文章编号：1000-5773(2009)04-0305-05

正辛烷的高压拉曼光谱研究*

武晓鑫[1]，李 敏[2]，李芳菲[2]，周 强[2]，高 伟[2]，崔启良[2]，邹广田[2]

(1. 吉林大学材料科学与工程学院，吉林长春 130020；
2. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012)

摘要：采用金刚石对顶砧高压装置，在室温下对正辛烷(C_8H_{18})进行了原位高压拉曼光谱研究，实验的最高压力为 13 GPa。在实验的压力范围内，正辛烷的拉曼峰位随压力的升高均向高频移动，峰强逐渐减弱，峰形变宽。常态为液态的正辛烷在 0.8 GPa 时，拉曼频移随压力的变化曲线出现了拐点，发生了液—固相变；在 6.8 GPa 时，伴随着原拉曼峰的消失或劈裂，以及新拉曼峰的出现，此时正辛烷可能发生了固—固相变。该相变压力低于已有的低碳数正烃烷的压致相变结果。正烃烷的压致相变压力点，具有随着结构链长的增加，其相变压力降低的规律。

关键词：正辛烷；Raman 光谱；高压；相变；金刚石对顶砧

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

已有研究表明，在一般情况下，液态烷烃展现出多种构象异构体，它们的构象随温度、压力等外界条件的变化，呈现出与高分子和生物学极其相似的非常丰富的奇异现象，蕴含着许多需要探索的科学问题。正烷烃在自然界普遍存在，是石油的主要成分之一。由于它们的碳数分布具有天然连续性，在石油、地球化学和天然矿物研究中被广泛应用，它们还可以用作溶剂、萃取剂[1-2]和反应介质[3-5]等。通过正烷烃的高压研究，可以帮助我们加深对地球深部石油所处的环境、不同地质构造中石油的生成与保存的了解和认识。高压拉曼光谱是探测物质的分子构象变化和结构相变的最理想的非破坏性实验技术，在正烷烃的高压研究中，关于正己烷(C_6H_{14})、正庚烷(C_7H_{16})在高压拉曼光谱、高压相结构等方面的研究已有许多报道[6-8]，并发现它们在高压下具有多个高压新相。但到目前为止，同系物属于三斜晶系正辛烷的实验研究还仅限于常压室温和低温范围[9-10]，且常压低温下的实验数据极其有限，而有关它的高压研究还未见报道。本工作采用金刚石对顶砧高压装置，在室温下对正辛烷(C_8H_{18})进行了高压原位拉曼光谱研究，得到了一些重要的研究结果。

2 实验方法

实验采用从 Alfa Aesar 公司购买的正辛烷(纯度 98%)作为样品。室温常压条件下，正辛烷为无色透明液体，分子式为 C_8H_{18}，沸点 125.66 ℃，熔点 −56.8 ℃，密度为 0.70 g/mL，折光率 1.397 4。它可以混溶于丙酮、苯及石油醚，溶于乙醚，微溶于乙醇，不溶于水。实验所使用的高压装置为自行研制的微型金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell)压机，金刚石砧面直径为 500 μm。高压密封垫片为 T301 不锈钢片，垫片预压厚度约为 60 μm，垫片中心的样品腔直径约为 150 μm。入射光源为美国 Coherent 公司的

* **收稿日期**：2009-04-15；**修回日期**：2009-05-26
基金项目：国家自然科学基金(10574054)；国家重点基础研究发展计划(2001CB711201，2005CB724400)；吉林大学大学生创新性实验计划(2009A43045)
作者简介：武晓鑫(1987—)，女，大学本科，主要研究方向为材料物理. E-mail：xxpuppy@126.com
通讯作者：高 伟，讲师，主要研究方向为高压物理. E-mail：gwei@jlu.edu.cn

Verdi-V2 型、波长为 532 nm 的单纵模二极管泵浦固体激光器，入射光的输出功率为 200 mW。拉曼光谱仪型号为 Acton Spectra Pro500i，焦距为 500 mm，波长分辨率为 0.05 nm (435.8 nm)[11]。样品信号采集系统为液氮致冷的 CCD 探测器。样品的拉曼光谱分 3 段测量，采谱范围分别为 950～1 275 cm^{-1}、1 400～1 650 cm^{-1}和 2 700～3 200 cm^{-1}，采谱时间为 60 s。实验中压力的标定采用红宝石荧光技术[12]。

