

不同电解质体系水的拉曼谱的研究*

邹受忠 陈燕霞 田中群

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

张韞宏

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要 通过一系列电解质体系水的拉曼光谱测量, 得到了阴、阳离子种类和浓度引起的水伸缩振动和弯曲振动谱带丰富的变化信息. ClO_4^- 能有效地破坏水分子间的氢键, 随着 ClO_4^- 浓度的增加, 水分子间的氢键并非逐步被打断, 而是氢键被破坏的水分子越来越多, 从而使水分子有序度增大, 这种氢键破坏方式符合水的混合模型 (Mixture Model). SO_4^{2-} 浓度的增加对水的 Raman 光谱影响较小, 是由于 SO_4^{2-} 与水分子间有氢键作用的结果. 虽然阳离子浓度对水的 Raman 光谱影响很小, 但不同阳离子体系水的 Raman 谱有较大的差别, Li^+ 与 Cs^+ 会引起水分子的拉曼谱较大的变化, Na^+ 与 K^+ 对水的拉曼谱影响都不大.

关键词: 拉曼谱, 水, 氢键

水的结构一直是人们研究的课题. 长期以来人们采用各种实验方法对溶液中水分子的结构进行了大量系统的研究, 但由于水分子间普遍存在氢键作用, 使水分子的结构复杂化, 人们根据大量的实验事实结合理论分析, 提出一些结构模型^[1-4], 其中最典型的有两种, 即混合模型 (Mixture Model) 和连续模型 (Continuum Model). 混合模型将液态水描述为包含不同数目氢键的各种水分子的平衡混合物, 而连续模型认为液态水中的水分子保持着完整的氢键, 只是这些氢键的能量(强度)、几何构型存在一种连续性的分布. 无论那一种模型, 本质上水的结构决定于水分子间氢键缔合状态, 依赖于温度和离子种类、浓度的变化. 总之, 对溶液水分子的结构至今仍然没有统一的认识. 由于红外和拉曼光谱以分子振动信息为基础, 对氢键的强度和作用方式敏感, 水的伸缩振动谱带特征可以与水的结构模型联系起来, 所以, 红外和拉曼光谱学是研究水的结构的十分有效的手段. 例如水的变温红外、拉曼谱研究表明, 随着温度的升高, 水的伸缩振动谱带表现出一种连续性的变化的特征, 支持了连续模型^[5-7]. 有关无机离子对水的结构的影响的分子光谱研究也有很多报导, 如根据对水氢键破坏的程度, Frank 等提出“Structure maker”和“structure breaking”概念^[8], 来强调所引入阴离子能否同水分子形成氢键. 前者对应可与水形成氢键的情况, 这使 O-H 伸缩振动谱带不发生高波数位移(或位移较小), 后者对应不能与水形成氢键的离子, 对水分子间氢键破坏程度大, 会引起 O-H 伸缩振动谱带向高波数位移. Walrafen 等系统

1995-05-11 收到初稿, 1995-08-15 收到修改稿. 联系人: 张韞宏. * 国家自然科学基金资助项目, 部分得到北京理工大学人才基金资助

地分析了一些离子对水的 Raman 光谱的影响. 发现 ClO_4^- 不仅与 Cl^- 、 Br^- 对水的氢键破坏程度不同, 水合状态也有很大差异^[9-11]. 但至今为止, 无机离子和温度两种因素对水氢键破坏的机制有何异同, 还没有满意的解释. 同时, 以往的工作一直注重阴离子对水分子间氢键的破坏, 对阳离子引起的水的 Raman 光谱变化的讨论较少.

