

УДК 544.03

АНАЛИЗ ДАННЫХ О НУЛЕВЫХ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТАХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

© 2020 г. Л. Р. Фокин*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: lfokin@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2018 г.

После доработки 21.10.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

Многие особенности, аномалии свойств воды при низких температурах и отрицательных давлениях или водорода и азота при мегабарных давлениях и высоких температурах связаны с нулевыми и отрицательными коэффициентами термического расширения. В работе выполнен обзор многочисленных примеров проявления этих особенностей для разных веществ в различных состояниях. Совокупность системы данных и методов анализа отрицательных коэффициентов термического расширения выделена в самостоятельное направление исследований.

DOI: 10.31857/S0040364420020052

ВВЕДЕНИЕ

Последние 25–30 лет в ведущих журналах по физике конденсированного состояния веществ и материаловедению опубликованы десятки обзоров [1–7], в которых с научной и прикладной точек зрения рассматриваются свойства веществ с нулевым и отрицательным коэффициентами термического расширения (КТР), что отражает актуальность данной тематики. В известной монографии [8] отрицательным КТР твердых тел посвящена отдельная глава. В то же время в [1–7] содержится информация по КТР только твердых тел в основном при нормальном давлении. Все особенности поведения жидкостей в нормальном и переохлажденном состояниях и роль отрицательных КТР применительно к проблеме поведения энтропии при сверхвысоком сжатии веществ в этих обзорах не рассматриваются.

Основным побудительным мотивом предыдущей статьи автора [9] и отчасти данной публикации является стремление при анализе термодинамической зависимости

$$\left(\frac{dS}{dp}\right)_T = -\alpha V, \quad (1)$$

где $\alpha = (\partial \ln V / \partial T)_p$ – изобарный КТР; S , T , p , V – энтропия, температура, давление, объем, выяснить, могут ли отрицательные КТР служить инструментом для ограничения падения энтропии с ростом давления на изотерме и, в конечном счете, для недопущения появления отрицательной энтропии. Эта проблема была сформулирована

Бриджменом еще в 1935 г. [10, 11]. Дополнительный интерес к данной теме связан с публикацией в 2012 г. статьи Медведева А.Б. и Трунина Р.Ф. [12], в которой авторы рассматривали возможность реализации в силикатных системах при высоких значениях параметров состояний с отрицательными КТР и коэффициентом Грюнайзена и влияние этих особенностей свойств на процессы в недрах Земли, а также с дискуссией в связи с публикацией [13]. Медведев А.Б. возвращается к вопросу о возможной роли отрицательных КТР и коэффициента Грюнайзена при интерпретации данных по ударно-волновым экспериментам с продуктами сгорания топлив [14] и при сжатии водорода [15].

Условия устойчивости однородной термодинамической системы налагают ограничения на изохорную теплоемкость $C_V > 0$ и изотермический модуль сжатия $K_T = -V(\partial p / \partial V)_T > 0$, которые входят в выражения для диагональных элементов детерминанта устойчивости, составленных из вторых производных внутренней энергии по однородным взаимодействиям [16]. Одновременно с этим КТР и связанные с ним коэффициенты присутствуют в выражениях и для недиагональных элементов этого детерминанта с перекрестными производными второго порядка, и на них такие ограничения не налагаются.

Сам по себе КТР связан с рядом других производных второго порядка в основном в виде множителя первой степени, например для адиабатического термического коэффициента давления $(\partial T / \partial p)_S = \alpha V T / C_p$, коэффициента термического

Таблица 1. Перекрестные производные термодинамических потенциалов по своим переменным

$\partial^2 G/(\partial p \partial T)$	$\partial^2 F/(\partial V \partial T)$	$\partial^2 E/(\partial V \partial S)$	$\partial^2 H/(\partial p \partial S)$
αV	$-(\partial p/\partial T)_V$	$-\gamma T/V$	$(\partial T/\partial p)_S$

давления $(\partial p/\partial T)_V = \alpha K_T$, коэффициента Грюнайзена $\gamma = \alpha K_T V / C_V$, что отражает специфическую роль отрицательных и нулевых КТР. В то же время соотношение для связи изотермических K_T и адиабатических K_S модулей сжатия или теплоемкостей, например $C_p - C_V = VT\alpha^2 K_T$, включает квадраты КТР, и в этих случаях специфика их поведения проявляется только для нулевых КТР. Если $\alpha = 0$, значения изобарной C_p и изохорной C_V теплоемкостей, а также модулей сжатия K_S и K_T совпадают. При этом термодинамическую скорость звука можно рассчитывать по Ньютону, используя изотермический модуль сжатия. Выражения для вторых перекрестных производных термодинамических потенциалов по своим переменным: для потенциала Гиббса $G(p, T)$, свободной энергии Гельмгольца $F(V, T)$, внутренней энергии $E(V, S)$, энтальпии $H(p, S)$ представлены в табл. 1.

Можно видеть, что все эти коэффициенты так или иначе связаны с КТР и особенностями его поведения, в частности, отрицательные значения влияют естественным образом на свойства термомеханических систем.

В работе [9] на примере воды показано, что область отрицательных КТР имеет границы входа и выхода, в то время как для других веществ структурные, кинетические превращения могут скрывать одну или обе границы. Для воды начальный участок линии плавления с отрицательным наклоном $p_{\text{melt}}(T)$ при температуре -2°C и давлении 28 МПа пересекает линию максимумов плотности $p_{\text{maxd}}(T)$, на которой одновременно располагаются экстремумы термодинамических производных $(\partial S/\partial p)_T = 0$, $(\partial T/\partial p)_S = 0$, $(\partial p/\partial T)_V = 0$. При этом на p – T -диаграмме, например, изохоры вначале имеют отрицательный наклон $(\partial p/\partial T)_V < 0$, который после точки минимума меняется на положительный. Как показывает анализ, для многих веществ отрицательные КТР можно наблюдать именно вблизи линии плавления с отрицательным наклоном $p_{\text{melt}}(T)$ в нормальном или переохлажденном состоянии. Для воды экстремумы плотности на изобарах $p_{\text{maxd}}(T)$ (temperature maximum density, ТМД-линия) зафиксированы также в области отрицательных давлений (растянутая жидкость). Вначале опыты были проведены для воды с использованием трубок Бергто до 8°C

при отрицательных давлениях до -20 МПа [17] и позже доведены до -116 МПа в [18] в области положительных температур на изохоре растянутой жидкости 0.940 г/см³. При этом экспериментальные данные $p_{\text{maxd}}(T)$ не пересекаются с линией спинодали жидкости, что обеспечивает устойчивость системы даже при таких экзотических условиях. Эти результаты говорят, в частности, о том, что проводимые в настоящее время исследования свойств веществ с водоподобными аномалиями следует рассматривать не только в области положительных, но и отрицательных давлений.

Рассматривая проблему Бриджмена об ограничениях падения энтропии при сжатии тел на изотерме [10, 11], автор с коллегами проводит работу в двух направлениях. Первое – это анализ экспериментальных данных и методов их обобщения для положительных КТР конденсированных систем в зависимости от температуры и давления, включая предельно высокие значения. При этом основными объектами анализа являются металлы с отрицательными линиями плавления [19], компоненты атмосферы H_2 , N_2 , CO_2 [20], вещества, образующие недра Земли и планет, например SiO_2 , MgO , и т.п. [21, 22]. Второе направление работ на данном этапе включает сбор и анализ известных экспериментальных и теоретических данных по нулевым и отрицательным КТР для веществ в широкой области температур и давлений. Основное содержание данной статьи и составляют результаты этого этапа.

НУЛЕВЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

В 1898 г. швейцарский ученый Гийом (Guillaume) открыл железоникелевый (36% NiFe) сплав инвар (лат. *invariables* – неизменный), который в диапазоне температур от -100 до 100°C имеет очень низкий КТР $(0.5–1.2) \times 10^{-6}$ 1/К. В 1920 г. автору была присуждена Нобелевская премия по физике за открытие этого сплава, важного для точного приборостроения. Эффект исчезновения теплового расширения этого материала возникает в связи с тем, что магнитоstriction в ферромагнетике компенсирует тепловое расширение [23, 24]. В монографии [8] приведены экспериментальные данные по КТР этого сплава и обсуждаются некоторые теоретические модели этого явления.

