

# УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

*В. Д. Урлин\**

*Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский НИИ экспериментальной физики  
607188, Саров, Нижегородская обл., Россия*

Поступила в редакцию 15 апреля 2013 г.

Предложена новая форма полуэмпирического уравнения состояния жидкой фазы изотопов водорода, основанная на предположении, что ее структура состоит из ячеек, одна часть которых содержит молекулы, а другая — атомы водорода. Определены значения параметров уравнений состояния твердых фаз (молекулярной и атомарной) и жидкой фазы изотопов водорода (протия и дейтерия). Рассчитаны фазовые диаграммы, ударные адиабаты, изэнтропы, изотермы, электропроводность сжатого водорода. Проведено сравнение расчета с существующим экспериментом в широкой области давлений, показавшее вполне удовлетворительное совпадение.

DOI: 10.7868/S0044451013110084

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к уравнениям состояния изотопов водорода определяется рядом причин. Этот элемент является самым легким и самым распространенным веществом в природе. Его электронная оболочка имеет один электрон в атомарном состоянии и два электрона в молекулярном состоянии. Поэтому в твердой фазе молекулярный водород является диэлектриком, а атомарный водород считается металлом. Экспериментально известно, что при изотермическом ( $T = 300$  К) сжатии давлением ниже 350 ГПа кристаллический водород остается диэлектриком. Но с ростом давления он должен испытывать фазовый переход в атомарную, металлическую фазу. С ростом температуры каждая из этих твердых фаз плавится. При этом возникают следующие вопросы: 1) какую структуру имеет соответствующая этой фазе жидкость; 2) какова структура жидкости вблизи тройной точки на фазовой диаграмме, где встречаются обе твердые и жидкая фазы?

В настоящей работе в рамках предположения, что структура жидкой фазы вблизи кривой плавления близка к структуре соответствующей твердой фазы, построено уравнение состояния жидкого водорода. Постулировано, что в окрестности тройной точки структура жидкой фазы состоит из «смеси»

ячеек, содержащих молекулы или атомы водорода в линейной пропорции. Другими словами, уравнение состояния такой жидкости является «смесью» уравнений состояния «чистых» молекулярной и атомарной фаз.

С найденными уравнениями состояния обеих фаз изотопов водорода (протия и дейтерия) вычислены изотермы, изэнтропы, ударные адиабаты и фазовые диаграммы в широкой области плотностей, давлений и температур. Проведено сравнение результатов расчетов с существующими в настоящее время экспериментальными данными в области давлений до 200 ГПа для ударных адиабат, до 2000 ГПа для изэнтроп и до 40 ГПа для кривых плавления, показавшее вполне удовлетворительное совпадение их в пределах ошибки эксперимента. Выполнены расчетные оценки значений электропроводности ударно-сжатого дейтерия до 20 ГПа и квазиизэнтропически-сжатых протия и дейтерия давлениями до 180 ГПа, также показавшие достаточно удовлетворительное совпадение с экспериментом.

## 2. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

### 2.1. Уравнение состояния твердой молекулярной фазы

Свободная энергия кристаллического твердого тела в дебаевской модели имеет вид

\*E-mail: urlin@vniief.ru

$$F_{sol} = E_x(\rho) + 1.125R_m\Theta + R_mT[3\ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T)] + F_{vibrot}(\rho, T) + F_{elm}(\rho, T), \quad (1)$$

где  $T$  и  $\rho$  — температура и плотность,  $R_m = kN_A/A_m$  — молекулярная газовая постоянная,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро,  $A_m$  — молекулярный вес,

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

— функция Дебая,  $\Theta(\rho)$  — дебаевская температура.

Эта форма многократно успешно применялась при описании уравнений состояния различных простых веществ, в том числе и водорода [1, 2]. Первое слагаемое в уравнении (1) соответствует упругому потенциалу взаимодействия молекул в кристалле, второе и третье слагаемые описывают нулевые и тепловые колебания в кристалле. Последние слагаемые описывают соответственно вращение и колебание атомов в молекуле, находящейся в ячейке кристалла, и тепловое возбуждение электронов. Для практических целей оказались наиболее обоснованными следующие зависимости:

$$E_x = \frac{3}{\rho_k} \sum_i \frac{a_i}{i} (\delta^{i/3} - 1), \quad i = 1-4, \quad (2)$$

$$\Theta = \Theta_0 \delta^{1/3} \sqrt{C_x^2 - \frac{2nP_x}{3\rho}},$$

где  $\delta = \rho/\rho_k$ ,  $P_x = \rho^2 dE_x/d\rho$ ,  $C_x^2 = dP_x/d\rho$ ,  $\rho_k$  — плотность при  $P_x = 0$ .

В этих формулах эмпирическими параметрами являются четыре коэффициента  $a_i$ . Три из них определяются из условий описания плотности твердой фазы при нулевой температуре и температуре плавления при атмосферном давлении и значения энергии связи  $\Lambda$ . Величина четвертого коэффициента  $a_i$  определяется из условия описания одной экспериментальной точки на изотерме. Значение  $\Theta_0$  определяется из экспериментального значения дебаевской температуры  $\Theta = 103$  К при  $\rho = 0.0879$  г/см<sup>3</sup> для протия и  $\Theta = 100$  К при  $\rho = 0.199$  г/см<sup>3</sup> для дейтерия. Для параметра  $n$  приняты значения  $n = 2$  для H<sub>2</sub> и  $n = 1.5$  для D<sub>2</sub>. С такими величинами  $n$  несколько лучше описываются экспериментальные изотермы в твердой фазе при низких температурах.

При температурах выше 1000 К в конденсированном молекулярном водороде необходимо учитывать вклад электронной составляющей. Для диэлектриков эта составляющая вычисляется в соответствии

с зонной теорией, когда между валентной зоной и зоной проводимости имеется энергетическая щель  $W(\rho)$ . Если считать, что валентная зона очень узкая и на молекулу водорода приходится  $N_u = 2$  электрона, то электронная составляющая свободной энергии имеет вид

$$F_{elm} = R_m T N_u [\ln(Y Y_1) - Y_1], \quad (3)$$

где

$$Y = \sqrt{0.25 + B_f} - 0.5, \quad Y_1 = 1/(1 + Y),$$

$$B_f = \frac{200 N_u \rho \exp(W/T_1) (\rho/\rho_k)^{1.5}}{A T_1^{1.5}},$$

$$T_1 [\text{эВ}] = T [\text{К}]/11605, \quad N_{em} = N_u Y_1.$$

Известно, что с увеличением плотности энергетическая ширина каждой из зон увеличивается. Отсюда следует, что размер энергетической щели уменьшается. В расчетах была принята зависимость  $W = W_0 \ln(\rho_m A/\rho)$  с численными значениями параметров  $W_0 = 3.7$  эВ,  $\rho_m = 6$  моль/см<sup>3</sup>,  $A$  — атомный вес изотопа.

У молекул изотопов водорода величина вращательного кванта заметно выше нормальной температуры плавления:  $\Theta_{rot0} = 87.6$  К для H<sub>2</sub> и  $\Theta_{rot0} = 43.8$  К для D<sub>2</sub>. Поэтому в уравнении состояния вращение атомов в молекуле необходимо учитывать уже при описании кривой плавления. Величина колебательного кванта в молекуле водорода существенно выше вращательного:  $\Theta_{vib0} = 6331$  К для H<sub>2</sub> и  $\Theta_{vib0} = 4483$  К для D<sub>2</sub>. Вклад колебательной составляющей заметно проявляется при описании ударных адиабат при давлениях выше нескольких гигапаскалей. В расчетах в настоящей работе составляющая  $F_{vibrot}$  была принята в аналитической форме, предложенной для газообразного водорода [3]. При высоких температурах необходимо учитывать диссоциацию молекул, а также ионизацию. Окончательно формула для колебательно-вращательной составляющей свободной энергии имеет вид

$$F_{vibrot} = R_m T [(\ln Q_{vib} - \ln Q_{rot}) (1 - \beta) + \ln(1 - \beta) - \beta], \quad (4)$$

где

$$Q_{rot} = \sum_{i=0} (1 + 4i) x^{i(1+2i)}, \quad x = \exp(-2\Theta_{rot}/T),$$

$$Q_{vib} = 1 - \exp(-\Theta_{vib}/T),$$

$$\Theta_{rot} = \Theta_{rot0} (\rho/\rho_1)^{G_{rot}}, \quad \Theta_{vib} = \Theta_{vib0} (\rho/\rho_1)^{G_{vib}},$$

$\rho_1 = 0.0879$  г/см<sup>3</sup> для Н<sub>2</sub> и  $\rho_1 = 0.199$  г/см<sup>3</sup> для D<sub>2</sub>,  $G_{vib}$  и  $G_{rot}$  — колебательное и вращательное числа Грюнайзена,  $\beta$  — степень диссоциации,

$$\beta = \left( \sqrt{B_d(B_d + 4)} - B_d \right) / 2,$$

$$B_d = 1.765 \cdot 10^{-6} \frac{A^{2.5} T^{1.5}}{\rho} \exp \left( -\frac{\Theta_{dis}}{T} + F_{el} \right) \frac{\Theta_{vib}}{\Theta_{rot}},$$

$\Theta_{dis0} = 4.75$  эВ = 55121 К для обоих изотопов,  $A$  — атомный вес изотопа,  $F_{el}$  — электронная составляющая свободной энергии металла.

