

## 光散射谱学在地球内部物质弹性波速测量中的应用与展望

蒋建军<sup>1,2</sup>, 李和平<sup>1\*</sup>, 代立东<sup>1</sup>, 胡海英<sup>1</sup>, 王 燕<sup>1,2</sup>, 赵超帅<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵州 贵阳 550002
2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘 要** 高温高压下地球内部物质弹性波速的实验测量数据,可直接与地震波观测结果相结合,对地球内部的组成、状态和物质运移方式等进行反演,是了解地球深部信息的重要手段。在金刚石压砧(diamond anvil cell, DAC)中利用布里渊散射对矿物波速进行原位测量,是人们研究地球各圈层弹性性质的重要方法。随着DAC实验技术发展,一方面,可以获得模拟地球各圈层的极高温压条件;另一方面,DAC的光学特性使得各种光学分析和测试方法得到了广泛的应用。要获得高温高压下的弹性波速,首先需要对样品腔中的实验压力和加热温度进行精确的标定和测量;其次需对散射信号进行处理,通过布里渊散射频移,求出样品中的波速;最后结合X射线技术获得的晶格常数,可由固体弹性理论解出矿物的各弹性参数。重点介绍了布里渊散射和拉曼散射等光谱学方法在弹性波速实验研究中的应用,阐述了它们在波速测量、压力和温度标定等方面的基本原理和研究进展。分析了两种光谱学定压方法(荧光光谱压标和拉曼光谱压标)的定压方式和适用范围,以及两种主要的光谱学温标(黑体辐射温标和拉曼光谱温标)在温度测量中的应用。最后,回顾了基于光谱学测量建立起来的布里渊散射系统对下地幔主要矿物(钙钛矿、方镁铁矿、斯石英等)弹性波速测量取得的新成果,深入讨论了它们的地球物理意义,并对其未来的发展进行了展望。

**关键词** 布里渊散射;拉曼散射;光谱学;弹性波速;地球物理

**中图分类号:** P313.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2015)09-2588-08

### 引 言

高温高压下地球内部物质的弹性波速测量是人们了解地球深部信息的重要手段,它常与地震观测所获得的波速资料相结合,为反演地球深部的矿物组成、化学成分、热力学状态和物质运移等提供重要约束<sup>[1,2]</sup>。人们最早是在大腔体压机中采用超声测量技术,在样品两端安装超声信号发生和接收装置,通过已知长度的样品中声波走时来求得波速<sup>[3-5]</sup>。由于大腔体压机获得的压力有限,要求实验样品的体积较大,且加温加压过程中样品并不可见,样品长度变化未知。因此,利用超声法测量矿物的弹性波速存在较多的限制和较大的误差<sup>[6]</sup>。

金刚石压砧(diamond anvil cell, DAC)的出现及光散射谱学的应用,为高温高压下弹性研究开启了一个新的篇章:

(1)金刚石加工和组装的改进,使DAC所能获得的压力由数个GPa提高到目前的500GPa以上,结合红外激光加热技术,实验温度亦可高达6000K;(2)垫圈的出现和传压物质的改进,使DAC产生的压力越来越接近地球内部的真实的静水压力环境;(3)金刚石良好的光学性能,使得精密的光学分析技术在传统的地质研究领域得到了广泛的应用<sup>[7-9]</sup>。

将光散射谱学与DAC技术相结合,可以解决矿物波速测量实验中的三大关键问题:波速、温度和压力的测量与标定。通过布里渊散射频移获得矿物中的声子信息,可求出波速大小;利用拉曼和荧光光谱的谱峰移动,可对样品腔中的压力进行标定;而黑体辐射光谱等则可以实时获得样品腔中的温度。基于拉曼、布里渊散射和黑体辐射等光谱学分析技术建立起的高温高压弹性波速测量系统,已经成为地球深部物质弹性研究的重要手段<sup>[10-12]</sup>。

收稿日期:2014-06-30,修订日期:2014-10-05

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2010AA09Z207),中国科学院重大科研设备研制项目(YZ200720),中国科学院地球化学研究所“135”项目,中国科学院百人计划项目和国家自然科学基金项目(41474078,41304068和41174079)资助

作者简介:蒋建军,1987年生,中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压院重点实验室博士研究生  
e-mail: jiangjianjun1987@126.com \*通讯联系人 e-mail: liheping2014@hotmail.com

# 1 波速测量-布里渊散射光谱

## 1.1 布里渊散射原理

布里渊散射是指入射光通过非均匀(密度发生时变起伏)介质时,与声学声子和磁振子等相互作用而引起的非弹性散射。原子在平衡位置附近的微小位移导致的应变会使介质的弹光系数、介电常数和折射率等发生改变<sup>[13]</sup>。当声波在介质中传播时,介质中的密度起伏使各处的折射率呈周期性的正弦变化,在介质中形成光栅(如图 1 所示),其光栅常数  $b$  等于声波的波长  $\lambda_q = 2\pi/|\vec{q}|$  ( $\vec{q}$  为声波波矢),且该光栅以声波波速在介质中传播。

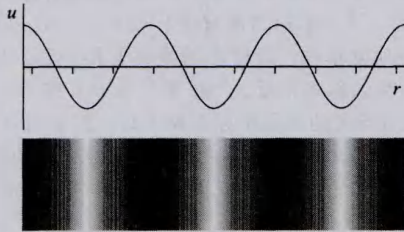


Fig. 1 Optical grating effect of acoustic wave propagation in the medium

入射光被该“时变光栅”散射(即布里渊散射)后将产生频移,该散射符合布拉格定律和和多普勒频移效应<sup>[14]</sup>(如图 2)。

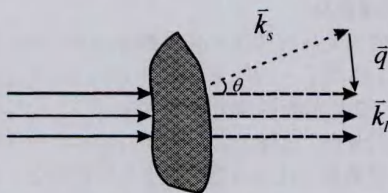


Fig. 2 Geometry of optical scattering in crystal,  $\vec{k}_i$  and  $\vec{k}_s$  are wave vector of incident and scattering light,  $\theta$  is scattering angle

