

## 26 °C 和常压至 1.5 GPa 压力下 2-甲基戊烷拉曼光谱研究

刘俊杰, 郑海飞\*

北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

**摘要** 利用碳化硅压腔在常压至 1.5 GPa 和 26 °C 条件下对液态 2-甲基戊烷进行了拉曼光谱测量, 讨论了 C—H 拉曼峰频率、强度、面积、以及谱峰宽度随压力升高的变化规律。实验结果表明, 2-甲基戊烷的拉曼位移在 2 800~30 00  $\text{cm}^{-1}$  范围内的  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  的伸缩振动谱峰随着压力的增大均连续向高波数位移, 其拉曼位移与压力的关系可以表示为  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)=0.0131p+2960.1$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)=0.0088p+2871.0$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)=0.0089p+2930.2$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)^\prime=0.0070p+2903.1$  和  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)=0.0079p+2844.7$ 。另外处理实验结果时发现, 在 0~1.5 GPa 条件下, 2-甲基戊烷的  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  拉曼位移可以进行压力标定, 其方程为:  $P(\text{MPa})=76.2(\Delta\nu_{\text{p}})_{2960}+21.65(r^2=0.9958)$ 。该压力体标定剂, 适合于不希望有 Si 和 Al 等元素出现的体系。

**关键词** 2-甲基戊烷; 拉曼位移; 碳化硅; 金刚石压腔(DAC); 压力标定剂; 高压

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)11-2254-04

### 引言

目前国内外对于 2-甲基戊烷的研究主要有: 用于夹带剂分离乙醇和水<sup>[1]</sup>, 作为萃取剂萃取植物油<sup>[2]</sup>, 在理论方面研究其吸附与脱附性质<sup>[3]</sup>。2-甲基戊烷是一种重要的石油馏分, 了解其在高压下的地球化学性质, 对于进一步研究它的性质和结构变化规律进而研究石油的形成、运移及分馏规律相当重要。

金刚石压腔结合拉曼技术研究物质在高压下的结构是一种重要的实验手段, 目前人们已经研究了一些物质在高压下的拉曼性质, 包括: 高压下正己烷的 Raman 光谱性质研究, 给出了正己烷的高压凝固点<sup>[4]</sup>; 应用拉曼方法给出了甲醇作为压标的压力标定方程<sup>[5]</sup>; 研究丙三醇在高压下的拉曼光谱特征<sup>[6]</sup>; 研究六水方解石在压力小于 4.08 GPa 时的相变关系<sup>[7]</sup>。但是目前的研究多停留在对现象的描述上, 很少有结合实验现象对物质结构随压力的变化规律进行理论上探讨, 因此本研究尝试从理论上对物质结构随压力的变化规律进行一些讨论。

### 1 实验装置及方法

实验在北京大学地球与空间科学学院水热金刚石压腔实验室及显微图像-物相教学实验室完成。所用的高压设备与 Mao-Bell 金刚石压腔相似<sup>[8]</sup>, 如图 1 所示。不同的是其采用碳化硅顶砧。压砧面直径 1.0 mm, 紫铜密封垫厚度 0.8

mm, 样品孔径 0.3 mm。

采用北京大学地球与空间科学学院的 Renishaw 1000 型激光拉曼光谱仪记录样品的拉曼谱峰。光源为氩离子激光, 波长 514.5 nm, 功率 25 mW, 扫描范围为 100~4 000  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描时间 30 s。

通过分析得到的石英拉曼位移, 样品室的压力可按照下列经验式计算出来<sup>[9]</sup>:

$$P(\text{MPa}) = 0.36079 \cdot [(\Delta\nu_{\text{p}})_{464}]^2 + 110.86 \cdot (\Delta\nu_{\text{p}})_{464}$$

其中,  $(\Delta\nu_{\text{p}})_{464}$  是石英在高压与常压下的拉曼频率之差, 464  $\text{cm}^{-1}$  为室温条件下石英拉曼频率。该方程适用条件为  $0 < (\Delta\nu_{\text{p}})_{464} \leq 20 \text{ cm}^{-1}$ , 温度范围  $-50 \text{ }^\circ\text{C} < T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 C—H 拉曼峰频率变化规律

