

一种直接测量 W-J 参数的实验方法*

陈丽英¹⁾²⁾ 刘秀茹¹⁾ 黎明发²⁾ 张豆豆¹⁾ 王明友¹⁾ 洪时明^{1)†}

1) (西南交通大学高温高压物理研究所, 成都 610031)

2) (武汉理工大学理学院物理系, 武汉 430070)

(2012 年 10 月 11 日收到; 2012 年 10 月 11 日收到修改稿)

本文探索了一种直接测量 W-J 参数的方法. 实验选用 NaCl 作为试样, 在快速压缩过程中原位测量样品的温度和压力的变化值. 通过温度修正使测量值在原理上更符合等熵压缩过程的结果, 并采用大幅度增压结合中值定理得出中点压力处温度随压力的变化率, 进而根据 $R = (P/T)(\partial T/\partial P)_S$ 关系式求出 W-J 参数, 整个过程没有引入其他参数. 此外, 作为对比, 还从相关的物态方程、经验公式和已知参数出发计算了 NaCl 的 W-J 参数及其随压力变化的关系. 结果表明: 实验测得的 NaCl 的 W-J 参数随压力增加而增加; 实验结果与计算值符合得很好. 这说明快速增压直接测量物质的 W-J 参数是一种可行且可靠的方法.

关键词: NaCl, W-J 参数, 快速增压, 高压

PACS: 91.60.Gf, 91.60.Fe, 62.50.-p

DOI: 10.7498/aps.62.079102

1 引言

高压物态方程是研究物质在高温高压条件下状态变化规律的基础. 对这一领域的深入研究将对凝聚态物理、原子与分子物理、行星和地球物理等基础学科的发展起重要推动作用. 由这一研究得的规律性认识和基础物理数据在材料科学、宇航技术、爆炸力学、能源工程物理等方面也有重要的应用价值^[1,2].

W-J 状态方程是吴强、经福谦提出的以压力、温度为自变量的“体积方程”, 与 Grüneisen 物态方程互为补充. W-J 状态方程的建立是对全区物态方程理论的拓展与完善. 方程中的 W-J 参数 (R) 是一个联系宏观与微观性质的重要参数, 它的确定对物质的热力学特性以及高温高压物态方程的研究和应用具有重要意义^[1-3].

2001 年, 李新竹等人^[3]对 W-J 方程的物理基础进行了研究, 给出了 R 的微观定义式; 耿华运等人^[4]从统计力学出发, 在晶格谐振近似模型下重新导出了 W-J 状态方程, 给出了 R 的表达式; 在中

低压下, 固体可用爱因斯坦模型描述, 结合 Born-Mayer 势可得出 R 的不依赖 γ 的一般表达式. 2002 年, 耿华运等人^[5]根据自由体积方程和球对称势得到了自由体积模型的 R .

到目前为止, 对于 R 的研究主要集中在理论方面, 尚无实验测量 R 的报道. 实际应用时, R 一般是通过 Grüneisen 参数 (γ) 来推算, 二者之间的关系为 $R = (P/K_S)\gamma$, 其中 P 为压力, K_S 为绝热体积弹性模量. 但理论求出的 γ 尚存在模型难以检验等问题, 而通过实验得出的 γ 不确定度较大, 以至不同方法所求得的 γ 结果不一致^[6-11]. 另外, 不同方法测得的绝热体积弹性模量 K_S 的不确定度也较大. 这些因素都在相当程度上限制了 W-J 方程的使用和自身特点的发挥. 如果我们能通过实验直接测得 R , 不依赖于其他参数, 对于 W-J 方程的应用和发展将有极其重要的意义.

