

常温及常压至 1.2 GPa 条件下异辛烷的拉曼光谱研究

张菲菲, 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 利用碳化硅压腔在室温(25 ℃)下,研究了异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)在常压至 1.2 GPa 条件下的拉曼光谱特征。研究表明,异辛烷 CH_2 和 CH_3 的碳氢伸缩振动的拉曼位移随着压力的增大均呈线性向高频方向移动,其拉曼位移与压力的函数关系为: $\nu_{2873} = 0.0028P + 2873.3$; $\nu_{2905} = 0.0048P + 2905.4$; $\nu_{2935} = 0.0027P + 2935.0$; $\nu_{2960} = 0.012P + 2960.9$ 。在 1.0 GPa 附近,异辛烷的拉曼位移出现突变,与显微镜下观察发生的异辛烷液-固相变一致。结合异辛烷在常压下的熔点数据,获得了异辛烷的液-固两相相图,并根据克拉贝龙方程获得了液-固相转变过程中的摩尔体积变化量 $\Delta V_m = 4.46 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和焓变 $\Delta S = -30.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词 碳化硅压腔; 异辛烷; Raman 光谱; 高压; 相变

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)03-0676-05

引言

异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)是石油的组分之一^[1],也是汽油燃烧研究通用的参比燃料之一^[2],更是衡量油气品质的基准物质^[3]。辛烷值是表示汽油抗爆性能最重要的指标,是汽油最重要的质量指标,也关系到汽车行驶、油耗,以及周围的环境^[4],因此异辛烷含量越高,辛烷值越高,汽油抗爆性能越好。目前异辛烷主要应用于有机合成^[5]、有机溶剂^[6]及气相色谱的对比样品^[7],国外一些学者研究了其在常压及低压下,如密度系数^[8]、粘度^[9]及热力学性质^[10]等。

目前已经有许多关于高压下烷烃的研究成果,如正戊烷、正己烷、异己烷(2-甲基戊烷)、正辛烷、环庚烷、正十五烷等,但仍缺乏异辛烷在高压下的性质方面的研究资料。为此,作者利用碳化硅压腔结合拉曼光谱研究了高压下异辛烷的拉曼位移及谱峰半高宽与压力的关系、高压下的液-固相变线,并由此获得了相变过程的焓变和摩尔体积变化参数。

1 实验部分

实验在北京大学地球与空间科学学院的金金刚石压腔实验室和教学实验中心激光 Raman 光谱实验室完成。实验所用的高压设备与 Mao-Bell 金金刚石压腔相类似,如图 1 所示^[11],

只是将压砧由金刚石对顶砧换成了碳硅石对顶砧。

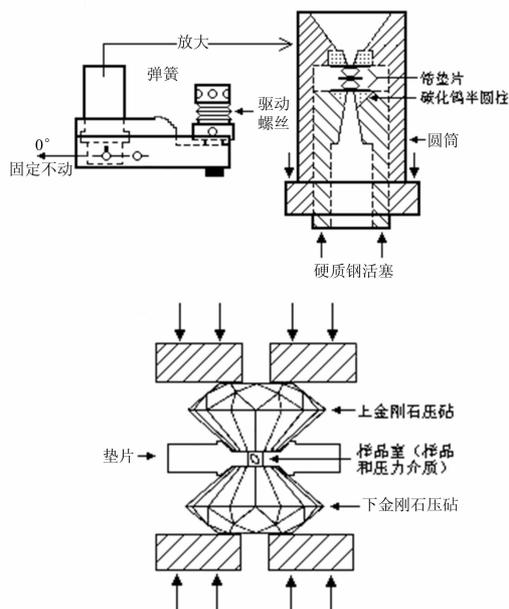


Fig. 1 The sketch map of anvils in diamond anvil cell

实验所用的碳硅石压砧顶面直径 0.8 mm, 样品室直径 0.35 mm, 垫片为厚 0.9 mm、长 1.6 cm、宽 0.5 cm 的不锈

收稿日期: 2011-07-13, 修订日期: 2011-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(40873047)资助

作者简介: 张菲菲, 女, 1982 年生, 北京大学地球与空间科学学院硕士研究生

e-mail: feifeizhang@pku.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: hfzheng@pku.edu.cn