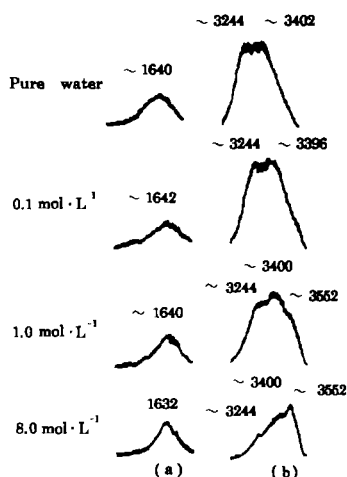


图 1 不同浓度 NaClO_4 溶液中水的拉曼光谱
Fig.1 Raman spectra of the aqueous solutions with different concentrations of NaClO_4

(a) $1500 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$; (b) $3000 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$

514.5 nm 激发线. 测量溶液的 Raman 光谱时, 照射到样品池上的激光功率为 $50 \sim 60 \text{ mW}$. 测试谱图的带通为 5 cm^{-1} . 记录谱图的步长为 2 cm^{-1} , 积分时间为 1 s.

表 1 三种浓度 NaClO_4 体系水的伸缩和弯曲振动拉曼谱带的参数比较

Table 1 The comparison of Raman spectra of water from the solutions with different concentrations of NaClO_4

c	σ/cm^{-1}		FWHM/ cm^{-1}		I_b/I_s
	δ_{HOH}	ν_{OH}	δ_{HOH}	ν_{OH}	
0.1 mol·L ⁻¹	1642	3396	78	412	1/219
		3244			
1 mol·L ⁻¹	1640	3552	66	440	1/142
		3400			
		3244			
8 mol·L ⁻¹	1632	3554	62	304	1/76
		3400			
		3244			

2 结果讨论

图 1 为不同浓度 NaClO_4 水溶液的常规 Raman 谱, 三种溶液中水的 Raman 谱大不相同. 水的伸缩振动峰强度、频率和半峰宽等对水的微环境的变化十分敏感, 所以伸缩振动区谱图

本文选择两种典型的阴离子 ClO_4^- 和 SO_4^{2-} , 以及 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ 等四种阳离子, 系统地考察 NaClO_4 浓度, 阴、阳离子种类对水溶液的拉曼光谱的影响. 通过水伸缩振动和弯曲振动谱带强度、半峰宽及频率的变化, 针对水的缔合状态与无机电解质浓度的关系、阴离子对水的氢键的破坏程度、阳离子与水合分子的作用等, 分析了水的结构.

1 实验

1.1 试剂

高氯酸钠 (NaClO_4), 化学纯, 硫酸钠 (Na_2SO_4), 硫酸锂 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 硫酸铯 (Cs_2SO_4), 硫酸钾 (K_2SO_4) 均为分析纯.

1.2 Raman 光谱测量

实验使用 Jobin-Yvon 公司的 U1000 型 Raman 光谱仪, 入射光采用 Coherent-Innova 公司的 200 型 Ar^+ 离子激光器的

可以给出水分子结构及其所处环境性质等方面丰富的信息. 由图 1 可以看到, 随着 NaClO_4 浓度的增加, 水的伸缩振动谱峰在低频区的强度逐渐下降, 而在高频区, 即 3552 cm^{-1} 附近有一个新的伸缩振动峰逐渐出现, 并发展为主峰, 同时水分子弯曲振动频率逐渐降低. 水分子的弯曲振动受周围环境变化的影响则小得多. 相对而言, 有关弯曲振动峰的研究极少, 也没有关于弯曲与伸缩振动峰强度比 (I_b/I_s) 的报导. 由表 1 可知, 弯曲振动强度与伸缩振动强度之比 (I_b/I_s) 渐渐增大. 进一步分析表 1, NaClO_4 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系水的伸缩振动半峰宽 (FWHH) 较另两个体系小得多. 说明在 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系中, 水分子间的氢键作用被明显削弱, 体相水分子的有序性增大.

