文章编号：1000-5773(2004)04-0374-05

常温高压下水的拉曼谱峰标定压力的研究*

李 敏，郑海飞

（北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室，北京 100871；
北京大学地球与空间科学学院地球化学研究所，北京 100871）

摘要：利用金刚石压腔测定了 26 ℃高压下水的 O—H 伸缩振动拉曼谱峰的变化，并对其进行分峰处理，初步确定了水的拉曼拟合峰 ν_{3244} 的峰位置与体系压力的关系，且论证了利用水的拉曼拟合峰 ν_{3244} 的变化标定金刚石压腔压力的优点以及应用上的局限性。实验结果表明：26 ℃时，在实验的压力范围内，由水的拉曼谱峰拟合得到的 ν_{3244} 峰位置随着体系压力的增加呈线性减小。其关系式为 $p(\mathrm{MPa})=32.9(\nu_p)_{3244}+200.7(3215\ \mathrm{cm^{-1}}<\nu_{3244}<3244\ \mathrm{cm^{-1}})$。

关键词：压标；水；拉曼谱峰；ν_{3244} 峰

中图分类号：O521.3 **文献标识码**：A

1 引 言

高温高压实验是深入了解地球内部各圈层的结构、认识岩石圈和地幔物质各种物理化学作用等的有效手段。静高压高温实验采用的装置主要有：高压釜、大压机和金刚石压腔。其中，高压釜和大压机可以直接获得实验的压力值，但能够获得的压力较小；相比之下，金刚石压腔可以获得较高的压力，并且能够直接观测，进行红外、拉曼等原位测量，但由于其样品腔极小难以直接采用压力计量的方法确定压腔压力。

目前，金刚石压腔一般采用红宝石的荧光谱线 R1 线（常压下为 694.3 nm）高压下红移，石英、方解石等矿物的拉曼谱峰位移或者金属（Au、Cu 等）、矿物（NaCl、MgO 等）以及水的状态方程进行压力标定[1~7]，但仍有各自的缺点以及应用上的局限性[7]，例如实验过程中，作为压标的矿物常常会和传压介质发生反应；而利用状态方程标定压力的过程又比较复杂。因此，寻找其他标定压力的方法是进行热水溶液高温高压的基础。

本文对常温高压下利用水的拉曼谱峰标定压力进行了讨论。

2 实验方法

实验采用的高温高压装置类似于 Mao-Bell[8] 金刚石压腔（如图 1）。在具体的实验过程中，压砧采用立方氧化锆。压砧成分为 ZrO_2、HfO_2（质量分数 w 分别为 96.12%和 3.88%），质量 400 mg，具有 16 个切面，顶砧面直径 2.3 mm。垫片采用厚为

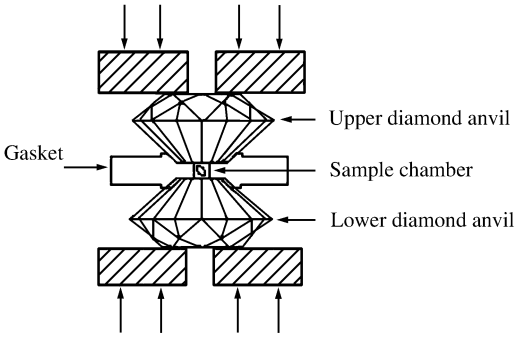


图 1 Mao-Bell 金刚石压腔

Fig. 1 Mao-Bell diamond anvil cell

* **收稿日期**：2004-01-16；**修回日期**：2004-06-30

基金项目：国家自然科学基金项目（40173019，10299040）；北京大学地球与空间科学学院人才基金

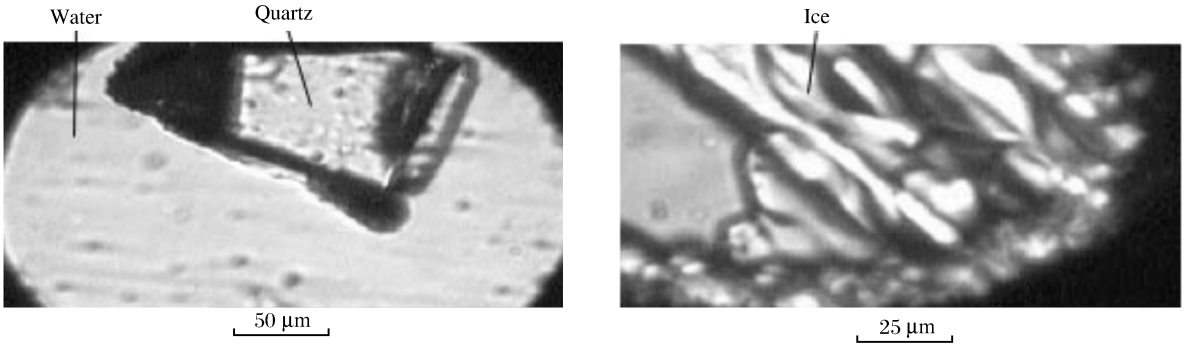
作者简介：李 敏（1983－），女，本科.