3 实验结果与分析

图 1 给出了不同压力下正辛烷低波数振动模式的拉曼谱，及其振动频率随压力的变化关系。为了便于观察与比较，给出了几个关键压力点的拉曼光谱图。从图中可以看到，当压力增加到 0.8 GPa 时，$\nu_{293.1\ cm^{-1}}$拉曼峰变得很尖锐，此时样品固化。当压力增加到 6.8 GPa 时，有新峰出现。尽管在该波段正辛烷拉曼峰的信息量较少，但拉曼峰的锐化和出现，清晰地表明：正辛烷在 0.8 GPa 和 6.8 GPa 压力处发生了结构相变。

图 2 给出了不同压力下正辛烷 C—C 键的骨架伸缩振动模式(1 050～1 150 cm^{-1})的拉曼谱，及其振

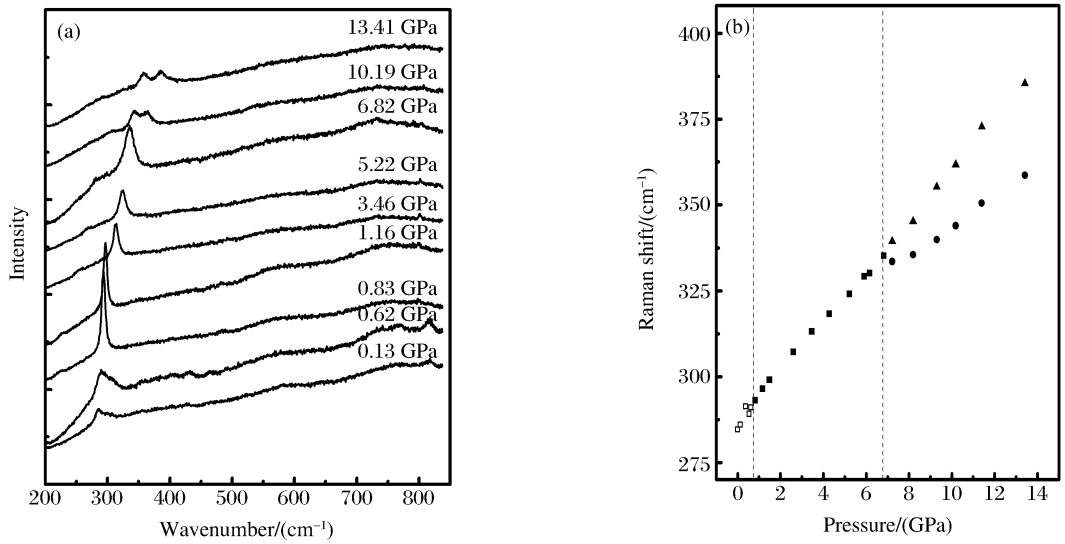


图 1 不同压力下的正辛烷低波数振动拉曼谱(a)及其振动频率随压力的变化关系(b)

Fig. 1 Low frequency Raman spectra (a) and Raman shifts (b) of *n*-octane recorded at different pressures