В настоящее время известен целый набор подобных материалов с более сложным составом, имеющих столь же низкие значения КТР, которые широко используются не только в земных условиях, но и в космосе. Например, покрытия с близкими к нулевым КТР применяются для за-

Таблица 2. Изобара плотности тяжелой воды

T, K	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290
$d, \text{г/см}^{-3}$	1.046	1.041*	1.042	1.047	1.060	1.071	1.088	1.097	1.104	1.106*

щиты поверхности оптических телескопов, работающих при низких температурах в атмосфере Земли. Европейское космическое агентство (ESA) реализует целую программу для разработки инвароподобных веществ, а также приборов для измерений КТР и поддержки лабораторий контроля данных [25]. Типичная приборная погрешность такого типа данных в области комнатных температур $\sim(5-7) \times 10^{-9} \text{ 1/K}$ [26]. Одно из направлений работ по синтезу веществ с нулевыми или ультранизкими КТР связано с созданием многокомпонентных керамик, в которых реализуется эффект компенсации роли компонентов с положительными и отрицательными КТР [27]. Изучение термодинамических свойств ферромагнетиков образует мощное научное направление, которое сопровождается значительным объемом литературы, например [28, 29], и широким практическим применением.

Специфика поведения веществ с нулевым или близким к таковому КТР обсуждается в работах по строению и свойствам глубинных слоев Земли и планет. При высоких давлениях значения КТР основных компонентов мантии Земли уменьшаются и возникают дополнительные трудности при интерпретации происходящих процессов. Например, в работе [30] авторы обращают внимание на то, что при стремлении к нулю значений КТР адиабатический термический коэффициент давления $(\partial T/\partial p)_S = \alpha VT/C_p$ резко падает. При этом в некоторых слоях мантии Земли давление при различных деформациях растет, а температура на это не реагирует. Как отмечается в [30], нарушается связь между работой и теплом, присущая большинству термодинамических процессов. Эта ситуация хорошо видна при рассмотрении основного уравнения термодинамики для однородных систем при $dS = 0$:

$$TdS = dH - Vdp = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (2)$$

Возможность реализации состояний с отрицательным КТР в верхней мантии Земли обсуждается также в [21]. В монографии [31] специальный раздел посвящен особенностям построения термодинамических диаграмм на примере воды в случае, когда $\alpha \rightarrow 0$.

В статье [9] отмечается, что в общем случае область отрицательных КТР имеет границы входа и выхода, на которых проявляются экстремумы ря-

да термодинамических функций, в частности минимум и максимум плотности на изобарах. Но даже для переохлажденной воды положение минимума плотности фиксируется с большим трудом в силу процесса аморфизации при глубоком переохлаждении. Поэтому принципиальный интерес представляют результаты относительно новых измерений плотности в широком интервале низких температур для тяжелой воды D_2O , в которых четко зафиксированы эти экстремумы [32]. Результаты измерений приведены в табл. 2. Звездочкой отмечены положения минимума и максимума плотности и нулевых значений КТР.

Одновременно измерения плотности легкой воды при атмосферном давлении в интервале температур 30–373 К в переохлажденном и нормальном состояниях выполнены с помощью методов рамановской и инфракрасной спектроскопии [33]. Эти измерения подтвердили существование минимума плотности в области температуры $203 \pm 5 \text{ K}$. Результаты многолетних экспериментальных и теоретических исследований свойств переохлажденной воды, включая вопросы существования экстремумов при разных температурах и давлениях, проблема второй критической точки, многие вопросы кинетики и т.д. под общим заглавием “вода – наиболее аномальная жидкость” рассмотрены в обзоре [34]. Интересно отметить, что равновесный *1h* лед имеет отрицательный КТР при температурах ниже $\sim 70 \text{ K}$ и только выше с ростом температуры его плотность начинает падать [35].

Значительный объем литературы посвящен проблеме водоподобных аномалий. Для широкого круга веществ с тетраэдрическим типом структуры в твердой и жидкой фазах (элементов группы углерода, соединений типа SiO_2 , GeO_2 , BeF_2 и т.п.) рассматриваются возможности появления экстремумов плотности, аномалий в поведении коэффициентов диффузии, переходов жидкость–жидкость и т.д. [36]. Серия статей посвящена проблеме появления фазового перехода в жидкой фазе углерода, например [37, 38]. В отношении кремния особый интерес представляют работы по его свойствам в жидком состоянии, так как экспериментальные исследования кремния могут проводиться в области температур, доступной для традиционного теплофизического эксперимента. Например, для жидкого кремния Si при нормальном давлении выполнены измерения

плотности с использованием метода электростатической левитации в интервале температур 1530–1800 К, т.е. включая область переохлажденного состояния ($T_m = 1658$ К) [39]. Эти экспериментальные данные показывают линейную зависимость роста плотности $d(T)$ при падении температуры. Одновременно авторы работы [39] провели моделирование плотности жидкого кремния методом молекулярной динамики в широкой области температур до 1000 К с использованием первопринципного потенциала взаимодействия атомов. Объединенные экспериментальные и расчетные данные [39] дают квадратичную зависимость $d(T)$ с максимумом в области 1200 К. Именно этот результат, построенный фактически на экстраполяции экспериментальных данных, часто используют в литературе для иллюстрации существования максимума плотности других водоподобных веществ. Все это говорит о необходимости развивать доказательную базу фактов в работах по водоподобным аномалиям, на что обращали внимание, в частности, авторы [39].

При анализе проблем, связанных с нулевым КТР, целесообразно отметить работы, в которых при построении изотермических уравнений состояния твердых тел рассматривается асимптотика $\alpha \rightarrow 0$ при неограниченном росте давления и уменьшении объема $V \rightarrow 0$. Физически это нереализуемые условия, и при любых степенях сжатия объем системы сохраняется [40]. Однако многие варианты теории упругости твердых тел включают рассмотрение таких асимптотик по давлению и объему [21, 22], и в этой ситуации энтропийная проблема Бриджмена [10, 11] становится предметом практики. В работах этого направления, как правило, вместо (1) на изотерме для анализа падения энтропии рассматривается интеграл

$$\Delta S = \int \alpha K_T dV \quad (3)$$

при изменении объема от V_0 до нуля. На изотерме для твердых тел положительный КТР падает, а модуль упругости K_T растет, и нужны специальные процедуры, чтобы интеграл (3) мог скомпенсировать абсолютное значение энтропии $S(V_0)$ при заданной температуре и в конечном счете обеспечить отсутствие отрицательной энтропии. В работах этого направления [21, 23, 41–44] при анализе произведения αK_T широко используется (с учетом связи термодинамических производных КТР по давлению и модуля сжатия по температуре) так называемый параметр Андерсона–Грюнайзена $\delta_T = (\partial \ln \alpha / \partial \ln V)_T = -(\alpha K_T)^{-1} (\partial K_T / \partial T)_p$. При этом для КТР обеспечивается асимптотика $\alpha \rightarrow 0$. Изучение и систематизация коэффициентов в выражениях (1), (3) в зависимости от давления становится самостоятельной задачей. Для

некоторых веществ, металлов и окислов, в литературе приводятся справочные данные по плотности и КТР, в ряде случаев для комплекса αK_T при степени сжатия $V/V_0 > 0.4$, например в [21, 45–47]. Сохраняют свое значение и используются при построении уравнений состояния при оценках асимптотик термодинамических свойств значения коэффициента Грюнайзена конденсированных веществ, полученные Л.В. Альтшулером и коллегами при анализе данных по ударному сжатию [48]. Часть данных о зависимости КТР от давления при $p < 2$ ГПа и $T < 1000$ К получена в экспериментах по адиабатическому термическому коэффициенту давления $(\Delta T / \Delta p)_S$ в 1977–1992 гг. [49].

В последнее время для определения плотности и КТР веществ в широкой области температур и давлений все чаще используется техника синхротронного рентгеновского излучения при дифракции на миниатюрных порошковых образцах. Например, для молибдена такие данные в интервале 300–1673 К при давлениях от атмосферного до 31 ГПа получены и приведены в работе [50]. Во всех случаях систематизация данных по КТР твердых тел включает информацию о температурной зависимости при атмосферном давлении вплоть до температуры плавления T_m . В конце 2018 г. опубликован справочник [51], в котором для 103 элементов Периодической системы в интервале от 0 К до T_m приведены значения параметров решетки, КТР и плотности. Как показывает анализ, например, для молибдена данные [51] практически совпадают с табличными значениями из монографии 1990 г. [52], в которой обобщение экспериментальных данных по КТР твердой фазы выполнено с использованием единой зависимости с ядром в виде дробно-рациональной функции [53].

