

15. В. Ф. Нестеренко.— В кн.: Динамика сплошной среды. Т. XXIX. Новосибирск: ИГ СО АН СССР, 1977.  
 16. С. С. Горелик, Л. П. Расторгуев, Ю. А. Скаков. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1960.

УДК 550.32

## АНОМАЛИИ УДАРНОЙ

### И ИЗЭНТРОПИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ ВОДЫ

*И. И. Шарипджанов, Л. В. Альтшулер, С. Е. Брусникин  
(Москва)*

Распространенность в природе и широкое применение воды в энергетике стимулирует изучение ее уравнения состояния во всех диапазонах фазовой диаграммы. Сложные свойства воды в нормальных условиях объясняются структурной организацией асимметричных молекул  $H_2O$  [1], объединенных водородными связями в полимерные комплексы. Действие высоких давлений и температур проявляется в изменении кластерной композиции воды, разрушении водородных связей [2] и диссоциации молекул на сфероподобные ионы типа  $OH_3^+$  и  $OH^-$  — процессы, сближающие воду с простыми жидкостями и расплавленными солями [3]. В настоящей работе на основе накопленной динамической информации определяется положение адиабаты Гюгонио до давлений в 1,4 ГПа (14 Мбар), с большей полнотой находятся термодинамические параметры сжатой воды и анализируются две аномалии, ускользавшие от внимания большинства исследователей: излом адиабаты Гюгонио, замеченный в работе [4], и аномальная конфигурация изэнтроп при параметрах диссоциации, обнаруженная в [5, 6].

#### Адиабата Гюгонио

С необходимой точностью абсолютные ударно-волновые измерения сжимаемости воды в интервале от 2 до 100 ГПа выполнены на лабораторных взрывных системах в работах [4, 7, 8], на двухступенчатой легкогазовой пушке [9] и при наибольших давлениях в 95 ГПа в ударной волне сильного подземного взрыва [10]. Сведения о сжимаемости воды при 14 Мбар получены в сравнительных измерениях [11], «привязанных» к эталонной адиабате алюминия, подтвержденной в [12]. Результаты [4], ранее представленные графически, даны в левой части табл. 1. В качестве первой точки адиабаты здесь помещено состояние при 0,32 ГПа, «восстановленное» по ультразвуковым измерениям [13]. Данные [7] в дальнейшем анализе не учитываются, так как в более полном объеме они воспроизведены по архивным материалам в [8].  $D-u$ - и  $p-\rho$ -диаграммы рис. 1, а и 2 включают предварительные точки из 36 регистраций [8] и все результаты [4, 9, 10]. Согласно выводам [4], график

Таблица 1

$u$ , км/с	$D$ , км/с	$u$ , км/с	$D$ , км/с	$u$ , км/с	$p$ , ГПа	$c_s$ , км/с	$\kappa$	$\nu$
0,17	1,90	2,02	5,31	1,11	3,98	4,73	—	—
0,68	2,84	2,11	5,34	1,72	8,11	5,79	0,15	0,98
1,12	3,59	2,28	5,43	1,99	10,3	5,48	—	—
1,52	4,42	3,85	7,60	2,23	12,2	5,62	—	—
1,62	4,66	4,00	7,72	2,62	15,7	5,7	0,19	0,9
1,88	5,1	7,1	11,6	3,15	21,0	6,51	0,12	0,5
1,89	5,01			3,62	26,3	6,35	0,28	0,86
1,93	5,19			5,66	55,9	8,71	0,20	0,62
1,9	5,06			6,19	65,4	8,93	0,23	0,68

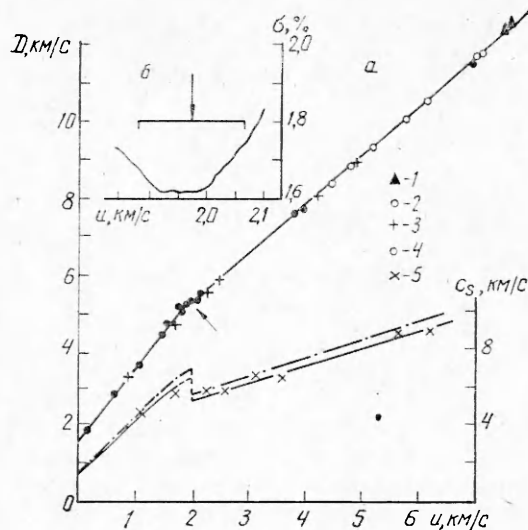


Рис. 1.  $D-u$  и  $c_s-u$  диаграммы ударно-сжатой воды.

