

甲酸钠/甲酸锂溶液的拉曼光谱研究

苏静^{1,2}, 于锡玲^{2,1}, 尤静林³, 殷绍唐^{1,2}

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

2. 山东大学晶体材料研究所国家重点实验室, 山东 济南 200500

3. 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海大学, 上海 200072

摘要 结合实际晶体的生长条件, 探讨了不同温度、不同过饱和度下的甲酸钠和甲酸锂水溶液的 Raman 光谱, 对谱峰进行认定和 Gaussian 多峰值拟合。分析温度、浓度、过饱和度及阳离子效应对溶液结构的影响, 并比较分析甲酸锂溶液结构和一水甲酸锂晶体结构的差异。结果表明: 在实验的条件下, 浓度、温度、过饱和度对溶液结构影响微小; 阳离子对谱峰位置影响显著。

主题词 甲酸钠; 甲酸锂; 溶液结构; 拉曼光谱**中图分类号:** O781 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)04-0532-05

引言

拉曼光谱是研究物质微观结构极其重要的手段之一, 尤其在研究溶液水合结构、团簇形成、晶体生长等领域中, 日渐有新的发展。如: 对硫酸镁-水体系、硝酸镁-水体系的拉曼光谱研究证实了紧密离子对的存在^[1,2]。David W. James 等人用傅里叶变换和谱带分析法, 对浓度在 0.05~4 mol 的硝酸镁水溶液的极化拉曼谱峰进行组分分析, 认为硝酸根离子的对称伸缩频率所对应的各向同性谱带组分不止一种^[3], 提供了接触离子对存在的依据。Rusli 等人测定了硝酸钠的拉曼光谱, 他们发现了一些表征离子及高聚物形成的峰^[4]。Cerreta 等人研究了 ADP, KDP 溶液的拉曼光谱, 他们也发现一些峰可以证实磷酸二氢盐阴离子通过氢键形成阴离子聚集体^[5]。

晶体从溶液生长时, 紧贴晶/液界面的溶质浓度发生急剧变化的流体层, 被定义为晶体生长边界层。边界层的性质由特征常数 B 表征。从界面到 1/B 的区域叫特征边界层^[6]。在晶体生长过程中, 边界层的结构和性质对晶体生长机理起着重要的作用。于锡玲等人采用激光全息-拉曼显微探针^[7], 实时研究了 KDP 型晶体-水溶液界面边界层的结构^[8,9], 发现在界面边界层内, 不仅存在溶质浓度的急剧变化, 而且溶液结构也有明显改变, 这种改变在不同的界面有差异; 在特征边界层内, 由于阳离子效应引起阴离子基团的结构调整, 调整的趋势是朝着晶体结构基元的几何构型靠近, 且形成近晶有序的液相结构; 在相同的动力学条件下, 边界层结构与

体溶液或单独的溶液结构不同, 生长基元是由层内母相结构调整形成的。从实验上给出了生长基元的具体信息。在熔体法生长晶体的固/液边界层研究方面, 刘晓静等人测定了 TeO₂ 晶体的常温 Raman 光谱和高温区固/液边界层的高温 Raman 光谱, 并提出熔体可能的结构基元^[10]。这些研究对晶体生长理论和实践都有重大的意义。以此思想为先导, 本文结合甲酸钠/一水甲酸锂晶体的生长条件, 探讨不同的过饱和度、不同温度下的甲酸钠和甲酸锂溶液结构, 分析温度、浓度及阳离子对溶液结构的影响以及溶液结构和晶体结构之间的差异和变化规律, 为进一步研究甲酸钠/一水甲酸锂晶体生长层、探索晶体生长机理打下基础。

1 实验部分

光谱仪是 JOBIN Y'VON U1000-Olympus BH-2, 用 Ar⁺ 激光器的 488 nm 激光作激发源获得拉曼光谱。激光器的输出功率为 500 mW。Raman 光谱的测量精度为 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, 重复性为 0.1 cm^{-1} 。