通讯作者：郑海飞，主要研究方向为实验地球化学. E-mail：hfzheng@pku.edu.cn，Tel：010-62758223.

0.35 mm 的铜片,样品孔直径为 300 μm。实验样品为去离子水。

实验的 Raman 测试在北京大学地球与空间科学学院教学实验中心激光拉曼光谱实验室进行,所用仪器为 Renishow 公司的 System 1000 显微 Raman 成像系统,光源为 Ar^+ 激光,波长 514.5 nm,激光发射功率 50 mW,狭缝为 50 μm,20 倍的 Leica 物镜。测定的波数范围为 100～4 000 cm^{-1},扫描时间 10 s,分辨率为 1 cm。

实验步骤:将两面抛光的石英颗粒和去离子水装入样品腔内;将压腔置于激光拉曼仪的显微镜下进行 Raman 测试,之后每加压一次进行一次 Raman 测试,直至腔内水结冰,如图 2。



(a) Before freezed　　(b) Water is freezed

图 2　高压下水的显微照片

Fig. 2　Energy dispersion spectrum of in-situ X-ray diffraction of Ga_2O_3 under different pressures

3　实验结果和讨论

图 3 是不同压力下 Raman 测试测得的水分子 O—H 伸缩振动的拉曼谱峰。

压腔中的压力由石英的 464 cm^{-1} 拉曼峰确定[9],其公式为

$$p=\frac{(\Delta\nu_p)_{464}-2.501\times10^{-11}T^4-1.465\times10^{-8}T^3+1.801\times10^{-5}T^2+0.012\,16T-0.29}{0.009}+0.1$$

式中:p 为压力(MPa);$(\Delta\nu_p)_{464}=\nu_p-464(cm^{-1})$,$\nu_p$ 为石英的 464 cm^{-1} 拉曼峰位置;T 为摄氏温度(℃)。由此得到的压力误差为±50 MPa。

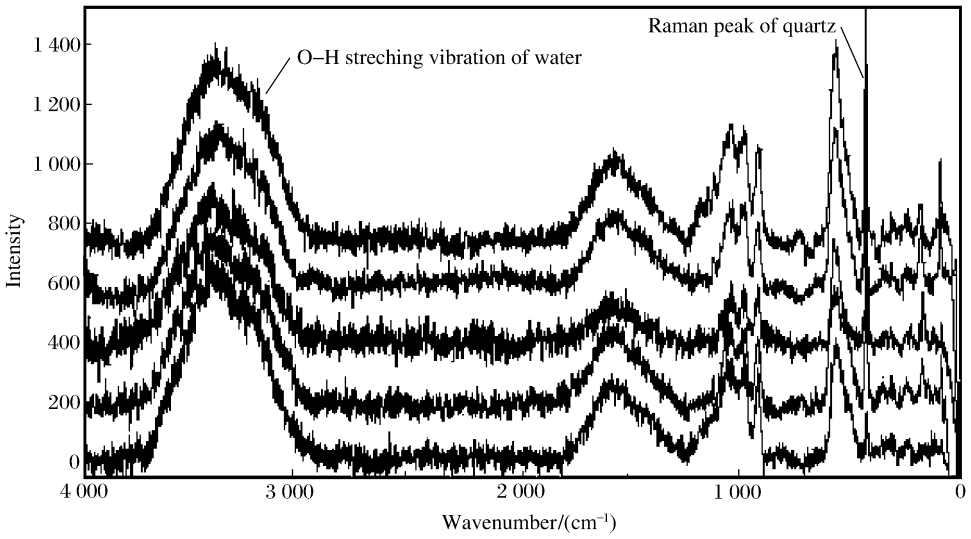


图 3　不同压力下水的拉曼谱峰

Fig. 3　Raman peaks of water at different pressures

实验测得水的结冰压力约在 1 150 MPa，而室温条件下水在 0.95 GPa 左右成为冰Ⅵ。因此，实验中，水在 1 GPa 左右处于亚稳态，且由图 4 可以看出，处于亚稳态的水的拉曼拟合峰没有发生突变。