另一方面, 关于 γ 的实验测量前人已有所研究. 20 世纪 70 年代, Boehler^[12-14]根据 Grüneisen 微分方程推导出的关系式 $\gamma = (K_S/T)(\partial T/\partial P)_S$, 曾经提出一种测量物质 γ 的快速增压实验方法. 该实验强调两个条件: 一是加压速率尽可能快, 以接近等熵

* 国家自然科学基金 (批准号: 10299040, 11004163 和 10774123) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2011-Ia-003) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: smhong@home.swjtu.edu.cn

过程;二是增压幅度尽可能小,以使测到的温度对压力的增幅比更接近其瞬时变化率.但实际上,增压幅度越小会导致测量结果的不确定度越大,且这种方法在最后推算 γ 值时还需要借助另一个参数 K_S ,这就使结果包含了更多的不确定因素.加之实验无法实现等熵压缩过程,所达到的压力范围不够宽等原因,这方面工作后来未见持续报道.

近年来,我们研制出一种新的快速增压装置,可以使样品在约 20 ms 内从一个较低压力上升到 10 GPa 水平高压后保持稳定,明显提高了增压速率和压力范围;另外,我们还对 Boehler 的实验方法进行了两点重要改进:一是采用大幅度增压,记录温度随压力变化曲线并采用微分中值定理算出中点压力处的温度变化率;二是从保压过程的温度实际下降曲线中分析出散热引起的降温速率信息,再反过去对压缩过程中升温速率进行补正,推算出理想绝热压缩过程的升温速率;这些改进不仅大大提高了测量精度,扩展了测量范围和可操作性,而且使所得结果从原理上更加符合理想等熵压缩过程的结果 [15–18].

我们注意到:从 W-J 物态方程可推导出 R 与压力、温度的关系,即

$$\begin{aligned} R &= P \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_P = P \left(\frac{\partial S}{\partial H} \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \\ &= \frac{P}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \frac{P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S, \end{aligned} \quad (1)$$

其中,下标 S 是指等熵过程, $\partial T / \partial P$ 为等熵压缩过程中温度随压力的瞬时变化率.既然我们可以通过快速增压过程测量到等熵压缩过程的温度随压力的变化率,那就可以直接获得 R , 以及 R 随压力的变化规律,这样就不必再通过 γ 和 K_S 去推算,从而避免 γ 和 K_S 本身的不确定因素带来的影响,对 W-J 方程的应用和发展能起到重要的推进作用.本文选用 NaCl 作为对象,探索一种不依赖于 K_S 和 γ 的直接测量 R 的实验方法.

2 实验方法

实验在本组自行研制的快速增压装置上进行 [15], 采用端面直径 26 mm 的硬质合金平面对顶压砧对样品加压.样品组装示意图见图 1.封垫兼传压介质由上下两片叶蜡石组成,每片叶蜡石厚 1.05 mm,外径为 26 mm,中心圆孔内径为 4 mm.绝缘隔热云母片厚 0.05 mm,直径为 4 mm.样品

NaCl(成都科龙化工试剂厂,纯度 99.995%)为直径 4 mm 厚 1 mm 的圆片,相对密度高于 99.95%,分上下两块叠放在中心孔内.将直径为 0.18 mm 的 K 型热电偶安放在两片样品中间,用于在线测量样品温度.利用 Bi 在 2.55 GPa 和 7.7 GPa 的两个已知相变点对样品中压力进行预先标定.快速增压过程中采用高灵敏度示波器 (Tektronik, TDS3032, 300 MHz and 2.5 GS/S) 同时记录油压和温度的信号.实验采用大幅度快速增压方法 [15,16].共做四次实验,各次实验的起始压力和最高压力值、温度信号的分析与修正方法在“实验结果”一节中一并表述.

