文章编号:1000-5773(2012)03-0357-04

石膏的高压原位 Raman 光谱和相变研究*

马艳平[1,2,3],李芳菲[4]

(1.海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室,海南海口 570228;
2.硅锆钛资源综合开发与利用海南省重点实验室,海南海口 570228;
3.海南大学材料与化工学院,海南海口 570228;
4.吉林大学超硬材料国家重点实验室,吉林长春 130012)

摘要:利用金刚石对顶砧(DAC)高压装置产生高压,在0～35 GPa压力范围,对石膏(Gypsum,$CaSO_4 \cdot 2H_2O$)晶体进行了高压原位Raman光谱研究。根据高压Raman光谱的实验数据,给出了石膏晶体Raman振动频率与压力的依赖关系;在4.5 GPa附近,在对称性伸缩振动范围,发现新的Raman峰1012 cm^{-1}出现,这个峰的强度随压力升高逐渐增强,据此断定在4.5 GPa附近,石膏晶体发生了压力导致的结构相变。

关键词:石膏;高压Raman光谱;相变;金刚石对顶砧(DAC)
中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

石膏(Gypsum,$CaSO_4 \cdot 2H_2O$)是一种用途广泛的工业材料、医学材料和建筑材料,可用于水泥缓凝剂、石膏建筑制品、模型制作、医用食品添加剂、硫酸生产、纸张填料、油漆填料等。石膏属于单斜晶系矿物,空间群为$C2/c$,晶格常数为$a=0.5679$ nm,$b=1.5202$ nm,$c=0.6522$ nm,$\beta=118.4°$。石膏也是一种简单的含水矿物和常见的硫酸盐矿物,可以存在于许多不同的环境中,如低温热液的硫化物矿床、海相沉积岩、洋中脊附近的热液火山口等等[1]。Raman光谱是表征物质结构及其变化的一种重要手段,有关石膏Raman光谱的研究大多集中在温度的作用[2-5]。研究表明,在温度的作用下,脱水和再水化过程控制了由石膏到熟石膏($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$)再到硬石膏($CaSO_4$)的相转变顺序。而有关压力作用下的石膏Raman光谱的研究较少,而且压力较低[1,6]。本研究利用激光Raman光谱技术,测量了石膏在常压和高压条件下Raman光谱,探讨了在高压下石膏Raman振动模式的变化。在4.5 GPa附近,石膏的$[SO_4]^{2-}$振动谱线的频率随压力的变化率发生了突变;表征硫氧四面体$[SO_4]^{2-}$特征振动的内振动谱线发生明显变化,在对称性伸缩振动范围出现一个新的Raman散射峰,预示着在此压力点附近,石膏晶体发生了压力导致的结构相变。

2 实验简介

实验样品为从试剂公司购买的单斜结构的石膏(Gypsum)白色粉末。高压装置为自行研制的金刚石对顶砧(DAC)[7]。金刚石砧面直径为500 μm,采用250 μm厚的T301不锈钢片作为高压密封垫片,经过预压后打通直径为200 μm小孔作为中心样品腔。为了获得准静水压环境,使用体积比为4∶1的甲醇、乙醇混合溶液作为传压介质。压力的标定采用红宝石荧光技术,红宝石荧光R1线随压力的变化关系是0.1328 GPa·cm。

* **收稿日期**:2011-01-18;**修回日期**:2011-03-22
作者简介:马艳平(1975—),女,博士研究生,副教授,主要从事功能材料物理等方面的研究.E-mail:mmyyp@yahoo.cn

Raman 光谱是在共聚焦 Renishaw-1000 型共聚焦激光 Raman 光谱仪上测量的。用氩离子激光器的 514.5 nm 线作激发光源，50 倍的显微镜头将 50 mW 的激光功率聚焦在样品上，入射狭缝为50 μm，信号收集方式为背散。Raman 光谱测量范围是 150～4000 cm^{-1}，每隔 1～2 GPa 进行一次采谱，每次积分时间为 300 s。

