

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

"Трудности перевода": что означают отрицательные эффективные коэффициенты Грюнайзена в ударно-волновых экспериментах?

(Развёрнутый комментарий к статье А.Б. Медведева и Р.Ф. Трунина "Ударное сжатие пористых металлов и силикатов" [*УФН* 182 829 (2012)])

В.В. Бражкин

Рассматриваются возможные причины отрицательного эффективного коэффициента Грюнайзена в силикатах в условиях ударного сжатия. Показано, что отрицательные эффективные коэффициенты Грюнайзена и теплового расширения, как правило, являются следствием размытых структурных превращений с изменением структуры ближнего порядка в твёрдом или жидком состоянии. Обсуждаются термодинамические и кинетические аспекты данных превращений, а также возможность химического разложения соединений при высоких давлениях и температурах.

PACS numbers: 61.43. – j, 62.50. – p, 64.60. My, 65.60. + a, 91.35. – x, 91.40. Qa

DOI:10.3367/UFNr.0182.201208c.0847

Содержание

1. Введение (847).
 2. Коэффициент Грюнайзена (848).
 3. Необычное поведение ударных адиабат пористых силикатов (848).
 4. Кремнезём в условиях статического и ударного сжатия (849).
 5. Структурные превращения в жидкостях и стёклах (850).
 6. Отрицательный коэффициент Грюнайзена и верхняя мантия Земли (851).
 7. Заключение (852).
- Список литературы (852).

1. Введение

При рецензировании рукописи статьи А.Б. Медведева и Р.Ф. Трунина "Ударное сжатие пористых металлов и силикатов" [1] я предложил авторам удалить или существенно сократить разделы 6 и 7, касающиеся "отрицательного коэффициента Грюнайзена" в силикатах и в верхней мантии Земли. Однако авторы настояли на своей интерпретации экспериментальных данных, что послужило поводом обсудить эти результаты более подробно.

Статья [1] затрагивает на удивление широкий спектр новых физических явлений и концепций, представляю-

щих интерес для широкого круга читателей *УФН*. Прежде чем рассматривать результаты, представленные в [1], уместно сделать несколько замечаний общего характера. Одной из основных целей ударно-волновых исследований является получение информации об уравнении состояния вещества в широком диапазоне давлений и температур для различных агрегатных состояний вещества (твёрдые тела, жидкости, плотные газы, плазма). В то же время задача статической физики высоких давлений состоит главным образом в изучении физических свойств сильно сжатого вещества, в том числе в исследовании аномального поведения физических характеристик конденсированных сред при различных структурных и электронных переходах. Ударное сжатие позволяет достичь существенно более высоких давлений, чем статическое. Вместе с тем у медали имеется и обратная сторона: при более широком диапазоне рабочих параметров (плотности, давления и температуры) ударно-волновые исследования не различают мелких (а иногда и крупных) деталей поведения вещества. В связи с этим показательна история открытия стишовита. С.М. Стишов в 1960 г. ознакомил известного геофизика В.А. Магницкого с идеей возможности фазового перехода кремнезёма при давлениях около 10 ГПа в более плотную модификацию. Магницкий со скепсисом отнёсся к идеям Стишова, заметив, что, по его информации, в группе Л.В. Альтшулера проводились ударно-волновые (в то время секретные) исследования кремнезёма при гораздо более высоких давлениях, однако никаких фазовых переходов зафиксировано не было¹. К счастью, С.М. Стишов всё же решил заняться исследованиями

В.В. Бражкин. Институт физики высоких давлений
им. Л.Ф. Верещагина РАН,
Калужское шоссе 14, 142190 Троицк, Московская обл.,
Российская Федерация
Тел. (496) 751-00-11
E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

Статья поступила 3 апреля 2012 г.

¹ Частное сообщение С.М. Стишова.

поведения кремнезёма при высоких статических давлениях, и в результате приоритет открытия новой сверхплотной модификации принадлежит российской науке [2]. Подобных примеров известно довольно много: ударно-волновые эксперименты — довольно грубый метод для изучения деталей фазовых переходов, а часто и самих фазовых переходов.

