

Röntgenographische Untersuchungen über das Verhalten kondensierter Materie bei sehr hohen Verdichtungen und Drucken

W. SCHAAFFS und P. KREHL

Technische Universität Berlin, Fachbereich Physik, Physikalische Akustik

(Z. Naturforsch. 27 a, 804—808 [1972]; eingegangen am 31. Januar 1972)

X-ray Flash Investigations on the Behaviour of Condensed Matter at High Compressions and Pressures

An electric spark of high energy density is produced by discharging a capacitor through closely spaced electrodes immersed in a liquid dielectric. A hot plasma arises which is surrounded by a compression ring of highly compressed matter. The shape and state of motion of the compression ring are photographed by the aid of X-ray flashes. Out of the magnitude of the compression, and since the broadening velocity of the compression ring goes nearly to zero, it is concluded that the original liquid in the compression ring undergoes, for a time, a solidification by shock wave processes. These investigations were carried out in organic liquids and water.

1. Einleitung

In drei länger zurückliegenden Arbeiten¹⁻³ wurde über Röntgen-Blitz-Untersuchungen der beim dielektrischen Durchschlag in dünnen Flüssigkeitsschichten auftretenden Stoßwellenprozesse und der durch sie bewirkten hohen Verdichtungen flüssiger Materie berichtet. Nach längerer Unterbrechung wurden diese Arbeiten mit erheblich verbesserter Versuchstechnik weitergeführt. Eine erste Übersicht über die dabei beobachteten Phänomene wurde auf dem 8. Congress on High-Speed Photography^{4, 5} gegeben. Die vorliegende Arbeit behandelt das Hauptthema dieser Untersuchungen, nämlich die Entwicklung einer Methode zum Studium des Verhaltens flüssiger Materie unter dem Einfluß dynamischer, durch Stoßwellenprozesse erzeugter Höchstdrucke.

2. Versuchsgrundlagen

Entlädt man stoßartig einen Kondensator über eine dünne Schicht einer dielektrischen Flüssigkeit, die sich zwischen zwei Platten befindet, so entsteht als Folge des elektrischen Durchschlags ein heißes Gasplasma G (vgl. Abb. 1). Das Plasma schiebt die umgebende Flüssigkeit nach außen, wo diese sich in Form eines Kompressionsrings K mit den inneren und äußeren Radien r_i und r_a wiederfindet. Der Kompressionsring ist von einem breiten Gürtel B aus Blasen umgeben, die durch Kavitation infolge von Schwingungen der Platten hervorgerufen werden. Diese Blasen, die anfangs sehr klein und zahlreich sind und sich später zu wenigen

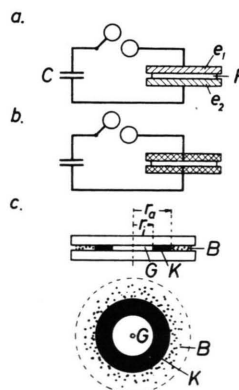


Abb. 1. Anordnungen für die Kompression flüssiger Materie bei der Entladung eines Kondensators (C). a) Flüssigkeit (F) zwischen plattenförmigen Elektroden e_1 und e_2 ; b) Flüssigkeit zwischen Isolierstoffplatten mit stiftförmigen Elektroden; c) der nach dem Durchschlag entstandene Kompressionsring K.

größeren Blasen zusammenschließen, haben auf die Bildung und Ausdehnung des Kompressionsringes keinen Einfluß. Aus der Geometrie des Ringes ergibt sich die Verdichtung ϱ_m/ϱ in ihm. Hierbei ist ϱ_m die mittlere Dichte im Kompressionsring und ϱ die unbeeinflusste Dichte der Flüssigkeit.

