

高压下 NaCl 水溶液的 Raman 光谱不连续性的证据

杨玉萍¹, 郑海飞^{2*}, 孙 楠²

1. 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

摘要 在温度 21 °C 和压力 50~1 100 MPa 范围内利用碳化硅压腔进行了 10% 的 NaCl 水溶液的 Raman 光谱的原位测量和研究。研究发现: 溶液的 Raman 拟合谱峰在 50~300 MPa 压力范围内, 随着压力的增加向低波数方向移动, 在约 300 MPa 时达到最小值; 在 300~800 MPa 压力范围内, 压力的升高则导致谱峰向高波数方向移动, 在约 800 MPa 时达到最大值; 随着压力的进一步升高(>800 MPa), 谱峰又向低波数方向移动。类似地, 拟合谱峰的峰面积比值和半高宽在压力约 300 和 800 MPa 时也发现了不连续现象。这表明高压下 NaCl 水溶液的内部结构是不连续的, 溶液中的氢键(O—H...Cl⁻)发生了相应的变化, 意味着溶液中出现了结构的重新排列, 产生了较为复杂的结构构型。

关键词 NaCl 水溶液; 氢键; 高压; Raman

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1573-04

引言

电解质水溶液是地球内部流体的主要组分。高温高压下研究电解质水溶液的性质、结构和行为的变化对于研究地球的物质演化、元素的迁移以及地质灾害的预测和防止等都具有很重要的意义, 在化学、化工、冶金、生物以及环保等领域也具有很重要的应用前景^[1]。近年来关于高压下纯水的结构和性质的研究较多^[2-19], 实验和理论研究已经证实了水和冰一样, 存在着多形现象^[6-9]。关于液态水的电导率的研究表明, 在某些压力条件下, 水的电导率存在着不连续^[10]。关于液态水结构的中子衍射研究表明, -5 °C 时, 在 0.02~0.4 GPa 的压力范围内, 液态水的结构逐渐从低密度水变为高密度水^[11]。经典分子动力学模拟也提出在低密度水到高密度水之间存在着相转变的可能性^[12]。高压下液态水的 Raman 光谱研究也显示了其不连续性证据^[3, 5, 14, 16]。然而关于电解质水溶液的结构变化的高压实验研究则相对较少^[20-23]。Bondarenko 等^[20]在压力为 100 MPa, 20~500 °C 温度范围内研究了 NaCl 水溶液的内部结构和氢键的变化, 发现溶液结构的一个明显特征是 O—H...Cl⁻ 键在其中起着很重要的作用, 随着温度的升高, 溶液中出现离子缔合现象, O—H...Cl⁻ 键逐渐减少, 因此高温时溶液的性质变得接近于纯水的

性质。而压力对 O—H...Cl⁻ 键的影响则未见有报道。本文利用碳化硅压腔在高压下原位测量 NaCl 水溶液的 Raman 光谱, 发现溶液性质不连续的证据, 讨论了压力对 O—H...Cl⁻ 键的影响。

1 实验方法

实验采用的高压装置为碳化硅(SiC)的压腔^[24, 25], 其内部结构示意图见图 1。压砧顶面直径为 0.8 mm, 样品室直径为 0.3 mm, 样品垫片为 0.6 mm 厚的钢片。实验样品为质量分数为 10% 的 NaCl 水溶液(用电阻为 18.2 MΩ 水配置), 压力标定物质为石英(约 0.1 mm)。实验压力根据石英的 Raman 谱峰 464 cm⁻¹ 的波数偏移量来计算, 误差为 ±50 MPa^[26]。

Raman 光谱的采集在北京大学地球与空间科学学院的英国 RM1000 型激光拉曼光谱仪上进行。用 514 cm⁻¹ 氩离子激光器激发样品, 实验功率为 50 mW, 样品的接受功率约为 5 mW, 入射狭缝为 50 μm。扫描范围 2 000~4 000 cm⁻¹, 扫描时间为 30 s, 扫描 1 次, 分辨率为 1 cm⁻¹。

