文章编号：1000-5773(2008)03-0281-05

高温高压下液态水声速的研究
——不同状态方程的准确性验证*

李芳菲，崔启良，李 敏，周 强，邹广田

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012）

摘要：研究水的热力学状态方程，对于理解地球及行星科学等起着重要作用，但由于高温高压区域的实验数据较少，该区域的状态方程主要依赖于由低压部分外延或分子动力学模拟计算得到。采用布里渊散射技术测量熔解曲线附近液态水的声速，低温区采用电加热系统，高温区采用激光加热布里渊散射系统，分析比较了由实验测量得到的声速值与用经验状态方程计算的结果之间的差别。结果表明，在温度不超过 673 K、压力不超过 6.0 GPa 的范围内，Abramson 方程的计算结果与实验测量结果在误差范围内一致，而 Saul 和 IAPWS-95 的预言值比实验测量值偏高，并且温度越高偏差越大。在压力为 21 GPa、温度为 890～1100 K 时，实验测量出的水的声速比状态方程预言的结果偏高。

关键词：布里渊散射；高温高压；声速；状态方程

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

高温高压下水的物性研究无论对于物理、化学、天体及地质科学都有着重要意义[1-2]。由于水分子间氢键的作用，使得水的相图极其丰富，并呈现出很多不同的性质，正因为如此，很多描述水的状态方程都限制在一定的温度和压力范围内，由于在高温高压区域的实验数据较少，该区域的状态方程主要依赖于由低压部分外延或分子动力学模拟计算得到[3-8]，虽然人们普遍使用这些结果，但各种不同的状态方程给出的结果却相互存在着差异，因此需要有更多的高压和高温实验数据来描述水的状态方程。测量水的熔解曲线与描述状态方程一样，对于理解行星的组成和内部性质的研究有重要意义。前人对水的熔解曲线的测量也做了大量的工作[8-13]，但也存在较大的差异，尤其是随着压力的增加，差别也就越大，如Mishima的测量结果显示[9]，在 15 GPa 的压力下水的熔解温度为 657 K；而 Dachi 则认为在 15 GPa 的压力下水的熔解温度为 795 K[11]。

本工作通过原位测量高温高压状态下水的布里渊散射频移，计算了水的声速随压力和温度的变化，首先通过校温过程找出了一条比较合适的熔解曲线作为校正参考，然后将实验测量的声速与用 Saul 等人的经验状态方程计算出的结果进行了比较，分析了它们之间的差别，希望本工作能对扩展描述准确的状态方程提供相应的参考。

2 实 验

实验样品为纯净去离子水。高压装置为金刚石对顶砧(DAC)，金刚石砧面直径为 500 μm，为防止

* **收稿日期**：2007-09-21；**修回日期**：2007-12-10

基金项目：国家自然科学基金(10304005，50334030)；国家重点基础研究发展计划项目(2005CB724400，2001CB711201)；教育部科学技术研究重点项目(03057)

作者简介：李芳菲(1981—)，女，博士研究生.

通讯作者：周强，讲师，主要研究方向为高压物理. E-mail：zhouqiang@mail.jlu.edu.cn

高温下水与 T301 不锈钢垫片发生反应，采用 Rhenium 作高压密封垫片，经过预压后打直径为200 μm的小孔作为中心样品腔。低于 600 K 的高温条件由电加热系统获得[14]，将自制电阻丝环形小电炉固定在金刚石周围，测温热电偶固定于金刚石侧壁上。在恒温加压的实验过程中，温度波动小于 1 ℃；在变温实验过程中，每个温度点都在保温 20 min 后进行采谱测量。压力的标定采用红宝石荧光技术，在本实验的压力和温度范围内，可以认为分别由压力和温度引起的红宝石频移是相互独立的[15-16]。为防止金刚石碳化，高于 600 K 的温度采用激光加热系统获得，由功率为 55 W 的 Nd:YLF 激光作为加热光源，采用磁控溅射镀膜技术，在金刚石表面制备一层 Al_2O_3 薄膜绝热层，再镀一层金属薄膜，并采用光刻技术将其制成圆环状充当加热体[17]。温度测量采用黑体辐射全线拟合的方法，压力的标定采用红宝石荧光技术，分别测量了样品加热前后的压力。

