

高压下石英的激光拉曼光谱研究

李月¹, 颜世永², 陈勇²

1. 山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室, 山东科技大学地质科学与工程学院, 山东 青岛 266510
2. 中国石油大学(华东)地球资源与信息学院, 山东 青岛 266555

摘要 在高压实验中, 石英的相变被广泛作为实验仪器压力校正的标准, 而在压力较低的情况下, 石英通常还被用作压力指示剂, 用来指示金刚石压腔中的压力。Christian 等曾经论述了石英的拉曼特征峰的漂移小于 20 cm^{-1} 时, 其漂移量与压力的关系式。为了扩大关系式的适用范围, 笔者利用金刚石压腔, 以目前广泛使用的压力指示剂—红宝石作为压力指示剂, 通过实验讨论了该关系式, 拟合出了与该关系式不同的一种新的关系式: $P(\text{MPa}) = -1.09483E7 + 67495.23731 \times \Delta V - 138.70691(\Delta V)^2 + 0.09504(\Delta V)^3$ 。

关键词 高压; 石英; 金刚石压腔; 激光拉曼光谱

中图分类号: P575.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)08-2120-03

引言

石英是地球上最为常见的矿物, 对于石英的研究也取得了大量的成果。在高压实验中, 石英的相变压力经常作为实验仪器压力校正的标准。大量的学者对石英的相变压力进行了研究。周永胜, Boyd, Kitahara, Bohlen 和 Bose 等先后研究了石英到柯石英的相变^[1-7], Mosenfelder 等则研究了柯石英到斯石英的相变^[8], Hobbs 研究了石英单晶的重结晶^[9], Hiroshi 等研究了石英到无定形态的相变^[10], 周文戈等研究了 $\alpha \rightarrow \beta$ 石英相变的参数^[11], Christian 等对石英随压力的变化进行了研究^[12], 并且得到了石英的拉曼漂移小于 20 cm^{-1} 情况下, 石英的拉曼漂移随压力变化的经验公式, 该经验公式为^[13]

$$P(\text{MPa}) = 0.36079[(\Delta V_P)_{464}]^2 + 110.86(\Delta V_P)_{464} \quad (1)$$

为了验证该关系式在石英的拉曼漂移大于 20 cm^{-1} 情况下的适用性, 笔者利用高压实验对石英的拉曼漂移随压力的变化进行了分析, 以期得到石英在相变至柯石英之前, 石英的拉曼漂移随压力变化的关系式。

1 实验

高压发生装置为仿 MBC 型金刚石对顶砧压机^[14]见图 1, 采用垫片技术, 垫片为 T301 硬质不锈钢片, 厚度 0.2 mm , 钻有直径为 0.3 mm 的小孔, 装入样品、红宝石和传压

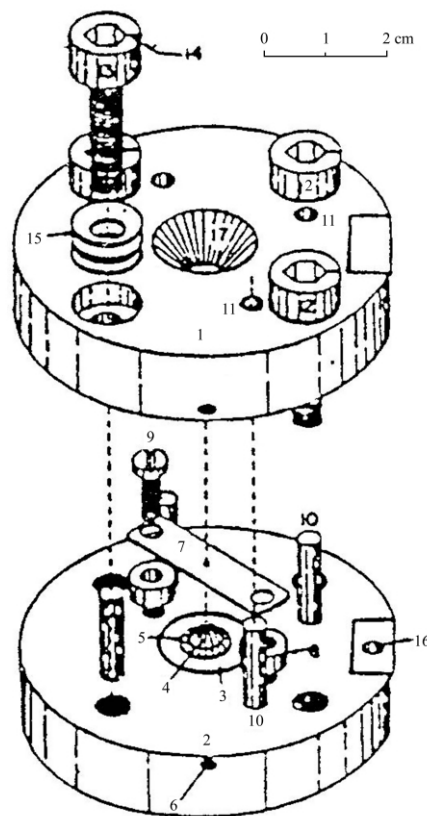


Fig 1 Mao-Bell type DCA^[15]

收稿日期: 2010-10-25, 修订日期: 2011-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(40772082)和国家油气专项(2009GYXQ17)资助

作者简介: 李月, 1979年生, 山东科技大学地质科学与工程学院讲师 e-mail: lyysy_79@163.com

介质(甲醇、乙醇和水按体积比 16 : 3 : 1 比例配制的混合液)。全部高压拉曼光谱由法国 JY 公司生产的 LabRaman-010 型拉曼光谱仪测试, 使用氩离子激光器, 波长 514.53 nm, 扫描时间 100 s。红宝石 R₁ 线用于压力标定。由于金刚石太昂贵, 实验中使用白宝石代替金刚石。实验中使用的样品为野外采集的石英单晶, 由南京大学胡文瑄教授提供。