2. Коэффициент Грюнайзена

Терминология в физике ударных волн имеет определённую специфику. Достаточно упомянуть понятие "ударная адиабата", которую нередко называют просто адиабатой. Однако для большинства физиков термин "адиабата" ассоциируется с обратимой адиабатой Пуассона (изоэнтропой). То же относится и к коэффициенту Грюнайзена. Для специалистов по ударным волнам коэффициент Грюнайзена — это прежде всего энергетическая характеристика, связанная с уравнением состояния

$$\gamma = V \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_V. \quad (1)$$

В то же время для физиков, занимающихся исследованием конденсированного состояния вещества, коэффициент Грюнайзена — это прежде всего характеристика, отражающая изменение упругих свойств материала при изменении его объёма V :

$$\gamma = - \frac{d(\ln \omega)}{d \ln V}, \quad (2)$$

где ω — средняя эффективная частота колебаний частиц. Для конденсированных сред выражения (1) и (2) эквивалентны, в то же время выражение (1) в определённой степени является более общим и описывает также поведение газов и плазмы, в которых никаких колебаний частиц нет. Оба выражения сводятся к виду

$$\gamma = \frac{\alpha_P B_T V}{C_v}, \quad (3)$$

где α_P — коэффициент теплового расширения, B_T — модуль сжатия, C_v — теплоёмкость. Поскольку модуль сжатия и теплоёмкость в равновесном состоянии обязаны быть положительными, то знак коэффициента Грюнайзена совпадает со знаком коэффициента теплового расширения.

В конденсированных средах (кристаллы, стёкла, жидкости вблизи кривой плавления) потенциальная энергия взаимодействия частиц (с учётом вклада давления) намного больше их кинетической энергии. При очень высоких температурах, когда, напротив, кинетическая энергия частиц много больше потенциальной энергии взаимодействия, вещество находится в состоянии газа или плазмы.

Для идеального газа коэффициент Грюнайзена $\gamma = 2/3$. Легко показать, что и в плотных реальных газах, когда кинетическая энергия значительно превосходит потенциальную, коэффициент Грюнайзена близок к $2/3$ и в любом случае он не может быть отрицательным. Причём это верно для любой смеси газов, а также для газов, находящихся в условиях диссоциации. Диссоциация идеального газа при нагревании по схеме $X_2 \rightarrow 2X$ приводит к увеличению объёма в два раза при постоянном давлении. В плотных газах соответствующее увели-

чение объёма при диссоциации несколько меньше, но в любом случае в газовом и плазменном режиме, когда кинетическая энергия частиц существенно превосходит потенциальную, уменьшение объёма при изобарическом нагревании (отрицательный коэффициент температурного расширения) реализоваться не может.

Рассмотрим теперь коэффициент Грюнайзена в конденсированных средах. Для веществ в конденсированном состоянии данная величина определяется главным образом эффективным межчастичным взаимодействием. Для подавляющего большинства кристаллов, стёкол и жидкостей коэффициент Грюнайзена положителен и его значение лежит в промежутке от 1 до 3. Из самого вида любого реалистичного эффективного парного центрального потенциала межчастичного взаимодействия очевидно, что потенциал ужесточается при сжатии и смягчается при растяжении. Это и приводит соответственно к положительному коэффициенту Грюнайзена и положительному коэффициенту теплового расширения для большинства веществ. Из этого правила имеются достаточно редкие исключения, когда в определённом температурном интервале коэффициент температурного расширения (и коэффициент Грюнайзена) твёрдых веществ является отрицательным (хотя и малым по абсолютной величине). Связано это либо с большим вкладом в эффективное межчастичное взаимодействие нецентральных сил (что, например, реализуется в ряде тетраэдрических полупроводников), либо с сильной анизотропией эффективного потенциала взаимодействия (например, в случае резины). При этом, естественно, наблюдается смягчение эффективных силовых констант и упругих модулей при сжатии. Отрицательный коэффициент объёмного расширения наблюдается в соответствующих кристаллах лишь при достаточно низких температурах (как правило, не выше дебаевской). В подавляющем большинстве жидкостей и стёкол коэффициент теплового расширения также положителен. Вместе с тем всем известно аномальное поведение плотности воды при температурах ниже 4°C . К причинам эффективного отрицательного коэффициента теплового расширения в воде и ряде других жидкостей и стёкол мы вернёмся ниже.

3. Необычное поведение ударных адиабат пористых силикатов

Статья А.Б. Медведева и Р.Ф. Трунина [1] суммирует результаты последних лет ударно-волновых исследований пористых материалов. При ударном сжатии пористые материалы достигают значительно более высоких температур, чем монолитные вещества, при тех же давлениях. Данная методика наряду с методом адиабатического снятия давления позволяет достичь экзотического сочетания параметров: высоких и умеренных давлений и сверхвысоких температур. При этом степень сжатия может быть как больше, так и меньше единицы. Российские учёные в данной области занимают ведущие позиции, и представленные результаты, безусловно, соответствуют мировому уровню.