Аналогично можно включить и ионизацию молекулы и атома. Но с целью упрощения расчетов в настоящей работе это не было сделано, тем более что в пределе высоких температур число частиц в электронной составляющей учтено правильно.

## 2.2. Уравнение состояния твердой атомарной фазы

Тщательное расчетно-теоретическое исследование свойств атомарного водорода было выполнено в работе [4]. Здесь мы приводим зависимости энергии упругого взаимодействия атомов и энергии нулевых колебаний от плотности в форме и с коэффициентами, вычисленными в [4]:

$$E_x(\rho) = A_{a0} + A_{a1}x^2 + A_{a2}x + A_{a3}x^{-1} + A_{a4}x^{-2} + (A_{a5} + A_{a6}x^{-1}) \ln \rho, \quad (5)$$

$$E_{nk}(\rho) = 1.125R_a \Theta(\rho) = B_{a0} + (B_{a1}x^2 + B_{a2}x + B_{a3})x^{-0.5}, \quad (6)$$

где  $x^3 = \rho/A$  [моль/см<sup>3</sup>],  $R_a = 2R_m$  — газовая постоянная. Значения параметров  $A_{ai}$  и  $B_{ai}$  в единицах кДж /моль приняты для изотопов водорода одинаковыми, кроме  $A_{a0}$  и  $B_{a0}$ , значения которых уточняются при описании преобразования твердой молекулярной фазы в атомарную фазу. Они приведены ниже в табл. 3.

Уравнение состояния твердого атомарного водорода описывается выражением (1), естественно, без составляющей  $F_{vibrot}$ . В современной теории конденсированный атомарный водород должен быть металлом. В металлах влияние электронов начинает проявляться уже при низких температурах в твердой фазе. Электронная составляющая для свободной энергии металла, принятая в настоящей работе, имеет вид

$$F_{el} = 1.5RT\eta \left[ \frac{1}{x} \ln(\operatorname{ch} x) - \int_0^x \frac{\operatorname{th} x}{x} dx \right], \quad (7)$$

где  $x = \beta_{el}T/1.5R_a\eta\rho^{g_{el}}$ ,  $\beta_{el}$  — коэффициент электронной теплоемкости,  $\eta = 1$  — число электронов в зоне проводимости на атом,  $g_{el} = 2/3$ . Значения  $\beta_{el}$  приняты по зонной теории металла равными  $\beta_{el} = 1.36 \cdot 10^{-4}$  Дж/г·К<sup>2</sup> для Н и  $\beta_{el} = 1.08 \cdot 10^{-4}$  Дж/г·К<sup>2</sup> для D.

## 2.3. Уравнение состояния «нормальной» жидкой фазы<sup>1)</sup>

Форма уравнения состояния жидкой фазы и метод определения его параметров с учетом кривой плавления были разработаны в работе [5]. Их успешное применение было показано на примере ионных кристаллов, металлов и благородных газов. Основная идея в этом подходе заключается в утверждении, что структура и уравнение состояния жидкой фазы вблизи кривой плавления, как правило, весьма близки к структуре и уравнению состояния кристалла. Это означает, что упругие составляющие в этих фазах одинаковы, но в жидкой фазе должна присутствовать поправка, описывающая наличие «дырок» в ее структуре.

Выражение для свободной энергии жидкости имеет вид

$$F_{liq} = F_{sol} - 3R_m T \ln \alpha(\rho, T). \quad (8)$$

Функция  $\alpha(\rho, T)$  удовлетворяет двум предельным условиям: 1) величина  $F_{liq}$  плавно переходит при высоких температурах в свободную энергию идеального газа; 2) скачки энтропии  $\Delta S = S_{liq} - S_{sol}$  и удельного объема  $\Delta V = V_{liq} - V_{sol}$  в точке плавления при атмосферном давлении соответствуют известным экспериментальным значениям. Для удовлетворения этих условий функция  $\alpha(\rho, T)$  принята в виде

$$\alpha = (1 + z)^{-0.5} \exp [b(\sigma, T) - f(\sigma)T_0/T], \quad (9)$$

где  $z = L_z R_m T / (C_x^2 - 2nP_x/3\rho)$ ,  $L_z$  — постоянная,  $T_0$  — температура плавления при  $P = 0$ . Предельные условия не накладывают ограничений на функции  $f(\sigma)$  и  $b(\sigma, T)$ . Для определенности расчетов они приняты в виде

$$f(\sigma) = c_0 + \sum_1^4 c_i (\sigma^i - 1), \quad (10)$$

<sup>1)</sup> Под «нормальной» жидкой фазой понимается фаза со структурой, близкой к структуре соответствующего твердого кристалла, т.е. в обычном смысле при описании процесса плавления.

для молекулярной фазы и

$$f(\sigma) = c_0 + c_4(\sigma^{2/3} - 1) + c_3(\sigma^{1/3} - 1) + c_2 \ln \sigma + c_1(\sigma^{-1/3} - 1) \quad (11)$$

для атомарной фазы, а

$$b(\sigma, T) = b_0 + b_1 z^{b_2}, \quad (12)$$

где  $\sigma = \rho/\rho_{liq}$ ,  $\rho_{liq}$  — плотность жидкой фазы при  $T_0$ ,  $c_0, c_1-c_4$  и  $b_0, b_1, b_2$  — эмпирические постоянные. Численные величины этих постоянных определяются из значений термодинамических параметров на кривой плавления при нормальном давлении и в одной или двух точках при высоком давлении. Величинами  $b_1$  и  $b_2$  определяется вид зависимости теплоты плавления от давления вдоль кривой плавления. Отметим, что функция  $f(\sigma)$  эффективно учитывает появление «дырок» в структуре жидкой фазы и связанное с этим изменение энергии упругого взаимодействия молекул или атомов. Контролируется и величина теплоемкости жидкости в точке плавления при атмосферном давлении.

#### 2.4. Уравнение состояния жидкой фазы в «смесевой» форме

Теоретический анализ предсказывает, что при изотермическом сжатии твердого молекулярного водорода его кристаллическая структура рано или поздно станет неустойчивой и произойдет фазовый переход в атомарную фазу, которая имеет свойства металла. Кривая равновесия между этими фазами с ростом температуры при определенном давлении пересечет кривую плавления в «тройной» точке, где сосуществуют три фазы: жидкая и две твердые — молекулярная и атомарная. Обычно структура жидкости вблизи кривой плавления повторяет структуру соответствующей ей твердой фазы: она становится только менее плотной из-за появления в ней «дефектов» («дырок»). Это утверждение было высказано ранее Френкелем в монографии [6]. Но твердые фазы водорода имеют принципиально разную природу: одна является диэлектриком, другая — металлом. Поэтому между соответствующими расплавами или должен быть фазовый переход второго рода, или расплав может быть смесью молекулярной и атомарной структур.

Попытка непротиворечиво описать все существующие экспериментальные и теоретические данные по термодинамическим свойствам изотопов водорода в предположении существования фазового перехода второго рода в жидкости автору не удалась.

Поэтому остановимся на построении уравнения состояния жидкой фазы в «смесевой» форме. Идея записи уравнения состояния жидкой фазы водорода как «смеси» уравнений состояния молекулярной и атомарной составляющих была осуществлена в работах [7, 8]. Но в этих работах «смесь» сделана в предположении, что в обеих составляющих температура и плотность вещества одинаковы, т. е. «смешиваются» составляющие свободной энергии  $F(V, T)$ . Автор настоящей работы полагает более правильным считать, что составляющие находятся при одинаковых температуре и давлении, т. е. следует «смешивать» составляющие термодинамического потенциала  $G(P, T)$ . Ниже реализован этот подход.

