文章编号：1000-5773(2004)04-0368-06

甲醇作为压标的拉曼研究*

乔二伟，郑海飞，孙 樯

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

摘要：利用立方氧化锆压腔研究了甲醇在温度 301 K、压力 169.2～713.8 MPa 下 C—H 伸缩振动 ν_{2835} 的拉曼特征，实验结果表明：在试验的压力范围内甲醇稳定，其拉曼位移和压力具有很好的线性关系。加上常压下的数据，拟合后得出压力与甲醇 2835 cm^{-1} 拉曼线频率位移的关系为：$p = -3.5089[(\Delta\nu_p)_{2835}]^2 + 135.17(\Delta\nu_p)_{2835} + 54.397$(0.1～713.8 MPa)。因此在实验的压力范围内甲醇作为压标非常合适。

关键词：立方氧化锆压腔；甲醇；高压；拉曼光谱；压标

中图分类号：O521.3 **文献标识码**：A

1 引 言

高温高压实验是探索深部地质和地球内部奥秘的一个重要手段。目前，高温高压实验技术主要包括：高温高压岩石力学三轴实验技术、岩石(矿物)波速和电导率测定技术及静态超高压实验技术，静态超高压实验技术包括金刚石压腔和大腔体实验技术[1]。热液金刚石压腔(HDAC)是 20 世纪末发展起来的一种高温高压及低温高压水体系实验的新技术，适合于不同温压条件下水的相变、水岩反应、溶解度等实验，与 X 射线衍射仪、荧光光谱仪、红外光谱仪及同步辐射实验装置连接，可以进行实验中间产物的矿物成分及物相的原位分析[2]。但其缺点是不能直接测定压腔中的压力，只能通过压腔中的物质间接确定压力，例如用红宝石荧光漂移法、石英拉曼谱峰位移与压力的关系、状态方程及金刚石压砧的拉曼谱峰的偏移等压力标定方法。

红宝石的压力标定方法[3～6]已有详细的研究，应用也较多[7～14]。其缺点是在高温条件下荧光效应太强，且若体系含水或水溶液易发生化学变化；根据 Schmidt 等[15]的研究，石英可以作压标，目前有一定的应用[13,16]。其缺点是在超临界条件下，石英性质不稳定；金属或矿物的状态方程也可以用来进行压力标定[17]，但缺点是需要进行 X 射线衍射分析；水的状态方程可以对含水体系进行压力标定[18]，但必须保证金刚石压腔体积不变且水的性质要稳定，文献[19]应用了这种方法；此外，一些研究者认为金刚石压砧本身也可以作压标[20～23]，但其可靠性仍需进一步检验。因此，探索其它更多的压力标定物，仍是今后用金刚石压腔进行高温高压实验的基础性工作。本实验是在 301 K、169.2～713.8 MPa 下对甲醇作为压标的拉曼研究。

2 实 验

实验在北京大学地球与空间科学学院金刚石压腔实验室完成。所用的高压设备与 Mao-Bell 金刚石压腔相似(图 1)[25]，只不过金刚石对顶砧换成了立方氧化锆，可以称之为立方氧化锆腔[12]。立方氧化锆顶砧成分为 ZrO_2、HfO_2(质量分数 w 分别为 96.12%，3.88%)，质量 400 mg，具有 16 个切面，顶砧

* **收稿日期**：2003-07-21；**修回日期**：2004-05-18

基金项目：国家自然科学基金重大项目(10299040)；国家自然科学基金(40173019)

作者简介：乔二伟(1970—)，男，硕士研究生，主要研究方向为实验地球化学.

通讯作者：郑海飞，主要研究方向为实验地球化学. E-mail：hfzheng@pku.edu.cn，Tel：010-62758223.

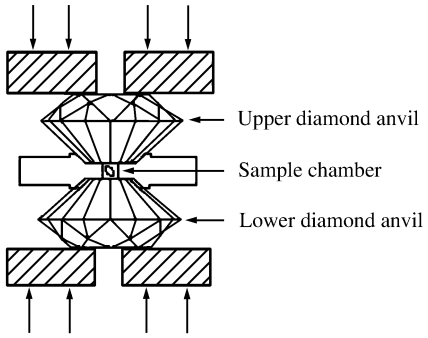


图 1　金刚石压腔示意图

Fig. 1　Sketch of diamond anvil cell

面直径2.3mm。实验用垫片为0.35mm厚的铜片,样品孔直径 0.3 mm。实验样品为纯甲醇(分析纯),压标为厚约 0.05 mm、长宽约为 0.15 mm,两面均抛光的石英片,和样品一起放在样品室中。