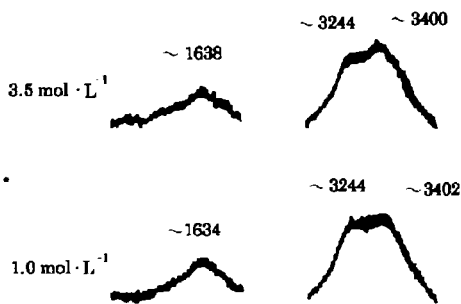


图 2 不同浓度 Na_2SO_4 溶液中水的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of the aqueous solutions with different concentrations of Na_2SO_4

比较三种浓度溶液中水的伸缩振动谱可以发现, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系, 仅有 3242 与 3396 cm^{-1} 两峰; 当浓度增加到 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在 3552 cm^{-1} 出现一肩峰, 而 3244 峰减小; 浓度继续增大到 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 3552 cm^{-1} 处的峰发展为主峰, 其余两峰特别是 3242 cm^{-1} 峰强度下降. 因此随着电解质浓度的增加, 水分子伸缩振动频率并非逐渐移向高频, 而是高频区的峰由无到有, 由弱到强, 而低频区谱峰逐渐由强到弱, 这与 Walrafen 等人的实验结果相似^[2]. 这些结果表明, 在溶液中至少存在二种状态的水分子, 即氢键作用与纯水中相似的水分子和与离子作用使氢键被完

全破坏的水分子. 根据已有的实验结果, 碱金属离子对水分子的拉曼谱影响不大, 而 ClO_4^- 的存在会造成水分子 Raman 谱很大的变化^[12]. 可以推测, 上述不同浓度 NaClO_4 溶液中水的伸缩振动谱的差别主要是由 ClO_4^- 引起的, 因此可以将 3552 cm^{-1} 左右的谱峰归属为氢键被 ClO_4^- 破坏的水分子的伸缩振动峰. 由此可见, 用混合模型解释上述 Raman 光谱随 ClO_4^- 浓度的变化是合理的. 但这并不能说明连续模型不合理. 事实上, 不同温度下, 水分子伸缩振动 IR、Raman 谱确实存在一种连续性的变化过程, 这有力地支持了连续模型^[5-7]. 我们认为, 尽管增加电解质浓度与升高温度都能不同程度地破坏水分子间氢键, 但二者作用的机制不同. 在纯水中加入电解质后, 水分子立即与离子发生溶剂化作用, 水分子氢端与阴离子作用, 而氧端与阳离子作用. 与阴离子作用的氢原子不可能再与其它水分子保持氢键作用, 使得水分子间氢键被完全破坏, 因此产生两种水分子. 在离子周围的高电场作用下, 水分子的有序度增高, 表现在随电解质浓度增加, 水分子的振动光谱谱峰变窄 (表 1). 与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系比较, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系水分子的伸缩振动谱带的 FWHH 更宽些, 这是由于后者有三个强度相差不多的谱峰叠加, 而 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系只有两个谱峰叠加, 类似于纯水. 在一定范围内升高温度, 由于水分子的热运动仅能使水分子间氢键作用产生一定程度上的松动, 而不能完全打断破坏水分子间的氢键, 因此水分子间氢键作用强度随温度升高而发生连续性的降低. 这可能就是大多数不同温度下水的 IR、Raman 数据支持连续模型, 而大多数不同浓度电解质的实验数据却支持混合模型的主要原因.

除上述谱峰强度的不同外, 随着 NaClO_4 浓度的增加, 水分子弯曲振动频率逐渐降低, 弯曲振动强度与伸缩振动强度之比 (I_b/I_s) 逐渐增大, 弯曲振动半峰宽逐渐减小. 说明随着电解质浓度的提高, 没有氢键作用的水分子的数目增加. $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系的伸缩振动半峰宽比 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

体系宽, 主要是因为 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系, 两种水分子的数目接近, 它们相应的伸缩振动谱峰强度差别不大所致. 特别值得注意的是 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 体系中, 水的密度仅为纯水的 60%, 水分子与离子数目比例接近 2:1, 同其它两个体系相比, 溶液中主要存在的是没有氢键作用的水分子, 因而伸缩振动半峰宽比另两个体系小得多, 高频区伸缩振动峰最明显, 且弯曲振动峰最强, I_b/I_s 最大, 弯曲振动峰频率最低.

