

ВТОРАЯ КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ

Е.Г.Понятовский, В.В.Синицын, Т.А.Позднякова

*Институт физики твердого тела РАН
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 17 июля 1994 г.

С помощью двухуровневой модели рассчитана метастабильная фазовая $P - T$ диаграмма воды. Показано, что линия превращений аморфный лед низкой плотности (lda) – аморфный лед высокой плотности (hda) заканчивается в критической точке с координатами $T_c = 225\text{K}$ и $P_c = 0,33\text{кбар}$. Близость этой критической точки к атмосферному давлению и обуславливает наблюдаемое низкотемпературное аномальное поведение физических свойств воды при нормальном давлении. Рассчитанные на основании этой модели температурные зависимости удельного объема и теплоемкости хорошо согласуются с экспериментом.

Аномалии физических свойств воды в окрестности точки кристаллизации при нормальном и повышенных давлениях давно привлекали внимание исследователей. Их измерению посвящено огромное количество работ (см. обзоры [1,2]). Тем не менее, до последнего времени отсутствовали модели, которые позволяли бы количественно описать или хотя бы на качественном уровне объяснить физическую природу этих аномалий. Предложенные многочисленными вариантами уравнений состояния воды являются чисто эмпирическими [2,3] и с физической точки зрения мало содержательны.

Важные экспериментальные результаты были опубликованы в последние годы группой исследователей под руководством Э.Уолли [4-7]. При изучении поведения льда при низких температурах и высоких давлениях ими были обнаружены две модификации аморфного льда, отличающиеся по плотности на 20% и названные аморфный лед низкой плотности (lda) и аморфный лед высокой плотности (hda). Установлено, что превращение $lda-hda$ является обратимым фазовым переходом I рода со значительными тепловыми и объемными эффектами. Была сделана попытка построить метастабильную фазовую диаграмму воды, однако предложенная в [7] линия равновесия $lda-hda$ была слабо обоснована экспериментально и выходила на область стабильности воды, где никаких аномалий не наблюдается.

Дальнейший шаг в осмыслении экспериментальных результатов по аморфным льдам был сделан авторами работы [8], в которой они предположили, что кривая фазового превращения $lda-hda$ кончается в критической точке при давлении несколько выше атмосферного и температуре ниже 0°C , а наблюдаемые аномалии различных физических свойств воды в ее переохлажденном состоянии обусловлены закритическими явлениями. Используя метод молекулярной динамики, авторы [8,9] рассчитали линию фазовых превращений $lda-hda$, определили координаты критической точки и линий потери устойчивости обеих фаз в $P - T$ -области и получили неплохое согласие рассчитанных аномалий плотности, изотермической сжимаемости и теплоемкости воды [9] с известными экспериментальными данными.

Наряду с большими возможностями, метод молекулярной динамики имеет и ряд существенных недостатков. Для получения этим методом коррект-

ных результатов необходимо располагать исходными данными о потенциалах межатоминого взаимодействия, которые, как правило, требуют уточнения в процессе расчетов. Для окончательного выбора формы потенциалов приходится проводить пробные расчеты для различных значений коэффициентов, что требует большого машинного времени. Кроме того, этот метод не дает простых аналитических выражений для термодинамического потенциала и температурных и барических зависимостей аномального поведения различных физических свойств.

В данном кратком сообщении мы предлагаем для расчета метастабильной фазовой $P - T$ -диаграммы и аномалий температурных зависимостей удельного объема и теплоемкости при атмосферном давлении использовать гораздо более простую и не менее эффективную двухуровневую модель, ранее успешно примененную для описания фазовой диаграммы изоморфного превращения церия [10].

Основные положения модели.

1. В воде в нормальном и переохлажденном состоянии существует два типа кластеров, различающихся по атомной конфигурации и энергии.
2. Атомные конфигурации кластеров соответствуют структуре ближнего порядка lda и hda модификаций аморфного льда.
3. Разность энергий кластеров является линейной функцией степени возбуждения системы, то есть концентрации кластеров с более высокой энергией.
4. Воду можно рассматривать как взаимный раствор этих кластеров, принимаемых далее за "компоненты" бинарной системы.
5. Выражение для термодинамического потенциала, следующего из модели, справедливо как для жидкого, так и для аморфных состояний воды.

Как было показано в [10], термодинамический потенциал Гиббса такой системы можно представить в виде

$$G = G_1c + G_2(1 - c) + Uc(1 - c) + RT\{c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)\},$$

где G_1 и G_2 - потенциалы Гиббса чистых lda и hda компонент; c и $(1 - c)$ - объемная концентрация этих компонент, соответственно; U - энергия смешения.