由布拉格定律可知

$$|\vec{q}| = 2|\vec{k}_s| \sin(\theta/2) \quad (1)$$

可求得声子的波矢

$$q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda_i} \quad (2)$$

由多普勒频移效应知

$$\omega_q = |\omega_i - \omega_s| = \Delta\omega = 2\pi \cdot \Delta\nu_B \quad (3)$$

故可求得样品中的声速

$$\nu = \frac{\omega_q}{q} = \frac{2\pi\Delta\nu_B\lambda_i}{4\pi n \cdot \sin(\theta/2)} = \frac{\Delta\nu_B\lambda_i}{2n\sin(\theta/2)} \quad (4)$$

式中  $n$  为晶体中的折射率,  $\lambda_i$  为入射光在真空中的波长,  $\omega_q$ ,  $\omega_i$  和  $\omega_s$  分别为声波、入射光和散射光的角速度。 $\Delta\nu_B$  为布里渊散射频移。由于在不同温度和压力下,样品的折射率会发生改变,实验中常使用对称式平面散射几何来消除折射率的影响<sup>[15]</sup>。如图 3, 外散射角  $\theta$  和样品内的真实散

射角  $\theta^*$  存在如下关系,  $\sin(\theta^*/2) = n\sin(\theta/2)$ , 由此便可直接利用外散射角、布里渊频移和入射光波长来计算声波波速

$$\nu = \frac{\Delta\nu_B\lambda_i}{2\sin(\theta^*/2)} \quad (5)$$

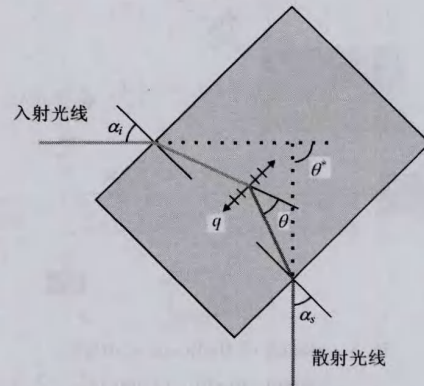


Fig. 3 Schematic diagram of symmetric scattering geometry.  $\alpha_i$  and  $\alpha_s$  are angles between incident or scattering beams and sample face normal,  $q$  is the phonon vector,  $\theta$  and  $\theta^*$  is the actual and external scattering angle respectively

由式(5)知,从布里渊散射光谱获得的频移量(如图 4),便可求得样品中的弹性波速。

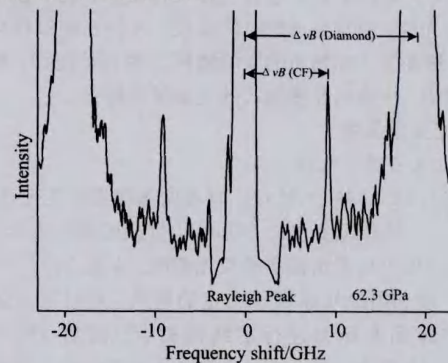


Fig. 4 Brillouin scattering spectrum of CF (Ca-ferrite-type phase) of aluminum-rich material in lower mantle<sup>[16]</sup>, from which the Brillouin frequency shift  $\Delta\nu_B$  that indicate the shear velocities of CF and diamond can be obtained

## 1.2 布里渊散射系统

在 DAC 中进行高温高压下矿物的波速测量,需要建立起一套完整的布里渊散射光学系统,其主体为  $Ar^+$  激光器、法布里-珀罗干涉仪 (Fabry-Perot tandem interferometer, FP-I) 及其他光学元件,整个系统放置在带有减震组件的防震桌上(图 5)。由于布里渊散射是由能量较小的元激发所引起,其散射信号强度很弱,且在频谱上和极强的瑞利散射非常接近。因此,需要对信号进行空间滤波,来提高光谱仪的分辨率。实验中常使用瑞士 JRS scientific instruments 公司

生产的 FP-I 干涉仪来提高布里渊散射光谱的锐度、对比度及信噪比。

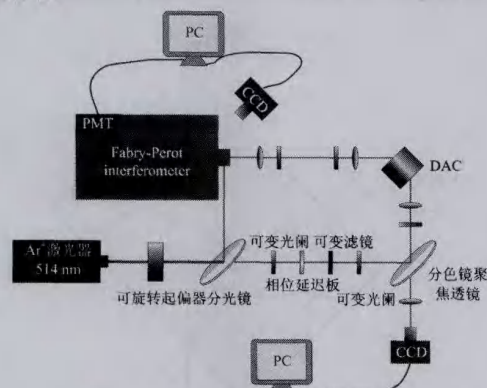


Fig. 5 Sketch of Brillouin scattering system (modified from ref. [12])

## 2 压力的标定-荧光光谱、拉曼光谱

利用 DAC 可以获得极高的实验压力,但其狭小的样品腔使得传统高压科学中所用的压力计量方法并不适用,如何快速、精确地获得样品腔中的压力成了问题的关键<sup>[17]</sup>。DAC 中初始压力标定一般是利用已知相变压力点或状态方程的物质来定压,但该压力标定过程往往装样复杂,或者需要用到同步辐射光源,而且定压的时间较长。人们在初级压标的基础上,根据光学压标物质的谱峰随压力的移动规律,建立起了一套简单、快速的非接触式的光谱学压标<sup>[18]</sup>。

