文章编号：1000-5773(2013)04-0490-05

常温高压下水的液-液相变*

王慧媛，郑海飞

（北京大学地球与空间科学学院造山带与地壳演化教育部重点实验室，北京 100871）

摘要：在 300 K、0.1～1400 MPa 条件下，利用碳化硅压腔，进行了液态水的拉曼光谱测量和研究。实验结果表明：随着压力的增大，水的对称伸缩振动峰(ν_1)整体向低频方向移动，但在约 200 和 620 MPa 处存在不连续，可明显分为 3 个区间(Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ)；水从状态Ⅰ到状态Ⅱ再到状态Ⅲ，其拉曼位移对压力 p 的变化率($|d\nu_1/dp|$)减小，表明水变得越来越难以压缩；随着压力的改变，相邻的五水分子聚合体之间的连接方式发生了变化。这些性质表明，液态水在约 200 和 620 MPa 处可能存在着液-液相转变。

关键词：高压；不连续；拉曼光谱；连接方式；液-液相变

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

水是地球上最重要的物质之一。许多研究者[1-3]对高温高压下水的性质进行了实验和理论计算研究。液态水结构的中子衍射研究表明：在－5 ℃、20～400 MPa 压力范围内，液态水逐渐从低密度水变为高密度水[4]。经典分子动力学模型也提出了低密度水到高密度水之间存在着相转变的可能性[5-6]。高温高压下水和 NaCl 溶液的电导率实验研究结果表明，液态水的电导率在 2.1 GPa 处存在着突变[7-8]，反应了不同压力条件下液态水具有不同的电化学性质。Liebscher[9]在总结液态水的电离常数时发现，在 0.2～1.0 GPa 压力范围内，温度对电离常数的影响很小，但随着压力的增加，电离常数增大，并且在 200 MPa 附近实验结果与计算结果差异较大，说明在 200 MPa 处水的电离性质存在着不连续。郑海飞等人[10]在研究高温高压下水的红外光谱时也发现，水的吸收峰面积在约 0.2、0.7 和 2.1 GPa 处存在着不连续性。Kawamoto 等人[11]发现，高温高压下 O—H 伸缩振动频率随压力变化存在着不连续性。杨玉萍[12]、孙檣[13]等人在常温高压下水和 NaCl 溶液的研究中报道了某些压力条件下拉曼光谱的不连续性，但是由于数据点较少，对于发生不连续的区间以及发生不连续的原因没有统一的认识。

拉曼光谱作为分子振动光谱，是研究水分子簇变化、获得水分子的分子内和分子间振动的一种重要手段[14]。因此本工作利用碳化硅压腔，研究 300 K、0.1～1361 MPa 条件下液态水的拉曼光谱特征。

2 实验方法

高压设备采用碳化硅压腔[15-16]，见图 1，其结构类似于 Mao-Bell 型水热金刚石压腔。压砧顶面直径为 0.8 mm，垫片采用 0.9 mm 厚的不锈钢片，样品腔直径为 0.3 mm。将样品置于垫片中心的圆孔中，通过压砧的相对运动，获得高压环境[17]。实验样品为二次去离子水，压力标定采用石英压标[18-19]。

采用英国原产的 Renishaw 1000 型拉曼光谱仪进行原位测量。光源为 Ar^+ 激光器，发射功率为

* **收稿日期**：2012-02-05；**修回日期**：2012-03-05

基金项目：国家自然科学基金(40873047)