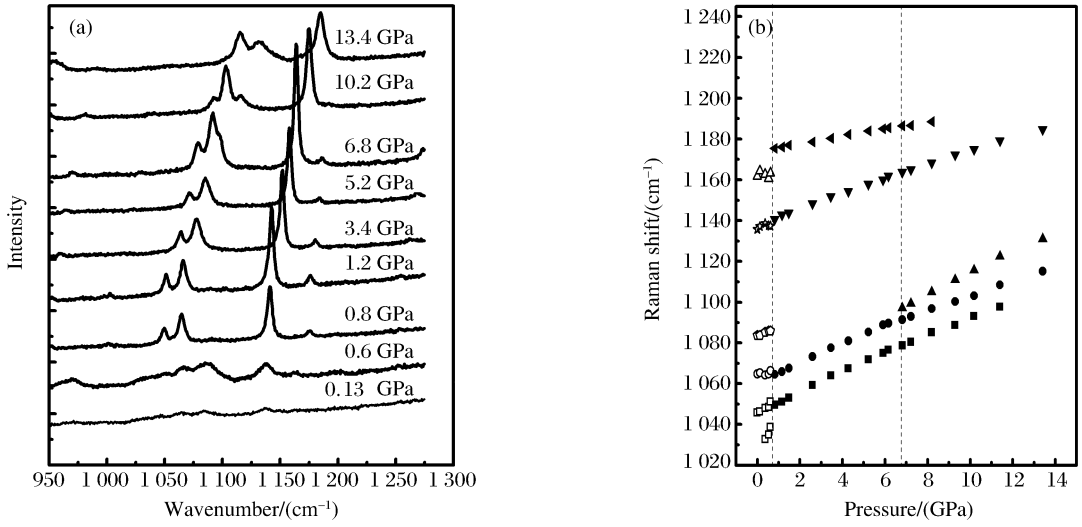


图 2 不同压力下的正辛烷 C—C 键的骨架伸缩振动拉曼谱(a)及其振动频率随压力的变化关系(b)

Fig. 2 Raman spectra (a) and Raman shifts (b) of C—C skeletal stretching modes of *n*-octane recorded at different pressures

动频率随压力的变化关系。为了便于观察,我们只给出了几个压力点的拉曼光谱图。从图 2 中可以明显看出,随着压力的增加,正辛烷 C—C 键的骨架伸缩振动模式的所有振动频率都向高频方向移动,但它们随压力的变化速率不同。当压力增加到 0.8 GPa 时,$\nu_{1027.0\ cm^{-1}}$、$\nu_{1084.7\ cm^{-1}}$ 和 $\nu_{1161.6\ cm^{-1}}$ 拉曼峰消失;在 $\nu_{1175.1\ cm^{-1}}$ 出现一个新的拉曼峰;$\nu_{1045.9\ cm^{-1}}$、$\nu_{1063.7\ cm^{-1}}$ 和 $\nu_{1135.7\ cm^{-1}}$ 振动频率随压力的变化曲线有很明显的拐点。当压力增加到 6.8 GPa 时,原来的 $\nu_{1063.7\ cm^{-1}}$ 拉曼峰发生了劈裂,出现了一个新的振动模式。

图 3 给出了不同压力下正辛烷 CH_2、CH_3 振动模式(1 400～1 650 cm^{-1})的拉曼谱(图 3(a)),及其振动频率随压力的变化关系(图 3(b))。从图中可以看出,当压力达到 0.8 GPa 时,出现了 5 个新的振动模式,分别为:$\nu_{1449.6\ cm^{-1}}$、$\nu_{1452.8\ cm^{-1}}$、$\nu_{1458.6\ cm^{-1}}$、$\nu_{1471.3\ cm^{-1}}$ 和 $\nu_{1505.8\ cm^{-1}}$;而且正辛烷原有拉曼模式的振动频率均发生了急剧的变化,表明此时正辛烷发生了液－固相变。当压力增加到 6.8 GPa 时,在 1 480.4 cm^{-1} 处出现一个新的拉曼峰。

图 4 给出了不同压力下正辛烷 CH_2、CH_3 伸缩振动(2 700～3 200 cm^{-1})拉曼谱(图 4(a)),及其振动频率随压力的变化关系(图 4(b))。从图中可以看出,当压力大于 0.8 GPa 时,原为 $\nu_{2852.7\ cm^{-1}}$ 的拉曼