3 结果与讨论

石膏中[SO_4]基团有 4 个振动模式，分别是对称伸缩振动 ν_1、对称性弯曲振动 ν_2、反对称伸缩振动 ν_3 和反对称弯曲振动 ν_4。实验中在常温常压下共观察到 6 个石膏的[SO_4]基团内模振动峰：413、493、618、668、1007、1136 cm^{-1}和两个羟基[OH]的振动峰 3406、3492 cm^{-1}。其中[SO_4]基团属于对称伸缩振动的 ν_1，1007 cm^{-1}，有着较强的 Raman 散射强度。416、493 cm^{-1} 属于对称弯曲振动 ν_2；618、668 cm^{-1}属于反对称弯曲振动 ν_4；1136 cm^{-1}属于反对称伸缩振动 ν_3。羟基[OH]的两个振动峰 3409、3492 cm^{-1}分别属于对称性伸缩振动 ν_1和反对称伸缩振动 ν_3。图 1 所示为不同压力下石膏的 Raman 光谱。图 1(a)为 300～800 cm^{-1}波数弯曲振动范围，图 1(b)为 800～1200 cm^{-1}波数伸缩振动范围，图 1(c)为 3000～4000 cm^{-1}波数弯曲振动范围。根据因子群分析，在石膏的晶体结构中共有 72 种简正振动模式，其不可约表示为：$17A_g$(R)＋$19B_g$(R)＋$17A_u$(IR)＋$19B_u$(IR)。其中 R 和 IR 分别代表 Raman 和红外活性。在所有的 Raman 模式中，9 个是由[SO_4]基团内部振动所产生的(5 个 A_g 和 4 个 B_g 对称模式)，6 个由水分子内部振动产生(3 个 A_g 和 3 个 B_g 对称模式)[7]。

