

Na₂CO₃ 的高压拉曼光谱研究

徐超文^{1,2,3}, 高静^{4*}, 李莹^{1*}, 秦霏⁵, 刘红¹,
易丽¹, 崔月菊¹, 孙凤霞¹, 房雷鸣⁶

1. 中国地震局地震预测研究所, 北京 100036
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621900
3. 防灾科技学院, 河北 三河 065201
4. 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029
5. School of Earth Sciences, University of Bristol, Bristol BS81RJ, United Kingdom
6. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621999

摘要 碳酸盐是碳在地球内部的重要载体之一, 其在地幔高温高压条件下的晶体化学是理解地球深部碳的赋存状态和循环过程的关键, 而结构稳定性和相变是晶体化学最基本的研究内容。碳酸钠(Na₂CO₃)是一种常见的碱性碳酸盐矿物, 在产自地幔过渡带-下地幔的金刚石中已发现含钠的碳酸盐矿物包裹体, 这成为碳酸钠能够俯冲进入地幔深部的直接矿物学证据。前人利用拉曼光谱技术研究了 Na₂CO₃ 在常温常压下的晶格振动模式, 但其在高压下的稳定性和结构变化却鲜有报道。利用金刚石压腔装置结合先进的共聚焦拉曼光谱技术, 以硅油作为传压介质, 在准静水压力条件下, 在 0.001~27.53 GPa 压力区间对 Na₂CO₃ 粉末在 600~1 200 cm⁻¹波段的振动特征进行了细致地分析。本次实验重点分析了[CO₃]²⁻基团振动模式在升压和卸压过程中的行为。结果表明, 在 0.001~11.88 GPa 压力范围内, [CO₃]²⁻基团对称伸缩振动 γ_1 (1 088.06和 1 070.76 cm⁻¹)、反对称伸缩振动 γ_3 (865.10 和 797.50 cm⁻¹)和面内弯曲振动 γ_4 (720.10 和 696.71 cm⁻¹)都出现了振动峰的分裂。随着压力增加, 所有振动峰都向高频率漂移, 半高宽也逐渐增加。在 13.40 GPa 时, Na₂CO₃ 发生结构相变, 具体表现为 690.08 cm⁻¹处出现 1 条新的拉曼峰, 并且随着压力升高该峰的强度逐渐增大。同时反对称伸缩振动峰 γ_3 以及面内弯曲振动峰 γ_4 的强度持续减弱, 半高宽也继续变大。这些现象表明 Na₂CO₃ 结构相变源于[CO₃]²⁻内部晶格变化。当压力卸载到 4.18 GPa 时, [CO₃]²⁻的振动模式与常温常压下的完全吻合, 相变出现的新峰也已经消失, 表明该相变是由[CO₃]²⁻基团畸变引起的并且具有可逆性。继续升压至 27.53 GPa, 拉曼光谱继续蓝移, Na₂CO₃ 的拉曼谱线再没有变化, 说明高压相在这一压强范围内保持稳定。在整个加压过程中, 反对称伸缩振动 γ_3 和面内弯曲振动 γ_4 处的拉曼峰出现强度减弱现象。同时也计算了各个峰频率对压力的依赖系数 $d\gamma/dP$, 结果显示[CO₃]²⁻基团内各个振动模式对压力的响应是不同的, 这很可能与 C—O 键的键长有关。最后, 对比发现, 对称伸缩振动 γ_1 峰的强度比反对称伸缩振动 γ_3 和面内弯曲振动 γ_4 峰的强度大, 并且[CO₃]²⁻基团对称伸缩振动 γ_1 受压力影响相对较小, 可以用来区别不同种类的碳酸盐矿物。

关键词 碳酸钠; 拉曼散射; 高压; 相变

中图分类号: O521+.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2087-05

收稿日期: 2020-07-16, **修订日期:** 2020-11-08

基金项目: 高压物理与地震科技联合实验室开放基金课题(2019HPPE07, 2019HPPE06, 2019HPPE08), 国家自然科学基金青年科学基金项目(41902035), 国家自然科学基金项目(41573121; 91958216), 中国博士后科学基金资助项目(2018M640179, 2019T120132), 中国地震局地震预测研究所基本科研业务经费(2019IEF0502)资助

