод поглощения рентгеновских лучей, провели тщательные измерения плотности жидких свинца, галлия и цезия, для последнего 30 точек в интервале 307–1125 К [12]. В этой работе опытные данные о плотности жидкого галлия высокой чистоты в интервале температур 296–1408 К были „интерполированы отрезками трех прямых“. Отклонения опытных точек относительно сглаживающих зависимостей не превышали  $\sim 0.1\%$ . Как отмечают авторы работы, в районе пересечения прямых при 505 и 1020 К были зафиксированы резкие изменения КТР, и „такие изломы должны быть видны на температурных зависимостях других свойств“. Здесь мы имеем дело с проблемой непрерывного или скачкообразного изменения термодинамических свойств и, в частности, с вопросом о том, в каком случае пересекающиеся прямые свойства на изолиниях могут заменить истинные непрерывные зависимости.

Позже для жидкого цезия А.С. Басин с помощью метода проникающего излучения провел подробные измерения плотности на изобарах 0.6–20 atm. при температурах до 1260°C, около 220 опытных точек. Эти результаты измерений плотности были приведены к линии насыщения и аппроксимированы полиномом второй степени

$$\rho = 1.747 - 0.056x - 6.2 \cdot 10^{-4}x^2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3},$$

$$x = (t - 200)/100 \quad (2)$$

разбросом точек  $\sim 0.2\%$  относительно сглаживающей зависимости [9,13].

При проведении экспериментов по плотности цезия методом проникающего излучения и анализе опытных данных А.С. Басин наблюдал заметное ( $\sim 15\%$ ) падение КТР в интервале от температуры плавления до 150°C

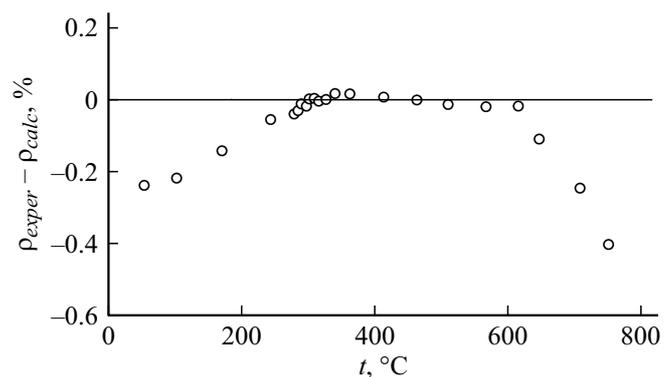
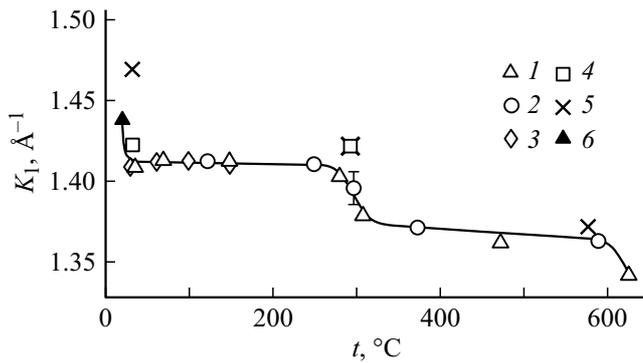


Рис. 2. Картина аномалий плотности цезия по данным работы [10].

и далее температурный рост КТР. Рассматривая это как аномалию свойств жидкости, автор в то же время не нашел достаточных аргументов, чтобы объявить пересечение линий плотности в этой области температур, как это сделано для галлия [12]. В справочных таблицах для плотности цезия в области 150°C [9] приведены данные, сглаженные „в пределах допустимых отклонений“, и зафиксирован минимум КТР на политерме плотности.

Практически через 10 лет, в 1979 г., признаки аномалий на бинадали жидкого цезия были заявлены в диссертации С.Н.Сковородко, подготовленной в ИВТАН под руководством Э.Э.Шпильрайна и В.А.Фомина [10]. В работе для измерения плотности жидкого цезия и ряда сплавов щелочных металлов был использован метод пикнометра переменной массы. Ампула с жидким металлом находилась в тщательно термостатированном объеме печи и имела выход в область комнатных температур через капилляр. Металл в ампуле и металлоприемник находились под давлением инертного газа. При нагреве ампулы избыток металла через капилляр сливался в металлоприемник, который в нужный момент перекрывался пробкой, а вытекший металл после разгерметизации установки вымывался. Взвешивание ампулы с металлом до и после опыта и учет необходимых поправок позволяли определять плотность металла при температуре печи. В этом весьма трудоемком эксперименте для плотности цезия на линии насыщения в интервале температур 322–1074 К были получены 24 опытные точки. Погрешность данных, по оценкам авторов, не превышала 0.15%. В диссертации аномалии цезия на политерме плотности показаны в виде трех отрезков опытных данных  $\rho(T)_{\text{exper}}$ , пересекающих линейную зависимость  $\rho(T)_{\text{calc}}$  плотности цезия из работы [14] (рис. 2).