甲酸钠和甲酸锂溶液由分析纯甲酸与分析纯碳酸钠和甲酸锂充分反应, 经重结晶、衡重后, 以超纯水(电导率为 $1 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$)为溶剂配置得到, 溶液浓度为摩尔百分浓度。一水甲酸锂单晶是在 pH 6.2, 温区 30~45 °C 间采用降温法获得, 通体透明, 具有光滑的自然表面和完整的几何外形。

收稿日期: 2003-09-06, 修订日期: 2004-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(59832080)项目资助

作者简介: 苏静, 1978年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所在读博士研究生

2 结果与讨论

在水溶液中,对于甲酸根离子的结构,传统看法认为是由图 1 的(a)和(b)两种离子组成的具有 C_{2v} 对称性的共振混合体^[10]。但这种看法受到 Spinner 的挑战。后者认为甲酸根在水溶液中不是以共振混合体存在,而是可区分 C—O 和 C=O 振动的 C_s 结构^[12, 13]。对于 $HCOO^-$ 在水溶液中的真

实结构还在探讨之中。我们的实验结果及谱峰认定结果列于表 1,对谱峰作 Gaussian 多峰值拟合,结果如图 2 所示。

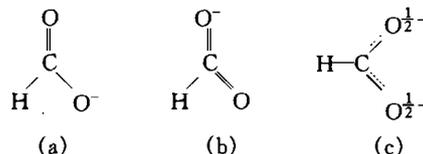


Fig.1 The resonance structure of $HCOO^-$

Table 1 Assignment of Raman spectra of sodium formate on the aqueous solution ($T = 39.1\text{ }^\circ\text{C}$, $M = 16.88\%$)

拉曼位移/ cm^{-1}	谱峰强度	谱峰类别	谱峰认定	
			C_{2v}	C_s
1 063	vw	C—H 面外弯曲振动	ν_6	ν_6
1 354	vs	C—O 对称伸缩振动(C—O ⁻ 伸缩振动)	ν_2	ν_4
1 385	m, sh	C—H 面内弯曲振动	ν_5	ν_3
1 583	vw	C—O 非对称伸缩振动(C=O 伸缩振动)	ν_4	ν_2
2 737 2 825	m, s	费米共振双线	$2\nu_3, \nu_1$	$2\nu_3, \nu_1$

注: ν_1 : $HCOO^-$ 的 C—H 伸缩振; m: middle; s: strong; sh: shoulder; vw: very weak; vs: very strong。以 C_{2v} 对称性对 $HCOO^-$ 进行谱峰认定,参考文献[10];以 C_s 对称性对 $HCOO^-$ 进行谱峰认定,参考文献[11, 12]

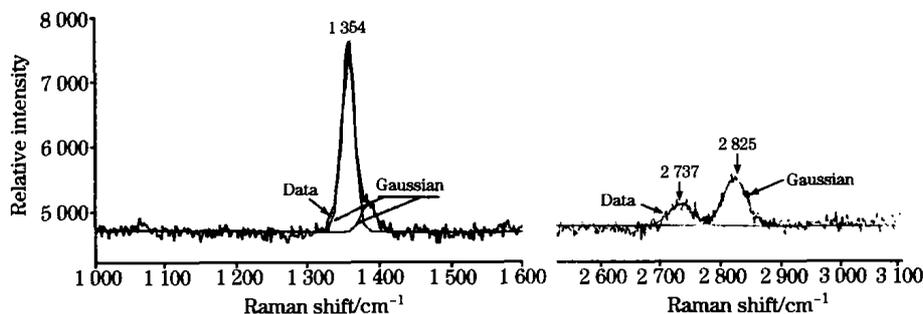


Fig.2 Gaussian deconvolution of the Raman spectra of sodium formate solution ($T = 39.1\text{ }^\circ\text{C}$, $M = 16.88\%$)

图 3 为在恒定温度的条件下,不同浓度的甲酸钠、甲酸锂溶液光谱图,其光谱参数列于表 2。从表 2a 和表 2c 可见,对甲酸钠/锂溶液,随着浓度的增高,费米共振双线向高频有所移动。这是因为随着浓度的增大,离子间的相互作用有所