Итак, в 1 г твердого молекулярного водорода имеется  $N_0$  молекул. При плавлении имеем  $N_m$  ячеек, заполненных молекулами, и  $N_a$  ячеек, заполненных атомами. Введем обозначения

$$y = \frac{N_a}{2N_0}, \quad 1-y = \frac{N_m}{N_0}, \quad N_0 = \frac{N_A}{A_m}, \quad N = N_m + N_a.$$

Тогда термодинамический потенциал жидкой фазы в «смесевой» форме имеет вид

$$G_{liq}(P, T) = (1-y)G_m(P, T) + yG_a(P, T) - R_m T S_{mix}(y), \quad (13)$$

где

$$G_m(P, T) = F_m(P, T) + PV_m(P, T),$$

$$G_a(P, T) = F_a(P, T) + PV_a(P, T)$$

— термодинамические потенциалы соответственно молекулярной и атомарной составляющих жидкой фазы,

$$S_{mix}(y) = \ln \left( \frac{1+y}{1-y} \right) + y \ln \left( \frac{1-y^2}{4y^2} \right) \quad (14)$$

— энтропия смешения,  $y$  — доля атомарной составляющей.

В равновесном состоянии при постоянных значениях  $T$  и  $P$  термодинамический потенциал  $G_{liq}(P, T)$  стремится к минимуму. Отсюда вариация уравнения (13) по  $y$  приводит к формуле

$$y^2 = \frac{q_y}{4 + q_y}, \quad q_y = \exp \left( \frac{G_m - G_a}{R_m T} \right).$$

Очевидно, что в «тройной точке» при  $T = T_{tr}$  и  $P = P_{tr}$  имеем  $G_m = G_a$ , а энтропия смешения имеет максимум,

$$\frac{dS_{mix}}{dy} = \ln \frac{1-y^2}{4y^2} = 0,$$

$q_y = 1$ ,  $y_{tr} = \sqrt{0.2} = 0.447213595$ ,  $S_{mix}(y_{tr}) = 0.962423649$ .

Для произвольных значений давления и температуры другие термодинамические величины, исходя из уравнения (13), вычисляются по следующим формулам:

энергия

$$E(P, T) = (1 - y)E_m(P, T) + yE_a(P, T), \quad (15)$$

объем или плотность

$$V(P, T) = (1 - y)V_m(P, T) + yV_a(P, T) = 1/\rho(P, T), \quad (16)$$

энтропия

$$S(P, T) = (1 - y)S_m(P, T) + yS_a(P, T) + R_m S_{mix}(y), \quad (17)$$

$$\frac{dy}{dq} = 0.5y(1 - y^2), \quad q = \ln q_y,$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T = \frac{dy}{dq} \frac{V_m - V_a}{R_m T},$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_P = \frac{dy}{dq} \frac{P(V_a - V_m) + E_a - E_m}{R_m T^2},$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = & - \left[ 1 - y \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P + y \left(\frac{\partial V_a}{\partial T}\right)_P + \right. \\ & + (V_a - V_m) \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_P \left. \right] \left[ 1 - y \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T + \right. \\ & \left. + y \left(\frac{\partial V_a}{\partial P}\right)_T + (V_a - V_m) \left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T \right]^{-1}, \quad (18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = & (1 - y) \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T + y \left(\frac{\partial V_a}{\partial P}\right)_T + \\ & + \left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T (V_a - V_m), \quad (19) \end{aligned}$$

теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = (1 - y) \left(\frac{\partial E_m}{\partial T}\right)_V + y \left(\frac{\partial E_a}{\partial T}\right)_V + (E_a - E_m) \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_V, \quad (20)$$

коэффициент Грюнайзена

$$G = V \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_V, \quad (21)$$

квадрат скорости звука

$$c_s^2 = -V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + C_V T G^2, \quad (22)$$

наклон ударной адиабаты

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{Hug} c_s^2 = \frac{1 - 0.5G(\sigma - 1)}{1 - 0.5G(\sigma - 1)(D/\sigma c_s)^2}, \quad (23)$$

где  $\sigma = \rho/\rho_0$ ,  $\rho_0$  — исходная плотность,  $D$  — скорость ударной волны.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

Экспериментальное сжатие протия в алмазных наковальнях при  $T = 300$  К показало, что переход твердой молекулярной фазы в атомарную происходит при давлении выше 342 ГПа, так как до этого давления он остается прозрачным [9]<sup>2)</sup>. Эпизодические эксперименты при изотермическом [11] и квазиизэнтропическом [12] сжатии дейтерия показали, что протий и дейтерий в этих процессах в координатах  $P(\rho)$ , где  $\rho$  в единицах моль/см<sup>3</sup>, ведут себя одинаково. Поэтому в настоящей работе постулировано, что этот фазовый переход в изотопах водорода происходит практически при одинаковых давлениях. Такая ситуация упрощает нахождение численных значений параметров уравнений состояния этих веществ.

Опишем алгоритм определения этих параметров. Сначала находим значения констант упругого взаимодействия молекулярной фазы в уравнении (2). Выше было сказано, какие экспериментальные данные при этом учитываются. Величинами коэффициентов  $A_{a0}$  и  $B_{a0}$  в уравнениях (5) и (6) определяется положение кривой фазового перехода из молекулярного состояния в атомарное при  $T = 0$  К и  $T = T_{tr}$ : увеличение  $A_{a0}$  сдвигает кривую в сторону больших давлений, при увеличении  $B_{a0}$  растет ее наклон. В жидкой фазе вблизи кривой плавления при  $P < 70$  ГПа и  $T < 1200$  К доля атомарной составляющей  $y < 1\%$ . Поэтому при нахождении значений параметров уравнения состояния жидкой молекулярной составляющей ориентируемся по экспериментальной кривой плавления в этой области давле-

<sup>2)</sup> Авторы работы [10] повторили такие исследования и показали, что водород, сжатый давлением 320 ГПа при  $T = 100$  К, теряет прозрачность, хотя и по другим причинам. По их данным металлизация происходит в области давлений 400–450 ГПа.

Таблица 1. Исходные параметры молекулярной фазы

$P = 0.1 \text{ МПа}$		
	$\text{H}_2$	$\text{D}_2$
$\rho_1 (T = 1 \text{ К}), \text{ г/см}^3$	0.0879	0.1990
$\rho_{sol} (T = T_0), \text{ г/см}^3$	0.0874	0.1966
$\rho_{liq} (T = T_0), \text{ г/см}^3$	0.0772	0.1744
$\rho_{boil} (T = T_{boil}), \text{ г/см}^3$	0.0707	0.1670
$\Theta(\rho_1), \text{ К}$	103	100
$T_0, \text{ К}$	14	18.6
$T_{boil}, \text{ К}$	20.4	23.6
$\Lambda, \text{ кДж/г}$	0.65	0.33
$n$	2	1.5
$\rho, \text{ г/см}^3$ при $T = 300 \text{ К}$	0.5 ( $P = 41.70 \text{ ГПа}$ )	1.0 ( $P = 43.74 \text{ ГПа}$ )
$G_{rot}$	0.15	0.15
$G_{vib}$	0.15	0.15
$dT/dP (T = T_0), \text{ К/ГПа}$	290	228

ний. На основании этой информации точно вычисляются все термодинамические величины в тройной точке на фазовой диаграмме, где сосуществуют обе твердые и жидкая фазы:  $G_{tr}$ ,  $P_{tr}$ ,  $T_{tr}$  и остальные величины — свои для каждой из твердых фаз. Далее задаем предварительные значения параметров уравнения состояния жидкой атомарной составляющей. Для составляющих жидкой фазы применяем следующие соотношения в тройной точке:

$$\begin{aligned} \rho_{atr} &= \rho_{mtr} \rho_{2tr} / \rho_{1tr}, & C_{atr} &= C_{mtr} C_{onC}, \\ S_{atr} &= S_{mtr} S_{2tr} / S_{1tr}, & & \\ S_{tr} &= (1 - y_{tr}) S_{mtr} + 2y_{tr} S_{atr} + S_{mix}(y_{tr}), \end{aligned} \quad (24)$$

где  $\rho_{1tr}$ ,  $\rho_{2tr}$  и  $S_{1tr}$ ,  $S_{2tr}$  — плотности и энтропии,  $C_{mtr}$  и  $C_{atr}$  — квадраты изотермической скорости звука соответственно в твердой молекулярной и атомарной фазах.

Константа  $C_{onC}$  в (24) является свободным параметром. К ее величине весьма чувствительна расчетная плотность на ударной адиабате при высоких давлениях, где доля атомарной составляющей велика: уменьшение  $C_{onC}$  снижает и расчетную плотность. Окончательно корректируются значения параметров по положению экспериментальной удар-

ной адиабаты в области жидкой фазы при высоких давлениях.