作者简介：王慧媛(1986－)，女，博士研究生，主要从事实验地球化学研究. E-mail：wanghuiyuan1986@126.com

通讯作者：郑海飞(1952－)，男，教授，主要从事实验地球化学研究. E-mail：hfzheng@pku.edu.cn

50 mW。扫描波数范围为 100～4 000 cm^{-1},扫描时间为 10 s,次数为 1 次。

3　实验结果和讨论

300 K 时,对样品逐渐施加压力,每次加压后稳压 5 min,以保证样品处于稳态,同时测量水的拉曼谱,如图 2 所示。显微镜下观察表明,压力增加至 1 361 MPa 时,水样品仍呈液态。

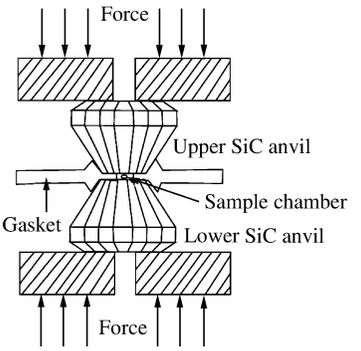


图 1　碳化硅压腔示意图

Fig. 1　Sketch of moissanite anvil cell

如图 2 所示,2 800～3 800 cm^{-1} 波数范围内对应的谱峰为水的 O—H 伸缩振动峰。对于单分子水,其 O—H 伸缩振动峰峰形尖锐,而对于实际的液态水,其谱峰发生宽化(见图 2),这是由于在液态水中,水分子之间存在氢键,形成复杂的氢键网络,显示出一种共同的振动频率,使谱峰宽化[11,13]。一般认为,O—H 伸缩振动区域中的单个谱峰代表水中某种具有一定氢键类型的分子构型。采用 Peakfit V4.04 软件,对水在 2 000～4 000 cm^{-1} 波数范围内进行单峰拟合。表 1 列出了不同压力下水的 O—H 伸缩振动拟合峰的拉曼位移 ν_1。

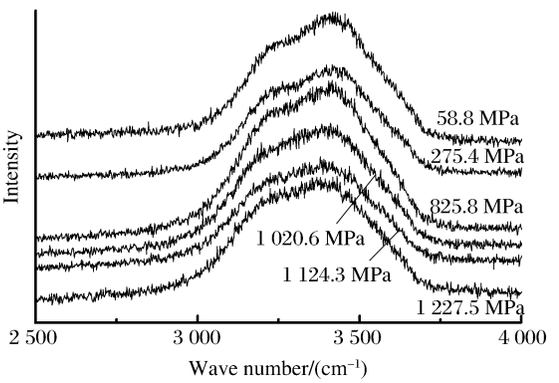


图 2　不同压力下水的拉曼谱

Fig. 2　Raman spectra of water under different pressures

图 3 给出了水的单峰拟合拉曼位移与压力之间的关系。由图 3 可见,水的拉曼位移(ν_1)随着压力(p)的增大而降低,并且存在 3 个不连续的压力区间,即:(1) 低于 200 MPa 压力区间,其线性回归方程为 $\nu_1 = -0.0870p + 3378$,称其为状态 Ⅰ;(2) 200～620 MPa 区间,其线性回归方程为 $\nu_1 = -0.0474p + 3379$,称其为状态 Ⅱ;(3) 高于 620 MPa 压力区间,其线性回归方程为 $\nu_1 = -0.0358p + 3381$,称其为状态 Ⅲ。两个压力不连续点(200 和 620 MPa)与郑海飞等人[10,12]报道的压力不连续点基本一致。

表 1　用 Peakfit 软件拟合得到的液态水在不同压力下的拉曼位移

Table 1　Raman shift of liquid water at different pressures using Peakfit software

No.	ν_1/(cm^{-1})	p/(MPa)	No.	ν_1/(cm^{-1})	p/(MPa)	No.	ν_1/(cm^{-1})	p/(MPa)
1	3 373.02	58.84	12	3 349.61	884.52	23	3 336.58	1 248.72
2	3 371.81	84.02	13	3 347.85	948.88	24	3 333.62	1 289.90
3	3 369.78	90.52	14	3 345.36	1 020.60	25	3 332.41	1 360.68
4	3 371.60	203.36	15	3 343.04	999.57	26*	3 355.06	549.05
5	3 367.41	251.09	16	3 344.13	1 050.46	27*	3 354.50	579.21
6	3 366.67	275.40	17	3 340.58	1 139.15	28*	3 354.01	590.23
7	3 362.53	342.70	18	3 340.34	1 124.32	29*	3 350.97	621.17
8	3 358.39	472.11	19	3 341.66	1 135.53	30*	3 349.77	696.24
9	3 357.59	617.98	20	3 336.79	1 189.25	31*	3 345.48	856.25
10	3 353.19	790.32	21	3 339.26	1 227.99	32*	3 341.32	974.49
11	3 352.05	825.82	22	3 335.48	1 227.53	33*	3 338.76	1 046.00

Note: Superscript asterisk represents the second compression stage.

