

Электрофизические свойства воды и льда при изоэнтропическом сжатии до мегабарных давлений

С. И. Белов⁺, Г. В. Борисков⁺, А. И. Быков⁺, М. И. Долотенко⁺, Н. И. Егоров⁺, А. С. Коршунов⁺,
Ю. Б. Кудасов^{+*×1}, И. В. Макаров⁺, В. Д. Селемир^{+*×}, А. В. Филиппов⁺

⁺Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ, 607188 Саров, Россия

*Саровский государственный физико-технический институт НИЯУ “МИФИ”, 607190 Саров, Россия

×Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 декабря 2016 г.

После переработки 19 декабря 2016 г.

Выполнены измерения диэлектрической проницаемости и удельной проводимости воды и льда при изоэнтропическом сжатии до давлений свыше 300 ГПа. Давление создавалось импульсом сверхсильного магнитного поля магнитокумулятивного генератора МК-1. Образец находился в коаксиальной камере сжатия с начальным объемом около 40 см³. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости проводились быстродействующим рефлектометром на частоте около 50 МГц. При сжатии воды наблюдался рост диэлектрической проницаемости до $\epsilon = 350$ при давлении 8 ГПа, за которым следовало резкое ее падение до $\epsilon = 140$ и дальнейшее плавное снижение. Показано, что измерения диэлектрической проницаемости при изоэнтропическом сжатии позволяют определять границы между упорядоченными и разупорядоченными фазами воды и льда, а также наблюдать особенности, связанные с изменением энергии активации дефектов.

DOI: 10.7868/S0370274X17030109

Введение. Вода обладает уникальными физическими свойствами, разнообразием твердых полиморфных фаз и необычайно сложной фазовой диаграммой [1, 2]. Различные фазы льда могут быть разделены на две группы [1]: 1-ой группы (фазы I, III, V, VI, VII) с высокими значениями статической диэлектрической проницаемости ($\epsilon_s \sim 100$) и большой остаточной энтропией, и 2-ой группы (фазы II, VIII IX, X) с низкой проницаемостью ($\epsilon_s \sim 5$) и нулевой остаточной энтропией. Такое различие обычно связывают со степенью разупорядочения протонов. При высоких давлениях и температурах свыше 1000 К вода существует в конденсированных ионной и суперионной формах [3].

Фазовая диаграмма и электрофизические свойства воды при сверхсильных давлениях кроме самостоятельного интереса имеют важное значение в физике планет-гигантов, в особенности, Урана и Нептуна. Предполагается, что вода является основным соединением в их недрах, а ее проводимость в ионном и суперионном состояниях определяет магнитные поля этих планет [4].

Большая часть экспериментальных лабораторных данных по структуре и свойствам воды и льдов при сверхсильных давлениях получены с помощью статического сжатия в алмазных наковальнях [5–7]. Если температура близка к комнатной и выше, то при увеличении давления вода переходит в неупорядоченный лед VI при ≈ 1 ГПа, затем в также неупорядоченный лед VII при 2 ГПа, и при давлении около 60 ГПа происходит переход в упорядоченный лед X [5–7]. Неустойчивости фононной подсистемы могут приводить к частичному разупорядочению льда X ниже 120 ГПа [8]. При 160 ГПа экспериментально наблюдались особенности в рентгеновской дифракции [7]. Расчеты электронной структуры и динамики кристаллической решетки показывают, что при давлении около 400 ГПа лед X переходит в орторомбическую фазу со структурой *Pbcm* [8, 9]. При низких температурах лед проходит ряд фазовых превращений и при давлении около 2 ГПа попадает в упорядоченную фазу VIII, а в области 70 ГПа оказывается опять в фазе льда X [10]. В целом структура и свойства льда при давлениях свыше 100 ГПа до сих пор изучены недостаточно хорошо.