Данные для пористых металлов показывают закономерную тенденцию изменения коэффициентов Грюнайзена от "твёрдотельных" (1,5–2,0) до "газовых" ($2/3$) значений при повышении температуры в закритической области. В то же время ударные адиабаты силикатов, в

том числе чистого кремнезёма, демонстрируют, на первый взгляд, аномальное поведение. Необычность поведения силикатов заключается во взаимном пересечении ударных адиабат для образцов с различной исходной пористостью, в результате чего в довольно широком диапазоне давлений (для SiO_2 — от 20 до 40 ГПа) плотность у исходно более пористых образцов становится выше, чем у исходно более компактных. Поскольку ударные адиабаты более пористых образцов соответствуют более высоким температурам, подобный "перехлёт" ударных адиабат формально означает отрицательность как коэффициента температурного расширения, так и коэффициента Грюнайзена в данном диапазоне давлений и температур. Причём сделанные авторами [1] оценки свидетельствуют об аномально больших абсолютных величинах эффективного коэффициента Грюнайзена (от -1 до -4) для этих веществ. Заметим, что аномальное поведение адиабат в большинстве случаев наблюдается в области стабильности твёрдого состояния (при температурах ниже соответствующей температуры плавления). В то же время в ряде силикатов, а также в азоте эффективный отрицательный коэффициент Грюнайзена наблюдался и в жидком состоянии. При объяснении своих результатов авторы [1] предполагают, что при ударно-волновом нагружении происходит аморфизация силикатов и соответствующие аморфные (стеклообразные) состояния в широкой области давлений имеют отрицательный коэффициент Грюнайзена и отрицательный коэффициент температурного расширения. При этом также не исключается возможность частичного разложения (диссоциации) силикатов при высоких давлениях и температурах при условии, что продукты разложения имеют меньший удельный объём, чем исходное соединение, при тех же давлениях. В заключение авторы [1] предлагают использовать полученные результаты для объяснения изменения плотности земной мантии в зависимости от глубины. При этом также предполагается, что определённые зоны мантии состоят из силикатов в аморфном состоянии и (или) часть силикатов претерпевает частичную диссоциацию. Рассмотрим данное объяснение экспериментальных результатов и другие возможные объяснения более подробно.

4. Кремнезём в условиях статического и ударного сжатия

Обсудим сначала эксперименты авторов [1] по ударно-волновому сжатию чистого кремнезёма. Все рассуждения, приведённые ниже, будут также справедливы и для других исследованных силикатов. Начнём с того, что коэффициент Грюнайзена характеризует вещество в состоянии термодинамического равновесия. Стеклообразный кремнезём не может находиться в состоянии термодинамического равновесия; как и любые другие стёкла, это — метастабильная фаза, время существования которой зависит от температуры и давления. Свойства самой стеклообразной модификации могут существенно изменяться со временем даже при постоянных внешних параметрах. Термодинамически стабильной фазой SiO_2 в диапазоне давлений от 8 до 50 ГПа и температур от нуля до 3500–4000 К является стишовит. И кварц, и коэсит, и стекло могут находиться в этой (P, T)-области лишь в метастабильном неравновесном состоянии. На этом можно было бы и закончить критику

статьи [1], сказав, что стеклообразное состояние не может характеризоваться коэффициентом Грюнайзена. Но это, конечно, придирки. Время жизни метастабильных фаз, в том числе стёкол, может быть достаточно велико, и на малых временах их вполне можно рассматривать как квазиравновесные состояния вещества [3]. Точно так же можно говорить, например, о коэффициенте Грюнайзена и коэффициенте теплового расширения алмаза при низких давлениях и умеренных температурах, хотя термодинамически равновесным состоянием при этих условиях является графит. Кроме того, в ряде случаев отрицательный коэффициент Грюнайзена наблюдался авторами и в жидкостях, которые являются равновесными состояниями вещества.

В случае кремнезёма стабильной твёрдой модификацией при давлениях ниже 3 ГПа является кварц, в диапазоне давлений от 3 до 8 ГПа — коэсит, а в области давлений от 8 до 50 ГПа, как уже говорилось, — стишовит (см. фазовую диаграмму кремнезёма в [4]). Вместе с тем фазовые переходы между этими модификациями требуют преодоления значительного активационного барьера и при низких температурах являются кинетически замороженными. В результате кварц и коэсит при комнатной температуре могут быть сжаты до давлений 20–25 ГПа, после чего они испытывают твердофазную аморфизацию со значительным уменьшением объёма. Если нагреть кварц или коэсит при давлениях выше 8 ГПа, то они перейдут в стишовит. Поэтому сравнивать ударные адиабаты с экстраполированной комнатной изотермой сжатия кварца некорректно, поскольку кварц при $P > 3$ ГПа находится в неравновесном состоянии. На равновесной изотерме сжатия кремнезёма при температуре 1500 К будут наблюдаться два больших скачка объёма при давлениях 3 ГПа и 8 ГПа, и при давлениях, превышающих 8 ГПа, это будет кривая сжатия стишовита, лежащая по объёму намного ниже всех ударных адиабат. Стеклообразный кремнезём может достаточно долго находиться в метастабильном состоянии при комнатной температуре во всём диапазоне давлений, вплоть до 100 ГПа. В то же время при высоких температурах под давлением стекло SiO_2 кристаллизуется в стабильные фазы (кварц, коэсит или стишовит), причём температура кристаллизации уменьшается с увеличением давления, и при $P = 10$ ГПа стекло кристаллизуется в стишовит за несколько минут при температуре 500 °С.

