文章编号：1000-5773(2005)04-0371-06

高压下正戊烷的稳定性研究*

乔二伟，郑海飞

（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Raman散射光谱在碳硅石压腔下研究了常温下的正戊烷从0.07～4.77 GPa的稳定性。结果表明：正戊烷的CH_3、CH_2对称和反对称伸缩振动2877 cm^{-1}、2964 cm^{-1}和2856 cm^{-1}、2935 cm^{-1}以及$-(CH_2)_n-$同步扭曲振动1303 cm^{-1}均随压力增大而基本呈线性向高频方向移动，并在2.47 GPa附近发生过压凝固，这是一种平衡稳定态之外的亚稳态现象。另外推测正戊烷在高压下可能发生固－固相变，最后通过平衡的固液共存相确定了正戊烷的平衡凝固压力为(1.90±0.05) GPa。

关键词：碳硅石压腔；Raman散射光谱；正戊烷；高压；过压凝固；相变；平衡凝固

中图分类号：O521.23 **文献标识码**：A

1 引 言

正戊烷是石油的组分之一[1]，可作溶剂、萃取剂[2]、Brillouin散射激发媒介[3]和反应介质[4,5]，同时由于它在常温下具有很高的凝固压力，因此被广泛地用于高压实验中的传压介质[6~8]，但是目前对其稳定的界限仍存在一定争议。Bridgman[9,10]认为，即使在3 GPa下正戊烷或者正戊烷和异戊烷的混合物也不会凝固；Reeves等[11]通过外推计算出25 ℃时正戊烷的平衡凝固压力是1.5 GPa；Gelles[7]、Oliver[12]、Tkachev等[6]和Houck[13]用其它方法得到正戊烷的平衡凝固压力范围为1.755～1.820 GPa。本实验是在27 ℃、4.77 GPa下通过Raman散射光谱对正戊烷的稳定性所作的一个新研究。

2 实 验

实验所用的高压设备与Mao-Bell金刚石压腔相似[14]，只不过金刚石对顶砧换成了碳硅石。碳硅石顶砧具有16个切面，顶砧面直径0.8 mm。实验用垫片为0.75 mm厚的不锈钢片，样品孔直径为0.35 mm。实验样品为纯正戊烷(分析纯，水分≤0.02%)，压标为两面均抛光的石英片，厚约0.05 mm、长宽约为0.18 mm，和样品一起放在样品室中。

正戊烷的Raman光谱测试在北京大学地球与空间科学学院显微Raman成像系统上进行。光谱仪为Renishaw公司生产的System 1000，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Leitz长焦距物镜。测定的波数范围为100～3500 cm^{-1}，扫描时间30 s，扫描次数1次。

实验过程中，每加压一次待3 min后，再进行Raman光谱测试，以保证样品处于平衡状态。

实验压力是根据石英Raman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} Raman线相对于0.1 MPa时峰值的位移，cm^{-1}。(1)式的适用范围是：$0<(\Delta\nu_p)_{464}\leqslant 20$ cm^{-1}，本实验中$(\Delta\nu_p)_{464}$最高达到42 cm^{-1}，且压力超出

* **收稿日期**：2004-09-22；**修回日期**：2005-03-21

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，博士研究生，主要研究方向为实验地球化学. E-mail：qewzq@163.com

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

部分开始于正戊烷突变点附近，为得到准确的相变压力，结合另外两种压力确定方法

$$p = 0.4633[(\Delta\nu_p)_{206}]^2 + 31.66(\Delta\nu_p)_{206} \tag{2}$$

$$\nu_p = 210.1 + 2.421p - 2.75\times10^{-2}p^2 + 1.51\times10^{-4}p^3 - 3.1\times10^{-7}p^4 \tag{3}$$

(2)式[15]中：p 为压力，MPa；$(\Delta\nu_p)_{206}$ 为待测压力下，石英 206 cm^{-1} Raman 线相对于 0.1 MPa 时峰值的位移，cm^{-1}。适用范围是常温下小于 2.5 GPa。(3)式[16]中：ν_p 为待测压力下，石英 206 cm^{-1} Raman 线频率，cm^{-1}；p 为压力，0.1 GPa。适用范围是常温下上限可以达到 18.5 GPa[15,16]，但文献中并没明确下限。本研究以第一种压力标定方法为主，并用以上三种方法进行对比，确定超出第一种压力标定范围的部分压力。