作者简介: 徐超文, 1990 年生, 中国地震局地震预测研究所博士后 e-mail: dkchaowen@126.com

* 通讯作者 e-mail: gaojing@mail.iggcas.ac.cn; subduction6@hotmail.com

引言

高温高压实验和理论模拟计算的结果显示, 洋壳中的碳酸盐矿物可以随着板块俯冲作用进入地球深部^[1-3]。来自过渡带-下地幔的金刚石中发现碳酸盐的包裹体, 为碳酸盐能被带入到下地幔提供最直接的矿物学证据^[4-6], 此外, 研究表明, 地球深部碳酸盐与超深金刚石的成因密切相关^[7]。因此, 研究碳酸盐矿物在高温高压条件下的稳定性, 对于理解碳在地球深部的分布和赋存以及深部碳循环动力学过程都具有重要的指示意义。

碳酸钠 Na_2CO_3 是一种常见的碳酸盐矿物, 在室温条件下为单斜结构(γ 相), 空间群为 $C2/m$, $Z=4$, 晶胞参数为 $a=8.920 \text{ \AA}$, $b=5.245 \text{ \AA}$, $c=6.050 \text{ \AA}$, $V=277.50 \text{ \AA}^3$, $\beta=101.35^\circ$ 。常明等^[8]利用红外光谱对 Na_2CO_3 的结构进行研究, 发现 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团存在 4 种红外吸收模式。目前, 还没有通过拉曼光谱研究 Na_2CO_3 在高压下的稳定性和结构的实验报道。为此, 本文利用金刚石压腔(diamond anvil cell, DAC)装置结合原位激光拉曼光谱技术, 研究了 Na_2CO_3 在室温高压下的拉曼光谱特征。该研究结果有助于更好的理解碳酸盐在地幔的分布状况。

1 实验部分

本次高压实验采用 Mao-Bell 型金刚石压腔装置, 金刚石砧面直径为 $400 \mu\text{m}$, 高压密封垫片为铱片, 首先将其预压到厚度 $\sim 40 \mu\text{m}$, 然后在凹坑中心钻一个直径为 $200 \mu\text{m}$ 的圆孔作为样品腔, 接着将带孔的铱片按照预压时的方位放置在金刚石顶砧上, 将 Na_2CO_3 粉末(Alfa Aesar)压成薄片后放入样品腔内, 红宝石作为标压物质, 硅油作为传压介质。拉曼光谱分析在中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室进行, 所用仪器为共聚焦的 WITec 300R 激光拉曼光谱仪, 实验装置如图 1 所示。采用波长为 532 nm 激光器激发样品, 激光发射功率为 50 mW 。实验重点测定了

$600\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 波段, 扫描时间为 60 s , 扫描次数为 1 次。

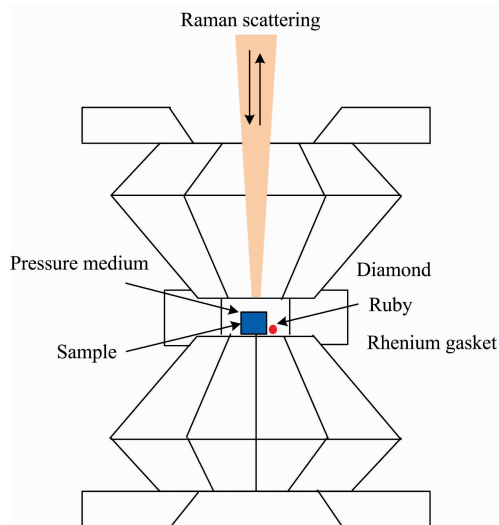


图 1 金刚石压腔结合拉曼散射示意图

Fig. 1 Sketch of diamond anvil cell combined with Raman scattering

2 结果与讨论

拉曼效应是基于光与物质内化学键或晶格之间的相互作用, 每种化学成分的拉曼光谱都是独一无二的, 通过拉曼光谱可对材料进行定性和定量研究分析。本次实验重点关注 Na_2CO_3 中的碳酸根离子 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的内振动模式。 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 为平面构型, C 原子在 3 个 O 原子围成的三角形中心, $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团有 3 个拉曼活性的振动模: (1) 对称伸缩振动 γ_1 , (2) 反对称伸缩振动 γ_2 和 (3) 面内弯曲振动 γ_3 。本次实验的最高压力为 27.53 GPa , 共采集了 22 条升压拉曼谱和 1 条降压谱。图 2(a) 是常温常压下 Na_2CO_3 的拉曼光谱, 图 2(b) 是常温条件下, Na_2CO_3 的拉曼光谱随着压力变化的情况, 图 2(c) 是降压过程中拉曼光谱。