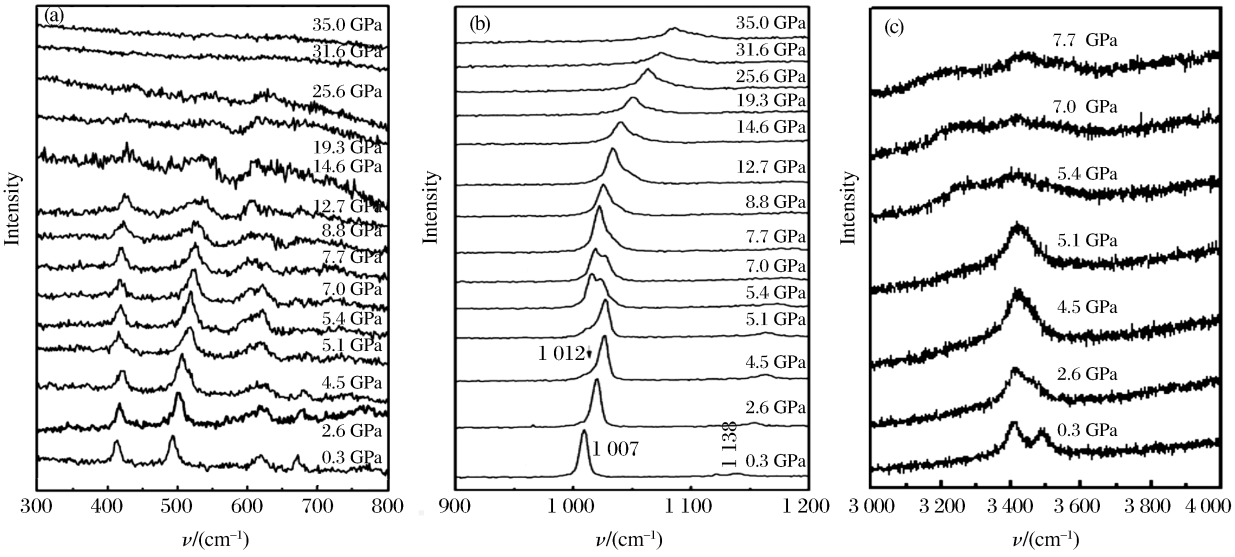


图 1 石膏在不同压力下的 Raman 光谱

Fig. 1 Raman spectra of gypsum at different pressures

从图 2 中和表 1 中可以看出，随着压力的增加，键长缩短，除反对称弯曲振动 ν_4，618 cm^{-1}谱线外，所有其它 Raman 振动谱线随压力的增加逐渐蓝移。谱线 618 cm^{-1}随压力的增加几乎不移动，表现出较小的非谐性。随着压力的增加，硫氧四面体发生畸变，导致 Raman 振动模逐渐展宽；同时参加散射的样品变少，散射峰强度逐渐减弱，当压力达到 19.3 GPa 时，除对称性伸缩振动模可观察到外，其它的振动模式(对称弯曲振动，反对称弯曲振动，反对称伸缩振动)都逐渐消失。值得注意的是，在压力为 4.5 GPa 时，表征硫氧四面体$[SO_4]^{2-}$特征振动的内振动谱线发生了明显变化，在对称性伸缩振动范围，出现一个新的对称性伸缩振动模 1012 cm^{-1}，而且这个散射峰的强度随着压力的升高而逐渐增强，原来的对称伸缩振动模 ν_1，1007 cm^{-1}，其强度逐渐减弱直至消失(如图 1(b)所示)，由此可以认为在此压力点附近发生了晶体结构相变，这个相变来源于硫氧四面体$[SO_4]^{2-}$的结构变化。这与 Huang 等人[8]的

高压 X 射线衍射研究结果是一致的。Huang 等人[8]通过能量散射 X 射线衍射研究表明,石膏在 5 GPa 和 9 GPa 发生了晶体结构的改变,超过 11 GPa 转化为无序的相。Knittle 等人[9]对石膏进行了高压 Raman 和高压红外的研究,认为石膏硫酸根对称伸缩模 1 007 cm^{-1} 在 4 GPa 附近经历的劈裂是由于与对称性弯曲振动的费米共振引起的。在 9 GPa 压力附近,Raman 光谱没有观察到明显的相变迹象。

表 1 石膏常温 Raman 频率、归属及其随压力的变化

Table 1 Ambient Raman frequencies (cm^{-1}), assignments and their shifts with pressure for gypsum

Assignments	ν/(cm^{-1})	$d\nu/dp$/(10^{-9} $cm^{-1}\cdot Pa^{-1}$)	
		$p\leqslant 5.1$ GPa	$p>5.1$ GPa
$\nu_2(SO_4)$	413	1.495 (0.398)	1.634 (0.088)
$\nu_2(SO_4)$	493	3.906 (0.477)	1.686 (0.112)
$\nu_4(SO_4)$	618	−0.013 (0.149)	0.019 (0.012)
$\nu_4(SO_4)$	668	2.724 (0.207)	—
$\nu_1(SO_4)$	1007	4.327 (0.189)	—
$\nu_1(SO_4)$	1012	—	2.418 (0.037)
$\nu_3(SO_4)$	1136	6.362 (0.225)	3.065 (0.177)
[OH]	3409	−0.907 (0.135)	—
[OH]	3492	−12.37 (1.100)	—

图 1(c) 为石膏结晶水中羟基伸缩振动的谱峰 3 409、3 492 cm^{-1}。3 492 cm^{-1} 的峰代表了与强度较低的氢键结合的[OH]单元的谱峰,而位于 3 409 cm^{-1} 的峰则代表了与强度较高的氢键结合的[OH]单元的谱峰,两个谱峰随着压力增加向低波数移动,且前者受压力的影响比后者大得多,在 4 GPa 附近合为一个峰,这是由于结晶水中含有两个强度不同的氢键所致[1]。使用 Lorentzian 方法对图 1 中各压力点的 Raman 谱带进行拟合处理,得到各压力点的峰位值。图 2 为 Raman 振动频率与压力的依赖关系。从图中可以看出,在 5 GPa 左右,Raman 振动频率随压力的变化率 $d\nu/dp$ 发生了不连续变化。其中,[SO_4]基团对称伸缩振动模 ν_1,1007 cm^{-1} 和反对称伸缩振动 ν_3(1 136 cm^{-1}) 的 $d\nu/dp$ 值变化最大,分别由原来的 $4.327\,5\times10^{-9}$、$6.361\,9\times10^{-9}$ $cm^{-1}\cdot Pa^{-1}$ 减小到 $2.417\,6\times10^{-9}$、$3.064\,8\times10^{-9}$ $cm^{-1}\cdot Pa^{-1}$,见表 1,表中括号里的数字代表误差。这些变化也证明石膏晶体发生了晶体结构的改变。