На рисунке при температуре  $\sim 600$  К мы видим резкое изменение наклона линии первых 12 точек и затем через 8 точек в районе 900 К новое изменение наклона в другую сторону. Надо отметить два обстоятельства. Первое — рассматриваемые особенности поведения опытных данных лежат в границах 0.2%, что практически соответствует авторской оценке их



**Рис. 3.** Положение координаты  $K_1(S_{\max})$  первого максимума структурного фактора в зависимости от температуры по экспериментальным данным о рассеянии нейтронов в жидком цезии [16]. Обозначения: 1 — первая экспериментальная серия, 2 — вторая, 3–6 — данные других авторов.

погрешности. Второе — на рисунке в пределах 0.2% не виден разброс опытных данных относительно линейных зависимостей, что кажется странным для такого сложного эксперимента. К сожалению, мы не знаем, какие и в каких пределах менялись условия эксперимента, и поэтому не имеем доказательств воспроизводимости и достоверности рассматриваемых данных. Для жидкого цезия в диссертации первый скачок производных  $d\rho/dT$  в районе 600 К рассматривается как фазовый переход второго рода ФП-2. Опытные данные по плотности из работы [10] позже были приведены в [15], где они представлены полиномом второй степени

$$\rho = 1.747 - 0.056x - 6.2 \cdot 10^{-4}x^2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}, \quad (3)$$

где  $x = T/1000$ .

Отклонения опытных точек относительно этой зависимости лежат в пределах 0.1% и носят волнообразный характер.

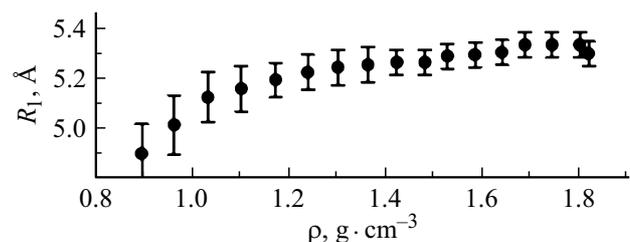
Естественно предполагать, что особенности в поведении теплофизических свойств на изолиниях вещества сопровождаются в той или иной степени изменениями в его структуре. В Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова на нейтронном дифрактометре были проведены исследования структуры жидкого цезия в интервале температур 35–650°C [16]. Металл высокой чистоты находился в тонкостенной ванадиевой ампуле. Диапазон волновых чисел  $K = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ , где  $\lambda = 1.37 \text{ \AA}$  — длина волны излучения,  $\theta$  — угол рассеяния, лежит в интервале 0.13–6.3  $\text{\AA}^{-1}$ . Опытные данные для угловой зависимости интенсивности рассеяния на изотермах позволили восстановить значения структурного фактора  $S(K)$  и зафиксировать положения первого максимума  $K_1(S_{\max})$  на шкале волновых чисел. В районе 230°C авторы наблюдали резкое изменение (падение) значений  $K_1(t)$  с ростом температуры (рис. 3), что, по их мнению, являлось подтверждением аномалии плотности жидкого цезия в этой области температур.

С другой стороны, на рис. 3 мы видим лишь резкое изменение положения первого максимума  $K_1(S_{\max})$ , и, надо отметить, не более того.

Одновременно нейтронографические исследования изменений структуры в жидком рубидии в зависимости от температуры были проведены в Институте физики АН Латвийской ССР [17,18]. Методика, интервал волновых чисел, интервал температур подобны тем, что и в работе [16]. Для рубидия в районе 300°C, как и для цезия в области 230°C, авторы наблюдали резкое изменение положения первого максимума структурного фактора  $K_1(S_{\max})$ . В статье [17] на рисунке показаны новые опытные данные о плотности жидкого рубидия [10] в интервале температур 100–750°C. Эти данные аппроксимированы тремя пересекающимися линиями, и первая точка пересечения  $\sim 300 \text{ К}$ . В рассматриваемых работах наблюдаемые особенности поведения структуры и плотности на политермах жидких рубидия и цезия качественно носят общий характер.