В отличие от растворов обычных двухкомпонентных систем, где c - внешний параметр, в рассматриваемой модели c является внутренним параметром и определяется минимизацией термодинамического потенциала G по c , то есть условием

$$\frac{\partial G}{\partial c} = (\Delta E^0 - T\Delta S^0 + P\Delta V^0) + (1 - 2c)U + RT \ln \frac{c}{1 - c} = 0,$$

где $\Delta E^0 = E_2 - E_1$; $\Delta S^0 = S_2 - S_1$; $\Delta V^0 = V_2 - V_1$. Индексы 1 и 2 относятся к lda и hda состояниям, соответственно. Как это обычно делается при расчете свойств регулярных бинарных растворов, будем считать величины ΔE^0 , ΔV^0 , ΔS^0 и U не зависящими от T и P в пределах рассматриваемой $P - T$ -области. Теперь для определения потенциала Гиббса $G(T, P, c)$, а следовательно, и всех

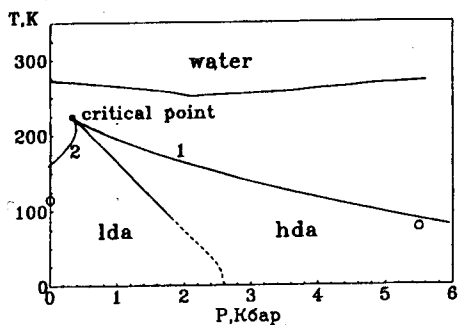


Рис.1

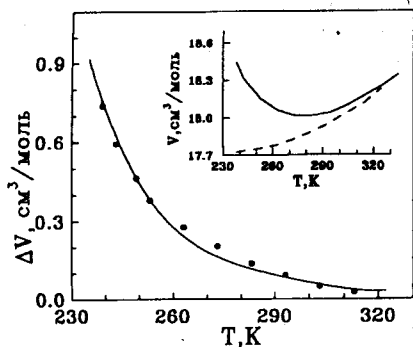


Рис.2

Рис.1. Метастабильная фазовая $P - T$ -диаграмма воды при низких температурах. Кривая 1 - линия потери устойчивости фазы lda, кривая 2 - линия потери устойчивости фазы hda. Светлые точки - экспериментальные данные [5,6]. Предполагаемая линия переходов lda-hda в области низких температур обозначена штриховой линией

Рис.2. Температурная зависимость аномальной части удельного объема при атмосферном давлении. Точки - экспериментальные данные [3,14], сплошная кривая - расчет. На вставке показана температурная зависимость полного удельного объема (сплошная линия) и экстраполяция нормальной компоненты на низкие температуры (штриховая линия)

других термодинамических свойств воды достаточно располагать значениями лишь указанных выше четырех констант.

Изменение объема ΔV^0 при переходе $lda \rightarrow hda$, зафиксированное при $P \approx 5,5$ кбар, согласно [5] равно $-4.0 \pm 0,3$ $\text{см}^3/\text{моль}$. Величина равновесного давления этого перехода при 77 К принята в [7] равной ~ 2 кбар. Корректировка ΔV^0 на равновесное давление дает величину $-3,8$ $\text{см}^3/\text{моль}$, которая и использовалась в расчетах. Экстраполяция линии равновесия $lda \rightarrow hda$ на атмосферное давление должна приходиться на температурный интервал, соответствующий наиболее сильным низкотемпературным аномалиям термодинамических свойств, который находится вблизи 228 К [1,11]. На основании координат этих двух точек предполагаемой линии равновесия были оценены значения параметров ΔE^0 и ΔS^0 , использованные при начальных итерациях в расчете метастабильной диаграммы воды. Ход расчета $T - P$ -фазовой диаграммы и равновесных свойств по предлагаемой модели подробно описан в [12,13]. Отметим только, что функция $G_{T,P}(c)$ в зависимости от значений параметров T и P имеет вид кривой с одним или двумя минимумами. Кривые $T(P)$, вдоль которых один из минимумов вырождается, определяют линии потери устойчивости соответствующей фазы, а условие $G^{\min}(c_1) = G^{\min}(c_2)$ - линию фазового равновесия в $T - P$ -плоскости, заканчивающуюся в критической точке. Критическая температура и энергия смешения связаны соотношением $T_c = U/2R$, поэтому параметр U может быть оценен, исходя из значения $T_c \approx 228$ К. Оптимальные значения параметров ΔE^0 , ΔS^0 и U , определенных минимизацией отклонения рассчитанной аномальной части удельного объема $V = f(T)$ от экспериментальной, составили 250 кал/моль, 1,0 кал/моль·К и 900 кал/моль, соответственно. Эти значения и использовались при дальнейших расчетах. Аномальная часть объема $\Delta V(T)$ получена вычитанием из экспериментально

измеренной зависимости $V = f(T)$ [3,14] нормальной компоненты, экстраполированной из области, достаточно удаленной от области критической точки и закритических аномалий.