实验是在 21 °C 时对体系逐渐施加压力的, 每次加压后样品的平衡时间为 3 min, 以保证在准静水压的条件下测量溶液的 Raman 谱峰。在本文的压力范围内, 没有观察到结冰

收稿日期: 2008-03-26, 修订日期: 2008-06-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB825007), 国家自然科学基金项目(40821002, 40730314, 40873047)和博士点基金资助项目(20030001053)资助

作者简介: 杨玉萍, 女, 1982 年生, 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室博士 e-mail: ypyang@pku.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: hfzheng@pku.edu.cn

的现象, 整个体系无明显变化。

测量得到的 Raman 光谱数据利用 JANDEL SCIENTIFIC PEAKFIT V4.04 软件进行拟合, 为了减少误差, 截取在 $2\ 800\sim 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围内的 Raman 谱峰数据, 基线采用直线, 整个数据的处理过程中所有拟合参数保持一致。

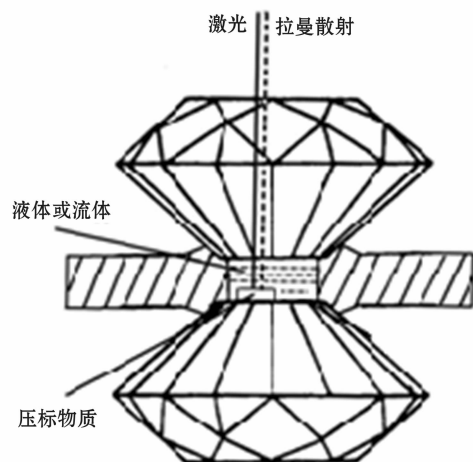


Fig. 1 Schematic diagram of SiC anvil cell

2 实验结果和讨论

到目前为止, 波数在 $2\ 800\sim 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的 NaCl 水溶液的 Raman 谱峰(图 2)的解释一直还存有争议。对于纯水, 该区域内的谱峰是由 O—H 伸缩振动造成的, 一般认为, 其中单个谱峰代表了水中某种具有一定氢键类型的分子构型, 较高频率的组分代表了含较少氢键的分子构型, 较低频率的组分代表了含较多氢键的分子构型^[13, 14], 因此一般采用两个谱峰进行拟合^[3]。为了研究问题的方便, 本文将测量到的 NaCl 水溶液的 Raman 谱峰同样拟合为两个谱峰。拟合的结果如图 3 所示, 用 A_1 代表低频组分, A_2 代表高频组分。

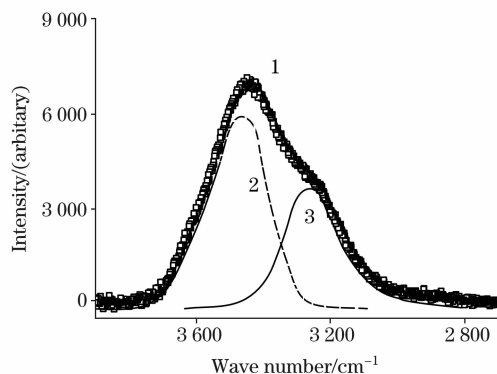


Fig. 2 Example of band component analysis of the Raman spectrum of NaCl solution obtained at 21 °C and 200 MPa

1: Measured spectra; 2: High-frequency component;
3: Low-frequency component

对于 NaCl 水溶液, O 和 Cl^- 进行直接的相互作用不太可能, 而是通过一种特殊的化学键 $\text{O—H}\cdots\text{Cl}^-$ 键产生联系, 这种键也可以称之为氢键^[20]。类似于纯水中的氢键的作用^[3, 5], NaCl 水溶液中的氢键 ($\text{O—H}\cdots\text{Cl}^-$) 可能对谱峰的宽化及其谱峰的形状起到了关键作用。