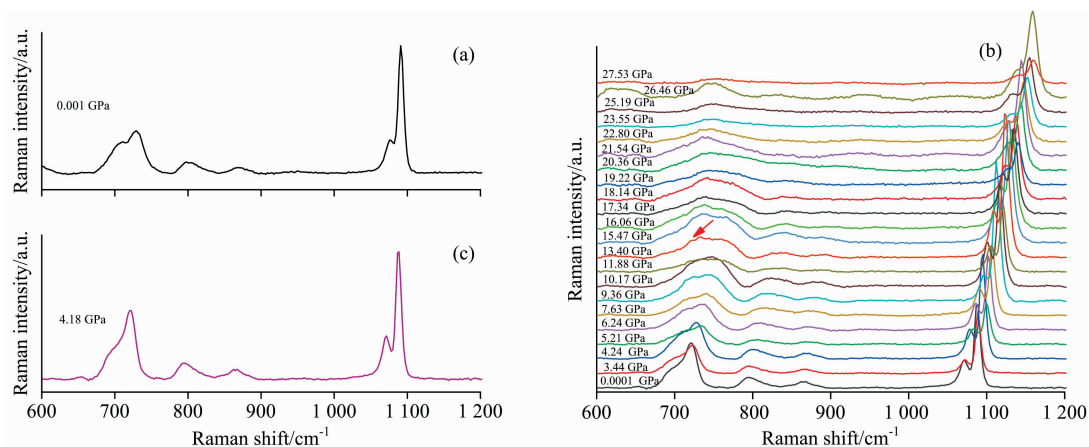


图 2 不同压力下 Na_2CO_3 的原位拉曼光谱

Fig. 2 In-situ Raman spectra of Na_2CO_3 at different pressure

2.1 常温常压下 Na_2CO_3 拉曼光谱特征

从图 2(a)可以看出:由于本次实验所用的 WITec 共聚焦拉曼光谱技术具有高的分辨率,发现 Na_2CO_3 原始晶胞内, $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团在同一振动模内出现了波数相近的双峰:对称伸缩振动 γ_1 , 1 088.06 和 1 070.76 cm^{-1} ; 反对称伸缩振动 γ_3 , 865.10 和 797.50 cm^{-1} ; 面内弯曲振动 γ_4 , 720.10 和 696.71 cm^{-1} 。相同振动模式区域拉曼峰的出现与消失可能是由于晶体的不同取向导致的,并非全部的振动模式都能出现,而 Na_2CO_3 振动模式 γ_1 , γ_3 和 γ_4 区域内相近波数的拉曼双峰出现,是由于晶体结构中存在八配位的 Na^+ 与 O^{2-} 组成相互共面的八面体与七配位的 Na^+ 与 O^{2-} 组成多面体, $\text{Na}-\text{O}$ 键的细微变化,带动局域 $\text{C}-\text{O}$ 键长的改变,最终产生波数相近的拉曼双峰。

2.2 高压下 Na_2CO_3 拉曼光谱特征

图 2(b)是常温高压条件下 Na_2CO_3 的拉曼光谱图随着压力变化的情况。从图中可以明显的看出,随着压力增大,6 条拉曼峰均向高波数方向移动,这是因为高压下, $\text{C}-\text{O}$ 键受压缩变短,使振动频率增加。但由于 Na_2CO_3 晶体结构具有无序性,在移动过程中, $[\text{CO}_3]^{2-}$ 反对称伸缩振动 γ_3 和面内弯曲振动 γ_4 产生的拉曼峰强度逐渐变弱,半高宽也变大。但是,在 0~11.88 GPa 压力范围并没有观察到新峰的出现与旧峰的消失,说明 Na_2CO_3 没有发生结构变化。

当压力达到 13.40 GPa 时,拉曼光谱发生细微的变化,我们发现在 690.08 cm^{-1} 出现一条新拉曼峰(红色箭头处),表明 Na_2CO_3 结构相变源于 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 内部晶格振动。虽然观