2 实验结果与分析

众所周知, 常温常压下石英的拉曼特征峰的波数为 465 cm⁻¹(图 2), 随着温度和压力的变化其拉曼特征峰的位置未发生漂移, 因此我们可以利用其这一特点, 在常温下研究石英的拉曼特征峰的漂移与压力的关系。在石英的拉曼谱图上可以观察到的峰有: 266, 357, 404, 465 和 1 159 cm⁻¹, 在这五个拉曼峰中, 465 cm⁻¹ 峰的强度最大, 由于随着压力的升高, 样品荧光增强, 将比较弱的信号淹没, 因此本文只讨论了峰 465 cm⁻¹ 的漂移与压力的关系。

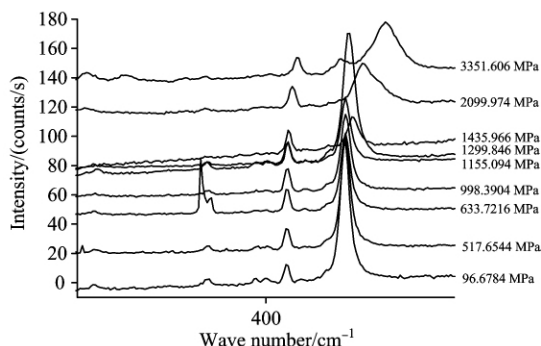


Fig 2 Raman spectra of the quartz at different pressure

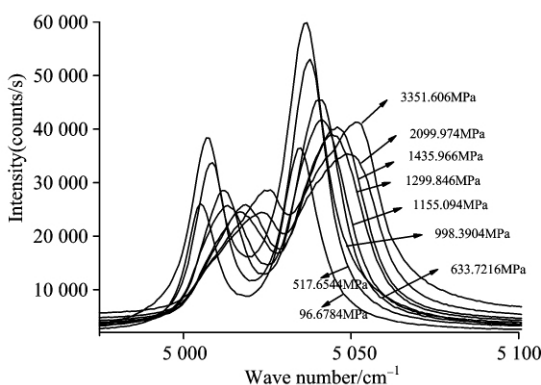


Fig 3 Raman spectra of the ruby at different pressure

红宝石荧光双峰中的 R₁ 峰被广泛用于高压实验中用于压力标定, 其拉曼位移为 694.4 nm, 经过反复的实验工作, 得到了不同压力下石英和红宝石的拉曼谱图, 见图 2 和图 3。通过分析得到了不同压力下石英和红宝石拉曼位移以及不同压力下石英和红宝石拉曼峰相对常温常压下的拉曼漂移量[15]

$$P = 1.328 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \Delta V \quad (2)$$

式中: ΔV 为 R₁ 线的红移量, cm⁻¹。

或者

$$P = 2.740 \text{ GPa} \cdot \Delta \lambda^{[16]} \quad (3)$$

式中: $\Delta \lambda$ 为 R₁ 线的红移量, nm。

计算得到了石英的各拉曼谱图所对应的压力, 见图 2 和图 3。

Table 1 Raman displacement of the quartz and ruby

石英拉曼峰的位移/cm ⁻¹	红宝石 R ₁ 的位移/cm ⁻¹
0.29	0.73
0.84	3.90
1.51	4.77
3.02	7.52
6.03	8.70
10.17	9.79
17.17	10.78
33.49	15.81
47.05	25.24

利用由红宝石标定的压力和石英的拉曼漂移量, 可以讨论石英拉曼漂移量与压力的关系。由石英的压力标定式(1)可以看出, 该式中的二次项系数(0.360 79), 与一次项系数(110.86)相比小得多, 因此该式可近似看作是线性的, 之前所做的工作也证实了这一点。

然而, 由红宝石的压力标定公式计算得到的压力与石英的拉曼漂移量之间的关系并不是线性的(见图 4), 拉曼漂移量与压力呈曲线关系变化, 利用三次多项式对图 4 中各点进行拟合, 通过拟合得到的三次关系式为

$$P(\text{MPa}) = -1.09483E7 + 67495.23731 \times \Delta V - 138.70691(\Delta V)^2 + 0.09504(\Delta V)^3 \quad (4)$$

拟合得到的该关系式的相关系数为 0.965 32, 相关系数较高, 表明该多项关系式具有很高的实用性, 分析图 4 可以看出, 石英的拉曼位移随压力的变化大体可以分为三个阶段: 第一个阶段压力小于 1 500 MPa, 在该阶段 dP/dV 较大; 第二个阶段压力 1 500~2 250 MPa, 该阶段 dP/dV 较小; 第三个阶段压力大于 2 250 MPa 时, dP/dV 又比较大。如果只拟合第一阶段的各数据点, 得到的关系式与式(1)相近, 这表明压力较低时, 该关系式可以由式(1)来代替。