В работах [11, 12] исследованы электрофизические свойства льда при высоких давлениях методом

¹)e-mail: kudasov@ntc.vniief.ru

импедансной спектроскопии. При $T \approx 750$ К и давлении 60 ГПа была достигнута проводимость порядка 10 См/м, соответствующая суперионному состоянию [11]. При $T = 300$ К в фазе льда VII наблюдался пик диэлектрической проницаемости при давлении около 8 ГПа [12]. Дальнейшее повышение давления приводило к падению диэлектрической проницаемости одновременно с ростом проводимости, что объяснялось уменьшением энергии активации ионных дефектов (H_3O^+ , OH^-) и ее увеличением для ориентационных дефектов Бьеррума L- и D-типов. Пик проводимости соответствует точке кроссовера, когда вклады ионных и ориентационных дефектов компенсируют друг друга [2].

В ударно-волновых экспериментах выполняли исследования уравнения состояния и проводимости воды до нескольких мегабар [13]. Под действием ударной волны происходит сильный разогрев вещества, который не дает возможности изучать его низкотемпературные твердые фазы. Изэнтропическое сжатие вещества под действием сверхсильного магнитного поля генератора МК-1 является уникальной возможностью для исследования электрофизических свойств веществ при мегабарных давлениях [14, 15].

В настоящей статье мы сообщаем о первых измерениях комплексной диэлектрической проницаемости воды и льда при мегабарных давлениях.

Методика проведения эксперимента. В целом постановка эксперимента была аналогична работе [16]. Импульсное сверхсильное магнитное поле создавалось во взрывомагнитном генераторе МК-1 [14], с помощью которого получают магнитные поля до 1000 Тл в объемах порядка 10 см^3 . Импульсное сверхсильное магнитное поле оказывает давление на проводящую металлическую оболочку (камера сжатия), внутри которой располагается исследуемое вещество. Поскольку магнитное поле нарастает плавно в течение нескольких микросекунд, удается создать условия безударного изэнтропического сжатия вещества.

Коаксиальная цилиндрическая камера сжатия состояла из внешней оболочки, выполненной из меди, и центрального электрода [16]. Камера располагалась вертикально во внутренней полости генератора. Непосредственно под медной оболочкой размещался тонкий слой из сплава ВНМ-3-2 (вольфрам-никель-медь в соотношении 95:3:2), необходимый для контрастирования получаемых во время опытов рентгеновских снимков камеры сжатия; он также предотвращает нежелательный контакт воды с медью. Внутренний диаметр камеры сжатия составлял 15 мм, длина области сжатия – 100 мм. В эксперимен-

тах использовали длинную камеру сжатия. Ее торцевые заглушки, выполненные из фторопласта, были вынесены из области сжатия и располагались на расстоянии 200 мм друг от друга. Схематичное изображение установки показано на вставке к рис. 1.

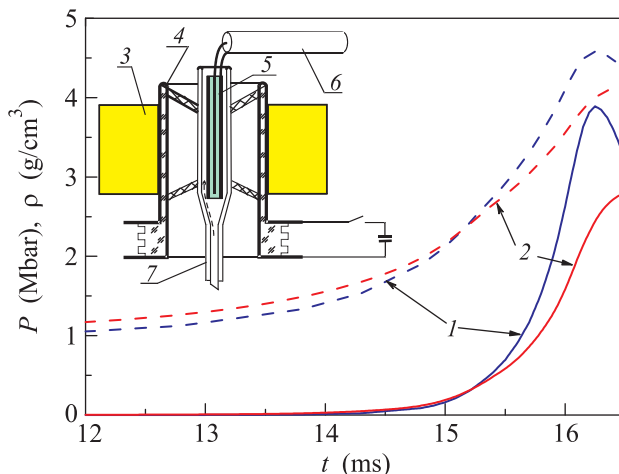


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость давления (сплошная линия) и плотности (штриховая линия) от времени в экспериментах со льдом (1) и водой (2). На вставке схематичное изображение установки: 3 – кольцевой заряд взрывчатого вещества, 4 – соленоид-оболочка, 5 – камера сжатия с образцом, 6 – коаксиальный кабель, 7 – криопровод для охлаждения образца

Центральный электрод изготовлен в виде тонкостенной трубки из нержавеющей стали диаметром 5 мм и толщиной стенки 0.3 мм. Дистиллированная и деионизованная вода заполняла камеру сжатия и объем внутри центрального электрода при температуре $T = 280$ К. Замечательной особенностью такой конструкции является то, что, поскольку сжимаемость вещества в рабочем объеме и внутри центрального электрода одинакова, отношение диаметра центрального электрода к внутреннему диаметру камеры d/D остается примерно одинаковым в процессе сжатия. В погонные электрофизические характеристики коаксиальной камеры (индуктивность, емкость, проводимость, волновое сопротивление) входит геометрический фактор $\ln(d/D)$ [17], который практически не изменяется в процессе сжатия. Это значительно облегчает анализ результатов измерений высокочастотного (ВЧ) импеданса камеры и повышает их точность, в особенности при больших значениях диэлектрической проницаемости.

