

**Современные исследования теплофизических свойств веществ**

(На основе публикаций в ТВТ в 2008-2012 гг)

**Сон Э.Е.**

В настоящем обзоре представлены результаты публикаций последних 5 лет в журнале «Теплофизика высоких температур» по теплофизическим свойствам веществ. Опубликованные работы содержат результаты экспериментальных, теоретических и численного моделирования теплофизических свойств веществ. Анализ работ показывает, что несмотря на некоторое сокращение экспериментальных работ, вопросы теплофизики веществ продолжают оставаться одним из центральных направлений публикаций журнала. Следует отметить также широкую географию авторов, представляющих регионы России и ближнего зарубежья – Украины, Казахстана и других стран, с которыми ученые России ведут плодотворное сотрудничество в области теплофизических свойств веществ.

**1. Термодинамика и транспорт в газах и жидкостях**

В. Н. Попов (ОИВТ РАН) [41] предложил метод расчета второго и третьего вириальных коэффициентов, а также интегралов столкновения на основе модельных потенциалов. Для ртути рассмотрено и проанализировано пять модельных потенциалов. По выбранному из них модельному потенциалу для ртутного пара рассчитаны второй и третий вириальные коэффициенты. В третьем вириальном коэффициенте учтены аддитивная и неаддитивная компоненты. Рассчитана вязкость и теплопроводность разреженного пара по интегралам столкновения на основе выбранного модельного потенциала. Полученный результат введен в базу данных, с помощью которой рассчитаны таблицы теплофизических свойств насыщенного и перегретого пара ртути. В результате получено новое уравнение состояния ртути. Рассчитаны второй и третий вириальные коэффициенты, третий с аддитивной и неаддитивной составляющими. Рассчитаны вязкость и теплопроводность разреженного пара ртути.

А. В. Клиновым, А. В. Малыгиным и Л. Р. Минибаевой [12] из Казанского технологического института изучено влияние трехчастичных межмолекулярных взаимодействий на поведение различных термодинамических свойств одноатомных жидкостей (давление, внутренняя энергия, химический потенциал) и условия фазового равновесия пар–жидкость. Рассмотрены системы, в которых двухчастичные межмолекулярные взаимодействия описывались потенциалом Леннарда-Джонса, а трехчастичные – потенциалом Аксильрода-Теллера. Для решения задачи использовались метод Монте-Карло и метод частичных функций распределения. Данные, полученные с помощью этих методов, хорошо согласуются между собой. Во многих случаях для адекватного описания термодинамических свойств газов и жидкостей потенциальная энергия молекул может быть представлена в виде суммы двухчастичных взаимодействий, взаимодействиями более высокого порядка обычно пренебрегают. Однако, как показано во многих работах, при больших плотностях трехчастичные межмолекулярные взаимодействия могут оказывать значимое влияние на величину термодинамических свойств веществ. Учет трехчастичных взаимодействий так же представляет интерес с точки зрения описания термодинамических свойств несферических молекул. Влияние трехчастичных взаимодействий на поведение термодинамических свойств и условий фазовых равновесий достаточно подробно изучено для благородных газов. Для таких систем величина трехчастичных взаимодействий невелика по сравнению с двухчастичными, а их вклад в термодинамические свойства может достигать порядка 10–15%. В данной работе также рассмотрены одноатомные флюиды, однако исследования проводятся для более широкого интервала величин энергий трехчастичных взаимодействий, что расширяет диапазон данных, позволяющих анализировать особенности влияния неаддитивной составляющей потенциальной энергии на термодинамические свойства. В качестве целей исследований не рассматривалось изучение термодинамических свойств какого-либо реального вещества, так как количество веществ, взаимодействие молекул в которых носит центральный характер,

ограничено. Это – молекулы с симметрией близкой к сферической: благородные газы,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$  и т.п. Кроме того, при сравнении молекулярно-статистических расчетов термодинамических свойств с физическим экспериментом основным источником ошибки является некорректное описание парных межмолекулярных взаимодействий, поэтому, например, для благородных газов эти взаимодействия приходится аппроксимировать многопараметрическими потенциальными функциями. Исследование влияния трехчастичных межмолекулярных взаимодействий на термодинамические свойства и условия фазового равновесия пар–жидкость одноатомных веществ проводилось на основе метода Монте-Карло и метода частичных функций распределения. Основным недостатком этого метода является то, что он обладает большой трудоемкостью, особенно при рассмотрении систем с трехчастичными межмолекулярными взаимодействиями, и, следовательно, требует значительных вычислительных ресурсов. Поэтому в работе этот метод использовался только для оценки точности некоторых результатов другой теории – теории интегральных уравнений для частичных функций распределения. Моделирование методом Монте-Карло выполнено для системы, состоящей из 512 молекул в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. В качестве начальной конфигурации было выбрано распределение молекул в узлах кубической решетки. Было проведено  $1 \times 10^6$  передвижений молекул до установления равновесного распределения. Далее проводилось усреднение динамических функций для определения значений давления и внутренней энергии ( $2 \times 10^6$  передвижений). Для нахождения радиальной функции распределения решалось уравнение Орнштейна-Цернике.

Н. С. Галибиным [14] из Самарского государственного технического университета получено уравнение состояния газов, которое представляет собой свернутую форму вириального уравнения состояния, выраженную через экспоненциальные функции вириальных коэффициентов. Показаны возможности применения этого уравнения в широком диапазоне давлений и температур. На примере метана показана возможность применения предложенного

уравнения в широком интервале температуры и плотности газа. Таким образом, проявляется взаимная зависимость между коэффициентами вириального уравнения состояния, которая позволяет проводить расчет вириальных коэффициентов высшего порядка.

Н. С. Галибин (Самарский государственный технический университет) [39] использовал теорему вириала для определения параметров потенциала взаимодействия двух молекул на примере потенциала Ми и четырехпараметрического потенциала Леннарда–Джонса (GLJ). Применение теоремы вириала по отношению к потенциалу Ми позволяет определить показатели степени при межмолекулярном расстоянии. На примере ряда веществ показано применение теории парных столкновений для нахождения потенциала межмолекулярного отталкивания. Выявлена статистическая характеристика газов, позволяющая сформулировать потенциал межмолекулярного притяжения. В целях проверки изложенного материала было рассмотрено восемь веществ и для каждого вещества независимым путем определено по четыре параметра. Даже незначительное отклонение одного из 32 независимых параметров привело бы к существенной погрешности в определении величины  $\sigma$ . Показана высокая точность определения  $\sigma$  по найденным параметрам, и очевидно, что вероятность случайного совпадения при таком числе независимых параметров ничтожно мала. Сопоставление расчетных и табличных значений параметра  $\sigma$  восьми газов позволяет сделать вывод о применимости метода для расчета потенциала взаимодействия двух молекул. Теорема вириала позволяет установить зависимость между показателями степени  $M, N$  при межмолекулярном расстоянии  $r$  потенциала GLJ и показателями степени  $m, n$  при температуре в функции  $B(T)$ . При этом оказывается, что параметр  $M$ , по результатам расчетов для рассмотренных неполярных и слабо полярных (окись углерода) веществ, равен величине  $M = 3$  и существенно отличается от значения  $M = 6$  потенциала 6–12 Леннарда–Джонса. Усредненное по времени расположение молекул в газе соответствует кубической гранецентрированной структуре, а усредненное по времени расстояние между ближайшими

молекулами Для газов, описываемых уравнением Ван дер Ваальса ( $m = 1$ ), потенциал сил притяжения  $V \sim r^{-3}$  отвечает резонансному типу межмолекулярного взаимодействия.

И. К. Локтионов (Донецкий национальный технический университет) [40] использовал семейство двухпараметрических осциллирующих потенциалов взаимодействия для статистического описания равновесных теплофизических свойств простых жидкостей. Основные результаты работы сводятся к следующему: – установлено, что в системах с модельными потенциалами происходит фазовый переход (ФП) первого рода; получена аналитическая связь между параметрами потенциалов и координатами критической точки (КТ); показано, что на линии равновесия фаз теория дает правильное качественное описание теплофизических свойств, но недостаточную точность в численных оценках изобарной теплоемкости; расчеты свойств при постоянном давлении в надкритической области приводят в основном к удовлетворительным количественным результатам при их сравнении с данными измерений. Эти обстоятельства могут служить аргументами в пользу применимости осциллирующих потенциалов для описания теплофизических свойств простых жидкостей и их использования в качестве удобного нулевого приближения при рассмотрении термодинамики модельных систем с многопараметрическими потенциалами, образованными из “простейших” потенциалов с целью уточнения теоретических расчетов. Если учесть, что основные равновесные свойства системы, состоящей из частиц с короткодействующим взаимодействием, определяются поведением потенциала на малых расстояниях, то получение для осциллирующих потенциалов вполне разумных результатов не противоречит теории простых жидкостей. В целом удовлетворительные результаты, описывающие значительную совокупность экспериментальных данных, получены без привлечения каких-либо дополнительных предположений.

И.К. Локтионовым [22] из Донецкого национального технического университета рассмотрены однокомпонентные системы с простейшими парными модельными межчастичными потенциалами взаимодействия. Получены уравнения состояния и установлена связь критических параметров каждой системы с параметрами потенциалов взаимодействия. Построены линии равновесия фаз и найдены значения изобарной теплоёмкости в широком интервале температур и давлений (с максимумами в надкритической области). Выполнено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. Использован подход, в котором конфигурационный интеграл (КИ) классической однокомпонентной системы с парными межчастичными потенциалами  $v(|r|)$ , допускающими разложение Фурье, представлен в виде произведения одинаковых сомножителей и вычислен с помощью теоремы Вейля. Установлено, что в однокомпонентных системах с рассмотренными модельными двухпараметрическими потенциалами происходит фазовый переход жидкость-газ. Найдены точные решения системы уравнений, определяющих КТ. Построены линии равновесия фаз и температурные зависимости  $C_p(T)$  при различных давлениях. Показано, что плотности фаз, молярная изобарная теплоёмкость, вычисляемые для конкретного потенциала не зависят от его параметров. Несмотря на то, что проведенные расчёты допускают сопоставление с данными эксперимента, существуют и заметные расхождения, которые могут быть обусловлены несколькими причинами: несовершенство формы модельного потенциала взаимодействия; способ определения параметров потенциала взаимодействия (здесь для вычисления параметров  $A$  и  $a$  использованы только  $n_c$  и  $T_c$ ); приближенный характер выражения для свободной энергии; учёт влияния многочастичных взаимодействий.

## **2. Квантовые расчеты молекул и кластеров**

А.В. Гусаровым и В.С. Иоришем (ОИВТ РАН) [21] методом CCSD(T) (метод связанных кластеров (Couple Clusters) с учетом однократных (Single), двухкратных (Double) и, частично, трехкратных (Triple) возбуждений) вы-

полнен квантово-механический расчет энергий диссоциации молекул  $MnX$  ( $X = H, F, Cl, Br, O, S$  и  $Se$ ). При обработке результатов вычислений использована предложенная авторами ранее статистическая процедура, позволяющая получать не только сами энергии диссоциации, но также и их погрешности, составившие от 18 до 20 кДж·моль<sup>-1</sup>. Выполнено сравнение результатов вычислений с имеющимися экспериментальными определениями. Максимальное расхождение (30 кДж·моль<sup>-1</sup>) было зафиксировано в случае молекулы  $MnO$ , для которой погрешности как расчета, так и эксперимента составляли около 20 кДж·моль<sup>-1</sup>. Ранее авторы предложили статистическую процедуру обработки результатов квантово-механических вычислений, названную идеологией групп сцепления для получения не термодинамической величины и ее погрешности. Сущность метода состоит в создании избыточности информации за счет включения в число веществ, для которых выполняются вычисления, тех веществ, для которых энергии взаимопревращений хорошо известны (например, из эксперимента). Такие группы веществ названы авторами группами сцепления. Определение группы сцепления может быть сформулировано следующим образом: группа сцепления это группа веществ, для которых рассчитанные полные энергии могут быть пересчитаны на одну и ту же физическую величину с высокой степенью точности. Очевидно, что полученный в результате такого пересчета интервал значений физической величины может быть использован для целей статистики, что и было осуществлено ранее для 24 объектов (обобщенное наименование для атомов, молекул и их возбужденных и/или ионизованных состояний), включающих атомы  $Zn, O$  и  $S$ . Позже эти результаты были дополнены результатами для соединений, включающих атомы  $Se, H, F, Cl, Br$  (всего 40 объектов). В пределах полученной точности (около 20 кДж·моль<sup>-1</sup>) результаты вычислений согласовывались с экспериментом. В [21] представлены результаты квантово-механических вычислений, выполненных, как и ранее [1,2] методом CCSD(T) для веществ, включающих атомы  $Mn(93), H(46), F(80), Cl(84), Br(93), O(80), S(93)$  и  $Se(93)$  (в скобках – числа базисных атомных функций). Для всех атомов, кроме мар-

ганца, использован базис *aug-cc-pvqz*, имеющийся в использованном программном комплексе GAUSSIAN 98. Для марганца использован базис *Roos Augmented Triple Zeta Ano*. Полная статистика включает: 61 вещество, 25 степеней свободы и 8 групп сцепления. Основное внимание в развитой процедуре статистической обработки результатов вычислений уделено вопросу о получении априорной точности вычисления. В [21] приведены результаты квантово-механических вычислений энергий диссоциации молекул MnH, MnF, MnCl, MnBr, MnO, MnS и MnSe с априорной оценкой точности полученных значений. Выполнено сравнение полученных величин с экспериментом. Максимальное расхождение зафиксировано в случае молекулы MnO: 30 кДж·моль<sup>-1</sup> при погрешностях каждого значения около 20 кДж·моль<sup>-1</sup>.