增强,但是变化较小,两种溶液的 C—O 对称伸缩振动谱峰在高频一侧、费米共振双线谱峰在低频一侧非对称性明显增加(见图 3)。

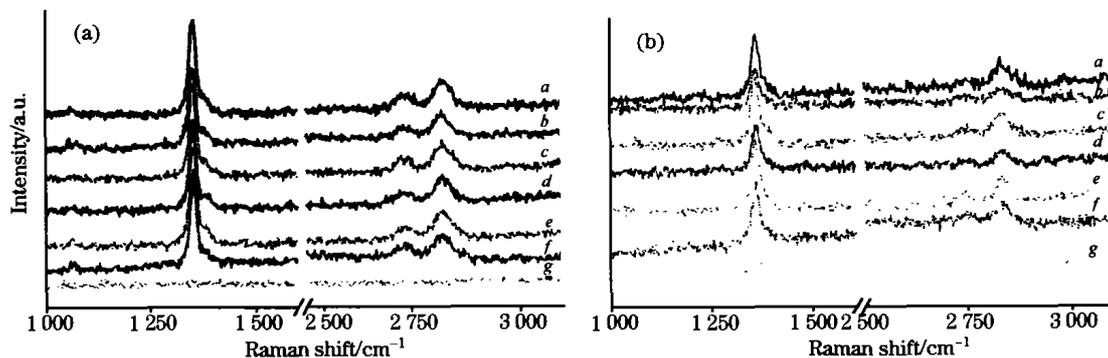


Fig.3 Raman spectra of the aqueous solutions of various concentrations

a, 18.14 mol%; b, 17.64 mol%; c, 16.99 mol%; d, 16.88 mol%; e, 16.04 mol%; f, 15.25 mol%; g, 0.13 mol% at $39.1\text{ }^\circ\text{C}$
(a): Sodium formate solutions; (b): Lithium formate solutions

图 4 为在恒定浓度的条件下,改变温度时甲酸钠/锂溶液光谱图。由图 4 可见,随着温度的降低,溶液谱峰 C—O 对称伸缩振动谱峰在高频一侧、费米共振双线谱峰在低频一侧

非对称性也有明显增加。在改变温度或改变浓度的情况下,谱峰对称性的改变可能是因为溶液中特殊的离子对出现使得甲酸根离子的有效对称性转变, $HCOO^-$ 在水溶液中形成了

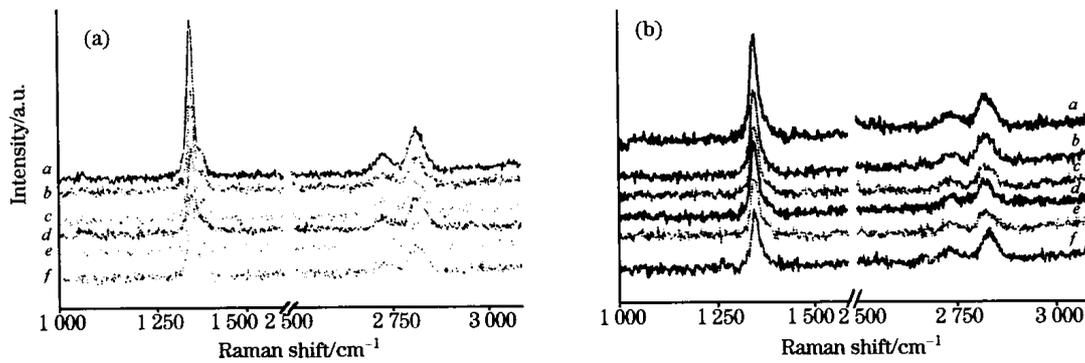


Fig.4 Raman spectra of the 16.04 mol% aqueous solutions at various temperatures

a, 31 °C; b, 33 °C; c, 35 °C; d, 37 °C; e, 39 °C; f, 45 °C

(a): Sodium formate solutions; (b): Lithium formate solutions

Table 2 The parameters of aqueous solutions of sodium formate and lithium formate at different conditions