高压下甲醇的拉曼测试在北京大学地球与空间科学学院教学实验中心激光拉曼光谱实验室进行,所用仪器为 Renishaw 公司生产的 System 1000 显微 Raman 拉曼成像系统,光源为 Ar^+ 激光,波长 514.5 nm,激光发射功率 20 mW,狭缝 50 μm,20 倍的 Leica 物镜。测定的波数范围为 100～4 000 cm^{-1},扫描时间 10 s,扫描次数 1 次。

实验温度为 301 K,压力根据石英拉曼谱峰位移与压力的关系确定[15],即

$$p = 0.36079[(\Delta\nu_p)_{464}]^2 + 110.86(\Delta\nu_p)_{464} \quad (1)$$

式中:p 为压力, MPa;$(\Delta\nu_p)_{464}$ 为待测压力下,石英 464 cm^{-1} 拉曼线相对于 0.1 MPa(T=301 K)时峰值的位移,cm^{-1}。该方程适用条件:$0 < (\Delta\nu_p)_{464} \leqslant 20$ cm^{-1},温度范围 -50 ℃$< T <$100 ℃。

实验过程中,每加一次压待 3 min 后再进行拉曼光谱测试,以保证样品处于平衡状态。

3　结果与讨论

图 2 是在立方氧化锆腔测得的甲醇的拉曼谱峰。其中 464 cm^{-1} 为石英峰、2 835 cm^{-1} 与 2 945 cm^{-1} 分别为甲醇 C—H 对称伸缩振动和反对称伸缩振动[26]。

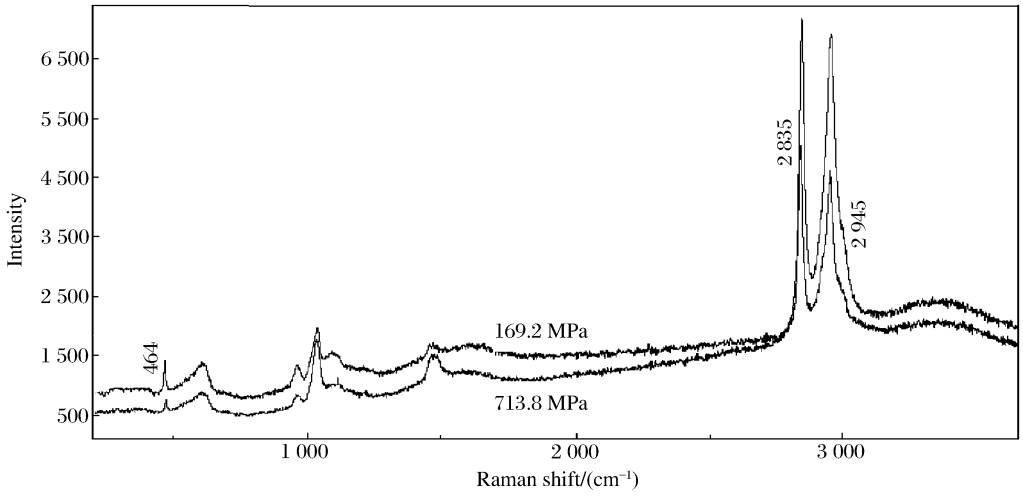


图 2　甲醇的拉曼谱峰

Fig. 2　Raman spectra of methanol

用 Peakfit 软件进行拟合,可以获得 C—H 对称伸缩振 ν_{2835} 与 C—H 反对称伸缩振 ν_{2945} 的拉曼位移(表 1)。其方法是仅选取 2 500～3 200 cm^{-1} 范围的数据点,用 Loess 法进行数据点的圆滑并用直线法拟合基线,最后用 Gauss 面积法进行拉曼谱峰的拟合。

图 3 是不同压力下甲醇的 ν_{CH} 区伸缩振动的拉曼位移。可以看出,随着压力的增大,ν_{2835} 和 ν_{2945} 向高频方向移动,说明 C—H 键受压缩后其键长不断减小,键能逐渐增大。

图 4 和图 5 分别是 ν_{2835} 和 ν_{2945} 的峰位置与压力的关系。可以看出,ν_{2835} 和 ν_{2945} 随压力的增加呈线性增大,这与图 3 的趋势是一致的。