Эксперимент со льдом проводился при начальной температуре $T = 80$ К. Медленное охлаждение образца осуществлялось парами азота. Поскольку не бы-

ло возможности контроля образования однородного и плотного льда внутри тонкой трубки центрального электрода, она была заменена на сплошной стержень диаметром 2.5 мм из сплава ВНМ-3-2 с низкой сжимаемостью.

Предварительные эксперименты с длинной камерой сжатия показали, что вещество остается однородно сжатым и отсутствует его осевое течение на длине около 100 мм. Многочисленные эксперименты с веществами низкой плотности (водород, дейтерий, конденсированные инертные газы) [15–22] показали высокую воспроизводимость и надежность устройства динамического сжатия на основе генератора МК-1. В данной работе давление в камере сжатия определялось на основании магнитогидродинамического расчета верифицированного в предварительных экспериментах, в том числе, с эталоном давления (алюминий) [20, 22]. Процесс сжатия контролировали с помощью импульсной гаммаграфической установки на основе безжелезного бетатрона [21]. Гаммаграфирование центральной части устройства сжатия проводили в каждом эксперименте при сжатии образца, близком к максимальному (1 или 2 кадра). Это позволяло установить плотность образца и сравнить ее с расчетной. Форма импульса сжатия показана на рис. 1. Незначительные различия в форме импульса связаны в основном с различной начальной плотностью образцов, и в меньшей степени с отличием уравнений состояния воды и льда. Оценка максимальной температуры образца при изоэнтропическом сжатии составляла 600 К для воды и 230 К для льда (при максимальном давлении).

Измерения ВЧ-импеданса коаксиальной камеры сжатия выполняли на частоте примерно 50 МГц при помощи быстродействующего рефлектометра [18, 19], снабженного полосовым фильтром для защиты от интенсивных электромагнитных помех, сопровождающих генерацию импульсного сверхсильного магнитного поля [17, 18]. С радиотехнической точки зрения камера сжатия – это разомкнутый шлейф, который подключен к рефлектометру коаксиальным кабелем длиной около 50 м. Для получения устойчивого отраженного сигнала использовали высокостабильный задающий генератор НР33120А и полувоздушный коаксиальный кабель РК75-13-32 с очень низкими потерями. Пара квадратурных сигналов на выходе рефлектометра представляла собой комплексную амплитуду отраженного сигнала, которая позволяла восстановить электрофизические характеристики образца (диэлектрическая проницаемость, удельная проводимость). Измерительный тракт перед каждым опытом предварительно калибруют.

Результаты и обсуждение. На рис. 2 представлены сигналы, полученные на рефлектометре в эксперименте с водой при начальной температуре

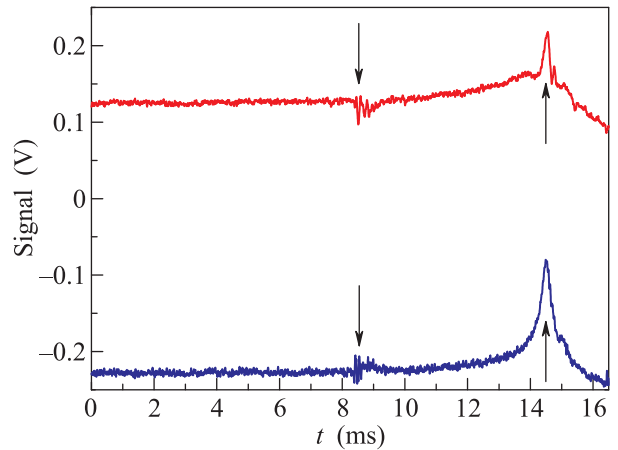


Рис. 2. (Цветной онлайн) Пара квадратурных сигналов рефлектометра в эксперименте с водой