图 3 是低频组分 (A_1) 和 高频组分 (A_2) 的波数 (ν_{A_1} 和 ν_{A_2}) 与压力之间的关系。从图中可以看出: (1) 在 $50\sim 300\ \text{MPa}$ 压力范围内, 随着压力的增加, ν_{A_1} 和 ν_{A_2} 向低波数方向移动, 在约 $300\ \text{MPa}$ 时达到最小值; (2) 在 $300\sim 800\ \text{MPa}$ 压力范围内, ν_{A_1} 和 ν_{A_2} 则均向高波数方向移动, 在约 $800\ \text{MPa}$ 时达到最大值; (3) 随着压力的进一步升高 ($> 800\ \text{MPa}$), ν_{A_1} 和 ν_{A_2} 又向低波数方向移动。

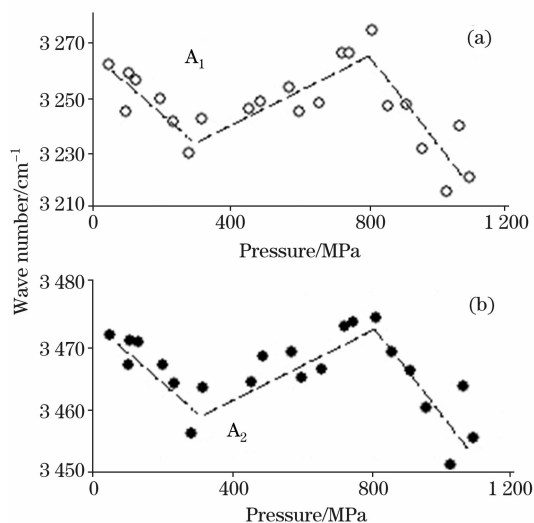


Fig. 3 Pressure dependence of the frequency of the decomposed bands of aqueous NaCl solution

图 4 是组分 A_1 和 A_2 的峰面积 (I_1 和 I_2) 与总面积 (A_1 和 A_2 的峰面积之和 I_{sum}) 的比值与压力的变化关系。从图中可以看出: (1) 低频组分 A_1 的峰面积比值 (I_1/I_{sum}) 和压力的

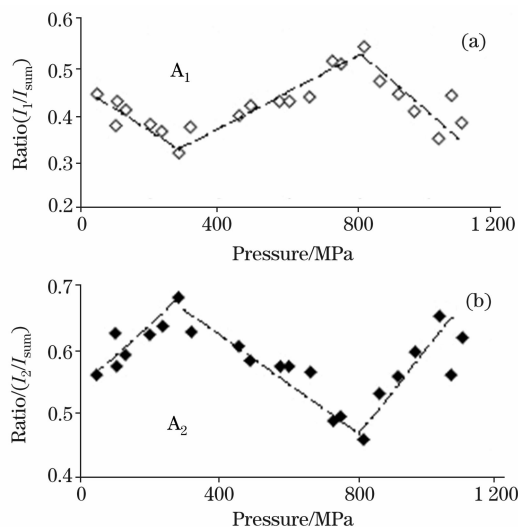


Fig. 4 Pressure dependence of the ratio of the decomposed band-area of aqueous NaCl solution

之间的关系与谱峰频率和压力之间的关系相同；(2) 高频组分 A_2 的峰面积比值 (I_2/I_{sum}) 则在约 300 MPa 时达到最大值, 在约 800 MPa 时达到最小值。尽管组分 A_1 和 A_2 的峰面积比值趋势有所不同, 但两者都在压力约 300 和 800 MPa 时出现转折。

图 5 为组分 A_1 和 A_2 的半高宽和压力的之间的关系。从图中可以看出: (1) 低频组分 A_1 的半高宽和压力的之间的关系与该谱峰的波数、峰面积比值和压力之间的关系相同; (2) 高频组分 A_1 的半高宽随着压力的升高没有发生明显的变化。