Полнота и достоверность данных о КТР и модуле упругости твердых тел, выбор обобщающих зависимостей заметно влияют на результаты расчетов термодинамических функций при значительных степенях сжатия до $V/V_0 = 0.4–0.5$, что рассматривается в литературе. Характерный пример можно видеть в работах по расчету абсолютной энтропии твердой окиси магния MgO на изотерме 300 К [54, 55]. Оба расчета дают резкое падение энтропии от $S = 0.6705$ Дж/(г К) при атмосферном давлении до 0.090 при $V/V_0 = 0.5$ в [54] и до отрицательного значения (!) -0.060 в работе [55]. В то же время этот пример примечателен в другом отношении. Первопринципное моделирование и эксперимент показали, что в этой области сжатия и при давлениях 400–600 ГПа в окиси магния происходит фазовый переход B1–B2 с отрицательным скачком объема и положитель-

Таблица 3. Характерная картина данных о линейном КТР $\alpha_1 \times 10^6$ 1/К в области низких температур для веществ с тетраэдрической решеткой

T, K	10	20	30	40	50	100	150	200	300
Si	0.0009	-0.004	-0.052	-0.13	-0.24	-0.34	0.50	1.47	2.54
Ge	0.004	-0.022	-0.071	-0.024	0.12	2.3	4.0	4.93	5.82
SiO ₂	-0.24	-0.59	-0.85	-0.87	-0.85	-0.61	-0.27	0.045	0.45

ным скачком энтропии [56]. Тем самым можно считать, что близкие к нулю значения энтропии здесь являются предвестником или драйвером перестройки структуры MgO, а сам переход компенсирует падение энтропии при сжатии вещества на изотерме. Это позволяет снять энтропийный кризис в системе и является вариантом решения проблемы Бриджмена [11, 12].

Рассматривая проблему нулевых КТР, следует отметить, что алмаз при комнатной температуре имеет очень низкий КТР $\alpha \sim 1.1 \times 10^{-6}$ 1/К. Это связано с тем, что температура Дебая для алмаза $\theta \sim 2200$ К и для колебаний решетки это область низких приведенных температур и одновременно низких значений КТР и теплоемкости. При значениях КТР $\alpha \rightarrow 0$ на веществах в меньшей степени отражается воздействие теплового удара.

Примеры работ этого раздела с нулевым КТР показывают, с одной стороны, важную роль его практического применения, с другой – демонстрируют особенности, экстремумы поведения свойств на изолиниях. В ряде случаев (2) в отсутствие теплообмена на адиабатах термодинамическая система может вырождаться в механическую, и все это связано со спецификой нулевого КТР.

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Исходно и положительные, и отрицательные КТР рассматриваются для простых изотропных систем на фоне особенностей потенциалов межчастичных взаимодействий [3, 8]. Разложение функции потенциальной энергии двух атомов $V(r)$ относительно равновесного расстояния r_0 имеет вид

$$V(r) = V(r_0) + a_2(r - r_0)^2 + a_3(r - r_0)^3 + \dots,$$

где коэффициент a_3 ответственен за ангармонизм колебаний, а знак коэффициента определяет характер смещения и теплового расширения. Для сложных соединений, имеющих внутреннюю структуру, следует учитывать роль внутренних степеней свободы. Все эти вопросы подробно рассматриваются в обзорах по отрицательным КТР твердых тел [1–7]. В этих публикациях представлен широкий круг соединений в твердом со-

стоянии, включая ферроэлектрики, магнетики, полупроводники, а также возможности их модификации для получения материалов с нужными значениями отрицательных и нулевых КТР в заданных интервалах температур [57].

В монографии [8] специальный раздел посвящен проблеме отрицательных КТР твердых тел. Спектр колебаний решетки связан с ее модулями упругости и, в конечном счете, с характером потенциалов взаимодействия. В этом разделе широко используются зависимости, устанавливающие связь решеточного коэффициента Грюнрайзена $\gamma_{\text{лэт}}$ со спектром колебаний решетки $\nu(V, T)$ типа $\gamma_{\text{лэт}} = -d \ln \nu / d \ln V$. Для ряда твердых тел при низких частотах ангармонизм колебаний может давать отрицательный вклад в коэффициент Грюнрайзена, а при высоких – положительный. В результате при низких температурах получается отрицательный КТР, с ростом температуры начнет работать высокочастотный участок спектра, что вызовет изменение знака КТР. При низких температурах в пределе $T \rightarrow 0$ для металлов электронный вклад в тепловое расширение становится преобладающим по сравнению с решеточным, и экспериментальные данные дают обычно положительные значения КТР и коэффициента Грюнрайзена. Обсуждается принципиальная возможность появления отрицательных электронных коэффициентов при специфических особенностях зависимости поверхности Ферми металлов от давления.

Обширная информация о поведении КТР твердых тел при низких температурах, модели и экспериментальные данные содержатся в статье [58], в частности, для веществ с тетраэдрической симметрией решетки: Si, Ge, SiO₂. С тем чтобы была видна общая картина особенностей, ниже для этих веществ в табл. 3 приведены значения положительных и отрицательных коэффициентов линейного расширения $\alpha_1 \times 10^6$ 1/К в области низких температур (10–300 К).

Имеется ряд работ, в которых проведен анализ и расчет теплового расширения плавленого кварца [8]. Например, в [59] рассматривается модель SiO₂, в которой ближнее окружение представляет собой тетраэдрическое расположение атомов

кислорода вокруг атома кремния (SiO_4 , тетраэдричность). При этом каждый атом кислорода связан с двумя атомами Si и оказывается относительно свободным для колебаний в перпендикулярном направлении относительно связи Si—O—Si. Поперечные колебания вызывают уменьшение расстояния Si—O и в итоге при температуре ниже 193 К (табл. 3) порождают отрицательные значения КТР. Современная техника синхротронной рентгеновской дифракции на порошковых образцах позволяет детально исследовать параметры структуры образцов твердой фазы. Для плавленого кварца такая работа проведена при атмосферном давлении в интервале температур 298–1235 К [60]. Анализ экспериментальных данных для деформаций Si—O—Si-связей по углам и расстояниям позволил уточнить механизм формирования отрицательных КТР в области низких температур и, кроме того, природу полиморфного α – β -перехода в области 847 К.

В литературе приводится десяток других отличных от плавленого кварца вариантов деформаций в структуре кристаллических веществ, которые являются причиной появления отрицательных КТР твердых тел [1–8]. Одна из классификаций таких веществ рассматривает 15 групп – от металлов до органометаллических соединений – и общее число веществ ~ 180 [61, 62]. Экспериментальные данные получены в основном при атмосферном давлении. Для веществ с отрицательными КТР и коэффициентом Грюнайзена при увеличении давления на изохорах температура и внутренняя энергия уменьшаются, так как $(\partial p/\partial T)_V = \alpha K_T$ и $(\partial E/\partial p)_V = V/\gamma$. На адиабате рост давления тоже приводит к падению температуры, поскольку $(\partial T/\partial p)_S = \alpha V T/C_p$. Поведение термодинамических свойств твердых тел на изохорах рассматривается далеко не часто, и интерес представляют новые исследования в этом направлении. Для отрицательных α , γ при сжатии на изотерме, как это видно по (1), энтропия увеличивается. Однако при этом обычно КТР падает, возвращая исследование к проблеме нулевых КТР, которая рассматривалась выше.

В последнее время проявляется повышенный интерес к поведению жидкостей в нормальном и метастабильном состояниях, которое сопровождается аномальными изменениями плотности, коэффициента диффузии, избыточной энтропии и возникновением фазовых переходов (полиморфизм жидкостей). Предполагается, что полиморфизм жидкостей в ряде случаев может сопровождаться появлением второй критической точки. Эти явления прямо или косвенно связаны с отрицательными КТР [63–67].

Соответствующие работы проводятся в основном по двум направлениям: 1) моделирование свойств неупорядоченной фазы с использованием методов квазихимической теории растворов легкого и тяжелого компонентов и 2) моделирование свойств методами молекулярной динамики с использованием специальных потенциалов взаимодействия.