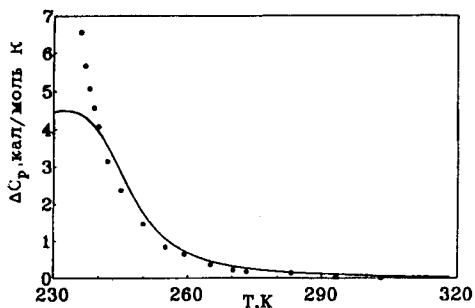


Рис.3. Температурная зависимость аномальной части теплоемкости при атмосферном давлении. Точки - экспериментальные данные [11]; сплошная линия - расчет

На рис.1 приведены линия фазового равновесия $l_{da}-h_{da}$ на $P-T$ -плоскости, а также линии потери устойчивости фаз l_{da} (кривая 1) и h_{da} (кривая 2). Уточненные координаты критической точки составили $T_c = 225$ К, $P_c = 0,33$ кбар, которые заметно отличаются от значений, полученных в работе [9] (185 К и $\sim 1,5$ кбар согласно рис.9 этой работы). Температурные зависимости аномальной части удельного объема, построенные по экспериментальным и расчетным данным, показаны на рис.2. Во всем интервале аномального поведения объема воды наблюдается хорошее количественное согласие между экспериментом и расчетом. Более чувствительным критерием применимости модели является поведение термодинамических свойств, определяемых вторыми производными термодинамического потенциала. Поэтому нами представлены также результаты расчета аномальной части теплоемкости воды при низких температурах. Экспериментальные и рассчитанные значения теплоемкости при низких температурах показаны на рис.3. Для определения аномальной части теплоемкости по экспериментальным данным производилась аналогичная процедура, что и в случае удельного объема, а также были использованы результаты работы [11], в которой подробно обсуждалась корректность такого рода обработки данных. В интервале температур $240 \div 320$ К наблюдается вполне хорошее согласие расчета с экспериментом. Отклонение расчетных значений от экспериментальных при более низких температурах, по-видимому, связаны с увеличением роли флуктуаций при приближении к критической точке, которые в данной модели не учитываются. Рассчитанные аномалии коэффициентов сжимаемости и теплового расширения воды также хорошо согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, предложенная двухуровневая модель вполне удовлетворительно описывает все основные аномалии термодинамических свойств воды в переохлажденном состоянии.

Работа выполнена при поддержке International Science Foundation (проект REP000).

1. С.А.Ангелл, Ann. Rev. Chem. 34, 593 (1983).
2. H.Sato and K.Watanabe, Current Status of Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance, Proc. 11th ICPS, Prague, 1989.
3. L.Haar, J.S.Gallagher, and G.S.Kell, National Bureau of Standards - National Research Council Steam Tables, 1985, McGraw-Hill, New York.

4. O.Mishima, L.D.Calvert, and E.Whalley, *Nature* **310**, 393 (1984).
5. O.Mishima, L.D.Calvert, and E.Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
6. Y.P.Handa, O.Mishima and E.Whalley, *J. Chem. Phys.* **84**, 2766 (1986).
7. E.Whalley, D.D.Klug and Y.P.Handa, *Nature* **342**, 782 (1989).
8. P.H.Pool, U.Essmann, F.Sciortino et al., *Phys. Rev. E* **48**, 4605 (1993).
9. H.E.Stanley, C.A.Angell, U.Essmann et al., *Physica A* **205**, 122 (1994).
10. И.Л.Аптекарь, *ДАН СССР* **173**, 851 (1967).
11. M.Oguni and C.A.Angell, *J. Chem. Phys.* **78**, 7334 (1983).
12. И.Л.Аптекарь, Е.Г.Понятовский, *ФММ* **25**, 777 (1968).
13. Е.Г.Понятовский, И.Л.Аптекарь, *ФММ* **25**, 1049 (1968).
14. Б.В.Железный, *Жур. Физ. Хим.* **XLIII**, 2343 (1969).