钢片。实验样品为异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷,分析纯),常温常压下为无色透明液体,分子式为 C_8H_{18} ,熔点 $-107.4^\circ C$,沸点: $99.2^\circ C$ ^[12],不溶于水,溶于醚,易溶于醇、丙酮、苯、氯仿等。实验所用压标为两面均抛光的石英颗粒,与样品一起放在样品室。Raman光谱仪为Renishaw公司生产的System1000显微成像系统,光源为Ar离子激光,波长为514.5 nm,激光发射功率为20 mW,入射狭缝为50 μm ,20倍的Leitz长焦距物镜。扫描范围为100~4 000 cm^{-1} ,每次扫描时间为10 s。

实验步骤:(1)先将选好的石英压标放入样品室中,并在激光拉曼光谱仪上测其常压下的拉曼谱峰,测量三次,取其平均值,以减小误差;(2)再用异辛烷润洗过的毛细管取适量样品,迅速加入样品室,对好顶砧,旋上加压螺丝,观察气泡大小,确保样品室密封,并尽可能保证样品室的压力接近常压,以获得较多的实验数据;(3)在激光拉曼光谱仪上进行相应测试。每次加压后需稳定3 min进行拉曼光谱测试,以确保压腔内压力达到平衡。

实验压力是根据石英 Raman 谱峰位移和压力的关系确定^[13]

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

该方程适用于 $0 < (\Delta\nu)_{464} \leq 20 \text{ cm}^{-1}$,温度范围 $-50^\circ C < T < 100^\circ C$ 。

2 结果与讨论

实验中,常压下石英压标的拉曼谱峰平均值为464.44 cm^{-1} ,所以式(1)中 $(\nu_p)_{464} = \nu_p - 464.44 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 。

2.1 实验过程中显微镜下的异辛烷变化

实验过程中,当体系压力高于961.4 MPa,即1.0 GPa附近时,异辛烷的拉曼谱峰出现明显变化。同时,在显微镜下观察发现,异辛烷溶液变得越来越粘稠,这也与Dymond等^[9]研究的异辛烷粘度趋势相吻合。当体系压力在1.0 GPa附近时,异辛烷由液态转化为固态。图2分别为碳化硅压腔中异辛烷液态和固态的显微镜照片。

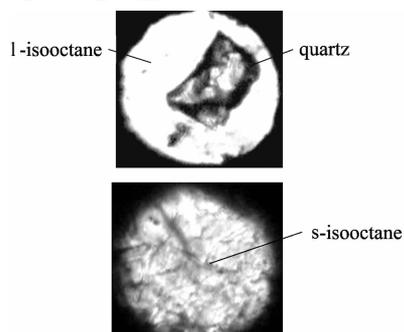


Fig. 2 The liquid and solid isooctane under microscope

2.2 CH_2 和 CH_3 伸缩振动与压力的关系

异辛烷的拉曼谱峰有很多^[14, 15],图3为实验所用异辛烷在常温常压下的拉曼谱图。

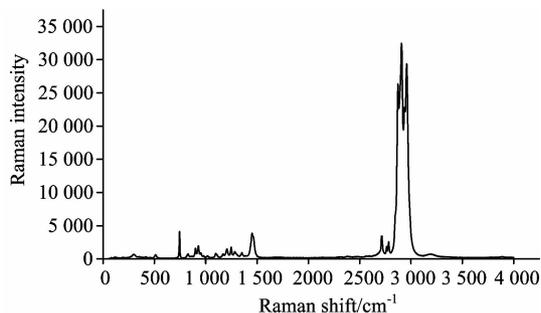


Fig. 3 Raman spectra of isooctane in this study at ambient temperature and pressure

本工作选择异辛烷中比较强的四个拉曼谱峰作为研究对象,主要是2 800~3 000 cm^{-1} 范围内的 CH_2 和 CH_3 对称和反对称伸缩振动,谱带2 873 cm^{-1} 附近为 CH_3 对称伸缩振动,表示为 ν_{2873} ,谱带2 905 cm^{-1} 附近为 CH_2 反对称伸缩振动峰,表示为 ν_{2905} ,谱带2 935 cm^{-1} 及附近为 CH_2 对称伸缩振动,表示为 ν_{2935} ,谱带2 960 cm^{-1} 附近为 CH_3 反对称伸缩振动,表示为 ν_{2960} 。