察到新峰出现,但是原来 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 振动产生的 6 条拉曼峰均稳定存在,暗示着可能是由于 Na 在晶格中的移动导致八面体或者多面体发生畸变,使 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 振动改变,从而发生压致相变,同时也观察到反对称伸缩振动 γ_3 (865.10 和 797.50 cm^{-1}) 和面内弯曲振动 γ_4 (720.10 和 696.71 cm^{-1}) 强度持续减弱,半高宽也继续变大。研究发现^[9],同为碱金属碳酸盐的 BaCO_3 在 10.6 GPa 附近发生相变,而本次实验观察到 Na_2CO_3 相变压力高于 BaCO_3 。因为 Na^+ 离子半径(VII-1.12 Å, VIII-1.18 Å) 小于 Ba^{2+} (VI-1.35 Å),所以 Na_2CO_3 晶体排列更加致密,所需的相变压力也更高。截至目前,还没有高压下 Na_2CO_3 晶体的 X 射线衍射、拉曼光谱、红外光谱等其他相关光谱学分析数据,因此,其在相变后具体结构还有待进一步研究。

相变之后,当压力继续升高,位于反对称伸缩振动 γ_3 区域内右侧的峰强度已经非常微弱,原面内弯曲振动 γ_4 区域内的两条峰强度持续变弱,半高宽也变大,导致 720.10 和 696.71 cm^{-1} 出现重叠现象。但总体的看,所有峰持续发生不同程度的蓝移。值得注意的是,在压力达到 20.36 GPa 以后,位于面内弯曲振动 γ_4 的新峰继续向高波数移动,而原来的两条拉曼峰开始红移,表明随着压力增大面内弯曲振动出现软化现象。

当压力卸载到 4.18 GPa 时,我们采集了拉曼光谱[图 2(c)],发现此压力下 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 振动模式与常温常压下的完全吻合,相变出现的新峰也已经消失,所有拉曼峰的频率随着压力的降低而降低,表明 Na_2CO_3 晶格振动导致的结构相变

表 1 室温 Na_2CO_3 在不同压力下的拉曼光谱图

Table 1 Raman spectra of Na_2CO_3 at room temperature under different pressure

压力/GPa	γ_1/cm^{-1}		γ_3/cm^{-1}		γ_4/cm^{-1}		
0.001	1 088.06	1 070.76	865.1	797.5	720.1	696.7	
3.44	1 089.01	1 071.50	866.9	798.32	721.73	697.07	
4.24	1 094.78	1 077.86	869.28	803.98	726.28	701.93	
5.21	1 100.27	1 083.23	872.44	808.67	732.95	704.92	
6.24	1 102.50	1 085.48	876.11	812.9	736.57	707.87	
7.63	1 107.14	1 090.21	878.63	818.87	742.32	712.26	
9.36	1 112.77	1 095.36	881.75	823.26	747.01	718.87	
10.17	1 117.27	1 100.33	883.52	828.13	752.17	719.72	
11.88	1 121.32	1 104.61		831.79	756.53	723.27	加压
13.40	1 124.32	1 107.98		834.97	760.88	727.38	690.08
15.47	1 128.64	1 111.33		839.58	765.69	733.06	695.58
16.06	1 132.57	1 116.67		840.05	771.25	735.59	699.96
17.34	1 135.38	1 120.33		842.66	775.93	737.13	697.38
18.14	1 138.20	1 123.10		843.3	776.82	739.55	699.31
19.22	1 140.79	1 125.48		844.48	778.81	741.6	697.38
20.36	1 143.96	1 126.52			776.49	739.87	699.36
21.54	1 144.96	1 126.89			774.70	738.92	702.31
22.80	1 147.79	1 127.73			772.45	737.66	703.47
23.55	1 152.41	1 132.28					
25.19	1 154.86	1 133.31					
26.46	1 158.76	1 138.59					
27.53	1 160.36	1 141.35					
4.18	1 091.31	1 075.92	868.92	803.37	729.40	703.70	卸压

在低压条件下是可逆的。利用 PeakFit 软件, 我们拟合出了不同压力下的拉曼峰峰位列于表 1, 由于高压下部分拉曼峰强度减弱、宽化、重合, 表 1 并没有全部列出高压下所有拉曼峰的峰位。