Ударно-волновые исследования кремнезёма имеют длинную историю. Как уже говорилось, первые эксперименты не обнаружили аномалий на ударных адиабатах, связанных с возможными фазовыми переходами. Детальные измерения, выполненные впоследствии многими группами (см., например, [5]), обнаружили широкую объёмную аномалию на ударной адиабате в диапазоне давлений от 15 до 30 ГПа (см. рис. 2 в статье [5]). Эта аномалия в настоящее время многими исследователями в мире связывается с переходом в стишовит. Если это так, то "перехлёт" ударных адиабат находит простое и естественное объяснение: более высокие температуры, которые могут быть достигнуты для более пористых образцов, способствуют более быстрому и более полному превращению в плотный стишовит. Эффективные отрицательные коэффициенты Грюнайзена и теплового расширения связаны в этом случае просто с размытым фазовым переходом в стишовит, происходящим в состоянии, далёком от термодинамического равнове-

сия. Заметим, что во всех исследуемых силикатах, как и в чистом кремнезёме, также имеются фазовые переходы в более плотные модификации в рассматриваемом диапазоне температур и давлений.

В отличие от фазовых переходов с малыми скачками объёма в металлах, переходы кварц–стишовит или кварцевое стекло–стишовит требуют высоких температур и длительных времён выдержки. Поэтому широкий интервал превращения по давлению при ударном сжатии не вызывает удивления. Утверждение авторов статьи [1] о том, что при фазовом переходе в кристаллическое состояние аномалия плотности должна наблюдаться в очень узком интервале давлений, применительно к структурным фазовым превращениям в силикатах, по меньшей мере, спорно. Авторами выдвигается ещё ряд аргументов против возможности превращения различных фаз кремнезёма в стишовит при ударно-волновом сжатии. Во-первых, плотность кремнезёма при высоких давлениях на ударных адиабатах примерно на 2 % ниже, чем плотность, которая должна быть у чистого стишовита (см. работу [6], на которую ссылаются авторы [1]). Во-вторых, в образцах после окончания ударно-волнового воздействия стишовит присутствует лишь в очень незначительных количествах. На последнее возражение ответить легко: известно, что стишовит при низких давлениях и повышенных температурах (500–800 °С) нестабилен и переходит в стеклообразный кремнезём. Поэтому на фронте разгрузки, когда температуры достаточно высоки, стишовит не может сохраниться. Небольшое различие плотностей монокристаллов стишовита и ударно сжатого кремнезёма можно объяснить большим количеством дефектов и очень малым размером зерна в последнем. Так, известно, что стекло SiO₂ при нагревании в статических условиях при давлении 15 ГПа и температуре 800 °С превращается в нанокристаллический стишовит. Тем не менее авторы статьи [1] и ряд других исследователей считают, что при ударно-волновом нагружении образование равновесной фазы кремнезёма — стишовита — не успевает происходить; кристаллические фазы (кварц, коэзит) испытывают твердофазную аморфизацию, а стеклообразный кремнезём остаётся в стеклообразном состоянии.

Тем не менее, даже если это справедливо, наблюдаемый эффективный отрицательный коэффициент Грюнайзена также связан с размытым структурным превращением, но уже в аморфном состоянии, кварцево-подобного стекла в стишовито-подобное (см. [4, 7]). Дело в том, что в стёклах и жидкостях под давлением, так же как и в кристаллах, может происходить изменение структуры ближнего порядка, сопровождающееся соответствующим возрастанием плотности [4, 7–12]. Указанные структурные превращения в неупорядоченных средах, в отличие от таковых в кристаллах, в большинстве случаев являются размытыми по давлению и температуре, т.е. не являются фазовыми переходами в строгом смысле этого слова. Напомним читателю кратко об этих превращениях.

5. Структурные превращения в жидкостях и стёклах

При сжатии многие кристаллы испытывают фазовые переходы 1-го рода, чаще всего сопровождающиеся изменением структуры (полиморфные переходы) и боль-

шинства свойств. При наиболее радикальных структурных перестройках изменяется координационное число (число ближайших соседей у атомов или молекул), а иногда и характер межчастичного взаимодействия. Возникает естественный вопрос: что будет происходить при сжатии со структурой ближнего порядка соответствующих расплавов и стёкол? В последние десятилетия обнаружено, что жидкости и стёкла при изменении температуры и давления, так же как и кристаллы, могут испытывать фазовые превращения, сопровождающиеся изменением структуры ближнего порядка (в том числе координационного числа) и физических характеристик [8–12]. В некоторых веществах (например, в жидком фосфоре) эти превращения являются резкими фазовыми переходами 1-го рода [13, 14], однако в большинстве случаев они происходят в широкой области давлений и температур.