由以上分析可看出, 电解质浓度对水分子结构有很大的影响. 事实上, 不同种类的电解质对溶液中水分子的结构的影响截然不同. 图 2 为不同浓度 Na_2SO_4 体系水分子常规拉曼谱. 从谱图可以看出, Na_2SO_4 浓度由 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至饱和 (约 $3.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 水分子拉曼谱都与纯水体系相似, 除伸缩振动谱中 3400 cm^{-1} 强度随浓度增加有所增强外, 没有很大的变化. 与图 1 比较, 当 NaClO_4 浓度达 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在 3552 cm^{-1} 已出现明显的肩峰. 而 Na_2SO_4 浓度达饱和时仍看不到高频区有明显的新峰出现. 进一步说明两种体系中水分子拉曼谱的差异是由阴离子引起. 从 Cl 和 S 的电负性角度分析, 由于前者大于后者, 同时 ClO_4^- 中 Cl 为 +7 价, 而 SO_4^{2-} 中的 S 为 +6 价, ClO_4^- 中的 O 所带负电荷小于 SO_4^{2-} 中的 O, 导致 ClO_4^- 不仅难于与水分子形成氢键, 同时又能有效地破坏水分子之间的氢键, 而 SO_4^{2-} 对水分子结构影响很小. 已有实验表明, SO_4^{2-} 能与水分子形成氢键^[13], 是一种基本不破坏氢键结构的 structure making 离子, 因而对水分子结构破坏很小.

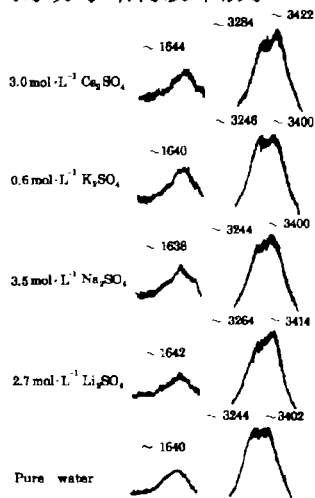


图 3 几种硫酸盐溶液中水的拉曼光谱
Fig.3 The cation-dependent Raman spectra of water

以往对不同阳离子体系水分子的拉曼光谱研究表明, 阳离子对水分子拉曼谱影响很小. 然而不同阳离子与水分子的作用差别很大, 对水分子结构的影响应该很不相同. 因此我们进一步研究了不同碱金属离子体系水的常规拉曼谱. 由于一些碱金属高氯酸盐在水中溶解度较低, 难以研究阳离子的影响, 而且不易获得, 而大多数碱金属硫酸盐在水中溶解度较高且较易得到, 所以我们选用碱金属硫酸盐作为研究体系. 为了使阳离子的影响更明显, 采用高浓度溶液进行研究 (硫酸钾在水中溶解度较低, 选用其饱和溶液, 浓度约为 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). 图 3 为各种硫酸盐体系水的常规拉曼谱. 由谱图可以看出, 水分子弯曲振动谱受阳离子的影响很小, 而伸缩振动谱受阳离子的

影响相对要明显很多. 有趣的是, 尽管 Li^+ 与 Cs^+ 的水合能相差很大, 然而它们对水的 SERS 谱的影响却有相似的结果. 在 Li^+ 与 Cs^+ 体系, 水的伸缩振动谱峰频率都比纯水体系高; 两种离子体系水分子伸缩振动频率接近, 而且高频区强度都比低频区强. 而 Na^+ 、 K^+ 体系中水的拉曼谱都与纯水相似, 伸缩振动区两个谱峰频率相近, 阳高频区与低频区强度差别不明显. 另外从谱图的半峰宽, 伸缩振动与弯曲振动强度比, 也可看出 Li^+ 与 Cs^+ 体系、 Na^+ 与 K^+ 体系水分子拉曼谱的相似性. 从不同浓度 Na_2SO_4 体系水的常规拉曼谱可知, SO_4^{2-} 浓度的变化对水的拉曼谱的影响很小, 因此有理由认为这些有趣的现象是由阳离子造成的. Li^+ 与 Cs^+ 性质相差甚远, 而对水的拉曼谱图的影响却很相似, 似乎预示着在分析不同离子体系水的拉曼谱图时, 不能仅从谱图的相似简单地得出水分子结构相似的结论, 而应结合离子与水相互作用的本质进行

分析解释. 由于水分子与离子作用的复杂性, 对此现象的解释还有待于进一步的研究.