Все параметры для твердых и жидких фаз молекулярных и атомарных составляющих изотопов водорода приведены в табл. 1–3. В табл. 1 представлены взятые из справочника [13] значения термодинамических величин, которые принимались при отыскании других численных значений параметров уравнений состояния твердых и жидких фаз молекулярного водорода. В табл. 2 и 3 приведены вычисленные значения констант этих уравнений состояния.

#### 4. СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление расчетных ударных адиабат, изэнтроп, изотерм и кривой плавления с экспериментальными данными по этим процессам проведено на рис. 1–9. В целом видно удовлетворительное согласие. Это свидетельствует о том, что «смесевая» форма уравнения состояния позволяет непротиворечиво описать большую часть теплофизических свойств водорода. Однако в некоторых случаях имеется рас-

Таблица 2. Вычисленные параметры молекулярной фазы

	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>
$\rho_k$ , г/см <sup>3</sup>	0.1139	0.2406
$\Theta_0$ , К·с/км	68.57	76.25
$a_1$ , ГПа	-0.219	-0.173
$a_2$ , ГПа	3.107	3.414
$a_3$ , ГПа	-7.645	-9.003
$a_4$ , ГПа	4.757	5.762
$L_{mz}$	5	5
$b_{m0}$	0.4774	0.4360
$b_{m1}$	-0.087	-0.048
$b_{m2}$	-0.6	-0.6
$c_0$	0.1220	0.1789
$c_1$	-2	-2
$c_2$	-2.123	-1.780
$c_3$	1.674	1.256
$c_4$	1	1.4

хождение хода расчетных и экспериментальных зависимостей при экстраполяции последних в область высоких давлений.

Подбор численных значений коэффициентов полумпирического уравнения состояния начинается с определения кривой упругого взаимодействия для твердой молекулярной фазы. На рис. 1 показаны экспериментальные изотермы при  $T = 4.2$  К и  $T = 77$  К [13, с. 77]. Автор считает более точной изотерму при  $T = 77$  К, поэтому с ней и сравнивается расчетная изотерма. Один из четырех коэффициентов  $a_i$  в формуле (2) найден для описания точки при  $\rho = 0.5$  моль/см<sup>3</sup> на экспериментальной изотерме  $T = 300$  К [11].

На рис. 2 и 3 показаны фазовые диаграммы соответственно протия и дейтерия. Вид кривой фазового равновесия диэлектрик-металл для твердого водорода, близкий к вертикали с положительным наклоном, определяется достаточно малым и слабо меняющимся с температурой скачком энтропии и большим скачком плотности (20 % для H<sub>2</sub> и 22 % для D<sub>2</sub>). Изменение наклона кривой связано с различием температурных зависимостей энтропии в молекулярной

Таблица 3. Вычисленные параметры атомарной фазы

	H	D
$A_{a0}$ , кДж/моль	1326.0	1340.0
$B_{a0}$ , кДж/моль	45.0	38.5
$T_{tr}$ , К	1722.2	1743.4
$P_{tr}$ , ГПа	438.11	441.34
$\rho_{liq,tr}$ , г/см <sup>3</sup>	1.2140	2.3920
$\rho_{1tr}$ , г/см <sup>3</sup>	1.1440	2.2425
$\rho_{2tr}$ , г/см <sup>3</sup>	1.3734	2.7298
$L_{az}$	2.5	2.5
$b_{a0}$	0.5354	0.7585
$b_{a1}$	-0.15	-0.5
$b_{a2}$	-0.6	-0.6
$c_{a0}$	-0.3210	-0.4020
$C_{e1}$	5	5
Вариант 1		
$c_{a1}$	-7.464	-9.806
$c_{a2}$	-2.563	-3.655
$c_{a3}$	0	0
$C_{onC}$	0.763	0.729
$C_e$ , с/К	$1.8 \cdot 10^{-16}$	$3.5 \cdot 10^{-16}$
Вариант 2		
$c_{a1}$	-7.464	-9.806
$c_{a2}$	-2.993	-4.020
$c_{a3}$	1.290	1.095
$C_{onC}$	0.769	0.734
$C_e$ , с/К	$8 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-16}$

Примечание: исходные параметры в кДж/моль:  $A_{a1} = 1498.6$ ,  $A_{2a} = 2555.7$ ,  $A_{a3} = -27.1$ ,  $A_{a4} = -91.5$ ,  $A_{a5} = -20.4$ ,  $A_{a6} = -11.0$ ,  $B_{a1} = 49.6$ ,  $B_{a2} = -51.2$ ,  $B_{a3} = -17.0$ .

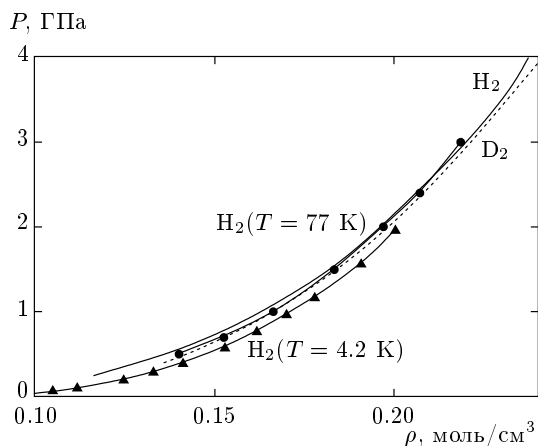


Рис. 1. Изотермы твердого водорода: линии с точками — эксперимент [13]; сплошная и пунктирная — расчет соответственно для  $H_2$  и  $D_2$

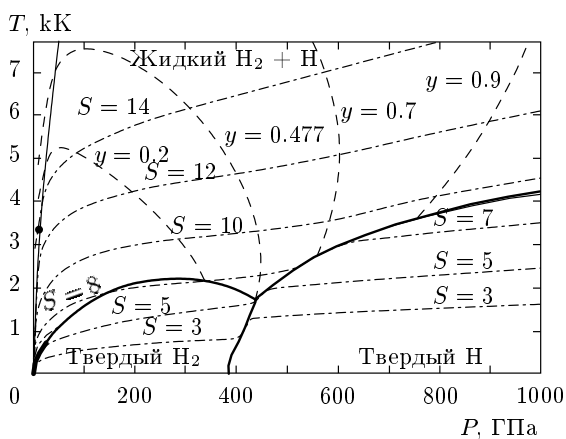


Рис. 2. Фазовая диаграмма протия. Эксперимент: • — ударная адиабата Гюгонио [14] и кривая плавления [15, 16]; расчет: сплошные линии — границы фаз; штриховые — изэнтропы; штрихпунктирные — доля  $y$  атомарной составляющей

и атомарной фазах. Положение фазовой кривой при низкой температуре определено экспериментальным фактом, выявленным в работах [9, 10], что давление перехода молекулярной фазы в атомарную в протии при  $T = 300$  К не может быть меньше 350 ГПа. Падение расчетного давления в тройной точке ниже 400 ГПа приводит к невозможности удовлетворительного описания экспериментальных ударных адиабат при высоком давлении в рамках принятого уравнения состояния.

Кривая плавления в обоих изотопах имеет характерный вид с максимумом в районе давления 300 ГПа и спадом при приближении к тройной точ-

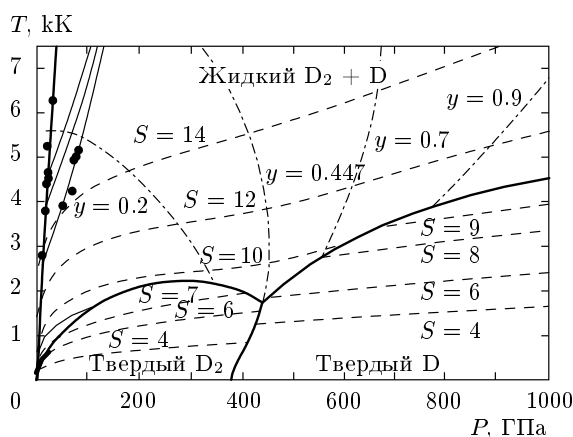


Рис. 3. Фазовая диаграмма дейтерия. Эксперимент: • — ударная адиабата Гюгонио [14, 17] и кривая плавления [15, 16]; остальные обозначения такие же, как на рис. 2; энтропия  $S$  приведена в единицах  $R_m$

ке. После этого максимума, в котором доля атомарной составляющей достигает  $y = 0.14$ , жидкий водород становится более плотным, чем твердый молекулярный, и скачок плотности при плавлении становится отрицательным. Однако этот спад не такой глубокий, как это показывают модельные численные эксперименты в работах [18, 19]. Существенное снижение расчетной температуры в максимуме кривой плавления при вариации значений параметров молекулярной составляющей жидкой фазы ухудшает совпадение с экспериментом при  $T > 700$  К. Найденный вид расчетной кривой плавления определяется наличием тройной точки с максимумом скачка энтропии в ней за счет дополнительной энтропии смешения (14). Кроме того, при переходе диэлектрика в металл принципиально меняется природа взаимодействия частиц вещества в твердом состоянии. И это отражается на свойствах расплава. Интересно отметить, что параметр  $z = L_z R_m T / (C_x^2 - 2n P_x / 3\rho)$  вдоль кривой плавления меняется мало — от  $z = 0.17$  при 0.1 ГПа до  $z = 0.08$  при  $P = P_{tr}$ , а далее еще меньше, что совпадает с известным правилом Линдемманна, определяющим зависимость температуры плавления от давления.