Надо отметить, что нейтроно- и рентгенографические исследования структуры жидких щелочных металлов, в частности цезия, в широком интервале температур и давлений проводились и проводятся специалистами в разных странах (см., например, [19,20]). В этих работах, как правило, основное внимание уделяется анализу свойств жидких металлов в околоскритической области их состояния. В то же время, например, в работе [20] на основе данных о рассеянии мощного синхротронного  $\gamma$ -излучения на жидком цезии построены изотермы структурного фактора  $S(K)$  и радиальной функции распределений  $g(R)$  в широком интервале температур 313–1873 К. Можно видеть (рис. 4), например, что положение первого максимума  $R(g_{\max})$  в интервале температур 313–773 К при уменьшении плотности цезия от 1.82 до 1.60  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$  изменяется монотонно и лишь незначительно уменьшается аналогично  $K_1(S_{\max})$ . Эти наблюдения не подтверждают аномалии в поведении плотности и структуры жидких цезия и рубидия, которые рассматривались выше в работах [16,17].

В статистической теории жидкостей связь структурных характеристик и теплофизических свойств выражается через интегральные зависимости. При этом многие проблемы такого анализа связаны с трудностями определения структуры при малых значениях волновых



**Рис. 4.** Положение первого максимума  $R_1$  радиальной функции распределения в зависимости от плотности жидкого цезия по данным работы [20].

чисел  $K$ . В этом отношении представляет особый интерес работа [21], в которой для многих, в частности для щелочных металлов, приведены значения структурного фактора  $S(K)$  при малых значениях чисел  $K > 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  в области температур на  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  выше температуры плавления.

Объявленные в работах [9,10,16–18] положения о возможности реализации ФП-2 в жидком цезии на линии насыщения вызвали интерес у многих исследователей. В частности, на этой почве возникло многолетнее сотрудничество группы исследователей свойств жидких металлов из Объединенного института высоких температур РАН (ИВТРАН) и сотрудников кафедры молекулярной физики физического факультета МГУ. К тому времени на кафедре под руководством проф. Л.П. Филиппова проводились активные исследования теплофизических свойств твердых и жидких металлов с использованием методов периодического нагрева проводников [22], и имелся опыт исследований теплоемкости жидкого цезия в широкой области температур [23]. Кроме того, на кафедре проводились измерения термодинамических свойств диэлектрических жидкостей (воды, углеводородов) с использованием упруготермического эффекта, основанного на соотношении Томсона [24] для описания процесса изотропического сжатия среды

$$\gamma = (\partial T / \partial p)_s = T \alpha_p / (\rho c_p), \quad (4)$$

где  $\gamma$  — адиабатический термический коэффициент давления (АТКД),  $s$  — энтропия,  $\alpha_p$  — изобарный коэффициент термического расширения,  $c_p$  — удельная изобарная теплоемкость. На кафедре была создана установка, которая по замыслам авторов должна была подтвердить или опровергнуть наличие ФП-2 в жидком цезии в области температур  $\sim 590 \text{ K}$  на основе идеи периодического адиабатического упруготермического воздействия на вещество. В то же время, анализируя структуру соотношения Томсона, можно видеть, что именно в области ФП-2 особенности (аномалии) поведения КТР и теплоемкости (рис. 1 для серы) могут компенсировать друг друга, но здесь важна практика работы на конкретном объекте.

В университете на кафедре для исследования упруготермического эффекта в жидком цезии была создана экспериментальная установка, основные характеристики которой приведены в работе [25]. Реализована схема сравнительных измерений температурного отклика при одновременном квазиадиабатическом сжатии металла и эталонной жидкости ( $n$ -гексан). Вещество находится в металлическом стакане, в который снизу введен капилляр диаметром  $3 \text{ mm}$ , к крышке которого изнутри приварена хромель-алюмелевая (ХА) термопара диаметром  $0.2 \text{ mm}$ . Импульсное периодически изменяемое с частотой  $\sim 3 \text{ Hz}$  давление  $\sim 1 \text{ MPa}$  жидкости создается гидравлическим генератором, производящим рост и сброс до нуля. Изменяемое давление жидкости через сильфон передается рабочему веществу. Оценки по

Отклонения  $\Delta = \rho_{\text{exper}} - \rho_{\text{calc}}$  опытных данных  $\rho_{\text{exper}}$  от аппроксимирующего полинома второй степени  $\rho_{\text{calc}}$  при температурах  $578\text{--}608 \text{ K}$  на этапе охлаждения

$T, \text{ K}$	578.5	583.2	588.0	593.0	598.0	603.2	608.5
$\rho_{\text{exper}}, \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1689.8	1682.7	1677.6	1679.7	1674.3	1673.8	1667.5
$\Delta, \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	4.0	-0.3	-2.9	2.0	-0.7	1.7	-1.6