布里渊散射测量采用由 JRS Scientific Instruments 公司生产的 3+3 通法布里-珀罗干涉仪，激光器是由相干公司(Coherent Company)生产的固体二极管倍频 Nd:Yanadate 单纵模激光器(532 nm)。实验采用两种不同的配置，即向前散射的对称配置和背散射配置[18]。对于对称配置，声速 v 与布里渊频移 $\Delta\omega_B$(单位为 GHz)之间的关系为

$$\Delta\omega_B = \frac{2nv}{\lambda_0}\sin\theta_0 = \frac{2v}{\lambda_0}\sin\theta \tag{1}$$

对于背散射配置，声速 v_{180} 与布里渊频移 $\Delta\omega_{B180}$(单位为 GHz)之间的关系为

$$\Delta\omega_{B180} = \frac{2nv_{180}}{\lambda_0} \tag{2}$$

式中：λ_0 是入射激光波长，n 是样品折射率，2θ 是入射激光与收集信号方向的夹角。

3 结果与讨论

电加热系统是靠环绕在金刚石对顶砧周围的电阻丝加温，加热体与中心样品腔之间存在温度梯度，即使热电偶已固定在金刚石侧壁并与垫片紧密接触，热电偶测量的温度仍与压腔内样品的真实温度存在差异。首先为准确确定压腔内的真实温度，将样品加压到固态Ⅶ相(>2.2 GPa)后缓慢升温，当样品开始熔解时，布里渊散射信号表现为固液两相信号同时存在，逐渐升温可以找到一个系列的熔化点，通过与前人所测熔解曲线校正，拟合出一条温度校正曲线(见图 1)。从图 1 中看出，样品腔内的温度与热电偶测量的温度呈线性关系，其中插图(a)给出的是样品的布里渊散射频移随温度的变化关系，插图(b)给出了升温过程中压腔内压力的变化。可以看出，当样品为纯固相或纯液相时，温度的增加对压腔内样品压力的改变作用很小，图中 3 条曲线代表 3 次独立实验结果。我们分别将 5 条由不同人测量的熔解曲线与实验值进行了比较，认为 Frank[8] 和 Datchi[11] 给出的熔解曲线比较合适，图 1 为按照 Datchi 熔线的校温图。

按照上述测温方法分别测量了在 293、316、333、353、413、453、513、557 K 温度下液态水声速随压力变化的关系。恒温加压布里渊散射谱见图 2，图中圆点代表实验测量的结果，实线表示根据 Saul 等人所做状态方程计算出的声速[5]，从图中可以看出，在 293 和 353 K 时实验值与计算值基本一致，其中箭头所指示的位置为液态水的低密度-高密度结构转变点[14]。随着温度的升高，实验值与计算值在高压力区域出现了偏差，并且偏差随温度的增加逐渐增大。例如在 3.8 GPa 压力下、温度为 453 K 时，计算值比本实验结果高出 3.4%；当温度为 557 K 时，计算值比本实验结果高出 6.1%。Saul 等人给出的状态方程是在综合了多种实验数据，包括密度、等压热容、等体热容、声速、内能、焓等的基础上，采用 Helmholtz 方程进行拟合而得到的经验性状态方程，因此在很大程度上依赖于对实验数据的选取。从图中可以看出，当温度升高、压力超出 1 GPa 后，该方程对声速预言的准确性逐渐降低。