### 2.1 荧光光谱压标

#### 2.1.1 红宝石荧光光谱

红宝石 ( $\text{Cr}^{3+}$  掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 具有两条很强的荧光线  $R_1$  和  $R_2$  (300 K 时 694.25 和 692.86 nm), 样品腔中加入少量的红宝石粉末, 便可检测出很强的荧光谱峰。早在 1972 年, Forman 等<sup>[19]</sup> 就利用已知相变压力点的物质, 对红宝石荧光线的红移和样品腔压力进行了线性拟合。随后, Piermarini 等<sup>[20]</sup> 用 NaCl 作为一级压标, 发现在  $P < 20$  GPa, 压力与红宝石  $R_1$  峰的波长存在如下线性关系

$$dP/d\lambda = 2.746 \pm 0.014 \text{ GPa} \cdot \text{nm}^{-1} \quad (6)$$

Mao 等<sup>[21]</sup> 在样品腔中放入金属颗粒作为初始压标, 这些金属的晶胞体积和压力的关系已经通过冲击波实验等进行标定, 故利用 X 射线衍射求得的晶格参数便可原位计算出样品腔的压力值。利用该方法, 在 100 GPa 下建立了经典的红宝石压标 RPS86 (Ruby Pressure Scale in 1986)。而后, Chijioke 等<sup>[22]</sup> 在准静水压力下将红宝石压标扩展到了 150 GPa, 得到  $R_1$  频移与压力之间的关系为

$$P = (A/B)[(1 + \Delta\lambda/\lambda_0)^B - 1] (\text{GPa}) \quad (7)$$

其中  $A = 1.876 \pm 6.7$ ,  $B = 10.71 \pm 0.14$ 。

红宝石压标数据采集快速、计算过程简单, 在高压研究中得到了广泛的应用。但其荧光峰的频移不仅受压力的影响, 还会随温度而改变。在高温高压实验中, 需要对温度的影响进行校正。Datchi 等<sup>[23]</sup> 在  $T < 900$  K 时发现红宝石  $R_1$

谱峰的频移与温度存在如下关系

$$\begin{cases} \Delta\lambda_{R_1} = -0.887(1) & T < 50 \text{ K} \\ \Delta\lambda_{R_1} = -0.00644(4)\Delta T + 6.76(52) \times 10^{-6}\Delta T^2 - (2.33(16) \times 10^{-8}\Delta T^3) & 50 < T < 900 \text{ K} \end{cases} \quad (8)$$

经过温度校正的红宝石压标在一些高温实验中适用, 但是随着温度的升高, 红宝石的谱峰会强度降低且不断展宽<sup>[23]</sup>, 当  $T > 550$  K,  $R_1$ - $R_2$  双峰会交叠至不可再分, 且信噪比增大。如在  $T = 600$  K 时, 5 K 的温度误差便能导致 0.1 GPa 的压力不确定性<sup>[23]</sup>。因此, 在有些高温实验中, 红宝石并不是一种理想的压标。

#### 2.1.2 钆掺杂硼酸锶 ( $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$ ) 荧光光谱

另一种具有很小温致频移的理想荧光压标是  $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$ , 其  $5^2D_0-7F_0$  谱线 (常温常压下 685.41 nm) 在超过 100 GPa 下都是独立单峰, 且谱峰的半高宽很小、荧光背景平坦、压致频移的斜率很低。Jing 等<sup>[24]</sup> 发现, 在 770 K 和 35 GPa 下, 温度导致的频移可以忽略不计, 但是当  $T > 770$  K 时, 至少在高压段应该考虑温度的影响。综合分析温度和压力两因素与频移的变化关系, 得出了  $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$  荧光压标

$$P = \left(\frac{A}{B}\right) \left[ \left(\frac{1 + \Delta\lambda}{685.41}\right)^B - 1 \right] \quad (9)$$

$\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$  在一定的温压范围内是一个较为理想的光学压标, 但当温度高于 500 K 时, 其荧光信号的强度会不断降低, 至 900 K 便难以采集。此外, 它也可能与某些传压介质发生化学反应, 从而限制了  $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$  的使用范围。

### 2.2 拉曼光谱压标

大多数的荧光压标的信号强度都会随着实验温度的升高而急剧降低, 且当  $T > 1000$  K 时便不再适用。人们便转而依靠拉曼光谱, 建立起新的压力标定方法<sup>[25-29]</sup>。拉曼光谱是一种非弹性散射光谱, 拉曼光谱的峰强、带宽和频移可以提供物质内部丰富的物理化学信息, 如压力导致的分子键长和相互作用力变化可在拉曼光谱中有所反映。在物质不发生结构变化或相变的条件下, 利用拉曼频移与压力之间的定量关系建立的压力标定方法, 具有重现性好、定压简单快速等特点。目前, 常用的拉曼光谱定压物质主要有金刚石、立方氮化硼 (cubic-BN) 和锆石等。

#### 2.2.1 金刚石拉曼光谱

金刚石在极高的压力下性质保持稳定, 在高压实验中常利用其光学横纵模 (LTO) 的拉曼频移来定压。其定压的方法通常有两种<sup>[26]</sup>: 一种是在 DAC 的样品腔中加入少量的金刚石颗粒, 采集其拉曼信号来获得压力; 另一种是以金刚石砧面作为压标, 再利用砧面平均应力与拉曼谱峰的高频边缘之间的关系来求出压力。第一种方法在压力超过 20~30 GPa 时, 对于大多数的传压介质, 都会由于搭桥效应的存在而使得装样非常困难。后一种方法由于光谱信号反映的是整个砧面的压力状态, 其拉曼峰会有很大的展宽, 实验中常利用谱峰的低频和高频边缘来求得砧面的平均应力。利用  $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$  作为参照压力, Datchi 等<sup>[23]</sup> 在 15~150 G 和 300~2500 K 下  $^{12}\text{C}$  的 LTO 模 ( $1332.5 \text{ cm}^{-1}$ ) 的频移与压力的关系。

$$\begin{cases} \nu(P) = \nu_0 + 2.835P \\ \nu(T) = \nu_0 + b_0 + b_{1.5}T - 200)^{1.5} \end{cases} \quad (10)$$