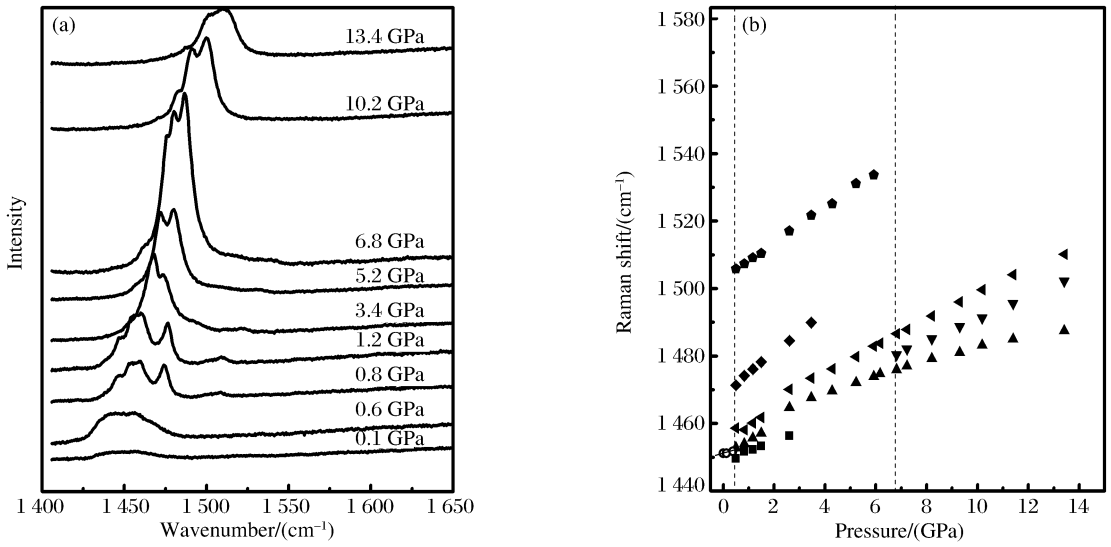


图 3　不同压力下的正辛烷 CH_2、CH_3 振动拉曼谱(a)及其振动频率随压力的变化关系(b)

Fig. 3　Raman spectra (a) and Raman shifts (b) of CH_2 and CH_3 bending modes of *n*-octane recorded at different pressures

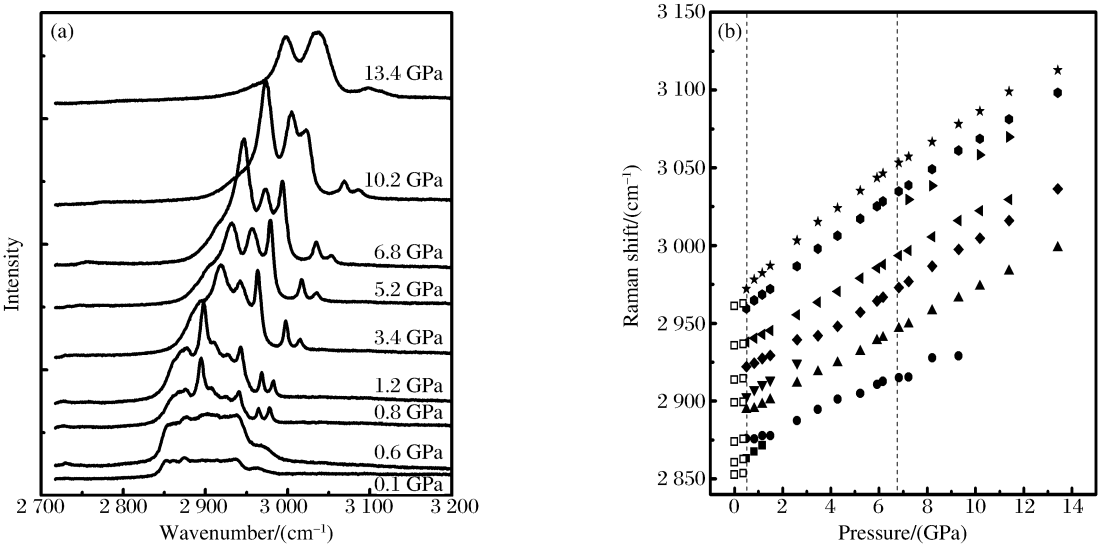


图 4　不同压力下的正辛烷 CH_2、CH_3 伸缩振动拉曼谱(a)及其振动频率随压力的变化关系(b)

Fig. 4　Raman spectra (a) and Raman shifts (b) of $(CH_2)n$ and CH_3 stretching modes of *n*-octane recorded at different pressures

