

同步辐射 X 射线光源在高压科学研究中的应用 *

徐济安[†] 毕延^{††}

(中国工程物理研究院流体物理研究所 冲击波物理与爆轰物理重点实验室 绵阳 621900)

摘要 同步辐射 X 射线光源已经成功地应用到高压科学研究的诸多领域. 文章简要回顾了同步辐射高压技术的发展历史, 简要介绍了同步辐射 X 射线衍射技术在高压状态方程、强关联体系、地球内部物质以及早期生命起源等研究中的应用. 介绍了同步辐射 X 射线光谱技术(包括晶格振动声子谱的测量)在高压研究中的应用, 此外, 还介绍了时间分辨的同步辐射技术在冲击压缩研究中的应用, 最后展望了未来先进光源应用于高压科学研究的前景.

关键词 高压科学, 同步辐射, 金刚石压砧高压技术, X 射线衍射, 非弹性 X 射线散射, 状态方程

Application of synchrotron radiation X-ray sources in high pressure research

XU Ji-An[†] BI Yan^{††}

(National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics,
Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract Synchrotron X-ray sources have been successfully applied to various areas in high-pressure research. We briefly review their applications in basic measurements of the equations-of-state and phonon spectra, as well as in shock wave experiments and understanding the interior of the Earth. We also give a brief overview of the prospects of synchrotron light source applications in high-pressure science.

Keywords high-pressure science, synchrotron radiation, diamond anvil cell high pressure technology, X-ray diffraction, inelastic X-ray scattering, equation of state

1 引言

从 20 世纪 60 年代出现第一代同步辐射光源开始, 历经半个世纪的发展, 到现在通用的第三代光源, 同步辐射光源的性能得到了极大的提升. 在每一代光源的更新中, 除了光源亮度有几个数量级的增强外, X 射线的质量(包括平行性、偏振性、脉冲的时间结构、相位的相干性以及稳定性等方面)都有极大的提高. 这些进展都为它在高压科学研究中的应用奠定了良好的基础.

同步辐射光源产生的光辐射包含了能量范围极宽的电磁波(从低能的红外辐射到能量超过 100keV 的高能 X 射线). 目前, 在高压研究中应用的同步辐射光源主要是 X 射线(本文不拟讨论光源的其他部

分, 例如红外、可见光部分在高压研究中的应用, 虽然这方面的应用也很重要). 一般而言, 所涉及的波长大约在 0.1nm 以内(相应于高于 12keV 的 X 射线), 属于短波 X 射线(或硬 X 射线)的范围. 另外, 尽管大压机高压技术一直在高压研究中得到广泛的应用, 然而, 我们在 30 年前曾在本刊介绍过的, 当时还在发展中的金刚石压砧高压技术^[1], 近年来已经成为世界高压研究中的主流. 本文也主要介绍同步辐射产生的 X 射线在金刚石压砧高压技术中的应用.

* 国家自然科学基金(批准号:10874158)资助项目;中国工程物理研究院科学技术发展基金重点项目(批准号:2008A0101001)

2011-10-28 收到

[†] Email: xu100800@yahoo.com.cn

^{††} Email: biyan_cn@yahoo.com.cn

2 同步辐射高压技术的发展历史

金刚石压砧高压技术极大地推动了高压研究向前发展,除了红宝石压力规及时地出现并被广泛使用以外^[2],一个重要的原因是样品的小型化.由于金刚石本身的尺度很小,这一技术所能包容的样品尺度(目前在数微米至数十微米的量级)也就自然地比传统的大压机高压技术所能包容的样品(毫米至厘米量级)小得多.事实上,这一特点也曾经使金刚石压砧高压技术的有效性遭到质疑,特别是遭到当时还处于“文化大革命”强烈影响下的中国高压科学界的普遍质疑(主要的质疑是,这么小的样品会有用吗?).但是,只有在这么小的区域内,高质量的高强度金刚石才有可能维持极大的压力梯度,从而使极高的样品压力得以保持住(在高压科学中,一般所谓的压力,更严格地说应该是物理学中所定义的压强).而且,由同步辐射光源所催生的近代 X 射线光学技术,从上世纪 70 年代开始,得到蓬勃发展,使良好聚焦的同步辐射 X 射线的尺度从 $100\mu\text{m}$ 逐渐缩小到 $10\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 甚至亚微米的水平.这种极细的同步辐射 X 射线束,就成为金刚石压砧技术天赐的精密和细微的探头.现在,纳米尺寸的样品的 X 射线衍射也已经成为可能.可以说,这种同步辐射和金刚石压砧这两项技术昨天开始的强强结合,注定了同步辐射金刚石压砧高压研究今天的辉煌.

同步辐射 X 射线最早应用到高压研究中,可以追溯到 W. Bassett, E. Skelton 等人更早一些时期的工作,但是,同步辐射正式在高压 X 射线衍射研究中扮演重要角色的标志是,在美国纽约长岛的 Brookhaven 国家实验室的国家同步辐射光源 (NSLS) 专用的高压 X 射线——同步辐射束线 X17 (特别是 X17C) 在上世纪 90 年代建成和投入使用.虽然, X17C 这一束线最初由美国华盛顿的卡内基研究所地球物理实验室 (Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington)、海军实验室 (Naval Research Laboratory) 和 Lawrence Livermore 国家实验室共同筹资建成,但实际上,主要是由卡内基研究所地球物理实验室的著名科学家毛河光亲自领导,并由我国旅美高压科学家胡静竹具体管理的.胡静竹在 X17C 工作了将近 20 年,见证了这一条光束线的光辉岁月.她在 2008 年从 X17C 退休时, Brookhaven 国家实验室特别向她颁发了当年的优秀服务奖.