C—H 伸缩振动区内主要有 5 个谱峰<sup>[10-13]</sup>: 谱带 2 960  $\text{cm}^{-1}$  附近为反对称  $\text{CH}_3$  伸缩振动谱峰, 表示为  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ; 谱带 2 870  $\text{cm}^{-1}$  附近为对称  $\text{CH}_3$  伸缩振动谱峰, 表示为  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ; 反对称  $\text{CH}_2$  伸缩振动谱峰分裂为 2 个: 谱带 2 926  $\text{cm}^{-1}$  是紧邻异丙基的  $\text{CH}_2$  产生的谱峰, 2 910  $\text{cm}^{-1}$  附近为不邻异丙基的  $\text{CH}_2$  产生的谱峰, 分别表示为  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  及  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)^\prime$ , 图 2 和图 3 是通过拟合得到的压力与拉曼峰的关系图。

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40640420060, 40173019)和北京大学博士点项目(20030001053)资助

作者简介: 刘俊杰, 1983 年生, 北京大学地球与空间科学学院硕士研究生 \* 通讯联系人 e-mail: hfzheng@pku.edu.cn

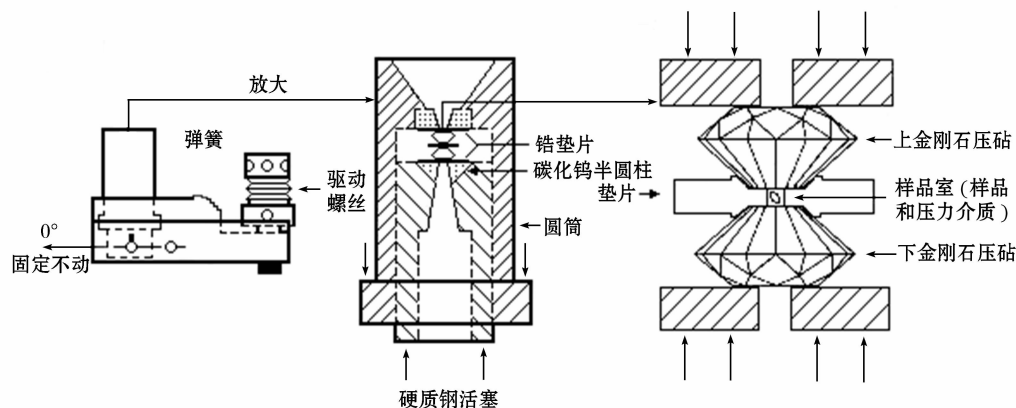
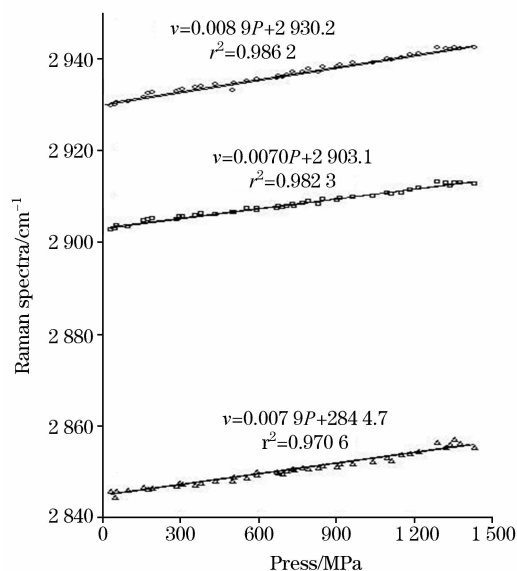


Fig. 1 Sketch map of MaoBell DAC

Fig. 2 The relation between spectra of  $\nu(\text{CH}_2)$  and system pressure

从图中可以看出,随压力的加大, $\nu(\text{CH}_3)$ 和 $\nu(\text{CH}_2)$ 伸缩振动频率均呈线性增大,且线性相关程度较好,没有发生突变,但相互之间波数差基本保持不变。通过将各组拉曼位移数据分别对压力做回归分析得到各个峰的拉曼位移随压力变化的回归方程如下。

$$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 0.0131P + 2960.1 (r^2 = 0.9957)$$

$$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 0.0088P + 2871.0 (r^2 = 0.9922)$$