уравнению Томсона (4) показывают, что при таком импульсе давления в жидком цезии в интервале  $400\text{--}700 \text{ K}$  возникает температурный отклик  $0.2\text{--}0.7 \text{ K}$  и на ХА термопаре напряжение  $U = 10\text{--}20 \mu\text{V}$ , которое легко регистрируется современной высокочувствительной аппаратурой. По существу, в этом варианте проведение АТКД эксперимента сводится к измерению отношения  $U_{\text{Cs}}/U_{\text{Stand}}$  цезия и эталонной жидкости и учету необходимых поправок. В процессе работы установки была усовершенствована схема крепления термопар, разработана процедура учета неадиабатичности и т.п. [23]. Определенный этап этих исследований отражен в публикациях [26,27]. В частности, в статье [26] для интервала температур  $403\text{--}605 \text{ K}$  приведена таблица опытных данных  $U_{\text{Cs}}/U_{\text{Stand}}$ , значения поправок на неадиабатичность и коэффициенты  $\gamma = (\partial T / \partial p)_s$ . Как ни странно, в этой и подобных публикациях авторов отсутствует информация о качестве металла до и после проведения эксперимента, схема заполнения установки, анализ на наличие газовых примесей в цезии. В работе на основе табличных данных построены графики  $U_{\text{Cs}}(T)/U_{\text{Stand}}(T_0)$  для двух серий, на которых виден скачок значений в районе  $590 \text{ K}$  и изменение монотонного хода функции (рис. 5).

Почему в статье не приводятся более подробные данные в этой области температур, не ясно. Тем не менее после обсуждения этих АТКД экспериментальных данных авторы отмечают, что „наблюдаемые аномалии теплофизических свойств цезия несут на себе черты фазового перехода 2-го рода“. В другой статье [27] авторы

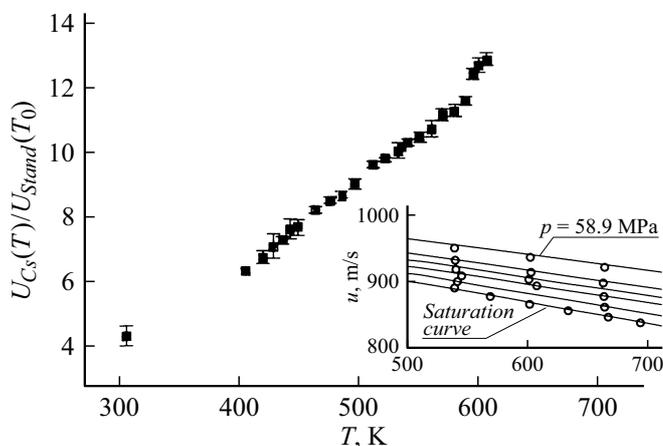


Рис. 5. Опытные данные по АТКД [26] и скорости звука в жидком цезии [28].

еще раз рассматривают все имеющиеся у них аргументы: особенности температурной зависимости плотности [10] и вязкости жидкого цезия, опытные данные об изменении структуры [16–18] и, главное, рассмотренные выше результаты измерений АТКД (рис. 5), и в заключение еще раз декларируют признаки ФП-2 в области 590 К.

На вставке рис. 5 показан фрагмент опытных данных о скорости звука в жидком цезии на линии насыщения  $u(T)$  и на изобарах до 600 бар [28]. На температурных зависимостях этих данных трудно усмотреть какие-либо особенности, которые бы подтверждали нерегулярный характер поведения АТКД в области 590 К в работах [26,27] и тем самым предполагаемый ФП-2.

## 2. Расчетные работы с признаками аномалий в жидком цезии

Гхати и Бахадори (Университет Шираз, Иран) проводили анализ свойств жидкого цезия на линии насыщения и при давлениях до 600 бар, используя метод линеаризованных изотерм

$$[(Z - 1)V^2]_T = C + BV,$$

где  $Z = pV/(RT)$  — фактор сжимаемости,  $p$  — давление,  $R$  — газовая постоянная,  $B$  и  $C$  — коэффициенты, связанные с параметрами потенциальной функции Леннарда–Джонса  $m-n$ , глубиной потенциальной ямы  $\varepsilon$  и диаметром столкновений  $\sigma$  [29,30]. Используя таблицы опытных данных о плотности жидкого цезия из работы [28] в интервале температур 400–1900 К с шагом 100 К, авторы оценили значения коэффициентов  $B(T)$  и  $C(T)$  на изотермах и построили графики зависимостей  $\varepsilon(T)$  и  $\sigma(T)$ . На графике  $\varepsilon(T)$  имеются две области немоного поведения точек. Первая — в районе 1350 К, которую авторы относят к началу перехода металл–неметалл в жидком цезии, и вторая, слабо выраженная, — в районе 600 К, которую относят к области возможного ФП-2, обсуждаемого в работах [16,17,26,27]. Естественно, этот результат, полученный сложным расчетным путем, заслуживает внимания. Однако при шаге изотерм 100 К в работе [28] нужна большая осмотрительность, чтобы за этой немонотонностью функции  $\varepsilon(T)$  видеть фазовый переход.