Вид кривой плавления при давлении  $P_{tr} < P < < 1$  ТПа определяется параметрами «смесового» уравнения состояния. Но при более высоком давлении, где  $y = 1$ , т. е. жидкая фаза становится чисто атомарной, возникает расчетная неопределенность. Вычислительная процедура приводит к двум принципиально разным по форме кривым плавления при



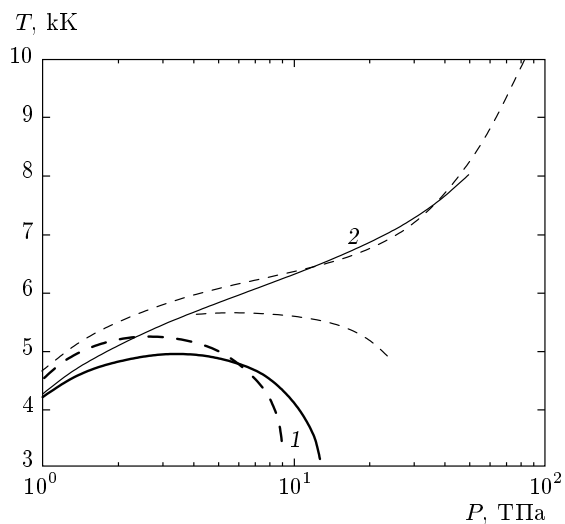


Рис. 4. Кривые плавления изотопов водорода при  $P > 1$  ТПа: сплошные кривые — H; штриховые — D; кривые 1 и 2 соответствуют вариантам 1 и 2

незначительном изменении одного ( $C_{onC}$  в (24)) коэффициента в атомарной составляющей уравнения состояния. Это показано на рис. 4 для кривых плавления протия и дейтерия в двух вариантах, параметры которых приведены в табл. 3. В варианте 1 кривая плавления имеет максимум (при  $P = 3.5$  ТПа,  $T = 4955$  К,  $\rho = 3.382$  г/см<sup>3</sup> для H и  $P = 2.5$  ТПа,  $T = 5051$  К,  $\rho = 5.694$  г/см<sup>3</sup> для D), после которого достаточно резко (в логарифмическом масштабе) убывает до низкой температуры (при  $P = 12.6$  ТПа для H и  $P = 8.1$  ТПа для D). При этом скачок плотности становится отрицательным, а скачок энтропии уменьшается практически до нуля. Параметр  $z$  на кривой плавления в этом варианте с ростом давления слабо уменьшается. В варианте 2 кривая плавления не имеет максимума, а значения  $z$  и скачков плотности и энтропии на ней практически не изменяются. Расчетную кривую плавления можно провести между кривыми по этим вариантам, что не противоречит существующим экспериментальным данным. Здесь необходимы дополнительные теоретические соображения или экспериментальные факты.

В работе [20] высказаны соображения, что квантовые эффекты, связанные с нулевыми колебаниями атомов, могут приводить к возникновению двух типов кривой плавления: с максимумом в случае кулоновского взаимодействия и без него в случае короткодействующего отталкивания. Это связано с тем, что «роль энергии нулевых колебаний по сравнению со статической энергией усиливается при сжатии в кулоновской системе и ослабевает в системе

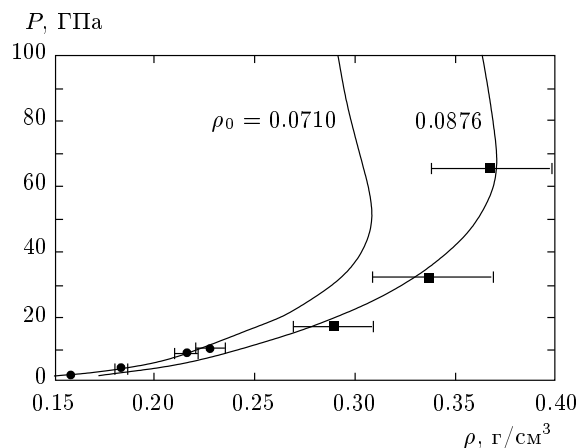


Рис. 5. Ударные адиабаты протия. Эксперимент: ● — [21], ■ — [22, 23];  $\rho_0$  в единицах г/см<sup>3</sup>

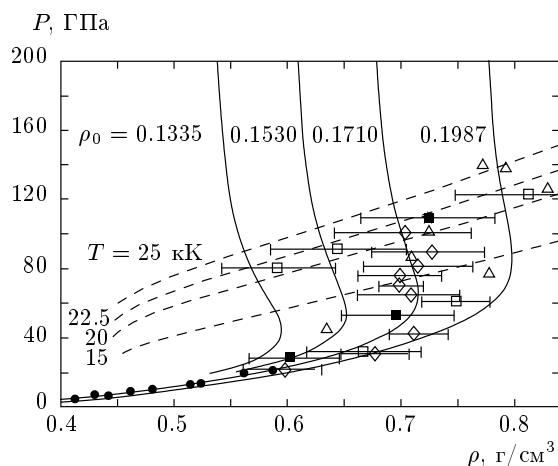
с короткодействующим степенным взаимодействием» [20]. Весьма вероятно, что в атомарной или металлической фазе водорода осуществляется кулоновское взаимодействие.

Величина параметров в формуле (9) для жидкой молекулярной составляющей определяется адекватным описанием экспериментальной кривой плавления и ударной адиабаты при относительно низких давлениях, где доля  $y$  жидкой атомарной составляющей мала. При  $P > 20-30$  ГПа, где  $y > 0.3$  (см. рис. 2 и 3), на ход ударной адиабаты существенно влияют величины коэффициентов в уравнении состояния жидкой атомарной составляющей, чем, естественно, и определяются их значения при адекватном описании эксперимента.

На рис. 5 представлены ударные адиабаты протия.

В работе [24] выполнены измерения ударной адиабаты жидкого дейтерия с начальной плотностью  $\rho_0 = 0.174$  г/см<sup>3</sup> на лазерной установке OMEGA в Рочестере (США). Результаты измерений показаны на рис. 6. Видно, что до  $P \approx 100$  ГПа данные работы [24] совпадают с полученными на других установках, однако при более высоких давлениях они уходят в область больших сжатий, хотя и не доходят до шестикратных значений, полученных авторами работ [25] и [26] на лазерной установке NOVA в Ливерморре (США). Никакой вариацией численных значений параметров уравнения состояния невозможно описать неразрывным способом эту ситуацию.