加上常压下的三个数据点 ν_{2835},经过二次多项式拟合得到如下曲线(图 6)。其函数关系为

$$p=-3.5089[(\Delta\nu_p)_{2835}]^2+135.17(\Delta\nu_p)_{2835}+54.397 \quad (r^2=0.9662) \tag{2}$$

式中：p 为压力，MPa；$(\Delta\nu_p)_{2835}$ 为待测压力下，甲醇 2835 cm^{-1} 拉曼线相对于 0.1 MPa(T=301 K，ν_p=2835 cm^{-1})时峰值的位移，cm^{-1}。(2)式可以作为压标公式，它的使用范围是常温下 0.1～713.8 MPa。

表 1 用 Peakfit 软件拟合获得的各压力下的拉曼位移

Table 1 Raman shift with pressure obtained from Peakfit software by fitting

p/(MPa)	ν_{2835}/(cm^{-1})	ν_{2945}/(cm^{-1})	p/(MPa)	ν_{2835}/(cm^{-1})	ν_{2945}/(cm^{-1})
169	2836.05	2945.01	435	2838.81	2946.21
177	2836.11	2945.02	435	2838.52	2945.68
190	2835.95	2944.79	441	2838.45	2946.00
191	2836.43	2944.75	442	2838.78	2946.43
197	2836.20	2945.20	446	2838.39	2946.19
267	2836.94	2945.16	449	2838.99	2946.85
270	2837.52	2945.62	456	2838.80	2946.84
328	2837.18	2945.41	457	2838.47	2946.31
349	2837.82	2945.44	503	2839.33	2947.15
355	2837.63	2946.43	503	2839.29	2946.71
365	2838.08	2946.05	536	2839.58	2947.56
384	2838.52	2946.40	547	2839.13	2946.11
389	2838.17	2946.12	550	2839.69	2946.59
392	2838.31	2946.05	566	2839.49	2946.65
392	2838.48	2946.42	600	2839.97	2947.57
394	2838.34	2945.72	606	2840.19	2947.08
428	2838.20	2945.70	608	2840.32	2947.56
430	2838.45	2946.16	609	2839.86	2947.53
431	2838.56	2946.34	640	2840.57	2947.93
432	2838.62	2946.57	654	2840.30	2947.10
434	2838.45	2945.85	714	2840.82	2947.97
0.1	2835.46	2945.88	0.1	2835.49	2945.45
0.1	2835.46	2945.62			

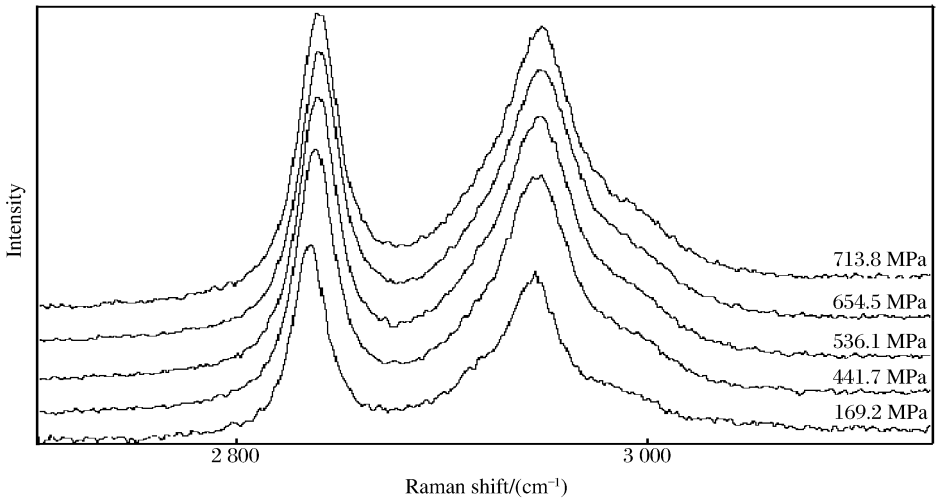


图 3 不同压力下甲醇 C—H 伸缩振动峰

Fig. 3 Raman spectra of stretching vibrational modes of C—H of methanol at different pressures