为进一步理解高压下 Na_2CO_3 晶格中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 振动模式, 我们将不同振动模式对应的频率与压强关系绘制在图 3 中。同一种符号代表相同的振动模。整体来看, 随着压力增加, 几乎所有的峰斜率都是正的, 暗示着各个模式振动频率增加。当压力升高到 13.40 GPa(图中长虚线), 新出现红色菱形的拉曼峰, 表明发生结构相变; 当压力升高到 20.36 GPa(图中短虚线), γ_4 振动模式区域绿色菱形的频移降低, 斜率为负值, 发生软化现象。线性拟合结果显示, 不同振动模式对压力的依赖系数(即 $d\gamma/dP$ 值)分别为: $d\gamma_1/dP=3.08$

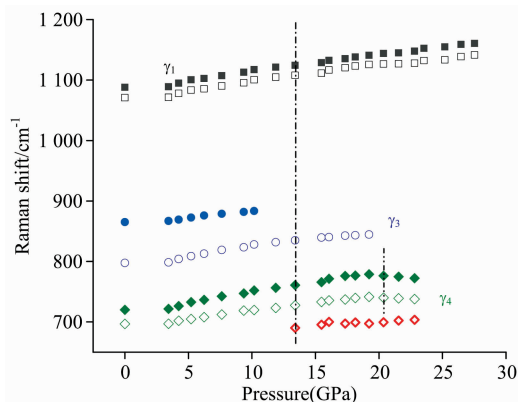


图 3 不同压力下 Na_2CO_3 的振动模式

Fig. 3 Pressure dependence of all vibrational models of Na_2CO_3

$\text{cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (实心方块), $d\gamma_1/dP=3.14 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (空心方块), $d\gamma_3/dP=2.18 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (实心圆形), $d\gamma_3/dP=2.73 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (空心圆形), $d\gamma_4/dP=3.78 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (实心菱形, 小于 20.36 GPa), $d\gamma_4/dP=-1.33 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (实心菱形, 大于 20.36 GPa), $d\gamma_4/dP=2.49 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (绿色空心菱形, 小于 20.36 GPa), $d\gamma_4/dP=1.02 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (绿色空心菱形, 大于 20.36 GPa), $d\gamma_4/dP=1.74 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (红色菱形), 可见 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内各个振动模式对压力的响应是不同的, 这很可能与 C—O 键的键长有关。

整体来看, 对称伸缩振动 γ_1 峰的强度比反对称伸缩振动 γ_3 和面内弯曲振动 γ_4 峰的强度大, 并且对称伸缩振动 γ_1 的半高宽只是随压力升高略微增加, 本次实验还发现相变对 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 对称伸缩振动 γ_1 影响相对较小。因此, γ_1 处的特征峰可以用来区别不同种类的碳酸盐矿物。

3 结 论

(1) 在室温条件下, 由常压增加到 13.40 GPa 时, Na_2CO_3 发生相变, 在此之后到最高 27.53 GPa 再未出现相变, 该相变是可逆的。

(2) 在本次实验压力范围内, 随压力升高, 除了面内弯曲振动 γ_4 区域的两条峰从 20.36 GPa 处开始发生软化之外, 其余峰均发生蓝移并且压力对不同振动模式产生的影响不同。

(3) $[\text{CO}_3]^{2-}$ 对称伸缩振动 γ_1 可以用来区别不同种类的碳酸盐矿物。

References

- [1] Kang N, Schmidt M W, Poli S, et al. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2016, 171(8-9): 74.
- [2] Ghosh D B, Bajgain S K, Mookherjee M, et al. Scientific Reports, 2017, 7(1): 848.
- [3] Tappe S, Romer R L, Stracke A, et al. Earth and Planetary Science Letters, 2017, 466: 152.
- [4] Kaminsky F V, Ryabchikov I D, Wirth R. Mineralogy and Petrology, 2016, 110: 387.
- [5] Drewitt J W E, Walter M J, Zhang H, et al. Earth and Planetary Science Letters, 2019, 511: 213.
- [6] Cerantola V, Bykova E, Kuppenko I, et al. Nature Communications, 2017, 8: 15960.
- [7] Martirosyan N S, Litasov K D, Lobanov S S, et al. Geoscience Frontiers, 2019, 10(4): 1449.
- [8] CHANG Ming, YUN Hai-li, DONG Si-si, et al(常明, 郑海丽, 董思思, 等). Infrared Technology(红外技术), 2016, 38(9): 803.
- [9] MUBARAK Molutjan, ANWAR Hushur, WANG Jing, et al(穆巴拉克·木里提江, 艾尼瓦尔·吾木尔, 王静, 等). Materials Reports(材料导报), 2019, 33(24): 4062.