目前,世界各国的同步辐射装置一般都建立了高压研究的专用束线,除了 X17 外,比较著名的还有欧洲联盟建在法国 Grenoble 的欧洲同步辐射光源 (ESRF) 的两条专用的高压 X 射线同步辐射束线 ID-09 和 ID-27 (分别于 1993 年和 1998 年开始建设,并分别于 1994 年底和 2005 年开放用户实验),以及同样在新世纪启用的美国芝加哥的 Argonne 国家实验室的先进同步辐射光源 (advanced photon source, APS) 的两条专用的高压 X 射线束线: HPCAT 和 GeoCARS. 而且,在后一个同步辐射光源中,除了这两条光束线外,还有 11 条光束线采用高压研究技术(见图 1). 国内,在北京的中国科学院高能物理研究所北京正负电子对撞机的第一代同步辐射装置 (BSRF) 上,国内第一条专用的同步辐射高压 X 射线束线也在其开拓者车荣钰、刘景等科学家的努力下,经过近 10 年与其他束线共享的经历之后,于 2001 年开始建设,并于 2003 年开始逐渐投入使用.最近,国内的第三代光源——上海同步辐射光源也开始讨论建设专用的高压 X 射线同步辐射束线.无疑,这是符合世界潮流和国家研究需要的正确抉择.

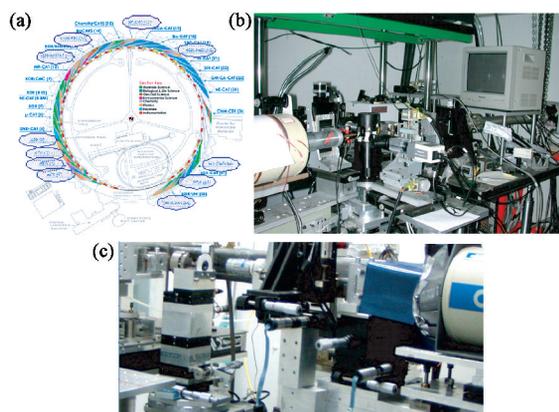


图 1 同步辐射装置中的高压实验站照片 (a) 美国芝加哥的 Argonne 国家实验室的先进同步辐射光源 (APS). 除了高压专用的 HPCAT 和 GeoCARS 之外,还有其他 11 个光束线都结合了高压技术,可以开展静高压实验研究工作(带圈标记的线站);(b)北京正负电子对撞机同步辐射装置高压实验站, X 射线束由右向左入射;(c) Brookhaven 国家实验室 NSLS 的 X17C 高压实验站, X 射线束由左向右入射

3 同步辐射 X 射线衍射技术在高压状态方程研究中的应用

材料的体积随压力的变化,即所谓状态方程问题,关联着材料内部的原子间的相互作用,是高压科

学研究中最为重要的问题. 由于 X 射线衍射可以直接测量材料内部的原子之间的距离(或晶面间距), 所以它也一直是确定材料状态方程的最有效的手段. 在应用同步辐射光源产生的 X 射线之前, 金刚石压砧加载下的高压 X 射线衍射测量一般均采用实验室的普通 X 射线源和 X 射线感光软片, 但由于样品的量太少, 每一个实验点需要一至两个星期的时间曝光, 即使采用转靶 X 射线源和弯曲位置灵敏探测器(curved position sensitive detector, CPSD), 也需要两天时间曝光. 高亮度同步辐射光源的出现, 无疑为高压科学的应用创造了良好条件. 通常, 每一个实验点的曝光时间缩短到只需要数秒到数分钟.

由于同步辐射光源发出的 X 射线包含了极宽的能量范围, 也就是所谓的“白光”, 为了有效地利用同步辐射这种光源发出的所有能量的 X 射线, 在很长一段时间, 同步辐射的高压研究, 极大地发展了称为能量色散的 X 射线衍射技术(EDXD). 这一方法采用所有能量的 X 射线对晶体内相同原子平面的衍射, 通过能量分析, 得到精确的晶面间距. 结合红宝石高压规的使用, 大量材料的状态方程可以相当精确地测出. 一个著名的例子是氢和氘的状态方程的获得.

利用 X 射线测定状态方程的基本原理是使用 X 射线相干的弹性散射造成的衍射现象, 这种衍射反映了晶体样品内晶面间距离的信息. 根据这些距离的直接测量, 晶体的基本单元——晶胞的体积的测量可以准确到千分之一, 甚至万分之一. 因而, 这样测定的体积有很高的精度, 它反映的基本上是晶体体积的本征大小(还不能探测到缺陷和微量杂质的影响). 其实, X 射线被原子散射实质上是被原子中所有电子散射. 散射的强度与电子数的平方成正比. 因此, X 射线方法对重元素很有效, 对轻元素效果就比较差. 对只含有一个电子的氢和氘而言, 几乎没有成功的先例. 在金刚石压砧中, 采用 X 射线衍射技术, 氢和氘的状态方程测量的成功, 除了技术上的精心考量外, 高亮度的现代同步辐射 X 射线光源是必不可少的先决条件.