А. В. Гусаровым и Е. Л. Осинной (ОИВТ РАН) [34] методом BPW91/6-311+G(*d*, *p*) выполнен квантово-механический расчет относительной стабильности, структурных параметров и частот колебаний изомеров молекулы V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для разных спиновых состояний. Показано, что максимальной стабильностью обладает изомер структуры C<sub>s</sub> (неплоский четырехугольник VOVO с присоединенным к нему атомом O) в электронном состоянии X<sup>5</sup>A''. Энергия структуры симметрии C<sub>2v</sub> превышала наиболее низкую энергию всего на 23 см<sup>-1</sup>. Это однозначно указывало на невозможность использования гармонической модели для вычисления термодинамических функций V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(г). Для координаты перехода C<sub>s</sub> → C<sub>2v</sub> → C<sub>s</sub> предложена модель, на основании которой вычислены уровни энергии и колебательные суммы состояний для такого типа движения. Эти данные, а также результаты, полученные в квантово-механическом расчете, использованы для вычисления термодинамических функций V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(г) в интервале температур T = 100–6000 К. Расчеты выполнены с учетом пяти возбужденных электронных состояний с энергиями от 1000 до 9000 см<sup>-1</sup>. Проведено сравнение с данными, рассчитанными в приближении "жесткий ротатор – гармонический осциллятор". В работе изучены структурные изомеры молекулы V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в разных спиновых состояниях. Расчеты выполнены методом DFT. Получены величины структурных и колеба-



тельных постоянных для трех наиболее устойчивых структурных изомеров. Для основного циклического изомера обнаружено наличие инверсии внешнего атома кислорода относительно плоскости четырехчленного кольца V–O–V–O. На основании полученных данных впервые рассчитаны термодинамические функции  $V_2O_3(g)$  в интервале температур 100–6000 К. Вычисления выполнены с учетом вклада инверсионного колебания внешнего атома кислорода. Установлено, что учет инверсии приводит к изменениям в функции энергии Гиббса от 3.5 до 0.5 Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup> для температур от 298.15 до 6000 К соответственно.

### 3. Фазовые переходы газ-жидкость

Васильевым А.Н. и Гордийчуком П.И. [13] (Киевский национальный университет и Киевский политехнический институт) решена задача о распределении плотности компонентов бинарной жидкости в цилиндрической поре под действием внешнего поля. Задача решается в приближении плавной неоднородности на основе феноменологического выражения для свободной энергии системы. Поведение жидких многокомпонентных систем существенно меняется при воздействии на систему внешнего поля. Важной и до конца не решенной является задача о расчете профиля плотности компонентов бинарной пространственно ограниченной жидкой системы во внешнем поле. Данная проблема решалась ранее для однокомпонентной системы. Математический подход основан на синтезе ранее предложенных подходов для решения аналогичной задачи для однокомпонентной системы и методов матричного формализма, использовавшихся при решении задач о парных корреляциях в многокомпонентных системах. Рассмотрены случаи гравитационного поля и пристеночного потенциала. Наличие поля приводит к тому, что распределение компонентов смеси является неоднородным, поэтому плотности компонентов  $\rho_1(\vec{r})$  и  $\rho_2(\vec{r})$  являются функциями координат. Если внешнее поле является слабым, что приводит к незначительному отклонению распределения плотностей от равномерного. Для части свободной энергии, обу-

словленной неоднородностью распределения компонентов, использовано разложение

$$\delta\Phi = \frac{1}{2} \int \left( \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 (a_{ij} \delta\rho_i \delta\rho_j + b_{ij} \nabla \delta\rho_i \nabla \delta\rho_j) + 2 \sum_{i=1}^2 h_i(\vec{r}) \delta\rho_i \right) dV,$$

где через  $h_i(\vec{r})$  обозначено поле, действующее на  $i$ -й компонент смеси ( $i=1,2$ ), феноменологические параметры  $b_{ij}$  описывают взаимодействие не-

однородностей распределения плотностей, параметры  $a_{ij} = \frac{\delta\Phi_0}{\delta\rho_i \delta\rho_j}$  ( $i, j = 1, 2$ ).

Задача сводится к тому, чтобы найти минимум функционала, при дополнительном условии: общая интегральная плотность для каждого из компонентов должна оставаться неизменной, что в использованных обозначениях сводится к соотношению вида  $\int \delta\rho_{1,2}(\vec{r}) dV = 0$ . Получено общее решение для профиля распределения плотности бинарной жидкости в цилиндрической поре при наличии пристеночного потенциала и с учетом действия гравитационного поля. Данный результат важен с практической точки зрения, поскольку значительное количество экспериментальных работ в области изучения критического поведения жидкостей во внешних полях выполняется для пространственно ограниченных систем цилиндрической геометрии. Это же относится и к результатам числового моделирования пространственно ограниченных жидких систем. Полученные результаты, как общего вида, так и для модельной системы WR-типа, последние качественно совпадают с экспериментальными результатами и данными числового моделирования.

Р. И. Нигматулиным и Р. Х. Болотновой [16] из Института механики Уфимского научного центра РАН предложена простая форма уравнения состояния молекулярной фазы воды и пара, в которой коэффициент Грюнайзенна  $\Gamma$  не зависит от температуры  $T$  и теплоемкости газа и жидкости постоянны, достоверно описывает термодинамические свойства парожидкостной системы и существенно облегчает и ускоряет процесс гидродинамических расчетов. Такое приближение возможно использовать в случаях, когда в иссле-

дуемый диапазон температур  $T$  и давлений  $p$  не входит область аномальных свойств жидкой воды при близких к замерзанию температурах (ниже  $10^\circ\text{C}$ ) и допустимы погрешности, получаемые при расчете адиабатической скорости звука в околокритической области.

#### 4. Жидкие металлы

Цикл работ был выполнен Белащенко [2], в котором методика расчета потенциала погруженного атома (ЕАМ) для жидкого металла, использующая дифракционные данные о структуре вблизи от температуры плавления, применена для лития, рубидия, цезия и натрия. При использовании метода молекулярной динамики (МД) и потенциала ЕАМ удается получить хорошее согласие с опытом по структуре, плотности и потенциальной энергии жидкого металла вдоль изобары  $p \cong 0$  при температурах до 2300 К, а также вдоль ударной адиабаты до давления  $\sim 100$  ГПа и температуры  $\sim 30000$  К. Температура плавления модели ОЦК натрия с потенциалом ЕАМ равна  $358 \pm 1$  К и близка к реальной. Расчетный модуль всестороннего сжатия при 378 К близок к фактическому. Коэффициенты самодиффузии при изобарном нагревании возрастают с температурой по степенному закону с показателем 1.6546. Рассчитаны значения давления, энергии, теплоемкости и температурного коэффициента давления в широком интервале плотностей. При сжатии до 45–50% от нормального объема происходит изменение структуры жидкости, при котором появляются атомы с небольшим радиусом первой координационной сферы ( $\sim 2.1$  Å) и низким координационным числом, образующие связные группы (кластеры). Концентрация их растет при уменьшении объема и повышении температуры. Этим атомам отвечает предпик парной корреляционной функции, высота которого растет при нагревании. В области изменения структуры давление убывает при изохорном нагревании по типу аномалии воды. В модели погруженного атома (Embedded Atom Model – ЕАМ) потенциальная энергия металла записывается в виде 
$$U_{\text{пот}} = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}).$$

Здесь  $\Phi(\rho_i)$  – «потенциал погружения»  $i$ -го атома, зависящий от эффективной электронной плотности  $\rho$  в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов содержит обычный парный потенциал. Эффективная электронная плотность в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле  $\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij})$ , где  $\psi(r_{ij})$  – вклад в электронную плотность от соседа номер  $j$ . В расчетах используются три подгоночные функции  $\Phi(\rho)$ ,  $\phi(r)$  и  $\psi(r)$ .

Д.К. Белащенко, А.В. Воротягиным и Б.Р. Гельчинским [25] из Национального исследовательский технологический университета «Московский институт стали и сплавов» и Института металлургии УрО РАН разработана методика построения моделей кристаллического алюминия с потенциалом модели погруженного атома (ЕАМ), полученным ранее в работе Лю, Эрколесси, Адамса и откорректированным для описания сильно сжатых состояний. Данная методика применена для алюминия в области высоких давлений, создаваемых сильными ударными волнами. При использовании метода молекулярной динамики (МД) и потенциала ЕАМ удается получить хорошее согласие с опытом по структуре, плотности и энергии металла вдоль ударной адиабаты до давления  $\sim 260$  ГПа и температуры  $\sim 11500$  К. Построена серия моделей в области высоких давлений при температуре абсолютного нуля и дана оценка адекватности модели Грюнайзена. Построены модели жидкого алюминия при температурах до 8000 К и определены параметры критической точки ( $\approx 7050$  К, плотность  $0.675 \pm 0.034$  г/см<sup>3</sup>, давление  $0.325 \pm 0.02$  ГПа,  $Z = pV/RT = 0.22 \pm 0.03$ ). Для моделирования алюминия в области ненулевых температур применен потенциал ЕАМ. После необходимой коррекции потенциал позволил описать структуру и термодинамические свойства алюминия как при обычных условиях, так и в области высоких давлений ( $\sim 260$  ГПа). Термодинамические свойства молекулярно-динамических моделей хорошо согласуются с экспериментальными данными. Проанализировано изменение структуры жидкого алюминия с ростом давления и температуры.

Методом молекулярной динамики рассчитаны давление и температура вдоль ударной адиабаты. Рассчитано «холодное давление» в зависимости от степени сжатия алюминия и дана оценка справедливости модели Грюнайзена.

Д. К. Белашенко (МИСИС) [35] разработан потенциал модели погруженного атома для цинка, позволяющий рассчитывать методом молекулярной динамики свойства жидкого цинка как при обычном давлении, так и в сильно сжатых состояниях. При расчете потенциала использованы данные по плотности, энергии и сжимаемости жидкого цинка, а также данные по ударному сжатию цинка. Парный вклад в потенциал и потенциал погружения представлены аналитическими функциями. Рассчитаны свойства жидкого цинка при температурах до 1500 К. При  $T < 1000$  К значения энергии, модуля всестороннего сжатия и коэффициента самодиффузии, а также парные корреляционные функции хорошо согласуются с опытом. Электронный вклад в теплоемкость при этих температурах невелик. Построены модели цинка при плотности до  $15.86 \text{ г/см}^3$  и давлении до 773 ГПа. При ударном сжатии модели цинка плавятся при степенях сжатия  $V/V_0 < 0.7$  и температурах свыше 1900 К. При температурах выше 20000 К отмечен заметный вклад энергии возбуждения электронов в энергию цинка. Средняя избыточная теплоемкость электронов при 30000–50000 К оценена в  $\sim 12$  Дж/моль К. Расхождение между молекулярно-динамическим расчетом и моделью Грюнайзена при низких температурах относительно невелики, но возрастают с увеличением температуры. Построена серия моделей нанокластеров цинка с «магическими» размерами 55 и 147 атомов. После охлаждения от 600 до 10 К кластеры имеют аморфную структуру с энергией немного ниже, чем у икосаэдрической или кубооктаэдрической конфигураций. По зависимости энергии кластеров от размера рассчитана величина поверхностной энергии цинка при  $T = 0$ , равная  $1.3 \text{ Дж/м}^2$ . Энергию кластеров с учетом их размера можно записать в обычной форме  $U = a_s N^{2/3} + a_v N$ , где первое слагаемое представляет вклад от поверхностных атомов, а второе – от атомов в объеме. При записи  $U/N = a_s N^{-1/3} + a_v$  эта зависимость должна спрямляться в координатах  $U/N -$

