

• 地球深部物质与流体 •

水及其高压相的研究进展

范大伟^{1,2}, 周文戈¹, 谢鸿森¹, 刘永刚¹, 蒋 玺^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002 2. 中国科学院 研究生院 北京 100049

摘 要:人们通过喇曼光谱、红外光谱、X 射线衍射、中子散射、Brillouin 散射等各种方法, 在各种条件下(如低温、高温、高压)研究了水的结构性质和相行为。Okhulkov 等对常温液态水的能量散射 X 光衍射(EDXD)研究发现, 在 0.1~200 MPa, 水分子间的 OO 间距 r_{OO} 随压力的升高而减小; 之后, r_{OO} 随着压力升高而增大, 在 400~500 MPa 时达到初始最大值; 然后, 随压力的升高而减小。A. KSoper 等通过中子衍射研究发现, 液态水与冰一样, 也有多形现象。

关 键 词:水; 冰; 高温高压; 相态

水(H₂O)是宇宙中普遍程度仅次于氢的分子, 它透明, 无嗅, 无味, 并且普遍存在。它是由地球上最常见的两个元素 H 和 O 所组成。水的密度比较特殊: 在 0~4℃随着温度的升高密度不是减小而是增大, 0℃时为 0.999 841g/cm³, 到 4℃时达到最大值为 1.000 000g/cm³, 4℃以后和一般物质一样随温度升高而逐渐减小(20℃为 0.998 203 g/cm³, 100℃时为 0.958 354 g/cm³)^[1]。水在高温高压下的性质是科学家们致力于探索的问题之一^[2]。

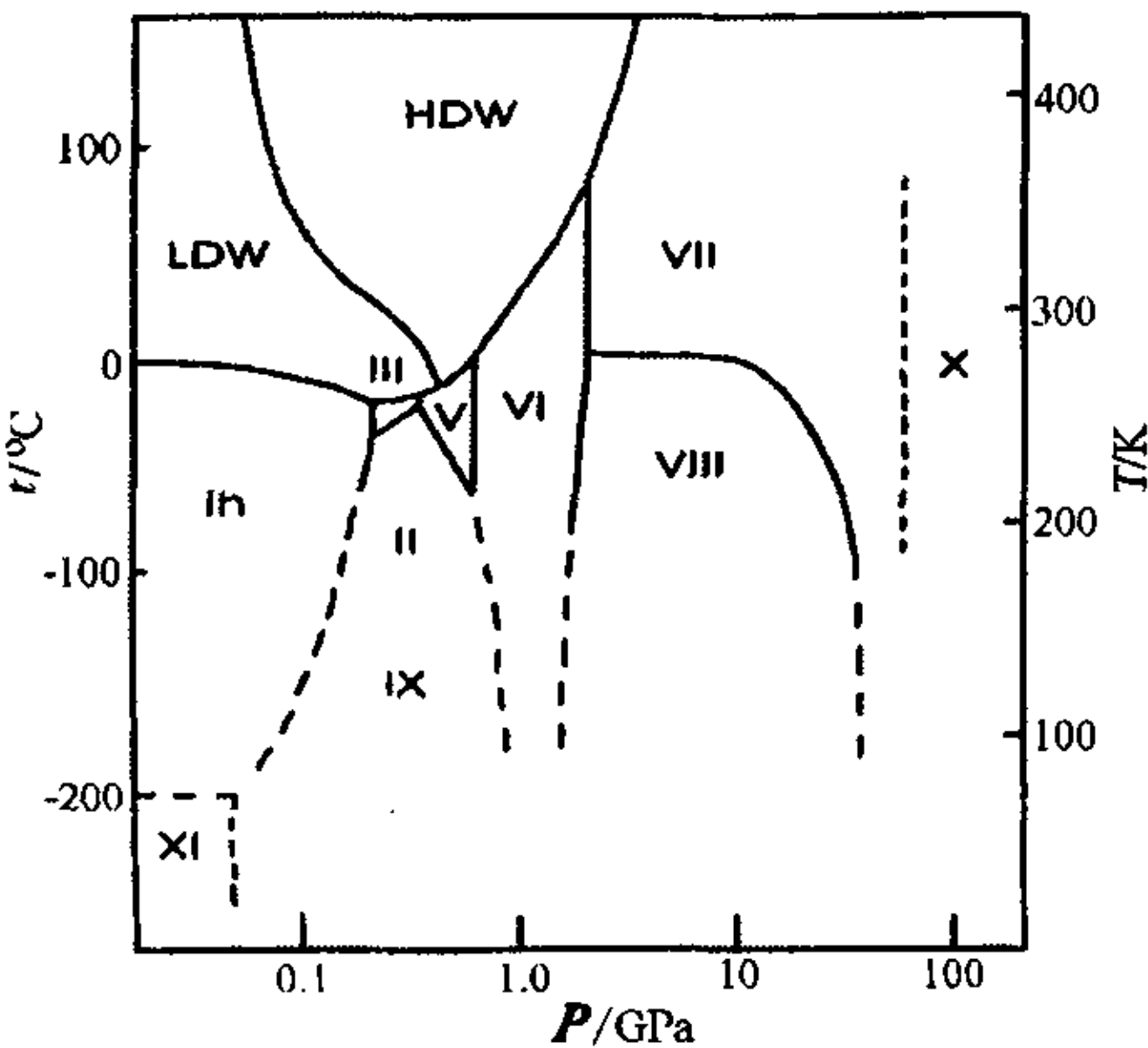
冰 X、冰 XI 和冰 XII 等(图 1)。它们都具有致密的分子排布。最早发现的高压相冰是“冰 II”和“冰 III”。后来, 发现了 2 GPa 下的冰 V 和冰 VI^[3]。以及陆续发现的冰 IV 和冰 VII~XII。图 1 是冰结晶相的压力-温度相图。图中关键的参数是三个相态彼此稳定的三相点(表 1)。