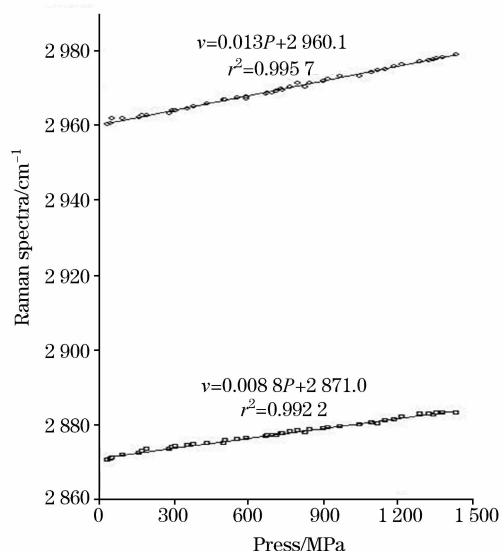
$$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 0.0089P + 2930.2 (r^2 = 0.9862)$$

$$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)' = 0.0070P + 2903.1 (r^2 = 0.9823)$$

$$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 0.0079P + 2844.7 (r^2 = 0.9706)$$

随着压力增加,2-甲基戊烷分子间及分子内部原子之间的距离缩短,C—H键长缩短,相应的键力增强,伸缩振动谱峰移向高波数。在0~1.5 GPa条件下,由于其拉曼位移并没有发生明显的突跃,说明该压力范围内,样品没有发生相变化。在文献[14]中提到正己烷的物相在1.2 GPa左右发生变化,对比两种物质可以认为,由于2-甲基戊烷的分子对称

性更差,因此发生相变需要更高的压力。

Fig. 3 The relation between spectra of  $\nu(\text{CH}_3)$  and system pressure

由以上几个回归方程还可以看出: $\nu_{\text{as}}$ 总比 $\nu_{\text{s}}$ 大,随压力增加的速率也快; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 的随压力的位移变化速率明显快于其他的振动模式。

图4是 $\text{CH}_3$ 的两种振动模式示意图,(a)为对称伸缩振动,(b)为反对称伸缩振动。由于成键两原子的折合质量越大,振动频率越小。在图4(a)中,将3个氢原子视为一个整体作为化合键的一端,碳原子为另一端,则折合质量为2.4;在图4(b)中,将氢原子①②和碳原子作为一个整体,氢原子③作为一个整体,则折合质量为0.93。因此 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 总比 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 大;同样道理 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ 总比 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 大,因此反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}$ 总比对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}}$ 大。

由图4可以看出,对称振动 $\nu_{\text{s}}$ 比反对称振动 $\nu_{\text{as}}$ 所要求的空间大,随着压力增加体积减小,产生反对称振动 $\nu_{\text{as}}$ 的原子基团被压缩的程度比产生对称振动 $\nu_{\text{s}}$ 程度更大,因此键长更短,频率也就增加得更快。可以说空间效应更加有利于反对称振动 $\nu_{\text{as}}$ ,因此 $\nu_{\text{as}}$ 随压力增加的速度总比 $\nu_{\text{s}}$ 大。另外

$\text{CH}_3$  的体积比  $\text{CH}_2$  大, 随着压力的增加,  $\text{CH}_3$  被压缩的更小, 键长更短, 因此  $\text{CH}_3$  振动频率比  $\text{CH}_2$  随压力增加得快。而  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  既属于反对称伸缩振动又属于  $\text{CH}_3$  振动, 所以  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  随压力的变化速度要远远大于其他的振动模式。

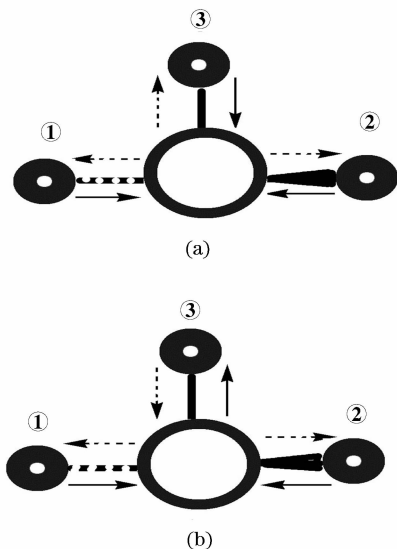


Fig. 4 Two vibrational models of  $\text{CH}_3$

## 2.2 C—H 拉曼峰强度变化规律

图 5 是不同压力下 2-甲基戊烷的 C—H 伸缩振动谱峰的对比图, 可以发现各个谱峰相对强度发生了很大变化,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  的强度在低压下很强, 随着压力增高而逐渐变弱, 各个谱峰的相对强度渐趋一致。