Die Verdichtung ist um so größer, je mehr sich r_i und r_a einander nähern. Wenn die ebenen Platten keine nennenswerte Deformation erfahren, gilt

$$\varrho_m/\varrho = 1/[1 - (r_i/r_a)^2] \quad (1)$$

Im Falle $r_i/r_a = 0,5$ ergibt sich z. B. $\varrho_m/\varrho = 1,33$. Die meisten organischen Flüssigkeiten sind bei einer derartigen Verdichtung trotz erhöhter Temperatur bereits fest, wie sich aus statischen Druckmessungen von Bridgman und anderen Forschern ergibt. Die Verdichtung bei Berücksichtigung einer Platten-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. SCHAAFFS, Technische Akustik, Fachbereich 4 (Physik), Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 10, Einsteinufer 27.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

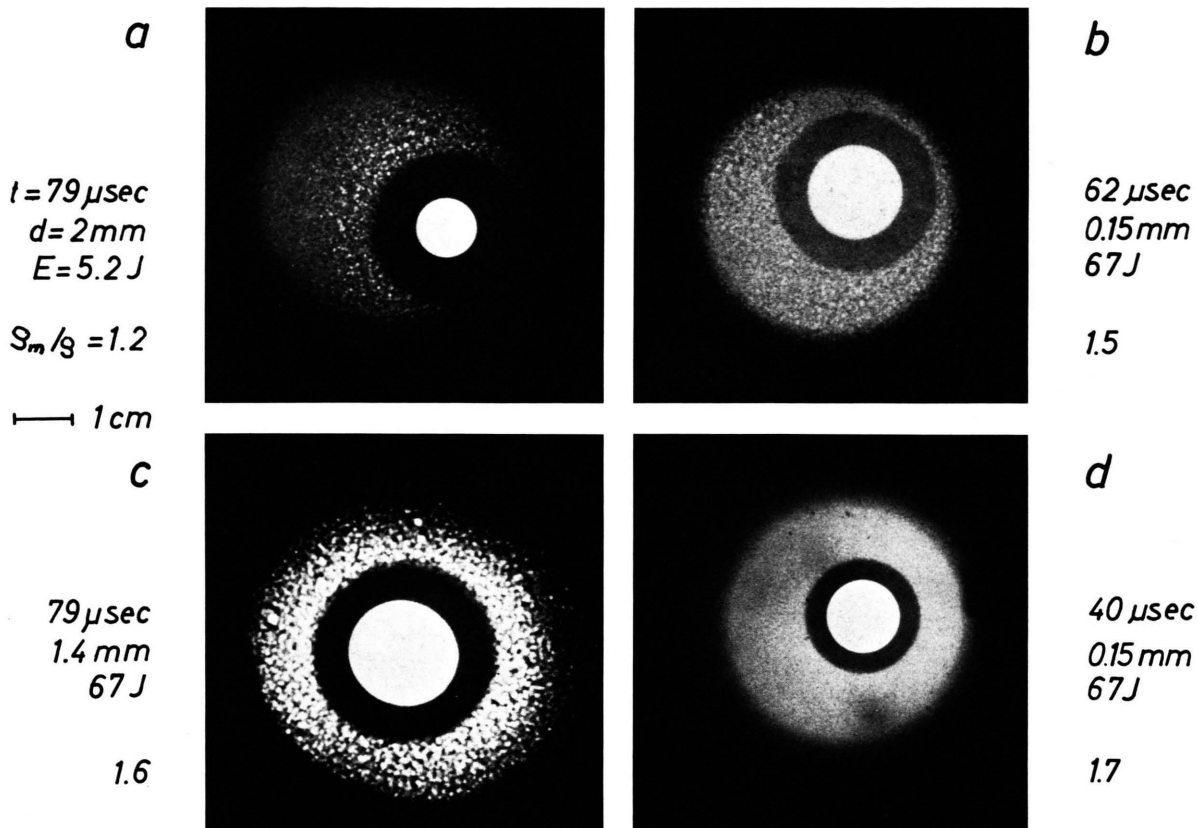


Abb. 3. Charakteristische Röntgen-Blitzphotographien der nach einem Durchschlag in Brombenzol entstandenen Kompressionsringe. Die für die Verdichtung ρ_m/ρ angegebenen Werte wurden nach Gl. (1) berechnet. t gibt die Zeit nach dem Durchschlag an. d ist der Elektrodenabstand. E ist die Ausgangsenergie auf der Kapazität C_1 in Joule.