a. 不同浓度的甲酸钠溶液的拉曼光谱谱峰参数(恒定温度 $T = 39.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)										
浓度(mol%)	观测峰位/ cm^{-1}			Gaussian 拟合峰位/ cm^{-1} 和谱峰半高宽 $\Delta\nu_{1/2}/\text{cm}^{-1}$						溶液状态
	C—O 对称伸缩	费米共振双线		C—O 对称伸缩	$\Delta\nu_{1/2}$	费米共振双线		$\Delta\nu_{1/2}$		
18.14	1 356	2 738	2 827	1 354	17.6	2 736	2 824	38.9	39.4	不饱和
17.65	1 355	2 738	2 826	1 353	18.4	2 737	2 820	37.1	38.1	不饱和
17.00	1 354	2 738	2 825	1 353	14.1	2 733	2 822	32.3	42.3	不饱和
16.88	1 354	2 737	2 825	1 353	16.7	2 736	2 822	38.5	39.1	不饱和
16.04	1 354	2 737	2 825	1 353	18.1	2 738	2 822	38.1	43.8	不饱和
15.25	1 354	2 737	2 824	1 353	16.9	2 733	2 820	45.2	41.6	不饱和

b. 不同温度时的甲酸钠溶液的拉曼光谱谱峰参数(恒定浓度 16.04 mol%)										
$T/^{\circ}\text{C}$	观测峰位/ cm^{-1}			Gaussian 拟合峰位/ cm^{-1} 和谱峰半高宽 $\Delta\nu_{1/2}/\text{cm}^{-1}$						溶液状态
	C—O 对称伸缩	费米共振双线		C—O 对称伸缩	$\Delta\nu_{1/2}$	费米共振双线		$\Delta\nu_{1/2}$		
45	1 354	2 734	2 822	1 353	18.3	2 736	2 823	39.0	42.0	不饱和
39.1	1 354	2 734	2 823	1 353	17.5	2 734	2 821	39.0	42.0	不饱和
37	1 354	2 735	2 823	1 353	15.4	2 735	2 823	35.4	40.3	不饱和
35	1 354	2 736	2 823	1 353	17.7	2 735	2 824	34.2	42.5	不饱和
33	1 354	2 736	2 823	1 353	17.3	2 736	2 823	36.3	39.6	不饱和
31	1 354	2 736	2 824	1 354	17.8	2 737	2 823	36.7	41.2	不饱和

c. 不同浓度的甲酸锂溶液的拉曼光谱谱峰参数(恒定温度 $T = 39.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)										
浓度(mol%)	观测峰位/ cm^{-1}			Gaussian 拟合峰位/ cm^{-1} 和谱峰半高宽 $\Delta\nu_{1/2}/\text{cm}^{-1}$						溶液状态
	C—O 对称伸缩	费米共振双线		C—O 对称伸缩	$\Delta\nu_{1/2}$	费米共振双线		$\Delta\nu_{1/2}$		
18.14	1 360	2 744	2 837	1 358	17.1	2 746	2 832	23.5	43.3	过饱和
17.65	1 360	2 744	2 837	1 357	17.0	2 743	2 834	27.3	43.9	过饱和
17.00	1 360	2 744	2 837	1 357	20.3	2 745	2 832	34.8	41.1	过饱和
16.88	1 360	3 744	2 837	1 358	17.2	2 746	2 830	20.6	28.7	饱和
16.04	1 360	2 744	2 836	1 356	15.3	2 743	2 832	21.3	36.0	不饱和
15.25	1 360	2 744	2 833	1 357	23.2	2 744	2 830	49.1	38.0	不饱和

d. 不同温度时的甲酸锂溶液的拉曼光谱谱峰参数(恒定浓度 16.04 mol%)										
$T/^{\circ}\text{C}$	观测峰位/ cm^{-1}			Gaussian 拟合峰位/ cm^{-1} 和谱峰半高宽 $\Delta\nu_{1/2}/\text{cm}^{-1}$						溶液状态
	C—O 对称伸缩	费米共振双线		C—O 对称伸缩	$\Delta\nu_{1/2}$	费米共振双线		$\Delta\nu_{1/2}$		
45	1 360	2 742	2 836	1 357	14.9	2 740	2 838	39.0	42.0	不饱和
39.1	1 360	2 742	2 837	1 357	20.5	2 741	2 833	39.0	42.0	不饱和
37	1 360	2 744	2 837	1 356	19.3	2 747	2 830	35.4	40.3	饱和
35	1 360	2 744	2 837	1 357	17.1	2 740	2 832	34.2	42.5	过饱和
33	1 360	2 744	2 837	1 357	15.5	2 744	2 830	36.3	39.6	过饱和
31	1 360	2 744	2 837	1 356	16.1	2 742	2 832	36.7	41.2	过饱和