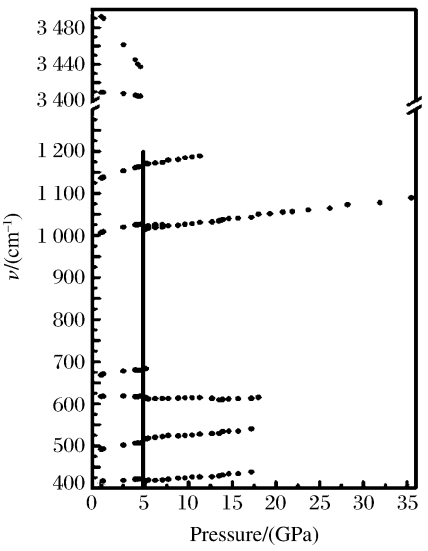


图 2 Raman 振动频率随压力的变化

Fig. 2 Raman mode frequency shifts with pressure

4 结 论

采用金刚石对顶砧(DAC)高压装置产生高压,对石膏晶体进行了高压原位 Raman 光谱研究,最高压力达 35 GPa。根据高压 Raman 光谱实验数据,给出了石膏 Raman 振动频率与压力的依赖关系,在 4.5 GPa 压力附近,振动谱线随压力的变化率发生了突变,新的 Raman 峰 1 012 cm^{-1} 出现,这个峰的强度随压力升高逐渐增强。据此断定在此压力点附近,石膏晶体发生了压力导致的结构相变。

References:

[1] Yang Y P, Zheng H F. Research on the Raman spectra of gypsum at pressure of 100-800 MPa and room temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(1): 25-28. (in Chinese)
杨玉萍, 郑海飞. 常温和 100～800 MPa 压力下石膏的 Raman 光谱研究 [J]. 高压物理学报, 2006, 20(1): 25-28.

[2] Yang S Z, Mo S B, Zhao S L, et al. A study on phase transition at high temperature and structure of anhydride [J]. Acta Mineralogical Sinica, 1998, 18(1): 73-79. (in Chinese)
杨淑珍, 牟善彬, 赵素玲, 等. 硬石膏的高温相变和结构研究 [J] 矿物学报, 1998, 18(1): 73-79.

[3] Prasad P S R. Raman intensities near gypsum-bassanite transition in natural gypsum [J]. J Raman Spectrosc, 1999, 30(8): 693-696.

[4] Sarma L P, Prasad P S R, Ravikumar N. Raman spectroscopic study of phase transitions in natural gypsum [J]. J Raman Spectrosc, 1998, 29(9): 851-856.

[5] Chang H, Huang P J, Hou S C. Application of thermo-Raman spectroscopy to study dehydration of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ [J]. Mater Chem Phys, 1999, 58(1): 12-19.

[6] Couty R, Velde B, Besson J M. Raman spectra of gypsum under pressure [J]. Phys Chem Miner, 1983, 10(2): 89-93.

[7] Cui Qi-L, Li F F. Study of diamond anvil cell for *in-situ* high-temperature and high-pressure spectrum [J]. Journal of Jilin Normal University(Natural Science Edition), 2009, (4): 9-11. (in Chinese)
崔启良, 李芳菲. 高温高压金刚石压砧原位光谱测量的研究 [J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2009, (4): 9-11.

[8] Huang E, Xu J A, Lin J F, et al. Pressure-induced phase transitions in gypsum [J]. High Press Res, 2000, 17(1): 57-75.

[9] Knittle E, Phillips W, Williams Q. An infrared and Raman spectroscopic study of gypsum at high pressures [J]. Phys Chem Miner, 2001, 28(9): 630-640.

In-situ Raman Study and Phase Transition of Gypsum under High Pressure

MA Yan-Ping[1,2,3], LI Fang-Fei[4]

(1. *Key Laboratory of Ministry of Education for Application Technology of Chemical Materials in Hainan Superior Resources, Haikou* 570228, *China*;
2. *Hainan Provincial Key Laboratory of Research on Utilization of Si-Zr-Ti Resources, Haikou* 570228, *China*;
3. *Hainan University Materials and Chemical Engineering, Haikou* 570228, *China*;
4. *State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: *In-situ* high-pressure Raman study of the gypsum was carried out from 0 to 35 GPa with a diamond anvil cell(DAC). The authors determined the pressure dependences of the Raman bands of gypsum. A new Raman peak 1 012 cm^{-1} in the stretching vibration of range is found at pressure of about 4.5 GPa, and its intensity is shown to strengthen with increasing pressure. So we can determine the occurrence of pressure-induced phase transition near 4.5 GPa.

Key words: gypsum; high-pressure Raman spectroscopy; phase transition; diamond anvil cell(DAC)