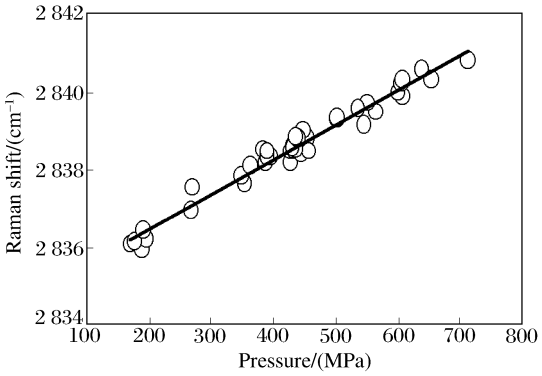


图 4　甲醇对称伸缩振动 ν_{2835} 的峰位置与压力的关系

Fig. 4　Spectral peak position of stretching mode of symmetry of methanol at 2 835 cm^{-1} with pressure

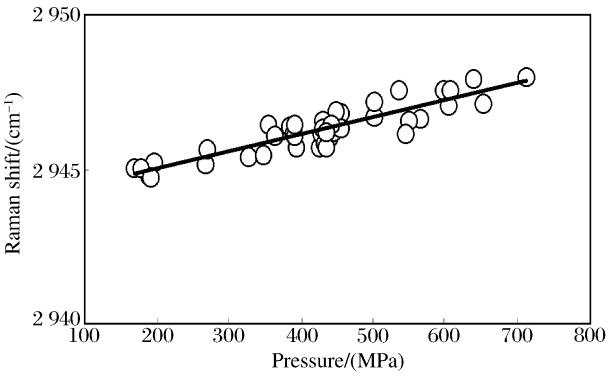


图 5　甲醇反对称伸缩振动 ν_{2945} 的峰位置与压力的关系

Fig. 5　Spectral peak position of stretching mode of anti-symmetry of methanol at 2 945 cm^{-1} with pressure

甲醇作为压标,有其独特之处:

(1) 它可能是第一个有机物压标,拉曼谱峰频率高,强度大,即使在高压下,强度也很稳定(图 2),这是石英所无法比拟的,因此它受周围环境噪音的干扰很小。

(2) 往样品中加入快捷、方便,无须在显微镜下进行挑选,且耐挤压,这是固体压标所不具有的。

(3) 在不希望有 Si、Al 等元素出现的体系中,用甲醇作压标更具优势。

4　结　论

甲醇作为液体压标,和固体压标相比,有以下特点:

(1) 加入样品快捷、方便;

(2) 拉曼谱峰强度大,在高压下稳定性好,受外界干扰小;

(3) 耐挤压。

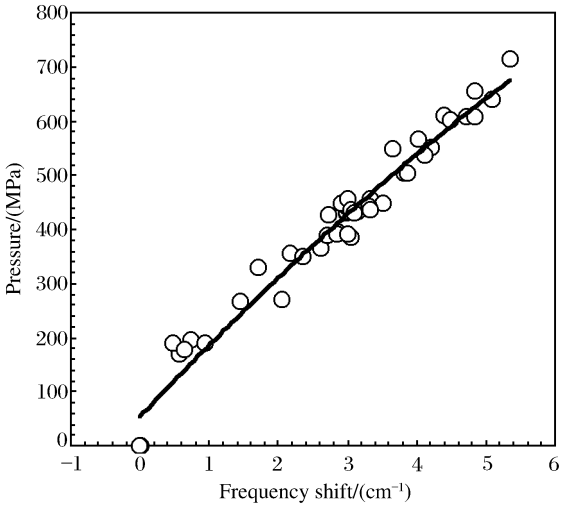


图 6　压力与甲醇 2 835 cm^{-1} 拉曼线的频率位移关系图

Fig. 6　Pressure as a function of frequency shift of the 2 835 cm^{-1} Raman line of methanol

References:

[1] Jin Z M. The Progresses and Perspectives of High-T and High p Experimental Study in China [J]. Acta Geophysica Sinica, 1997, 40(Suppl): 71－81. (in Chinese)
金振民. 我国高温高压实验研究进展和展望 [J]. 地球物理学报, 1997, 40(增刊): 71－81.

[2] Li Z L. Application of Hydrothermal Diamond Anvil Cell to Geology and the Experiment in Synthesis of Methane Hydrates [J]. Earth Science Frontiers, 2000, 7(1): 271－285. (in Chinese)
李兆麟. 热液金刚石压腔(HDAC)在地质上的应用及甲烷水合物合成实验研究 [J]. 地学前缘, 2000, 7(1): 271－285.

[3] Forman R A, Piermarini G J, Barnett J D, et al. Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Shape-Line Luminescence [J]. Science, 1972, 176: 284－285.