deformation ist kleiner und läßt sich aus der Gleichung

$$\frac{\varrho_m}{\varrho} = \frac{d}{h} \cdot \frac{1}{1 - (r_i/r_a)^2} - \frac{\varrho_g}{\varrho} \cdot \frac{H}{h} \cdot \frac{1}{(r_a/r_i)^2 - 1} \quad (2)$$

abschätzen. Darin ist ϱ_g die mittlere Gasdichte im Plasma, d der Plattenabstand vor dem Durchschlag, h die mittlere Höhe des Kompressionsrings und H die Höhe des Gasplasmaumes. Für $d = h = H$ und $\varrho_g \ll \varrho$ geht (2) in (1) über.

Die Versuchsbedingungen in der vorliegenden Arbeit waren derart, daß Gl. (1) anwendbar blieb. Experimentell konnte nachgewiesen werden, daß schon 5 mm dicke Aluminiumelektroden von 70 mm Durchmesser dafür genügend steif sind. Auch das Verhältnis $r_i/r_a = 0,7$, mithin die Verdichtung 2, läßt sich noch ohne nennenswerte Elektrodendeformation erreichen. Über das Problem dieser Deformationen bei ungünstigeren Plattenabmessungen und über den Blasengürtel B und seine Erklärung soll in einer späteren Publikation berichtet werden.

Es ist zu beachten, daß ϱ_m die mittlere Dichte im Kompressionsring K bedeutet. Da sich dieser Ring durch Verdichtungsstöße aufbaut, die aus dem Gasplasma stammen, ist die Verteilung der Dichte in ihm orts- und zeitabhängig, wie sich auch durch photometrische Messungen zeigen läßt. Wegen des Aufbaues des Kompressionsringes aus Stoßwellen herrscht in der Front des Ringes zu gewissen Zeiten eine über ϱ_m liegende Dichte. Demnach kann dort schon Erstarrung vorliegen, auch wenn das Experiment eine mittlere Verdichtung angibt, die noch keine Erstarrung bringen würde.

Da sich bei eng benachbarten Platten alle Prozesse zweidimensional abspielen, erhält man gute photographische Kontaktkopien des Kompressionsringes und seiner Entstehung, wenn man den elektrischen Durchschlag mit Hilfe von Röntgen-Blitzen durchleuchtet. Die ersten Untersuchungen dieser Art wurden an verschiedenen Flüssigkeiten, vorzugsweise an Trichloräthylen, ausgeführt¹⁻³. Dabei beobachtete SCHAAFFS^{2,3}, daß die anfänglich sehr hohe Ausdehnungsgeschwindigkeit der Front des Kompressionsringes mit steigender Verdichtung stark zurückging. Daraus zog er später den Schluß, daß die Materie im Kompressionsring verfestigt werden könne, daß ein erstarrter Kompressionsring thermodynamisch instabil sein würde und daß er sich unter Abspaltung von Schmelzstoßwellen auflösen müsse.

3. Die Röntgen-Blitz-Anlage

Der elektrische Durchschlag durch die Flüssigkeit F zwischen den beiden Elektroden geschieht nach Abb. 2 durch Entladen des Kondensators C_2 über die Schaltfunkenstrecke S. Die Durchschlagsspannung kann durch Veränderung des Abstandes der Kugeln von S verändert werden. Der Durchschlag triggert über eine Verzögerungsschaltung V mit einem Hochspannungsimpuls die Röntgen-Blitzröhre RB, so daß sich der Kondensator C_1 über RB entlädt. Der von der Anode abgestrahlte Röntgen-Blitz bildet dann die Vorgänge in der Flüssigkeit F auf der photographischen Platte P ab. Über die Konstruktion der Röntgen-Blitzröhren siehe frühere Arbeiten^{3,6-8}. Die effektive Röntgen-Blitzdauer ist etwa $0,3 \mu s$. Die Verzögerungsschaltung, deren Einzelheiten an anderer Stelle beschrieben werden⁹, gestattet die Einstellung von Verzögerungszeiten zwischen 1 und $10^4 \mu s$.