表 1 为不同压力下，由软件 Peakfit 4 得到的水的两个拟合峰(ν_{3244}，ν_{3463})的峰位置。

表 1 不同压力下由 Peakfit 4 得到水的拟合峰的峰位置

Table 1 The frequency of the two peaks fitted with Peakfit 4 at different pressures

p /(MPa)	ν_{3244} /(cm^{-1})	ν_{3463} /(cm^{-1})	p /(MPa)	ν_{3244} /(cm^{-1})	ν_{3463} /(cm^{-1})	p /(MPa)	ν_{3244} /(cm^{-1})	ν_{3463} /(cm^{-1})
38.95	3 243.5	3 458.7	682.12	3 231.0	3 455.6	856.56	3 226.5	3 457.1
105.62	3 242.3	3 462.0	692.12	3 228.9	3 454.1	942.12	3 215.6	3 447.8
137.84	3 247.9	3 466.9	693.23	3 231.9	3 454.9	974.34	3 224.7	3 453.3
145.62	3 240.5	3 465.0	706.56	3 232.3	3 458.5	993.23	3 222.0	3 451.0
161.18	3 236.3	3 460.7	715.45	3 228.6	3 457.1	1 006.56	3 220.1	3 450.7
192.29	3 229.2	3 455.5	718.78	3 230.0	3 457.9	1 006.56	3 221.5	3 451.8
270.06	3 244.9	3 460.9	721.01	3 231.7	3 456.7	1 015.45	3 226.6	3 457.7
356.73	3 232.0	3 454.5	722.12	3 232.0	3 456.5	1 041.01	3 219.7	3 450.5
426.73	3 234.3	3 459.5	733.23	3 229.7	3 459.2	1 052.12	3 217.3	3 448.2
436.56	3 242.2	3 461.8	738.78	3 227.0	3 454.9	1 078.78	3 220.2	3 450.8
481.18	3 227.0	3 454.2	758.78	3 230.5	3 457.1	1 094.34	3 218.4	3 451.0
499.90	3 236.9	3 460.9	768.78	3 228.1	3 456.6	1 103.23	3 224.4	3 455.4
588.78	3 235.1	3 459.7	799.90	3 226.9	3 457.1	1 158.78	3 216.0	3 449.8
599.90	3 236.0	3 461.5	807.67	3 222.1	3 451.2			
677.67	3 220.0	3 450.5	823.23	3 224.3	3 453.6			

由图 4 知：在 26 ℃时，拟合得到的 ν_{3244} 峰位置随着体系压力的增加呈线性减小。直线回归高度显著(即置信水平 α 为 0.01 时，统计量 F 的值大于临界值)，相关系数为 0.86。

拟合得到的 ν_{3244} 峰位置与压力的线性关系为

$$p = 32.9(\nu_p)_{3244} + 200.7 \qquad (3\,215\ cm^{-1} < \nu_{3244} < 3\,244\ cm^{-1})$$

式中：p 为压力(MPa)，$(\nu_p)_{3244} = \nu_{3244}$。

压标公式中斜率和截距的误差分别为 ±3.0和 ± 51.1，得到的压力的均方误差为 ±144 MPa。

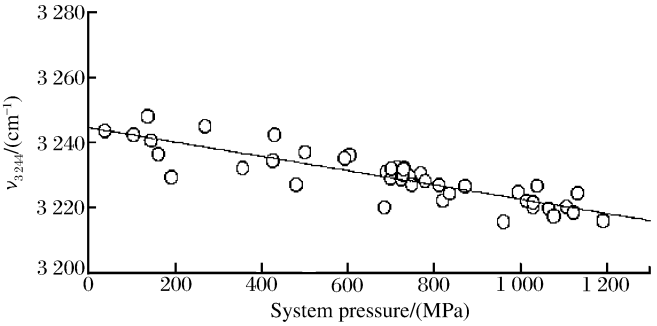


图 4 水的拟合峰 ν_{3244} 与压力的关系

Fig. 4 Pressure dependence of ν_{3244}

水的变温拉曼谱研究表明[10]，随着温度的升高，水的伸缩振动的谱峰逐渐向高波数移动；离子的加入也会不同程度地影响到水的拉曼谱峰[11,12]。因此，上述公式仅适用于常温下纯水存在的体系压力的标定。