如图 5(a), (b)所示类型的氢键。从表 2b 可见, 甲酸钠溶液样品都处于不饱和状态, 故只有温度对光谱产生影响, 随温

度的升高, C—O 对称伸缩谱峰没有位移, 而费米共振双线移向低频。费米共振双线受温度影响敏感是因为 C—H 伸缩

振动 ν_1 的频率随温度的升高而降低^[14]。从表 2d 可见, 随温度的升高, 甲酸锂溶液的 C—O 对称伸缩谱峰也没有位移。当甲酸锂从饱和状态到不饱和状态转化时, 只受温度的影响, 费米共振双线随温度的升高移向低频。当甲酸锂溶液从饱和状态到过饱和状态转化时, 温度和过饱和度都会产生影响。从表 2d 可见, 此时费米共振双线变化较小。NaNO₃ 体系的拉曼光谱研究^[4] 认为: 温度影响的结果是光谱随温度降低而移向高频, 过饱和度影响的结果是光谱随过饱和度增大而移向低频。可能受这两种因素的影响, 从饱和状态到过饱和状态, 甲酸锂溶液受温度和过饱和度两种矛盾作用的结果, 导致费米共振双线位移较单纯受温度的影响变化为小。

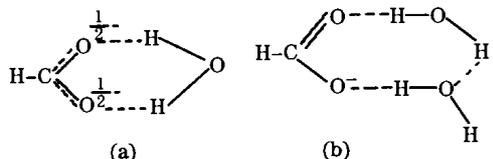


Fig. 5 Two hydrogen-bonded structures of HCOO⁻

由表 2 可见, 在相同的温度和浓度下, 无论溶液状态如何, 甲酸锂溶液的各个观测谱峰频率均高于甲酸钠溶液。C—O 对称伸缩振动(C—O⁻ 伸缩振动)、费米共振双线的位移差值 $\Delta\nu$ 前者比后者分别高达 +6, +10, +15 cm⁻¹。因为离子半径 r_{Li^+} (0.060 nm) < r_{Na^+} (0.095 nm)^[15], 在甲酸盐溶液中, 一般 Li⁺ 与 H₂O 水合形成四面体 Li(H₂O)₄⁺^[16], 而 Na⁺ 则形成水合物 Na(H₂O)_n⁺ 时, n 一般大于 4^[17]。这样, 在相同的温度和浓度(溶质摩尔百分浓度)条件下, Na⁺ 周围被较多的水分子包围, 形成屏蔽, 阴-阳离子间相互作用被削弱, 因此相对甲酸锂溶液, 谱峰频率较低。

在相同的温度和过饱和度下, 比较甲酸钠与甲酸锂溶液的拉曼光谱, 甲酸钠的溶解度很大, 而温度系数较小, 亚温区较窄^[18]。甲酸锂溶解度及温度系数都较大, 亚温区较宽^[19]。欲在相同的温度和过饱和度下比较两种溶液的拉曼光谱, 允许变化的过饱和度区间很小。例如在 $T = 34\text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 0.268\%$ 时(见图 6), 甲酸锂溶液的 C—O 对称伸缩振动(C—O⁻ 伸缩振动)、费米共振双线均移向高频, $\Delta\nu$ 分别高为 +3, +6, +10 cm⁻¹。尽管此时的甲酸钠溶液浓度大于甲酸锂, 但由于浓度对谱峰位置影响很小, 阳离子的影响远远大于浓度的影响, 故综合作用的结果引起谱峰向高频移动。