Zur Untersuchung sind vorzugsweise solche organischen Flüssigkeiten geeignet, deren Moleküle Chlor, Brom oder Jod enthalten, weil diese Atome die Röntgen-Strahlen stark absorbieren und dadurch trotz dicker Elektroden aus Aluminium kontrastreiche Röntgen-Blitzbilder entstehen.

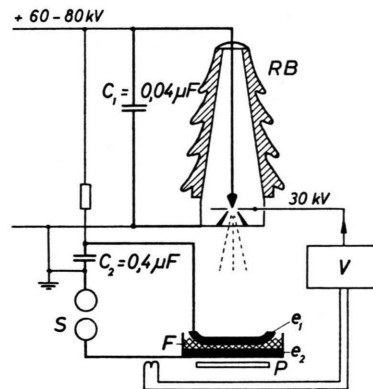


Abb. 2. Schema der Röntgen-Blitzanlage zur Photographie der Stoßwellenprozesse beim dielektrischen Durchschlag. Die Entfernung zwischen Anodenfokus und Flüssigkeit F beträgt 36 cm.

4. Abstrahlung von Stoßwellen

Auf Grund unserer Untersuchungen in den letzten Jahren ist es zweckmäßig, vier Entwicklungsphasen nach dem elektrischen Durchschlag zu unterscheiden⁴. In der Initialphase, die etwa $20 \mu s$ lang andauert, klingt die elektrische Energie in einer gedämpften Schwingung von etwa 200 kHz ab, und eine erste Gruppe von Stoßwellen wird abgestrahlt. In dieser Initialphase bildet sich der Kompressionsring K aus, dessen charakteristisches Bild dann in der etwa $100 \mu s$ lang andauernden Ringphase zu

beobachten ist. Gegen Ende der Ringphase beginnt die Auflösung des Kompressionsringes durch explosionsartige Abstrahlung von Schmelzstoßwellen¹⁰. In der Auflösungsphase tritt, wahrscheinlich durch elastische Wechselwirkungen zwischen Plasma und Kompressionsring, eine Pulsation des Plasmas ein, die zur Abstrahlung einer weiteren Gruppe von Stoßwellen führt. Die Auflösungsphase hat eine Dauer von etwa 200 μ s. An ihrem Ende existiert der Kompressionsring nicht mehr. Der Blasengürtel besteht dann nur noch aus wenigen großen Kavitationsblasen. Schließlich tritt in der Implosionsphase eine Implosion des Plasmas ein. Diese Phase dauert einige 1000 μ s.

In der vorliegenden Arbeit wird nur die Frage nach dem Zustand und der Dichte der Materie im Kompressionsring während der Ringphase behandelt.

5. Verdichtung und Druck im Kompressionsring

Der Kompressionsring hat in der nach ihm benannten Ringphase seine deutlichste Ausbildung. Bei kleinem Elektrodenabstand von einigen Zehntel Millimetern ist seine äußere Umrandung relativ scharf. Bei größeren Elektrodenabständen von mehreren Millimetern ist sie etwas unscharf und zeigt bisweilen ein vorgelagertes Band. In Abb. 3* sind vier charakteristische Bilder des Kompressionsringes zusammengestellt. Es ist der Vorteil der Röntgen-Blitzmethode gegenüber optischen Abtastmethoden, daß die Schwärzung auf der photographischen Platte nur durch den Massenschwächungskoeffizienten für die Röntgen-Strahlung bestimmt ist. Bei den in Abb. 3 gezeigten Kontaktkopien kann daher die Verdichtung ϱ_m/ϱ nach Gl. (1) berechnet werden. Diese Werte wurden neben die Bilder geschrieben.

Die Höhe des dynamischen Druckes p in den Kompressionsringen kann mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Gleichung

$$p - p_1 = \frac{u_1^2 \varrho_1}{7} ((\varrho_p/\varrho_1)^7 - 1) \quad (3)$$

berechnet werden. Diese Gleichung läßt sich nach SCHAAFFS¹¹ in elementarer Weise molekularakustisch ableiten. u_1 und ϱ_1 sind Schallgeschwindigkeit und Dichte beim Atmosphärendruck p_1 . Für den Kompressionsring in Abb. 3 a errechnet sich aus Gl.