[4] McClure D S. Optical Spectra of Transition-Metal Ions in Corundum [J]. J Chem Phys, 1962, 36: 2757－2779.

[5] Eggert J H, Goettel K A, Silvera I F. Ruby at High Pressure: Ⅰ. Optical Line Shifts to 156 GPa [J]. Phys Rev B, 1989, 40: 5724－5732.

[6] Barnett J P, Black S. An Optical Fluorescence System for Quantitive Pressure Measurement in the Diamond Anvil Cell [J]. Review of Scientific Instruments, 1973, 44: 1－9.

[7] Shen Z X. High Pressure Raman Study of Non-Linear Optical Crystals [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000, 14(2): 92－98.

[8] Xiao W S, Weng K N, Lu G C, et al. Experiments on Reaction of Polyethylene and Water under High Pressure and High Temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 169－177. (in Chinese)
肖万生, 翁克难, 律广才, 等. 聚乙烯与水反应的高温高压实验及热力学探讨 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(3): 169－177.

[9] Zeng X R, Gong K C, Weng K N, et al. Studies on in Situ Measurements of the Conductivity and FT-IR Spectroscopy of Polyaniline under Ultrahigh Pressure [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science), 1996, 24(7): 1－4. (in Chinese)
曾幸荣, 龚克成, 翁克难, 等. 超高压下聚苯胺导电性及 FT-IR 的就位研究 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1996, 24(7): 1－4.

[10] Li Y D, Lin Y K, Lan G X. High-Pressure Raman Scattering Study of Lithium Borate Crystals [J]. Chinese Journal of Light Scattering, 1996, (2): 82－88. (in Chinese)
李玉栋, 林远坤, 蓝国祥. 硼酸锂系列晶体的高压拉曼散射研究 [J]. 光散射学报, 1996, (2): 82－88.

[11] Meng J F, Huang Y B, Mo Y J. Raman Scattering Study of PZN under High Pressure [J]. Chinese Journal of Light Scattering, 1997, (2-3): 109－110. (in Chinese)
孟进芳, 黄亚彬, 莫育俊. PZN 的高压拉曼散射研究 [J]. 光散射学报, 1997, (2-3): 109－110.

[12] Sun Q, Zheng H F, Chen J Y. Raman Scattering Spectroscopic Study of Phase Transition from Ice Ⅵ to Ⅶ in Cubic Zirconium Oxide Anvil Cell [J]. Natural Science Progress, 2002, 12(6): 656－658. (in Chinese)
孙 樯, 郑海飞, 陈晋阳. 立方氧化锆压腔下冰Ⅵ－Ⅶ相变的 Raman 散射光谱研究 [J]. 自然科学进展, 2002, 12(6): 656－658.

[13] Comodi P, Gatta G D, Zanazzi P F. Effects of Pressure on the Structure of Bikitaite [J]. European Journal of Mineralogy, 2003, 15(2): 247－255.

[14] Brugmans M J P, Vos W L. Competion between Vitrification and Crystallization of Methanol at High Pressure [J]. J Chem Phys, 1995, 103(7): 2661－2669.

[15] Schmidt C, Ziemann M A. In-Situ Raman Spectroscopy of Quartz: A Pressure Sensor for Hydrothermal Diamond-Anvil Cell Experiments at Elevated Temperatures [J]. American Mineralogist, 2000, 85: 1725－1734.

[16] Sun Q, Zheng H F, Xu J A, et al. Raman Spectroscopy of Water up to 6 kbar at 290 K [J]. Chin Phys Lett, 2003, 20(4): 445－447.

[17] Mao H K, Bell P M, Shaner J W, et al. Specific Volume Measurements of Cu, Mo, Pd and Ag and Calibration of the Ruby Fluorescence Pressure Gauge from 0.06 to 1 Mbar [J]. J Appl Phys, 1978, 49: 3276－3283.

[18] Bassett W A, Shen A H, Bucknum M. A New Diamond Cell for Hydrothermal Studies to 2.5 GPa and from －190 ℃ to 1200 ℃ [J]. Rev Sci Instrum, 1994, 64(8): 2340.

[19] Zheng H F, Shen A, Zhang M, et al. Infrared Spectroscopic Study of Liquid Water from 0.1 to 800 MPa [J]. Natural Science Progress, 2002, 12(6): 662－664. (in Chinese)
郑海飞, Shen A, 张 明, 等. 压力 0.1～800 MPa 下液态水性质的红外光谱研究 [J]. 自然科学进展, 2002, 12(6): 662－664.