$N^{1/3}$ , если  $a_S$  и  $a_V$  – константы. Экстраполяция полученных для представленной работы данных на  $T = 0$  К дает значения энергии  $U = -70.2$  кДж/моль при  $N = 55$  и  $-86.6$  кДж/моль при  $N = 147$ . Энергия модели аморфного цинка (2048 атомов в основном кубе, с плотностью  $7.0915$  г/см<sup>3</sup>) с потенциалом ЕАМ при  $T = 0$  равна  $-128.27$  кДж/моль. Эти данные изображены на рис. 8 вместе с энергией правильного 13-атомного икосаэдра с потенциалом ЕАМ для цинка ( $-28.44$  кДж/моль). Удивительно, насколько хорошо точки попадают на прямую линию с параметрами  $a_V = -129.71$  и  $a_S = 233.93$  кДж/моль, или  $-1.344$  эВ и  $2.424$  эВ соответственно. Прямолинейность графика на рис. 8 означает, что удельная поверхностная энергия (и поверхностное натяжение) цинка при  $T \approx 0$  не зависят от размеров нанокластера. По этим данным можно приближенно оценить поверхностную энергию  $h$  кластеров цинка. Объем сферического кластера равен  $(4/3)\pi N r_a^3 / \eta$ , где  $r_a$  – «радиус атома», а  $\eta$  – коэффициент упаковки системы жестких сфер ( $\eta \approx 0.64$ ). Приравнивая этот объем величине  $(4/3)\pi R^3$  ( $R$  – радиус кластера), получаем  $R = r_a(N/\eta)^{1/3}$ . Площадь поверхности равна  $S = 4\pi R^2$ , а поверхностная энергия  $U_S = hS = a_S N^{2/3}$ . Отсюда получаем  $h = a_S \eta^{2/3} / (4\pi r_a^2)$ . Подставляя сюда  $a_S = 2.424$  эВ и «радиус атома»  $r_a = 2.65/2$  Å ( $2.65$  Å – координата первого пика ПКФ, см. рис. 1), получаем  $h = 1.31$  Дж/м<sup>2</sup> при  $T = 0$ . Поверхностное натяжение (избыточная энергия Гиббса) жидкого цинка вблизи точки плавления равно  $\sigma = 0.75$  Дж/м<sup>2</sup>. Величины  $h$  и  $\sigma$  связаны уравнением  $h = \sigma - T(d\sigma/dT)$  и при  $T = 0$  получается  $h = \sigma$ . Реальная величина  $\sigma$  цинка при  $T = 0$  неизвестна. Производная  $d\sigma/dT$  обычно отрицательна. Если принять, что зависимость  $\sigma$  от  $T$  линейна и  $\sigma$  обращается в нуль в критической точке цинка ( $\approx 3485$  К), то при  $T = 0$  получается  $\sigma \approx 0.90$  Дж/м<sup>2</sup>. Оценка, полученная по молекулярно-динамическим данным, довольно близка к этой величине.

В. Т. Швец, С. В. Козицкий, Т. В. Швец (Одесская государственная академия холода, Украина) [36] рассчитали парное эффективное межмолекулярное взаимодействие в жидком гелии, находящемся в металлическом состоянии. Потенциал найден во втором порядке теории возмущений по электрон-

ионному взаимодействию. Поскольку глубина потенциальной ямы существенно зависит от способа аппроксимации потенциала обменного взаимодействия и корреляций электронного газа, то расчеты выполнены для нескольких таких аппроксимаций. Авторами предложен свой вариант такой аппроксимации. Сравниваются парные эффективные межйонные потенциалы металлических водорода и гелия. Делается предположение о возможности существования металлического гелия в свободном состоянии после снятия внешнего давления. Как показывают численные расчеты трехчастичного взаимодействия в металлическом водороде, их вклад в такие параметры двухчастичного взаимодействия, как глубина и положение минимума потенциальной ямы при определенных условиях, могут быть довольно существенными. Очевидно, такая же ситуация может возникнуть и в случае металлического гелия. Тот факт, что глубина потенциальной ямы для парного эффективного межйонного взаимодействия для металлического гелия достаточно велика – несколько тысяч градусов, делает весьма вероятным устойчивое состояние металлического гелия после снятия внешнего давления. В этом отношении он должен кардинально отличаться от металлического водорода. Потенциальная яма для последнего очень мала – всего несколько сотен градусов. Видимо, именно по этой причине металлический водород так и не удалось получить в устойчивом состоянии.

К. А. Якимовичем и А.Г.Мозговым (ОИВТ РАН) [32] проведен анализ термодинамики раствора типа Li-LiH(LiD), который позволил установить характер поведения системы в зоне концентраций жидкого гидрида  $x \approx 1$  и выявить термодинамические закономерности для системы Li-LiH при фазовом равновесии жидкость–пар. Проведена обработка экспериментальных данных по давлению пара и найдены аппроксимирующие уравнения температурной зависимости константы равновесия, коэффициентов активности и других термодинамических характеристик. Впервые установлено существование аналога константы Сивертса на участке концентраций жидкого гидрида в

растворе при  $x \approx 1$ . Получены ранее неизвестные зависимости для системы Li-LiH. Растворы типа Li – LiH характерны прежде всего наличием реакции диссоциации в паровой фазе  $LiH \Leftrightarrow Li + 1/2H_2$ , а также существованием зоны несмесимости в жидкой фазе. В области концентраций, когда доля гидрида в жидком литии весьма мала, в паровой фазе оказываются заметными и ряд других реакций, которые приводят к образованию молекул типа  $Li_2$  и  $Li_2H$ , а при фазовом равновесии жидкость-пар возникает состояние азеотропии [1-3]. Накопленный обширный экспериментальный материал по зависимости парциального давления изотопов водорода над раствором типа Li – LiH в функции температуры и концентрации дает возможность вычислить достаточно полно термодинамические характеристики этих систем.

В работе [3] экспериментальным и расчетно-графическим способом определены плотности более 130 жидких тройных сплавов системы Na–K–Cs вдоль сечений, идущих к вершинам K, Cs и Na треугольника составов. Измерения плотности проводились пикнометрическим методом в диапазоне от ликвидусных температур до 553 К. Относительная погрешность экспериментов составляет 0.10% при 95%-ной доверительной вероятности. Политермы плотности и мольных объемов сплавов описываются линейными уравнениями. При этом изотермы плотности “богатых” цезием тройных сплавов обнаруживают положительные отклонения, а изотермы мольных объемов – небольшие отрицательные отклонения от аддитивности, свидетельствующие о неидеальности указанных растворов системы Na–K–Cs. Изучена зависимость температуры плавления  $T_m$  от размера и формы  $n$ -мерного нанокристалла простого однокомпонентного вещества. Нанокристалл имеет вид  $n$ -мерного параллелепипеда с квадратным основанием. Отношение длины бокового ребра к длине ребра основания (равное  $f$ ) определяет форму системы. Показано, что если пренебречь поверхностным давлением, то величина  $T_m$  уменьшается при изоморфном ( $f = \text{const}$ ) уменьшении размера нанокристалла.



В работе [9] импульсно-фазовым методом измерена скорость звука в жидких свинце, висмуте и свинец-висмутовой эвтектике в диапазоне от температуры плавления до 1380 К. Чистота исследованных металлов составляла не менее 99.99 мас.%. Доверительная погрешность результатов экспериментов не превышала 0.3 %. Полученные опытные данные сравниваются с имеющимися в литературе. Эти работы важны для развития атомной энергетики России на период до 2050 г. Ядерным реакторам на быстрых нейтронах с жидкометаллическими теплоносителями в их первом контуре придается важное значение в структуре большой энергетики страны. Так, планируется создать и ввести в эксплуатацию несколько блоков быстрых реакторов типа БН–800 и БРЕСТ–300 с натриевым и свинцовым теплоносителями соответственно, а вместо выработавших свой ресурс и выводимых из эксплуатации водяных ядерных реакторов на тепловых нейтронах типа ВВЭР–440 предполагается устанавливать моноблочные ядерные реакторы на быстрых нейтронах типа СВБР 75/100 со свинец-висмутовым теплоносителем. Поэтому экспериментальное исследование теплофизических свойств тяжелых жидкометаллических теплоносителей (ТЖМТ), таких, как свинец, висмут и их взаимный двойной сплав эвтектического состава (44.5 мас.% Pb + 55.5 мас.% Bi), температура плавления которого составляет 398,1 К и разработка на их основе рекомендуемых справочных данных представляют большой интерес для проектировщиков и создателей быстрых реакторов-бридеров. При этом наиболее информативным свойством среди них является скорость звука в конденсированной фазе. Действительно, по скорости звука в жидкометаллических теплоносителях можно рассчитать их трудноопределимые опытным путем изотермическую сжимаемость и отношение теплоемкостей при постоянном давлении и объеме в расплавленном состоянии. Для составления более точных и надежных справочных данных о скорости звука в расплавленных ТЖМТ была исследована ее температурная зависимость для жидких свинца, висмута и свинец-висмутовой эвтектики в диапазоне от температуры плавления до ~1400 К. Скорость звука в металлических расплавах исследовалась

импульсно-фазовым методом на опытной установке. Метод измерения является абсолютным, так как не требует какой-нибудь предварительной калибровки, он основывается на определении длины волны  $\lambda$  и частоты  $f$  звука. Генератор типа Г5–72 вырабатывал прямоугольные электрические сигналы длительностью 1–5 мкс и частотой следования 2 кГц, которые в свою очередь формировали радиоимпульсы из высокочастотного ( $f = 31.33$  МГц) синусоидального напряжения от генератора типа Г4–151 со встроенным синхронизирующим частотомером. Эти импульсы, амплитуда которых могла плавно регулироваться от 0 до 1.2 В, подавались на нижние излучающие пьезоэлементы измерительной и эталонной ячеек одной и той же конструкции, соединенных параллельно друг с другом. Причем рабочая ячейка заполнялась исследуемым металлическим расплавом, а эталонная – дистиллированной водой. Зондирующие сигналы в виде акустических импульсов проходили через элементы измерительной и эталонной ячеек и поступали на их верхние приемные пьезоэлементы, где снова преобразовывались в электрические импульсы. Так как времена задержки акустических сигналов в обеих ячейках подбирались примерно одинаковыми, то электрические импульсы на их выходе, передаваемые по соединительной цепи, интерферировали между собой. Результаты этой интерференции усиливались в селективном приемнике и наблюдались на экране осциллографа типа С1–70.

Л. Р. Фокин (ОИВТ РАН) [38] показал, что точка пересечения кривой инверсии и линии насыщения лежит по температуре близко и несколько ниже  $T_+$ ; если для вещества известна критическая температура, то можно оценить значение  $T_+$ , при котором на бинаодали жидкости реализуется соответствующее состояние  $\alpha_{\text{нас}}=1/T_+$ ; наоборот, если на линии насыщения жидкой фазы известна температура, для которой выполняется условие  $\alpha_{\text{нас}}T_+ = 1$ , то можно оценить критическую температуру вещества. Известно, что кривая инверсии (КИ) эффекта Джоуля–Томсона со стороны жидкой фазы пересекает линию насыщения. Как показывает анализ, точка пересечения кривых лежит при относительно невысокой приведенной температуре  $T_{\text{инв}}/T_{\text{кр}} \sim 0.8$ , где

разница между изобарным КТР  $\alpha_p$  и КТР вдоль линии насыщения жидкости  $\alpha_{\text{нас}}$  невысока. Это связано с тем, что в рассматриваемой области состояния углы наклона изобар и линии насыщения близки. Как правило, опытные и справочные данные приводятся для плотности насыщенной жидкости. Поэтому в первую очередь представляют интерес именно данные о плотности и КТР вдоль линии насыщения. Этот подход был применен для жидкой ртути и жидких металлов в области высоких температур. В целом информация о соответственных состояниях для КТР  $\alpha_{\text{нас}}$ , определяемого вдоль линии насыщения жидкостей, расширяет представления о фазовой диаграмме веществ.

С. В. Онуфриевым (ОИВТ РАН) [17] получены оценки критических параметров для циркония, гафния и вольфрама на основании подобия теплового расширения жидких металлов и данных о температурной зависимости плотности этих металлов. В настоящее время параметры критических точек (КТ) измерены стационарными методами только у ртути и щелочных металлов – К, Rb, Cs. Для остальных металлов с помощью различных уравнений состояния, принципов подобия и других подходов получены оценки параметров КТ. Состояния металлов, близкие к критическим, получают в опытах по ударному сжатию, электрическому взрыву проводников или при импульсном лазерном нагреве. Продвижение в область более высоких температур и давлений позволяет уточнять выполненные ранее оценки критических параметров. В статье [17] для оценки критических параметров Zr, Hf и W использованы данные о температурной зависимости плотности этих жидких металлов (ЖМ), полученные методом электрического взрыва проводников. Критические параметры оцениваются на основании подобия теплового расширения ЖМ. Получены оценки критических параметров циркония гафния и вольфрама:

Zr –  $T_c = 14500 \pm 1500$  К,  $\rho_c = 1.4 \pm 0.3$  г/см<sup>3</sup>,  $P_c = 410$  МПа;

Hf –  $T_c = 12100 \pm 1200$  К,  $\rho_c = 2.7 \pm 0.5$  г/см<sup>3</sup>,  $P_c = 310$  МПа;

W –  $T_c = 15100 \pm 1500$  К,  $\rho_c = 4.1 \pm 0.8$  г/см<sup>3</sup>,  $P_c = 560$  МПа.

Показано, что подход Л.П. Филиппова к оценке параметров КТ металлов имеет широкое применение, включая все группы периодической системы. На примере тугоплавких металлов Zr, Hf и W показано, что оценка критических параметров по Филиппову дает вполне разумные значения. Оценки критического давления для всех трех металлов дают близкие значения, что выгодно отличает этот результат от значительного разброса литературных данных.