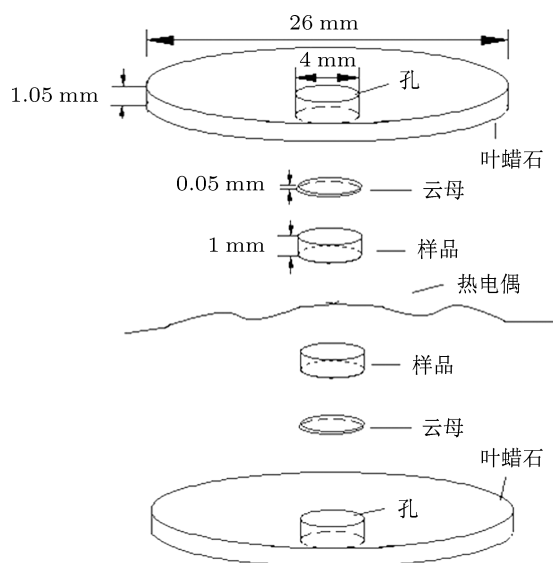


图 1 样品组装示意图

根据对比计算结果(见第 3 节)可以得出:在本文实验范围内,NaCl 的 $T(P)$ 关系很好地符合二次函数关系(如图 2).因此,根据微分中值定理,每次实验记录的温度压力数据与中点压力处 R 值应符合以下的关系式:

$$R_m = \frac{P_m}{T_m} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{P_m}{T_m} \left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_S, \quad (2)$$

其中, P_m 和 T_m 分别表示增压过程中的中点压力和对应于该压力的温度.

3 对比计算

实际上,根据已知的物态方程理论和相关物质的几个物性参数也可以独立推算出 R 的值 [2].本文按如下原理对室温下 NaCl 的 R 做了推算,并将结果与实验结果进行了比较.

经验公式 (4) 在室温和不太高的压力范围内对于 γ 可以较好地描述 [2]. 在这样的条件范围内一般用默纳汉物态方程 (5) 描述等熵过程, 绝热体积弹性模量则可以用 (6) 式表示. 其中, P 为压力, γ 是压力为 P 时的 γ , γ_0 是零压下的 γ , V 为压力 P 时的体积, V_0 为零压下的体积, K_s 为压力 P 时的绝热体积弹性模量, K_{s0} 为零压下的绝热体积弹性模量, K'_{s0} 为绝热体积弹性模量对压力的一阶导数, t 为材料参数 [2]. 这样, 就可以通过物质已知的这些参数来计算 R . 我们利用 (3)—(6) 式:

$$R = \frac{P}{K_s} \gamma, \quad (3)$$

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^t, \quad (4)$$

$$P = \frac{K_{s0}}{K'_{s0}} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'_{s0}} - 1 \right], \quad (5)$$

即

$$K_s = K_{s0} + K'_{s0} P. \quad (6)$$

根据文献 [2], 取 $K_{s0} = 25.15$ GPa, $K'_{s0} = 5.04$, $\gamma_0 = 1.63$, $t = 1$, 可得到 NaCl 的 W-J 参数. 并根据计算结果拟合出 $T(P)$ 曲线, 见图 2.

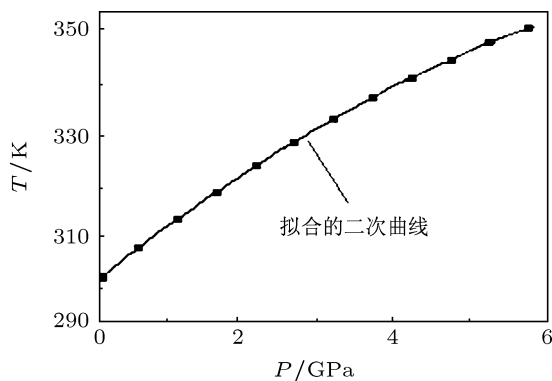


图 2 等熵压缩条件下 NaCl 的 $T(P)$ 关系计算结果

4 结果与讨论

4.1 快速增压过程中的温度变化曲线

图 3(a) 为实验测得的快速增压与保压过程中油压与温度随时间变化的曲线. 从图中可以看出, 压力和温度经历了大约数十毫秒时间几乎同时上升到最高点, 温度略有滞后; 在随后的保压过程中, 尽管压力不变, 温度却随时间不断下降, 温度下降

