文章编号：1000-5773(2008)03-0286-05

高温高压条件下液态氧的声速及弹性系数研究*

李 敏[1]，崔启良[1]，李芳菲[1]，周 强[1]，武晓鑫[2]，邹广田[1]

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2. 吉林大学材料科学与工程学院，吉林长春 130012)

摘要：采用布里渊散射技术和金刚石对顶砧高压装置，对液态氧进行了高温高压实验研究。入射光采用波长为 532 nm 的单纵模二极管泵浦固体激光源，布里渊光谱由 3+3 通道法布里-珀罗干涉仪收集。采用电阻丝外加热方法产生高温，用四柱型金刚石对顶砧压机产生高压。分别在背向散射和 60°对称散射配置下，研究了温度在 298、367 和 423 K 下液态氧的声速及弹性系数随压力的变化关系，实验的最高温度和压力为 423 K、8.9 GPa。结果表明，通过实验测量所得到的声速值与理论计算值较接近，并发现在 2.3～4.9 GPa 的压力范围内，温度由 298 K 升高到 367 K 时，弹性系数并没有明显的减小，认为在这个压力范围内，当温度升高时，液氧的体积不膨胀，即基本保持不变。

关键词：布里渊散射；高温高压；声速；弹性系数
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

氧是地壳和大气中最主要而分布广泛的元素之一[1]，氧在地壳中的含量为 48.6%，单质氧在大气中占 23%。氧的相图极其丰富[2-3]，随着人类对氧认识的逐渐深入，液态氧的研究也引起科学家的广泛兴趣，成为当前高压科学研究的热门课题。D. G. Henshaw 采用中子衍射实验获得了液态氧结构的信息，并暗示了在液氧中可能存在顺磁性[4]。B. Militzer 进行了第一性原理计算，并预言温度在 1 000 K 以上、压力在 30 GPa 到 80 GPa 的范围内，液态氧会发生由半导体向金属的转变[5]。G. C. Straty 和 B. A. Younglove通过脉冲回波方法，测量了压力在 30 MPa 以下、温度在 70 K 到 300 K 之间液态氧的声速[6]。M. J. Clouter 和 H. Kiefte 利用布里渊散射方法，确定了常压下 54.35 K 到 90.18 K 温度范围内液态氧的速度[7]。以往关于液态氧实验方面的研究大多是在低温条件下进行的，而理论方面的研究则多数在 1 000 K 以上的高温，而在 1 000 K 以下的温度范围内对于液态氧的高压研究却很少，E. H. Abramson等利用受激布里渊散射方法得到了沿 303 K 和 473 K 两条等温线液态氧的声速[8]，并计算了液态氧的状态方程，但他们的声速结果与 Belonoshko 等人的理论计算结果有一定的差距[9]，并且这种差距是在测量误差范围之外的。本工作利用布里渊散射实验技术，研究了 298～423 K 液态氧的声速和弹性性质，通过实验测量所得到的声速值与理论计算值较接近。

布里渊散射是晶体的声学声子和磁振子(自旋波)引起的非弹性光散射，作为一种实用的研究手段，布里渊散射可以研究气体、液体和固体中的声学振动。从实验可以直接得到散射峰的频移，也就是所测试样品的声学模的频率，可以得到物质的声速[7-8]、弹性系数[10-12]、折射率[11]、绝热体模量[11]、极化率和状态方程[12]等性质，从而能够得到关于物质内部运动及相互作用的很多信息。我们采用背向散射和

* **收稿日期**：2007-09-19；**修回日期**：2007-11-21
基金项目：国家自然科学基金(10574054，10304005)；国家重点基础研究发展计划项目(2001CB711201，2005CB724400)
作者简介：李 敏(1980—)，女，博士研究生，主要研究方向为高压物理. E-mail：limin8884766@yahoo.com.cn
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

60°散射两种配置,研究了温度在 298、367 和 423 K 下液态氧的声速和弹性系数随压力的变化关系,发现在 2.3～4.9 GPa 的压力范围内,温度的改变并没有引起弹性系数的明显变化。我们认为,在这个压力范围内当温度升高时,液氧的体积不膨胀,即体积不变。