С.В. Станкусом, Р.А. Хайрулиным и А.Г. Мозговым С.В. [18] (ИТ СО РАН и ОИВТ РАН) методом проникающего  $\gamma$ -излучения измерена плотность лития в конденсированном состоянии в диапазоне от комнатной температуры до  $\sim 700$  К. Чистота исследованного лития составляла 99.95 мас. %. Доверительная погрешность проведенных экспериментов не превышала 0.3 %. По результатам этих измерений рассчитан коэффициент объемного термического расширения лития в широком температурном интервале. Полученные опытные данные о термических свойствах лития в твердой и жидкой фазах сравниваются с имеющимися в литературе. Легкоплавкие металлы и сплавы с учетом комплекса их ядерно-физических и физико-химических свойств находят широкое применение в различных областях современной науки и новой техники, в частности, в атомной и термоядерной энергетике. Так, они могут использоваться в качестве тритий-воспроизводящего материала, жидкометаллического теплоносителя и защиты первой стенки от ионизирующего и теплового излучения в термоядерных реакторах. Причем наиболее перспективными среди них являются литий-свинцовая эвтектика (0.68 мас.% Li и 99.32 мас.% Pb) и литий с природным соотношением своих изотопов  ${}^6\text{Li}$  (7.42 мас.%) и  ${}^7\text{Li}$  (92.58 мас.%). Поэтому расчетно-теоретические и экспериментальные исследования их теплофизических характеристик, в первую очередь, плотности и термического расширения в твердой и жидкой фазах имеют важное практическое значение. Методом просвечивания гамма-квантами были проведены исследования плотности и коэффициента объемного термического расширения (КОТР) литий-свинцового сплава эвтектического состава

ва в конденсированном состоянии в интервале от комнатной до 880 К и жидкого лития в диапазоне от температуры плавления до ~900 К. В продолжение этой работы тем же самым методом была измерена плотность лития в твердой и жидкой фазах в температурном интервале 291–686 К. В экспериментах использовался металлический литий высшей категории качества (марки ЛЭ–1 по ГОСТ 8774–75) с чистотой 99.95 мас.%. Основными примесями в нем были магний, кремний и кальций, общее содержание которых не превышало 0.05 мас.%. Дополнительный химический анализ лития, проведенный после окончания основных измерений в специализированной химико-аналитической лаборатории, показал, что его чистота в процессе экспериментов практически не изменялась. На образцах лития высокой чистоты проведены надежные измерения его плотности в конденсированном состоянии при технически важных температурах. Результаты выполненных экспериментов в значительной расширяют массив опытных данных о плотности твердого и жидкого лития, что позволяет в дальнейшем сделать их совместную обработку весовым методом наименьших квадратов и получить стандартные справочные данные о плотности и КОТР лития в широком температурном диапазоне.

О. О. Карчевским, А. В. Соболевой, Л. А. Благодоровым и Д. А. Васильевым (МГУ им. М.В.Ломоносова) [15] изучены структурные переходы в однокомпонентных жидкостях и смесях, что требует использования методов, чувствительных к изменению микроструктуры жидкостей. Коэффициент теплового расширения (КТР) является тем физическим параметром среды, который оказывается наиболее чувствительным к изменениям микроструктуры проводящих жидкостей. Измерения проведены на установке, позволяющей проводить измерения коэффициента теплового расширения проводящих жидкостей компенсационным методом с использованием двойной модуляции. Сущность его заключается в том, что на исследуемую проводящую жидкость оказывается одновременно два вида модуляционного воздействия. Одно из них представляет собой периодическое изменение давления с частотой

той  $\nu$ , другое – периодический нагрев образца электрическим током, мощность которого изменяется по гармоническому закону с той же частотой. Фазовый сдвиг между колебаниями давления и мощности подбирается таким, чтобы температурные отклики исследуемой жидкости на оба воздействия были в противофазе. Амплитуда колебаний мощности электрического тока устанавливается такой, чтобы амплитуда температурных колебаний жидкости была минимальной (в идеале нулевой). В условиях компенсации коэффициент теплового расширения образца определяется по формуле  $\alpha_p = \frac{w_{\sim}}{2\pi\nu p_{\sim} VT}$ , где  $w_{\sim}$  – амплитуда колебаний мощности электрического тока,  $p_{\sim}$  – амплитуда колебаний давления,  $\nu$  – линейная частота,  $V$  – объем,  $T$  – абсолютная температура образца. Одним из достоинств предложенного метода является то, что использование чувствительной аппаратуры при регистрации температурного сигнала позволяет ограничиваться малыми амплитудами колебаний давления – около 10 атм. При этом амплитуда температурных колебаний составляет десятые доли градуса. Такая величина температурной ступеньки дает возможность получать значения величины  $\alpha_p$ , приближающиеся к истинным значениям. Это важно в тех случаях, когда  $\alpha_p$  претерпевает значительные изменения (например, вблизи фазовых переходов). Большинство dilatометрических методов позволяет определять средний коэффициент теплового расширения при температурной ступеньке, составляющей градусы и десятки градусов.

И. В. Савченко, С. В. Станкусом и А. Ш. Агажановым [24] (ИТ СО РАН и НГУ) методом лазерной вспышки исследованы коэффициенты теплопроводности и температуропроводности жидкого олова в интервале температур от 506 до 1170 К. Погрешности измерения коэффициентов переноса тепла составили  $\pm(2.5-3.5)\%$ . Получены аппроксимирующие уравнения и таблицы справочных данных для температурной зависимости свойств. Проведено сопоставление результатов измерений с известными литературными данными. Рассчитана температурная зависимость числа Лоренца до 1000 К.

Коэффициенты переноса тепла жидкого олова исследовались в большом количестве работ, однако различие результатов разных авторов, особенно в области высоких температур, существенно превышает оцениваемые погрешности измерений. В то же время, благодаря низким температурам плавления, давлению паров и химической активности расплава, олово является хорошим кандидатом на роль эталона теплопроводности жидких металлов. Получены новые экспериментальные данные по теплопроводности и температуропроводности жидкого олова в интервале температур от 506 до 1170 К и оценены их погрешности. Показано, что величина числа Лоренца жидкого олова совпадает с теоретическим значением в пределах суммарных погрешностей определения коэффициентов теплопроводности и электросопротивления. Обнаружено изменение свойств нержавеющей стали 12Х18Н10Т при контакте с жидким оловом.

Л.Р. Фокиным, В.Н. Поповым (ОИВТ РАН) и С.П. Наурзаковым (РНЦ «Курчатовский институт») [30] проведено обобщение опытных данных о сжимаемости, скорости звука и давлениях насыщения на базе уравнения состояния со вторым, третьим и четвертым вириальными коэффициентами для диэлектрического ртутного пара при плотностях менее  $3 \text{ г/см}^3$ . Для расчета вириальных коэффициентов использован трехпараметрический потенциал Леннарда-Джонса  $m-6$ . Обобщение данных выполнено с помощью нелинейного весового метода наименьших квадратов. Восстановлены параметры моделей и их расширенная матрица ошибок, учитывающая случайные и систематические погрешности опытных данных. Рассчитаны таблицы термодинамических свойств насыщенного и перегретого пара. Проведен корректный расчет погрешности перепада энтальпий на изоэнтропе перегретого пара с учетом ковариаций параметров уравнения состояния. Анализ опытных данных по оптическим характеристикам и диэлектрической проницаемости ртутного пара показывает, что при увеличении плотности пара эти характеристики начинают заметно меняться при  $\rho > 3 \text{ г/см}^3$ . Это значение было принято за верхнюю границу диэлектрического состояния пара, где атомы ртути

остаются в основном электронном состоянии. Расчет поправки на неидеальность к свойствам одноатомного идеального газа проводился с помощью уравнения состояния  $p(\rho, T)$  в виде разложения по степеням плотности с тремя вириальными коэффициентами: вторым  $B(T)$ , третьим  $C(T)$  и четвертым  $D(T)$ . Для определения вириальных коэффициентов использованы таблицы, рассчитанные для потенциала Леннарда - Джонса (Л-Дж)  $m=6$ . Для трехпараметрического потенциала в районе показателя  $m=9$ , который ожидается для ртути, поправка на неаддитивность взаимодействий при расчете третьего вириального коэффициента за счет сил притяжения и отталкивания, по оценкам [6], взаимно компенсируют друг друга.

Я.Б.Магомедовым с сотрудниками [7] исследованы теплопроводность и электропроводность соединения  $ZnSnAs_2$  в твердом и жидком состояниях. Показано, что основным механизмом теплопроводности в твердом состоянии этого соединения является фононная теплопроводность. При плавлении теплопроводность и электропроводность увеличиваются до величин, характерных для металлических расплавов. В отличие от металлов электропроводность расплава  $ZnSnAs_2$  с температурой растет. Теплопроводность измерялась абсолютным методом сферической прослойки в стационарном тепловом режиме. Исследуемое вещество заполняют прослойку между двумя концентрическими сферами из спектрально чистого графита. Тепловой поток через слой исследуемого вещества создавался рабочим нагревателем, равномерно намотанным в полости внутренней графитовой сферы. Перепад температуры на образце измерялся с помощью шести вольфрам-ренийевых (WRe5–WRe20) термопар. Средняя относительная погрешность измерения теплопроводности не превышала 7–8% при 1000 К. Исследование электропроводности проводилось четырехзондовым компенсационным методом. Исследуемым веществом заполнялась вертикальная кварцевая ячейка (трубки диаметром 5–6 мм) с двумя боковыми отверстиями для графитовых штифтов со сверлениями для термопар и потенциальных зондов. Сверху и снизу рабочая ячейка была плотно подогнана к графитовым колпачкам, выполняющим роль токоподво-



дов и дополнительной емкости для исследуемого вещества. На графитовые колпачки надевались нагреватели для создания однородного температурного поля. Температурный режим измерения регулировался режимным нагревателем. Средняя относительная погрешность этих измерений не превышала 4% при 1000К. Исследование проводилось в закрытых автоклавах в атмосфере аргона на поликристаллических образцах, полученных сплавлением в кварцевых ампулах исходных чистых компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении. Так как соединения с мышьяком при температурах плавления и выше обладают высокой упругостью паров, в ампулы с образцом при синтезе соединений и измерительные ячейки при измерении теплопроводности, а также электропроводности помещались небольшие навески мышьяка, обеспечивающие равновесное давление паров. Измерения проводились в режиме нагревания и охлаждения на трех–четырёх образцах. Электропроводность  $ZnSnAs_2$  в твердом состоянии при комнатных и близких к ней температурах изменяется с температурой незначительно. При температурах выше 500 К наблюдается экспоненциальный рост электропроводности, что видно из линейной зависимости  $\lg\sigma$  от  $10^3/T$  и характерно для области собственной проводимости полупроводников. Экспериментальные данные о теплопроводности показывают, что основным ее механизмом в твердом состоянии является фононная теплопроводность, которая с температурой меняется по закону  $T^{-1}$  до 800 К. Вычисленные по данным о электропроводности для случая частичного вырождения ( $L=1.7 \times 10^{-8} \text{ Вт}^2 / \text{К}^2$ ) электронная и биполярная составляющие теплопроводности объясняют наблюдаемое при температурах выше 800 К отклонение температурной зависимости теплопроводности от закона  $T^{-1}$ .

### **5. Жидкий углерод**

А. М. Князьковым и А. И. Савватимским (ОИВТ РАН) [8] выполнены эксперименты по импульсному нагреву графита (за единицы микросекунд) с регистрацией электросопротивления жидкого углерода. Образцы плотного ( $2 \text{ г/см}^3$ ) изотропного графита марки MF-307 сечением  $\sim 0.3 \times 0.3$  мм и длиной

10–15 мм нагревались в воде или в сапфировых толстостенных (внешний диаметр  $D \sim 10$  мм, внутренний  $d \sim 0.5$  мм) капиллярных трубках. Подтверждено, что нагрев в воде при атмосферном давлении не позволяет получить и исследовать жидкий углерод, в лучшем случае достигается начало области жидкого состояния. Нагрев в сапфировых трубках приводит к возникновению импульсного давления (вплоть до десятка кбар) после упора расширяющегося графита в стенку трубок. Это растущее давление (в течение единиц микросекунд) позволяет исследовать жидкое состояние углерода в ограниченном объеме. Изохорный нагрев привел к возможности измерения удельного электросопротивления жидкого углерода при высоких удельных энергиях (до  $\sim 32$  кДж/г) и высоких давлениях; такого рода измерения крайне затратны при стационарных исследованиях. Изотропный графит высокой плотности ( $2 \text{ г/см}^3$ ) может быть использован как прочный конструкционный материал в изделиях космической и ядерной промышленности при высоких температурах. Основное преимущество такого графита – высокая термостойкость при удовлетворительной прочности. Причем важным фактором его практического применения является возможность механической обработки. Однако высокотемпературные свойства изотропного графита (при температурах 3000 К и выше) еще не изучены. Данная работа демонстрирует возможности экспериментального исследования такого графита (марка MF-307 производства фирмы Nippon Techno-Corporation, Япония) до максимально возможных рабочих температур, вплоть до расплавления графита при температуре плавления 4800 К, и дальнейшего нагрева в жидком состоянии. За счет кратковременности процесса нагрева ( $\sim 5 \times 10^{-6}$  с) тепловые потери всех видов (за счет теплопроводности при контакте с электродами и внешней средой, излучения с поверхности во всем спектральном диапазоне, сублимации с поверхности образца) незначительны и составляют в сумме доли процента от введенной джоулевой энергии  $E$ . Введенная энергия  $E$  в условиях малых тепловых потерь рассчитывается по импульсу электрического тока:  $E = \int UI dt$ , где  $U$  – напряжение,  $I$  – ток,  $t$  – время нагрева (единицы микросекунд).