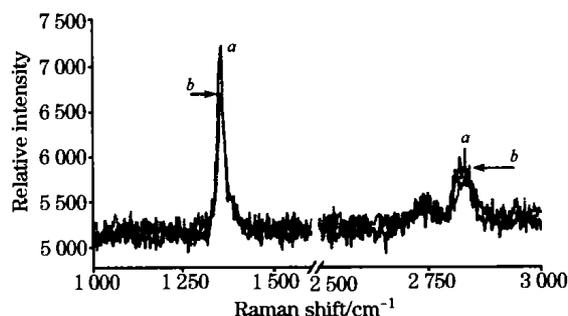


Fig. 6 Raman spectra of aqueous solutions at $T = 34\text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 0.268\%$
a, 18.14 mol% sodium formate solution;
b, 15.89 mol% lithium formate solution

图 7、图 8 是甲酸锂溶液和一水甲酸锂晶体的拉曼光谱比较。由两图可见, 在高频区(1 000~1 600 cm⁻¹ 和 2 500~3 100 cm⁻¹), 一水甲酸锂晶体与溶液相比, 晶体的 C—O 对称伸缩振动(1 371 cm⁻¹) 和 C—H 伸缩振动(2 861 cm⁻¹) 谱峰移向高频且谱峰有强的对称性, 表示晶体内具有更强的离

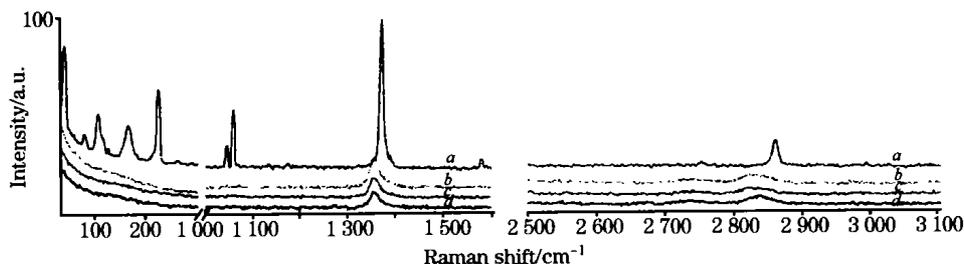


Fig. 7 Raman spectra of the 16.04 mol% lithium formate solution at various temperatures and the (010) face of the crystal: a, the (010) face of the crystal; b, c, d, represent the solution at different temperature respectively at $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$; $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$; $T = 31\text{ }^\circ\text{C}$

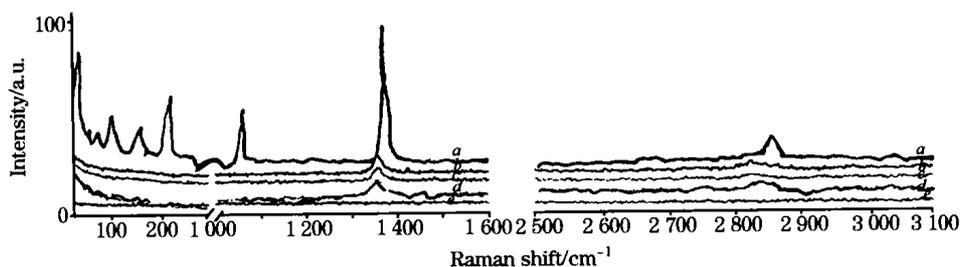


Fig. 8 Raman spectra of lithium formate solutions of various concentrations at $39.1\text{ }^\circ\text{C}$ and (010) face of the crystal: a, the (010) face of the crystal, the solutions at $39.1\text{ }^\circ\text{C}$: b, 18.14 mol%; c, 16.88 mol%; d, 15.25 mol%; e, 0.13 mol%

子相互作用和更加有序的结构。在低频区, 如图中 30~300 cm^{-1} 区间, 从晶相可以看到更多的谱峰, 而在溶液中, 不论溶液状态如何, 相应的谱峰均未出现。这反映了格点声子与晶体中长程有序分子相互作用的格子结构的特征。在溶液中, 由于 HCOO^- 环境大不相同, Li^+ 与自由水形成 $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 四面体^[17], 正、负离子间相互作用力与固相相比明显下降, 故 HCOO^- 在溶液中的外振动与固相大有不同。