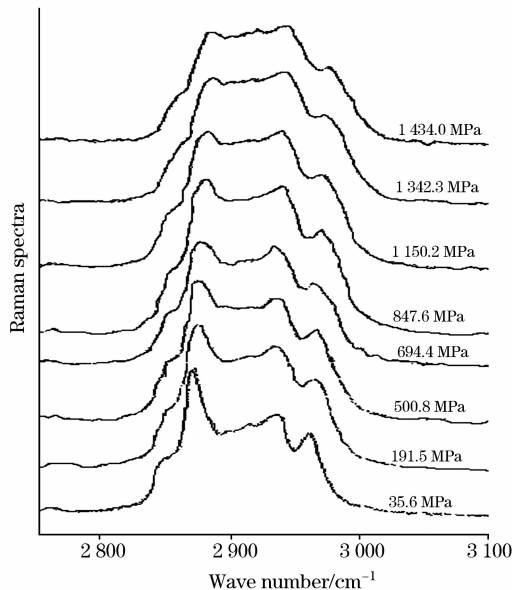


Fig. 5 The superposing chart of C—H Raman spectra

拉曼散射的强度与基团数目正相关, 正比于分子极化率的变化率, 还受到共振效应的影响。在本次实验中采用封闭体系, 因此各个谱峰的绝对强度不会变化。在低压下  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  的谱峰在  $2870\text{ cm}^{-1}$  附近, 刚好是  $1450\text{ cm}^{-1}$  谱峰的

两倍, 倍频费米共振效应使得它的强度被加强。压力增高后, 空间位阻效应明显,  $\text{CH}_2$  伸缩振动受到阻碍。同时分子间距减小, C—H 键电子云更加密集, 更造成了振动中分子极化率的变化率减小。

## 2.3 C—H 拉曼峰谱峰宽度规律

拉曼谱峰的半高宽与分子间的作用有关, 半高宽越大, 表示物质的非晶化程度越高, 体系中同种化学键差异越大。图 6 中可以看出谱峰宽度随压力增大连续变大。

这说明随着压力增大, 体系在没有发生相变以前, C—H 键长具有一定变化区间, 体系混乱程度是增大的。随着压力增大, 体系体积减小而样品液态物相没有变化, 因此混乱度增大。文献[4]实验中达到足够高的压力, 使己烷发生相变, 因此 C—H 拉曼峰变得尖锐。

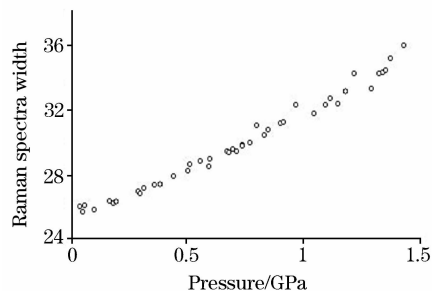


Fig. 6 Relation between Raman spectra width and system pressure

## 2.4 2-甲基戊烷作为液体压力标定剂的分析

探索其他更多的压力标定物, 仍是今后用金刚石压腔进行高温高压实验的基础性工作。

通过观察图像可以发现  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  与压力的线性相关性较好, 因此在  $0\sim 1.5\text{ GPa}$  下 2-甲基戊烷的  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  拉曼位移可以进行压力标定, 该压力标定方程为:

$$p(\text{MPa}) = 76.2(\Delta\nu_p)_{2960} + 21.65 (r^2 = 0.9958)$$

其中  $p(\text{MPa})$  为体系压力,  $(\Delta\nu_p)_{2960}$  为待测压力下 2-甲基戊烷  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  拉曼位移相对于  $0.1\text{ MPa}$  压力条件下该位移的值 ( $T = 299\text{ K}$ ,  $\nu_p = 2960.3\text{ cm}^{-1}$ )。该式的适用范围是常温下  $0\sim 1.5\text{ GPa}$ 。

2-甲基戊烷作为液体压力标定剂<sup>[5, 6]</sup> 有其独特之处。

(1) 其拉曼谱峰强度大, 即使在高压下, 强度也很稳定, 因此受周围环境噪音的很小是石英所无法比拟的。

(2) 样品加入快捷方便, 无须在显微镜下挑选, 且耐挤压, 这是固体压标所不具有的。

(3) 在不希望有 Si 和 Al 等元素及羟基出现的体系中, 用作压标更具优势。

## 3 结论

(1) 随压力的加大  $\nu(\text{CH}_3)$  和  $\nu(\text{CH}_2)$  伸缩振动频率均呈线性增大, 并且没有发生突变, 但相互之间波数差基本保持不变。

(2) 在  $0\sim 1.5\text{ GPa}$  下 2-甲基戊烷的  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  拉曼位移