Работы по моделированию структуры и свойств жидких металлов и сплавов (топологически неупорядоченные системы) проводятся в Екатеринбурге — ИМЕТ УрО РАН, в Челябинске — ЮрГУ, в Ижевске — Физтех УрО РАН. Заметное место в этих работах занимают жидкие щелочные металлы как тестовые объекты с более простой по отношению к переходным металлам электронной системой, для которых имеются опытные данные о свойствах, вплоть до критических температур, при значительном изменении плотности на линии насыщения. Характерной чертой проводимых расчетов является широкое использование методов топологического анализа структур с помощью многогранников Вороного

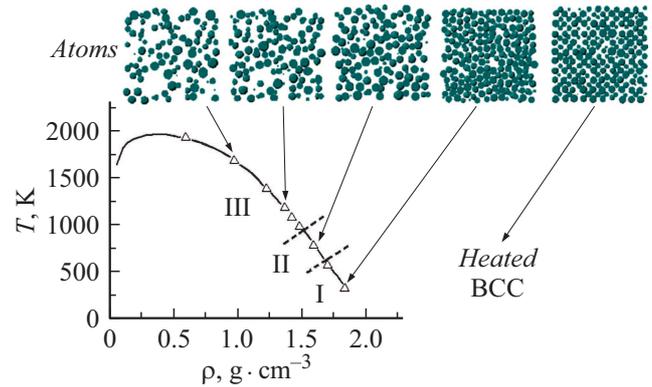


Рис. 6. Структурные фрагменты жидкого цезия и условные границы зон [32].

и симплексов Делоне. Многие вопросы методики и детали этих расчетов приводятся, например, в монографии [31]. Характерная картина изменения структуры жидкого цезия на линии насыщения, полученная в результате моделирования, показана на рис. 6 [32].

На рисунке выделены три зоны: плотная жидкость I, переходная область II и рыхлая жидкость III. Между зонами проведены четкие границы: I–II 590 К,  $1.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , II–III 930 К,  $1.46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Первая граница отождествляется с температурой ФП-2 (рис. 5), а сам фазовый переход рассматривается как установленный факт [26,27].

Д.К. Белашенко опубликовал серию статей, посвященных моделированию свойств жидких металлов в широком интервале температур и давлений. В качестве исходных для восстановления потенциалов были использованы опытные данные по структуре, стационарному сжатию и ударным волнам. В последнее время для потенциала взаимодействия автором последовательно применяется модель погруженного атома, когда к традиционному парному потенциалу добавляется влияние окружающей среды [33]. Что касается жидкого цезия, Д.К. Белашенко опубликовал статью „О структурном превращении в жидком цезии“, в которой рассматривается проблема полиморфизма в жидком цезии при давлениях  $\sim 4 \text{ GPa}$  и при температуре  $220^\circ\text{C}$  [34]. Эта статья служит реакцией на публикацию 2005 г., в которой были представлены опытные данные о рассеянии рентгеновских лучей в цезии при указанных выше параметрах [35]. Анализируя изменение структурного фактора и радиальной функции распределения на изотерме в зависимости от давления, авторы [35] в районе 4 GPa зафиксировали резкое уменьшение объема (до 17%) и переход типа ФП-1. Надо отметить, что в этой работе все данные о плотности носят расчетный характер. Такой результат для относительно простой системы на фоне других работ по полиморфизму жидких неупорядоченных систем имел принципиальное значение и косвенно подтверждал возможность возникновения ФП-2 в цезии при атмосферном давлении, которую мы обсуждали выше. Анализируя [35], Д.К. Белашенко, опираясь на свой многолетний

опыт работы с такими экспериментальными данными и проведенные им расчеты, отметил, что некорректность результатов этих дифракционных исследований может быть связана с неверными определениями объема и координационных чисел в жидком цезии. Основной вывод проведенного анализа — „никаких признаков структурных превращений не обнаружено“. Прошло четыре года. В новой экспериментальной работе, но теперь не по рассеянию, а по поглощению рентгеновских лучей, в рассматриваемой области параметров признаки ФП-1 для жидкого цезия не были обнаружены [36].