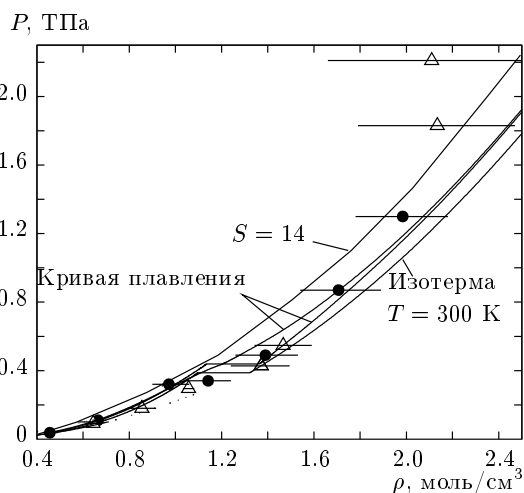
На рис. 6 показаны две экспериментальные точки на ударных адиабатах с исходной плотностью дейтерия  $\rho_0 = 0.153$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho_0 = 0.1335$  г/см<sup>3</sup>, приведенные в работе [27]. Нагрузка осуществлялась



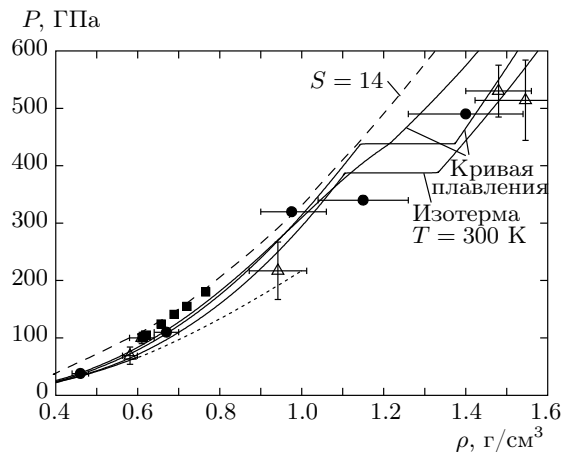
**Рис. 6.** Ударные адиабаты дейтерия. Эксперимент: ● — [21], ◇ — [32, 33], ■ и □ — жидкий и твердый [22, 23, 27–31], △ — [24]. Расчетные линии: сплошные — ударные адиабаты, штриховые — изотермы,  $\rho_0$  [г/см<sup>3</sup>]

взрывным полусферическим устройством, аналогичным устройству в работах [22, 28–31]. Фиксировалось время прохождения ударной волны базы измерения в исследуемом веществе. Для нестационарной сходящейся сферической ударной волны в полученные временные результаты необходимо вносить расчетную поправку на конечность базы измерения. В работе [27] приведены результаты измерений с привязкой к началу этой базы. Автор настоящей работы вычислил поправку к измеренному значению скорости ударной волны с привязкой к середине базы, как это сделано в [22, 28–31]. Эта процедура сместила значения обеих экспериментальных точек в сторону меньших плотностей. В результате точки переместились для адиабаты с  $\rho_0 = 0.153$  г/см<sup>3</sup> из положения  $P = 93.4$  ГПа,  $\rho = 0.70 \pm 0.06$  г/см<sup>3</sup> в положение  $P = 91$  ГПа,  $\rho = 0.645 \pm 0.060$  г/см<sup>3</sup>, а для адиабаты с  $\rho_0 = 0.134$  г/см<sup>3</sup> — из  $P = 83$  ГПа,  $\rho = 0.64 \pm 0.04$  г/см<sup>3</sup> в  $P = 81$  ГПа,  $\rho = 0.59 \pm 0.04$  г/см<sup>3</sup>. На рис. 6 показаны пересмотренные результаты. Видно, что эти значения расположены несколько ближе к адиабатам, вычисленным по «смесевому» уравнению состояния. В работе [27] была измерена и яркостная температура ударно-сжатого дейтерия:  $T = 24100 \pm 2200$  К при большем давлении и  $T = 22900 \pm 2000$  К при меньшем. Из рис. 6 видно, что эти значения удовлетворительно согласуются с расчетными изотермами.

На рис. 7–9 показаны экспериментальная и расчетные изотермы при  $T = 300$  К в широком диапа-



**Рис. 7.** Изэнтропа дейтерия, изотерма и кривая плавления против. Эксперимент: ● — [12]; △ — [34–36]. Пунктир — экстраполяция экспериментальной изотермы по зависимости из [11];  $S$  — энтропия в единицах  $R_m$



**Рис. 8.** Изэнтропа, изотерма и кривая плавления против. Эксперимент: ● — [12]; △ — [38]; ■ — [37]. Остальные обозначения такие же, как на рис. 7

зоне давлений. Видно, что до  $P = 70$  ГПа совпадение хорошее. Однако при более высоком давлении расчетная изотерма имеет существенно более крутой рост и сильно отличается от экстраполяции по формуле, предложенной авторами эксперимента [11] и показанной на рисунках пунктиром. Увеличение числа коэффициентов  $a_i$  в формуле (2) не приводит к существенному изменению хода расчетной изотермы. Возможно, в области давлений  $P > 70$  ГПа существуют некая аномалия сжатия типа фазового перехода или неучтенные особенности техники эксперимента.

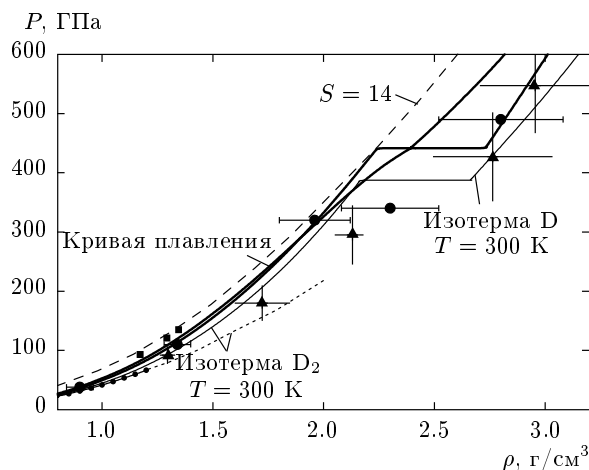


Рис. 9. Изэнтропа, изотерма и кривая плавления дейтерия. Эксперимент: • — [12]; ▲ — [35]; ■ — [37]. Остальные обозначения такие же, как на рис. 7

На рис. 7–9 показаны расчетные изэнтропы, изотермы и кривые плавления протия и дейтерия, вычисленные по найденным в настоящей работе уравнениям состояния этих веществ. Там же приведены соответствующие данные динамических экспериментов по квазиизэнтропическому сжатию, существующие в настоящее время. В этих экспериментах сжатие вещества происходит в серии ударных волн, последовательно отраженных от сходящейся сжимающей оболочки и от центра в сфере или от оси в цилиндре. Средняя плотность определяется по измеренному объему в момент остановки движения оболочки и по исходной массе сжимаемого вещества. Давление определяется из газодинамических расчетов процесса сжатия с учетом принятого уравнения состояния исследуемого вещества. Такой режим называется квазиизэнтропическим. Из этих экспериментальных данных для определения численных значений констант уравнения состояния жидкой фазы ориентировочно использовалось только положение тройной точки для описания аномалии, определенной на основе экспериментов в работах [12]. Недавно были опубликованы результаты новых экспериментов по квазиизэнтропическому сжатию сферической оболочкой исходно газообразного дейтерия по методике, аналогичной опубликованной в работах [12], рекордными давлениями 1800 ГПа [34] и 2210 ГПа [36]. Эти точки показаны на рис. 7. Видно, что они находятся в согласии и с предыдущими экспериментами и с расчетными кривыми.

Весь набор данных на рис. 2, 3 и 8, 9 показывает, что давление перехода должно быть в промежутке

от 350 до 450 ГПа. Относительное положение экспериментальных точек при одинаковом давлении на квазиизэнтропах, полученных в работах [12, 35, 37] и приведенных на рис. 8 и 9, соответствует устройствам, используемым в этих работах. Поясним это. В работах [12] сжатие осуществлялось в сферическом взрывном устройстве, где набор энтропии при этом был по сравнению с другими устройствами максимальным. В работе [38] сжатие происходило в цилиндрическом взрывном устройстве, где скорость сжимающей оболочки меньше, чем в сфере. Поэтому рост энтропии здесь несколько меньше. Наконец, в работе [35] сжимающая водород цилиндрическая оболочка двигалась под действием импульсного магнитного поля медленнее, чем при ускорении взрывом. Поэтому набор энтропии в этих условиях еще слабее. Кроме того, водород с исходным состоянием в работе [35] был твердым, а не газообразным как в работах [12, 38], т. е. меньше была и исходная энтропия. При одинаковом давлении меньшей энтропии соответствует большая плотность сжатого вещества.

Определение давления или плотности, при которых происходит переход в водороде в атомарную фазу при сжатии в обсуждаемых динамических условиях, осложнено отсутствием сведений о кинетике этого процесса. В экспериментах исходный водород находится в газообразном или жидком молекулярном состоянии, где его энтропия равна  $S/R_m = 8$  и выше. На фазовой диаграмме (см. рис. 2 и 3) видно, что при квазиизэнтропическом сжатии он попадает в двухфазную область кривой плавления и может остаться в жидком состоянии из-за кинетики процесса замерзания.