3 结果与讨论

正戊烷的 Raman 峰很多[17,18]，反映出其内部振动很复杂。其中比较强的 Raman 峰[19]主要有：CH_3 和 CH_2 的对称和反对称伸缩振动、CH_3 的反对称弯曲振动、CH_2 的剪切振动以及 $-(CH_2)_n-$ 同步扭曲振动和 C—C 骨架振动等。由于受碳硅石和石英峰的影响，以及正戊烷本身振动的叠加，上述有些振动强度变弱或者无法分开，因此本文主要介绍强度比较大的 CH_3 和 CH_2 伸缩振动及 $-(CH_2)_n-$ 同步扭曲振动。

根据文献[19～22]，确定 CH_3 和 CH_2 伸缩振动的初始频率分别为：2 877 cm^{-1}、2 964 cm^{-1}、2 856 cm^{-1} 和 2 935 cm^{-1}；$-(CH_2)_n-$ 同步扭曲振动 1 303 cm^{-1}。图 1、图 2 和图 3 分别是 ν_{2877}、ν_{2856} 和 ν_{2964}、ν_{2935} 以及 ν_{1303} 的峰位置与压力的关系，(4)式～(8)式则分别是它们的函数关系表达式。

$$\nu_{2877} = 1.7395p^2 + 4.9862p + 2876.8 \quad (r^2 = 0.9952) \tag{4}$$

$$\nu_{2856} = 0.3089p^2 + 5.7769p + 2855.4 \quad (r^2 = 0.9604) \tag{5}$$

$$\nu_{2964} = 12.329p + 2963.6 \quad (r^2 = 0.9988) \tag{6}$$

$$\nu_{2935} = 1.623p^2 + 5.0149p + 2934.5 \quad (r^2 = 0.994) \tag{7}$$

$$\nu_{1303} = 0.2163p^2 + 0.4239p + 1303.1 \quad (r^2 = 0.8601) \tag{8}$$

式中：p 为压力，GPa；ν_{2877}、ν_{2856}、ν_{2964}、ν_{2935} 和 ν_{1303} 为待测压力下，正戊烷 2 877 cm^{-1}、2 856 cm^{-1}、2 964 cm^{-1}、2 935 cm^{-1} 和 1 303 cm^{-1} Raman 线频率，cm^{-1}；r^2 为相关系数。

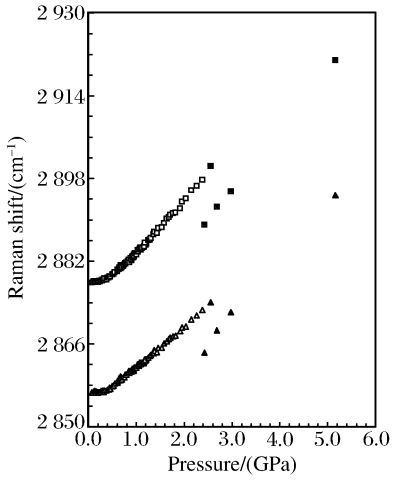


图 1 正戊烷 CH_3、CH_2 对称伸缩振动 ν_{2877} 和 ν_{2856} 的峰位置与压力的关系

(■、▲是实验点，但其压力是由公式(1)所外推)

Fig. 1 Pressure dependence of the Raman $\nu_s(CH_3)$ and $\nu_s(CH_2)$ spectral peak position of *n*-pentane

(■, ▲ represent the extrapolated pressure data of $\nu_s(CH_3)$ and $\nu_s(CH_2)$, respectively)

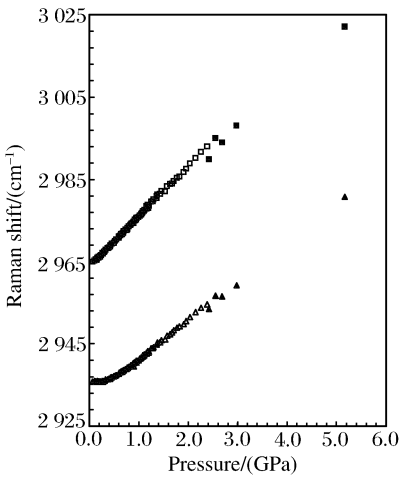


图 2 正戊烷 CH_3、CH_2 反对称伸缩振动 ν_{2964} 和 ν_{2935} 的峰位置与压力的关系

(■、▲是实验点，但其压力是由公式(1)所外推)

Fig. 2 Pressure dependence of the Raman $\nu_{as}(CH_3)$ and $\nu_{as}(CH_2)$ spectral peak position of *n*-pentane

(■, ▲ represent the extrapolated pressure data of $\nu_{as}(CH_3)$ and $\nu_{as}(CH_2)$, respectively)