а) экспериментальные данные (1 — [10], 2 — [9], 3 — [8], 4 — [4],  $c_s$  — изэнтропические скорости звука (5) по [4], штрихпунктир —  $c_T$ ); б) определение координат излома.

(рис. 1, а) образован двумя прямолинейными отрезками разного наклона. Уравнения отрезков и координаты пересечения находили по методике [14] путем последовательного разбиения полного экспериментального массива на различные «верхние» и «нижние» совокупности. Оптимальное разбиение отвечает наименьшему (см. рис. 1, б) среднеквадратичному отклонению аппроксимации с координатами точки излома<sup>1</sup>

$$u_k = 1,973, D_k = 5,144, \rho_k = 1,62 \text{ г/см}^3, p = 10,17 \text{ ГПа} \quad (1)$$

и уравнениями двух ветвей адиабат

$$D = 1,593 + 1,8u \text{ при } 0,17 < u < 1,973, \quad (2)$$

$$D = 2,607 + 1,286u \text{ при } u > 1,973. \quad (2a)$$

Верхняя ветвь адиабаты при ее экстраполяции к большим  $u$  проходит выше точки [11] ( $u = 32,42, D = 43,95$  на 0,8%), т. е. в пределах ее возможной экспериментальной погрешности. Таким образом, уравнения (2) реалистически описывают ударную сжимаемость воды до давлений  $\sim 14$  Мбар.

Истинное положение излома с доверительной вероятностью 67% заключено по  $u$  между 1,84 и 2,13 и по  $p$  между 9 и 11,5 ГПа. Характер изменения наклона в этих пределах не может быть выяснен в традиционных динамических опытах [15]. Нужная информация содержится в измерениях скорости звуковых возмущений  $c_s$  за фронтом ударных волн, определяющих наклоны изэнтроп  $c_s = (\partial p / \partial \rho)_s$ . Для воды  $c_s$  находились авторами [4] по углу боковой разгрузки и соотношению  $c_s^2 = \xi^2 + [(D-u)/D]^2$ ,  $\xi = \text{tg } \varphi$  [15]. Результаты внесены в правую часть табл. 1 и показаны на рис. 1. Дополнительно штрихпунктирными линиями на рис. 1 обозначены производные адиабаты Гюгонно  $c_T^2 = (\partial p / \partial \rho)_T > c_s$  (для линейных  $D-u$ -соотношений  $D = a_0 + a_1 u$ ,  $c_T = ((D + a_1 u)(D - u)^2 / a_0)^{1/2}$ ). Полученная зависимость  $c_s(u)$  подтверждает существование излома и его узкую локализацию.

В пределах 100 ГПа для адиабаты воды имеется полученная в [16, 17] уникальная термическая информация о температурах ударного фронта. Экспериментальные температуры и рассчитанные по ним с использованием уравнений (2) энтропии

$$T dS = \frac{D' u^2}{D} du = \frac{a_1 u^2}{a_0 + a_1 u} du \quad (3)$$

приведены в табл. 2 в функции массовой скорости ударной волны и ударного давления.

#### Физическая природа излома

Появление излома адиабаты может быть вызвано замерзанием воды с образованием льда VII, диссоциацией, быстрым изменением кластерной композиции или разрушением водородных связей. Первоначальное

<sup>1</sup>  $D$  и  $u$  в уравнениях (1), (2) и далее даны в км/с.

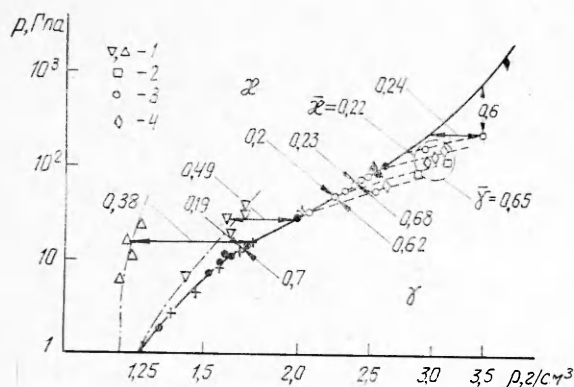


Рис. 2. Ударные адиабаты однократного, двукратного сжатия воды и пористого льда.