式中, 频移  $\nu$  的单位为  $\text{cm}^{-1}$ , 压力  $P$  单位为 GPa,  $\nu_{RT} = 1287.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $b_0 = 0.467(33)$ ,  $b_{1.5} = -7.56(10) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Dubrovinskaia 等<sup>[29]</sup>将金刚石压标提高到了 270 GPa, 并与第一性原理计算的结果进行对比, 得到金刚石 LTO 模拉曼频移与压力的关系为

$$\nu(P) = 1333 + 2.61021 \times P - 2.750(11) \times 10^3 \times P^2 \quad (11)$$

Akahama 等<sup>[28]</sup>结合 Pt 的状态方程, 利用金刚石 LTO 拉曼谱峰的高频端来进行定压, 在  $P < 400 \text{ GPa}$  下得到压力与频移之间的关系为

$$P(\text{GPa}) = A \frac{\Delta\nu}{\nu} \left( 1 + \frac{1}{2}(B-1) \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \right) \quad (12)$$

分析认为在整个定压范围内对压标进行拟合并不合适, 并在  $P < 300 \text{ GPa}$  下拟合得到  $A = 547(11) \text{ GPa}$ ,  $B = 3.75(20)$ . 而在更高压力段, 拟合公式为

$$P(\text{GPa}) = 3141(3) - 4.157(20)\omega + 1.429(12) \times 10^{-3}\omega^2 \quad (13)$$

### 2.2.2 立方氮化硼拉曼光谱

立方氮化硼(c-BN)是具有金刚石结构的 BN 同素异形体, 它在很大的温压范围内, 都具有稳定的晶体结构, 因此常被用来作为压标. Goncharov 等<sup>[26, 27]</sup>在 40 GPa 和 2500 K 的温度压力下, 对 c-BN 的光学横模 TO 的拉曼光谱进行了研究. 同时考虑温度和压力对频移的影响, 并对其进行二次拟合, 即令  $\nu = \nu_0 + b_0P + c_0P^2 + (a_1 + b_1P)T + (a_2 + b_2P)T^2$ , 利用实验数据, 建立了 c-BN 拉曼光标

$$P = (K/b) [(\nu/\nu_0)^b - 1] \quad (14)$$

其中  $K$ ,  $\nu_0$ ,  $b$  是  $T$  的函数

$$\begin{cases} K = 324.5 - 6.13 \times 10^{-3}T - 0.94 \times 10^{-6}T^2 \\ \nu_0 = 1060.2 - 0.010 \times T - 1.40 \times 10^{-5}T^2 \\ b_0 = 3.47 - 8.61 \times 10^{-5}T - 1.06 \times 10^{-7}T^2 \end{cases} \quad (15)$$

### 2.2.3 锆石拉曼光谱

锆石中硅氧四面体的内振动会在  $\nu > 300 \text{ cm}^{-1}$  的频谱范围产生四个强峰, 分别对应不同的振动模式. 比起其他常用的拉曼压标, 如锆石的拉曼频移与压力之间的线性度很高, 且压致频移约为  $5.77 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ , 很适合作为较低压力下的压标; 而金刚石和 c-BN 的压致频移很小 (分别为  $\sim 2.83$  和  $\sim 3.27 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ ), 再加上频移和温度之间存在较大的非线性关系, 这使得它们在低压下存在较大的测量误差. Schmidt 等<sup>[25]</sup>研究了  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  反对称伸缩振动模 ( $\nu = 1008 \text{ cm}^{-1}$ ) 与温度和压力之间的关系, 发现在整个实验压力范围内, 频移与压力之间存在近似线性的关系, 斜率约为  $(5.8 \pm 0.1) \text{ cm} \cdot \text{GPa}^{-1}$ ; 且在  $299 \sim 1223 \text{ K}$  内, 频移与温度之间的关系为

$$\nu = 7.54 \times 10^{-9}T^6 - 1.61 \times 10^{-5}T^2 - 2.89 \times 10^{-2}T + 1008.9 \quad (16)$$

随着高温高压实验研究的深入, 人们发现了许多不同的光学压标, 它们的频移与温度和压力的变化关系如图 6 和图

7 所示. 各种压标都有其适用范围, 选择压标时应遵循以下原则: (1) 在实验温度压力范围内, 压标物质应保持稳定, 且不与样品腔内其他物质发生反应; (2) 具有简单的频移-压力关系和较小的温致频移. 在具体实验中, 可以在不同的实验温压段综合利用多种压标. 在常温下, 荧光压标的谱峰强度高, 且定压简单快速; 在高温实验中, 拉曼压标极小的温致频移使其定压更准确且方便. 除了适用范围, 压标的定压精度也应予以考虑<sup>[30]</sup>, 很多光谱学压标属于次级压标, 是利用在冲击波实验基础上建立起来的状态方程进行一级定压的, 这会导致较大的误差传递 (有时高达 6%)<sup>[26, 31]</sup>. 未来可以根据弹性测量和热力学参数等建立初级压标, 使定压精度进一步提高. 如 Zha 等<sup>[32, 33]</sup>利用 MgO 的布里渊散射数据获得了高至 55 GPa 的初级压标, 可将定压精度提高到 2%.