На рис. 8 и 9 также показаны результаты экспериментов по сжатию исходно жидких протия и дейтерия, выполненных в работе [37]. Водород сжимался между двумя сапфировыми пластинами, одна из которых двигалась после удара по ней алюминиевым или медным ударником. В этих условиях сжатие водорода происходило серией (около 30) отраженных от пластин ударных волн. В первой из этих волн, наиболее сильной, происходит основной набор энтропии. Последующие ударные волны являются весьма слабыми. Поэтому сжатие происходит практически в квазиизэнтропическом режиме. Конечное давление в этих экспериментах определяется достаточно точно по известной ударной адиабате сапфира<sup>3)</sup>. Плотность и температура сжатого

<sup>3)</sup> Параметры ударной адиабаты сапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):  $\rho_0 = 3.987 \text{ г/см}^3$ ,  $D [\text{км/с}] = 8.081 + 1.247U [\text{км/с}]$ , где  $D$  и  $U$  — соответственно волновая и массовая скорости ударной волны.

вещества находятся из газодинамических расчетов с применением уравнения состояния водорода. Авторы работы [37] провели такие расчеты с двумя достаточно разными уравнениями состояния из работы [14] и получили приемлемо совпадающие результаты. Как видно на рис. 8 и 9, эти результаты вполне удовлетворительно согласуются с данными других экспериментов и нашими расчетными изэнтропами.

### 5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВОДОРОДА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Основной целью авторов исследований в работе [37] было измерение электропроводности квазиизэнтропически сжатых протия и дейтерия. Из полученных ими данных следует (см. табл. 4), что электропроводность дейтерия в области давлений 93–135 ГПа меняется от 0.7 до 420 (Ом·см)<sup>-1</sup>, а электропроводность протия в области давлений 100–150 ГПа — от 3 до 2000 (Ом·см)<sup>-1</sup>, а далее до давления 180 ГПа, по утверждению авторов, остается постоянной.

Расчетная электропроводность  $\Sigma$  есть произведение величин заряда, концентрации и подвижности носителей тока (в основном электронов):

$$\Sigma = eN_e\mu = \frac{e^2}{m} N_e\tau,$$

где  $e$ ,  $m$ ,  $N_e$  и  $\mu$  — заряд, масса, концентрация и подвижность электронов,  $\tau$  — время релаксации при их рассеянии. Современная теория электропроводности жидкой фазы водорода развита слабо. Поэтому выполним оценки на основе существующего эксперимента. В «смесевом» варианте уравнения состояния водорода концентрация и подвижность электронов для молекулярной и атомарной составляющей имеют принципиально разные зависимости от температуры и плотности. В этом случае

$$\Sigma = \frac{e^2}{m} \frac{N_A}{A_m} [(1-y)\rho_m N_{em}\tau_m + 2y\rho_a\tau_a], \quad (25)$$

где параметр  $N_{em}$  определен в (3).

Достаточно большую неопределенность в оценке электропроводности вносит величина времени релаксации электронов в сложной смеси различных частиц и структур в жидкой фазе вблизи кривой плавления. Для молекулярной составляющей она определена по формуле, аналогичной зависимости для жидких ионных кристаллов, описанной в работах [39, 40]

$$\tau_m [\text{с}] = \frac{0.375\hbar^2 e^{-2}}{C_{00}\sqrt{2\pi/mkT}} = \frac{1.278 \cdot 10^{-14}}{C_{00}\sqrt{T}}, \quad (26)$$

где  $C_{00} = n^{-2} - \varepsilon_0^{-1}$ , показатель преломления  $n = n_0 + dn(\rho/\rho_0 - 1)$ .

Для жидкого водорода (протия) при атмосферном давлении и плотности  $\rho_0 = 0.07$  г/см<sup>3</sup> имеем  $n_0 = 1.12$  [13, с. 156]. Остальные коэффициенты произвольно приняты равными  $dn = 0.15$  и  $\varepsilon_0 = 100$ . Из формулы (26) видно, что от температуры и плотности  $\tau_m$  зависит слабо.

В простых чистых металлах время релаксации электронов определяется их столкновениями с фононами кристаллической решетки. Электропроводность этих металлов вполне удовлетворительно описывается формулой Блоха–Грюнайзена, предложенной еще в 30-х годах прошлого века (см. монографию [41]):

$$\tau_a = \frac{C_e\Theta_a y^{C_{e1}}}{J_5(\Theta_a/T)}, \quad (27)$$

где

$$J_n(x) = \frac{4}{x^n} \int_0^x z^n e^z (e^z - 1)^{-2} dz,$$

$C_e$  и  $C_{e1}$  — эмпирические константы,  $\Theta_a$  — дебаевская температура атомарной составляющей, а множитель  $y^{C_{e1}}$  введен автором.

В работе [42] измерена электропроводность ударно-сжатых дейтерия при  $P = 13.3$ – $20.4$  ГПа и протия при  $P = 9.96$  ГПа (табл. 5). Исходя из этих данных и с параметрами найденных выше «смесевых» уравнений состояния были вычислены значения  $C_e = 3.5 \cdot 10^{-16}$  с/К и  $C_{e1} = 5$  для D<sub>2</sub> и  $C_e = 1.8 \cdot 10^{-16}$  с/К и  $C_{e1} = 5$  для H<sub>2</sub>. С этими значениями рассчитаны зависимости электропроводности от давления в ударно-сжатых D<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, а также вдоль изэнтроп и кривой плавления для H<sub>2</sub>, показанные на рис. 10, где они сравниваются с результатами экспериментов, полученными при ударном [42] и квазиизэнтропическом [37] сжатиях D<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Здесь показан и результат измерения электропроводности в H<sub>2</sub> при его сжатии мощным импульсным магнитным полем, полученный в работе [43]. Этот результат, опубликованный еще в 1986 г., показал неожиданно высокое значение электропроводности  $\Sigma > 100$  (Ом·см)<sup>-1</sup> при  $P = 100$  ГПа. В то время к этому отнеслись со скепсисом. А на рис. 10 видно, что он хорошо совпадает с более поздними измерениями [37].

При сопоставлении экспериментальных и расчетных данных следует учитывать различие условий при квазиизэнтропическом и изэнтропическом сжатиях. В первом случае рост нагрева и электропровод-

**Таблица 4.** Измеренные значения давления и электропроводности квазиэнтропически сжатого жидкого водорода [37] и расчетные значения плотности, энтропии, температуры и концентрации атомарной составляющей

	$P$ , ГПа	$\Sigma_{exp}$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>	$\Sigma_{cal}$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$S/R_m$	$T$ , К	$y$
D <sub>2</sub>	93.1	0.72	0.72	1.167	12.40	3166	0.057
D <sub>2</sub>	121	77	77	1.275	13.58	4094	0.125
D <sub>2</sub>	135	420	420	1.322	14.16	4620	0.166
H <sub>2</sub>	100	2.6	2.6	0.614	11.02	3270	0.066
H <sub>2</sub>	105	7.2	7.2	0.624	11.26	3440	0.079
H <sub>2</sub>	124	135; 310	135	0.662	12.00	4000	0.129
H <sub>2</sub>	141	2400	720	0.695	12.49	4410	0.172
H <sub>2</sub>	155	1700	2200	0.720	12.84	4710	0.207
H <sub>2</sub>	180	2000	10000	0.764	13.3	5155	0.263

**Таблица 5.** Измеренные значения давления, плотности и электропроводности ударно-сжатого жидкого водорода [42] и расчетные значения температуры и концентрации атомарной составляющей

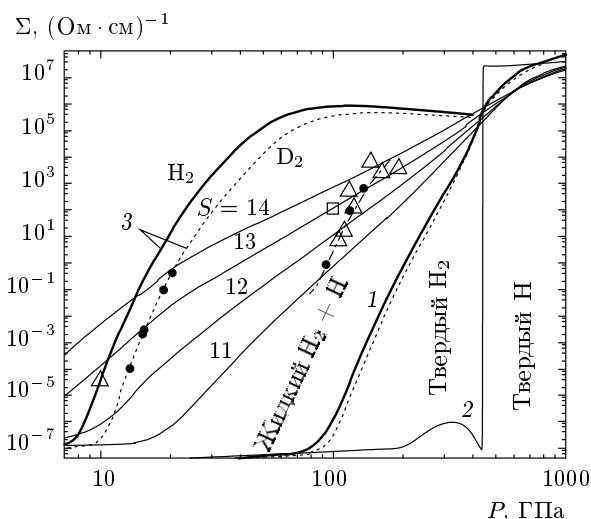
	$P$ , ГПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Sigma$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>	$D$ , км/с	$T$ , К	$y$
D <sub>2</sub>	13.4	0.514	$1 \cdot 10^{-4}$	10.80	2990	0.0265
D <sub>2</sub>	15.2	0.530	$2 \cdot 10^{-3}$	11.44	3360	0.0433
D <sub>2</sub>	15.5	0.532	$3 \cdot 10^{-3}$	11.54	3420	0.0462
D <sub>2</sub>	18.7	0.553	$9 \cdot 10^{-2}$	12.53	4010	0.0811
D <sub>2</sub>	20.4	0.562	$4 \cdot 10^{-1}$	13.02	4320	0.1016
H <sub>2</sub>	9.96	0.223	$4 \cdot 10^{-5}$	14.37	2990	0.035