为了得到异辛烷的拉曼位移与压强的关系,用Peakfit 4.12对其拉曼谱峰进行了拟合,获得了四个C—H伸缩振动的拉曼位移值和压强值,并根据这些数据绘制了图4,它指示出了压强与 CH_2 和 CH_3 对称和反对称伸缩振动频率之间的关系。由图4可以看出,随着体系压强的不断升高,异辛烷的 CH_2 和 CH_3 对称和反对称伸缩振动频率均呈线性向高频方向移动。在0~1.0 GPa范围内 ν_{2873} , ν_{2905} 和 ν_{2935} ,约有3~5 cm^{-1} 左右的波数变化,而 ν_{2960} 有10 cm^{-1} 左右的波数变化,这反应出高压对异辛烷分子结构中的 CH_3 反对称伸缩振动频率有较大的影响。

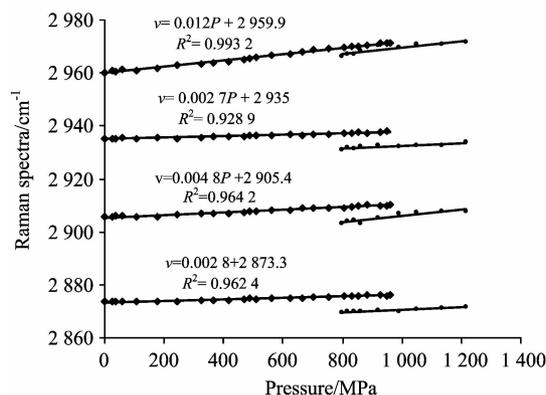


Fig. 4 Raman spectra CH_2 and CH_3 of isooctane under system pressure

随着压力增加,异辛烷的分子间及分子内部原子之间的距离缩短,C—H键键长缩短,相应其键能逐渐增大。压强与拉曼位移的函数关系式分别为式(2)~式(5)

$$\nu_{2873} = 0.0028P + 2873.3 \quad R^2 = 0.9624 \quad (2)$$

$$\nu_{2905} = 0.0048P + 2905.4 \quad R^2 = 0.9642 \quad (3)$$

$$\nu_{2935} = 0.0027P + 2935.0 \quad R^2 = 0.9289 \quad (4)$$

$$\nu_{2960} = 0.012P + 2959.9 \quad R^2 = 0.9932 \quad (5)$$

其中, P 为压强, 单位是 MPa; R^2 为相关系数。由上述线性方程的斜率可以看出, 反对称伸缩振动的位移随压强变化率是大于对称伸缩振动的位移随压强的变化率, 即 $(\frac{d\nu}{dP})_{2.873} < (\frac{d\nu}{dP})_{2.960}$ 。说明了反对称伸缩振动比对称伸缩振动所需的空间小, 随压力增加体积变化增大, 频率增加得更快, 因此空间效应有利于反对称伸缩振动。由于振动频率受成键原子的折合质量影响, 两者反相关, 通过计算可知: CH_3 的折合质量为 2.4, CH_2 的折合质量为 1.7; 同时, CH_3 的体积也比 CH_2 要大, 随着体系的压力升高, CH_3 的键强度较小, 键长更短, 被压缩得更小, 所以 CH_3 较 CH_2 更易被压缩 $(\frac{d\nu}{dP})_{2.935} < (\frac{d\nu}{dP})_{2.960}$ 。由上述公式可以看出 $(\frac{d\nu}{dP})_{2.873}$, $(\frac{d\nu}{dP})_{2.905}$ 和 $(\frac{d\nu}{dP})_{2.935}$ 的变化率都较小, 随压力的位移变化也较慢, 而 $(\frac{d\nu}{dP})_{2.960}$ 随压强的位移变化易于其他三个的位移变化, 是因为 $(\frac{d\nu}{dP})_{2.960}$ 所代表的振动既是反对称伸缩振动, 又是 CH_3 振动, 所以较其他三种振动更易于被压缩, 位移随压力的变化速率也远大于其他三种。