Примером первого направления являются работы последних лет Анисимова М.А. с коллегами [67]. Предполагается, что жидкость представляет собой раствор двух взаимодействующих компонентов – легкого с низкой координацией и тяжелого с высокой координацией, равновесные концентрации которых определяются положением экстремума потенциала Гиббса для смеси. Выражение потенциала, кроме традиционных членов для идеальных растворов, включает составляющие, отражающие взаимодействие компонентов. Форма выражения для потенциала Гиббса восходит к работам, которые проводились в 1970-е гг. в Институте физики твердого тела АН при рассмотрении структуры жидких кремния и германия [68] и низкотемпературных аномалий воды, включающих оценки параметров второй критической точки [69]. На этом пути для воды авторам [67] удастся описать поведение в p – T -диаграмме не только изохор переохлажденной воды с глубокими минимумами и тем самым аномалии плотности, но и линию фазового равновесия сосуществующих легкой и тяжелой фракций компонентов и т.д. Более того, можно предположить, что превращения в двухкомпонентной жидкости могут стать причиной формирования линии плавления с отрицательным углом наклона (reentrant melting) [70, 71], а сама линия плавления при более низких температурах явится барьером падения энтропии, которое испытывает твердое тело при сжатии на изотерме.

Что касается потенциалов взаимодействия, то было показано, например, в работе [72], что применение потенциала Гаусса с жесткой сердцевинной при моделировании свойств плотной среды позволяет в определенной области приведенных плотностей в p – T -координатах наблюдать изохоры с минимумом и с отрицательной производной $(\partial p/\partial T)_V < 0$. В дальнейшем это направление работ получило широкое развитие. Было рассмотрено целое семейство изотропных и анизотропных потенциалов взаимодействия с мягкой отталкивательной ветвью, применение которых при построении уравнений состояния или при моделировании методами молекулярной динамики (МД) позволило описать основные наблюдаемые экспериментально аномалии поведения переохлажденной воды [67] и, кроме того, предсказать

аналогичные особенности для большой группы водоподобных веществ типа Si, Ge, SiO₂ и т.п. [73]. Возникло целое направление теоретических и экспериментальных исследований полиморфизма в неупорядоченных средах. Сборник 2013 г. [66] содержит коллекцию статей, в которых фактически подведены итоги работ по этому направлению, в первую очередь на примере воды в разных ее проявлениях. В статье сотрудников Института физики высоких давлений РАН рассматриваются результаты МД-моделирования трех аномалий: диффузии, плотности и структуры при использовании потенциала, имеющего на малых расстояниях “плечо” с мягким отталкиванием [74]. Для плотности авторы наблюдают экстремумы на изобарах и отрицательные КТР, которые для воды обсуждались выше.

Статья [75] посвящена результатам моделирования с использованием потенциала Стиллинджера–Вебера [76] свойств переохлажденного кремния. В статье авторы приводят графики: во-первых, изобары плотности при положительных и отрицательных давлениях 1...–3.4 МПа в интервале температур 1200–2100 К, на которых видны положения точек максимума и которым сопоставлена в p – T -координатах система изохор с отрицательными производными наподобие того, что представлено для воды на рисунке в статье [9]. Надо отметить, что при переходе в область отрицательных давлений (растянутая жидкость) аномалии плотности на изобарах обостряются. Во-вторых, аналогично показана система изобар с точками минимума плотности, которым сопоставлено в интервале температур 900–1350 К семейство изохор с точками максимума. Автору неизвестны экспериментальные работы, где были бы видны максимумы на изохорах, и этот вопрос нуждается в дальнейшем анализе.

Выше для переохлажденного кремния обсуждалась проблема экстраполяции экспериментальных данных по плотности при атмосферном давлении на низкие температуры и определения максимума плотности [39]. Результаты рассмотренного выше моделирования плотности подтверждают эту возможность. В целом для жидкого кремния в переохлажденном состоянии наблюдается типичная картина входа и выхода в область отрицательных КТР – те же линии экстремумов плотности и изохор, которые наблюдаются для воды в [9], что говорит об общем характере этого явления.

Возвращаясь к анализу расчетных работ по переходам жидкость–жидкость или аморфная фаза–жидкость водоподобных систем в переохлажденном состоянии [67], надо отметить, что при рассмотрении сценария фазового перехода пер-

Таблица 4. Параметр λ трехчастичных взаимодействий SW-потенциала водоподобных жидкостей

Вещество	C	Si	Ge	Sn	H ₂ O
λ	26	21	20	18.5	23.1
Источник	[77]	[76]	[78]	[78]	[79]

вого рода для этих систем не следует забывать об альтернативной возможности непрерывного перехода в двухкомпонентной системе с “квазихимическим” взаимодействием компонентов. Кроме того, для веществ с отрицательным наклоном линии плавления, когда плотность жидкой фазы больше, чем плотность твердой фазы, всегда можно предполагать возможность существования легкой и тяжелой жидкости и появление экстремумов свойств на изолиниях при изменении параметров.

Имеется множество веществ, для которых можно наблюдать те или иные особенности свойств, в частности отрицательные КТР. Желательно располагать некоторыми признаками, которые позволят определить интересующий класс веществ и состояний. В этом смысле для веществ с тетраэдрической симметрией в случае использования потенциала Стиллинджера–Вебера (SW-потенциал) для моделирования свойств таким признаком служит параметр трехчастичного взаимодействия. Сам SW-потенциал имеет две составляющие [76]:

$$\varphi = \sum \sum \varphi_2(r_{ij}) + \lambda \sum \sum \sum \varphi_3(r_{ijk}, \theta_{ijk})$$

за счет парных $\varphi_2(r_{ij})$ и трехчастичных $\varphi_3(r_{ijk}, \theta_{ijk})$ взаимодействий. Потенциалы $\varphi_3(r_{ijk}, \theta_{ijk})$ зависят от углов θ_{ijk} тетраэдрических ориентаций и включают общий множитель λ , который одновременно служит параметром при ранжировании свойств данной группы веществ. Для элементов группы углерода (C, Si, Ge, Sn), а также для воды в жидком состоянии этот параметр SW-потенциала определен при обобщении термодинамических свойств. В табл. 4 приведены оценки параметра λ этих потенциалов для рассматриваемых веществ.

Как показано в [80], при моделировании свойств этих веществ с SW-потенциалом и приведенными выше параметрами удается для воды и кремния воспроизвести в жидкой фазе основные аномалии плотности, диффузии, предсказать аномалии для жидких углерода и германия. Особенности в переохлажденном олове модель не обнаруживает. Результаты этих расчетов в обобщенном виде при изменениях параметра λ в интервале 19.55–23.15 приведены в работе [81]. Что касается жидкого углерода, то пока можно только

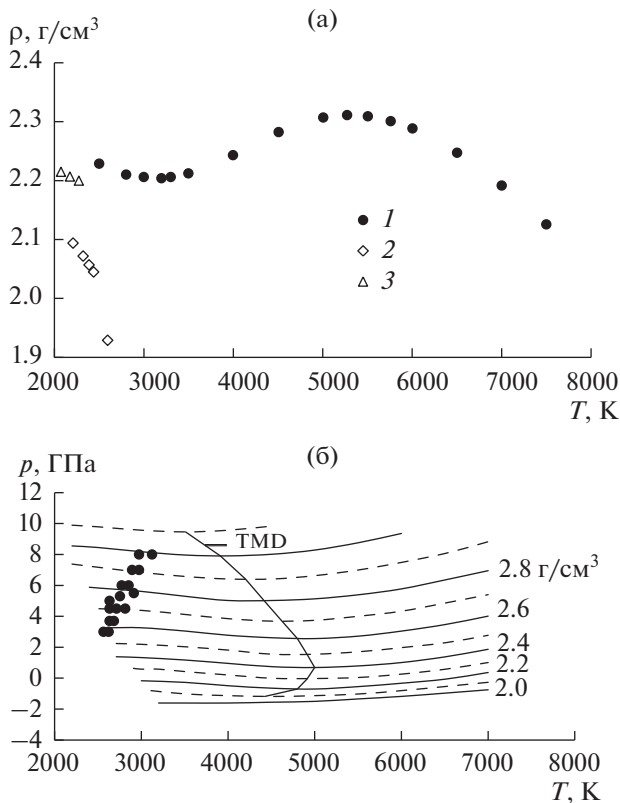


Рис. 1. Изобара плотности жидкого диоксида кремния [87] и дополнительные данные вблизи температуры плавления (а): 1 – [86], 2 – [88] (экспериментальные данные), 3 – [89] (экстраполяция низкотемпературных корреляций); (б) – p - T -изохоры плотности жидкого диоксида кремния и TMD-линия максимумов плотности по данным [90]; маркеры – p - T -данные на линии плавления диоксида кремния [91].