Структурные и фазовые превращения в неупорядоченных системах являются одним из направлений работ Института физики высоких давлений РАН (ИФВД). Ю.Д. Фомин и соавторы из ИФВД в 2018 г. опубликовали результаты компьютерного моделирования методами молекулярной динамики (МД) термодинамических свойств жидкого цезия при невысоких давлениях для тестирования предполагаемого полиморфизма в районе 590 К [37]. МД моделирование проводилось в  $NpT$ -ансамбле (isothermal-isobaric ensemble) на массиве 3456 частиц. В качестве потенциала использован потенциал погруженного атома из работы [34]. Рассчитаны массивы  $pVT$ -данных и значения энтальпии на изобарах в интервале 300–1200 К, при их дифференцировании значения КТР, теплоемкости  $C_p$  и АТКД (4). Рассчитанные коэффициенты до 900 К качественно согласуются с опытными данными. На графиках в области 600 К можно видеть небольшие нарушения монотонности поведения КТР и теплоемкости, которые автоматически отражаются и на поведении АТКД. По мнению авторов, проведенные ими расчеты не подтверждают заявленный полиморфный переход жидкость–жидкость в работах [26,27] с оговоркой, что причины появления „шумов“ на политермах свойств в области 600 К нуждаются в дальнейших исследованиях, с чем трудно не согласиться.

## Заключение

Прошло 20 лет со времени появления основных публикаций [26,27], в которых рассматривалась аномалия свойств жидкого цезия при атмосферном давлении „по типу фазового перехода второго рода“. С тех пор новые опытные данные, подтверждающие выдвинутую гипотезу, не были опубликованы.

Исследования плотности жидких металлов и сплавов в широком интервале температур методом поглощения рентгеновских лучей, начатые в свое время в Институте теплофизики СО РАН А.С. Басиным [9,12,13], активно проводятся в наше время. В 2020 г. сотрудниками института опубликована работа, посвященная исследованию плотности жидкого сплава Cs–Bi при температурах до 1000 К, в которой отдельно приводятся данные для жидкого цезия [38]. Металл высокой чистоты находился в стальном тонкостенном контейнере. Температура измерялась термомпарой ХА. Публикации авторов со-

держат детали экспериментов и оценки погрешностей опытных данных. Мы имели возможность более детально проанализировать опытные данные для цезия при нагреве и охлаждении в интервале 500–700 К. Результаты измерений плотности прямого и обратного хода совпадают в пределах 0.2–0.3%. Принципиально важно то, что отклонения опытных данных от сглаживающей зависимости на каждом этапе носят случайный характер, и выделить участок систематических отклонений, который бы демонстрировал некоторую аномалию в поведении плотности, нет оснований (см. таблицу).

Анализируя эти данные, мы не видим оснований в рассматриваемом интервале температур для выделения двух пересекающихся участков политермы плотности, как это сделано в работе [10] (рис. 2), и тем самым подтверждения реализации ФП-2.

В это же время на физическом факультете МГУ были проведены новые исследования упруготермического эффекта в жидком цезии по несколько уточненной по сравнению с [26,27] методике в интервале температур 320–620 К [39]. Опыты проводились короткими сериями. При анализе результатов авторы не зафиксировали ожидаемый скачок АТКД в области 590 К, подчеркивая одновременно повышенный разброс опытных данных в интервале 550–600 К.

Тем самым новые опытные данные о структуре [20] и плотности [38], а также результаты компьютерного моделирования [37] свойств жидкого цезия при атмосферном давлении в области 590 К не подтверждают предполагаемый полиморфизм в форме ФП-2, который был заявлен в работах [10,26,27].

По-видимому, реализация ФП-2 на термодинамической поверхности жидких металлов маловероятна. В то же время появление различных аномалий в виде экстремумов на изолиниях свойств вполне возможно. Например, для жидкого цезия в эксперименте зафиксирован максимум скорости звука  $u_{\max}$  на изотерме 500 К при давлении  $\sim 2$  ГПа [40], и задача заключается в том, чтобы построить  $(p, T)_u$ -линию в широком интервале параметров, как это сделано для максимумов плотности воды в нормальном и метастабильном состояниях [41].

Надо отметить, что при проведении исследований свойств жидкого цезия в широком интервале параметров все авторы явно или неявно имеют в виду работы по сжимаемости и фазовой диаграмме твердой фазы. Известно, что при комнатной температуре при сжатии цезий испытывает переходы — вначале структурный ОЦК–ГЦК в районе 21 kbar, и затем электронный  $5s-5d$  при давлении  $\sim 42$  kbar [42,43]. И все же, рассматривая структурные и электронные свойства на бинадали жидкой фазы цезия, мы находимся в другой области плотностей фактора упаковки атомов и структуры электронной подсистемы.