Структурные превращения в кристаллическом состоянии являются фазовыми переходами 1-го рода, поскольку термодинамические потенциалы двух фаз при данном давлении могут быть равны лишь при одном значении температуры, а режим смеси фаз является невыгодным из-за положительной поверхностной энергии и может реализоваться лишь вследствие кинетических обстоятельств. Причина "размытости" превращений в неупорядоченных средах состоит в том, что жидкости и стёкла неоднородны на уровне 1-й и 2-й координационных сфер; изменение ближнего порядка для разных участков структуры происходит при разных давлениях и температурах и соответствует наиболее выгодным по энергии состояниям [15]. То есть постепенное появление в жидкости или стекле структурных элементов с изменённым ближним порядком во всём

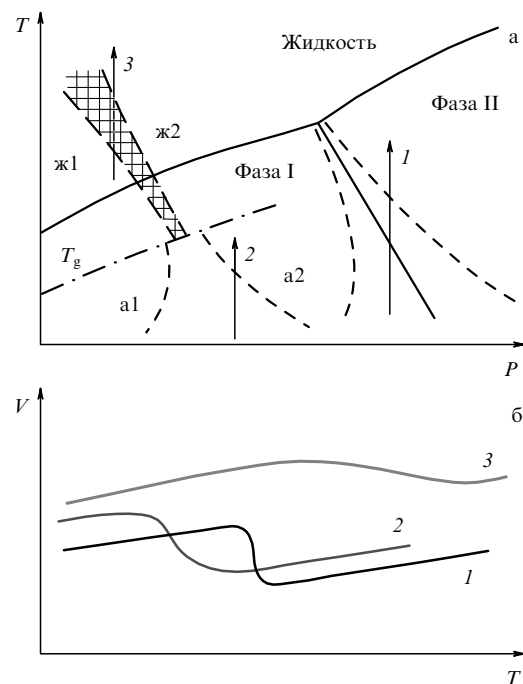


Рисунок. (а) Обобщённая фазовая диаграмма вещества, испытывающего структурные превращения в кристаллическом (фаза I–фаза II), аморфном (a1–a2) и жидком (ж1–ж2) состояниях. (б) Соответствующие температурные зависимости 1–3 удельного объёма при резком переходе в кристалле и размытых превращениях в аморфном и жидком состояниях.

диапазоне превращения отвечает минимуму термодинамического потенциала Гиббса [15]. В случае, когда зона (полоса) структурного превращения имеет отрицательный наклон в (T, P) -координатах, возникает область температур, соответствующая эффективному отрицательному коэффициенту расширения (см. рисунок). При умеренных давлениях такая ситуация реализуется в воде, расплавах Te , Se , As_2Se_3 , As_2Te_3 и др. [16–19]. Во всех этих жидкостях как при нагревании, так и при сжатии в определённой области температур и давлений происходит непрерывное изменение структуры ближнего порядка: возрастает доля атомов с более высокой координацией. В некоторых случаях (Se , As_2Se_3 , As_2Te_3) структурные изменения сопровождаются металлизацией расплавов.

Для ряда жидкостей предполагается, что данное размытое превращение является закритическим продолжением "настоящего" фазового перехода 1-го рода, происходящего в переохлаждённой области. Такая ситуация имеет место, в частности, для воды, в которой предполагается существование критической точки перехода в переохлаждённом состоянии (см., например, обзор [20]). Из отрицательного наклона зон превращения следует, что более плотное состояние жидкостей имеет более высокую энтропию.

При высоких давлениях имеется много других примеров подобных размытых превращений в жидкостях и стёклах, в том числе во многих оксидах и силикатах, включая чистый кремнезём SiO_2 , а также в ряде молекулярных веществ [21].