ждать результаты новых экспериментальных и теоретических работ, которые покажут, какие особенности несет в себе первый элемент в группе веществ с тетраэдрической решеткой.

Жидкий диоксид кремния SiO_2 рассматривается как классический аналог переохлажденной воды с ее элементами тетраэдрической структуры и аномалиями свойств. Более того, SiO_2 не уступает воде и льду по числу полиморфных форм и превращений. Линия плавления кремнезема, по крайней мере, от 1 до 100 ГПа имеет положительный наклон, и тем самым плотность жидкости на линии сосуществования фаз меньше, чем плотность исходной кристаллической структуры. В работе [82] в своих координатах показаны две похожие фазовые p - T -диаграммы воды и кремнезема в области положительных и отрицательных давлений с TMD-линиями максимумов плотности. Для SiO_2 TMD-линию в интервале 7000–8000 К пересекают, меняя одновременно наклон, изохоры с плотностью 1.8–2.4 g/cm^3 . Эти расчеты для

SiO_2 проведены по несколько упрощенной схеме взаимодействующих ионов кислорода и кремния, и соответствующие значения температур на 2000 К выше, чем в работе [83]. В дальнейшем такого типа расчеты выполнены не только для SiO_2 , но и для ряда других веществ с тетраэдрической структурой и с аномалиями в жидкой фазе, в частности для GeO_2 и BeF_2 [84] с использованием более совершенных потенциалов взаимодействия. Кроме аномалий плотности, рассмотрены аномалии поведения параметра порядка, избыточной (по сравнению с идеально-газовой) энтропии, коэффициента диффузии. Область параметров для GeO_2 $\Delta T = 1400$ – 2000 К, $\Delta\rho = 3.2$ – 4.2 g/cm^3 ; для SiO_2 $\Delta T = 4000$ – 6000 К, $\Delta\rho = 2.2$ – 3.4 g/cm^3 ; для BeF_2 $\Delta T = 1500$ – 2700 К, $\Delta\rho = 1.6$ – 2.8 g/cm^3 .

В новой работе [85] авторы рассматривали отличия в формировании аномалий воды и SiO_2 . Для моделирования свойств жидкого диоксида кремния использован широко распространенный ВКС-потенциал [86], который построен с использованием результатов первопринципных расчетов сил взаимодействия ионов и дополнительно с учетом экспериментальных данных о спектрах и структуре кластеров SiO_2 . В целом аномалии воды, в частности линии экстремумов отрицательных КТР, изменения трансляционной и ориентационной симметрии, выражены более резко. В [85] приведена изобара плотности SiO_2 при невысоком давлении (выше нормальной температуры кипения) в интервале 2500–7000 К с точками входа (минимум, 3000 К) и выхода (максимум, 5500 К), как для воды в [9] (рис. 1а). На рисунке показаны также точки единственной экспериментальной работы 1960 г. по плотности жидкого диоксида кремния при температуре до 2595 К [88] (метод Архимеда) и расчетные значения, полученные для SiO_2 при обобщении экспериментальных данных о плотности жидких силикатных смесей и экстраполированные по температуре до 2273 К [89]. На рис. 1б в p - T -координатах показаны изохоры плотности и TMD-линия, которая объединяет положения минимумов на изохорах. В рассматриваемой области параметров TMD-линия лежит справа от линии плавления, т.е. в области нормальной жидкости, хотя при давлении >10 ГПа можно ожидать пересечения этих линий.

В известных публикациях по уравнениям состояния SiO_2 в области жидкости и газа, например [87, 92], экстремумы плотности на изобарах жидкой фазы и особенности поведения изохор при высоких давлениях не обсуждаются. Задача систематизации термодинамических и транспортных свойств жидкого кремнезема в широкой области параметров заслуживает специального

рассмотрения, если к тому же учесть, кроме всего прочего, особое место этого вещества в природе.

Рассмотрим два экспериментальных метода, реализация и анализ которых дает информацию о рассматриваемом явлении. Описание традиционных методов пикнометрии и дилатометрии измерения плотности и КТР можно найти в литературе, например в [8].

1. Адиабатический (здесь изоэнтропический) термический коэффициент давления (АТКД). Выражение для расчета изменения температуры при сжатии вещества в адиабатических условиях получил В. Томсон в 1857 г. [93]:

$$\Delta T = (\alpha VT/C_p) \Delta p, \quad \Delta S = 0.$$

Через год Джоуль опубликовал экспериментальные данные по адиабатическому сжатию воды на 10 атм [94] и при температуре 1.2°C определил отрицательное значение $\Delta T/\Delta p = -0.22 \times 10^{-3}$ К/атм, которое в пределах 10% согласуется с современными данными. В дальнейшем этот метод в разных вариантах широко использовался для определения КТР или коэффициента Грюнайзена твердых тел под давлением [46, 49]. В работе 1992 г. этот метод применен для определения максимумов плотности обычной и соленой воды, т.е. ТМД-линии, в интервале температур от -4.9 до 4°C [95]. Эти данные использованы для построения ТМД-линии воды в нормальном и переохлажденном состояниях [9], а также при анализе промерзания озер, в частности подледного озера в районе станции Восток в Антарктиде.

2. Метод ударных волн широко используется для исследования свойств веществ в области высоких давлений и температур [96]. Описание стационарного процесса прохождения ударной адиабаты Гюгонио в веществе в условиях термодинамического равновесия кроме термодинамических включает гидродинамические переменные, скорость ударной волны D и скорость движения вещества на фронте волны u :

$$V/V_0 = (D - u)/D, \quad p - p_0 = Du/V_0, \\ E - E_0 = 1/2(p - p_0)(V_0 - V),$$

где индекс 0 относится к начальным параметрам. Варьируя последние, можно получить массив данных для внутренней энергии $E(p, V)$, что позволяет применительно к проблеме КТР исследовать поведение изохор в p - T -координатах

$$\gamma = V \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_V = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

и одновременно определить знак КТР и коэффициента Грюнайзена.

Оставаясь в рамках проблемы отрицательных КТР, рассмотрим ситуацию на примере данных для молекулярного азота при высоких значениях параметров. В 1985–1986 гг. Неллис и соавторы при анализе экспериментальных данных по ударному сжатию молекулярного азота в области параметров 18–90 ГПа, 4–14 кК, 2–3 г/см³ обнаружили эффект ударного охлаждения на адиабатах на сотни градусов [97] и в результате анализа массива данных $E(p, V)$ (4) зафиксировали отрицательные производные $(\partial p/\partial T)_V$ для азота в рассматриваемых условиях. В дальнейшем для молекулярного азота был выполнен цикл экспериментальных и теоретических исследований при высоких значениях параметров, построена линия плавления твердой фазы до ~100 ГПа и 1600 К, проанализирован переход молекулярного азота в его полимерную форму. При анализе свойств полимерного азота в работах [98–100] авторы последовательно рассматривают состояния с отрицательным КТР. Область моделирования свойств азота при высоких параметрах постоянно расширяется, доставляя исследователям не только новые данные, но и новые проблемы их интерпретации.

Результаты новой экспериментальной работы по определению линии плавления азота до 116 ГПа и 2080 К, проведенной с использованием синхротронной рентгеновской дифракции [101], уточняют поведение линии фазового перехода. В то же время результаты этих измерений не подтверждают наблюдавшегося ранее максимума на линии плавления в исследованной области параметров. Это обстоятельство, в свою очередь, говорит о необходимости дополнительного анализа данных о свойствах азота в этой области высоких температур и давлений. Для азота в работе [102] результаты первопринципных расчетов взаимодействий атомов использованы для моделирования свойств на изохорах в интервале температур 10^3 – 10^8 К и плотностей 1.5–13.9 г/см³, т.е., включая области диссоциации молекул и ионизации атомов. В статье приведена T - p -диаграмма, на которой в области температур 5–10 кК и давлений 20–70 ГПа показаны изохоры с отрицательным наклоном и тем самым с отрицательным КТР. В других работах по свойствам атмосферных газов (водорода, кислорода, метана и др.) при высоких значениях параметров, например [15, 20], содержится много интересного материала по рассматриваемой теме. Многие детали постановки ударно-волнового эксперимента и интерпретации экспериментальных данных приведены в монографиях [103, 104].