峰消失;液态时较宽的拉曼峰明显地发生了劈裂,并有 $\nu_{2894.5\ cm^{-1}}$ 和 $\nu_{2972.1\ cm^{-1}}$ 两个新峰出现。当压力增加到 6.8 GPa 时,原为 $\nu_{2863.1\ cm^{-1}}$ 和 $\nu_{2902.7\ cm^{-1}}$ 的两个拉曼峰消失;在 $\nu_{3029.6\ cm^{-1}}$ 出现一个新的拉曼峰。随着压力的增加,伸缩振动拉曼峰均蓝移,这是由于随着压力的增加,正辛烷分子间及分子内部原子之间的距离缩短,导致 C—H 键长缩短,相应的键力增强,使得伸缩振动拉曼峰向高频移动。

表 1 为正辛烷的拉曼频率及其随压力的变化率,表中第 1 列是文献[9]中给出的常态下液态正辛烷的拉曼峰峰位,我们在室温下测得的结果与文献中给出的拉曼峰峰位相一致。从表 1 和图 1～图 3 可知,在室温条件下,正辛烷在 0.8 GPa 时发生了液－固相变,而正戊烷的液－固相变压力为 3 GPa,正己烷的液－固相变压力为 1.4 GPa,正庚烷的液－固相变压力在 1.2～1.5 GPa 之间,相比之下正辛烷的相变压力点要比正戊烷、正己烷和正庚烷的低很多。当压力增加到 6.8 GPa 时,正辛烷发生了一次固－固相变,而正戊烷、正己烷和正庚烷的固－固相变压力分别为 12.3、9.1 和 7.5 GPa。同样,正辛烷的第一固－固相变点也要比正戊烷、正己烷和正庚烷固－固相变压力低。我们发现,对于室温条件下的正烷烃来说,其液－固、固－固相变压力点具有随着结构链长的增加,其相变压力降低的规律。

表 1 正辛烷的拉曼频率及其随压力的变化率

Table 1 Frequency(ν) and its pressure derivative($d\nu/dp$) for the various Raman modes of *n*-octane in three different phases

Liquid phase			Phase Ⅰ		Phase Ⅱ	
$\nu/(cm^{-1})$[9]	$\nu/(cm^{-1})$	$d\nu/dp$	$\nu/(cm^{-1})$	$d\nu/dp$	$\nu/(cm^{-1})$	$d\nu/dp$
1027	1027.0	22.6	—	—	—	—
1046	1045.9	7.5	1047.8	5.0	1078.7	4.1
1063	1063.7	1.1	1064.5	4.7	1091.4	3.6
—	—	—	—	—	1097.1	5.2
1085	1084.7	4.1	—	—	—	—
1136	1135.7	2.3	1140.6	3.8	1164.8	3.2
1163	1161.6	−0.9	—	—	—	—
—	—	—	1175.1	1.8	1186.5	1.6
—	1451.7	1.5	1449.6	3.0	—	—
—	—	—	1452.8	4.4	1475.9	1.8
—	—	—	—	—	1480.4	3.3
—	—	—	1458.6	4.7	1486.6	3.6
—	—	—	1471.3	6.1	—	—
—	—	—	1505.8	5.3	—	—
2851	2852.7	2.2	—	—	—	—
2862	2860.6	5.6	2863.1	12.6	—	—
2875	2873.8	4.5	2875.9	6.8	2915.1	6.4
—	—	—	2894.5	8.4	2946.5	7.9
—	2899.5	1.1	2902.7	10.1	—	—
2917	2913.8	2.2	2922.1	7.6	2912.9	9.5
2939	2935.9	2.2	2937.9	8.8	2993.4	8.1
—	—	—	—	—	3029.6	9.9
2963	2964.1	4.3	2959.5	12.0	3034.8	9.7
—	—	—	2972.1	12.9	3053.1	9.3

4 结 论

对正辛烷进行了原位高压拉曼光谱研究,结果表明,室温常压下为液态的正辛烷,在压力约 0.8 GPa时发生了液－固相变;当压力继续增加到 6.8 GPa 时,正辛烷的拉曼峰消失、劈裂或新峰出现,表明正辛烷可能发生了一次压致固－固相变。从同系物间相变压力点的比较可以推断,对于正烃烷的压致相变压力点,具有随着结构链长的增加其相变压力降低的规律。

References:

[1] White C M, Jensen K L, Rohar P C, et al. Separation of Fischer-Tropsch Catalyst/Wax Mixtures Using Dense-Gas and Liquid Extraction [J]. Energy & Fuels, 1996, 10(5): 1067-1073.