为了解液态水是否可以保持高压下的性质，将样品体系压力降低，同时保证样品不泄露，进行二次加压，得到的实验数据见表 1。实验结果表明，对于二次加压后的水，其拉曼位移与压力的关系与状态Ⅲ基本一致，线性回归方程为 $\nu_1=-0.0330p+3374$，如图 4 所示。表 2 列出了 3 种状态水的拉曼位移随压力变化的 $|d\nu_1/dp|$ 值。由图 4 和表 2 可以看出，随着压力的增加，水从状态Ⅰ到状态Ⅱ再到状态Ⅲ，其 $|d\nu_1/dp|$ 值减小，说明水越来越难以压缩。二次加压后，水的 $|d\nu_1/dp|$ 值与状态Ⅲ一致，表明其压缩行为与状态Ⅲ相同，同时也说明即使体系压力降低至 550 MPa，高压作用形成的状态Ⅲ的水仍能保持状态Ⅲ结构。也就是说，水分子内部结构发生的改变是不可逆的，液态水在压力作用下发生了液-液相转变。

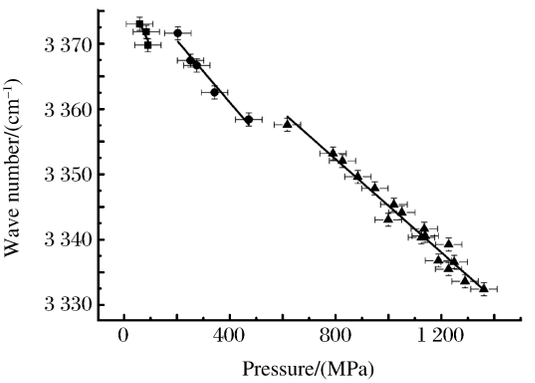


图 3 水的拉曼位移与压力的关系

Fig. 3 Relationship between Raman shift of water and pressure

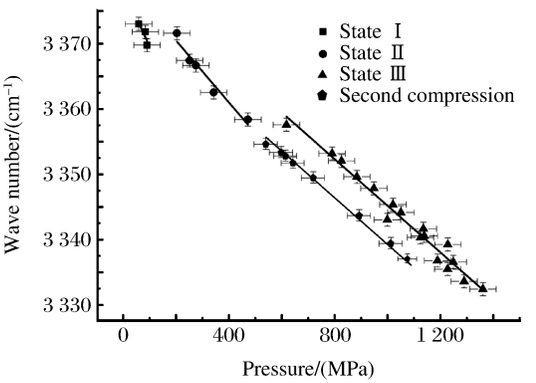


图 4 二次加压时水的拉曼位移与压力的关系

Fig. 4 Raman shift versus pressure for water under the second compression

表 2 水的拉曼位移随压力的变化

Table 2 Variation of Raman shift of H_2O with pressure

Times of compression	State of water	Equation of linear regression	$\lvert d\nu_1/dp\rvert$/($nm^{-1}\cdot Pa^{-1}$)
1	Ⅰ	$\nu_1=-0.0870p+3378$	0.870
	Ⅱ	$\nu_1=-0.0474p+3379$	0.474
	Ⅲ	$\nu_1=-0.0358p+3381$	0.358
2		$\nu_1=-0.0330p+3374$	0.330

拉曼位移反映的是分子或微结构单元的振动模式，其数值与入射光波长无关，仅取决于分子本身固有的振动能级和转动能级结构。从状态Ⅰ到状态Ⅱ再到状态Ⅲ，水的 O—H 平均振动出现不连续跳变，说明水的这 3 种状态具有 3 种不同的微结构单元。由于实验体系的组分不变，因此其拉曼位移只与体系中 O 和 H 之间的键强度相关，也就是说，不同压力下 3 种状态的水具有明显不同的结构参数。按照水分子簇理论[20-22]，每个水分子倾向于通过氢键与周围最邻近的 4 个水分子相互作用，形成具有 C_{2v} 对称的空间五分子四面体结构，但是随着压力的改变，相邻的五水分子聚合体水之间的连接方式将发生变化。Canpolat 等人[23]根据理论模拟得出高压下相邻的四面体五水分子聚合体之间连续的 3 种可能变化，如图 5(a)～图 5(c)所示，3 种状态水分子之间的氢键作用不断减小。由此可推断，图 5(a)、图 5(b)和图 5(c)分别对应本研究得到的状态Ⅰ、状态Ⅱ和状态Ⅲ，从状态Ⅰ到状态Ⅱ再到状态Ⅲ，水越来越难以压缩，密度越来越大，由低密度水变为高密度水。因此，不同状态的“大”水分子(簇)很可能具有与其对应压力条件下的冰的结构。我们认为，在约 200 和 620 MPa 处，水分子团簇结构发生变化，水发生了类似于冰Ⅰ→冰Ⅳ→冰Ⅵ的液-液相变，只是液态水相变所引起的物理和化学性质的变化远弱于相应条件下冰的变化[14]。这还有待于进一步研究证实，如高压下水的 X 射线结构分析或理论计算等方面的研究。