此方法标定压力的优点在于：(1) 水的拉曼拟合峰 ν_{3244} 的 $d\nu/dp$ 比红宝石、石英大；(2) 具有快速、简便易行的优点，尤其对于准备性的研究工作有着重要的意义；(3) 在实际的实验过程中，压标物质的加入常常会引起化学反应的发生，使得研究体系复杂化。当体系中不能放置压标物质时，仍然可以获得体系的压力。

缺点主要在于低压时误差较大，为 ±144 MPa。我们认为其误差主要是由较宽的水的拉曼谱峰难以精确拟合所带来的，若能改善拟合方法，则会大大减小压力标定的误差。

4 结　论

由本实验可以得出如下结论:

(1) 在 26 ℃下,利用水的 Raman 光谱拟合得到的 ν_{3244} 峰位置随着体系压力的增加呈线性减小。

(2) 在常温下,当样品腔中有纯水且无其他更好的标定压力的方法的时候,可以通过拟合水的拉曼谱峰得到的 ν_{3244} 峰位置与压力的关系,从而获得压腔的压力值

$$p = 32.9(\nu_p)_{3244} + 200.7 \qquad (3215\ \mathrm{cm^{-1}} < \nu_{3244} < 3244\ \mathrm{cm^{-1}})$$

References:

[1] Barnett J D, Block S, Piermarini G J. An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond-Anvil Cell[J]. Review of Scientific Instruments, 1973, 44: 1－9.

[2] Shen Z X. High Pressure Raman Study of Non-Linear Optical Crystals [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000, 14(2): 92－98.

[3] Xiao W S, Weng K N, Lu G C, et al. Experiments on Reaction of Polyethylene and Water Under High Pressure and High Temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 169－177. (in Chinese).
肖万生,翁克难,律广才,等. 聚乙烯与水反应的高温高压实验及热力学探讨 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(3): 169－177.

[4] 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 Fluorescence Pressure Gauge from 0.06 to 1 Mbar [J]. J Appl Phys, 1978, 49: 3276－3283.

[5] Bassett W A, Shen A H, Bucknum M. A New Diamond Cell for Hydrothermal Studies to 2.5 GPa and from －190 ℃ to 1200 ℃ [J]. Rev Sci Instrum, 1994, 64(8): 2340.

[6] Zhao J, Zheng H F. Reaserch on Raman Spectra of Calcite at Pressure of 0.1～800 MPa [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2003, 17(3): 226－229. (in Chinese)
赵　金,郑海飞. 0.1～800 MPa 压力下方解石拉曼光谱的实验研究 [J]. 高压物理学报, 2003, 17(3): 226－229.

[7] Zheng H F, Sun Q, Zhao J, et al. Comment on the Presssure 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.

[8] Mao H K, Bell P M. Design and Varieties of the Megabar Cell [J]. Carnegie Institute Washington Yearbook, 1978, 77: 904－908.

[9] Schmidt C, Ziemann M A. In-Situ Raman Spectroscopy of Quartz: A Pressure Sensor for Hydrothermal Diamond-Anvil Cell Experiments at Elevated Temperatures [J]. American Mineralogist, 2000, (11-12)85: 1725－1734.

[10] Ikushima Y, Hatakeda K, Saito N. An in Situ Raman Spectroscopy Study of Subcritical and Supercritical Water: The Peculiarity of Hydrogen Bonding Near the Critical Point [J]. J Chem Phys, 1998, 108(14): 5855－5860.

[11] Warrafen G E. Raman Spectral Studies of Water Structure [J]. J Chem Phys, 1964, 40: 3249.

[12] Zou S Z, Chen Y X, Tian Z Q, et al. Studies on the Effects of Inorganic Ions and Their Concentrations on Raman Spectra of Water [J]. Acta Physico-Chemical Sinica, 1996, 12(3): 130－135. (in Chinese)
邹受忠,陈燕霞,田中群,等. 不同电解质体系水的拉曼谱研究 [J]. 物理化学学报, 1996, 12(3): 130－135.

Research on Raman Spectra of Water as a Pressure Gauge at High Pressure and Room Temperature

LI Min, ZHENG Hai-Fei

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

Abstract: This paper has discussed the reliability of the Raman spectra of water as a pressure gauge for the hydrothermal diamond anvil cell (HDAC) at pressures of 39～1 150 MPa and a temperature of 26 ℃. The results show a linear relation between pressure and the frequency of the fitted peak: p (MPa)=32.9$(\nu_p)_{3244}$+200.7(3 215 cm^{-1}< ν_{3244}<3 244 cm^{-1}).

Key words: pressure gauge; water; Raman spectra; ν_{3244}