$T = 280$ К. На раннем этапе сжатия видна особенность, отмеченная стрелками вниз. Следует отметить, что аналогичные особенности отмечались ранее в экспериментах по сжатию водорода [16]. Механические напряжения в стенках камеры сжатия в этот момент времени примерно соответствуют пределу текучести, и затем возникают заметные изменения сигнала, т.е. начинается сжатие образца. Таким образом, данная особенность связана с переходом от упругой к пластической деформации стенок камеры сжатия, который сопровождается “всплеском” на осциллограммах. Кроме того, наблюдается очень сильное изменение сигналов отражения в области 14.5 мкс, которое обсуждается далее.

Результаты расчета диэлектрической проницаемости воды как функции давления по графикам рис. 1 и рис. 2 представлены на рис. 3. Там же для удобства показано изменение плотности воды. В узкой области вблизи пика диэлектрической проницаемости проводимость воды поднималась до $0.5 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$, незначительно превышая порог чувствительности $(0.1 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1})$, а во всех остальных случаях она была ниже этого значения. Пика диэлектрической проницаемости соответствует особенность в сигналах отражения, показанная стрелками вверх на рис. 2. Погрешность определения диэлектрической проницаемости (по вертикали) на рис. 3 и рис. 4 связана в основном с неопределенностью длины сжатого образца, а погрешность давления (по горизонтали) – с неоднородностью давления в камере

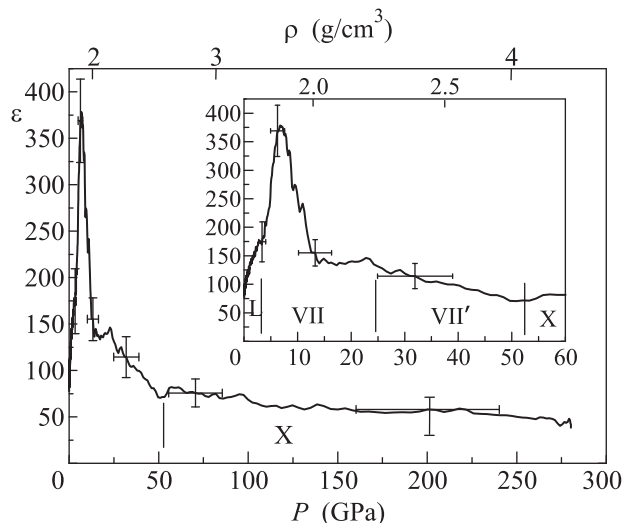


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость воды как функция давления при изэнтропическом сжатии с начальной температурой $T = 280$ К. На верхней оси показана плотность воды. На вставке – увеличенный фрагмент графика. Тонкими линиями условно показаны границы фаз; L – жидкая вода, римские цифры – фазы льда

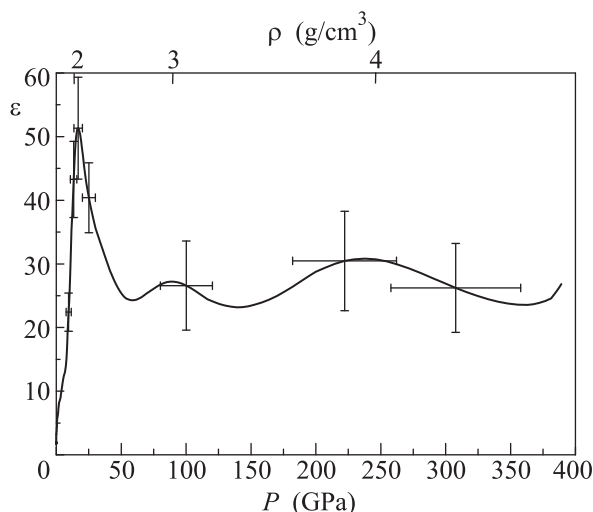


Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость льда при изэнтропическом сжатии. Начальная температура $T = 80$ К

сжатия и рассогласованием по времени оценки давления и квадратурных сигналов.