2　实验方法

本实验所使用的高压装置为四柱型金刚石对顶砧 DAC(Diamond Anvil Cell),金刚石砧面直径为 500 μm,高压密封垫片为金属铼片,经预压的垫片厚度约 80 μm,中心样品腔直径约为 120 μm。金刚石对顶砧外有一个用电阻丝制成的环形电炉,用来加温,温度通过固定在金刚石侧壁上的热电偶测量。布里渊散射光谱利用由 JRS Scientific Instruments 公司生产的 3+3 通道法布里-珀罗干涉仪收集。入射光采用波长为 532 nm 单纵模二极管泵浦固体激光源,入射光的功率是 200 mW,采集光谱的时间为 500 s。采用红宝石荧光技术标定压力,实验的最高温度和压力为 423 K、8.9 GPa。

实验样品为高纯氧气,样品封装原理与文献[13]相类似。氧气经液氮冷却液化后注入盛有 DAC 的容器中,当液氧的表面高于样品室一定距离时,旋转加压螺丝使金刚石砧面与垫片完全接触,从而使液氧密封在样品室内,之后从容器中取出 DAC 使其恢复到室温。在室温条件下,对液态氧加热到选定的温度,逐渐加压一直到氧固化,此过程保持温度不变。固化情况通过显微镜对样品状态的观察和对布里渊光谱的分析来判断。压力由红宝石荧光谱线(R_1)的红移来确定,由于红宝石荧光谱线的位置和形状也受温度的影响,因此需要进行温度效应校正,在我们的实验范围内,认为压力和温度对红宝石 R_1 线频移的影响是相互独立的[14-15]。高温高压下液态氧的压力和温度校准通过与氧的相图对比来实现[16-17]。

实验采用 60°对称散射和背向散射两种几何配置,两种几何配置下的频移 $\Delta\nu$ 与速度 v 的关系如下

$$\Delta\nu_{60^\circ}=2\sin(\theta/2)v_{60^\circ}/\lambda \tag{1}$$

$$\Delta\nu_{180^\circ}=(2n)v_{180^\circ}/\lambda \tag{2}$$

式中:n 是折射率,λ 是入射光波长,θ 是散射角(入射光与散射光之间的夹角)。

3　实验结果与分析

实验中分别测量了不同温度下液态氧的布里渊散射光谱。图 1 表示在 60°散射几何配置下,压力为 1.12 GPa、温度为 367 K 时液态氧的散射谱。其中 $\Delta\nu_{60^\circ}$、$\Delta\nu_{180^\circ}$ 分别对应 60°散射几何配置和背向散射几何配置的布里渊散射频移信号。R 代表瑞利散射峰,D 为金刚石的散射峰。由于入射光在样品腔内有一少部分被金刚石砧面反射回来,因此提供了微弱的背向散射的信号,如图中 $\Delta\nu_{180^\circ}$ 所指示的散射峰。