可以进行压力标定, 该压力标定方程为:  $P(\text{MPa}) = 76.2(\Delta\nu_p)_{2960} + 21.65(r^2 = 0.9958)$ 。这可能是第一个不含羟基的有机液体标定剂, 适合于在不希望有 Si 和 Al 等元素及羟基出现的体系。

(3) 随着压力的增高, 体系在没有发生相变以前, C—H

键长具有一个变化区间, 体系混乱程度增大, 拉曼峰宽度增大。

(4) 在 26 °C 和 0~1.5 GPa 压力范围内, 2-甲基戊烷不发生相变。

### 参 考 文 献

- [1] SHEN Wen-hao, Vanv Brunt V(沈文豪, Vanv Brunt V). Journal of Shanghai University (Natural Science)(上海大学学报·自然科学版), 2000, 6(4): 315.
- [2] MA Yun-xiao(马云肖). Science Technology for Grain and Oil in Sichuan(四川粮油科技), 2001, 18(2): 15.
- [3] LONG Ying-cai, YANG Guo-rong, SUN Yao-jun(龙英才, 杨国荣, 孙尧俊). Petrochemical Technology(石油化工), 1994, 23(12): 786.
- [4] WANG Huai, ZHENG Hai-fei, SUN Qiang(王 淮, 郑海飞, 孙 楠). Progress in Nature Science(自然科学进展), 2004, 14(12): 1142.
- [5] QIAO Er-wei, ZHENG Hai-fei, SUN Qiang(乔二伟, 郑海飞, 孙 楠). Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报), 2004, 18(4): 368.
- [6] LIU Jun-jie, ZHENG Hai-fei(刘俊杰, 郑海飞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(11): 1817.
- [7] Shahar A, William A, Bassett, et al. American Mineralogist, 2005, 90: 1835.
- [8] Mao H K, Bell P M. Carnegie Institute Washington Yearbook, 1975, 74: 402.
- [9] Christian S, Martin A Z. American Mineralogist, 2000, 85: 1725.
- [10] XIE Jing-xi, CHANG Jun-biao, WANG Xu-ming(谢晶曦, 常俊标, 王绪明). The Application of IR Spectrum to Organic and Medical Chemistry(红外光谱在有机化学和药物化学中的应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1987.
- [11] MENG Ling-zhi, HE Yong-bing(孟令芝, 何永炳). The Analysis of Spectrum for Organic Matter(有机波谱分析). Wuhan: Wuhan University Press(武汉: 武汉大学出版社), 1997.
- [12] PAN Jia-lai(潘家来). The Application of Raman Spectra to Organic Chemistry(激光拉曼光谱在有机化学上的应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1986.
- [13] NING Yong-cheng(宁永成). The Structure Authentication for Organic Compound and Spectroscopy for Organic Matter(有机化合物结构鉴定与有机光谱学, 第 2 版). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2000.
- [14] XU Pei-cang, LI Ru-bi, WANG Yong-qiang, et al(徐培苍, 李如璧, 王永强, 等). Raman Spectroscopy(地学中的拉曼光谱). Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press(西安: 陕西科学技术出版社), 1996.

## Research on Raman Spectra of 2-Methylpentane at Pressure of 0-1.5 GPa and Temperature of 26 °C

LIU Jun-jie, ZHENG Hai-fei\*

School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract** The present paper investigates the Raman spectral character of liquid 2-methylpentane by an experiment at the pressure of 0-1.5 GPa and the temperature of 26 °C, and defines the relation between the pressure and the Raman peak of 2-methylpentane at ambient temperature. The result shows that there are five characteristic Raman peaks in 2-methylpentane defined as  $\nu(\text{CH}_2)$  and  $\nu(\text{CH}_3)$ , and all of them move to high position as the system pressure increases. The relation between the system pressure and peaks positions is given as following:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 0.0131p + 2960.1$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 0.0088p + 2871.0$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 0.0089p + 2930.2$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)' = 0.0070p + 2903$  and  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 0.0079p + 2844.7$ . On the other hand, 2-methylpentane is reliable as a liquid pressure gauge for high pressure experiment. The equation applied to demarcate system pressure is also showed:  $p(\text{MPa}) = 76.2(\Delta\nu_p)_{2960} + 21.65(r^2 = 0.9958)$ . This is probably the first organic liquid gauge, especially for systems not expected to emergence of Si, Al and hydroxyl matter.

**Keywords** 2-Methylpentane; Raman spectra; Moissanite; DAC; Pressure gauge; High-pressure

\* Corresponding author

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)