Образцы графита в виде плоскостей (толщиной  $\sim 0.15\text{--}0.5$  мм) были получены при отрезании алмазным диском (толщина диска – 0.1 мм) от массивного блока. Затем эти плоскости разрезались тем же алмазным диском для получения образцов прямоугольного сечения длиной 10–20 мм. Погрешность измерения напряжения и тока составляла  $\sim 1\%$  (осциллограф Tektronix 3000В), но с учетом использованных в эксперименте делителей могла достигать  $\sim 1.5\%$ . Оценка погрешности измерения сопротивления составляют 4% и введенной энергии 5%.

А. Ю. Башарин, И. Ю. Лысенко, М. А. Турчанинов (ОИВТ РАН) [37] показали, что переохлажденная жидкость, образованная частичным расплавлением призматической грани НОРГ, даже в случае глубокого переохлаждения расплава затвердевает в виде смеси метастабильных углеродных фаз с кристаллической структурой и разупорядоченного  $sp^2$ -углерода. Смесь углеродных фаз с разной степенью гибридизации электронных орбиталей является углеродным сплавом. Реальный процесс закалки расплава представляется сложным многоступенчатым процессом, в котором процессы образования метастабильных фаз конкурируют с процессами отжига этих фаз, изменяющими фазовый состав конечного продукта, на что указывает разупорядоченный  $sp^2$  углерод. Закономерен вопрос, нельзя ли предложенным в работе путем добиться однородной метастабильной фазы, а не смеси углеродных фаз (сплава). В работе обсуждается рост метастабильного углерода (МУ) из расплава, образованного плавлением высоко ориентированного графита НОРГ импульсом лазера в гелии. Получено, что в расплаве базисной грани НОРГ растет исключительно графит в форме ступенчатых холмиков, зарождающихся на винтовых дислокациях, что не требует существенного переохлаждения жидкости. В противоположность этому из расплава призматической грани НОРГ образуется углеродный сплав из МУ различного фазового состава (в том числе алмаза), который единственным образом может быть объяснен гомогенным зародышеобразованием в сильно переохлажденном расплаве. Численное моделирование процесса нагрева показало, что гомогенная

нуклеация связана со вторым фронтом затвердевания, направленным от границы расплава с гелием, навстречу основному фронту затвердевания, движущемуся от дна жидкой ванны к ее поверхности. Показана связь возникновения второго фронта с лазерно - индуцированными электромагнитными волнами на поверхности расплава (ПЭВ), проявляющимися в виде поверхностных периодических структур в затвердевшем расплаве.

## 6. Термодинамика твердых тел

В [1] продолжено начатое ранее последовательное построение термодинамики ферромагнетиков, магнитное упорядочение которых может быть рассмотрено в духе феноменологического подхода Ландау, но с учетом магнитоупругого взаимодействия (МУВ) магнитной подсистемы с кристаллической решеткой. В рамках модели получены термодинамически точные выражения для вторых термодинамических производных термодинамического потенциала, перенормированного с учетом МУВ. В реальном масштабе температур в отсутствие магнитного поля проведены модельные расчеты, показывающие, что развитый подход с учетом МУВ позволяет дать гораздо лучшее качественное и количественное согласие с фактически наблюдаемым поведением термодинамических функций ферромагнетиков, чем традиционная теория Ландау, соответствующим вторым термодинамическим производным термодинамического потенциала (ТДП). Речь здесь идет о таких величинах, как (см. [5]) молярная теплоемкость  $C = T(\partial S/\partial T)_{PH} = -T(\partial^2\Phi/\partial T^2)_{PH}$ ; объемный коэффициент теплового расширения (ОКТР)  $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_{PH} = V^{-1}(\partial^2\Phi/\partial T\partial P)_H$ ; изотермическая объемная сжимаемость (ИОС)  $\kappa = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_{TH} = -V^{-1}(\partial^2\Phi/\partial P^2)_{TH}$ ; магнитная восприимчивость  $\chi = (\partial M/\partial H)_{TP} = -\mu_0^{-1}(\partial^2\Phi_m/\partial H^2)_{TP}$ ; магнитострикционная восприимчивость (вынужденная объемная магнитострикция)  $\omega_H = \mu_0^{-1}(\partial\omega/\partial H)_{TP} = \mu_0^{-1}V^{-1}(\partial^2\Phi_m/\partial P\partial H)_T$ , где  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн·м<sup>-1</sup> – магнитная постоянная, и др. Именно ТФФ, соответствующие вторым термодинамическим производным ТДП (далее просто вторые термодинамические производные), являются лучшим индикатором «качества» той

или иной модели в смысле описания термодинамики фазового перехода, чем первые термодинамические производные. Вторые термодинамические производные в точке Кюри  $T_C$  перехода из парамагнитной (ПМ) в ферромагнитную (ФМ) фазу претерпевают выраженное скачкообразное изменение  $\lambda$ -типа, тогда как первые термодинамические производные в точке Кюри непрерывны и лишь претерпевают излом, часто неотчетливо наблюдаемый в эксперименте. Одна из ключевых проблем традиционной теории фазовых переходов второго рода (ТФПВР) Ландау заключается в том, что предсказываемое теорией температурное изменение спонтанных магнитных вкладов во вторые термодинамические производные ферромагнетика плохо соответствует наблюдаемому в экспериментах. Так, согласно традиционной ТФПВР, спонтанная магнитная часть молярной теплоемкости ферромагнетика  $C_m(T)$ , претерпев положительный скачок  $\Delta C_m$  в точке Кюри, в ФМ-области должна быть линейной функцией температуры:  $C_m = (T/T_C) \Delta C_m$ . В опытах же всегда наблюдается другое поведение: температурная зависимость  $C_m(T)$  выражено нелинейна, причем темп возрастания теплоемкости увеличивается с приближением к  $T_C$ . Аналогичные замечания справедливы в отношении коэффициента теплового расширения и сжимаемости. Лишь отчасти наблюдающиеся расхождения можно «списать» на необходимость применения спин-волновых представлений при низких температурах или на влияние критических флуктуаций вблизи точки перехода: ширина критической области  $\Delta T_{crit}$  составляет не более  $\pm \Delta T_{crit} \sim (1 - 2)\% T_C$ . Для достижения приемлемого согласия между теорией и экспериментом очевидно нужно совершенствовать саму ТФПВР. Можно утверждать (и это далее подтверждено модельными термодинамическими расчетами), что МУВ является весьма вероятным механизмом, «ответственным» за расхождения между предсказываемым теорией Ландау и наблюдаемым поведением ТФФ ферромагнетиков. Соответственно, корректный учет МУВ позволяет получить термодинамическое описание ферромагнетика в более широком температурном диапазоне.

А.И. Киселевым [19] (Института химии твердого тела УрО РАН) получены значения скорости звука и изотермической сжимаемости ионов поливалентных металлов из результатов расчета дисперсионных зависимостей частот коллективных колебаний ионов поливалентных металлов. Предложен альтернативный подход для расчета скорости звука, основанный на использовании данных о структуре расплава. При изучении свойств металлов, основанных на учете коллективных колебаний ионов в рамках теории фононов, основное затруднение заключается в том, что в металле нет возможности напрямую выделить потенциал, с помощью которого можно вычислить движение каждого иона. Понятие нормальной моды коллективных колебаний становится неясным из-за существования нелокализованных электронов проводимости, которые вместе с ионами постоянно участвуют в процессах переноса энергии. В этом случае следует использовать методы, отличающиеся от тех, что используются при описании коллективных колебаний в ионных и ковалентных кристаллах, а также системах нейтральных атомов. Развитие теории фононов в металлах основано на идеях теории псевдопотенциала. В этой теории естественным образом выделяется атомная составляющая электрон-ионного взаимодействия, которая привязана к характеристикам положения ионов. При этом характеристики потенциала межоионного взаимодействия (глубина и положение первого минимума) определяются, используемой при описании диэлектрического экранирования, функцией учета обменно-корреляционных эффектов в системе электронов проводимости. Исследование зависимости результатов расчета дисперсии частоты фононов  $\omega$  и скорости звука от формы учета обменно-корреляционных эффектов для расплавов редкоземельных металлов было выполнено ранее с использованием потенциалов межоионного взаимодействия, полученных с модельным потенциалом Ашкрофта. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в приближениях подходов Хаббарда-Шэма, Вышишта-Сингви и Шоу. Было показано, что как характеристики потенциала межоионного взаимодействия, так и вид функциональной зависимости частоты от волнового числа и значения

скорости звука существенным образом зависят от вида учета обменно-корреляционных эффектов. В частности, в некоторых случаях были получены отрицательные значения  $\omega_k$  в области небольших значений волнового числа. При анализе соответствия результатов расчетов с использованием модельных представлений и экспериментальных значений для свойств металлических расплавов ключевым моментом является правильное описание потенциала межионного взаимодействия. Непосредственное определение вида потенциала межионного взаимодействия в настоящее время невозможно, поэтому представляется актуальным продолжать исследования модельных потенциалов межионного взаимодействия при расчете конкретных физико-химических свойств металлов. При этом именно оценка динамических характеристик расплавов приносит наиболее объективную информацию о реалистичности характеристик потенциала межионного взаимодействия в области первого минимума. В рамках приближений подхода коллективных возмущений удалось записать в первом приближении соотношение для расчета скорости звука в расплавах с различным характером химической связи. Достаточно удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений скорости звука показывает, что плавление большинства металлов приводит к созданию универсального ближнего порядка, определяемого по существу размерным фактором типа положения отталкивательной части потенциала межионного взаимодействия, которая с успехом описывается твердосферным потенциалом. Подход коллективных возбуждений определяет универсальный механизм коллективного колебания ионов, определяемый главным образом структурными характеристиками. Можно также предположить, что универсальный характер коллективных возбуждений будет приводить к единообразному распределению ионов для расплавов.

Л. М. Павловой, Ю. И. Штерном и Р. Е. Мироновым (Московский государственный институт электронной техники) [20] проведена критическая оценка результатов рентгеновских и дилатометрических измерений теплового расширения теллурида висмута в интервале температур 4.2–850 К. Прове-

дена совместная статистическая обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов и рекомендованы наиболее достоверные температурные зависимости ТКЛР (термических коэффициентов линейного расширения вдоль основных кристаллографических осей  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$  и усредненного линейного коэффициента  $\bar{\alpha}_L$ ), а также плотности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Полученные результаты показывают, что вдоль направлений, параллельного и перпендикулярного плоскостям спайности, в небольшом температурном интервале значения ТКЛР уменьшаются с ростом температуры. Для температур ниже 298 К характер кривых ТКЛР  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  проанализирован с точки зрения ангармонизма сил химической связи в слоистой структуре и анизотропии упругих постоянных. Исходя из отклонений состава соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  от стехиометрического и реальной (дефектной) структуры соединения предложена модель для объяснения наличия минимума на кривой  $\alpha_a(T)$   $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  вблизи температуры плавления висмута. Рассмотрена методика расчета температурной зависимости ТКЛР анизотропных слоистых кристаллов на основе данных по теплоемкости, которая дает хорошее согласие расчетных значений термических коэффициентов линейного расширения с экспериментом в пределах ошибки измерений ТКЛР. Теллурид висмута используется в качестве основы эффективных низкотемпературных термоэлектрических материалов. Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) является одной из важных теплофизических характеристик термоэлектрических материалов. Знание ТКЛР необходимо для направленного выращивания кристаллов и особенно при выборе режимов их охлаждения после завершения процесса роста, для понимания температурной зависимости теплофизических свойств, а также для проведения расчетов при конструировании термоэлектрических охлаждающих устройств (ТОУ), где температурные градиенты в процессе работы достигают более 60 К/мм. Узкозонное полупроводниковое соединение – теллурид висмута – кристаллизуется в структуре минерала тетрадимита  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , обладающей ромбоэдрической симметрией (пространственная группа  $D_{3d}^5 = R_{3\bar{m}}$ , структурный тип С33). Элементарная ромбоэдрическая ячейка содержит од-