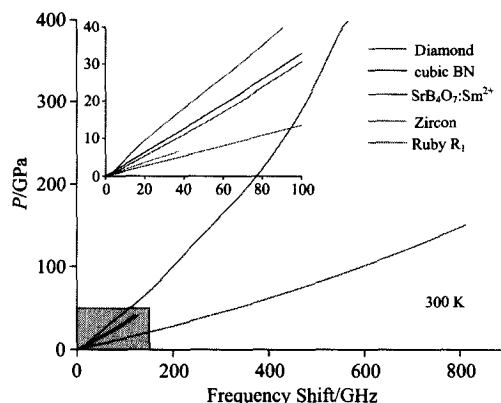


Fig. 6 Pressure as a function of frequency shift for different pressure sensors at 300 K. The green, blue, purple, yellow and red solid line represent the diamond, c-BN,  $\text{SrB}_4\text{O}_7: \text{Sm}^{2+}$ , zircon and ruby pressure sensor respectively<sup>[22-25, 27, 28]</sup>

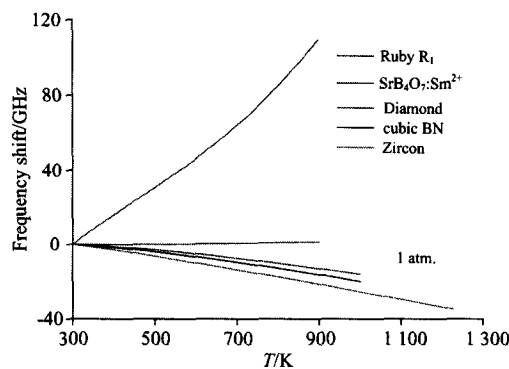


Fig. 7 Temperature as a function of frequency shift for different sensors at 1 atm<sup>[22-25, 27, 28]</sup>

## 3 温度的测量-拉曼光谱、黑体辐射光谱

DAC 的加热方式主要有内加热和外加热两种, 内加热是利用 DAC 中内置的电阻圈加热, 而外加热是将激光聚焦在样品上红外加热. 电阻加热的温度可以通过控制加载电流

来进行精确调节,其加热均匀稳定,温度梯度很小,可以使用热电偶直接接触样品腔外围,所测温度误差很小<sup>[34-36]</sup>。其存在以下缺点:(1)加热温度有限,较难达到 1 500 K 以上;(2)电阻炉产生的热辐射背景,会极大地干扰其他光谱测量过程;(3)电阻炉元件可能与样品腔中的物质发生反应。

在较高温度的实验中,常使用非接触式的红外激光加热,其加热温度可高达 6 000 K。但激光加热属于点加热,狭小的加热区域使样品腔内存在着很大的温度梯度,外接热电偶的测温方法并不适用。目前,常利用金刚石镀膜、激光双面加温的方法来减小其温度梯度,相应的测温方法主要有热辐射光谱标定法和拉曼光谱法。

### 3.1 热辐射光谱标定法

热辐射是指物体由于其温度而辐射电磁波的现象。任何物体在一定的温度下都会以电磁波的形式发射一定的热辐射能量,黑体热辐射的光谱辐射出射度由普朗克定律给出

$$I_{\lambda, T} = c_1 \xi(\lambda) \lambda^{-5} / \exp(c_2 / \lambda T) \quad (17)$$

可知

$$\ln(I_{\lambda}^5 / c_1) = \ln \xi - (c_2 / \lambda) T^{-1} \quad (18)$$

在热辐射光谱中,对于不同的辐射波长  $\lambda$ ,有对应的一系列  $\ln(I_{\lambda}^5 / c_1)$  和  $c_2 / \lambda$  值。结合黑体辐射公式对两者进行线性拟合,可得到其斜率  $T^{-1}$ ,进而求出样品的温度<sup>[11]</sup>。

此外,常根据由普朗克公式计算出的热辐射峰值波长来定温,即维恩位移定律: $\lambda_m T = 2 897.9 \mu\text{m} \cdot \text{K}^{-1}$ 。不同温度下的黑体辐射峰值波长  $\lambda_m$  不同,随着温度的升高,波长  $\lambda_m$  向短波方向移动。利用维恩位移定律和黑体辐射近似,在温度达 6 000 K 时,定温准确率可达 3%。

### 3.2 拉曼光谱定温

黑体辐射测温方法虽然简单快速,但其测温准确性与热辐射强度有关,在温度较低时,可能存在很大的误差。例如一些透明的金属氧化物,极低的辐射率使得黑体定温的方法只有在  $T > 1 200 \text{ K}$  时才有效。Sinogeikin 等<sup>[37]</sup>在室温至 2 000 K 的温度范围内试图利用拉曼光谱建立了新的温标,发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\nu = 417 \text{ cm}^{-1}$  拉曼峰频移与温度存在着如下关系

$$T(\text{K}) = 297 - 54.31 \times \Delta\nu - 0.3409 \times \Delta\nu^2 \quad (19)$$

对比热电偶的测量数据,发现在  $T < 1 400 \text{ K}$  时,该拉曼温标的测量误差在 10 K 以内。除  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,还有许多矿物的拉曼频移与温度存在着——对应的关系,如白云石、菱镁矿等碳酸盐矿物,都可能成为潜在的温标<sup>[17]</sup>。此外,利用拉曼光谱的 Stokes 和反 Stokes 线强度比与温度的变化关系,亦可以对温度进行标定<sup>[38-40]</sup>。

## 4 研究进展及展望

### 4.1 研究进展

DAC 中的布里渊散射系统可以获得其他高压设备中无法达到的极高实验压力,结合各种光谱学分析技术,它可对地球深部各圈层的温度和压力环境进行模拟,并原位获得矿物的弹性波数据<sup>[9, 41]</sup>。对于压力极高的下地幔,大都是在 DAC 中利用布里渊散射系统进行弹性波速测量,前人对于