(a)　　(b)　　(c)

图 5　水分子连接方式示意图

Fig. 5　Sketch of the connection of water molecules

4　结　论

在 300 K、0.1～1 400 MPa 压力范围内,随着压力的增大,液态水的 O—H 对称伸缩振动峰整体向低频方向移动,在约 200 和 620 MPa 处存在着不连续,可明显分为 3 个区间,即状态Ⅰ、状态Ⅱ和状态Ⅲ;水从状态Ⅰ→状态Ⅱ→状态Ⅲ,其拉曼位移对压力的变化率($|d\nu_1/dp|$)减小,表明水变得越来越难以压缩;不同状态水的$|d\nu_1/dp|$值差异反映了其结构上的差异,很可能类似于相应压力下冰的结构。根据分子簇理论,造成结构差异的原因是相邻的五水分子聚合体水之间的连接方式发生了变化。这些不连续性质表明,液态水在约 200 和 620 MPa 处可能存在着液-液相转变。

References:

[1] Xu Y S,Zheng H F,Xie H S,et al. Experimental study of ice-water equilibrium at 1.5～5.0 GPa [J]. Acta Mineralogica Sinica,1996,16(4):431-435. (in Chinese)
徐有生,郑海飞,谢鸿森,等. 1.5～5.0 GPa 压力下冰-水平衡实验研究 [J]. 矿物学报,1996,16(4):431-435.

[2] Mishima O,Suzuki Y. Propagation of the polyamorphic transition of ice and the liquid-liquid critical point [J]. Nature,2002,419(10):599-603.

[3] Auer B M,Skinner J L. IR and Raman spectra of liquid water:Theory and interpretation [J]. J Chem Phys,2008,128(22):224511.

[4] Soper A K,Ricci M A. Structures of high-density and low-density water [J]. Phys Rev Lett,2000,84(13):2881-2884.

[5] Saitta A M,Datchi F. Structure and phase diagram of high-density water:The role of interstitial molecules [J]. Phys Rev E,2003,67:020201.

[6] Khoshtariya D E,Zahl A,Dolidze T D,et al. Local dense structural heterogeneities in liquid water from ambient to 300 MPa pressure:Evidence for multiple liquid-liquid transitions [J]. Chem Phys Chem,2004,5(9):1398-1404.

[7] Zheng H F,Xie H S,Xu Y S,et al. Electrical conductivity of H_2O under 0.21-4.18 GPa and 20-350 ℃ [J]. Chinese Science Bulletin,1997,42(9):897-903. (in Chinese)
郑海飞,谢鸿森,徐有生,等. 0.21～4.18 GPa 和 20～350 ℃下 H_2O 的电导率研究 [J]. 科学通报,1997,42(9):897-903.

[8] Zheng H F,Xie H S,Xu Y S,et al. Electrical conductivity of NaCl of 0.001 mol under high pressure [J]. Chinese Science Bulletin,1997,42(14):1545-1547. (in Chinese)
郑海飞,谢鸿森,徐有生,等. 0.001 mol NaCl 溶液的高压电导率测定 [J]. 科学通报,1997,42(14):1545-1547.

[9] Liebscher A. Aqueous fluids at elevated pressure and temperature [J]. Geofluids,2010,10(1/2):3-19.

[10] Zheng H F,Sun Q,Shen A,et al. Evidence of discontinuous property of water:Study of infrared spectra at high temperature and high pressure [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2004,24(4):411-413. (in Chinese)
郑海飞,孙　樯,Shen A,等. 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.