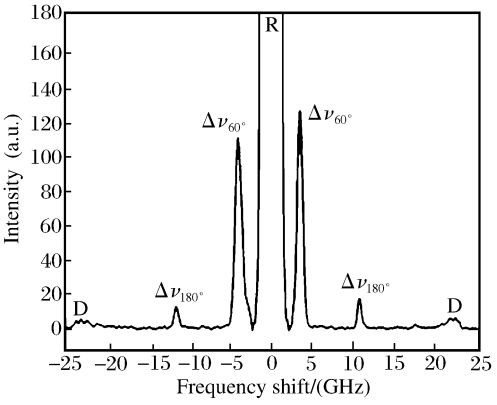


图 1　液态氧在 p=1.12 GPa、T=367 K 时的布里渊散射光谱

Fig. 1　The Brillouin spectrum of liquid oxygen at 1.12 GPa and 367 K

布里渊频移随压力的变化关系如图 2 所示,其中方块代表 180°背向散射频移信号,圆点代表 60°散射频移信号。从图中看出,在恒定的温度下,布里渊频移随着压力的增加而增加。由公式(1)知道,在 60°几何配置下,可以直接由频移量计算出声速,而此计算过程与折射率无关。我们计算了不同状态下液态氧的声速。如图 3 所示,其中空心方块、三角和圆点分别表示 298、367、423 K 时液态氧的声速随压力的变化关系,可以看出,声速随着压力的增加而明显增加,但是在相同的压力下温度的改变对声速的影响较小。M. J. Clouter 和 H. Kiefte 曾给出低温度状态下液态氧的声速,在常压情况下,当温度从三相点(54.35 K)升高到沸点(90.18 K)时,液态氧的声速从 1.193 m/s 降低到 0.909 m/s[7]。与常压低温下液态氧的声速相比,我们发现在高温高压下,温度对液态氧声速的影响要比常压低温下温度对声速的

影响小。图 3 中同时也给出了 Abramson 等人通过受激布里渊散射方法得到的液态氧在 303 K 和 473 K时的声速[8]，以及由 Belonoshko 等人通过理论计算液态氧的状态方程而得到的声速值[9]，其中实心符号代表 Abramson 等人实验测量的液态氧声速，虚线表示 Belonoshko 等人的理论计算结果。从图中可以明显看出，Abramson 的实验值明显高于 Belonoshko 的计算值，并且二者之间的偏差是在误差范围之外的。将我们实验所得到的声速与 Abramson 的实验值相比，同样可以看到 Abramson 的实验值偏高，并且这种偏差随着压力的增加逐渐变大，而在高压区我们的结果却比较接近于理论计算值。当然考虑到实验测量本身的误差，我们分析了角度配置误差、压力测量误差和峰位读数的误差等，这些误差已包含在图中实验点的尺度范围内。我们知道，在压力比较低时由于分子间相互作用力弱，因此理论模拟计算结果的可靠性要比高压区域低，因此实验值与理论值之间的偏差可能会增大。

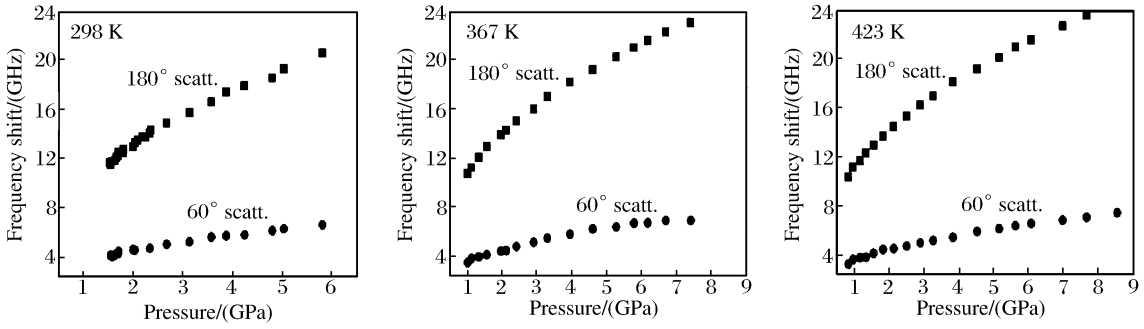


图 2 氧在背向散射和 60°散射几何配置中的布里渊频移量随压力的变化关系

Fig. 2 Pressure dependences of Brillouin scattering frequency shift of oxygen from back scattering and 60° scattering geometries

对于液体来说，弹性系数只需要一个值 C_{11} 表示，并与体模量相等。C_{11} 与声速的关系可用下式表示

$$C_{11}=\rho v^2 \tag{3}$$

式中：ρ 代表密度，v 是声速。由公式(3)可知，若想从声速计算出液态氧的弹性系数，必须知道在相应状态下液态氧的密度，因此我们根据状态方程得到了计算所需的密度[8-9]，然后得到了弹性系数随压力的关系。如图 4 所示，其中方块和圆点分别代表温度为 298 K 和 367 K 时液态氧的弹性系数随压力的变化关系，插图中的方块连线和圆点连线表示对实验点进行拟合得到的结果。从图中可以看出，在两个不