表 1 稳定冰相的三相点

	<i>p</i> /MPa	<i>t</i> /℃
L-Ih-III	209	-22.3
L-III-V	350	-17.5
L-V-VI	632	0.1
L-VI-VII	2210	81.6
Ih-II-III	213	-34.7
II-III-V	344	-24.3
VI-VII-VIII	2100	≈0
Ih-XI-vap	0	-201

注: 数据主要来源于文献[6]

水相只有液相(包括液态水和高密度超临界水)和冰 VII, 有最大的压力稳定范围^[7]; 可以有效地利用喇曼光谱和 X 射线光谱研究冰 VIII。这么大的压力可使 Δv 发生巨大的变化, 这就是冰 VII 有别于其他相的独特之处。



实线是实验测量值, 虚线为推测的相边界; 数据来源文献[4]和[5]

图 1 水的相图

1 水的相态

水在高压下为固态相的冰, 包括冰 Ih、冰 Ic、冰 II、冰 III、冰 IV、冰 V、冰 VI、冰 VII、冰 VIII、冰 IX、

2 液态水的结构

常温(高温)高压下液态水的结构是关注的热点。常温液态水的能量散射 X 衍射(EDXD)研究发

收稿日期: 2006-03-22 收到
基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目资助(2005CB724400); 中国科学院知识创新工程重要方向资助项目(KJ CX2-SW-3)
第一作者简介: 范大伟(1982—); 男, 硕士研究生, 研究方向: 地球深部物质科学. E-mail: fandawei1982@126.com.

现^[8],在 0.1~200 MPa 范围内,最邻近水分子间的 OO 间距 r_{O-O} 随压力升高而减小;之后,随压力升高而增大,400~500 MPa 时达到初始最大值。然后,随压力的升高又趋减小。孙樯等^[9]在 290K 和 0.01~600 MPa 条件下,对水的对称伸缩振动进行原位喇曼散射光谱研究的结果也支持了 Okhulkov 等^[8]的结论。但液态水喇曼散射光谱研究^[10]认为在 0.1~200 MPa 时, $(V_1)_{\max}$ 随压力升高而增大,这与 r_{O-O} 的变化特征不相符。一般认为这是由于 Cavallille 等^[10]实验中实验数据点较少的缘故。

3 冰的结构

水在不同的温度和压力条件下,可结晶成多种结构形式的冰。当压力达到几十个 GPa 时,冰出现越来越多的紧密结构。然而,从冰 I 到冰 IX 的所有形式的冰都具有完好的水分子结构。在这些相中,随着压力的上升,O—H 共价键的距离也随之增加,不过氢键键合的 O—O 间距却是减小的。冰的各相态结构见表 2。

表 2 冰的结构

冰	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	晶胞中的分子数	晶系	空间群	晶胞参数/nm
冰 Ih	0.920	4	六方	$P6_3/mmc$	$a=0.4518, c=0.7356$
冰 Ic	0.931	8	立方	$Fd3m$	$a=0.6358$
冰 II	1.170	12	斜方	$R-3$	$a=0.778, \alpha=113.1^\circ$
冰 III	1.165	12	四方	$P4_12_12$	$a=0.6666, c=0.6936$
冰 IV	1.272	16	斜方	$R-3C$	$a=0.760, \alpha=70.1^\circ$
冰 V	1.231	28	单斜	$A2/a$	$a=0.922, b=0.754, c=1.035, \beta=109.2^\circ$
冰 VI	1.373	10	四方	$P4_2/nmc$	$a=0.6181, c=0.5698$
冰 VII	1.599	2	立方	$Pn3m$	$a=0.3344$
冰 VIII	1.628	8	四方	$I4_1/amd$	$a=0.4656, c=0.6775$
冰 IX	1.194	12	四方	$P4_12_12$	$a=0.6692, c=0.6715$
冰 X	2.79	2	立方	$Pn3m$	$a=0.278$
冰 XI	0.934	8	正交	$Cmc2_1$	$a=0.4465, b=0.7858, c=0.7292$
冰 XII	1.292	12	四方	$I-42d$	$a=0.8304, c=0.4024$