ности с давлением будет несколько более сильным, так как в серии отраженных ударных волн энтропия хоть и слабо, но увеличивается. Исходное значение энтропии в первой ударной волне с амплитудой около 5 ГПа в водороде составляет  $S/R_m = 7-9$ . Расчетные значения электропроводности противя для состояния с  $S/R_m = 14$  при  $P = 100-140$  ГПа, определенные с учетом только электронов молекулярной составляющей, равны  $0.008-0.030$  (Ом·см)<sup>-1</sup>. Видно принципиальное отличие их от экспериментальных. Это согласуется с выводом авторов работы [37], что в этой области давлений и температур наблюдается металлизация жидкого водорода. Сравнение рассчитанных в рамках предложенной выше концепции «смесового» уравнения состояния и экспериментальных значений электропроводности показывает, что в твердом водороде фазовый переход диэлек-

трик–металл должен осуществляться при давлениях не ниже постулированных в настоящей работе.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в работе форма феноменологического «смесового» уравнения состояния жидкого водорода весьма правдоподобна. Этот вывод подтверждается тем, что при малом числе выбираемых численных значений коэффициентов удается описать большинство экспериментальных данных в пределах ошибок их измерений в широком диапазоне изменения давления и температуры. Для дальнейшего уточнения значений коэффициентов принципиально важно более точно определить в эксперименте давление фазового перехода диэлектрик–металл. Наиболее представительными здесь могут быть эксперименты с водородом с низким исходным значе-



**Рис. 10.** Электропроводность изотопов водорода при ударном и изэнтропическом сжатии и на кривой плавления. Эксперимент: • — H<sub>2</sub> [37, 42]; Δ — D<sub>2</sub> [37, 42]; □ — H<sub>2</sub> [43]. Расчетные линии: сплошная — H<sub>2</sub>; пунктир — D<sub>2</sub>; 1 и 2 — электропроводность жидкой и твердой фаз на кривой плавления; 3 — ударные адиабаты Гюгонио

нием энтропии в условиях слабого ее увеличения в процессе сжатия. Это связано с требованием, чтобы переход в атомарную фазу происходил ниже кривой плавления, когда скачок плотности довольно существен. Еще более информативными, по принципу «да-нет», были бы измерения при этом электропроводности или прозрачности сжатого вещества. Такие эксперименты можно и целесообразно осуществить при сжатии водорода импульсным магнитным полем.

Следует заметить, что в динамических экспериментах при квазиизэнтропическом сжатии вещества в сферических и цилиндрических устройствах измеряется его плотность, а давление определяется из соответствующих расчетов, в которых учитывается уравнение состояния исследуемого вещества. В опубликованных результатах экспериментов [12, 34, 35, 38] давление вычислялось с принятым в то время табличным уравнением состояния в форме  $P(\rho, E)$ , которым замыкаются гидродинамические расчеты взрывных экспериментальных устройств. Поэтому для уточнения значений давления в выполненных экспериментах актуальным является разработка нового табличного уравнения состояния обоих изотопов водорода на базе разработанного в настоящей работе «смесового» уравнения состояния.

Работа обсуждена на семинаре в Институте теоретической и математической физики РФЯЦ-ВНИИЭФ. Автор благодарит В. П. Незнамова и Б. А. Надыкто за интерес к работе и полезные обсуждения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, Москва (1966).
2. В. П. Копышев, В. Д. Урлин, в сб. *Ударные волны и экстремальные состояния вещества*, Наука, Москва (2000), с. 297.
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
4. Ю. М. Каган, В. В. Пушкарев, А. Холас, *ЖЭТФ* **73**, 967 (1977).
5. В. Д. Урлин, *ЖЭТФ* **49**, 485 (1965).
6. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975).
7. G. I. Kerley, SANDIA REPORT sand 2003-3613 Unlimited Release Print (2003).
8. M. Ross, *Phys. Rev. B* **58**, 669 (1998).
9. C. Narayana, H. Luo, J. Orloff, and A. L. Ruoff, *Nature* **393**, 46 (1998).
10. P. Loubeyre, F. Occelli, and R. LeToullec, *Nature* **416**, 613 (2002).
11. P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann et al., *Lett. Nature* **383**, 702 (1996).
12. Ф. В. Григорьев, С. Б. Кормер, О. Л. Михайлова и др., *Письма в ЖЭТФ* **16**, 286 (1972); *ЖЭТФ* **69**, 743 (1975); *ЖЭТФ* **75**, 1683 (1978).
13. *Водород (свойства, получение, хранение, транспортирование, применение)*, Химия, Москва (1989).
14. N. C. Holmes, M. Ross, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. B* **52**, 15835 (1995).
15. V. Diatschenko, C. Chu, D. H. Liebenberg et al., *Phys. Rev. B* **32**, 381 (1985).
16. F. Datchi, P. Loubeyre, and R. LeToullec, *Phys. Rev. B* **61**, 6535 (2000).
17. J. E. Bailey, M. D. Knudson, A. L. Carlson et al., *Phys. Rev. B* **78**, 144107 (2008).

18. E. Gregoryanz, A. F. Goncharov, K. Matsuishi et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 175701 (2003).
19. S. Scandolo, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **100**, 3051 (2003).
20. С. М. Стишов, *УФН* **171**, 299 (2001).
21. W. J. Nellis, A. C. Mitchell, M. van Thiel et al., *J. Chem. Phys.* **79**, 1480 (1983).
22. Р. Ф. Трунин, Г. В. Борисков, А. И. Быков и др., *ЖТФ* **76**, 90 (2006).
23. Р. Ф. Трунин, В. Д. Урлин, А. Б. Медведев, *УФН* **180**, 605 (2010).
24. D. G. Hicks, T. R. Boehly, P. M. Celliers et al., *Phys. Rev. B* **79**, 014112 (2009).
25. L. Da Silva, P. Celliers, K. Budil et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 483 (1997).
26. G. W. Collins, L. B. Da Silva, P. Celliers et al., *Science* **281**, 1178 (1998).
27. С. К. Гришечкин, С. К. Груздев, В. К. Грязнов и др., *Письма в ЖЭТФ* **80**, 452 (2004).
28. С. И. Белов, Г. В. Борисков, А. И. Быков и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 508 (2002).
29. Г. В. Борисков, А. И. Быков, Р. И. Илькаев и др., *ДАН* **392**, 755 (2003).
30. G. V. Boriskov, A. I. Bykov, W. J. Nellis et al., *Phys. Rev. B* **71**, 092104 (2005).
31. Р. Ф. Трунин, Г. В. Борисков, А. И. Быков и др., *Письма в ЖЭТФ* **82**, 317 (2005).
32. M. D. Knudson, D. L. Hanson, J. E. Bailey et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 225501 (2001).
33. M. D. Knudson, D. L. Hanson, J. E. Bailey et al., *Phys. Rev. B* **69**, 144209 (2004).
34. М. А. Мочалов, Р. И. Илькаев, В. Е. Фортов и др., *Письма в ЖЭТФ* **92**, 336 (2010).
35. G. V. Boriskov, A. I. Bykov et al., in *Book of Abstracts Int. of Conf. on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics*, Santa Fe, New Mexico, USA (2006), p. 34.
36. М. А. Мочалов, Р. И. Илькаев, В. Е. Фортов и др., *ЖЭТФ* **142**, 696 (2012).
37. W. J. Nellis, S. T. Weir, and A. C. Mitchell, *Phys. Rev. B* **59**, 3434 (1999).
38. М. В. Жерноклетов, В. А. Аринин, В. Н. Бузин и др., *Квазиизэнтропическое сжатие газообразных гелия и дейтерия в цилиндрических конструкциях в области давлений от 70 до 500 ГПа*, Сборник, посвященный 65-летию ВНИИЭФ, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров (2011), с. 178.
39. С. Б. Кормер, *УФН* **94**, 641 (1968).
40. В. Д. Урлин, в сб. *Высокие плотности энергии*, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров (1997), с. 284.
41. Дж. Займан, *Электроны и фононы*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
42. W. J. Nellis, A. C. Mitchell, P. C. McCandless et al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2937 (1992).
43. A. I. Pavlovskii, G. V. Boriskov, A. I. Bykov et al., in *Proc. 4th Int. Conf. on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics*, Santa Fe, New Mexico (1986), p. 255.