在高压下将氢或氘样品注入金刚石压砧中的样品孔, 在室温下, 超过 6.3GPa(1GPa 约为 1 万大气压左右)时, 氢或氘就会固化, 成为多晶固体; 采用高亮度的同步辐射 X 射线, 第一次采用 X 射线衍射方法完成了高压下氢或氘的体积的直接测定^[3]. 但当压力增加到 50GPa 以上时, 由于金刚石的变形和样品内部的应力, X 射线衍射的背景增加, 淹没了本来

就很微弱的多晶固体氢或氘样品的衍射信号. 为了克服这一困难, Loubeyre 等将氘和氢或氘一起注入样品孔中, 并在柔软的固体氘中生长了单晶的氢或氘(见图 2)^[4]. 利用比多晶强几个量级的单晶衍射, 从而重新成功地找到氢或氘的(100), (002)和(101)等各衍射峰. 在欧洲同步辐射光源中的 ID-09(早期称为 BL3)光束线上, 测定了压力增加至最高值 120GPa 时氢和氘的状态方程(见图 2), 并得到以下结论: (1) 氢和氘有几乎完全一样的状态方程. 在这个压力范围内, 它们都是密排六方结构. (2) 氢和氘的 c/a 比值随压力增加而减小, 从球形原子密排结构的 1.63 一直减小到 120GPa 时的 ~ 1.58 . 这表明, 在压力增加的过程中, 球形原子分布的可能性不断在降低, 各向异性不断在增加. 很明显, 静态高压的 H_2 的状态方程测定, 对实验和理论都提出了挑战. 尤其是在 150GPa 时, 氢和氘的第三相(Phase III)可能会出现, 在超过 150GPa 的条件下, 关于氢的实验结果是极其诱人的. 这些结果又可能与氢的金属化现象——金属氢^[5]密切相关.

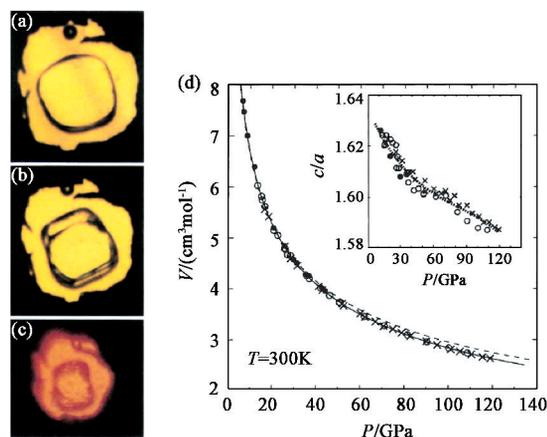


图 2 氢和氘的状态方程. 左图为在金刚石压砧中以氘为传压介质制备的单晶氘, 图(a)、(b)、(c)分别是单晶氘在 10GPa, 14GPa 以及 119GPa 高压下的照片; (d)为测得的状态方程(压力 P 和比容 V 的关系)

由于同步辐射光源的不断更新, 更强、更亮的光源不断出现, 研究的课题就向更精密的方向发展. 虽然能量色散的 X 射线衍射(EDXD)方法提供了最有效、最经济使用同步辐射光源的手段, 但由于这一方法所采用的 Si(Li)或纯 Ge 能量分析探测器有比较宽的自然宽度, 目前, 还没有研制出更好的探测器. 所以角度色散 X 射线衍射方法(ADXRD)又成了目前同步辐射高压 X 射线衍射研究的热门技术. 采用硅晶体单色器可以获得高纯度的单色 X 射线, 这种高纯度的、高单色性的 X 射线源过去是从来没有

的,也是不可能得到的.而且选出的高能量的(短波长)入射 X 射线还可以得到更多的衍射线,这使高压下的衍射测量得以上升到一个新的水平.进一步的努力就集中在确定晶体中原子位置,现代同步辐射高压科学所发现的一系列新相就是这一技术的具体成果.

4 同步辐射高压技术在强关联体系研究中的应用

作为典型的非放射性 f 电子过渡金属,金属铈有着非常奇特的高压性质.在并不高的温度和压力条件下,在铈的相图中存在一个固相区临界点.在这一临界点的两边,存在两个体积不同但都为面心立方结构的 γ 相和 α 相.在常温下由低压的 γ 相向高压的 α 相转变时,体积收缩 14%—17%.这一体积坍塌随温度增高而减小,直至到达临界点.其实,金属铈也是目前唯一在固相区发现的具有临界点的元素.

一些理论的研究表明,这一个临界点应该对应着 Landau 理论中的三阶临界点,因而在这个临界点的上方(较高温高压方向),应该有一个二级相变的相边界.这表明高压的 α 相比具有最高晶体对称性的面心立方结构的低压 γ 相有较低的对称性.因而这一相转变应该造成了某种对称性丧失,用专业的术语来说,这一相转变应该对应着一种对称破缺.但是,这一理论预言在金属铈中应该出现的这一对称破缺,虽然已经有很多间接的证据,但迄今为止,还没有直接的 X 射线的证据.我们采用北京电子对撞机同步辐射装置高压光束线中较低能量(17keV)的单色 X 射线,第一次在低衍射布拉格角(2.2°—3.5°)的区域中观察到疑似代表对称破缺的超结构的衍射信号.它们在压力的作用下,一致移向代表尺度减小的大衍射角方向(见图 3).另外,这个超结构还可能是一种二维结构,是否能在实验中找到相应的衍射峰,完全决定于这个二维结构的取向,因而并不是每一次实验中都能找到.然而,尽管北京同步辐射光源高压光束线给了我们很大支持,但由于实验需要的曝光时间大大超过了目前北京同步辐射光源高压光束线可能提供的实验机时,我们得到的这些衍射峰的强度还太低,需要更多的实验机时和更多的实验来证实.除此之外,我们还发现铈的低压 γ 相在高压下有强烈的纵声子软化现象,这种软声子模的出现应该是 γ 相向 α 相转变的合理的动力学机制^[6].