(3) ein dynamischer Druck von 7340 atm, für den Ring in Abb. 3 d ein Druck von 114 000 atm.

Die Aufnahmen der Abb. 3 wurden mit Brombenzol, C_6H_5Br , gemacht, weil dieser Stoff kontrastreiche Röntgen-Blitzbilder liefert und keine chemischen Reaktionen mit den Aluminiumelektroden eintreten. Nach Messungen von BRIDGMAN¹² erstarrt Brombenzol bei Raumtemperatur bei einem statischen Druck von etwa 3000 atm. Dabei tritt pro Gramm Substanz eine Volumenverminderung um etwa 0,04 cm³ ein. Nach Druckmessungen von ATANOV¹³ ergibt sich im Bereich von 1 bis 3000 atm eine Volumenverminderung von etwa 10%, so daß zum Eintreten einer Verfestigung eine Verdichtung von etwa $\varrho_m/\varrho = 1,19$ ausgereicht hätte. Weil die Röntgen-Blitzbilder in Abb. 3 aber weit höhere Verdichtungen ergeben, können wir schließen, daß die Substanz in den Kompressionsringen trotz erhöhter Temperatur ganz oder teilweise in einen festen Aggregatzustand übergegangen sein muß. Die Folge muß eine sehr große Reibung der so versteiften und verfestigten Substanz an den begrenzenden Elektrodenflächen sein. Die Ausdehnungsgeschwindigkeit des Kompressionsringes, bestimmt durch dr_a/dt , muß dann sehr klein werden.

6. Ausdehnungsgeschwindigkeit des Kompressionsringes

Da nun das Problem der Erstarrung der Materie im Kompressionsring mit seiner Ausdehnungsgeschwindigkeit zusammenhängt, wurden genauere Messungen über den Bewegungszustand der Front des Kompressionsringes vorgenommen. Dabei ist in dieser Arbeit nur die Zeitspanne von der Mitte der Initialphase bis zum Übergang der Ringphase in die Auflösungsphase von Interesse. Für diese Zeitspanne gelten nämlich die Bilder der Abbildung 3. Abbildung 4 zeigt zwei Meßreihen über r_a und r_i als Funktion der Zeit. Abbildung 4 bestätigt die Vermutung, daß die Ausdehnungsgeschwindigkeit dr_a/dt des Kompressionsringes infolge einer Verfestigung von Materie auf nahezu Null, mindestens aber auf sehr kleine Werte absinken kann, wenn man sie mit der Schallgeschwindigkeit vergleicht. Die Zeitspanne, in der die Bewegung dr_a/dt des Kompressionsringes auf einem Minimum beharrt, ist etwa 50 μ s lang.

Eingehende Messungen haben gezeigt, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Kompressionsrin-

* Abb. 3 auf Tafel S. 804 a.