Время диэлектрической релаксации для жидкой воды составляет около 10^{-11} с [1], поэтому диэлектрическая проницаемость на частоте 50 МГц очень близка к статической проницаемости воды. На начальном этапе сжатия наблюдается рост диэлектрической проницаемости от давления P , причем

$d^2\varepsilon/dP^2 < 0$, что соответствует хорошо известной зависимости при малых давлениях [23]. Однако, в области $P = 3$ ГПа, характер зависимости резко изменяется. Диэлектрическая проницаемость быстро растет до $\varepsilon = 350$ при $P = 8$ ГПа и затем очень резко падает до $\varepsilon = 140$. Температура при этом остается невысокой: T составляет около 350 К при 10 ГПа. Мы предполагаем, что перегиб в области 3 ГПа связан с переходом в фазу льда VII, возможно через очень узкую область льда VI. В фазе VII наблюдается пик диэлектрической проницаемости в области $P = 8$ ГПа. Аналогичный пик наблюдали в работе [12]. Резкое падение диэлектрической проницаемости при дальнейшем повышении давления связано с компенсацией вкладов ионных и ориентационных дефектов. Мы не наблюдали пика проводимости, связанного с компенсацией, потому что ее ожидаемые пиковые значения (10^{-5} См/м [12]) оказываются на несколько порядков ниже порога чувствительности нашей методики.

“Полка” на зависимости $\varepsilon(P)$ на вставке рис. 3 показывает диапазон давлений, где лед находится в фазе VII. Начиная с $P \approx 25$ ГПа, наблюдается плавное уменьшение диэлектрической проницаемости с ростом давления до 50 ГПа, где предположительно происходит переход в фазу льда X. Области от 25 до 50 ГПа согласно исследованиям рентгеновской дифракции [6] соответствует постепенное упорядочение протонов (фаза VII'). Это, скорее всего, и приводит к плавному снижению диэлектрической проницаемости. При дальнейшем повышении давления до 300 ГПа заметные изменения ε отсутствуют. При этом происходит одновременное увеличение плотности льда и его температуры. В области 160 ГПа, где наблюдалась сильная особенность на рентгеновской дифракции при статическом сжатии [6], диэлектрическая проницаемость оставалась почти постоянной.

Диэлектрическая проницаемость льда, полученная в эксперименте при начальной температуре $T = 80$ К, показана на рис. 4. Здесь также, как и для воды, виден пик на временной зависимости диэлектрической проницаемости. Время релаксации τ льда значительно ниже 10^{-5} с [1], поэтому в начальный момент диэлектрическая проницаемость на частоте зондирующего сигнала (ω) соответствует высокочастотному пределу ε_∞ , когда $\omega\tau \gg 1$. При повышении температуры при переходе льда из I в другие фазы время релаксации резко падает (на несколько порядков) [1], но, тем не менее, произведение $\omega\tau$ остается все еще значительно больше 1. Таким образом, изменения диэлектрической проницаемости могут быть связаны как с фазовыми переходами, так и с измене-

нием времени релаксации. К сожалению, этот фактор не позволяет ясно интерпретировать результаты эксперимента, представленные на рис. 4. Скорее всего, природа пика диэлектрической проницаемости при $P \approx 17$ ГПа аналогична наблюдавшемуся в опыте с водой: изменение соотношения вкладов ионизационных и ориентационных дефектов. Проводимость льда всегда оставалась ниже порога чувствительности ($0.1 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$).

В заключение показано, что измерения диэлектрической проницаемости при изоэнтропическом сжатии открывают возможность изучения фазовой диаграммы диэлектриков при высоких давлениях. В экспериментах с водой наблюдался переход в фазу льда VII и пик диэлектрической проницаемости при давлении 8 ГПа, аналогичный результатам работы [12]. Диэлектрическая проницаемость льда X оказалась довольно высокой, в пределах от 25 до 60. Проблема интерпретации результатов измерений, возникающая из-за резкого изменения времени релаксации во льду при низкой температуре, может быть преодолена при одновременном измерении импеданса на нескольких частотах. В дальнейшем было бы интересно продвинуться в область более высоких температур (1000–2000 К при мегабарных давлениях), чтобы достигнуть суперионного состояния воды. Такое возможно при предварительном прогреве образца или переходу к более жесткому режиму сжатия в генераторе МК-1.

Работа выполнена при поддержке госкорпорации Росатом.