ну молекулу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Для описания структуры  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  обычно используется не ромбоэдрическая, а гексагональная элементарная ячейка, состоящая из 15 слоев или трех пятислойных пакетов – квинтетов ( $-\text{Te}(1)-\text{Bi}-\text{Te}(2)-\text{Bi}-\text{Te}(1)-$ ), чередующихся вдоль гексагональной оси. Расстояния между слоями примерно такие же, как и в других слоистых кристаллах, длина связи  $-\text{Te}(1)-\text{Te}(1)-$  равна 3.57 (3.72) Å. Межатомные расстояния  $-\text{Te}(1)-\text{Bi}-$  и  $-\text{Te}(2)-\text{Bi}-$  внутри слоя соответственно равны 3.12 (3.04) Å и 3.22 (3.24), т.е. сопоставимы с расстояниями между слоями, а не значительно меньше, как, например, в слоистых кристаллах  $\text{A}^3\text{B}^6$ . Описание структуры  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  возможно также на основе искаженной кубической решетки (см. рис. 1). Слоистые кристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  характеризуются наличием двух видов связей в кристалле: сильных внутри слоев и слабых между слоями. Химические связи  $-\text{Bi}-\text{Te}(2)-$  и  $-\text{Bi}-\text{Te}(1)-$  имеют, в основном, ковалентный характер с небольшой долей ионной связи, а связь  $-\text{Te}(1)-\text{Te}(1)-$  осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Особенности кристаллической структуры обусловлена анизотропия термического расширения соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , установленная на опыте. На основе критической оценки данных по тепловому расширению, полученных рентгеновским и дилатометрическим методами в интервале температур 4.2–860 К, установлено, что большой разброс значений ТКЛР теллурида висмута может быть связан не только с ошибками различных методов измерений, но и с различием способов обработки первичных данных. Проведена статистическая обработка совокупного массива имеющихся экспериментальных данных методом наименьших квадратов и рекомендованы наиболее достоверные температурные зависимости ТКЛР  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  вдоль направлений, параллельных ( $\alpha_a$ ) и перпендикулярных ( $\alpha_c$ ) плоскостям спайности. Установлено, что на обеих кривых значения ТКЛР  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  наблюдается незначительное уменьшение ТКЛР с ростом температур в ограниченном диапазоне температур. Проанализированы возможные факторы, обуславливающие характер кривых ТКЛР при изменении температуры. На основе рекомендуемых значений ТКЛР рассчитаны температурные зависимости пара-

метров Грюнайзена  $\gamma_a(T)$  и  $\gamma_c(T)$  в интервале 0–300 К, являющихся мерой ангармонизма сильных и слабых химических связей в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , и предложен метод расчета температурной зависимости ТКЛР анизотропных кристаллов на основе данных о теплоемкости. На основе критической оценки данных по тепловому расширению, полученных рентгеновским и дилатометрическим методами в интервале температур 4.2–860 К, установлено, что большой разброс значений ТКЛР теллурида висмута может быть связан не только с ошибками различных методов измерений, но и с различием способов обработки первичных данных. Проведена статистическая обработка совокупного массива имеющихся экспериментальных данных методом наименьших квадратов и рекомендованы наиболее достоверные температурные зависимости ТКЛР  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  вдоль направлений, параллельных ( $\alpha_a$ ) и перпендикулярных ( $\alpha_c$ ) плоскостям спайности. Установлено, что на обеих кривых значения ТКЛР  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  наблюдается незначительное уменьшение ТКЛР с ростом температур в ограниченном диапазоне температур. Проанализированы возможные факторы, обуславливающие характер кривых ТКЛР при изменении температуры. На основе рекомендуемых значений ТКЛР рассчитаны температурные зависимости параметров Грюнайзена  $\gamma_a(T)$  и  $\gamma_c(T)$  в интервале 0–300 К, являющихся мерой ангармонизма сильных и слабых химических связей в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , и предложен метод расчета температурной зависимости ТКЛР анизотропных кристаллов на основе данных о теплоемкости.

Пахомовым Е.П. (ОИВТ РАН) [23] на основе анализа взаимодействия между собой дефектов кристаллической решетки легированного иновалентными катионами диоксида циркония найдены условия, при которых в решетке отсутствуют относительно крупномасштабные однозарядные анионы кислорода в междоузльях. Полагая, что этого достаточно для существования кубической модификации решетки, определено положение нижней фазовой границы ее области монофазного существования (в зависимости от степени легирования, температуры и величины парциального давления кислорода во внешней по отношению к кристаллу среде). Показано, что такое описание

хорошо соответствует имеющимся экспериментальным данным и, главное, дает физическое объяснение экспериментально зафиксированному феномену существования «низкотемпературной кубической модификации» диоксида циркония. Предлагается качественное описание положения границ области существования чистого диоксида циркония. Диаграммы состояния оксидов в твердом состоянии представляют собой зависимость температуры границ сосуществования различных реализующихся в данной системе фаз (различных модификаций кристаллических решеток оксидов, их соединений и их твердых растворов) от состава. Получают их экспериментально, обычно путем анализа фазового состава материала после достаточной для достижения равновесного состояния выдержки при заданной температуре с последующим быстрым охлаждением (замораживанием). В основном, имеющиеся данные относятся к состоянию материала при парциальном давлении кислорода  $p(\text{O}_2) = 2 \times 10^4$  Па (при атмосферном давлении воздуха). В данной работе сделана попытка теоретического определения положения нижней границы области монофазного существования кубической модификации кристаллической решетки легированного диоксида циркония  $\gamma\text{-Zr}(\text{M})\text{O}_{2-x}$ . Основой рассмотрения является дефектная модель кристаллической решетки этого оксида и величины констант равновесия его взаимодействия с кислородом внешней среды, определенные из анализа имеющихся экспериментальных данных для чистого и легированного иттрием диоксида циркония. Предполагается, что причиной выпадения из тетрагональной фазы при увеличении содержания в материале легирующего элемента (с валентностью 2 или 3) кубической фазы с существенно большим содержанием легирующего элемента являются особенности дефектной структуры решетки. В  $\gamma\text{-Zr}(\text{M})\text{O}_{2-x}$   $x$  – величина отклонения отношения  $\text{O}/\text{Zr}$  от стехиометрического значения (от двух), причем  $x = y - z$ , где  $y$  – процессы рождения и гибели дефектов в решетке, описывающие отдачу решеткой кислорода во внешнюю среду, а  $z$  – процессы, описывающие внедрение кислорода из внешней среды в кристаллическую решетку оксида. Рассматриваются «термические» процессы, зависящие от  $p(\text{O}_2)$  и  $T$ , и

«химические» процессы, определяемые только видом и количеством легирующих элементов. Таким образом, в [23] впервые получен общий вид нижней границы области монофазного существования кубической модификации диоксида циркония в широком диапазоне изменения параметров на основе анализа дефектной структуры его кристаллической решетки.

В работе Б. К. Касенова с соавторами (Казахстан) [10] было проведено калориметрическое исследование теплоемкостей манганитов  $\text{NdMe}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (Me – Li, Na, K) в интервале 298.15–673 К. Высокотемпературным синтезом по керамической технологии получены новые манганиты  $\text{NdMe}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (Me – Li, Na, K). Методом порошковой рентгенографии установлено, что соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии, определены параметры их кристаллических решеток. Методом динамической калориметрии в интервале 298.15–673 К определены теплоемкости манганитов, при этом выявлено наличие фазовых переходов II рода. С учетом фазовых переходов выведены уравнения, описывающие зависимость  $C_p^o \sim f(T)$ , в интервале 298.15–673 К. При 303–503 К исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электросопротивления манганитов, которые также подтверждают наличие в них фазовых переходов II рода. Твердофазные материалы практически можно считать основой современной электронной техники: СВЧ, лазерной, радиотехники, оптики, вычислительной техники и прочих ее видов. Исторически первой в электронной технике была использована керамика: поликристаллические материалы, получаемые преимущественно спеканием порошков. Многие из этих материалов обладают комплексом уникальных свойств и не имеют альтернативы. По составу твердофазные материалы достаточно разнообразны, важнейшим классом из них являются сложные оксиды (манганиты, ферриты, кобальтаты, купраты, ниобаты, молибдаты, манганаты и другие соединения щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных элементов и их различные более сложные сочетания). Новые манганиты синтезированы твердофазным взаимодействием при высокой температуре стехиометрических количеств оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (ос.

ч.),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , карбонатов щелочных металлов и стронция квалификации ч.д.а. Методом рентгенографии установлено, что манганиты кристаллизуются в тетрагональной сингонии со следующими параметрами кристаллической решетки:  $\text{NdLi}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  –  $a = 10.88 \text{ \AA}$ ;  $c = 9.52 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 1126.9 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{рент.}} = 4.95 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн.}} = 4.87 \pm 0.05 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  –  $a = 10.73 \text{ \AA}$ ;  $c = 10.66 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 1227.3 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{рент.}} = 4.80 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн.}} = 4.73 \pm 0.07 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{NdK}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  –  $a = 10.87 \text{ \AA}$ ;  $c = 11.71 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 1382.6 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{рент.}} = 4.50 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн.}} = 4.43 \pm 0.09 \text{ г/см}^3$ . Изобарная теплоемкость ферритов исследовалась в интервале температур 298.15–673 К на калориметре ИТ-С-400. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2.5 ч. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составлял  $\pm 10.0\%$ . Градуировка прибора проводилась путем определения тепловой проводимости тепломера  $K_T$  [3, 4]. С этой целью проведено несколько экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Время запаздывания достижения необходимой температуры фиксировалось с помощью микровольтамперметра Ф-136 и серийного секундомера СЭЦ-100 с шагом 25 К. Теплоемкости образцов были измерены также через 25 К. При каждой температуре проводилось по пять параллельных опытов, результаты усреднялись по [5], откуда вычислены случайные составляющие погрешности ( $\Delta$ ) для значений  $C_{p(yd)}$  (удельных) и  $C_p^0(m)$  (мольных) теплоемкостей.

Е. П. Пахомовым [27] (ОИВТ РАН) впервые получено объяснение не объясненных ранее экспериментальных результатов измерения плотности  $\rho$  твердого раствора флюоритного типа  $\gamma\text{-Zr}_{1-a}\text{Ca}_a\text{O}_{2-a}$  в диапазоне мольной доли легирующего элемента  $a = 0.05\text{-}0.25$  для образцов, замороженных со скоростью 1000 К/с от двух значений равновесной температуры  $T = 1873$  и 2073 К, что является подтверждением справедливости модели дефектной структуры кристаллической решетки диоксида циркония.

В.В. Милявским с соавторами (ОИВТ РАН, ИПХФ и РХТУ им. Менделеева) [26] изготовлена керамика на основе частично стабилизированного ок-

сидом иттрия диоксида циркония. Охарактеризованы основные термодинамические свойства изготовленной керамики: плотность, предел прочности при изгибе, микротвердость, упругие модули и т.д. Исследована микроструктура и фазовый состав керамики, а так же фазовые превращения в керамике при механическом воздействии. Изучены свойства керамики при динамическом нагружении, получены значения динамического предела упругости и откольной прочности. В настоящее время материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) широко используются на практике. Чистый диоксид циркония существует при нормальном давлении в трех кристаллических модификациях – моноклинной, стабильной при температурах до 1200 °С, тетрагональной, стабильной в диапазоне температур 1000 – 2300 °С и высокотемпературной кубической, стабильной вплоть до плавления  $ZrO_2$  при 2750°С. Известны также орторомбические фазы  $ZrO_2$ , стабильные при высоких (свыше ~ 2.2 ГПа) давлениях. Мартенситное фазовое превращение тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в моноклинную при охлаждении проходит со значительным (3-4%) падением плотности и при нагревании обратимо. Для предотвращения растрескивания при обжиге и увеличения плотности изделий из керамики на основе  $ZrO_2$  был найден способ, позволяющий предотвратить обратный переход высокотемпературной тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в моноклинную - так называемая стабилизация  $ZrO_2$ , которая основана на введении оксидов (CaO, MgO,  $Y_2O_3$  и др.) с образованием твердых растворов замещения, в которых отсутствуют полиморфные превращения. Наиболее устойчивыми являются твердые растворы  $Y_2O_3$  в  $ZrO_2$ . Обычно для полной стабилизации в  $ZrO_2$  вводят примерно 10 мол. %  $Y_2O_3$ . Образующийся таким образом твердый раствор имеет кубическую решетку. При введении 3 мол. %  $Y_2O_3$  в  $ZrO_2$  получается тетрагональный твердый раствор частично стабилизированного диоксида циркония. Технологические приемы при получении подобной керамики направлены на создание мелкодисперсной структуры, так как температура обратного превращения тетрагонального ЧСДЦ в моноклинную модификацию падает с уменьшением разме-

ра кристаллов, что было в частности показано в работе на примере  $ZrO_2$  стабилизированного  $SeO_2$  и  $Y_2O_3$ . Керамика на основе  $ZrO_2$  стабилизированная 3 – 3.5 мол. %  $Y_2O_3$  оказывается стабильной в том случае, если в ней после обжига сохраняется размер кристалла около 1 мкм, при превышении указанного размера кристаллов происходит обратное фазовое превращение, сопровождающееся резким разупрочнением материала. Достоинствами керамики на основе ЧСДЦ являются высокая прочность и трещиностойкость, значительная твердость, стойкость к износу, низкий коэффициент трения в сочетании с металлами, возможность получения высокой чистоты поверхности ( $R_z$  до 0,01 мкм). В основе высоких прочностных свойств лежит механизм трансформационного упрочнения ЧСДЦ, которое происходит за счет полиморфного перехода тетрагональной фазы твердого раствора  $Y_2O_3$  в  $ZrO_2$  в моноклинную фазу твердого раствора  $Y_2O_3$  в  $ZrO_2$ , инициируемого в поле механических напряжений (например, у вершины трещины) [4, 9, 10]. Такое превращение сопровождается увеличением удельного объема материала – происходит «самозалечивание» образующихся трещин. Изготовлены образцы керамики на основе частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (ЧСДЦ) состава 97 мол. %  $ZrO_2$  + 3 мол.%  $Y_2O_3$ . Плотность образцов  $\rho_0=5.79$  г/см<sup>3</sup> при пористости 6.3 % и среднем размере зерен спеченного материала 0,6 мкм. Предел прочности при статическом изгибе  $\sigma=800$  МПа, продольная скорость звука в образцах  $C_L=6.75$  км/с, модуль сдвига  $G = 76$  ГПа и коэффициент Пуассона  $\nu = 0.3$ . Согласно данным рентгенофазового анализа, керамика имеет преимущественно тетрагональную структуру (93 масс. %). Механическое воздействие на керамику инициирует превращение тетрагональной фазы в моноклинную - на срезе или при ударном изломе в керамике возрастает содержание моноклинной фазы. Регистрация профилей скорости свободной поверхности образцов во время ударного сжатия позволили определить динамический предел упругости ( $\sigma_{HEL}$ ) и откольную прочность материала ( $\sigma_{SP}$ ). Значение  $\sigma_{HEL}$  принимает ожидаемое (соответствующее плотности керамики) значение 8.91 ГПа. Для повышения

динамического предела упругости необходимо уменьшать пористость материала. Значения  $\sigma_{SP}$  при нагружении ниже динамического предела упругости составило  $\sigma_{SP} = 1.13$  ГПа. При превышении динамического предела упругости, откольная прочность падает почти в 2 раза, что, вероятно, связано с растрескиванием материала:  $\sigma_{SP} = 0.59$  ГПа.