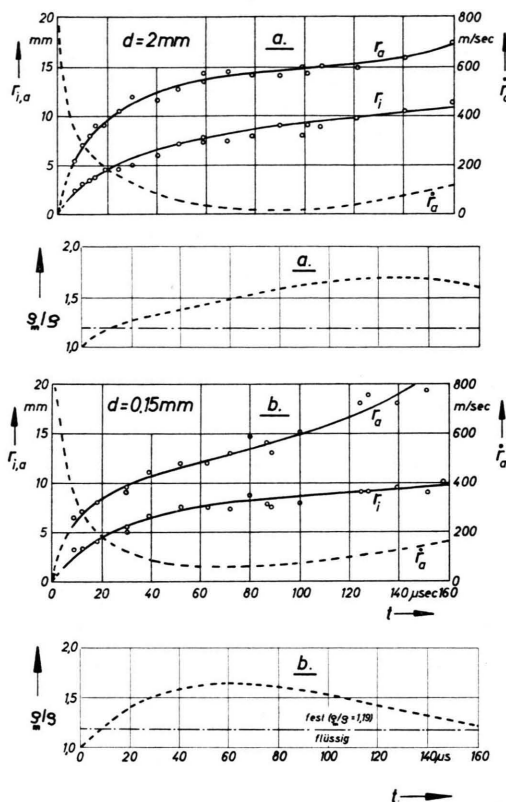


Abb. 4. Der zeitliche Verlauf von r_i , r_a , $dr_a/dt = \dot{r}_a$ und \dot{Q}_m/\dot{Q} bei einer Ausgangsenergie $E = 67$ J. a) Dicke der oberen Aluminiumelektrode 2 mm, der unteren 3 mm; b) Dicken der Aluminiumelektroden oben und unten 5 mm.

ges unabhängig ist von dem Blasengürtel vor seiner Front. Dieser Blasengürtel wurde in Abb. 1 skizziert und ist in Abb. 3 c besonders deutlich zu sehen.

7. Der Kompressionsring bei Wasser

Kompressionsringe der in Abb. 3 gezeigten Art wurden von uns in einer ganzen Reihe organischer Flüssigkeiten beobachtet und photographiert; z. B. in Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Äthylenbromid, n-Butylbromid, Glycerin, Heptan, Benzol, Chlorbromid, Brombenzol, Jodbenzol, Chlornaphthalin und neuerdings auch in Lösungen makromolekularer Stoffe.

Aber auch in Wasser, dessen thermische und molekularakustische Eigenschaften sich in vieler Hinsicht von denen der organischen Flüssigkeiten unterscheiden, wurden Kompressionsringe nach Art der Abb. 3 photographiert. Auch hier sinkt die Ausbreitungsgeschwindigkeit dr_a/dt stark ab. Zur Er-

zielung gut reproduzierbarer Röntgen-Blitzbilder ist Wasser allerdings wegen seiner geringen Absorption für Röntgen-Strahlen ein wenig geeigneter Stoff. Es wurde daher auf die Wiedergabe von Röntgen-Blitzphotographien verzichtet.

Da es sehr viele Untersuchungen über Stoßwellen in Wasser gibt, erhebt sich die Frage, warum der in dieser Arbeit beschriebene Kompressionsring von anderen Forschern bislang noch nicht beobachtet worden ist. Die meisten Untersuchungen über Stoßwellen in Wasser werden dreidimensional ausgeführt. In diesem Falle, z. B. bei einem Funkenüberschlag zwischen stiftförmigen Elektroden im freien Raum, tritt in Gl. (1) an die Stelle der zweiten Potenz des Verhältnisses r_i/r_a zur Berechnung der Verdichtung die dritte Potenz. Dies hat zur Folge, daß eine zur Verfestigung notwendige Verdichtung nicht so leicht wie im zweidimensionalen Falle erreicht werden kann. Man muß aber auch beachten, daß das starke Eigenleuchten des Gasplasmas den schmalen Kompressionsring so stark überstrahlt, daß seine Existenz schlierenoptisch schwer nachzuweisen ist. Ferner ist zu bedenken, daß eine Schlierenaufnahme über eine Kompressionskugel und zugleich über das kugelförmige Plasma integriert. Eine zweidimensionale Röntgen-Blitzaufnahme ist dagegen von allen Komplikationen, die der optische Brechungsindex mit sich bringt, frei und an jeder Stelle nur von der durchstrahlten Masse geprägt.

8. Möglichkeiten einer Röntgen-Blitz-Interferenz-Analyse

Die Frage nach der molekularen Struktur des Kompressionsringes bei einer Verfestigung läßt sich aus den Röntgen-Blitzbildern noch nicht beantworten. Es kann sein, daß eine oder mehrere polykristalline Modifikationen auftreten, oder daß ein amorpher Zustand mit dichtester Molekülpackung, oder eine Mischung beider Zustandsarten eintritt. Diese Frage müßte sich durch Anwendung von Röntgen-Blitz-Interferenzen, z. B. nach dem Debye-Scherrer-Verfahren oder dem Ruchstrahlverfahren von Regler, klären lassen.