由以上讨论可看出, 水分子之间及水分子与离子之间相互作用十分复杂, 给分析、解释谱图带来许多困难. 但从上述分析仍可得到以下初步结论: 不同电解质对水分子的结构影响不同; ClO_4^- 能有效地破坏水分子间的氢键, 而 SO_4^{2-} 与水分子间有氢键作用; Li^+ 与 Cs^+ 对水分子的拉曼谱有相似的影响, 而 Na^+ 与 K^+ 对水的拉曼谱影响都不大. 对不同浓度 NaClO_4 体系水的拉曼谱的研究表明, 水分子间的氢键并非逐步被打断, 而是随着 NaClO_4 浓度的增加, 氢键被破坏的水分子越来越多. 从而使水分子有序度增大.

参 考 文 献

- 1 Walrafen G E. *J. Chem. Phys.*, **1964**, **40**:3249
- 2 Walrafen G E. *J. Chem. Phys.*, **1970**, **52**:4176
- 3 March R P, Eyring H. *J. Phys. Chem.*, **1965**, **69**:2720
- 4 Frank H S, Quist A S. *J. Chem. Phys.*, **1961**, **34**:604
- 5 Fork M, Ford T A. *Can. J. Chem.*, **1966**, **44**:1699
- 6 Shiffer J, Horning D F. *J. Chem. Phys.*, **1968**, **49**:4150
- 7 Ford T A, Fork M. *Can. J. Chem.*, **1968**, **46**:3579
- 8 Frank H S, Wen W Y. *Discuss. Faraday. Soc.*, **1957**, **24**:133
- 9 Walrafen G E. *J. Chem. Phys.*, **1964**, **44**:1546
- 10 Walrafen G E. *J. Chem. Phys.*, **1962**, **36**:1305
- 11 Walrafen G E. *J. Chem. Phys.*, **1971**, **55**:768
- 12 Glew D N. *J. Phys. Chem.*, **1962**, **66**:605
- 13 Brink G, Falk M. *Can. J. Chem.*, **1970**, **48**:3019

Raman Spectra of Water

Zou Shouzhong Chen Yanxia Tian Zhongqun

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

Zhang Yunhong

(College of Chemical Engineering and Material Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Raman spectra of aqueous solutions containing ClO_4^- , SO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ were measured. The effects of the concentrations and the properties of these ions on the frequencies, band shape and relative strength of the stretching and bending vibration bands of water molecules were compared in detail. With increasing the concentration of ClO_4^- , a typical structure-breaking anion, the strength of the O-H stretching vibration peaks at lower wavenumber (3244 and 3396 cm^{-1}) decreases and a new peak at higher wave number (3552 cm^{-1}) appears and is becoming the strongest one at the $8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 solution, this is obviously different from the temperature-dependent Raman spectra of pure water in that the O-H stretching vibration frequency continuously shifts to higher wavenumber with increasing temperature, indicating that the process of hydrogen-bond breaking by ClO_4^- between water molecules could be expressed by the mixture model. For SO_4^{2-} , however, the concentration effect on the Raman spectra of water is very weak because SO_4^{2-} is a structure-making anion which can form hydrogen bond with water molecules. It has been also found that Li^+ and Cs^+ have similar effects on the Raman spectra of water, while the effects of Na^+ and K^+ are very weak.

Keywords: Raman spectroscopy, Water, Hydrogen-bond