1. Г. Н. Зацепина, *Физические свойства и структура воды*, Изд-во Московского университета, М. (1998).
2. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of ice*, Oxford University Press, Oxford (2006).
3. C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, and M. Parrinello, *Science* **283**, 44 (1999).
4. R. Redmer, T. R. Mattsson, N. Nettelmann, and M. French, *Icarus* **211**, 798 (2011).
5. R. J. Hemley and H. K. Mao, *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 11157 (1998).
6. P. Loubeyre, R. A. LeToullec, E. Wolanin, M. Hanfland, and D. Hausermann, *Nature* **397**, 503 (1999).
7. A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, M. S. Somayazulu, R. J. Hemley, and H. K. Mao, *Science* **273**, 218 (1996).
8. R. Caracas, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 085502 (2008).
9. M. Benoit, M. Bernasconi, P. Focher, and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2934 (1996).

10. Y. Yoshimura, S. T. Stewart, M. Somayazulu, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **124**, 024502 (2006).
11. E. Sugimura, T. Komabayashi, K. Ohta, K. Hirose, Y. Ohishi, and L. S. Dubrovinsky, *J. Chem. Phys.* **137**, 194505 (2012).
12. T. Okada, T. Iitaka, T. Yagi, and K. Aoki, *Sci. Rep.* **4**, 5778 (2014).
13. E. Henry, D. Batani, M. Koenig, A. Benuzzi, I. Masclat, B. Marchet, M. Rebec, C. Revergin, P. Celliers, L. Da Silva, R. Cauble, G. Collins, T. Hall, and C. Cavazzoni, *Laser Particle Beams* **19**, 111 (2001).
14. A. I. Pavlovskii, G. V. Boriskov, A. I. Bykov, M. I. Dolotenko, N. I. Egorov, A. A. Karpikov, N. P. Kolokolchikov, and V. I. Mamyshev, in *Proc. of 4-th Intern. Conf. on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics*, Plenum, N.Y. (1987), p. 255.
15. Г. В. Борисков, А. И. Быков, М. И. Долотенко, Н. И. Егоров, Ю. Б. Кудасов, В. В. Платонов, В. Д. Селемир, О. М. Таценко, *УФН* **181**, 441 (2011).
16. G. V. Boriskov, S. I. Belov, A. I. Bykov, M. I. Dolotenko, N. I. Egorov, A. S. Korshunov, Yu. B. Kudasov, I. V. Makarov, V. D. Selemir, and A. V. Filippov, *J. Low Temp. Phys.* **159**, 307 (2010).
17. Ю. Б. Кудасов, *Электрофизические измерения*, Физматлит, М. (2010).
18. Ю. Б. Кудасов, А. В. Филиппов, *ПТЭ* **6**, 95 (2007).
19. Ю. Б. Кудасов, А. В. Филиппов, *Устройство для измерения изменяющихся параметров пассивного двухполюсника*, Патент РФ 2307365 (2005).
20. G. V. Boriskov, A. I. Bykov, N. I. Egorov, M. I. Dolotenko, V. N. Pavlov, and V. I. Timareva, *J. Phys.: Conf. Ser.* **121**, 072001 (2008).
21. Yu. P. Kuropatkin, V. D. Mironenko, V. N. Suvorov, and A. A. Volkov, in *11th IEEE Pulsed Power Conference. Digest of technical papers*, ed. by G. Cooperstein and I. Vitkovitsky, IEEE Press, N.Y. (1997), p. 1663.
22. I. Dolotenko, A. I. Bykov, N. P. Kolokol'chikov, G. V. Boriskov, N. I. Egorov, V. V. Aseeva, O. M. Tatsenko, S. M. Younger, and C. A. Ekdahl, *Compressing of argon up to multimegabar pressures: transition to conductive State*. In: *Megagauss and Megaampere Pulse Technology and Applications. Proc. VII-th Intern. Conf. on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Experiments*, ed. V. K. Chernyshov, V. D. Selemir, and L. N. Plyashkevich, RFNC-VNIIEF, Sarov (1997), p. 787.
23. W. B. Floriano and M. A. C. Nascimento, *Braz. Jour. Phys.* **34**, 38 (2004).