图 5 为十个不同压强下, C—H 振动的拉曼谱峰叠加图。由图中我们可以明显看到异辛烷为液态时, 拉曼谱带较宽, 拉曼位移均向高频方向移动。当液态转化为固态后, 拉曼峰出现明显劈裂, 变得尖锐。

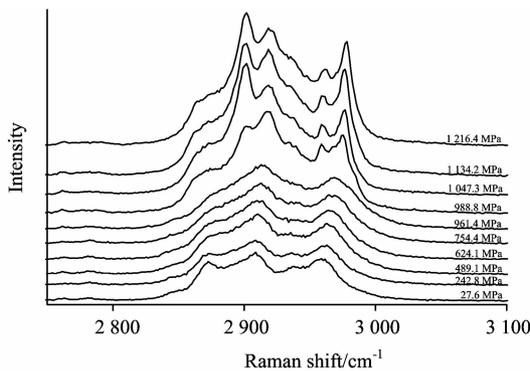


Fig. 5 Raman spectra of CH_2 and CH_3 stretching at different pressure

文献[16]中正辛烷的相变压强为 0.8 GPa, 由于异辛烷没有正辛烷的对称性好, 所以其相变压强理应比正辛烷高。本实验异辛烷的液体-固体相变压强约为 1.0 GPa, 与文献相符。图 6 和图 7 分别为 0.06 和 1.2 GPa 时, 液态和固态异辛烷的拉曼谱图。对比两图可以明显看出, 相变后 CH_2 和 CH_3 的拉曼谱峰变得尖锐、峰形变窄、并出现峰的裂分、同时峰的强度也增加了约一倍。

相变后, 体系压强快速下降到 0.8 GPa 附近后, 样品室内压力处于稳定状态。继续加压, 异辛烷的 CH_2 和 CH_3 振动频率依旧呈线性向高频方向移动, 但是四个峰的变化率都不大(见图 4), 且固态时压强与频率的线性关系不是很好, R^2 均在 0.8~0.9 之间, 所以没有给出其函数关系式, 只是

将实验点散落在图 4 中。逐渐加压至 1.2 GPa 附近时, 异辛烷的 CH_2 和 CH_3 拉曼谱峰也没有大的改变, 同时在显微镜下也没有其他变化。因此在 1.0~1.2 GPa 压力范围内, 异辛烷没有发生固-固相变。

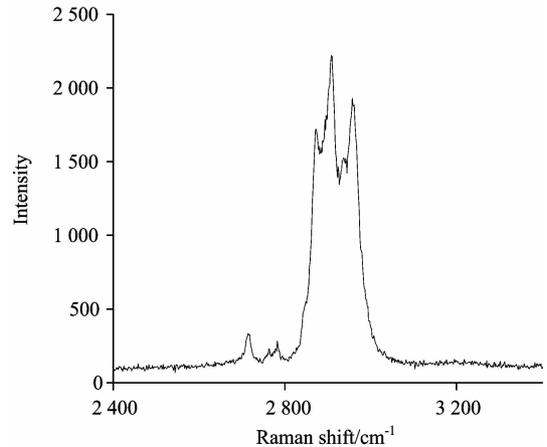


Fig. 6 Raman spectra of isooctane at 0.06 GPa

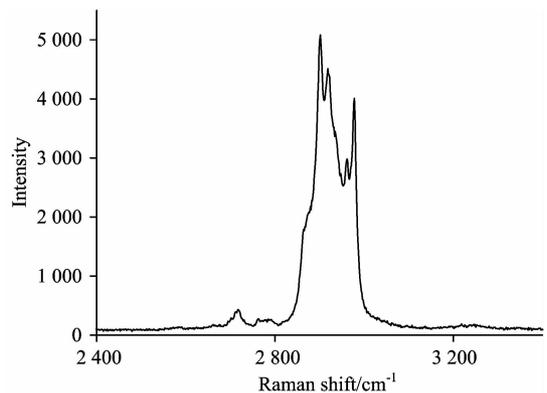


Fig. 7 Raman spectra of isooctane at 1.2 GPa

2.3 C—H 拉曼谱峰宽度规律

拉曼谱峰的半高宽与分子间的相互作用有关, 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。当物质变为固态时, 分子间距离的减小, 谱带宽度也会明显变小(见图 8), 图 8 是用 Peakfit 4.12 对其拉曼谱峰进行拟合后获得的半高宽与压力的数据值而绘制的关系图。