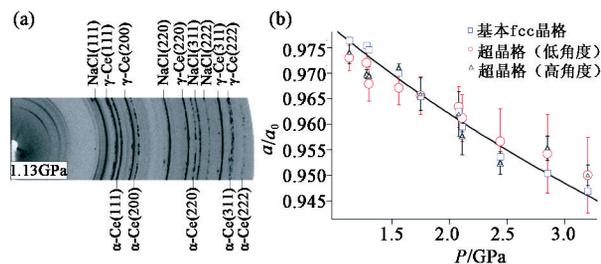


图3 利用北京电子对撞机同步辐射装置高压光束线较低能量(17keV)的单色 X 射线,通过高压 X 射线衍射实验,我们在低衍射角(2.2°—3.5°)的区域中观察到了疑似 α -Ce 对称破缺的超晶格结构.(a)压力为 1.13GPa 时观测到的原始二维 XRD 衍射图,其中最左侧低衍射角位置的 4 条较弱的衍射峰即为疑似超晶格的衍射峰,而标记为 NaCl 的衍射峰来自样品周围作为压力标准与传压介质的 NaCl;(b)超晶格的平均压缩比(a/a_0)随压力的变化与基本 fcc 晶格压缩比随压力的变化的比较.可以看到,在实验误差范围内,高、低衍射角位置的衍射峰所代表的超晶格与 α -Ce 的基本 fcc 晶格的压缩比随压力的变化基本一致,即它们有相同的状态方程.同时可以看到,超晶格结构的压缩比具有较大的误差,除了因为衍射强度相对弱外,根据衍射理论分析,相当低的衍射角应该是误差较大的主要原因

5 同步辐射 X 射线光谱技术在高压研究中的应用

实际上,同步辐射 X 射线光源在高压科学研究应用的历程中,虽然 X 射线衍射是采用的最主要的技术,但随着研究工作的深入,同步辐射 X 射线成像、射线谱以及散射的研究成果愈来愈多,在高压研究的各个方面都采用了同步辐射 X 射线.可以说,没有同步辐射 X 射线光源,就没有现代的高压科学.

一般而言,在具体实验中,在同步辐射 X 射线光束线上,装好样品的金刚石压砧应该被准直好的 X 射线穿过.X 射线光束可以从金刚石压砧的压砧面的法线方向入射(正入射),也可以从金刚石压砧的压砧面的切线方向入射(侧入射),如图 4 所示.这束 X 射线与样品的各种相互作用是采用放置于样品周围的各种探测器来测量.结合不同方向入射的全景成像结果,也可以直接测定压砧的样品腔内样品的体积.这对衍射效应比较不明显的材料(比如流体和无定型材料)的状态方程测量提供了一种新的方式.在 30 μm 大小的样品中,目前的精度已经可以达到 25nm 的分辨率,因而这种状态方程的测量精度也可以达到约 0.1% 的水平,已经接近衍射方法的测量精度.这一方法的进一步提高是值得期待的.另

外,侧入射技术也提供了测定高压下材料屈服强度的一种新方法。

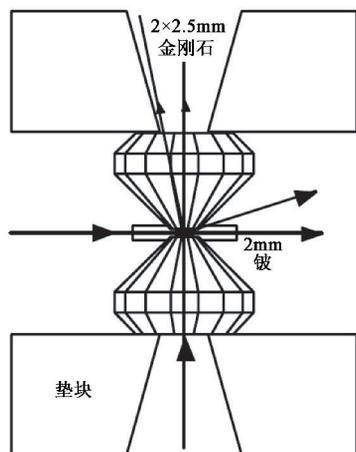


图4 对金刚石压砧中的样品,同步辐射 X 射线可以有不同入射方式,这里显示的有正入射和侧入射两种

在测定了状态方程和原子位置之后,原子的运动和原子中电子的状态就是高压科学家最为关心的问题,也是目前同步辐射高压研究正在拓展的主要方向.这些过程都会牵涉到能量转移,亦即 X 射线的非弹性散射.图 5 是在高压下采用两种不同技术测量的铁和钨的晶格振动(声子)谱.它们详细地描述了固体材料中位于周期性晶格格点处的原子集体振动的行为.这里,采用的第一项技术称为核共振非弹性 X 射线散射(NRIXS),这一技术是利用固体样品中放射性原子产生的无反冲自发辐射(穆斯堡尔辐射)的能谱得到的.如图 5(a)所示,这里表现的是在能量空间中晶格振动模式的分布——声子态密度(而不是包含更多信息的另一种技术可能提供的声子的色散关系).这一方法在技术上相对简单,但仅能适用于有放射性同位素的样品(例如图 5(a)实验采用的样品是有放射性的铁同位素:Fe⁵⁷);而采用的第二项技术则是 X 射线的非弹性散射,根据 X 射线在一定的晶体方向上散射前后的能量和动量变化,确定在这个方向上声子的振动能量(或振动频率).通过对所有晶体方向的测量,构建起如图 5(b)所示的钨在整个布里渊区的声子谱(色散关系),这一方法对任何由原子构成的晶体都适用.当然,为进行技术上极为复杂的 X 射线非弹性散射的实验,还必须事先准备好一个好的单晶样品.目前,国内的两个具有短波 X 射线的同步辐射光源(即北京同步辐射光源(BSRF)和上海同步辐射光源(SSRF))都还没有建立起这些技术.尽快填补这一空白,无疑是目前摆在国内同步辐射科学家、晶体学家、固体科学家和高压科学家面前的共同的光荣使命。