3 结束语

结合甲酸钠/一水甲酸锂晶体生长条件, 对甲酸钠/甲酸锂溶液的 Raman 光谱研究表明: 阳离子对溶液结构影响显著。分析比较一水甲酸锂晶体和溶液结构的差异和变化规律, 为进一步的研究体溶液相和晶/液边界层的结构和变化规律打下基础, 对探讨晶体生长机理, 指导晶体生长实践具有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Anthony R Davis, Barry G Oliver. *J. Phys. Chem.*, 1973, 77(10): 1315.
- [2] Chang T G, Irish D E. *J. Phys. Chem.*, 1973, 77(1): 52.
- [3] David W James, Malcolm T Carrick. *J. Raman Spectroscopy*, 1982, 13(2): 115.
- [4] Rusli I M, Schrader G L, Larson M A. *J. Crystal Growth*, 1989, 97: 345.
- [5] Cerreta M K, Berglund K A. *J. Crystal Growth*, 1987, 84: 577.
- [6] Yu X L, Liu Y Ch, Yue X F et al. *Cryst. Res. Technol.*, 1994, 29(2): 229.
- [7] YU Xi-ling(于锡玲). Chinese Invention Patent(发明专利), GOIN21/65, ZL98110030, 9(2000).
- [8] Yu X L, You J L, Wang Y et al. *Science in China(E)*, 2001, 44(3): 265.
- [9] Yu X L, You J L, Wang Y et al. *PRICM*, Japan, 2001: 2403.
- [10] LIU Xiao-jing, QIU Huai-li, WANG Ai-hua, YIN Shao-tang, YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang(刘晓静, 仇怀礼, 王爱华, 殷绍唐, 尤静林, 蒋国昌). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(3): 484.
- [11] Ito K, Bernstein H J. *Aust. J. Chem.*, 1981, 34: 170.
- [12] Spinner E. *J. Chem. Soc. B*, 1967: 879.
- [13] Ernest Spinner. *Aust. J. Chem.*, 1985, 38: 47.
- [14] Richard J Bartholomew, Donald E. Irish. *Can. J. Chem.*, 1993, 71: 1728.
- [15] Milan Remko. *Molecular Physics*, 1997, 91(5): 929.
- [16] Agarwal A, Khandelwal D P, H D Bist. *Can. J. Chem.*, 1983, 61: 2282.
- [17] Yasuo Kameda, Takahiro Mori, Takashi Nishiyama et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, 69: 1495.
- [18] CHEN Jian-zhong, ZHANG Zhen-ke, CHEN Wei-jun et al(陈建中, 张贞柯, 陈维钧等). *J. of Fuzhou University(福州大学学报)*, 1995, 23(2): 88.
- [19] WANG Yan, YU Xi-ling, SUN Da-liang et al(王燕, 于锡玲, 孙大亮等). *J. of Synthetic Crystal(人工晶体学报)*, 2000, 29(2): 188.

Raman Spectroscopy Studies on the Aqueous Solutions of Sodium Formate and Lithium Formate

SU Jing^{1,2}, YU Xi-ling^{1,2}, YOU Jing-lin³, YIN Shao-tang^{1,2}

1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

2. Institute of Crystal Material, Shandong University, Ji'nan 200500, China

3. Shanghai Enhanced Laboratory of Ferrometallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract The structures of the aqueous solutions of sodium formate and lithium formate are studied according to the growth conditions of the crystals under different supersaturations and temperatures by Raman spectroscopy. The effects of temperature, concentration, supersaturation and cation on the structures of solutions and the structure difference between lithium formate solution and lithium formate monohydrate crystal are analyzed. The result shows that the concentration, temperature and supersaturation effect the structures of the solutions slightly and the cation effects the frequency of the bands greatly.

Keywords Sodium formate; Lithium formate; Solution structure; Raman spectroscopy

(Received Sep. 6, 2003; accepted Jan. 8, 2004)