[11] Kawamoto T,Ochiai S,Kagi H. Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency [J]. J Chem Phys,2004,120(13):5867-5870.

[12] Yang Y P,Zheng H F,Sun Q. Evidence of discontinuities in the Raman spectra of aqueous NaCl solution at high pressure [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2009,29(6):1573-1576. (in Chinese)

杨玉萍,郑海飞,孙 樯. 高压下 NaCl 水溶液的 Raman 光谱不连续性的证据 [J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(6):1573-1576.

[13] Sun Q,Zheng H F,Xu J A,et al. Raman spectroscopic studies of the stretching band from water up to 6 kbar at 290 K [J]. Chem Phys Lett,2003,379(5/6):427-431.

[14] Chen J Y,Zhang H,Xiao W S,et al. Review of diamond anvil cell for *in-situ* high-temperature and high-pressure spectroscopic study [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory,2004,21(2):209-216. (in Chinese)
陈晋阳,张 红,肖万生,等. 金刚石压腔高温高压原位谱学研究的评述 [J]. 光谱实验室,2004,21(2):209-216.

[15] Mao H K,Mao W L. Theory and practice—Diamond-anvil cells and probes for high *P-T* mineral physics studies [M]//Price G D. Treatise on Geophysics:Mineral Physics. USA:Elsevier,2007:231-267.

[16] Bassett W A,Shen A H,Bucknum M,et al. Hydrothermal studies in a new diamond anvil cell up to 10 GPa and from −190 ℃ to 1 200 ℃ [J]. Pure Appl Geophys,1993,141(2/3/4):487-495.

[17] Wang H Y,Zheng H F. High pressure-temperature experiment and *in-situ* measurement technology [J]. Earth Science Frontiers,2009,16(1):17-26. (in Chinese)
王慧媛,郑海飞. 高温高压实验及原位测量技术 [J]. 地学前缘,2009,16(1):17-26.

[18] Schmidt C,Ziemann M A. *In-situ* Raman spectroscopy of quartz:A pressure sensor for hydrothermal diamond-anvil cell experiments at elevated temperatures [J]. Am Miner,2000,85(11/12):1725-1734.

[19] Zheng H F,Sun Q,Zhao J,et al. Comment on the pressure gauge for the experiments at high temperature and high pressure with DAC [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2004,18(1):78-82. (in Chinese)
郑海飞,孙 樯,赵 金,等. 金刚石压腔高温高压实验的压力标定方法及其现状 [J]. 高压物理学报,2004,18(1):78-82.

[20] Lue L,Blankschtein D. Application of integral equation theories to predict the structure,thermodynamics,and phase behavior of water [J]. J Chem Phys,1995,102(13):5427-5437.

[21] Kusalik P G,Svishchev I M. The spatial structure in liquid water [J]. Science,1994,265(5176):1219-1221.

[22] Starzak M,Mathlouthi M. Cluster composition of liquid water derived from laser—Raman spectra and molecular simulation data [J]. Food Chem,2003,82(1):3-22.

[23] Canpolat M,Starr F W,Scala A,et al. Local structural heterogeneities in liquid water under pressure [J]. Chem Phys Lett,1998,294(1/2/3):9-12.

Liquid-Liquid Phase Transition of Water at High Pressure and Ambient Temperature

WANG Hui-Yuan,ZHENG Hai-Fei

(*Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution,Ministry of Education,School of Earth and Space Science,Peking University,Beijng* 100871,*China*)

Abstract:*In-situ* Raman measurement of water has been conducted at the temperature of 300 K and the pressure of 0.1-1 400 MPa using a SiC anvil cell. The experimental results show that the frequency of liquid water ν_1 decreases with increase of pressure (p),and two discontinuities are observed at about 200 and 620 MPa. Therefore three states of water are recognized. From state Ⅰ to state Ⅱ then to state Ⅲ,the value of $|d\nu_1/dp|$ reduces,indicating that the compressibility is related to the pressure,and it is becoming more difficult to compress as the pressure is increasing. The connection mode of a water molecule with its neighboring water molecules changes as the pressure increases. The discontinuous property of water suggests a possible liquid to liquid phase transition and structural change at 200 and 620 MPa.

Key words:high pressure;discontinuity;Raman spectra;mode of connection;liquid-liquid phase transition