[2] Prycek J, Ciganek M, Simek Z. Development of an Analytical Method for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives [J]. J Chromat A, 2004, 1030(1-2): 103-107.

[3] Kim C J, Won D B, Han K J, et al. Phase Behavior and Extraction Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures with Hexane in Sub- and Supercritical State [J]. Fluid Phase Equilibria, 2002, 198(1): 51-65.

[4] Rhlid R B, Matthey D W, Blank I, et al. Lipase-Assisted Generation of 2-Methyl-3-Furanthiol and 2-Furfurylthiol from Thioacetates [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(14): 4087-4090.

[5] Ganiev I M, Timerghazin Q K, Khalizov A F, et al. Complexes of Chlorine Dioxide with Nitroxyl Radicals [J]. Tetrahedron Letters, 1999, 40(25): 4737-4740.

[6] Kavitha G, Narayana C. Raman Scattering Studies on *n*-Heptane under High Pressure [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(17): 8777-8781.

[7] Kavitha G, Narayana C. Raman Spectroscopic Investigations of Pressure-Induced Phase Transitions in *n*-Hexane [J]. J Phys Chem B, 2007, 111(51): 14130-14135.

[8] Kavitha G, Narayana C. Pressure-Induced Structural Transition in *n*-Pentane: A Raman Study [J]. J Phys Chem B, 2007, 111(25): 7003-7008.

[9] Rosenbaum E J. Vibrations of Long Chain Molecules: Raman Spectra of *n*-Octane, Decane, Cetane and Eicosane in the Liquid State [J]. J Chem Phys, 1941, 9(4): 295-297.

[10] Brunel L C, Dows D A. Raman Spectra of *n*-Alkane Crystals: Lattice Vibrations of *n*-Hexane, *n*-Heptane and *n*-Octane [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1974, 30(4): 929-940.

[11] Jia R, Cui Q L, Li F F, et al. *In-Situ* High Pressure and High Temperature Raman and Brillouin Scattering Research for a Laser Heated Diamond Anvil Cell System [J]. J Light Scattering, 2008, 20(3): 212-217. (in Chinese)
贾　茹, 崔启良, 李芳菲, 等. 一套高温高压原位拉曼散射、布里渊散射测量系统 [J]. 光散射学报, 2008, 20(3): 212-217.

[12] Mao H K, Xu J, Bell P M. Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar under Quasi-Hydrostatic Conditions [J]. J Geophys Research, 1986, 91(B5): 4673-4676.

Raman Scattering Studies of *n*-Octane under High Pressure

WU Xiao-Xin[1], LI Min[2], LI Fang-Fei[2], ZHOU Qiang[2],
GAO Wei[2], CUI Qi-Liang[2], ZOU Guang-Tian[2]

(1. *School of Materals Science and Engineering, Jilin University, Changchun* 130020, *China*;
2. *State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: High pressure Raman spectra of *n*-octane were investigated by diamond anvil cell (DAC) at pressure up to 7 GPa and ambient temperature. The result shows that the liquid－solid phase transition of *n*-octane takes place around 0.8 GPa. Within the experimental pressure range, the Raman shift of *n*-octane moves to higher frequency, while the peak intensity decreases, and the width of peaks broaden with increasing pressure. A turning point is observed in the curve of pressure-dependent Raman shift when the pressure increases up to 6.8 GPa. This result indicates that a solid－solid phase transition for *n*-octane has been finished at this pressure. The pressure-induced phase transition pressure in alkanes decreases with the length of their chains increasing.

Key words: *n*-Octane; Raman spectra; high pressure; phase transition; diamond anvil cell (DAC)