[20] Sharma S K, Mao H K, Bell P M, et al. Measurement of Stress in Diamond Anvils with Micro-Raman Spectroscopy [J]. J Raman Spectrosc, 1985, 16: 350.

[21] Well D M, Butler I S. On the Use of Diamond as a Pressure Calibrant for Near-Infrared FT-Raman Microspectroscopy at High Prerssure [J]. Can J Chem, 1995, 73: 1019.

[22] Hanfland M, Syassen K, Faby S, et al. Pressure Dependence of the First-Order Raman Mode in Diamond [J]. Phys Rev B, 1985, 31: 6896－6899.

[23] Boppart H, Straaten J, Silvera I F. Raman Spectra of Diamond at High Pressures [J]. Phys Rev B, 1985, 32: 1423－1425.

[24] Xu Z H, Mayr A, Butler I S. Raman and Infrared Spectral Studies of Tungsten Organometallic Carbyne Complex at

High External Pressure [J]. Spectroscopy and Special Analysis, 2001, 21(5): 596－598. (in Chinese)
许振华, Mayr A, Butler I S. 金属钨三键多核金属有机配合物高压拉曼及红外光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(5): 596－598.

[25] Mao H K, Bell P M. Design and Varieties of the Megabar Cell [J]. Carnegie Institute Washington Yearbook, 1978, 77: 904－908.

[26] Wang W K. A Study of Mixed Solutions Ethanol and Methanol by Raman Spectroscopy [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 1995, 22(4): 82－85. (in Chinese)
王文科. 乙醇和甲醇混合液激光拉曼光谱研究 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 1995, 22(4): 82－85.

Raman Spectroscopic Studies on Methanol as Pressure Gauge

QIAO Er-Wei, ZHENG Hai-Fei, SUN Qiang

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

Abstract: This paper mainly studies Raman spectroscopy of C—H stretching vibrational mode of methanol at 2835 cm^{-1} from 169.2 up to 713.8 MPa under the temperature of 301 K using cubic zirconium oxide Anvil Cell. The result shows that methanol is stable at the experimental pressure, and the Raman shift of methanol at 2835 cm^{-1} shows a linear dependence with pressure. The correlation between pressure and frequency shift of the 2835 cm^{-1} Raman line of methanol is described by $p=-3.5089\cdot[(\Delta\nu_p)_{2835}]^2+135.17(\Delta\nu_p)_{2835}+54.397$, where $0.1<p(\mathrm{MPa})\leqslant 713.8$. So methanol can be used as a reliable pressure gauge in high hydrostatic experiments.

Key words: cubic zirconium oxide anvil cell; methanol; high pressure; Raman spectroscopy; pressure gauge

《高压物理学报》征订启事

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物,在国内外公开发行。《高压物理学报》力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果,读者对象为国内外科技工作者。《高压物理学报》刊载内容为动态及静态高压技术,人工合成新材料,高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究,动态及静态高压研究中的测试技术,高温高压下的相变,高温高压物态方程等。

自 1987 年创刊以来,《高压物理学报》取得了较大的成就。2001 年,《高压物理学报》被科技部和国家新闻出版总署评为"中国期刊方阵"双效期刊。国际主要检索系统"EI Compendex"和"CA"一直收录《高压物理学报》文章。由北京高校图书馆期刊工作研究会和北京大学图书馆编著的《中文核心期刊要目总览》连续四版把《高压物理学报》列为物理学类核心期刊(北京大学出版社,1992 年、1996 年、2000 年、2004 年)。据中国科学引文数据库公布的"2000 年影响因子最高的中国科技期刊 300 名排行榜"显示,《高压物理学报》影响因子为 0.3627,全国排名第 94 名,列物理类期刊第 3 名。

《高压物理学报》为季刊,国际 16 开本(A4),每年 3、6、9、12 月 5 日出版。国内读者可直接在当地邮局订阅,邮发代号:62－132;或随时向编辑部订阅。

地　　址:四川省绵阳市 919 信箱 110 分箱《高压物理学报》编辑部,邮政编码:621900

电子邮件:gaoya@caep.ac.cn; gywl@chinajournal.net.cn (征订、投稿、咨询)

电　　话:(0816)2490042;传真:(0816)2282695

邮发代号:62－132; 价格:10 元/本, 40 元/年。

《高压物理学报》编辑部