А. А. Повзнером и А. Н. Филановичем (Уральский государственный технический университет) [28] построена самосогласованная термодинамическая модель, описывающая влияние решеточного ангармонизма на упругие и теплофизические свойства платины. В рамках развиваемой модели проведен расчет температурных зависимостей среднеквадратического отклонения атомов решетки от положения равновесия, а также решеточных составляющих теплоемкости, коэффициента теплового расширения, молярного объема и модуля всестороннего сжатия платины. Показано существенное усиление влияния решеточного ангармонизма на теплофизические и упругие свойства в области температур, существенно превышающих температуру Дебая. Проведена оценка и сопоставление параметров Грюнайзена для платины и палладия. Теплофизические и упругие свойства платины, которая часто используется в качестве эталона при проведении экспериментов под высоким давлением, на протяжении многих лет являются предметом обсуждений. Трудности теоретических расчетов во многом обусловлены тем, что платину можно отнести к группе так называемых почти магнитных металлов, для которых характерно значительное обменное усиление парамагнитной восприимчивости. Особенности достаточно сильных температурных зависимостей магнитной восприимчивости и электронной теплоемкости платины связаны с термодинамическими спиновыми флуктуациями и одноэлектронными тепловыми фермиевскими возбуждениями. Обнаружены заметные температурные зависимости и решеточных свойств платины, например упругих модулей и коэффициента теплового расширения. Эти особенности могут рассматриваться как указание на существенный ангармонизм тепловых колебаний решетки, который должен значительно усиливаться в области высоких темпе-



ратур. В [28] развивается самосогласованная термодинамическая модель кристаллической решетки платины, учитывающая возможное влияние решеточного ангармонизма на её теплофизические и упругие свойства. С помощью этой модели проведен расчет температурных зависимостей теплоемкости  $C(T)$ , среднеквадратического отклонения атомов от положения равновесия (СКО)  $\langle U^2(T) \rangle$ , а также решеточных составляющих объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР)  $O(T)$ , молярного объема  $V(T)$  и модуля всестороннего сжатия (МВС)  $K(T)$  для платины. При анализе теплофизических свойств палладия учитывалась температурная зависимость линейного коэффициента электронной теплоемкости, связанная со спин-флуктуационной перенормировкой его электронного спектра. Это позволило более корректно оценить роль решеточного ангармонизма в формировании теплофизических свойств и объяснить экспериментальные данные в широком интервале температур. В рамках самосогласованной термодинамической модели твердого тела проведена оценка коэффициента Пуассона из сопоставления расчетной и экспериментальной температурных зависимостей среднеквадратического отклонения атомов из положения равновесия  $\langle U^2(T) \rangle$ . Это позволило провести корректные расчеты решеточных составляющих теплофизических свойств платины, для которой надежных данных об упругих модулях недостаточно. Стартовые значения для обобщенных параметров Грюнайзена оценивались путем получения максимального согласия расчетной и экспериментальной температурных зависимостей теплоемкости, СКО, молярного объема, МВС. Из проведенного анализа температурных зависимостей теплофизических и упругих свойств видно, что решеточный ангармонизм оказывает достаточно сильное влияние на эти свойства, особенно в области высоких температур. рассмотренный в работе ангармонический вклад в теплоемкость платины оказался сопоставимым с электронным вкладом. при этом также как и для палладия [14] получено, что приближение независящего от температуры коэффициента электронной теплоемкости  $\zeta$  является некорректным и поэтому для анализа теплофизических свойств пе-

реходных металлов необходимо использовать модели, учитывающие много-частичный характер электрон-электронного взаимодействия. Кроме того, из самосогласованного анализа теплофизических свойств вытекает существование достаточно заметного электронного вклада в окрп платины, который усиливается в области высоких температур. анализ природы этого вклада, также как и выяснение микроскопических причин возникновения решеточного ангармонизма платины и других аналогичных металлов представляется необходимым для дальнейших исследований теплофизических и упругих свойств в области высоких температур и, в особенности, в области предплавления.

В. Я. Чеховским, В. Д. Тарасовым и Н. В. Григорьевой (ОИВТ РАН) [31] впервые получены данные о параметрах вклада равновесных вакансий в калорические свойства ванадия: энергии образования вакансий  $E = 1.22$  эВ, энтропии образования вакансий  $S = 26.8$  Дж(моль К)<sup>-1</sup>, температурной зависимости концентрации вакансий (при температуре плавления ванадия  $T_{пл} = 2220$  К концентрация равна  $c = 4.2$  %). Эти результаты определены на основании экспериментальных измерений средней теплоемкости ванадия. В результате анализа связи между вкладом вакансий и предельной температурой перегрева начала плавления  $T_{пр}$  найдено, что наиболее достоверная безвакансионная прямая средней теплоемкости соответствует  $(T_{пр}/T_{пл}) \approx 1.25$  и может служить критерием достоверности расчета вклада вакансий в металлах. Изучению вакансионного вклада в свойства металлов посвящено много работ. Однако на сегодняшний день такие исследования проведены только на половине металлов, при этом преимущественно на легкоплавких. Заметный вклад равновесных вакансий в свойства металлов проявляется в области предплавления  $(0.6-1)T_{пл}$ . Этот эффект используется для исследования вакансий различными методами: методом закалки от высоких температур (когда избыточные вакансии сохраняются в неравновесном состоянии в закаленном металле); методами равновесных измерений энтальпии, теплоемкости, теплового расширения, электросопротивления, теплопроводности и др. до темпера-

туры плавления (когда вакансионный вклад определяется по разности между измеренными свойствами и линейной экстраполяцией свойств бездефектного металла из низкотемпературной области); модуляционным, релаксационным, методом периодического объемного импульсного нагрева с различными скоростями; методом измерения шума электрического тока; методом аннигиляции позитронов и др. Исследования вклада вакансий в свойства металлов (особенно тугоплавких) важны не только для практики, но и для изучения физики этого явления в металлах. В работе [31] на основании экспериментальных данных об энтальпии и средней теплоемкости в интервале температур от 500 К до  $T_{пл}$  определены параметры вклада равновесных вакансий ванадия: энергии и энтропии образования, температурной зависимости концентрации вакансий и др. Предложено использовать безвакансионную прямую (экстраполяция низкотемпературных данных по средней теплоемкости в область температур перегрева начала плавления), сопряженную с наиболее вероятной величиной  $T_{пр} \approx 1.25 T_{пл}$ . Приведены оценки погрешностей определения энергии образования вакансий, энтропии образования вакансий и концентрации вакансий при температуре плавления для ванадия.

## **7. Фазовые переходы в конденсированной фазе**

М. В. Брыкиным, Э. Е. Соном и М. А. Шейндлиным [29] (ОИВТ РАН) проведено численное моделирование динамики неконгруэнтных фазовых переходов в двухкомпонентных материалах при воздействии на них импульса лазерного излучения. Использовалась предложенная ранее математическая модель, учитывающая возможность формирования в конденсированной фазе двухфазных зон. Конкретные расчеты проведены для гиперстехиометрического оксида урана. Проведено сопоставление основных характеристик процесса с рассчитанными ранее в рамках более простой стефановской модели, предполагающей существование в материале только твердой и/или жидкой фаз, разграниченных поверхностями раздела. Показано, в частности, что использование различных моделей массопереноса в конденсированной фазе

практически не влияет на вид расчетной термограммы поверхности, одной из основных характеристик процесса, регистрируемой в эксперименте. Модель с двухфазной зоной, в отличие от стефановской, предсказывает формирование в материале протяженной области частичного проплавления, характер затвердевания которой должен существенно отличаться от затвердевания зоны полного проплавления. Сложные по составу высокотемпературные материалы все чаще используются в современных энергетических аппаратах или рассматриваются в качестве перспективных для новых технологий, в частности для атомной энергетики. Такие материалы являются, как правило, двух- и более компонентными, что позволяет достичь желаемых свойств и стабилизировать структуру в широком температурном диапазоне. Необходимость прогнозирования их поведения при воздействии экстремальных тепловых нагрузок требует экспериментального изучения теплофизических свойств. Одним из наиболее привлекательных методов исследования является метод лазерного нагрева, обладающий по сравнению с традиционными рядом несомненных преимуществ, таких, как возможность бесконтактного способа нагрева образца в среде заданного давления и состава, исключающего его неконтролируемое загрязнение посторонними примесями; сравнительная простота достижения высоких температур, превышающих температуры фазовых переходов; возможность регулирования темпов нагрева и охлаждения в широких пределах. Метод лазерного нагрева был применен для экспериментального изучения фазовой диаграммы (линий солидуса и ликвидуса) гиперстехиометрического диоксида урана  $UO_x$ . В [29] построен алгоритм сквозного численного расчета динамики неконгруэнтных фазовых переходов (плавление и затвердевание) в нагреваемых с поверхности импульсом лазерного излучения двухкомпонентных материалах с учетом возможности формирования в конденсированной фазе двухфазных состояний. Его адекватность продемонстрирована на примере сопоставления численного решения автоматической задачи с имеющимся точным аналитическим решением. Проведены численное моделирование динамики фазовых переходов в гиперстехиомет-

рическом оксиде урана и сопоставление результатов с расчетами в рамках упрощенной стефановской модели. Различия основных характеристик процесса, предсказываемых разными моделями, представлены в таблице.

## **8. Теплофизические свойства нефтепродуктов, углеводородов и хладоагентов**

Группой Б.А.Григорьева [6] плотность жидких продуктов каталитического крекинга (КК) и висбрекинга (ВБ) была измерена в интервале температур от 293 К до 473 К при атмосферном и повышенных до 60 МПа давлениях. Полученные данные обобщены совместно с экспериментальными данными о плотности жидких прямогонных нефтяных фракций и товарных нефтепродуктов. Получены зависимости пригодные для определения плотности широкой номенклатуры нефтепродуктов с учетом особенностей их углеводородного состава. Быстрое развитие нефтепереработки и нефтехимии приводит к созданию обширной номенклатуры новых нефтепродуктов. Надежная информация о теплофизических свойствах этих веществ имеет важное значение при разработке новых технологических процессов, проектировании новых видов тепло- и массообменных аппаратов, для справедливых расчетов при товарных операциях. Современная нефтехимия характеризуется тенденцией, направленной на интенсификацию технологических процессов в направлении вовлечения в переработку в качестве сырья тяжелых нефтяных остатков. В связи с этим повышенный интерес вызывает информация о свойствах продуктов каталитического крекинга и легкого термического крекинга (висбрекинга). Известные методы определения плотности нефтепродуктов в жидкой фазе основаны на экспериментальных данных, полученных преимущественно для прямогонных нефтяных фракций. Использование их применительно к расчету плотности продуктов углубленной переработки нефти приводит к существенным расчетным ошибкам вследствие специфики их углеводородного состава. В [6] предлагаются расчетные зависимости, разработанные на основе экспериментальных данных о плотности продуктов углубленной переработки

нефти. В качестве сырья процесса каталитического крекинга были исследованы гидроочищенный вакуумный дистиллят Западно–Сибирской нефтесмеси и полученные его разгонкой 9 узких 30-градусных фракций, выкипающие в интервале от 593 К до 773 К. В связи с тем, что большинство нефтепродуктов представляют собой сложные углеводородные смеси неопределённого состава к ним применима известная в физической химии «одножидкостная» модель. Согласно данной модели нефтепродукт может рассматриваться как индивидуальное вещество, характеризующееся определенными псевдокритическими параметрами состояния. В этом случае для обобщения экспериментальных данных может быть использована теория термодинамического подобия, основанная на принципе соответственных состояний. Особенности индивидуальной природы нефтепродукта могут быть охарактеризованы опосредованно его плотностью при фиксированной температуре и значением нормальной температуры кипения. При этом плотность косвенно характеризует размер и конфигурацию молекулы вещества, а нормальная температура кипения - силы межмолекулярного взаимодействия.