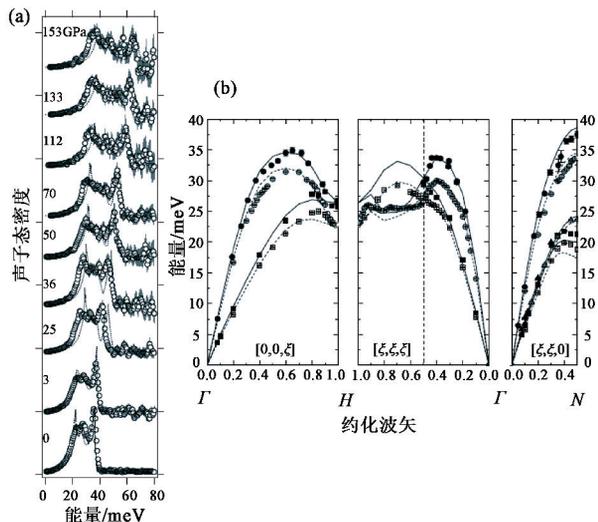


图5 利用 X 射线的非弹性散射测得的铁和钨的晶格振动谱 (a)利用穆斯堡尔效应测得的铁在 150GPa 时的晶格振动谱;(b)在 17GPa 时钨的声子色散关系(其中实心符号代表非弹性 X 射线散射测量结果,空心符号代表非弹性中子散射测量结果,圆形符号代表纵声学模,方块代表横声学模.沿 $(\xi, \xi, 0)$ 方向的三角与方块分别表示 2 个非兼并的横声学模 $TA[110] \langle -110 \rangle$ 和 $TA[110] \langle 001 \rangle$)

除了 X 射线光源本身的优化,近代各个同步辐射高压站逐步建立了高温和低温条件.低温条件的建立,又为更多重要物理参数的精密测量创造了可能.双面激光加热技术可以使压砧中样品腔内的样品在高压下加热到数千度.这一高温条件,又为人们对于高压下的熔化现象的研究提供了可能.图 6 是采用同步辐射 X 射线观察到的铁的熔化过程.在升温的过程中,铁的晶格的衍射逐渐被熔融液态铁的散射所取代,这里的散射谱图包含了原子近邻的信息,我们可以依靠它们来了解熔融铁中的铁原子的配位环境^[7].另外,这里的高温高压条件又为我们创造了模拟地球内部的环境,使我们得以了解地球内部的真实情形(见图 7)。

6 同步辐射高压技术在地球内部物质研究中的应用

与人类已能自由地到太空翱翔不同,到目前为止,地球内部还是人类的禁区.由于大量地球物质的堆积,在地球内部形成了天然的高压环境,而地球内部的高温则是由于包括地球内部放射性物质的核爆炸等在内的多种因素造成的.直至今日,人类挖掘的最深井也只有 11km 深,与地球的平均半径 6400km 相比,只是一个微不足道的小数.而近年来极为火热

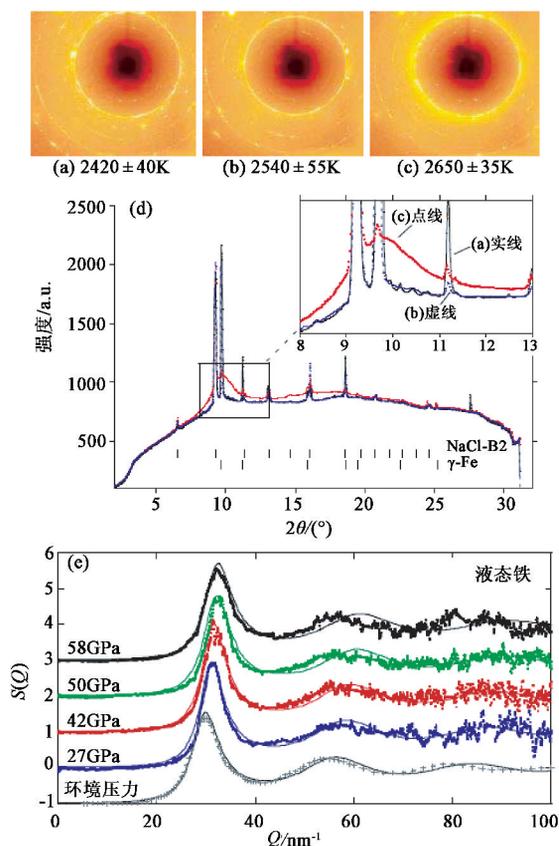


图6 在50GPa的高压下铁的X射线衍射图谱(a)和(b)为未熔化时不同温度下固态铁的衍射图像记录;(c)熔化后液态铁衍射图像记录;(d)由上述衍射图像记录综合的衍射图谱;(e)由高压X射线散射所确定的液态铁的结构因子 S 与散射动量 Q 的关系曲线