地幔的主要矿物进行了广泛的研究,并取得了许多重要结果。高压实验表明在下地幔温度压力条件下可能存在的矿物相主要有钙钛矿结构的  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  和  $\text{CaSiO}_3$  ( $\text{Mg-Pv}$  和  $\text{Ca-Pv}$ )、方镁铁矿  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ 、斯石英  $\text{SiO}_2$ -Stishovite 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等,它们在高温高压下的弹性波速测量结果如图 8 所示。

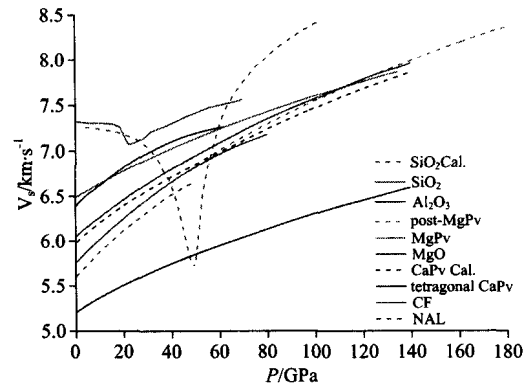


Fig. 8 Shear velocities measurement of typical lower mantle minerals. Pink dash and solid lines represent theoretical and experimental result of  $\text{SiO}_2$ <sup>[42, 43]</sup>, brown solid line is  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[44]</sup>, yellow solid and dash lines show the experimental result of perovskite and post-perovskite from Murakami et al.<sup>[45-47]</sup>, the purple solid line is  $\text{MgO}$ <sup>[48]</sup>, the blue dash and solid line are calculative result of cubic CaPv and experimental result of tetragonal CaPv<sup>[49]</sup>, the green solid and dash lines represent the experimental result of CF and NAL type of aluminum-rich phases in the lower mantle from Dai et al.<sup>[16]</sup>

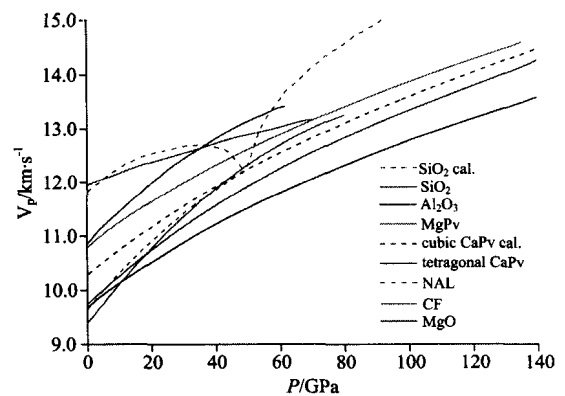


Fig. 9 Longitudinal velocities measurement of typical lower mantle minerals

利用布里渊散射实验获得的弹性波速,通过固体中声波传输的 Christoffel 公式<sup>[50, 51]</sup>[式(20)],可以求出固体的弹性参数。

$$|C_{ijkl}n_i n_j - \rho v^2| = 0 \quad (20)$$

其中,  $C_{ijkl}$  为固体的四阶弹性模量,  $i, j, k$  和  $l$  为方向指标,

$n_i n_j$  为方向余弦,  $\rho$  为密度,  $v$  为波速。利用不同散射方向布里渊散射数据获得的波速, 进行最小二乘法拟合, 便可得到固体的各弹性模量。高温高压下地球内部物质的弹性模量不仅在材料科学和陶瓷工艺领域有重要应用<sup>[15]</sup>, 对于地球内部物质的反演, 亦具有重要的地球物理意义<sup>[52]</sup>。

推断地球深部的化学成分是地球科学中的巨大挑战, 人们根据天体地球化学和地震观测资料等提出了富橄榄石地幔岩<sup>[53]</sup>和球粒陨石化地幔岩<sup>[54]</sup>模型, 它们虽然已经被广泛接受, 但缺乏实验数据支持, 且在解释区域板块俯冲、地幔对流等方面存在较大挑战<sup>[55]</sup>。利用蕴含密度和弹性信息的初始地震波数据, 结合实验室获得的地幔矿物的弹性数据, 可以更直接地对地幔矿物模型进行约束。如 Murakami 等<sup>[47, 48]</sup>在高至 133 GPa 压力下测得了钙钛矿相  $\text{MgSiO}_3$  和方镁铁矿的弹性波速信息, 利用 Voigt-Reuss-Hill 平均算法<sup>[56]</sup>, 求得两相矿物的混合波速, 对比 PREM (preliminary reference earth model) 模型<sup>[57]</sup>, 认为下地幔  $\text{MgSiO}_3$  含量不少于 90%, 即下地幔的化学成分更球粒陨石化<sup>[58]</sup>。

#### 4.2 存在的问题与展望

近年来, 随着 DAC 技术的发展和测量方法的改进, 高温高压下矿物岩石的弹性研究取得了很大的进展。但是, 如

何更真实地模拟地球内部物理化学条件, 获得更有地球物理意义的实验结果, 仍有许多问题亟待解决:

(1) 大多数的布里渊散射实验是在高温低压或者低温高压下进行, 分别考虑温度和压力因素对波速的影响, 最终将两者的作用进行叠加讨论。事实上, 温度和压力很可能对波速有互相耦合作用。

(2) 在 DAC 中, 压力的测量大都使用源自动高压实验获得的状态方程获得的次级压标, 在静高压实验中, 由于压力所产生的误差可能对实验结果带来很大的影响。

(3) 由于对光学条件的要求, 布里渊散射实验大都是对透明矿物进行弹性测量, 而地球内部的许多重要矿物都是非透明的, 如何利用新的样品处理和实验测量技术, 对不透明矿物进行波速测量, 对于了解地球内部的真实信息具有重要作用。

在未来的工作中, 一方面可以对 DAC 实验技术进行改进, 提供稳定的高温高压环境, 并减少实验环境对散射信号的影响, 从而开展原位的高温高压布里渊散射研究。另一方面可以改进样品处理技术, 例如对某些透明度不高的矿物, 可以尝试制取超薄样品薄片以获得布里渊散射信号, 或者通过表面布里渊散射技术来研究其弹性信息。