Штрихпунктир — адиабаты пористого льда (1 — [24]); пунктир — адиабаты двукратного сжатия (2 — [24], 3 — [9], 4 — [25]). Обозначения адиабаты Гюгонио те же, что и на рис. 1, а. Цифрами указаны значения  $\bar{x}$  и  $\bar{\gamma}$ .

наблюдение, оказавшееся ошибочным [18]. По [3] причиной излома или плавного изгиба адиабаты  $D(u)$  с большим основанием можно считать диссоциацию, свидетельством которой является проводимость, возрастающая с увеличением давлений на много порядков и при 20 ГПа достигающая насыщения [3,9]. Превращение молекулярной жидкости в полный расплав радикально изменяет термодинамические и механические свойства воды. Однако при температуре излома в 800 К на ударной адиабате, на порядок меньшей энергетической температуры диссоциации в 6700 К (0,59 эВ), число диссоциированных молекул составляет по оценкам [19] только доли процента (0,5% при 13 ГПа).

Согласно третьей концепции, предложенной одним из авторов (Шарпиджанов), вода, как и расплавленный кварц [20], представляет находящуюся в статистическом равновесии смесь кластеров, имеющих структуру ее многочисленных полиморфных модификаций. По предварительным расчетам, такая модель объясняет основные свойства и аномалии воды и в их числе возрастание сжимаемости при параметрах перелома — за счет увеличения доли плотных кластеров льда VII.

Иная ситуация обнаружена в работах [2, 21], где исследована структура сжатой воды методами молекулярной динамики при различных асимметричных потенциалах межмолекулярного взаимодействия. В этих расчетах отсутствие наследственной кристаллической структуры и разрыв большинства водородных связей наблюдались при давлении в 2,3 ГПа и плотности 1,346 г/см<sup>3</sup>. Главное структурное отличие сжатой воды заключалось в резком увеличении числа ближайших соседей до 10,8 при 57° С и 11,7 при 97° С, т. е. до значений, близких к координационному числу (КЧ) плотнейших упаковок, где КЧ = 12. Полученные числа соседей намного превосходят параметры координации у льда VI, где КЧ = 4, у несжатой воды с расчетным значением КЧ = 5,5 и КЧ = 8 у льда VII. Вместе с тем изучение угловых распределений в [3] обнаружило преимущественную «водородную» локализацию молекул по тетраэдрическим направлениям гибридных орбиталей  $sp^3$ , что позволяет связать наблюдаемый при 10 ГПа эффект с полным разрушением водородных связей и превращением воды в простую слабо ионизованную жидкость свободных молекул.

### Эмпирические параметры уравнения состояния

Аномальная сжимаемость воды при параметрах диссоциации обнаружена в [5,6] в рамках единого, заданного  $E(V, S)$ -потенциалом уравнения состояния при сопоставлении расчетной термодинамики диссоцииро-

Таблица 2

$u$ , км/с	$p$ , ГПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T$ , К	$S$ , Дж/(г·К)
0,5	1,249	1,251	357	0,098
1,5	6,451	1,537	624	1,20
2,5	14,58	1,753	1112	2,59
3,5	24,92	1,97	1748	3,86
4,5	37,84	2,16	2543	5,1
5,5	53,33	2,32	3495	6,2
6,5	71,41	2,46	4607	7,4
7,5	92,06	2,58	5876	8,6

объяснение обнаруженного в [4] «фазового перехода» заключалось в замерзании воды при параметрах пересечения ударной адиабатой фазовой границы вода — лед VII. С этой гипотезой связывалось помутнение воды —

ванного водяного газа с информацией, полученной в динамических экспериментах. Достоверность сделанных в [5, 6] выводов, так же как и всех эмпирических уравнений состояния воды [22—34], в целом определяется полнотой и точностью этой информации. В настоящей работе термодинамические характеристики сжатой воды заданы в табл. 2 скоростями звука (табл. 1) и взаимным положением (рис. 2) по отношению к основной адиабате ударных адиабат повторного сжатия [7, 9, 24, 25] и адиабат пористого льда [24].