曲线在各点的一阶导数反映了体系在不同温度下因热传导引起的降温速率. 考虑到这样的热传导在增压过程中也同样存在, 我们将这样的降温速率补偿到增压过程的温度上升速率曲线中去, 得出一条理想绝热条件下的升温速率曲线, 再对其积分就得到绝热条件下的温度上升曲线, 原理上这条曲线更加符合等熵压缩过程中温度与压力的关系, 把它称为修正后的温度曲线. 对比所有实验修正前后的升温曲线, 可以看出, 在实验条件范围内其温度修正值不超过 10% (如图 3(b)). 原理上从 $T(t)$ 曲线和 $P(t)$ 曲线就可以得出实际的 $T(P)$ 曲线, 进而可得出各点的 R 值. 但主要考虑到快速增压过程中 Δt 很短, 而 T 的上升比 P 稍有滞后, 有可能影响到实验所得的 $T(P)$ 对应关系的准确性. 因此, 我们认为: 使用中值定理来求其中点处的斜率再计算 R 值应更为合理可靠.

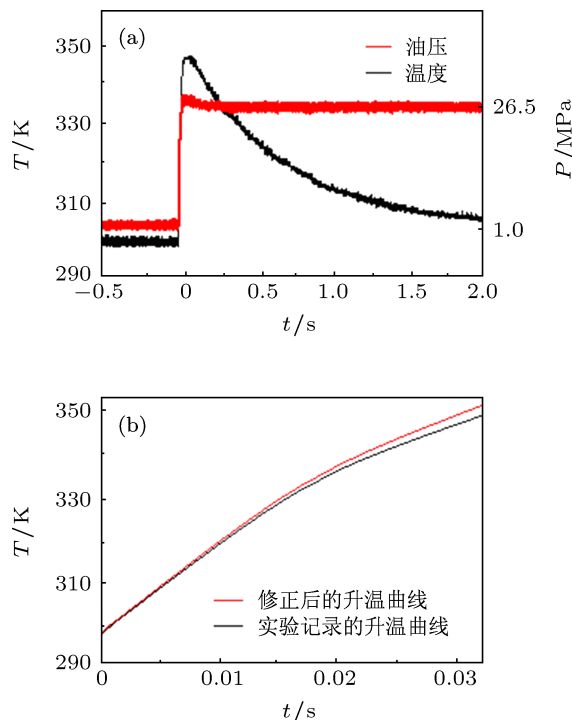


图 3 实验记录 (a) 油压和温度随时间变化; (b) 对温度上升曲线的修正

4.2 W-J 参数的测量结果

我们对 NaCl 样品在快速压缩过程中的温度信号以及油压信号进行了在线测量, 并根据压力标定结果利用记录曲线和微分中值定理计算了快速增压过程中中点压力 (P_m) 所对应的 R 值. 实验测量及计算结果见表 1.

表 1 实验测量数据及结果

样本	P_m/GPa	$P_1\text{--}P_2/\text{GPa}$	$\Delta P/\text{GPa}$	$\Delta T'/\text{K}$	$\Delta T/\text{K}$	T_m/K	$(\Delta T/\Delta P)/\text{K}(\text{GPa})^{-1}$	R	R'
1	2.95	0.70—5.19	4.49	4.5	51.9	325	11.6	0.105	0.109
2	2.75	0.30—5.19	4.89	5.3	61.0	331	12.5	0.104	0.105
3	1.20	0.60—1.80	1.20	1.0	18.6	315	15.5	0.059	0.060
4	1.05	0.30—1.80	1.50	1.2	21.6	316	14.4	0.048	0.054

说明: P_1 为初始样品中压力; P_2 为最高压力; P_m 为中点压力; ΔP 为增压幅度; ΔT 为修正后的升温幅度; $\Delta T'$ 为修正温度; T_m 为中点压力对应的瞬时温度; R 为实验的测量 W-J 参数的结果; R' 为对比计算结果 (见第 3 节).