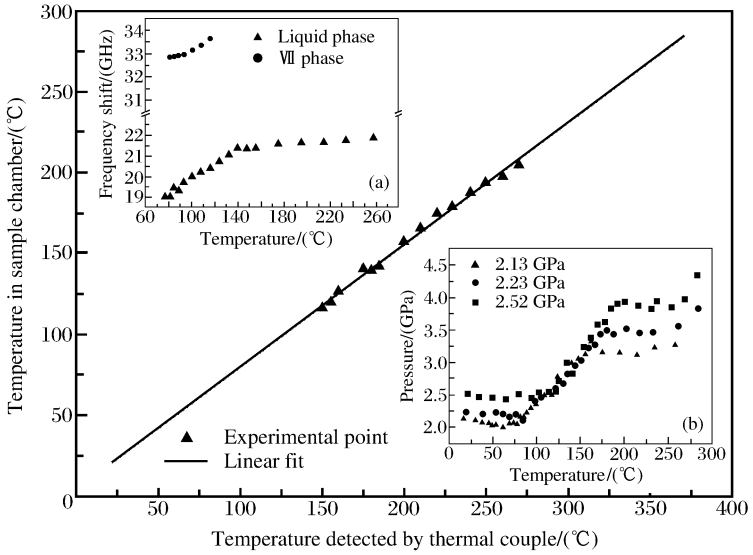


图 1　压腔内样品温度与热电偶测温校正曲线

(插图(a)为布里渊散射频移随温度变化关系,插图(b)为升温过程中压腔内压力随温度的变化关系)

Fig. 1　Correction curve of temperature between the sample chamber and the thermal couple

(The inset (a) indicates the temperature dependence of Brillouin scattering frequency shift, the inset (b) presents the temperature dependence of pressure in sample chamber)

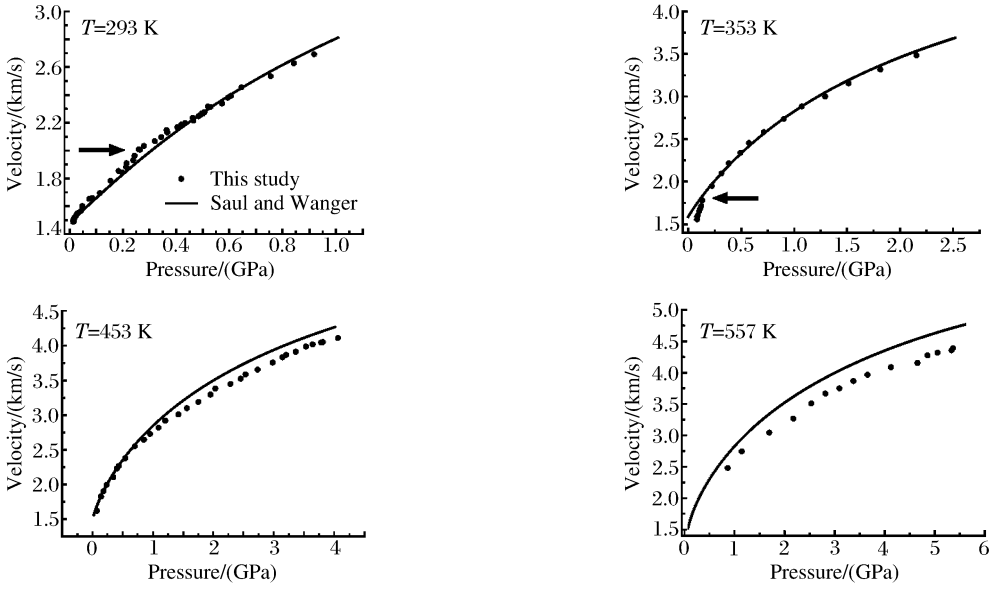


图 2　不同温度下水的声速随压力变化的关系

Fig. 2　Pressure evolutions of the velocities of water at different temperature

温度在 513 和 557 K 下声速随压力变化的关系与 Abramson 测量的声速比较的结果见图 3。Abramson认为,由 Wanger 给出的状态方程 IAPWS-95(The 1995 Formulation of the International Association for the Properties of Water and Steam)预言的声速要比实验测量值高[6-7],在压力为5 GPa时实测声速比 IAPWS-95 预言值低 3%,因此水应更容易被压缩,密度应该更高,并根据其所测声速对 IAPWS-95 压力密度关系做出了修正。按照 Abramson 修正后的结果,在压力不超过 6 GPa 的范围内可以很好地描述实验结果。本实验结果与 Abramson 修正后的声速变化曲线在误差范围内符合得很好,如图3所示。同时他们又根据冲击压缩实验数据,对压力在40 GPa范围内的压力密度公式进行了