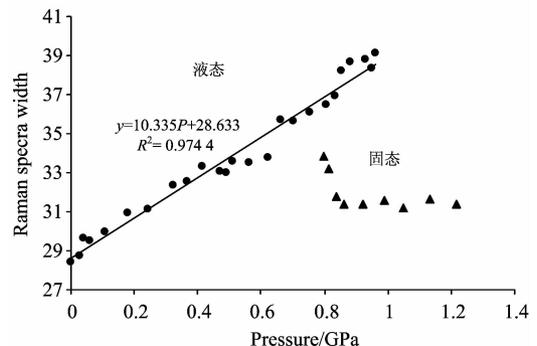


Fig. 8 Relation between Raman spectra width and system pressure

从图8中可以看出,相变之前谱峰宽度随压力的增大而增大,呈线性关系(图8直线),说明体系的混乱度在不断增加;发生相变之后,半高宽逐渐降低,随后半高宽在数值31附近波动(图8右侧散点),体系的混乱度也趋于稳定。相变前后半高宽的大幅度减小,也说明了CH₂和CH₃谱峰的各种变化与固相比液相的分子有序性更强有关,同时体系的混乱度也降低了。

2.4 讨论

通过实验得到了异辛烷在高压下的冰点,结合其在常压下的凝固点-107.4℃,绘制了异辛烷的固-液两相相图(图9)。

由图9可知其关系式为

$$P(\text{GPa}) = 0.0068T(\text{K}) - 1.0244 \quad (6)$$

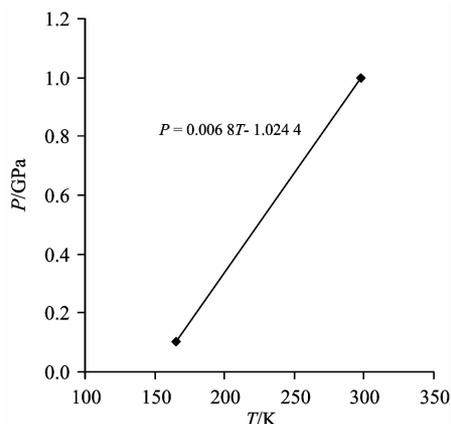


Fig. 9 The liquid-solid phase diagram of isooctane

根据 Clapeyron 方程^[17]

$$dP/dT = \Delta S/\Delta V = \Delta H_m/(T \cdot \Delta V_m) \quad (7)$$

已知异辛烷 $\Delta H_m = 9.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[11], $T = 298.15 \text{ K}$, 式(6)斜率为 $dP/dT = 0.0068 \text{ GPa} \cdot \text{K}^{-1} = 6.80 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$, 代入式(7)中,可计算出异辛烷发生液-固相变过程中的摩尔体积变化 $\Delta V_m = 4.46 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由于异辛烷的液-固相变为可逆过程,已知 $T = 298.15 \text{ K}$, 将 ΔH_m 值代入式中,可求熵变 $\Delta S = -\Delta H_m/T = -30.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\Delta S < 0$ 符合物质由液态转化为固态的相变过程的熵变规律。实验结束后,将固相异辛烷缓慢降压,可观察到固态到液态,并迅速挥发的过程。

3 结论

经对实验数据讨论,得到以下几个结论:

(1)随着体系压力的不断增大,在 0~1.2 GPa 范围内异辛烷的 CH₂ 和 CH₃ 伸缩振动频率均呈线性向高频方向移动。液态时拉曼位移与压力的函数关系式为: $\nu_{2873} = 0.0028P + 2873.3$; $\nu_{2905} = 0.0048P + 2905.4$; $\nu_{2937} = 0.0027P + 2935.0$; $\nu_{2960} = 0.012P + 2959.9$ 。