В институте теплофизики СО РАН С. Г. Комаровым и С. В. Станкусом [11] экспериментально исследованы  $P$ - $V$ - $T$  свойства хладагента R-409A в паровой фазе, а также определены точности предсказания объемных свойств с помощью уравнения состояния в форме Ли–Кеслера [1]. Смесевой хладагент R-409A (60 мас. % R-22, 25 мас. % R-124 и 15 мас. % R-142b) является перспективным заменителем для фреона R-12 благодаря возможности работы с применением традиционных синтетических или полусинтетических масел. Для проведения научных и инженерных расчетов необходимы данные по плотности пара R-409A в широком интервале параметров состояния. Измерения плотности проведены методом пьезометра постоянного объема ( $438.86 \pm 0.15$ ) см<sup>3</sup>, изготовленного из нержавеющей стали [2]. Ячейка погружалась в жидкостный термостат, температура в котором поддерживалась постоянной, с точностью не менее 10 мК. Температура пьезометра измерялась 10 Ом платиновым термометром сопротивления [3], а давление – кварцевым маномет-

ром, который предварительно был отградуирован по грузопоршневому манометру. Использовался мембранный нуль-индикатор из нержавеющей стали.  $P$ - $V$ - $T$  - свойства в паровой фазе исследовались вдоль пяти квазиизохор (постоянная масса вещества в пьезометре) в интервале температур 303–373 К при давлениях от 0.3 до 2.5 МПа, что соответствует плотностям от 13.2 до 104.6 кг/м<sup>3</sup> (таблица). Погрешности измерения температуры  $T$ , давления  $P$  и плотности  $\rho$  составляли 0.02 К, 4 кПа и 0.25% соответственно. Вводились поправки, учитывающие тепловое расширение пьезометра и его деформацию. Их величина не превышала 0.2%. Первичные данные по плотности перегретого пара аппроксимировались 8-параметрическим уравнением состояния Бенедикта–Вебба–Рубина

$$P = RTd + \left( a_1RT - a_2 - \frac{a_3}{T^2} \right) d^2 - (a_4RT - a_5) d^3 + a_5 a_6 d^6 + \frac{a_7 d^3}{T^2} (1 + a_8 d^2) \exp(-a_8 d^2) \quad (1)$$

Здесь  $P$  – давление в МПа,  $T$  – температура в К,  $d$  – плотность пара в моль/дм<sup>3</sup>,  $R = 8.314472 \times 10^{-3}$  МПа дм<sup>3</sup>/(моль К) – универсальная газовая постоянная,  $a_1 = -0.02722301$ ,  $a_2 = 0.1685203$ ,  $a_3 = 77719.26$ ,  $a_4 = 0.0513898$ ,  $a_5 = 0.327594$ ,  $a_6 = -9.30386 \times 10^{-3}$ ,  $a_7 = -11551.15$ ,  $a_8 = 0$ . Среднеквадратичное отклонение результатов измерений от (1) составило 0.14% или 1.8 кПа. Сопоставление с результатами расчета плотности пара R-409A [4] показало, что их отличие от экспериментальных данных практически линейно увеличивается с ростом давления от –0.12% до –0.70%. Полученные результаты дают возможность оценить точность расчетов  $P, V, T$ -свойств данного класса смесевых хладагентов на основе теории термодинамического подобия. Использовались уравнения состояния Бенедикта–Вебба–Рубина в модификации Ли–Кеслера [1]. Критические параметры и температуры кипения фреонов R-22, R-124 и R-142b были взяты из [4]. Среднеквадратичное отклонение составляет 0.6%.

В. Г. Гасановым (Азербайджанский технический университет) [33] измерена скорость звука в жидких *n*-гептане, *n*-октане и их бинарных смесях при температуре  $T = 293.15\text{--}523.15$  К и давлении до 60 МПа. Использован импульсный метод с частотой 8 МГц и погрешностью  $\pm 0.08\%$ . Экспериментальные значения описаны полиномиальными уравнениями в зависимости от температуры и давления. Скорость звука в жидких *n*-гептане и *n*-октане и смеси *n*-гептан–*n*-октан была измерена при температурах  $T = 298.15\text{--}523.15$  К и давлениях до 60 МПа. Неопределенность результатов оценивается в пределах  $\pm 0.2\%$  в исследованном диапазоне температур и давлений. Сравнение полученных данных с литературными показало, что и экспериментальная установка, и применяемый метод измерения пригодны для получения точной скорости звука в жидкостях и их бинарных смесях в расширенном диапазоне температур и давлений.

### **Заключение**

В данном обзоре представлены результаты работ, опубликованных в журнале «Теплофизика высоких температур» в 2008-2012 гг. Направления работ определяются фундаментальными и прикладными исследованиями, ведущимися в институтах РАН, вузах, отраслевых НИИ и других организациях. В данный обзор не вошли исследования теплофизических свойств плазмы, которые представляют содержание другого обзора. Многие работы докладывались на Всероссийских и зарубежных конференциях по теплофизике. Координация работ по теплофизическим свойствам веществ проводится Национальным комитетом по теплофизическим свойствам веществ.

### **Литература.**

1. В. Ю. Бодряков Роль магнитоупругого взаимодействия в формировании термодинамических функций ферромагнетиков. вторые термодинамические производные термодинамического потенциала, ТВТ, 2009 г.
2. Д. К. Белашенко Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Натрий. ТВТ, 2009 г.



3. Т. М. Таова, Ф. М. Мальсургунова, Б. Б. Алчагиров, Х. Л. Хоконов. Плотность и мольные объемы тройных сплавов сечений системы натрий–калий–цезий при технически важных температурах. ТВТ, 2009 г.
4. М. Н. Магомедов О зависимости температуры фазового перехода кристалл–жидкость от размера и формы простого нанокристалла, ТВТ, 2009 г.
5. А. Г. Черевко Независимый масштаб критических кластеров как основа для расчета поверхностного натяжения простых веществ. ТВТ, 2009 г.
6. Григорьев Б.А. Плотность нефтепродуктов в широкой области параметров состояния. ТВТ, 2010.
7. Я. Б. Магомедов, Г. Г. Гаджиев. Высокотемпературные теплопроводность и электропроводность  $ZnSnAs_2$  в твердом и жидком состояниях. ТВТ, 2010 г.
8. А. М. Князьков, А. И. Савватимский Электросопротивление жидкого углерода при быстром нагреве плотного изотропного графита в разных средах. ТВТ 2010 г.
9. П. С. Попель, Д. А. Ягодин, А. Г. Мозговой, М. А. Покрасин. Экспериментальное исследование скорости звука в расплавленных свинце, висмуте и их взаимном эвтектическом сплаве при высоких температурах. ТВТ 2010 г.
10. Б. К. Касенов, С. Т. Едильбаева, Ш. Б. Касенова, Ж. И. Сагинтаева, С. Ж. Давренбеков, Ж. К. Тухметова, М. А. Акубаева. Термодинамическое исследование манганитов  $NdMe_3Sr_3Mn_4O_{12}$  ( $Me - Li, Na, K$ ) в интервале 298.15–673 К. ТВТ, 2010 г.
11. С. Г. Комаров, С. В. Станкус. Экспериментальное исследование плотности пара хладагента R-409A. ТВТ, 2011 г.
12. А. В. Клинов, А. В. Малыгин, Л. Р. Минибаева. Некоторые закономерности поведения термодинамических свойств систем с трехчастичными межмолекулярными взаимодействиями. ТВТ 2011 г.
13. Васильев А.Н., Гордийчук П.И. Распределение плотности бинарной жидкости в цилиндрической поре под действием внешнего поля. ТВТ, 2010.

14. Н. С. Галибин. Экспоненциальная форма вириального уравнения состояния. 2011 г. ТВТ, 2011.
15. О. О. Карчевский, А. В. Соболева, Л. А. Благодоров, Д. А. Васильев. Измерение коэффициента теплового расширения жидких металлов методом двойной модуляции с усовершенствованной системой компенсации температурного отклика. ТВТ, 2011 г.
16. Р. И. Нигматулин, Р. Х. Болотнова. Широкодиапазонное уравнение состояния воды и пара. Упрощенная форма молекулярной фазы. ТВТ, 2011 г.
17. С. В. Онуфриев. Оценка критических параметров циркония, гафния и вольфрама. ТВТ, 2011 г.
18. Станкус, Р.А. Хайрулин, А.Г. Мозговой. Экспериментальное исследование плотности и термического расширения перспективных материалов и теплоносителей жидкометаллических систем термоядерного реактора. Литий. ТВТ, 2011
19. А.И. Киселев. Динамические характеристики расплавов поливалентных металлов ТВТ, 2011.
20. Л. М. Павлова, Ю. И. Штерн, Р. Е. Миронов. Термическое расширение теллурида висмута. ТВТ, 2010.
21. А.В. Гусаров, В.С. Иориш. Квантово-химические вычисления энергий диссоциации ряда двухатомных соединений марганца. ТВТ, 2012.
22. И.К. Локтионов. Термодинамические свойства однокомпонентных систем с парными двухпараметрическими потенциалами взаимодействия, ТВТ, 2011.
23. Пахомов Е.П. Общий вид нижней границы области монофазного существования  $\gamma$ -Zr(M)O<sub>2-x</sub> ТВТ, 2012.
24. И. В. Савченко, С. В. Станкус, А. Ш. Агажанов Измерение коэффициентов переноса тепла жидкого олова в интервале температур 506 –1170 К. ТВТ, 2010.

25. Д.К. Белашенко, А.В. Воротягин, Б.Р. Гельчинский. Компьютерное моделирование алюминия в области высоких давлений, ТВТ, 2011.
26. В.В. Милявский, А.С. Савиных, Ф.А. Акопов, Л.Б. Боровкова, Т.И. Бородин, Г.Е. Вальяно, В.С. Зиборов, Е.С. Лукин, Н.А. Попова. Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония: синтез, структура и свойства при динамическом нагружении. ТВТ 2012.
27. Е. П. Пахомов. О плотности диоксида циркония. ТВТ, 2011 г.
28. А. А. Повзнер, А. Н. Филанович. Влияние фононного ангармонизма на теплофизические и упругие свойства платины. ТВТ. 2010 г.
29. М. В. Брыкин, Э. Е. Сон, М. А. Шейндлин Численное моделирование динамики неконгруэнтного плавления двухкомпонентных материалов. ТВТ, 2011 г.
30. Фокин, В.Н. Попов. Уравнение состояния и термодинамические свойства насыщенных и перегретых паров ртути до 1650 К и 125 Мпа. ТВТ, 2011 г.
31. В. Я. Чеховской, В. Д. Тарасов, Н. В. Григорьева О вкладе равновесных вакансий в калорические свойства ванадия К. А. Якимович, А.Г.Мозговой. Коэффициенты активности и другие термодинамические характеристики бинарных растворов Li-LiH (LiD, LiT) при фазовом равновесии жидкость-пар. ТВТ, 2011 г.
32. К. А. Якимович, А.Г.Мозговой. Коэффициенты активности и другие термодинамические характеристики бинарных растворов Li-LiH (LiD, LiT) при фазовом равновесии жидкость-пар. ТВТ, 2011 г.
33. В. Г. Гасанов. Скорость звука в n-гептане, n-октане и их бинарных смесях при температуре 293.15–523.15 К и давлении до 60 МПа. ТВТ, 2011 г.
34. А. В. Гусаров, Е. Л. Осина. Ангармоничность в молекуле  $V_2O_3$  и термодинамические свойства  $V_2O_3$  в газовой фазе. ТВТ, 2011 г.
35. Д. К. Белашенко Компьютерное моделирование жидкого цинка. ТВТ, 2011 г.

36. В. Т. Швец, С. В. Козицкий, Т. В. Швец Парное эффективное межионное взаимодействие в сверхсжатом гелии. ТВТ, 2011 г.
37. А. Ю. Башарин, И. Ю. Лысенко, М. А. Турчанинов Образование углеродного сплава в результате лазерного импульсного плавления графита в среде с давлением  $\sim 10$  Мпа. ТВТ, 2011 г.
38. Л. Р. Фокин Соответствующее состояние для коэффициентов термического расширения насыщенных жидкостей. ТВТ, 2011 г.
39. Н. С. Галибин Теорема вириала и потенциал взаимодействия двух молекул. ТВТ, 2011 г.
40. И. К. Локтионов Применение двухпараметрических осциллирующих потенциалов взаимодействия для описания теплофизических свойств простых жидкостей. ТВТ, 2011 г.
41. В. Н. Попов Теплофизические свойства ртути на основе модельного потенциала. ТВТ, 2011 г.