注:主要资料来源于文献[11]

4 水的液—液相变

水的液—液相变是人们关注的热点问题。研究认为,液态水存在密度不相同的两相:通过对冰的高密度无定形相(HDA)和低密度无定形相(LDA)类推而来的高密度液态水(HDW)和低密度液态水(LDW)^[12](图 1)。

液态水结构的中子衍射研究表明,−5℃时,在 0.02~0.4 GPa 的压力下,液态水的结构逐渐从低密度水变为高密度水^[13]。经典分子动力学模拟也指出低密度水到高密度水间有相转换的可能性^[15];并已被喇曼散射测量所证实^[14]。虽然 Kawamoto 等通过喇曼光谱研究得出了与 Saitta 和 Datchi 相图完全不同的相变曲线。但是, Fangfei Li 等用 Brillouin 散射研究了水发生从低密度到高密度态的结构转换^[15],显示它们之间可能存在相边界与分子动力学模拟的情况一致。

5 研究展望

液—液相变是目前研究高温高压水的热点之一,已经证实液态水确实存在密度不同的两相——高密度无定形水(HDW)和低密度无定形水(LDW)。通过各种方法已证实从低密度水到高密度水的相转变的存在。但迄今关于这两相间的转换边界仍然没有一个公认的结果。目前,通过喇曼光谱、红外光谱、X 射线衍射、中子散射、Brillouin 散射等方法对水的结构和相行为的研究已取得很大进展。但是使用同步辐射进行的实验研究相对较少,同步辐射与常规光源相比有很宽光波段和很高的强度。作为偏振光源的同步辐射光,可观测各向异性的材料,得到常规光源所测不出的精细结构。同步辐射光将是研究水的一种重要手段。

参考文献:

- [1] 司德平. 水的密度为何在 4℃ 时最大[J]. 物理教学探讨, 2004, 22(213): 35—36.
- [2] 郑海飞, 孙楠, Andy Shen, Zhang Ming. 水性质的不连续证据: 高温高压下水的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(4): 411—413.
- [3] Lobban C, Finney J L, Kuhs W F. The structure of a new phase of ice[J]. Nature, 1998, 391(15): 268—270.
- [4] Fangfei Li, Qiliang Cui, Zhi He, Tian Cui, Jian Zhang, Qiang Zhou, Guangtian Zou. High pressure-temperature Brillouin study of liquid water: Evidence of the structural transition from low-density water to high-density water[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123(17): 174511.
- [5] Victor F P, Robert W H. Physics of ice[M]. New York: Oxford University Press, 1999. 252.
- [6] Victor F P, Robert W H. Physics of Ice[M]. New York: Oxford University Press, 1999. 254.
- [7] Walrafen G E, Abebe M, Mauer F A, Block S, Piermarini G J, Munro R. Raman and X-ray investigations of ice VII to 36.0 GPa[J]. J. Chem. Phys., 1982, 77(4): 2166.
- [8] Okhulkov A V, Demianets Yu N, Gorbaty Yu E. X-ray scattering in liquid water at pressures of up to 7.7 kbar: Test of a fluctuation model[J]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 100(2): 1578—1588.
- [9] 孙楠, 郑海飞, 谢鸿森, 徐济安, Hines E. 290K 下 0.1~600 MPa 水的 Raman 光谱原位研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(8): 963—956.
- [10] Cavaille D, Combes D. Effect of high hydrostatic pressure and additives on the dynamics of water: A spectroscopy study[J]. J. Raman Spec., 1996, 27(14): 853—587.
- [11] Victor F P, Robert W H. Physics of ice. Second edition[M]. New York: Oxford University Press, 1999. 256.
- [12] Osamu Mishima, Eugene Stanley H. Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water[J]. Nature, 1998, 392(12): 164.
- [13] Soper A K, Ricci M A. Structures of high-density and low-density Water[J]. Phys. Rev. Lett., 2000, 84(13): 2881—2884.
- [14] Saitta M, Datchi F. Structure and phase diagram of high-density water: The role of interstitial molecules[J]. Phys. Rev. E, 2003, 67: 020201.
- [15] Kawamoto T, Ochiai S, Kagi H. Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency[J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(13): 5867—5870.