可以看出,除部分曲线在 0.4 GPa 附近有拐点外,它们均随压力增大而基本呈线性向高频方向移动,且在 2.4 GPa 附近出现间断,所不同的是同步扭曲振动在间断处表现为频率突升,而伸缩振动则为突降,且两种对称伸缩振动的变化幅度比两种反对称伸缩振动大,但都说明其内部结构发生了突变,这是一种过压凝固现象,文献[12,13]也提到了这种情况。此时压力已超出公式(1)的范围,因此用以上三种压力标定方法作对比(表 1),依据观察到的现象,正戊烷是在第 93 次加压时由液体转变为晶体,考虑到三种方法的精度[15],过压凝固压力应为 2.44～2.50 GPa,取平均值为 2.47 GPa。这与 Houck[13] 观察到的正戊烷在 2.5 GPa 时超压凝固一致。

表 1　加压后部分正戊烷液相和固相所处的压力

Table 1　Some of the pressures for *n*-pentane at ambient temperature

Number of increasing pressure	Pressure/(GPa)		
	Eq. (1)	Eq. (2)	Eq. (3)
88	2.039	2.113	1.92
89	2.152	2.217	2.01
90	2.259	2.315	2.11
91	2.385	2.443	2.23
92	2.552*	2.620*	2.40
93	2.422*	2.618*	2.40
94	2.686*	2.735*	2.51
95	2.975*	3.062*	2.84
96	5.164*	4.669*	4.77

Note: * Extrapolated pressures.

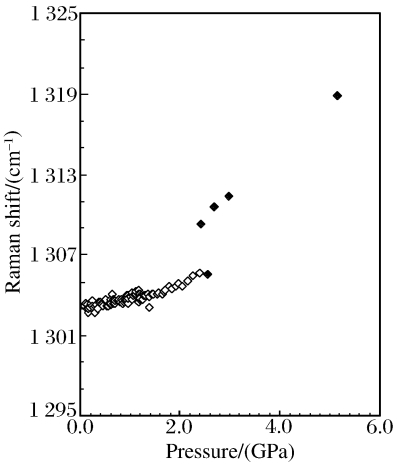


图 3　正戊烷－$(CH_2)_n$－同步扭曲振动 ν_{1303} 的峰位置与压力的关系

(◆是实验点,但其压力是由公式(1)所外推)

Fig. 3　Pressure dependence of the Raman －$(CH_2)_n$－in-phase twisting mode spectral peak position of *n*-pentane

(◆ represent the extrapolated pressure data)

图 4 和图 5 是不同压力下正戊烷 CH_3 和 CH_2 伸缩振动及－$(CH_2)_n$－同步扭曲振动的 Raman 位移。从第 84 至第 92 次加压,即从 1.77～2.40 GPa,图 4 波形从原来的各峰之间轮廓清晰到模糊,直至消失成为一个很宽大的峰,图 5 则从原来相对尖锐的峰变成较宽大的峰,这应该是液体向固体转化的过渡阶段。显微镜下观测更直观地反映了这一点,从第 84 次加压开始,视域变得模糊不清,液体愈来愈粘稠。根据 Bridgman[23,24] 对正戊烷相对粘度的测定,压力为 1.2 GPa 时的相对粘度是 0.6 GPa 的 5 倍、0.2 GPa 的 21 倍、0.1 GPa 的 34 倍和常压时的 70 倍,且压力越大,相对粘度增加的幅度也越大。显然,这是由于超压所引起的一种平衡稳定态之外的亚稳态现象[6],Bridgman[9] 所观察到的就是这样一种亚稳态。

另外图 4 还显示了正戊烷结晶以后,在低于和高于 2.84 GPa 压力下其波形有明显差异。从观察到的情况看,高于 2.84 GPa 下的晶体结构更加规则和有序,成放射状或扇状,类似于高压下甲醇的形态[25]。这可能是固体与固体之间的相变,由于数据有限,只能推测,不过对于以后更深入地研究正戊烷晶体具有重要的参考意义。

固液共存是平衡凝固态的标志,经过反复给样品加压和减压,液体不断凝固和熔解,并出现了固液共存相。把固液共存相放置一段时间,其充分平衡后的压力就是平衡凝固压力。另外还可以用平均部分熔解(凝固)压力和平均凝固和熔解压力对其进行检验。结果表明:放置 4 d 后,样品外观及压力都没什么变化,其压力仍为(1.90±0.05) GPa,与计算出的平均部分熔解(凝固)压力(1.92±0.05) GPa 和平均凝固和熔解压力(1.94±0.06) GPa 一致(见表 2),也与 Tkachev 等[6]、Gelles[7]、Oliver[12] 和 Houck[13] 的结果基本一致,因此 1.90±0.05 GPa 即为本实验正戊烷的平衡凝固压力,也就是说正戊烷在 1.85 GPa 以下是稳定的。