Одним из ярких примеров является переход при высоких давлениях из молекулярного состояния в атомарное в азоте. В кристаллическом состоянии данный фазовый переход происходит при давлениях ~ 120 ГПа и сопровождается большим изменением объёма [22]. При этом молекулы N_2 "полимеризуются" с образованием ковалентной структуры из атомов N . Аналогичное изменение структуры ближнего порядка и типа межчастичного взаимодействия имеет место и в жидком азоте, что приводит к появлению максимума на кривой плавления при давлениях 60–80 ГПа и аномальному возрастанию плотности расплава [23–25]. Заметим, что размытое структурное превращение из молекулярного состояния в атомарное в сжатом жидком азоте нельзя трактовать как обычную диссоциацию плотного газа при нагревании. Как отмечалось, диссоциация молекул в любом газе, где определяющую роль играет кинетическая энергия, при постоянном давлении может привести лишь к значительному уменьшению плотности. Возрастание плотности при полимеризации азота связано с возникновением сильного ковалентного взаимодействия между атомами азота, а в жидком азоте кардинальное изменение характера межчастичного взаимодействия приводит к металлизации [25]. Жидкий азот при этих условиях находится в состоянии конденсированной среды, где потенциальная энергия межчастичного взаимодействия много больше кинетической тепловой энергии частиц.

Размытые структурные превращения в стёклах при сжатии происходят во многом аналогично превращениям в соответствующих расплавах [8–12]. Так, в стеклообразном кремнезёме SiO_2 увеличение координационного числа атомов Si от 4 до 6, происходящее в диапазоне давлений от 10 до 40 ГПа, приводит к раз-

мытой объёмной аномалии. При превращениях в стёклах атомы, в отличие от атомов при превращении в кристаллическом состоянии, могут иметь промежуточное координационное число $Z = 5$ [4, 7, 26]. При рассмотрении превращений в стёклах возникает дополнительное осложняющее обстоятельство. Если превращения в жидкостях можно считать равновесными, то в стёклах в области превращений наблюдается существенная зависимость структуры и плотности от времени, в том числе явление логарифмической релаксации [27, 28]. Поэтому плотность любого стекла при размытом структурном превращении не является однозначной функцией температуры и давления и коэффициенты Грюнайзена и теплового расширения (даже эффективные) могут сильно различаться в разных экспериментах.

Поводя итоги, можно сделать вывод о том, что эффективные отрицательные коэффициенты Грюнайзена в ударно-волновых экспериментах для ряда ковалентных и молекулярных веществ связаны с размытыми структурными превращениями, сопровождающимися объёмными аномалиями (см. рисунок). В ряде случаев эти превращения происходят между кристаллическими фазами (например, кварц–стишовит) и имеют место в широкой области давлений и температур вследствие кинетики соответствующих переходов. В некоторых веществах размытые превращения происходят в жидком состоянии, и широкая область превращения в этом случае обусловлена неупорядоченной структурой жидкости и термодинамическими причинами. В тех случаях, когда структурное уплотнение происходит в аморфном состоянии, важны оба фактора: превращение имеет естественную ширину, а также особенности, обусловленные сложной кинетикой координационных изменений. Конечно, в случае жидкостей (а иногда и стёкол) можно формально считать (как и авторы [1]), что отрицательный коэффициент Грюнайзена — это просто свойство уравнения состояния данного вещества. Но надо помнить о том, что первопричина аномального поведения связана с изменением структуры ближнего порядка и характера межчастичного взаимодействия.

6. Отрицательный коэффициент Грюнайзена и верхняя мантия Земли

Наконец, коснёмся взаимосвязи необычного поведения силикатов и проблемы описания верхней мантии Земли. Современные геофизические и геохимические модели мантии Земли достаточно хорошо описывают возрастание плотности Земли с увеличением глубины. Ключевым моментом здесь также является наличие фазовых переходов в плотные модификации со структурами типа шпинели и перовскита в кристаллических силикатах [29]. Подавляющее большинство исследователей считает, что практически все породы мантии находятся в кристаллическом состоянии. В этом смысле информация из монографии Кедрова [30] (на которую ссылаются авторы [1]) о том, что нижняя часть верхней мантии находится в аморфном состоянии, несомненно, является неоспоренной и маргинальной. Более того, при изучении кристаллизации стёкол (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3) под давлением установлено, что температуры их кристаллизации при давлении 10–12 ГПа не превышают $500^\circ C$ [31], что гораздо ниже соответствующих температур в земной мантии при этих давлениях. Таким образом, на первый

взгляд, все оксидные стёкла при температурах, соответствующих условиям земной мантии, должны перейти в кристаллическое состояние. Вместе с тем геофизические и геохимические данные допускают неоднозначную трактовку. Поведение силикатных стёкол сложных составов, в том числе температура их кристаллизации, при давлениях выше 20 ГПа, практически не исследовалось. Поэтому нельзя отвергать со всей категоричностью возможность нахождения ряда веществ в аморфном состоянии в земной мантии.