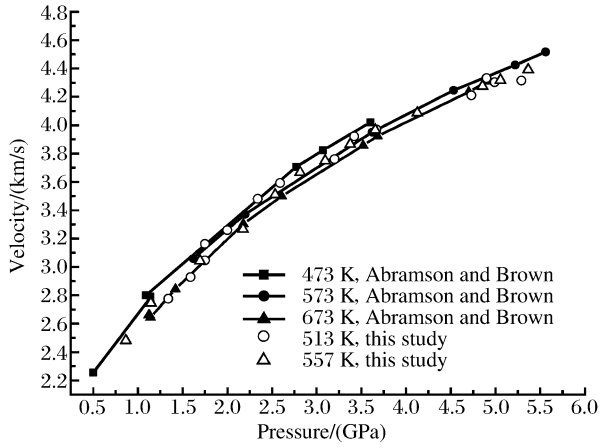


图 3 不同温度下水的声速随压力变化关系与 Abramson 的声速谱比较

Fig. 3 Comparison of the velocity of water measured in this study and those predicted by Abramson at different temperature

修正。为验证对该区域预言的准确性，我们利用激光加热布里渊散射技术测量了 21 GPa 压力下、温度在 890～1 100 K 内水的声速，并与状态方程的预言结果进行了比较。结果表明，在该条件下预言值远低于实验测量值，Saul 和 IAPWS-95 的预言值也比实验值低，这与前面所讲的低压部分的偏差情况恰好相反。

我们知道，一个水分子中包含一个氧原子和两个氢原子，由于氢键的存在使得水的相图极其丰富，它的物性变化也很丰富，这也是很难获得准确的状态方程的原因之一。前面所提到的各种状态方程虽然在温度和压力都不太高的范围内可以与实验测量结果吻合得很好，但其中并没有包含液态水中可能存在的低密度与高密度结构转变的信息，这就可能影响到在高压区域状态方程预言结果与实验测量结果的不吻合性；而在温度达到 900 K 左右时，实验测量值比用状态方程预言的值偏高，原因则有可能是在超过了水的临界温度以后，其结构与低温低压区域相比发生了变化，对于一个经验性的方程而言，如果没有该区域的实验数据作参考，则很难做出准确的结果。第一性原理计算结果曾预言，水在高温高压下存在超离子态，但还有待于实验上的证明和支持，因此无论从哪个角度来说，都需要发展新的超高温高压实验手段。

4 结 论

通过原位测量高温高压状态下水的布里渊散射频移，计算了水的声速随压力和温度的变化关系，并与用 Saul 等人经验状态方程计算的结果进行了比较。实验结果表明，随着压力的升高，由状态方程计算所得到的声速明显高于实验测量值，并且温度越高偏差越大。与 Abramson 等人的结果比较后认为，在压力不超过 6 GPa 、温度小于 673 K 的范围内，由 Abramson 给出的修正后的状态方程能够准确地描述液态水声速的变化，当温度达到 900 K 以上时计算结果比实验值偏高[7]。一直以来人们试图找出一个能够在广阔的温度和压力范围内适用的水的状态方程，这就需要更多的、温度和压力范围更广泛的实验数据的支持，本工作采用的电加热和激光加热实验技术可以为高温高压实验数据的扩充提供很好的条件。

References:

[1] Mishima O, Stanley H E. The Relationship between Liquid, Supercooled and Glassy Water [J]. Nature(London), 1998, 396: 329-335.

[2] Cavazzoni C, Chiarotti G L, Scandolo S. Superionic and Metallic States of Water and Ammonia at Giant Planet Conditions [J]. Science, 1999, 283: 44-46.

[3] Belonoshko A, Saxena S K. A Molecular Dynamics Study of the Pressure-Volume Temperature Properties of Super-Critical Fluids: Ⅰ. H_2O [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 381-387.

[4] Brodholt J, Wood B. Simulations of the Structure and Thermodynamic Properties of Water at High Pressures and Temperatures [J]. J Geophys Res, 1993, 98: 519-536.