4.3 NaCl 的 W-J 参数随压力变化规律

NaCl 的 W-J 参数 R 随压力变化关系如图 4 所示. 图中的实线为 NaCl 的 R 计算值, 方块为根据实验得出的 R . 从图中可以看出, 实验所得 R 随压力的增加而增大, 且在接近 3GPa 时其上升比例有逐渐减小的趋势. 这样的实验结果与利用第 3 节所述方法得出的 R 的计算值及其与压力的关系符合得相当好.

5 结论与展望

综上所述, 我们通过快速压缩实验直接测得了 NaCl 在 3.0 GPa 压力范围内的 W-J 参数, 测量结果与从相关的物态方程、经验公式及已知参数出发计算出的 W-J 参数符合得相当好, W-J 参数随压力增加而增加, 且变化率随压力增加呈逐渐减小的趋势. 这表明: 利用快速增压直接测量物质的 W-J 参数的方法是可行且可靠的.

W-J 系数是一个热力学微分式定义的函数, $\left(\frac{P\partial V}{\partial H}\right)_P = R(P,T)$, 是在压强不变的条件下, 体积能变化与热焓变化的比例系数, 从热力学变量关系推导证明这个系数不是一个常数, 而是以压力和温度为变量的双变量函数. 本文只是测量了常温附近

四个压力点的 W-J 系数. 对于 W-J 物态方程而言, 需要的是 P - T 面上任意点的 $R(P,T)$, 还需要找出 R 对 P 或 T 的偏导数关系, 因此还有大量工作要做.

此外, 本文实验的压力范围还可以进一步扩展, 在更宽范围的测量结果应更能反映出 W-J 参数随压力变化的规律, 今后拟通过改用不同构形及材质的压砧等方法提高测量压力, 在更宽范围开展 W-J 参数与压力关系的实验研究.

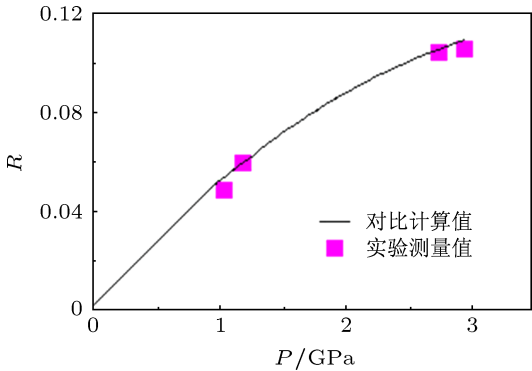


图 4 NaCl 的 W-J 参数实验测量和计算结果

本文成功地建立了直接测量 W-J 参数实验方法, 今后拟选择一些在物态方程方面更需求的代表性物质来进行研究.

感谢中国工程物理研究院陈俊祥研究员、吴强研究员对本文的指导和建议, 感谢武汉理工大学黄海军教授的有益讨论, 感谢西南交通大学刘福生教授在实验等方面的大力支持, 感谢中科院苏州纳米所纳米加工平台曾中明研究员在论文撰写中提供的帮助.

谨以此文纪念经福谦院士对本工作长期的关心、支持和帮助.