Обсуждая роль экспериментальных данных по ударному сжатию при исследовании аномальных

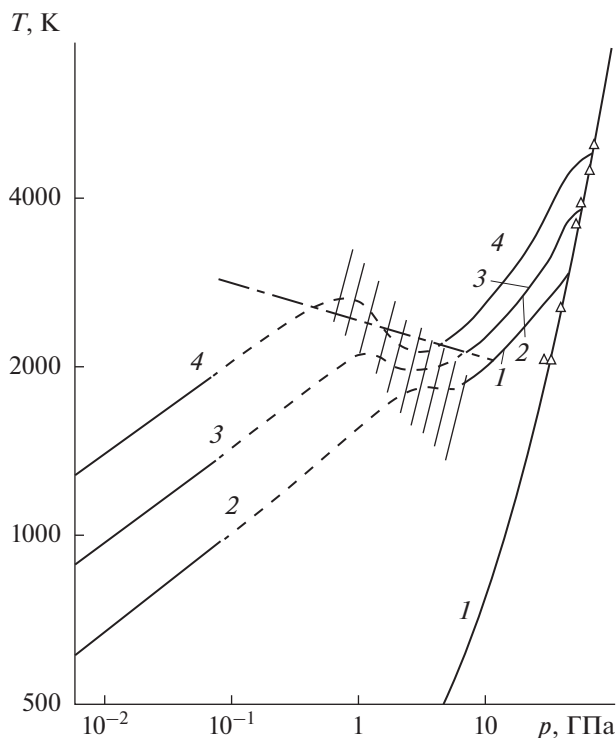


Рис. 2. Фазовая диаграмма воды в области высоких значений параметров [105]: 1 – ударная адиабата с экспериментальными точками; 2, 3, 4 – изэнтропы с $S = 6, 7, 8$ Дж/(г К) соответственно; штриховка – область отрицательных значений α , γ и возможного фазового перехода.

свойств веществ, в частности отрицательных значений КТР, следует отметить работу 1983 г. [105]. В этой работе авторы, анализируя некоторые нерегулярности на экспериментальных адиабатах Гюгонио для воды, приходят к выводу, что в области температур 2×10^3 К и давлений $\sim 2\text{--}7$ ГПа в процессе ударного сжатия происходят структурные изменения, которые могут быть связаны с переходом воды в суперионное состояние. Перебирая экспериментальные данные, авторы в координатах T – p показывают ход изоэнтроп, имеющих в указанной области параметров отрицательный наклон с отрицательными производными $(\partial T/\partial p)_S$, которым соответствуют отрицательные значения КТР и Грюнайзена. Статья в значительной степени отражает содержание диссертации [106] (рис. 2).

Новое уравнение состояния термодинамических функций и фазовых переходов воды и льда при температурах до 2500 К и 100 ГПа включает оценки линии перехода в суперионное состояние [107]. Согласование результатов экспериментов и расчетов [107–109], включая анализ поведения энтропии в процессе сжатия на изотермах, является актуальной задачей исследований свойств

воды с ее ярко выраженными аномалиями в широкой области состояний. По мнению автора [108], особенности поведения веществ в области высоких значений параметров – падающая линия плавления, линия равновесия жидкость–жидкость, отрицательные КТР, отрицательный наклон изохор и т.п. – должны приводить к более сложному, необычному виду термодинамической поверхности, в первую очередь, в области фазовых переходов. Однако, рассматривая области состояний с отрицательными коэффициентами для воды и кремния в нормальном, переохлажденном и даже в растянутом состояниях, можно наблюдать лишь традиционные аномалии, и область интересов пока что ограничивается водоподобными системами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренная выше система экспериментальных и расчетных данных о нулевых и отрицательных КТР касается многих аспектов современной молекулярной физики конденсированного состояния. В этом ряду данных особое место занимает вода, свойства которой в широкой области состояний (от низких температур и отрицательных давлений до суперионной воды при сверхвысоких параметрах) дают примеры различных аномалий свойств и одновременно оставляют поле для новых исследований. Само понятие отрицательные КТР лишь условно надо относить к аномальным. Все вещества имеют эту или иные связанные с ней особенности, другой вопрос – можно ли видеть эти аномалии в эксперименте или только в результате расчетов. Современные первопринципные расчеты свойств конденсированной фазы и экспериментальные методы дополняют друг друга. Однако при высоких значениях параметров совокупность экспериментальных методов – ударные волны, алмазные наковальни, синхротронная рентгеновская дифракция, скорость звука – остается основным источником информации при анализе и оценке достоверности результатов.

Заслуживает внимания и дальнейшего анализа представленный в статье механизм преодоления нулевой энтропии за счет фазового перехода для сжатой окиси магния (проблема Бриджмена). Рассмотренная система аномалий, например для веществ с тетраэдрической симметрией, не только фиксирует многие особенности типа экстремумов плотности на изобарах, но на примере жидкого углерода ставит новые задачи перед исследователями. Естественно, многие темы остаются за рамками данной работы, например: аномалии КТР в смесях конденсированных веществ, влияние магнитного поля на КТР не только инварных

сплавов, но и ферромагнетиков в целом, особенности термодинамических свойств полимеров, возможные проявления роли отрицательных КТР применительно к анализу свойств планет Солнечной системы и т.д. Можно считать, что в совокупности работы по отрицательным КТР и методы их анализа образуют самостоятельное динамично развивающееся направление научных исследований и практических приложений, и можно ожидать новых результатов.

В процессе работы по теме в ОИВТ РАН была создана специализированная малоформатная электронная библиотека для сбора, хранения и распространения информации по отрицательным КТР веществ [109]. Система является открытой для пользователей и для взаимодействия с администратором. Электронная библиотека размещена в сети Интернет по адресу: <http://entropy-plus.thermophysics.ru> (гостевой вход по логину/паролу: entropy/entropy).

Автор благодарен коллегам Е.Ю. Куляминой и В.Ю. Зицерману за помощь в подготовке данной работы, которая выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 17-08-00736).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barrera G.D., Bruno J.A.O., Barron T.H.K., Allan N.L.* Negative Thermal Expansion // *J. Phys. Condens. Matter.* 2005. V. 17. P. R217.
2. *Miller W., Smith C.F., Mackenzie D.S., Evans K.E.* Negative Thermal Expansion: A Review // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 5441.
3. *Lind C.* Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where do we Stand? // *Materials.* 2012. V. 5. P. 1125.
4. *Dove M.T., Fang H.* Negative Thermal Expansion and Associated Anomalous Physical Properties: Review of the Lattice Dynamics Theoretical Foundation // *Rep. Progr. Phys.* 2016. V. 79. P. 066503.
5. *Liu Z., Gao Q., Chen J. et al.* Negative Thermal Expansion in Molecular Materials // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 5164.
6. *Takenaka K.* Progress of Research in Negative Thermal Expansion Materials: Paradigm Shift in the Control of Thermal Expansion // *Front. Chem.* 2018. V. 6. P. 267.
7. *Mittal B., Gupta M.K., Chaplot S.L.* Phonons and Anomalous Thermal Expansion Behavior in Crystal-line Solids // *Progr. Mater. Sci.* 2018. V. 92. P. 360.
8. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 293 с.
9. *Фокин Л.Р.* Особенности поведения коэффициента термического расширения веществ // *ЖФХ.* 2018. Т. 92. С. 1540.
10. *Bridgman P.* Theoretically Interesting Aspects of High-pressure Phenomena // *Rev. Mod. Phys.* 1935. V. 7. P. 1.
11. *Бриджмен П.* Некоторые теоретически интересные явления, наблюдаемые при высоких давлениях // *УФН.* 1936. Т. 41. Вып. 1. С. 64.
12. *Медведев А.Б., Трунин Р.Ф.* Ударное сжатие пористых металлов и силикатов // *УФН.* 2012. Т. 182. С. 829.
13. *Бражский В.В.* Трудности перевода: что означают отрицательные эффективные коэффициенты Грюнайзена в ударно-волновых экспериментах? // *УФН.* 2012. Т. 182. С. 847.
14. *Medvedev A.B.* On the Presence of States with a Negative Grüneisen Parameter in Overdriven Explosion Products // *Combust., Explos. Shock Waves.* 2014. V. 50(4). P. 463.
15. *Medvedev A.B.* Possible Negative Value of the Grüneisen Coefficient of Hydrogen in the Area of Pressures from 40 to 75 GPa and Temperatures from 3500 to 7500 K // *Combust., Explos. Shock Waves.* 2018. V. 54(2). P. 216.
16. *Семенченко В.К.* Избранные главы теоретической физики. М.: ГУПИ, 1960. 338 с.
17. *Henderson S.J., Speedy R.J.* Temperature of Maximum Density in Water at Negative Pressure // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 94. P. 3062.
18. *Pallares G., Gonzalez M.A., Abasal J.L.A. et al.* Equation of State for Water and Its Line of Density Maxima down to -120 MPa // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 5896.
19. *Gregorynz E., Degtyreva O., Somayazulu M. et al.* Melting of Dense Sodium // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 94. Iss. 18. P. 185502(4).
20. *Driver K.P., Soubiran F., Zhang S., Militzer B.* First-principles Equation of State and Properties of Warm Dense Oxygen // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 164507(11).
21. *Паньков В., Ульман В., Хейндрих Р., Краке Д.* Термодинамика глубинных геофизических сред // *Рос. журн. о Земле.* 1998. Т. 1. С. 13.
22. *Stacey F.D., Hodgkinson J.H.* Thermodynamics with the Grüneisen Parameter: Fundamentals and Applications to the High Pressure Physics and Geophysics // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2019. V. 286. P. 42.
23. *Rancourt D.G., Dang M.-Z.* Relation between Anomalous Magneto-volume Behaviour and Magnetic Frustration in Invar Alloys // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 12225.
24. *Matsui M., Chikazumi S.* Analyses of Anomalous Thermal Expansion Coefficient of Fe–Ni Invar Alloys // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. V. 45. P. 458.
25. *Roose S., Heltzer S.* High-precision Measurements of Thermal Expansion at Cryogenic Temperature on Stable Materials // *MacroScale. Proc.* 2011. P. 1.
26. *Badami V.G., Linder M.* Ultra-high Accuracy Measurement of the Coefficient of Thermal Expansion for Ultra-low Expansion Materials // *Proc. SPIE.* 2002. V. 4688. P. 469.
27. *Shen F.-R., Huang H., Hu F.-X., Wu H.* Ultra-low Thermal Expansion Realized in Giant Negative Thermal