Ещё более интересная геохимическая проблема — возможность частичного разложения при высоких температурах и давлениях силикатов и оксидов. Экспериментальные исследования силикатов мантийного состава во всём диапазоне давлений и температур в статических условиях не обнаруживают никакого разложения (см., например, [32–34]). Не вполне ясно, чем вызвано частичное разложение SiO_2 до чистого кремния, наблюдаемое в экспериментах со сферическим ударным сжатием в работе [35], на которую ссылаются авторы [1]. Возможно, в данных экспериментах локально достигались намного более высокие температуры; возможно, диссоциация облегчалась высокими сдвиговыми деформациями на фронте ударной волны и, наконец, разложение могло стимулироваться наличием восстановителя — металлического алюминия. Восстановление кремнезёма при его взаимодействии с углём (углеродом) при нормальном давлении и высоких температурах 1500–2500 °С — это один из стандартных методов получения чистого кремния. Прямые исследования чистого SiO_2 в ударных волнах [36] указывают на то, что частичная диссоциация с образованием металлической жидкости начинается при существенно более высоких температурах и давлениях — 30000 К и 500 ГПа. Авторы статьи [1] рассматривают реакцию разложения кремнезёма на кислород и гипотетическое соединение SiO , причём плотность этого соединения является подгоночным параметром. Однако данное соединение при высоких давлениях и температурах никогда экспериментально не наблюдалось. Таким образом, обсуждаемый авторами химический распад силикатов на составляющие с возрастанием плотности при высоких давлениях в принципе возможен, но при значительно более высоких температурах.

Тем не менее сама возможность такого разложения чрезвычайно важна. Дело в том, что в геологическом прошлом температура в недрах Земли была гораздо выше, чем сейчас. Если при этом в каких-то зонах земных недр шли процессы разложения оксидов и силикатов, то это могло служить абиогенным геологическим источником атмосферного кислорода. Собственно, на этот факт и обратил внимание С.М. Стишов в работе [37], цитируемой в [1]. Впоследствии возможность распада пород мантии при высоких давлениях и температурах подробно обсуждалась в монографии [38]. В связи с этим представляется уместным упомянуть недавние экспериментальные работы о разложении CO_2 на алмаз и кислород при условиях, соответствующих нижней мантии [39]. Наконец, разложение оксидов при высоких давлениях и температурах на кислород и металлы не только позволяет выдвинуть предположение о появлении абиогенного атмосферного кислорода, но и даёт возможность альтернативного объяснения формирования металлического ядра Земли [40]. В последнее время эта гипотеза приобретает всё больше сторонников.

7. Заключение

Критический комментарий по конкретному поводу оказался довольно объёмным. В какой-то степени это неизбежно. На первый взгляд простой эксперимент — ударное воздействие на кремнезём (обычный песок!) потребовал для своей интерпретации рассмотрения большого числа физических явлений и процессов. При объяснении данных экспериментов нельзя не учитывать термодинамику и кинетику фазовых превращений, особенности поведения метастабильных фаз, специфику фазовых переходов в неупорядоченных средах и т.д. Более того, поведение кремнезёма при высоких давлениях и температурах неожиданно оказалось связанным с аномальными свойствами воды, происхождением атмосферного кислорода и образованием земного ядра. Если говорить высокопарным слогом, то всё это в определённой степени свидетельствует об единстве физики.

Благодарности. Автор благодарен С.М. Стишову, В.Н. Рыжову и А.Г. Ляпину за внимание к работе, помощь и ценные замечания. Работа поддержана проектами РФФИ (11-02-00303, 10-02-01407) и программами Президиума РАН.