## References

- [1] Schubert G. Treatise on Geophysics: Earthquake Seismology. Amsterdam: Elsevier Press, 2007.
- [2] Chen J, Wang Y, Duffy S, et al. Advances in High-Pressure Techniques for Geophysical Applications. Amsterdam: Elsevier Press, 2011.
- [3] Mueller H. Journal of Geodynamics, 2013, 71(9): 25.
- [4] Li B, Kung J, Liebermann R. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2004, 143: 559.
- [5] Li B, Zhang J. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2005, 151(1): 143.
- [6] Angel R, Jackson J, Reichmann H, et al. European Journal of Mineralogy, 2009, 21(3): 525.
- [7] Bassett W. High Pressure Research, 2009, 29(2): 163.
- [8] Piermarini G. Static Compression of Energetic Materials. New York: Springer, 2008.
- [9] LIU Chuan-jiang, ZHENG Hai-fei (刘川江, 郑海飞). Earth Science Frontiers (地学前缘), 2012, 19(4): 141.
- [10] JIA Ru, CUI Qi-liang, LI Fang-fei, et al (贾茹, 崔启良, 李芳菲, 等). The Journal of Light Scattering (光散射学报), 2008, 20(3): 212.
- [11] Li F, Cui Q, He Z, et al. Applied Physics Letters, 2006, 88(20): 203507.
- [12] Speziale S, Marquardt H, Duffy T. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2014, 78(1): 543.
- [13] ZHANG Ming-sheng (张明生). Laser Light Scattering Spectroscopy (激光光散射谱学). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 2008.
- [14] CHENG Guang-xu (程光煦). Raman Brillouin Scattering (拉曼布里渊散射). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 2008.
- [15] Sinogeikin S, Lakshtanov D, Nicholas J, et al. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(8): 1313.
- [16] Dai L, Kudo Y, Hirose K, et al. Physics and Chemistry of Minerals, 2013, 40(3): 195.
- [17] ZHENG Hai-fei, SUN Qiang, ZHAO Jin, et al (郑海飞, 孙楠, 赵金, 等). Chinese Journal of High Pressure Physics (高压物理学报), 2004, 18(1): 78.
- [18] Syassen K. High Pressure Research, 2008, 28(2): 75.
- [19] Forman R, Piermarini G, Barnett J, et al. Science, 1972, 176(4032): 284.
- [20] Piermarini G, Block S, Barnett J, et al. Journal of Applied Physics, 1975, 46(6): 2774.
- [21] Mao H, Xu J, Bell P. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B5): 4673.
- [22] Chijioke A, Nellis W, Soldatov A, et al. Journal of Applied Physics, 2005, 98(11): 114905.
- [23] Datchi F, Dewaele A, Loubeyre P, et al. High Pressure Research, 2007, 27(4): 447.
- [24] Jing Q, Wu Q, Liu Y, et al. High Pressure Research, 2013, 33(4): 725.
- [25] Schmidt C, Steele-MacInnis M, Watenphul A, et al. American Mineralogist, 2013, 98(4): 643.

- [26] Goncharov A, Sinogeikin S, Crowhurst J, et al. *High Pressure Research*, 2007, 27(4): 409.
- [27] Goncharov A, Crowhurst J, Dewhurst J, et al. *Physical Review B*, 2005, 72(10): 100104.
- [28] Akahama Y, Kawamura H. *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 215(1): 012195.
- [29] Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Caracas R, et al. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(25): 251903.
- [30] ZHENG Hai-fei(郑海飞). *Experimental Techniques of DAC for High Temperature and Pressure Studies and Its Applications(金刚石压腔高温高压实验技术及其应用)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2008.
- [31] Zhuravlev K, Goncharov A, Tkachev S, et al. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(11): 113503.
- [32] Zha C, Duffy T, Downs R, et al. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 159(1): 25.
- [33] Zha C, Mao H, Hemley R. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2000, 97(25): 13494.
- [34] Jackson J, Sinogeikin S, Bass J. *American Mineralogist*, 2000, 85(2): 296.
- [35] Jackson J, Sinogeikin S, Bass J. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2007, 161(1): 1.
- [36] Lu C, Mao Z, Lin J, et al. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 361: 134.
- [37] Sinogeikin S, Lakshtanov D, Nicholas J, et al. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2004, 143: 575.
- [38] Lin J, Santoro M, Struzhkin V, et al. *Review of Scientific Instruments*, 2004, 75 (10): 3302.
- [39] Lin J, Sturhahn W, Zhao J, et al. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(14): L14611.
- [40] Santoro M, Lin J, Mao H, et al. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 121: 2780.
- [41] Duffy T, Zha C, Downs R, et al. *Nature*, 1995, 378(6553): 170.
- [42] Carpenter M, Hemley R, Mao H. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105(B5): 10807.
- [43] Asahara Y, Hirose K, Ohishi Y, et al. *American Mineralogist*, 2013, 98(11-12): 2053.
- [44] Zhang L, Chopelas A. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1994, 87(1): 77.
- [45] Murakami M, Hirose K, Kawamura K, et al. *Science*, 2004, 304(5672): 855.
- [46] Murakami M, Sinogeikin S, Bass J, et al. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 259(1): 18.
- [47] Murakami M, Sinogeikin S, Hellwig H, et al. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 256(1): 47.
- [48] Murakami M, Ohishi Y, Hirao N, et al. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 277(1): 123.
- [49] Kudo Y, Hirose K, Murakami M, et al. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 349: 1.
- [50] Auld B. *Acoustic Fields and Waves in Solids*. New York: Wiley USA, 1973.
- [51] Musgrave M. J. *Crystal Acoustics*. San Francisco: Holden-Day USA, 1970.
- [52] WANG Yan, LI He-ping, WANG Pan(王燕, 李和平, 王攀). *Acta Mineralogica Sinica(矿物学报)*, 2014, 34(2): 283.
- [53] Ringwood A. *Origin of earth and moon*. New York: Springer, 1979.
- [54] Anderson D. *New Theory of the Earth*. Cambridge: Cambridge University Press, USA, 2007.
- [55] Hirose K. *Reviews of Geophysics*, 2006, 44(3): 3001.
- [56] Watt J, Davies G, O'Connell R. *Reviews of Geophysics*, 1976, 14(4): 541.
- [57] Dziewonski A, Anderson D. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1981, 25(4): 297.
- [58] Murakami M, Ohishi Y, Hirao N, et al. *Nature*, 2012, 485(7396): 90.