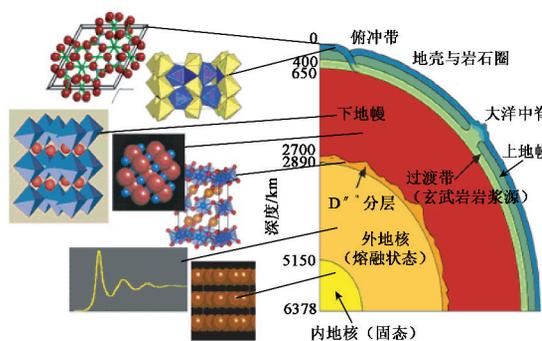


图7 通过高温高压实验,人们目前对地球内部的物质组成和状态有了较深入的了解。例如,在板块俯冲带可能出现从橄榄石到尖晶石的相变;下地幔的主要矿物是钙钛矿;在核幔边界的超低速带,钙钛矿进一步转变成超钙钛矿;地核分为液态的外地核和固态的内地核,其主要组分是铁,并含有少量其他轻元素(如Si和S等)

的海洋深潜和国内的超深井计划,只刚刚完成了向地球内部5km的进军,而耗资极大的中国地球深部探测计划,也只是包括在海拔4400m的喜马拉雅山罗布莎地区、山东莱阳、云南腾冲等地的7个钻探项目。在实行中,国家将从这7个钻探点中选择一处进

行超越10km的科学钻探,并用地下爆破的方法,通过追踪反射信号,探明数十公里地下的结构。从这个意义上讲,人类对深部地球内部真实情况的了解,其实完全依赖于高温高压科学的实验模拟。比如,通过前面介绍的同步辐射X射线在高温高压下铁的熔点的测量,确定了熔融液态铁外核的温度大约在4000°C左右,固体铁内核的温度则更高。又比如,地球内部地幔的主要矿物是钙钛矿,而在核幔边界的温度压力条件下,钙钛矿转变成超钙钛矿,它对应着地震学研究发现的一区域的低速带。而地球的磁场则是由于外核液态铁的对流造成的。最近同步辐射的实验表明,在外核条件下的液态铁并不简单地是一种结构,而可能是有两种不同的结构,因而,外核的对流其实可能是两种不同结构的液态铁的相当复杂的对流,这种复杂性也许就是地磁复杂性的原因。其实,为了了解地球内部的信息,优秀的地球科学家一直是推动高压科学向前发展的最主要的力量之一。

地球科学已有的研究表明,地球上地幔物质是以硅、镁、钙、铁等这些基本元素的氧化物为主构成的。上世纪60年代,科学家发现在17GPa和1000°C的温度下会发生由橄榄石结构到尖晶石结构的相转变。在这个相变过程中,密度增加10.6%。这一相变可能是造成地球深部410km处(17GPa)密度不连续面的主要原因,也就是说,该密度不连续面可能是橄榄石和尖晶石的分界面。因而,发生于410—670km左右的深源地震,都是由地球构造运动引发的相变失稳造成的。某些地壳橄榄岩在板块俯冲过程中迅速发生向尖晶石的转化,造成了密度的骤然升高、体积突然塌缩,形成构造失稳,从而引发深源地震。这是迄今为止唯一的一个似乎清晰的相变引发地震的物理图像。由于岩石圈中所含橄榄石矿物有很大的储量(占全部矿物的50%以上),所以这一物理图像被广泛接受。

陈久华利用Brookhaven的同步辐射光源NSLS的X17B1光束线,采用大压机的X射线衍射装置,研究了铁橄榄石到同样化学组分的尖晶石结构相变^[8]。他发现铁橄榄石到其尖晶石结构的转变压力其实只有6.9GPa,比原先估计的17GPa低得多。而且,将样品加压至6.9GPa后,以每分钟0.03K的速度升温,采用成像板记录整个升温过程的衍射信息。最后,他发现铁橄榄石从638K开始相变,在25分钟之后,温度升高45K,达到683K时,相变完成。在相变过程中,衍射峰的宽度也在不断地变化,

这表明,相变过程也伴随着应力的变化.而且,在橄榄石相的内部应力比尖晶石相要大得多.这一研究的结果似乎与400—600km的深层地震的相转变起源学说并不一致.因为这一相变只发生在~700K的温度,比地球内部400km处的温度要低得多,而且,经过相变得到的应力消除的结论与地震需要的应力累积的估计也明显不符.但是,这只是铁橄榄石的实验,而岩石圈中的橄榄石矿物中,铁橄榄石成分只有10%,对其他的镁橄榄石和镁铁橄榄石成分的实验表明,这一深源地震的物理图像比原先的设想要复杂得多^[8].

7 同步辐射高压技术在早期有机物与生命起源研究中的应用

“无机物质能不能转变成有机物质,如果能,又是怎样转变的?”这一直是不少科学家在很长一段时间内感到困惑的问题.这一问题直接导致了对于石油的生物成因和非生物成因的不同理解(其实,这一争论曾经是当年开挖目前最深的11km深井的一个原因).一些学者相信,石油是可以由非生物生成的.从1989年起,谢鸿森就开始从事这一问题的研究.他和他的学生将石墨和水密封在铜的样品管中,在他们的六面顶大型压机上加上高温高压,在一些样品管中就产生了气体.只是当时还不能分析这些气体.1992年,徐济安建议当时从事金刚石压砧研究的翁克难研究这一问题(谢鸿森和他的学生也就转向了含有有机物质的泥岩的实验,他们后来也发现了无机物的确能在高温高压的条件下生成烃,而且,生成的烃类是反手性的^[9]).翁克难和他的同事把石墨、菱铁矿和水放在金刚石压砧中施以高压,然后用激光加热样品,通过透明的金刚石压砧,他们在显微镜下观察到气泡的形成,并鉴定出这些气体是以甲烷为主的烃类气体.因而他们认为,在地球深部的高温高压条件下,石墨、碳酸盐和水共存,有生成烃的有利条件^[10].2003年,在卡内基研究所地球物理实验室做博士后的H. P. Scott,通过徐济安了解到这一成果后,也完成了类似的实验,得到了相同的结论^[11].最近,徐济安在卡内基研究所的同事A. F. Gonchrov等人研究了甲烷在这种环境中的化学反应,他们发现,甲烷除了可以生成乙烷之外,还可以生成丙烷、丁烷.同时,这个化学反应过程也是可逆的,即把乙烷放在同样的环境下,也可以生成甲烷,