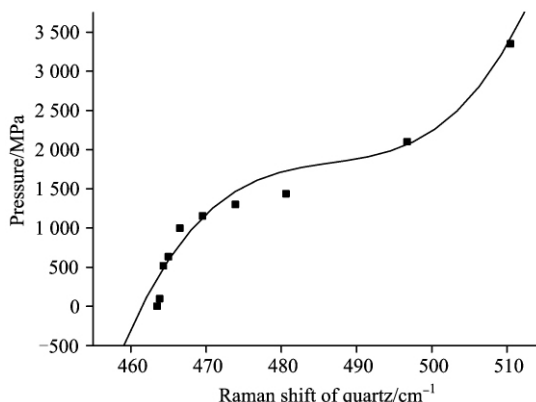


Fig 4 Curve of Raman displacement with the pressure

3 结 论

通过分析石英的拉曼位移与压力的关系,拟合得到了以下关系式

$$P(\text{MPa}) = -1.09483E7 + 67495.23731 \times \Delta V - 138.70691(\Delta V)^2 + 0.09504(\Delta V)^3$$

该关系式与数据点的相关系数为 0.96532。并且当压力

小于 1 500 MPa 时,利用该关系式计算得到的数据与 Christian 等提出的关系式相近似。

致谢:感谢中国石油大学(华东)地球资源与信息学院的吕洪波教授对本文的修改。所有 Raman 光谱的测试都是在中国石油大学(华东)地球化学与岩石圈动力学开放实验室完成的,在测试过程中得到了地球资源与信息学院陈勇副教授的帮助。

References

- [1] ZHOU Yong-sheng, HE Chang-rong, SONG Juan, et al(周永胜,何昌荣,宋娟,等). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2005, 50(6): 565.
- [2] Boyd F R, England J L. Journal Geophysics Research, 1960, 65: 749.
- [3] Kitabara S, Kennedy G C. Journal Geophysics Research, 1964, 69: 5395.
- [4] Bohlen S R, Boettcher A L. Journal Geophysics Research, 1982, 87(B8): 7073.
- [5] Bose K, Ganguly J. American Mineralogist, 1995, 80: 231.
- [6] ZHOU Yong-sheng, HE Chang-rong, MA Sheng-li, et al(周永胜,何昌荣,马胜利,等). Seismology and Geology(地震地质), 2003, 25(4): 566.
- [7] DUAN Pei(段沛). Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报), 1997, 14(1): 61.
- [8] Mosenfelder J L, Bohlen S R. Earth and Planetary Science Letters, 1997, 153: 133.
- [9] Hobbs B E. Tectonophysics, 1968, 6: 353.
- [10] Hiroshi Furuichi, Nobuyuki Fujii, Eiji Ito, et al. American Mineralogist, 2004, 89: 914.
- [11] ZHOU Wen-ge, XIE Hong-sen, ZHAO Zhi-dan, et al(周文戈,谢鸿森,赵志丹,等). Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报), 2002, 16(4): 241.
- [12] Christian S, Martin A Z. American Mineralogist, 2000, 85: 1725.
- [13] ZHOU Yong-sheng, HE Chang-rong, MA Sheng-li, et al(周永胜,何昌荣,马胜利,等). Geological Journal of China Universities(高校地质学报), 2004, 10(4): 523.
- [14] ZHAO Yong-nian, LIU Zhen-xian, CUI Qi-liang, et al(赵永年,刘振先,崔启良,等). Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报), 1990, 4(1): 1.
- [15] PENG Qi-xian, HU Shao-lou, TAN Xian-xiang(彭其先,胡绍楼,谭显祥). Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报), 2000, 14(3): 209.

Study of Quartz's Raman Spectrum at High Pressure and Room Temperature

LI Yue¹, YAN Shi-yong², CHEN Yong²

1. Shandong Provincial Key Laboratory of Depositional Mineralization & Sedimentary Minerals, College of Geosciences and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China
2. Faculty of Geo-Resources and Information, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China

Abstract Phase transition of quartz is widely used in the high pressure experiment as the standard of pressure correcting of the laboratory instrument. And the quartz is usually used as the pressure sensor in the experiment when the pressure is low. Christian S et al discussed the function between the pressure and the shift of quartz's Raman spectrum peak when the shift isn't exceeding 20 cm^{-1} . In order to extend the applying range, the authors discussed the function again using the diamond anvil cell, and used ruby as the pressure sensor which is widely used in the high pressure experiment. After discussing the function, we obtained a new function that is $P(\text{MPa}) = -1.09483E7 + 67495.23731 \times \Delta V - 138.70691(\Delta V)^2 + 0.09504(\Delta V)^3$ which is different from the Christian's function.

Keywords High pressure; Quartz; Diamond anvil cell; Laser Raman spectrum

(Received Oct. 25, 2010; accepted Mar. 10, 2011)