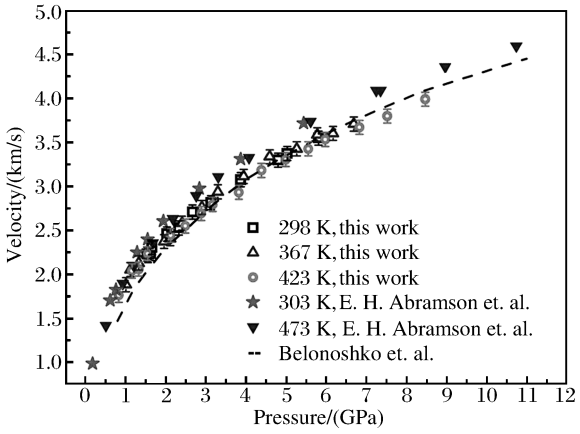


图 3 在 298、367 和 423 K 时声速随压力的变化关系，并与 Belonoshko 和 Abramson 结果比较

Fig. 3 Pressure dependences of acoustic velocity at 298, 367 and 423 K, and the comparison of acoustic velocities determined by Belonoshko and Abramson

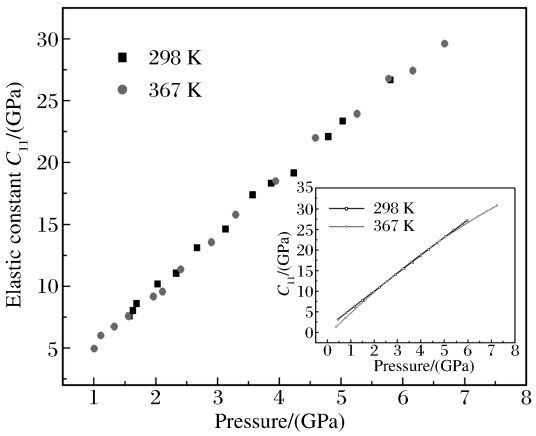


图 4 298K 和 367K 液态氧的弹性常数随压力的变化关系

Fig. 4 Pressure dependences of elastic constant C_{11} at 298 K and 367 K

同的温度下,液态氧的弹性系数都随着压力的增加而明显增大。一般情况下温度升高会导致液体体积膨胀,声速降低,弹性系数减小,但我们发现,在 2.3～4.9 GPa 的压力范围内,温度的改变并没有导致弹性系数的明显变化,我们认为,在这个压力范围内当温度升高时,液氧的体积不膨胀,即体积不变。从高压下不断有氧的新相发现、液态氧中磁性研究的新进展,以及我们对液态氧的高温高压声速及弹性系数的研究等等,可以知道氧的结构和性质并不像它的分子式那样简单,而有着更多的物理内涵值得我们去探究,本实验的内容只是研究氧的工作中的一部分,我们还会进行进一步的实验与分析。

4　结　论

利用布里渊散射方法在背向散射和 60°散射配置下,研究了 298、367、423 K 液态氧的声速随压力的变化关系。在恒定温度时,液态氧的声速随压力的增加而明显增加,温度对声速的影响很小。实验测量所得到的声速值与理论计算值较接近。同时,还进一步计算了 298 K 和 367 K 时液态氧的弹性系数,在恒温条件下弹性系数也随压力的增加而增加。在 2.3～4.9 GPa 的压力范围内,温度几乎不改变液态氧的弹性系数,我们认为,在这个压力范围内温度升高时液态氧的体积可能保持不变。

References:

[1] Freiman Y A, Jodl H J. Solid Oxygen [J]. Physics Reports, 2004, 401: 1-228.

[2] d'Amour H, Holzapfel W B, Nlcol M. Solid Oxygen near 298 K. The Structure of β-Oxygen and Identification of a New ε Phase [J]. J Phys Chem, 1981, 85: 130-131.

[3] Nicol M, Hirsch K R, Holzapfel W B. Oxygen Phase Equilibria near 298 K [J]. Chem Phys Lett, 1979, 68: 49-52.