Проблема полиморфизма веществ в жидком состоянии сохраняет актуальность, что нашло отражение, например, в новом обстоятельном обзоре на эту тему [44], где представлены итоги экспериментальных и

теоретических исследований фазовых переходов в однокомпонентных жидких и аморфных средах, в основном на уровне 2019 г. В статье [44] проанализированы новые уникальные опытные данные по фазовой  $T-p$ -диаграмме серы [45]. Диаграмма включает линию ФП-2 и ее пересечение с линией равновесия жидкой и твердой фаз. Выше по давлению экспериментально зафиксирована линия ФП-1 двух полимерных жидкостей, которая заканчивается критической точкой с параметрами 1100–1200 К и 2.1–2.2 ГПа. Это вторая, после переохлажденной воды, критическая точка в жидкой фазе.

## Благодарности

Мы благодарны Р.А. Хайрулину (ИТ СО РАН), который познакомил нас с новыми опытными данными по плотности жидкого цезия [38].

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M.A. Anisimov, M. Duska, F. Cauplin, L.E. Amrhein, A. Rosenbaum, R.J. Sadus. *Phys. Rev. X*, **8**(1), 011004 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevX.8.011004
- [2] М.Г. Васин, В.И. Ладынов. *Вестник Удмуртского ун-та. Сер. физика.* (4), 99 (2005).
- [3] М.Г. Васин, В.А. Стекольников, В.И. Ладынов. *Вестник Удмуртского ун-та. Сер. физика.* (4), 93 (2006).
- [4] И.И. Новиков. *ТВТ*, **41**(3), 366 (2003). [I.I. Novikov. *High Temperature*, **41**(3), 312 (2003). DOI: 10.1023/A:1024278207716]
- [5] И.И. Базаров. *Термодинамика* (ГИФМЛ, М., 1961)
- [6] А.Г. Кобзуненко, К.И. Кугель, Л.А. Макарова, М.А. Средницкая, Н.А. Татишвили. *ТВТ*, **29**(5), 903 (1991). [A.G. Kobzunenko, K.I. Kugel', L.A. Makarova, N.A. Tatiashvili. *High Temperature*, **29**(5), 712 (1991).]
- [7] K. Brollos, G.M. Schneider. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **78**(3), 296 (1974). DOI: 10.1002/bbpc.19740780315
- [8] В.П. Глушко, Л.В. Гурвич, Г.А. Бергман, И.В. Вейц, В.А. Медведев. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* (Наука, М., 1978), т. 1, кн. 1,2.
- [9] А.С. Басин. Автореф. канд. дисс. (Институт теплофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1970)
- [10] С.Н. Сквородько. Канд. дисс. (Институт высоких температур АН СССР, М., 1979)
- [11] V.A. Alekseev, L.A. Blagonravov, F. Modhen, I.V. Samorodskaja. *J. Non-Cryst. Solids*, **156–158**, (2), 659 (1993). DOI: 10.1016/0022-3093(93)90041-U
- [12] А.С. Басин, А.Н. Соловьев *ПМТФ*, **6**, 83 (1967).
- [13] А.С. Басин. В сб.: *Исследование теплофизических свойств веществ*, под ред. С.С. Кутателадзе (Наука, Новосибирск, 1970)
- [14] Э.Э. Шпильрайн, К.А. Якимович. *ТВТ*, **5**(2), 239 (1967).
- [15] Э.Э. Шпильрайн, В.А. Фомин, С.Н. Сквородько, А.Г. Мозговой. *ЖФХ*, **75**(12), 2288 (2001).
- [16] Ю.И. Шарыкин, В.П. Глазков, С.Н. Сквородько, В.А. Соменков, В.А. Фомин, С.Ш. Шильштейн, Э.Э. Шпильрайн. *ДАН СССР*, **244**(1), 78 (1979).
- [17] А.Ю. Астапович, Е.М. Иолин, Е.Н. Козлов, В.О. Николаев, С.Н. Сквородько, В.А. Фомин, С.Е. Циркунова, Ю.И. Шарыкин, Э.Э. Шпильрайн. *ДАН СССР*, **263**(1), 73 (1982).
- [18] В.О. Николаев. Автореф. канд. дисс. (Институт высоких температур АН СССР, М., 1986)
- [19] R. Winter, T. Bodensteiner. *High Press. Res.*, **1**(1), 23 (1988). DOI: 10.1080/08957958808202478
- [20] K. Matsuda, S. Naruse, K. Hayashi, K. Tamura, M. Inui, Y. Kajiharal. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **98**(1), 012003 (2008). DOI: 10.1088/1742-6596/98/1/012003