Калорическое уравнение состояния здесь определяется функцией  $\Omega = \Omega(H, p)$  и дифференциальным параметром

$$\kappa(H, p) \equiv \left( \frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_p \equiv \frac{\gamma p}{K_S} \equiv \frac{\alpha \Omega}{c_p}, \quad (4)$$

где  $\Omega = pV$ ;  $H$  — энтальпия,  $\gamma = V \left( \frac{\partial \bar{p}}{\partial E} \right)_V$  — коэффициент Грюнайзена;  $K_S = - \left( \frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_S$  — изэнтропический модуль объемного сжатия;  $\alpha$  — коэффициент объемного расширения.

Уравнения изэнтроп в  $p$ — $V$ - и  $p$ — $T$ -координатах

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \ln p} \right)_S = \Omega, \quad \left( \frac{\partial \ln T}{\partial \ln p} \right)_S = \kappa. \quad (5)$$

Когда  $c_T$  и  $c_S$  заметно различаются, термодинамические характеристики на адиабате Гюгонио находятся по соотношениям

$$\gamma = \frac{D - uD'}{(D - u)D'u} (c_T^2 - c_S^2), \quad (6)$$

$$\kappa = \left( \frac{c_T^2}{c_S^2} - 1 \right) \left( \frac{D}{D'u} - 1 \right). \quad (7)$$

Состояния вне адиабаты с известными  $H_i$ ,  $p_i$ ,  $V_i$ ,  $E_i$  определяют средние значения параметров

$$\bar{\gamma}(V) = \frac{V_i [p_i - p_\Gamma(V_i)]}{E_i - E_\Gamma(V_i)}, \quad \bar{\kappa}(p) = \frac{p_i [V_i - V_\Gamma(p_i)]}{H_i - H_\Gamma(p_i)}. \quad (8)$$

Экспериментальные  $\bar{\gamma}$  и  $\bar{\kappa}$ , вычисленные по уравнениям (6)—(8), показаны цифрами на рис. 2. Параметры на адиабатах, верхние значения  $\gamma$  и  $\kappa$  представляют по сравнению с [22—25, 9] новую информацию, основанную на знании скоростей звука и верхнего участка адиабаты при  $p > 100$  ГПа.

#### Аномальные изэнтропы

Аппроксимация для области высоких давлений функций  $\Omega(H, p)$  и  $\kappa(H, p)$  позволяет численными методами по уравнениям (5) находить траектории изэнтроп, начинающиеся из состояний на адиабате Гюгонио. Результаты таких построений, выполненных в [6] и уточненных в настоящей работе, изображены в логарифмическом масштабе на рис. 3. Как видно из рисунка, за счет больших значений  $\kappa$ , полученных в опытах с пористым льдом [24], температура на верхней изэнтропе в точке пересечения с адиабатой равна 4680 К, при уменьшении давлений до 7—10 ГПа быстро падает до 2000 К. Однако такие же значения энтропии и температуры имеет вода при  $p = 0,1$  ГПа в расчетах термической диссоциации [26]. Аналогичная ситуация возникает у изэнтроп с меньшей энтропией.

Объединение нижних и верхних участков изэнтроп в непрерывную кривую приводит к появлению протяженного интервала с отрицательными  $\kappa$ , а следовательно, по (4) с отрицательными коэффициентами Грюнайзена  $\gamma$  и объемного расширения  $\alpha$ . В области частичной диссоциации такой эффект обусловлен уменьшением объема системы при разложении

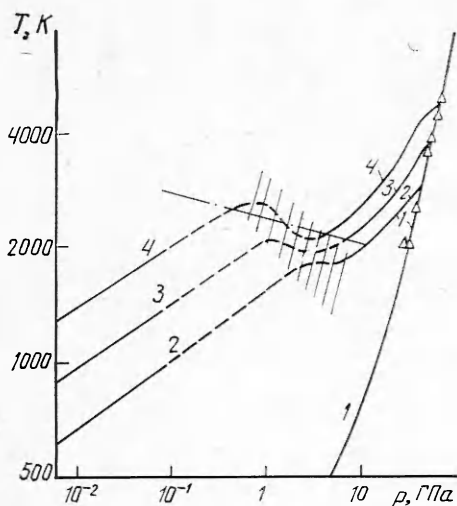


Рис. 3. Фазовая  $p-T$ -диаграмма воды. 1 — ударная адиабата; 2, 3, 4 — изэнтропы с  $S=6, 7, 8$  Дж/(г·К) соответственно; штриховка — область отрицательных значений  $\alpha, \gamma$  и  $\alpha$ ; штрихпунктир — ориентировочная линия фазового перехода; точки — экспериментальные температуры по [16, 17].