## Review on Application of Optical Scattering Spectroscopy for Elastic Wave Velocity Study on Materials in Earth's Interior

JIANG Jian-jun<sup>1,2</sup>, LI He-ping<sup>1\*</sup>, DAI Li-dong<sup>1</sup>, HU Hai-ying<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>1,2</sup>, ZHAO Chao-shuai<sup>1,2</sup>

1. Key Laboratory for High Temperature and High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** In-situ experimental results on the elastic wave velocity of Earth materials at high pressure and high temperature in combination with data from seismic observation can help to inverse the chemical composition, state and migration of materials in Earth's interior, providing an important approach to explore information of deep earth. Applying the Brillouin scattering into the Diamond Anvil Cell (DAC) to obtain the in situ elastic wave velocities of minerals, is the important approach to investigate elastic properties of Earth's Interior. With the development of DAC technology, on the one hand, the high temperature and high pressure experimental environment to simulate different layers of the earth can be achieved; on the other hand, the optical properties of DAC made many kinds of optical analysis and test methods have been widely applied in this research field. In order to gain the elastic wave velocity under high temperature and high pressure, the accurate experimental pressure and heating tempera-

ture of the sample in the cavity should be measured and calibrated first, then the scattering signal needs to be dealt with, using the Brillouin frequency shift to calculate the velocity in the sample. Combined with the lattice constants obtained from X ray technique, by a solid elastic theory, all the elastic parameters of minerals can be solved. In this paper, firstly, application of methods based on optical spectrum such as Brillouin and Raman scattering in elasticity study on materials in Earth's interior, and the basic principle and research progress of them in the velocity measurement, pressure and temperature calibration are described in detail. Secondly, principle and scope of application of two common methods of spectral pressure calibration (fluorescence and Raman spectral pressure standard) are analyzed, in addition with introduction of the application of two conventional means of temperature calibration (blackbody radiation and Raman temperature scale) in temperature determination. Lastly, geophysical applications of mineral elasticity are discussed on the basis of the recent research results derived from Brillouin scattering system of wave velocities for major minerals in Earth's lower mantle (perovskite, ferropericlaase, etc.), and the future research work is inspected.

**Keywords** Brillouin scattering; Raman scattering; Optical spectroscopy; Elastic wave velocity; Geophysics

(Received Jun. 30, 2014; accepted Oct. 5, 2014)

\* Corresponding author

## 第19届全国分子光谱学学术会议 (第一轮通知)

由中国光学学会和中国化学会主办,福建物质结构研究所,福州大学和闽江学院承办的“第19届全国分子光谱学学术会议”,将于2016年10月下旬在福州召开。

本次会议是我国分子光谱科学工作者的又一次盛会。本着继往开来、与时俱进的精神,会议将全力展示我国在分子光谱及相关领域所取得的最新研究进展及成果,增进广大分子光谱科学工作者及其支持分子光谱事业的人们间的交流与合作,促进我国分子光谱事业的发展。届时会议将邀请国内外的知名专家学者到会作大会报告,同时会议还将组织各类专题讨论和学术交流,大会组委会邀请在分子光谱界的同仁莅临本届盛会,交流最新研究成果。我们真诚期待着国内外同行在2016年10月相聚在历史文化名城——福州。

### 征文范围

分子光谱理论研究,红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱、磷光光谱、紫外-可见吸收光谱、激光光谱、光谱成像、化学发光等各类光谱技术在物理、化学、生物、材料科学、表面/界面科学、医药、环境、工业过程、催化、地学、农林及其他领域的基础理论与应用研究的最新科研成果。同时也欢迎相关的谱学技术(如质谱、核磁共振等)的最新研究成果。

### 论文要求

1. 论文内容必须是未在期刊杂志上发表过或其他全国或国际会议宣读过。
2. 提交论文扩展摘要一份,纸张大小用A4纸版式(用Office word软件排版,页边距为2cm,单倍行距)。
3. 扩展摘要按以下顺序排版:文题(三号黑体居中);作者(四号仿宋居中);单位(小四号宋体居中,含所在省市、邮政编码、电子邮址(如有));论文的创新性,研究意义与结果(五号宋体);关键词和主要参考文献(自版芯左起,五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片,图题、图注和表题、表注一律用英文表述。摘要的字数,包括图、表,参考文献,总共不能超过4000字符。
4. 具体投稿要求可参看模板及《光谱学与光谱分析》征稿简则。稿件一经录用,将由《光谱学与光谱分析》以增刊或会议论文集形式全文发表。
5. 论文摘要截稿日期:2016年4月30日。

### 论文提交方式

论文全部通过电子版提交,不接受手写提交稿。欢迎大家通过网站提交论文,请您注册登陆中国光谱网(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>)点击论文提交上传您的论文。论文将采用网上评审的方式,你可在网上浏览对您论文的评审结果和修改意见。若通过电子邮件方式提交论文,请发往:ypchen@fzu.edu.cn。

(下转 2601 页)