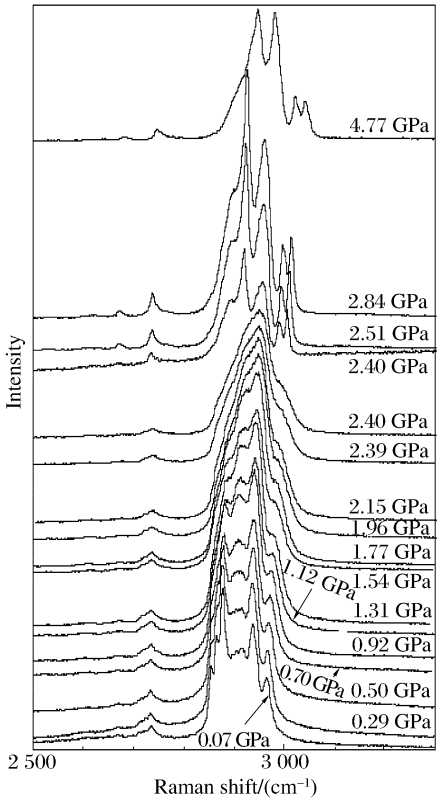


图 4 不同压力下正戊烷 CH_3 和 CH_2 伸缩振动的 Raman 位移

Fig. 4 Raman spectra of CH_3 and CH_2 stretching vibrations at different pressures

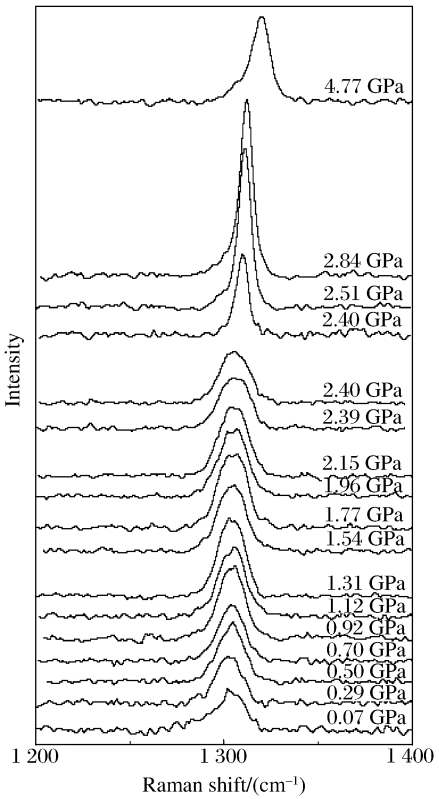


图 5 不同压力下正戊烷 $-(CH_2)_n-$ 同步扭曲振动的 Raman 位移

Fig. 5 Raman spectra of $-(CH_2)_n-$ in-phase twisting mode at different pressures

表 2 加压后部分正戊烷液相和固相所处的压力

Table 2 Some of the pressures for *n*-pentane at ambient temperature

Number of freezing and melting	Pressure/(GPa)			Number of freezing and melting	Pressure/(GPa)		
	Freezing	Melting	Partially melting(freezing)		Freezing	Melting	Partially melting(freezing)
1	2.47	1.75	1.90	5	2.11	1.69	
2	1.94	1.77	1.90	6	2.04	1.77	
3	2.16	1.54	1.93	7	2.13	1.86	
4	1.85	1.88	1.93	8	2.42	1.73	

4 结 论

在本实验条件下，可以得到以下几点结论：

（1）正戊烷 ν_{2877}、ν_{2856}、ν_{2964}、ν_{2935} 和 ν_{1303} 的峰位置与压力的函数关系分别为：$\nu_{2877}=1.7395p^2+4.9862p+2876.8$；$\nu_{2856}=0.3089p^2+5.7769p+2855.4$；$\nu_{2964}=12.329p+2963.6$；$\nu_{2935}=1.623p^2+5.0149p+2934.5$；$\nu_{1303}=0.2163p^2+0.4239p+1303.1$。

（2）正戊烷在 2.47 GPa 附近发生过压凝固。

（3）正戊烷晶体在 2.84～4.77 GPa 之间可能存在固－固相变。

（4）正戊烷在 1.85 GPa 以下是稳定的。

本实验还得到北京大学大型仪器开放测试基金的资助，在此表示衷心感谢。

References:

[1] Hunt J M. Petroleum Geochemistry and Geology [M]. San Francisco: W H Freeman. 1979. 31－35.