[5] Saul A, Wagner W. A Fundamental Equation for Water Covering the Range from the Melting Line to 1 273 K at Pressures up to 25 000 MPa [J]. J Phys Chem Ref Data, 1989, 18: 1537-1564.

[6] Wagner W, Pruss A. The IAPWS Formulation(1995) for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Sub-

stance for General and Scientific Use [J]. J Phys Chem Ref Data,2002,31:387-535.

[7] Abramson E H,Brown J M. Equation of State of Water Based on Speeds of Sound Measured in the Diamond-Anvil Cell [J]. Geochim Cosmochim Acta,2004,68:1827-1835.

[8] Frank M R,Fei Y W,Hu J Z. Constraining the Equation of State of Fluid H_2O to 80 GPa Using the Melting Curve,Bulk Modulus,and Thermal Expansivity of Ice Ⅶ [J]. Geochim Cosmochim Acta,2004,68:2781-2790.

[9] Mishima O,Endo S. Melting Curve of Ice Ⅶ [J]. J Chem Phys,1978,68:4417-4418.

[10] Pistorius C W F T,Pistorius M C,Blakey J P,et al. Melting Curve of Ice Ⅶ to 200 kbar [J]. J Chem Phys,1963,38:600-602.

[11] Datchi F,Loubeyre P,LeToullec R. Extended and Accurate Determination of the Melting Curves of Argon,Helium,Ice(H_2O),and Hydrogen(H_2) [J]. Phys Rev B,2000,61:6535-6546.

[12] Lin J F,Militzer B,Struzhkin V V,et al. High Pressure-Temperature Raman Measurements of H_2O Melting to 22 GPa and 900 K [J]. J Chem Phys,2004,121(17):8423-8427.

[13] Schwager B,Chudinovskikh L,Gavriliuk A,et al. Melting Curve of H_2O to 90 GPa Measured in a Laser-Heated Diamond Cell [J]. J Phys:Condens Matter,2004,16:1177-1179.

[14] Li F F,Cui Q L,He Z,et al. High Pressure-Temperature Brillouin Study of Liquid Water:Evidence of the Structural Transition from Low-Density Water to High-Density Water [J]. J Chem Phys,2005,123:174511(1)-174511(5).

[15] Mao H K,Bell P M,Shaner J,et al. Specific Volume Measurements of Cu,Mo,Pd,and Ag and Calibration of the Rbuy R1 Fluorescence Pressure Gauge from 0.06 to 1 Mbar [J]. J Appl Phys,1978,49:3276-3283.

[16] Ragan D D,Gustavsen R,Schiferl D. Calibration of the Ruby R1 and R2 Fluorescence Shift as a Function of Temperature from 0 to 600 K [J]. J Appl Phys,1992,72:5539-5544.

[17] Li F F,Cui Q L,He Z,et al. Brillouin Scattering Spectroscopy for a Laser Heated Diamond Anvil Cell [J]. Appl Phys Lett,2006,88:203507(1)-203507(3).

[18] Polian A. Brillouin Scattering at High Pressure:An Overview [J]. J Raman Spectrosc,2003,34:633-637.

Acoustic Velocity of Water under High Temperature and High Pressure: Validity of the Equation of State of Water

LI Fang-Fei,CUI Qi-Liang,LI Min,ZHOU Qiang,ZOU Guang-Tian

(*National Laboratory of Superhard Materials,Jilin University,Changchun* 130012,*China*)

Abstract: The knowledge of the thermodynamic equation of state of fluid water plays an important role in understanding of many phenomena within the purview of the earth and planetary sciences. However,data are sparse in the high temperature and high pressure region and most equations of state for water,at high pressures,rely heavily on extrapolation of data or calculations of molecular dynamics. This paper presents the acoustic velocity of water measured by Brillouin scattering technique at different temperature and pressure,and compares the velocity with those predicted by the equations of state. Our measured velocities of water are lower than those predicted by Saul and IAPWS-95,while they are the same as those predicted by Abramson within 6.0 GPa and 673 K;on the other hand,at 21 GPa and 890～1 100 K conditions,the measured velocities are higher than those predicted by all the three equations of state.

Key words: Brillouin scattering;high temperature and high pressure;acoustic velocity;equation of state