- Expansion Materials Through Self-compensation // *APL Materials*. 2017. V. 5. P. 106102.
28. *Захаров А.И.* Физика прецизионных сплавов с особыми тепловыми свойствами. М.: Металлургия, 1986. 239 с.
29. *Сычев В.В.* Сложные термодинамические системы. 4-е изд. М.: Изд. дом МЭИ, 2009. 340 с.
30. *Barns S.J., Barns S.P.* Is There a Layer Deep in the Earth that Uncouples Heat from Mechanical Work? // *Solid Earth Discuss.* 2014. V. 6. P. 487.
31. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972. 400 с.
32. *Liu D., Zhang Y., Chen C.-C. et al.* Observation of the Density Minimum in Deeply Supercooled Confined Water // *PNAS*. 2007. V. 104. P. 9570.
33. *Mallamaca F., Branca C., Broccio M. et al.* The Anomalous Behavior of the Density of Water in the Range $30 < T < 373$ K // *PNAS*. 2007. V. 104. P. 18387.
34. *Gallo P., Amann-Winkler K., Angel C.A. et al.* Water: A Tale of Two Liquids // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 7463.
35. *Rottger K., Endriss A., Inringer J. et al.* Lattice Constants and Thermal Expansion of H_2O and D_2O Ice Ih between 10 and 265 K // *Act. Cryst.* 1994. V. B50. P. 644.
36. *Russo J., Akahane K., Tanaka H.* Water-like Anomalies as a Function of Tetrahedrality // *PNAS*. 2018. V. 115. P. 3333.
37. *Wu C.J., Glosli J.N., Galli G., Ree F.H.* Liquid–Liquid Phase Transition in Elemental Carbon: A First-principles Investigation // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. P. 135701.
38. *Kim O., Ree F.H.* Molecular Dynamics Investigation on Liquid–Liquid Phase Change in Carbon with Empirical Bond-order Potentials // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P. 6053.
39. *Watanabe M., Adachi M., Morishita T. et al.* Does Supercooled Liquid Si Have a Density Maximum? // *Faraday Discuss.* 2007. V. 136. P. 279.
40. *Бацанов С.С.* Предельное сжатие металлов ультраплотной упаковки // *ФГВ*. 2013. Т. 49. № 4. С. 120.
41. *Stacey F.D.* High Pressure Equation of State and Planetary Interior // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. P. 341.
42. *Srivastava S.K., Kumar S., Pandey O.P.* Relationship between Anderson–Grüneisen Parameter and Thermal Expansion // *High Temp.–High Pressures*. 2011. V. 40(2). P. 161.
43. *Dwivedi A.* Thermal Expansivity and Derivation Properties of Materials at Extreme Compression // *High Temp.–High Pressures*. 2016. V. 45(4). P. 291.
44. *Kumar S., Sharma S.K., Pandey O.P.* Brief Report: Volume Dependence of Grüneisen Parameter for Solids Under Extreme Pressure // *Pramana. J. Phys.* 2016. V. 87. № 2. 21.
45. *Birch F.* Elasticity and Constitution of the Earth's Interior // *J. Geophys. Res.* 1952. V. 57. P. 227.
46. *Anderson O.L.* Equation of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science. N.Y.–Oxford, 1995. 405 p.
47. *Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Лутасов К.Д.* Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // *Геодинамика и тектонофизика*. 2012. Т. 3. № 2. С. 129.
48. *Альтшулер Л.В., Баканова А.А.* Электронная структура и сжимаемость металлов при высоких давлениях // *УФН*. 1968. Т. 96. С. 193.
49. *Chopelas A., Boehler R.* Thermal Expansivity in the Lower Mantle // *Geophys. Res. Lett.* 1992. V. 19. P. 1983.
50. *Litasov K.D., Dorogokupets P., Ohtani E. et al.* Thermal Equation of State and Thermodynamic Properties of Molybdenum at High Pressure // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 093507(10).
51. *Arblaster J.* Selected Values of the Crystallographic Properties of the Elements. Metal Park, OH: ASM Intern., 2018. 684 p.
52. *Пелецкий В.Э., Чеховской В.Я., Латыев Л.Н. и др.* Теплофизические свойства молибдена и его сплавов. Спр. / Под ред. Шейндлина А.Е. М.: Металлургия, 1990. 502 с.
53. *Фокин Л.Р., Чеховской В.Я.* Термическое расширение молибдена в диапазоне $0 \text{ K} - T_{\text{пл}}$ // *ТВТ*. 1991. Т. 29. № 1. С. 94.
54. *Srivastava S.K., Sharma S.K., Vinod K., Malik V.S.* Entropy of MgO on the Stacey Equation of State // *J. Phys. Chem. Solids*. 2008. V. 69. P. 1029.
55. *Sharma S.K., Sharma B.K., Kumar R., Sharma B.S.* Entropy for Periclase at High Compression and at High Temperatures // *Mod. Phys. Lett. B*. 2011. V. 25. P. 2183.
56. *McWilliams R.S., Spaulding D.K., Eggert J.H. et al.* Phase Transformation and Metallization of Magnesium Oxide at High Pressure and Temperature // *Science*. 2012. V. 338. P. 330.
57. *Chen J., Hu L., Dong J., Hing H.* Negative Thermal Expansion in Functional Materials: Controllable Thermal Expansion by Chemical Modification // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 7. P. 3522.
58. *Barron T.H.K., Collins J.G., White G.K.* Thermal Expansion of Solids at Low Temperatures // *Adv. Phys.* 1980. V. 29(4). P. 609.
59. *Smith H.D.T.* Thermal Expansion of Vitreous Silica // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1955. V. 38(4). P. 140.
60. *Antao S.M.* Quartz: Structural and Thermodynamic Analyses Across the α – β Transition with Origin of Negative Thermal Expansion (nTE) in β Quartz and Calcite // *Acta Cryst.* 2016. V. B72. P. 249.
61. *Atfield J.P.* Mechanism and Materials for NTE // *Front. Chem.* 2018. V. 6. P. 371.
62. *Fisher D.J.* Negative Thermal Expansion Materials // *Materials Research Foundation*. 2018. V. 22. 178 p.
63. *Patashinski A.Z., Mitus A.C., Ratner M.A.* Toward Understanding the Local Structure of Liquids // *Rhys. Rep.* 1997. V. 288. P. 409.