[2] 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.

[3] Jones D C. Characterisation of Liquid Brillouin Media at 532 nm [J]. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 1997, 6(1): 69.

[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]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(14): 4087.

[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.

[6] Tkachev S N, Timerghazin Q K, Khalizov A F. Brillouin Scattering Study of Pentane at High Pressure [J]. Journal of Chemical Physics, 1996, 104(24): 10059.

[7] Gelles S H. Solidification of *n*-Pentane at High Hydrostatic Pressure [J]. J Chem Phys, 1968, 48: 526.

[8] Zeto R J, Vanfleet H B. Pressure Calibration to 60 kbar Based on the Resistance Change of a Manganin Coil under Hydrostatic Pressure [J]. J Appl Phys, 1969, 40: 2227.

[9] Bridgman P W. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences [C]. 1949. 77: 117.

[10] Bridgman P W. The Physics of High Pressure [M]. London: G Bell and Sons, Ltd, 1952. 399.

[11] Reeves L E, Babb S E. Melting Curves of Pressure-Transmitting Fluids [J]. J Chem Phys, 1964, 40: 3662.

[12] Oliver W F, Herbst C A, Wolf G H. Viscous Liquids and Glasses under High Pressure [J]. J Non-Crystalline Solids, 1991, 84: 131－133.

[13] Houck J C. High Pressure Measurements of Density, Velocity of Sound, and Bulk Moduli of Pentane and 2-Methylbutane and Their Mixures [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards(A): Physics and Chemistry, 1974, 78: 617.

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

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

[16] Liu L, Mernaph T P. High-Pressure Raman Study of the α-Quartz Forms of SiO_2 and GeO_2 at Room Temperature [J]. High Temperatures-High Pressures, 1992, 24: 13.

[17] Grasselli J G, Snavely M K, Bulkin B J. Chemical Applications of Raman Spectroscopy [M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1981. 148.

[18] Coats J P. Hodges D R. Recent Analytical Developments in the Petroleum Industry [M]. Essex, England: Applied Science Publishers, 1974. 28.

[19] Lin V D, Colthup N B, Fateley W G, et al. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules [Z]. Boston: Academic Press, 1991. 10－14.

[20] Colthup N B, Daly L H, Wiberley S E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy [M]. Boston: Academic Press, 1990. 216－232.

[21] Lambert J B, Shurvell H F, Lightner D A, et al. Organic Structural Spectroscopy [M]. New Jersey: Prentice Hall, 1998. 196.

[22] Lambert J B, Shurvell H F, Lightner D A, et al. Introduction to Organic Spectroscopy [M]. New York: Macmillan, 1987. 178.

[23] Bridgman P W. The Viscosity of Liquids under Pressure [A]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America [C]. 1925. 11: 603.

[24] Bridgman P W. The Physics of High Pressure [M]. London: G Bell and Sons Ltd, 1952. 341.

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

Stability of *n*-Pentane under High Pressure

QIAO Er-Wei, ZHENG Hai-Fei

(*Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, Department of Geology, Peking University, Beijing* 100871, *China*)

Abstract: Raman scattering spectroscopy was used to investigate stability of *n*-pentane in Moissanite anvil cell from 0.07 GPa up to 4.77 GPa at ambient temperature. The result shows that CH_3 symmetric and asymmetric stretching vibration, CH_2 symmetric and asymmetric stretching vibration and $-(CH_2)_n-$ in-phase twist mode at 2 877 cm^{-1}, 2 964 cm^{-1}, 2 856 cm^{-1}, 2 935 cm^{-1} and 1 303 cm^{-1}, respectively, shifted to higher frequency according to quasi-linearity with pressure increase, and an abrupt visible change was taken place, indicating that it is a sort of phenomenon of freezing at overpressurization. In addition, a high-pressure transition phase may appear in crystallized *n*-pentane in the range of 2.84～4.77 GPa. The equilibrium freezing pressure of *n*-pentane is (1.90±0.05) GPa at 27 ℃ by measuring with the method of crystal-liquid coexistence.

Key words: Moissanite anvil cell; Raman scattering spectroscopy; *n*-pentane; high pressure; freezing at overpressurization; phase transition; equilibrium freezing pressure

《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