- [1] Wu Q, Jing F Q 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 4343
- [2] Jing F Q 1999 *Experimental Introduction to Equation of State* (the second Edition) (Beijing: Science Press) p1–399 (in Chinese) [经福谦 1999 实验物态方程导引 (第二版) (北京: 科学出版社) 第 1—399 页]
- [3] Li X Z, Wu Q 2001 *Chin. Journal of High Pressure Phys.* **15** 155 (in Chinese) [李欣竹, 吴强 2001 高压物理学报 **15** 155]
- [4] Geng H Y, Wu Q, Tan H 2001 *Acta. Phys. Sin.* **50** 1334 (in Chinese) [耿华运, 吴强, 谭华 2001 物理学报 **50** 1334]
- [5] Geng H Y, Wu Q, Tan H 2002 *Chin. Journal of High Pressure Phys.* **16** 194 (in Chinese) [耿华运, 吴强, 谭华 2002 高压物理学报 **16** 194]
- [6] Tang W F, Zhang R Q 1999 *An Introduction of the theoretic and Calculated Equation of State* (Changsha: Press of Nation University of Defense Technology) p1–306 (in Chinese) [汤文辉, 张若棋 1999 物态方程理论及计算概论 (长沙: 国防大学出版社) 第 1—306 页]
- [7] Anderson O L 2000 *Geophys. J. Int.* **143** 279
- [8] Wu Q 2004 *Ph. D. Dissertation* (Mianyang: Graduate School of China A Cademy of Engineering Physics) (in Chinese) [吴强 2004 博士学位论文 (绵阳: 中国工程物理研究院)]
- [9] Zhorkov V N, Kalinin V A 1971 *Equation of State for Solids at High Pressure and Temperature*. New York and London: Consultant Bureau, p1
- [10] Wu Q, Jing F Q 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 49
- [11] Wu Q, Jing F Q 1996 *Chinese Journal of High Pressure Physics* **10** 1 (in Chinese) [吴强, 经福谦 1996 高压物理学报 **10** 1]
- [12] Boehler R, Kennedy G C 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 4183
- [13] Boehler R, Getting I C, Kennedy G C 1976 *J. Phys. Chem. Solids* **38** 233
- [14] Ramakrishnan J, Boehler R, Higgins G H, Kennedy G C 1978 *J. Geophys. Res.* **83** 3535
- [15] Hong S M, Chen L Y, Liu X R, Wu X H, Su L 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 053905
- [16] Chen L Y 2005 *M. S. Dissertation* (Chengdu: Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [陈丽英 2005 硕士学位论文 (成都: 西南交通大学)]
- [17] Huang D H, Liu X R, Su L, Shao C G, Jia R, Hong S M 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 5327
- [18] Huang D H, Liu X R, Su L, Hu Y, Lv S J, Liu H L, Hong S M 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2441

An experimental method to measure W-J parameters*

Chen Li-Ying¹⁾²⁾ Liu Xiu-Ru¹⁾ Li Ming-Fa²⁾ Zhang Dou-Dou¹⁾
Wang Ming-You¹⁾ Hong Shi-Ming^{1)†}

¹⁾ (Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

²⁾ (School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(Received 11 October 2012; revised manuscript received 11 October 2012)

Abstract

The W-J equation of state proposed by Wu qiang and Jing fu-qian is a volume equation with pressure and temperature as the independent variables, which is mutually complementary to the Grüneisen equation of state, and is extending and perfecting in theory of the equation of state. It is significant to determine the W-J parameters for the study and application of the equation. The W-J parameters can be educed from the Grüneisen parameters and adiabatic bulk modulus, but it is difficult to take into account the uncertainty of these parameters. In this paper we explore a method of direct measurement of the W-J parameters. Temperature and pressure were recorded in situ during the rapid compression process, in which the rate of change in temperature was obtained, with pressure at midpoint pressure during the isentropic compression process, through correcting temperature and increasing substantially pressure combined with mean value theorem, and finally the W-J parameters were obtained according to equation $R = (P/T)(\partial T/\partial P)_S$. No additional parameter was introduced in the whole process. In addition, as a comparison, the W-J parameters and their relationship with the pressure of sodium chloride were also calculated by using the equation of state, the empirical formula and known parameters. The results showed that the experimentally measured W-J parameters are increased with increasing pressure, and all the W-J parameters obtained by experiments are in good agreement with those by calculation. This suggests that the experimental method in rapid compression process is feasible and reliable for the direct measurement of the W-J parameters.

Keywords: sodium chloride, Wu-Jing parameter, rapid compression, high pressure

PACS: 91.60.Gf, 91.60.Fe, 62.50.-p

DOI: 10.7498/aps.62.079102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10299040, 11004163, 10774123), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2011-Ia-003).

† Corresponding author. E-mail: smhong@home.swjtu.edu.cn