(2)室温(25℃)下,异辛烷在 1.0 GPa 附近发生液-固相变;在 1.0~1.2 GPa 压力范围内,异辛烷没有发生固-固相变。

(3)由液-固两相相图计算获得液-固相变过程中摩尔体积变化为: $\Delta V_m = 4.46 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 并计算得到体系的熵变 $\Delta S = -30.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

References

- [1] WANG Huai, ZHENG Hai-fei(王淮, 郑海飞). Progress in Natural Science(自然科学进展), 2004, 14(12): 442.
- [2] WANG Gang, LIAO Shi-yong, et al(王刚, 廖世勇, 等). Vehicle Engine(车用发动机), 2008, 3: 85.
- [3] ZENG Shao-qiong(曾绍琼). Organic Chemistry(有机化学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1993. 3.
- [4] YAN De-lin(闫德林). Oil Depot and Gas Station(石油库与加油站), 2010, 19(3): 15.
- [5] LIANG Shun-qin, DONG Hai-ming, et al(梁顺琴, 董海明, 等). Petrochemical Technology & Application(石化技术与应用), 2005, 23(4): 264.
- [6] CHEN Jin-chun, GAO Li-da, et al(陈金春, 高立达, 等). Journal of The Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2008, 26(4): 394.
- [7] MA Jiang-sheng(马江生). Technology Supervision in Petroleum Industry(石油工业技术监督), 2002, 18(8): 10.
- [8] Padua A A H, Fareira J M N A, et al. International Journal of Thermophysics, 1994, 15(2): 229.
- [9] Dymond J H, Glen N F, Isdale J D. International Journal of Thermophysics, 1985, 6(3): 233.
- [10] Malhotra R, Woolf L A. International Journal of Thermophysics, 1990, 11(6): 1059.
- [11] Mao H K, Bell P M. Carnegie Institute Washington Yearbook, 1978, 77: 904.
- [12] Speight J G. Lange's Handbook of Chemistry. New York: MCGRAW-HILL, 2005.
- [13] Schmidt C, Ziemann M. American Mineralogist, 2000, 85: 1725.
- [14] PAN Jia-lai(潘家来). Raman Spectroscopy in Organic Chemistry on the Application(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. 65.
- [15] NING Yong-cheng(宁永成). Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy(有机化合物结构鉴定与有机波谱学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2000. 2.
- [16] WU Xiao-xin, LI Min, et al(武晓鑫, 李敏, 等). Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报). 2009, 23(4): 305.
- [17] FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang(傅献彩, 沈文霞, 姚天扬). Physical Chemistry(物理化学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1989.

Research on Raman Spectra of Isooctane at Ambient Temperature and Ambient Pressure to 1.2 GPa

ZHANG Fei-fei, ZHENG Hai-fei*

Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract The experimental study of the Raman spectral character for liquid isooctane(2,2,4-trimethylpentane, ATM) was conducted by moissanite anvil cell at the pressure of 0~1.2 GPa and the ambient temperature. The results show that the Raman peaks of the C—H stretching vibration shift to higher frequencies with increasing pressures. The relations between the system pressure and peaks positions is given as following: $\nu_{2\ 873} = 0.002\ 8P + 2\ 873.3$; $\nu_{2\ 905} = 0.004\ 8P + 2\ 905.4$; $\nu_{2\ 935} = 0.002\ 7P + 2\ 935.0$; $\nu_{2\ 960} = 0.012P + 2\ 960.9$. The Raman spectra of isooctane abruptly changed at the pressure about 1.0 GPa and the liquid-solid phase transition was observed by microscope. With the freezing pressure at ambient temperature and the melting temperature available at 1 atm, the authors got the liquid-solid phase diagram of isooctane. According to Clapeyron equation, the authors obtained the differences of volume and entropy for the liquid-solid phase transition of isooctane: $\Delta V_m = 4.46 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ and $\Delta S = -30.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Keywords Moissanite anvil cell; Isooctane; Raman spectroscopy; High pressure; Phase transition

(Received Jul. 13, 2011; accepted Nov. 5, 2011)

* Corresponding author