[4] Henshaw D G. Structure of Liquid Oxygen by Neutron Diffraction [J]. Phys Rev, 1960, 119: 22-26.

[5] Militzer B, Gygi F, Galli G. Structure and Bonding of Dense Liquid Oxygen from First Principles Simulations [J]. Phys Rev Lett, 2003, 91: 265503.

[6] Straty G C, Younglove B A. Velocity of Sound in Saturated and Compressed Liquid Oxygen [J]. J Chem Thermodynamics, 1973, 5: 305-312.

[7] Clouter M J, Kiefte H. Velocity of Hypersonic Waves in Liquid Oxygen [J]. J Chem Phys, 1973, 59: 2537-2540.

[8] Abramson E H, Slutsky L J, Harrell M D, et al. Speed of Sound and Equation of State for Fluid Oxygen to 10 GPa [J]. J Chem Phys, 1999, 110: 10493-10497.

[9] Belonoshko A, Saxena S K. A Molecular Dynamics Study of the Pressure-Volume-Temperature Properties of Supercritical Fluids: Ⅱ. CO_2, CH_4, CO, O_2, and H_2. [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55, 3191-3208.

[10] Shimizu H, Nakashima N, Sasaki S. High-Pressure Brillouin Scattering and Elastic Properties of Liquid and Solid Methane [J]. Physical Review B, 1996, 53: 111-115.

[11] Hiroyasu Shimizu, Hiroki Imaeda, Tetsuji Kume, et al. High-Pressure Elastic Properties of Liquid and Solid Neon to 7 GPa [J]. Physical Review B, 2005, 71: 014108.

[12] Abramson E H, Slutsky L J, Brown J M. Elastic Constants, Interatomic Forces, and Equation of State of β-Oxygen at High Pressure [J]. J Chem Phys, 1994, 100: 4518-4526.

[13] Liu Z X, Cui Q L, Zou G T. The Generation of 90 GPa Quasi-Hydrostatic Pressure and the Measurements of Pressure Distribution [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1989, 3(4): 284-289. (in Chinese)
刘振先,崔启良,邹广田. 90 GPa(准)静水压力的产生及压力分布的测量 [J]. 高压物理学报, 1989, 3(4): 284-289.

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

[15] Ragan D D, Gustavsen F, Schiferl D. Calibration of the Ruby R_1, and R_2 Fluorescence Shifts as a Function of Temperature from 0 to 600 K [J]. J Appl Phys, 1992, 72: 5539-5544.

[16] Yung D A, Zha C S, Boehler R, et al. Diatomic Melting Curves to Very High Pressure [J]. Phys Rev B, 1987, 35: 5353-5356.

[17] Yen J, Nicol M. Melting and Other Phase Transformationa of Oxyeng from 120 to 650 K [J]. J Phys Chem, 1987, 91: 3336-3341.

The Velocity and Elastic Constants in Fluid Oxygen under High Pressures and High Temperature

LI Min[1], CUI Qi-Liang[1], LI Fang-Fei[1], ZHOU Qiang[1], WU Xiao-Xin[2], ZOU Guang-Tian[1]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
2. *School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun*, 130012, *China*)

Abstract: We applied the Brillouin scattering and diamond-anvil cell (DAC) technique to study the liquid oxygen at high pressure and high temperature. The single-frequency green (532 nm) laser was used as Brillouin excitation source, and the Brillouin spectra were collected by a newly developed 3+3 pass tandem Fabry-Perot interferometer. The sample was loaded into a modified Merrill-Bassett-type four-screw DAC and heated externally by a resistance heater. The backscattering and 60° scattering geometries were used simultaneously. In this paper, we presented the pressure dependences of sound velocities of liquid oxygen under high pressure and high temperature, and the results were consistent with those predicated by theoretical calculations. The elastic constants of liquid oxygen were determined under high pressure and high temperature, we suspected that the volume of liquid oxygen doesn't expend with temperature under the pressure range from 2.3 GPa to 4.9 GPa.

Key words: Brillouin scattering; high temperature and high pressure; acoustic velocities; elastic constants