- [21] Y. Waseda. *Z. Naturforsch.*, **38a**, 509 (1983).
- [22] Л.П. Филиппов. *Измерения теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева* (Энергоатомиздат, М., 1984)
- [23] Л.А. Благоврамов, Л.П. Филиппов, В.А. Алексеев, В.Н. Шнерко. *ИФЖ*, **44**(3), 438 (1983). [L.A. Blagonravov, L.P. Filippov, V.A. Alekseev, V.N. Shnerko. *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **44**(3), 304 (1983). DOI: 10.1007/BF00827368]
- [24] Л.П. Филиппов, В.А. Стасенко, Л.А. Благоврамов. *Измерительная техника*, **1**, 48 (1984).
- [25] Л.А. Благоврамов, Модхен Фейссал. *ПТЭ*, **4**, 167 (1991).
- [26] Л.А. Благоврамов, Л.А. Орлов, С.Н. Сквородько, В.А. Алексеев. *ТВТ*, **38**(4), 566 (2000). [L.A. Blagonravov, L.A. Orlov, S.N. Skovorod'ko, V.A. Alekseev. *High Temperature*, **38**(4), 542 (2000). DOI: 10.1007/BF02755799]
- [27] L.A. Blagonravov, S.N. Skovorod'ko, A.S. Krylov, L.A. Orlov, V.A. Alekseev, E.E. Shpilrain. *J. Non-Cryst. Solid.*, **277**(2–3), 182 (2000). DOI: 10.1016/S0022-3093(00)00315-X
- [28] V.F. Kozhevnikov, S.P. Naurzakov, A.P. Senchenkov. *J. Moscow Phys. Soc.*, **1**, 171 (1991).
- [29] M.H. Ghatee, M. Bahadori. *J. Chem. Phys. B*, **105**(45), 11256 (2001). DOI: 10.1021/jp011592q
- [30] M.H. Ghatee, M. Bahadori. *Fluid Phase Equilib.*, **233**(2), 151 (2005). DOI: 10.1016/j.fluid.2005.04.001
- [31] Б.Р. Гельчинский, А.А. Мирзоев, А.Г. Воронцов. *Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров* (Физматлит, М., 2011)
- [32] A. Vorontsov, D. Kutz. *EPJ Web of Conferences*, **15**, 01004 (2011). DOI: 10.1051/epjconf/20111501004
- [33] Д.К. Белашенко. *УФН*, **183**(12), 1286 (2013). [D.K. Belashchenko. *Physics-Uspekhi*, **183**(12), 1176 (2013). DOI: 10.3367/UFNe.0183.201312b.1281]
- [34] Д.К. Белашенко. *ЖФХ*, **88**(9), 1373 (2014). [D.K. Belashchenko. *Rus. J. Phys. Chem. A*, **88**(9), 1533 (2014). DOI: 10.1134/S0036024414090052]
- [35] S. Falconi, L. Lundegaard, C. Hejny, M. MacMahon. *Phys. Rev. Lett.*, **94**(12), 125507 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.125507
- [36] T. Hattori. *Phys. Rev. B*, **97**(10), 100101(R) (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.100101
- [37] Yu.D. Fomin, E.N. Tsiok, V.N. Ryzhov. *Phys. Chem. Liq.*, **57**(5), 650 (2019). DOI: 10.1080/00319104.2018.1509969
- [38] R.A. Khairulin, R.N. Abdullaev, S.V. Stankus. *Phys. Chem. Liq.*, **58**(2), 143 (2020). DOI: 10.1080/00319104.2018.1553042
- [39] L.A. Blagonravov, A.A. Modenov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1385**, 012043 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1385/1/012043

- [40] F. Decremps, S. Ayrinhac, M. Gauthier, D. Antonangeli, M. Morand, Y. Garino, P. Parisiades. *Phys. Rev. B*, **98** (18), 184103 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.184103
- [41] Л.Р. Фокин. *ЖФХ*, **92** (10), 1450 (2018). DOI: 10.1134/S004445371810007 [L.R. Fokin. *Rus. J. Phys. Chem. A*, **92** (10), 1877(2018). DOI: 10.1134/S0036024418100072]
- [42] M. Trömel, S. Hübner, K. Taxel. *Z. Naturforsch. B*, **58b**, 1147 (2003).
- [43] E.Yu. Tonkov, E.G. Ponytovsky. *Phase Transition of Elements Under High Pressure* (CRC Press, 2007)
- [44] H. Tanaka. *J. Chem. Phys.*, **153** (13), 130901 (2020). DOI: 10.1063/5.0021045
- [45] L. Henry, M. Mezouar, G. Garbarino, D. Sifre, G. Weck, F. Datchi. *Nature*, **584**, 382 (2020). DOI: 10.1038/s41586-020-2593-1