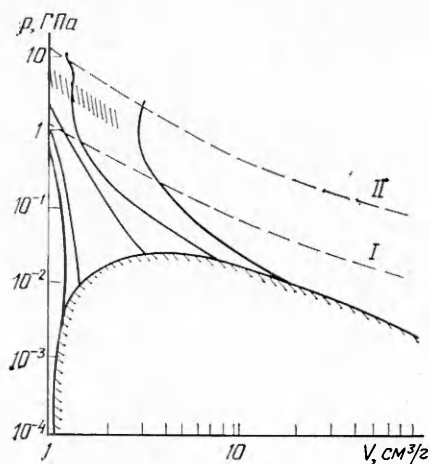


Рис. 4. Ударные адиабаты с начальными состояниями на линии равновесия жидкость — пар.

I — изотерма  $T=1300$  К; II — изотерма  $T=6000$  К; штриховкой выделена область аномального сжатия.

плоских молекул воды на сферические ионы. Альтернативой является фазовый переход первого рода, показанный на диаграмме рис. 3 штрихпунктирной линией.

Для однозначного объяснения выявленной аномалии и нахождения параметров линии равновесия предполагаемого перехода необходимы измерения ударных сжатий воды с малыми плотностями в начальных состояниях. На рис. 4 приведены ударные адиабаты по [6] из различных состояний на линии равновесия и ориентировочное положение области фазового перехода. Эта область может быть достигнута при помощи ударников, имеющих скорости от 2 до 6 км/с.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. N. R. Rao. *Phys. and Phys. Chem. of Water*, 1980, 1, 93.
2. F. H. Stiling, A. Ralman. *J. Chem. Phys.*, 1974, 61, 12, 4973.
3. H. Hamman. *Mod. Aspects El. Chem.*, 1974, 9, 47.
4. Л. В. Альтшулер и др. Докл. АН СССР, 1958, 121, 1, 67.
5. Н. Н. Калиткин, Л. В. Кузьмина, И. И. Шарипджанов. Препринт № 43, ИПМ АН СССР, М., 1976.
6. И. И. Шарипджанов. Канд. дис. М., 1976.
7. J. M. Walsh, M. H. Rice. *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 4, 846.
8. N. Lasl. *Shock wave Hugoniot data*. L.— A., 1980.
9. A. C. Mitchell, M. J. Nellis. *J. Chem. Phys.*, 1982, 76, 2, 6273.
10. Л. П. Волков и др. Письма в ЖЭТФ, 1981, 31, 9, 546.
11. Р. Ф. Трунин и др. ЖЭТФ, 1972, 62, 2, 710.
12. C. E. Ragan III. *Phys. Rev. A*, 1979, 25, 6, 3360.
13. G. Holton. *J. Acoustical Soc. Amer.*, 1968, 43, 1, 102.
14. Л. В. Альтшулер и др. ПМТФ, 1981, 2, 3.
15. Л. В. Альтшулер. УФН, 1965, 85, 2, 197.
16. С. Б. Кормер. УФН, 1968, 94, 4, 641.
17. G. A. Lyzenga, T. J. Ahrens. *J. Chem. Phys.*, 1982, 76, 2, 6283.
18. В. В. Якушев, В. Ю. Клименко, С. С. Набатов и др.— В кн.: Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черноголовка, 1978.
19. N. Ree. *J. Chem. Phys.*, 1982, 76, 2, 6291.
20. И. И. Шарипджанов. Матер. 1 Всес. симпозиума по импульсным давлениям. М., 1974.
21. R. W. Imprey, M. L. Klein. *J. Chem. Phys.*, 1980, 74, 1, 647.
22. J. M. Walsh, M. H. Rice. *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 4, 824.
23. Н. М. Кузнецов. ПМТФ, 1961, 1, 112.
24. А. А. Баканова, В. Н. Звбареv и др. ЖЭТФ, 1975, 68, 3, 1099.
25. J. Vascopin, A. Lascar. *J. Appl. Phys.*, 1973, 44, 10, 4583.
26. П. М. Кессельман и др. ТВТ, 1968, 6, 658.