也可以分解成分子氢和石墨.这表明在地球深处的这种合成烃类的反应过程,更多是受热力学控制的,并不一定需要有机物的参与^[12].很明显,这种无机物在高温高压下的成烃机制,是一种新的极为重要的成烃机制.在地球的长期演化的过程中,频繁出现的剧烈的造山运动和诸如闪电、雷击等一些偶然出现的高温高压过程,都应该在有机物质演化的历史事件中扮演重要的角色.

8 时间分辨的同步辐射技术在冲击压缩研究中的应用

同步辐射X射线在高压科学研究中的一个最新的进展,是冲击波实验第一次在同步辐射X射线装置中实现^[13].同步辐射X射线提供了被冲击材料在纳秒(10^{-9} s)或皮秒(10^{-12} s)时间分辨的衍射和成像的信息,从而为快速的冲击过程提供了新的研究手段.图8是该项实验的设计、装置和一些结果.这一实验是在美国芝加哥的Argonne国家实验室的先进同步辐射光源(APS)的专用的高压实验站HPCAT上完成的.其实,高压科学一直存在两种平行而又互相补充的研究方法——动态高压和静态高压方法.上面介绍的金刚石压砧技术代表着目前静态高压物理研究的主流技术,在这一技术中,压力的加载是以秒、分甚至小时、天为单位进行的.因而加压过程产生的热,一般都会通过压力容器传递出去.整个压缩过程是相当精确的等温过程.与此相对应,动态高压则是以爆炸、冲击或强激光在瞬间产生的高压,整个压缩过程在微秒或更短时间内完成.由于压力的加载时间短(微秒、纳秒或皮秒),加压过程产生的热量不可能一下子传递出去(热传导是以声速传播的),伴随着压力的增加,温度也会骤然增加,接近于绝热过程.过去,由于实验手段完全不同,这两种技术的交流仅限于会议中实验结果的讨论.随着这一实验的实现,可以期望动态高压和静态高压这两种研究方法会进一步结合,由这两种技术结合而产生的新的高压科学实验有望在同步辐射光源的基础上得以实现.

9 对未来先进光源应用于高压研究的展望

目前,被称为第四代光源的自由电子激光

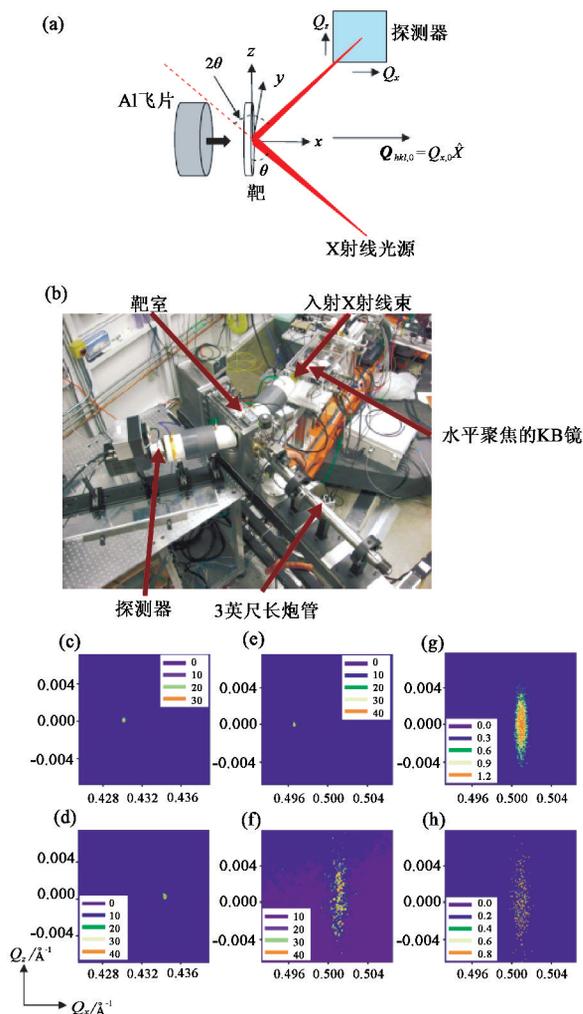


图8 在美国芝加哥的 Argonne 国家实验室的先进同步辐射光源 (APS) 的高压专用束线与实验站 HPCAT, 首次成功地尝试了冲击压缩 X 射线衍射实验。(a) 和 (b) 分别为冲击压缩实验的实验设计原理图和实验装置照片;(c) — (h) 为实验结果的倒格子空间衍射图样。实验样品分别为纯的和镁掺杂的氟化锂单晶;(c) 和 (d) 分别表示纯氟化锂单晶在冲击前和冲击中的衍射图样;(e) 和 (f) 分别表示镁掺杂的氟化锂单晶在冲击前和冲击中的衍射图样;(g) 和 (h) 分别表示采用两种不同的结构参数对图 (f) 实验结果的数值模拟