64. Васин М.Г., Ладьянов В.И. Полиморфные переходы в однокомпонентных жидкостях. Ч. I. Экспериментальные данные // Вестн. Удм. ун-та Сер. Физика. 2005. № 4. С. 99.
65. Васин М.Г., Стекольников В.А., Ладьянов В.И. Полиморфные переходы в однокомпонентных жидкостях. Ч. II. Теоретическое описание // Вестн. Удм. ун-та Сер. Физика. 2006. № 4. С. 93.
66. *Liquid Polymorphism*. In: Adv. Chem. Phys. / Ed. by Stanley H.G. V. 152. N.Y.: Wiley Inc., 2013. 644 p.
67. Anisimov M.A., Duska M., Cauplin F. et al. Thermodynamics of Fluid Polyamorphism // Phys. Rev. X. 2018. V. 8. P. 011004.
68. Aptekar L.I. Phase Transition in Non-crystalline Germanium and Silicon // Sov. Phys. Dokl. 1979. V. 24. P. 993.
69. Понятовский Е.Г., Сеницин В.В., Позднякова Т.А. Вторая критическая точка и низкотемпературные аномалии физических свойств воды // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. № 5. С. 352.
70. Makov G., Yahel E. Liquid–Liquid Phase Transformations and the Shape of Melting Curve // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 204507(25).
71. Shimizu H., Hiwatori Y. Computer Simulations of the Two-species Model for the Melting Curve Maximum // Molec. Simulat. 2013. V. 40(5). P. 370.
72. Stillinger F.H., Stillinger D.K. Negative Thermal Expansion in the Gaussian Core Model // Physica. 1997. V. A244. P. 358.
73. Palmer J.C., Poole P.H., Sciortino F., Debenedetti P.G. Advances in Computational Studies of the Liquid–Liquid Transition in Water and Water-like Models // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9129.
74. Fomin Yu., Ryzhov V.N. Water-like Anomalies of Core-softened Fluids: Dependence on the Trajectories in (PpT) Space. In: Liquid Polymorphism. Adv. Chem. Phys. / Ed. by Stanley H.G. N.Y.: Wiley Inc., 2013. V. 152. P. 81.
75. Vashist V.V., Saw S., Sastry S. Liquid–Liquid Phase Transition in Supercooled Silicon. In: Liquid Polymorphism. Adv. Chem. Phys. / Ed. by Stanley H.G. N.Y.: Wiley Inc., 2013. V. 152. P. 463.
76. Stillinger F.H., Weber T.A. Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 5268.
77. Barnard A.S., Russo S.P. Development of an Improved Stillinger–Weber Potential for Tetrahedral Carbon Using *ab initio* (Hartree–Fock and MP2) Methods // Molecular Physics. 2002. V. 100. P. 1517.
78. Bhat M.H., Molinero V., Soignard E. et al. Vitrification of a Monatomic Metallic Liquid // Nature. 2007. V. 448. P. 787.
79. Molinero V., Moore E.B. Water Modeled as an Intermediate Element between Carbon and Silicon // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 4008.
80. Hujo V., Jabes B.S., Rana V.K. et al. The Rise and Fall of Anomalies in Tetrahedral Liquids // J. Stat. Phys. 2011. V. 145(2). P. 293.
81. Russo J., Akahane K., Tanaka H. Water-like Anomalies as Function of Tetrahedrality // PNAS. 2018. V. 115(15). P. E3333.
82. Saika-Voivod I., Poole P.H. Computer Simulations of Liquid Silica: Water-like Thermodynamic and Dynamic Anomalies, and the Evidence for Polymorphism. In: Liquid Polymorphism. Adv. Chem. Phys. / Ed. by Stanley H.G. N.Y.: Wiley Inc., 2013. V. 152. P. 373.
83. Shell M.S., Debenedetti P.G., Panagiotopoulos A.Z. Molecular Structure Order and Anomalies in Liquid Silica // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. P. 011202(8).
84. Jabes B.S., Agarwal M., Chakravarty C. Tetrahedral Order, Pair Correlation Entropy, and Water-like Liquid State Anomalies: Comparison of GeO₂ with BeF₂, SiO₂, and H₂O // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 234507(12).
85. Shi R., Tanaka H. Impact of Local Symmetry Breaking on the Properties of Tetrahedral Liquids // PNAS. 2018. V. 115(9). P. 980.
86. Van Beest B.W.H., Kramer G.J., van Santen R.A. Force Fields for Silicas Aluminophosphates Based on *ab initio* Calculations // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64(4). P. 1955.
87. Iosilevski I., Gysnov V., Solov'ev A. Properties of High-temperature Phase Diagram and Critical Point Parameters in Silica // High Temp.–High Pressures. 2014. V. 43(2). P. 227.
88. Bacon J.F., Hasapis A.A., Wholley J.W. Viscosity and Density of Molten Silica and High Silica Content Glasses // Phys. Chem. Glasses. 1960. V. 1. № 3. P. 90.
89. Ghiorso M.S., Kress V.C. An Equation of State for Silicate Melts. II. Calibration of Volumetric Properties at 10⁵ Pa // Amer. J. Sci. 2004. V. 304. P. 679.
90. Lascaris E., Hammati M., Buldyrev S.V., Stanley H.E., Angell C.A. Search for a Liquid-liquid Critical Point in Models of Silica // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. № 22. P. 224502.
91. Kanzaki M. Melting of Silica up to 7 GPa // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. Iss. 12. P. 3706.
92. Belonoshko A.B. Molecular Dynamics of Silica at High Pressures: Equation of State, Structure, and Phase Transformation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58(6). P. 1557.
93. Thomson W. On the Alternations of Temperature Accompanying of Pressure in Fluids // Proc. Royal Soc. Lond. 1856–1857. V. 8. P. 566.
94. Joul J.P. On the Thermal Effects of Compressing Fluids // Phil. Trans. Royal Soc. Lond. 1859. V. 149. P. 133.
95. Caldwell R.D. The Maximum Density Points of Pure and Saline Water // Deep-See Res. 1978. V. 25. P. 175.
96. Фортвов В.Е., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. Черноголовка, 1984. 264 с.
97. Radouski H.B., Nellis W.J., Ross M. et al. Molecular Dissociation and Shock-induced Cooling in Fluid Nitrogen at High Densities and Temperatures // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2419.

98. *Jakub L.N.* Computer Simulation of High-pressure Polymeric Solid Nitrogen // *J. Low Temp. Phys.* 2001. V. 122(3/4). P. 501.
99. *Jakub E.C., Yakub L.N.* Equation of State and Second Critical Point of High Compressed Nitrogen // *Fluid Phase Equilibria.* 2013. V. 351. P. 43.
100. *Jakub L.N.* Polymerization in Highly Compressed Nitrogen (Review Article) // *Low Temp. Phys.* 2016. V. 42. P. 1.
101. *Weck G., Datchi F., Garbarino G. et al.* Melting Curve and Structure of Nitrogen Probed by X-ray Diffraction to 120 GPa // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 119. P. 235701(5).
102. *Driver K.P., Militzer B.* First-principles EoS Calculations of Warm Dense Nitrogen // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. P. 064101(13).
103. *Fortov V.E.* Extreme States of Matter: High Energy Density Physics. 2nd ed. N.Y.: Springer, 2016.
104. *Nellis W.* Ultracondensed Matter by Dynamic Compression. Cambridge Univ. Press, 2017.
105. *Шарипджанов И.И., Альтигулер Л.В., Брусникин С.Е.* Аномалии ударной и изэнтропической сжимаемости воды // *ФГВ.* 1983. № 5. С. 149.
106. *Шарипджанов И.И.* Уравнения состояния химических соединений в широком диапазоне параметров. Дис. ...канд. физ.-мат. наук. М.: ВНИИОФИ, 1976.
107. *Дунаева А.Н., Анцышкин Д.В., Кусков О.Л.* Фазовая диаграмма H_2O : термодинамические функции фазовых переходов льдов высокого давления // *Астроном. вестн.* 2010. Т. 44(3). С. 222.
108. *Iosilevskiy I.* Entropic and Enthalpic Phase Transitions in High Energy Density Nuclear Matter // *CSQCD IV.* Prerow. Germany. 2014. P. 1.
109. *Кулямина Е.Ю., Еркинбаев А.О.* Электронная библиотека как средство информации в сети научных результатов: опыт распространения данных по аномалиям термического расширения веществ // *НТИ. Сер. 2. Информ. процессы и системы.* 2019. № 3. С. 25.