Список литературы

1. Медведев А Б, Трунин Р Ф *УФН* **182** 829 (2012) [Medvedev A B, Trunin R F *Phys. Usp.* **52** (8) (2012)]
2. Стишов С М, Попова С В *Геохимия* (10) 837 (1961)
3. Бражкин В В *УФН* **176** 745 (2006) [Brazhkin V V *Phys. Usp.* **49** 719 (2006)]
4. Loerting Th, Brazhkin V V, Morishita T *Adv. Chem. Phys.* **143** 29 (2010)
5. Luo Sh-N, Ahrens Th J, Asimow P D *J. Geophys. Res.* **108** 2421 (2003)
6. Panero W R, Benedetti L R, Jeanloz R J. *Geophys. Res.* **108** 2015 (2003)
7. Brazhkin V V, Lyapin A G, Trachenko K *Phys. Rev. B* **83** 132103 (2011)
8. Brazhkin V V, Buldyrev S V, Ryzhov V N, Stanley H E (Eds) *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002)
9. Бражкин В В и др. *УФН* **169** 1035 (1999) [Brazhkin V V et al. *Phys. Usp.* **42** 941 (1999)]
10. Ляпин А Г и др. *УФН* **169** 1157 (1999) [Lyapin A G et al. *Phys. Usp.* **42** 1059 (1999)]
11. Brazhkin V V, Lyapin A G *J. Phys. Condens. Matter* **15** 6059 (2003)
12. McMillan P F *J. Mater. Chem.* **14** 1506 (2004)
13. Katayama Y et al. *Nature* **403** 170 (2000)
14. Monaco G et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 255701 (2003)
15. Бражкин В В, Ляпин А Г *Письма в ЖЭТФ* **78** 1030 (2003) [Brazhkin V V, Lyapin A G *JETP Lett.* **78** 542 (2003)]
16. Hosokawa S, Tamura K *J. Phys. Condens. Matter* **16** R1465 (2004)
17. Shimojo F, Hoshino K, Zempo Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 621 (2005)
18. Shimojo F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **12** 6161 (2000)
19. Tver'yanovich Yu S, Ushako V M, Tverjanovich A *J. Non-Cryst. Solids* **197** 235 (1996)
20. Stanley H E et al. *Physica A* **386** 729 (2007)
21. Бражкин В В и др. *Письма в ЖЭТФ* **94** 166 (2011) [Brazhkin V V et al. *JETP Lett.* **94** 161 (2011)]
22. Eremets M I et al. *Nature Mater.* **3** 558 (2004)
23. Gregoryanz E, Goncharov A F *Phys. Rev. Lett.* **102** 049601 (2009)
24. Mukherjee G D, Boehler R *Phys. Rev. Lett.* **102** 049602 (2009)
25. Donadio D et al. *Phys. Rev. B* **82** 020102(R) (2010)
26. Trachenko K, Dove M T, Brazhkin V, El'kin F S *Phys. Rev. Lett.* **93** 135502 (2004)
27. Tsiok O B, Brazhkin V V, Lyapin A G, Khvostantsev L G *Phys. Rev. Lett.* **80** 999 (1998)

28. Бражкин В В, Циок О В, Катаяма Й *Письма в ЖЭТФ* **89** 285 (2009) [Brazhkin V V, Tsiok O V, Katayama I *JETP Lett.* **89** 244 (2009)]
29. Anderson D L *Theory of the Earth* (Boston: Blackwell Sci. Publ., 1989)
30. Кедров О К *Сейсмические методы контроля ядерных испытаний* (М.: Ин-т физики Земли РАН, 2005)
31. Suito K, Miyoshi M, Onodera A *High Pressure Res.* **16** 217 (1999)
32. Bassett W A, Ming L-C *Phys. Earth Planet. Interiors* **6** 154 (1972)
33. Meade Ch, Mao H K, Hu J *Science* **268** 1743 (1995)
34. Ito E, Takahashi E, Matsui Y *Earth Planet. Sci. Lett.* **67** 238 (1984)
35. Козлов Е А и др. *ФММ* **104** 91 (2007) [Kozlov E A et al. *Phys. Met. Metallogr.* **104** 86 (2007)]
36. Hicks D G et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 025502 (2006)
37. Стишов С М, в сб. *Химия земной коры: Геохим. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения В И Вернадского, 14–19 марта, 1963 г. Тезисы докладов* (М.: Изд-во АН СССР, 1963) с. 9 [Stishov S M, in *Chemistry of the Earth's Crust. Proc. of the Geochemical Conf. Commemorating the Centenary of Academician V.I. Vernadskii's Birth* (Ed. A P Vinogradov) (Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1966)]
38. Кусков О Л, Хитаров Н И *Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли* (М.: Наука, 1982)
39. Litasov K D, Goncharov A F, Hemley R J *Earth Planet. Sci. Lett.* **309** 318 (2011)
40. Бражкин В В и др. *УФН* **173** 1359 (2003) [Brazhkin V V et al. *Phys. Usp.* **46** 1283 (2003)]

"Lost in Translation": what do the negative values of effective Gruneisen parameters mean in shock-wave experiments?

(Extended comment on "Shock compression of porous metals and silicates" by A.B. Medvedev and R.F. Trunin, *Usp. Fiz. Nauk* **182** 829 (2012))

V.V. Brazhkin

L.F. Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, Kaluzhskoe shosse 14, 142190 Troitsk, Moscow region, Russian Federation
 Tel. +7 (496) 751 00 11
 E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

The possible reasons for the negative effective Gruneisen coefficient in silicates under shock compression are considered. It is shown that the negative effective coefficient of thermal expansion and Gruneisen coefficient, as a rule, are a consequence of diffuse structural changes with the change of short range order structure in the solid or liquid state. We discuss the thermodynamic and kinetic aspects of these transformations, as well as the possibility of chemical decomposition of the compounds at high pressures and temperatures.

PACS numbers: **61.43.-j**, **62.50.-p**, 64.60.My, **65.60.+a**, **91.35.-x**, 91.40.Qa

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201208c.0847

Bibliography — 40 references

Received 3 April 2012

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **182** (8) 847–853 (2012)

Physics–Uspekhi **55** (8) (2012)