High Pressure Raman Spectrum Study of Na_2CO_3

XU Chao-wen^{1, 2, 3}, GAO Jing^{4*}, LI Ying^{1*}, QIN Fei⁵, LIU Hong¹, YI Li¹, CUI Yue-ju¹, SUN Feng-xia¹, FANG Lei-ming⁶

1. Institute of Earthquake Forecasting, China Earthquake Administration (CEA), Beijing 100036, China
2. Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China
3. Institute of Disaster Prevention, Sanhe 065201, China
4. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, and Institutions of Earth Science, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China
5. School of Earth Sciences, University of Bristol, Bristol BS81RJ, United Kingdom
6. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China

Abstract Carbonate is one of the important carriers of carbon in the earth's interior. Therefore, its crystal chemistry under the condition of temperature and pressure corresponding to the mantle is the key to understand the carbon occurrence state and cycle process of deep earth, but structural stability and phase transition are the basic research contents of crystal chemistry. Na_2CO_3 is a common alkaline carbonate, which enters the earth's interior by subduction of oceanic crust. The existence of sodium carbonate in the subducted slab can significantly reduce the melting temperature of peridotite, promote partial melting and induce mantle heterogeneity. The inclusions of sodium carbonates have been found in the diamonds from the mantle transition zone and the lower mantle, providing direct mineralogical evidence that sodium carbonate can deeply subduct to the deep mantle. The lattice vibration modes of Na_2CO_3 at ambient condition were reported previously by Raman spectroscopy, but its stability and structural changes under high pressure are poorly reported. In this study, we used silicone oil as pressure transmitting medium and the Raman spectrum of Na_2CO_3 powder have been carefully ascertained in the pressure range of 0.001~27.53 GPa and the wavelength range of 600~1200 cm^{-1} using diamond anvil cell combined with advanced confocal Raman spectroscopy. This experiment focused on the analysis of the behavior of $[\text{CO}_3]^{2-}$ group vibration mode in the process of compression and decompression. The results showed that splitting of vibration peaks respectively appeared in symmetric stretching vibration γ_1 , antisymmetric stretching vibration γ_3 and the in-plane bending vibration γ_4 of the $[\text{CO}_3]^{2-}$ at the pressure range of 0.001~11.88 GPa. With the increase of pressure, all peaks shift to high frequency, and the full width at half maximum (FWHM) increases gradually. The phase transition occurred at 13.40 GPa, accompanied by a new Raman peak at 690.08 cm^{-1} and the intensity of the peak increases with the increase of pressure. At the same time, the intensity of antisymmetric stretching vibration and in-plane bending vibration continued to weaken, and the FWHM of Na_2CO_3 also continued to increase, indicating that the phase transition of Na_2CO_3 originates from the internal lattice vibration of $[\text{CO}_3]^{2-}$. When the pressure is decompressed to 4.18 GPa, it is found that the vibration mode of $[\text{CO}_3]^{2-}$ is identical with that at ambient condition, and the new peak has disappeared, indicating that the phase transition is caused by the distortion of $[\text{CO}_3]^{2-}$ group and is recoverable. The Raman peaks continued shifting to high frequencies when the pressure increased to 27.53 GPa, suggesting this new phase can remain stable in this pressure range. The intensity of Raman peaks at the antisymmetric stretching vibration γ_3 and in-plane bending vibration γ_4 decreased during compression. Meanwhile, the calculated dependence coefficient of relative pressure-shift of each Raman peak showed that the response of each vibration mode to pressure is different in $[\text{CO}_3]^{2-}$. This is probably related to the length of the C—O bond. Finally, by comparison, the intensity of symmetric stretching vibration γ_1 peak is higher than that of antisymmetric stretching vibration γ_3 and in-plane bending vibration γ_4 . The pressure also has little effect on the typical Raman peak γ_1 of $[\text{CO}_3]^{2-}$, and therefore can be used to distinguish different kinds of carbonates.

Keywords Sodium carbonate; Raman scattering; High pressure; Phase transition

(Received Jul. 16, 2020; accepted Nov. 8, 2020)

* Corresponding authors