(FEL) 已经初步实现, 它的平均亮度比第三代同步辐射光源高出 2—3 个量级, 峰值亮度高出 10 余个量级, 脉冲宽度仅为 $\sim 100\text{fs}$ (10^{-15}s), 单脉冲光子数可达 $\sim 10^{11}$ 个, 且具有完全的空间相关性。这些特性将为动态高压研究提供强大的能力, 衍射或成像有可能在一个单脉冲中实现。但是, 目前实现的自由电子激光波长仅为 $\sim 0.1\text{nm}$, 脉冲的重复频率又太小 ($\sim 1\text{Hz}$ 左右), 这些缺陷大大限制了这一新光源在高压研究中的应用。而最新的设计的 10GeV 和具备 10 个靶位的自由电子激光光源已经有希望把最短波长缩短到 0.06nm , 如果可以进一步把它缩短到

$\sim 0.01\text{nm}$, 把某些部分脉冲的重复频率提高到微秒、纳秒到皮秒的水平, 自由电子激光在静态和动态高压研究中的应用就是毋庸置疑的。科学技术的最新成就在高压研究中的渗透和应用, 必将推动高压科学的进一步深入和发展。

目前, 在同步辐射光源进行的高压科学研究已经达到极高的压力、温度范围, 而更极端的压力和温度条件(包括极高、极低温度), 使测量的精度更高、更精细, 使高压测量可以集中到微米以下的晶粒内部和晶粒间界, 这些都是向高压科学家提出进一步挑战的科学内容(见图 9)。同时, 同步辐射光源本身还在发展, 比上海同步辐射光源更新的北京先进光源也正在策划之中, 高压科学在国内的进一步发展已经指日可待。

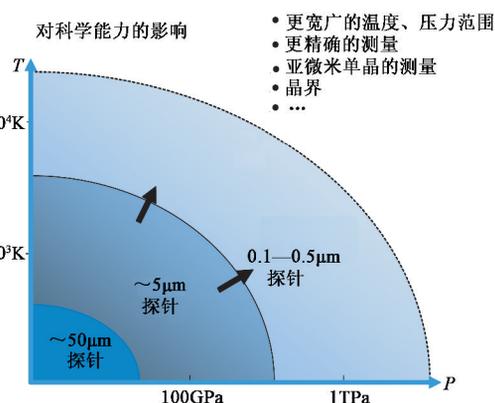


图9 高压科学技术发展所面临的挑战。目前的同步辐射高压技术已经达到了很高的压力和温度水平, 为了进一步拓展实验能力(达到 1TPa 压力和 10^4K 的高温), 还需要发展更高压力的加载技术和更精密的探测技术。例如 1TPa 压力的静高压加载技术、纳米 X 射线探测技术、亚微米单晶测量技术、晶界性质的表征技术等, 这些都是 21 世纪高压科学和技术发展所面临的重要挑战

致谢 作者感谢胡静竹教授、沈国寅博士和刘景教授的帮助。本文所使用的同步辐射高压实验站的原图是由他们提供的, 而且沈国寅博士还提供了图 9 引用的相关资料。作者也感谢与谢鸿森教授、阎永廉教授、翁克难教授、陈久华博士、杨文革博士的有益的讨论。另外, 谢鸿森教授还多次帮助作者对全文进行修改。在撰写过程中, 还与高湘华、朱孝信、潘正良、王守证、崔广霖、赵汝光、黄敏之、王佑祥、孙宗琦、姚良骅、沈永生、陆成玲、吴述扬、吴荷珍和段威武等教授、专家及学者进行过多次深入交流, 在此一并致谢。

参考文献

- [1] 徐济安, 胡静竹. 物理, 1982, 11: 82 [Xu J A, Hu J Z. Wuli

- (Physics), 1982, 11: 82 (in Chinese)]
- [2] Mao H K, Xu J A, Bell P M, J. Geophys. Res. , 1986, 91: 4673; 徐济安, 毛河光, Bell P M. 物理学报, 1987, 36: 500 [Xu J A , Mao H K, Bell P M. Acta physica Sinica, 1987, 36: 500 (in Chinese)]
- [3] Mao H K, Jephcoat A P, Hemley R J *et al.* Science, 1988, 239: 1131
- [4] Loubeyre P, LeToulle R, Hausermann D *et al.* Nature, 1996, 383: 702
- [5] 徐济安, 朱宰万. 物理, 1977, 6: 296 [Xu J A, Zhu Z W. Wuli (Physics), 1977, 6: 296 (in Chinese)]
- [6] 毕延, 徐济安. 正在准备进一步实验和撰稿, 2012
- [7] Shen G Y, Prakape V B, Rivers M L *et al.* Phy. Rev. Lett. , 2004, 92: 185703
- [8] Chen J H. Following the olivine-spinel transition in fayalite by structure refinements, Brookhaven National Laboratory. NSLS Activity Report 2000 (2000年 NSLS 的年度报告)
- [9] Du J G, Jin Z J, Xie H S *et al.* Organic Geochemistry, 2003, 14: 97
- [10] 翁克难, 肖万生, 张惠之等. 高压物理学报, 1996, 10: 241 [Weng K N, Xiao W S, Zhang H Z *et al.* Journal of High Pressure Physics, 1996, 10: 241 (in Chinese)]
- [11] Scott H P, Hemley R J, Mao H K *et al.* PNAS, 2004, 101: 14023
- [12] Kolesnikov A, Kutcherov V G, Goncharov A F. Nature Geoscience, 2009, 2: 566
- [13] Turneure S J, Gupta Y M, Zimmerman K *et al.* J. Appl. Phys. , 2009, 105: 053520