Eine Röntgen-Blitz-Interferenzröhre, die starke Röntgen-Blitze mit charakteristischer Strahlung von $1 \mu\text{s}$ Dauer liefert, hat SCHAAFFS^{8, 14, 15} beschrieben und zur Erzeugung von Interferenzen nach dem Bragg-Verfahren verwendet. Diese Röhre wurde inzwischen weiterentwickelt, und Krehl konnte mit

ihr auch Laue- und Debye-Scherrer-Diagramme mit einem einzigen Röntgen-Blitz gewinnen¹⁶.

Glücklicherweise werden die Schwierigkeiten einer Röntgen-Blitz-Interferenz-Analyse von Kompressionsringen dadurch gemildert, daß unsere elektronische Apparatur die Kompressionsringe gut reproduzierbar macht, und daß auf Grund der Kurven in Abb. 4 die Zeitspanne minimaler Bewegung relativ groß ist. Daher können erforderlichenfalls mehrere Röntgen-Blitze gegeben werden.

Eine erste Untersuchung dieser Art an Tetrachlorkohlenstoff führte noch nicht zu einem Röntgen-Blitz-Interferenzdiagramm. Daraufhin wurden die Kompressionsringe mit einem Laserstrahl durchleuchtet. Der Kompressionsring von CCl_4 ließ das Laserlicht durch. Dieser Stoff bestand also trotz der hohen Verdichtung nicht aus einer polykristallinen Modi-

fikation, wodurch der negative Ausfall des Interferenzexperiments verständlich wurde. Die Kompressionsringe von Brombenzol und Wasser ließen dagegen das Laserlicht nicht bzw. nur teilweise durch. Undurchlässig war der an das Gasplasma angrenzende Bereich, der ja zu einem echten Stillstand kommt. Der Frontbereich war bedingt durchlässig, was wir darauf zurückführen, daß er sich in Form von Schmelzstoßwellen¹⁰ aufzulösen bestrebt ist.

Danksagung

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft herzlich, daß sie die Mittel für die Entwicklung der Röntgen-Blitzmethode zur Untersuchung kondensierter Materie bei höchsten dynamischen Drucken zur Verfügung gestellt hat.

¹ W. SCHAAFFS u. F. TRENDLENBURG, Z. Naturforsch. **3 a**, 656 [1948].

² W. SCHAAFFS, Z. Naturforsch. **4 a**, 463 [1949].

³ W. SCHAAFFS, Erg. exakt. Naturwiss. **28**, 1 [1955].

⁴ W. SCHAAFFS, Proc. 8. Int. Congr. on High-Speed Photogr., ed. by R. NIELSSON and L. HÖGBERG, Stockholm 1968, p. 262.

⁵ P. KREHL, Proc. 8. Int. Congr. on High-Speed Photogr., Stockholm 1968, p. 267.

⁶ W. SCHAAFFS, Z. Angew. Phys. **1**, 462 [1949].

⁷ W. SCHAAFFS u. K. H. HERRMANN, Z. Angew. Phys. **6**, 23 [1954].

⁸ Handbuch der Physik, Bd. 30 [1957], Kapitel „Erzeugung von Röntgen-Strahlen“, Herausgeber S. FLÜGGE, Springer-Verlag.

⁹ P. KREHL, Dissertation D 83, Technische Universität Berlin 1969.

¹⁰ W. SCHAAFFS u. P. KREHL, Acustica **23**, 99 [1970].

¹¹ Publikation erfolgt in der Zeitschrift Acustica.

¹² P. W. BRIDGMAN, Phys. Rev. **6**, 1 [1915].

¹³ YU. A. ATANOV, Russ. J. Phys. Chem. **40**, 655 [1966].

¹⁴ W. SCHAAFFS, Z. Naturforsch. **5 a**, 631 [1950].

¹⁵ W. SCHAAFFS, Z. Angew. Phys. **8**, 299 [1956].

¹⁶ Publikation in Vorbereitung.