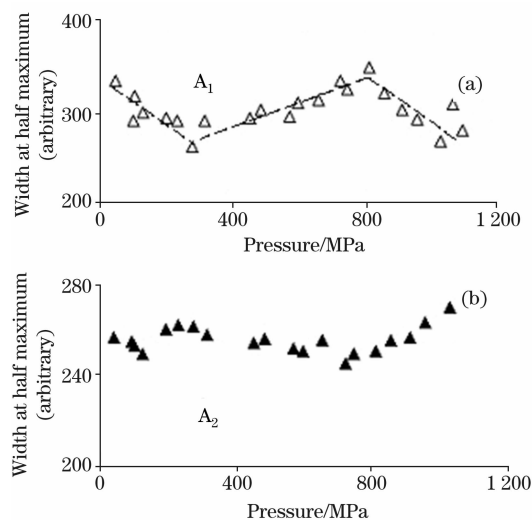


Fig. 5 Pressure dependence of the width at half maximum of the decomposed bands of aqueous NaCl solution

一般来说, 随着压力的增加, 原子间的距离缩短, 键能应该是单调增加的, 对应的一些相关参数也应该是单调变化的。而本文的数据显示: 高压下 NaCl 水溶液的结构变化可

能不是这么简单。

根据高压下纯水的 X 射线衍射的研究, Okhulkov 等发现: 随着压力的增加, 相邻氧原子之间平均距离逐渐缩短, 在 200 MPa 时达到最小值; 之后随着压力的增加, 氧原子间的距离开始逐渐增加; 当压力达到 400 MPa 并继续增加时, 氧原子间的距离又开始逐渐缩短^[27]。像这样类似的原子间距离的变化在关于锆酸盐的 XAFS 的研究和无定型锆的 MD 计算中也同样被发现^[28, 29]。Ohtaka 等研究发现: 在相对低压的区域, 锆酸盐以四配位的结构为主, Ge-O 间的距离随压力的增加而逐渐缩短, 随着压力的不断增加, Ge-O 间的距离突然开始增加, 出现了更高配位的结构类型, 而当 Ge-O 间的距离增加到一定的数值后, 在高压区域又开始单调的缩短^[28]。

基于这样的解释, 作者认为, 图 3~图 5 所示的两个拟合谱峰的波数、峰面积比值和半高宽在高压下所出现的不连续现象, 与高压下溶液中的氢键 ($O-H\cdots Cl^-$) 的结构变化有着密切的关系。MD 计算显示: NaCl 水溶液中的氢键 ($O-H\cdots Cl^-$) 的键长约为 0.33 nm (其中 $H\cdots Cl^-$ 之间的距离约为 0.23 nm, $O-H$ 为 0.1), 平均键角为 162° , 接近线性^[20]。在 0.1~300 MPa 压力范围内, 随着压力的增加, 原子间的距离缩短, 溶液中的 $O-H\cdots Cl^-$ 键的键长缩短, 键能增加, 在约 300 MPa 时键长达到最小值。在 300~800 MPa 压力范围内, 溶液内部的原子和离子进行了较为复杂的排列组合, 使 $O-H\cdots Cl^-$ 键的键长有所增加。随着压力的进一步升高 (>800 MPa), $O-H\cdots Cl^-$ 键的键长又开始缩短, 键能逐渐增加。这意味着高压下 NaCl 水溶液的内部结构是不连续的, 溶液中出现了结构的重新排列, 产生了较为复杂的结构构型。因此高压下电解质水溶液的内部结构还有待于进一步的研究和探索, 而 NaCl 水溶液的这种结构不连续性对地球深部的岩石和矿物的一系列物理化学性质 (如熔融温度、岩浆化学、电导率、元素的分配等等) 将产生很重要的作用。

参 考 文 献

- [1] XIE Hong-sen (谢鸿森). Introduction of Materials Science of the Earth's Interior (地球深部物质科学导论). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 1997. 225.
- [2] ZHENG Hai-fei, Shen Andy, ZHANG Ming, et al (郑海飞, Shen Andy, 张明, 等). Progress in Natural Science (自然科学进展), 2002, 12(6): 662.
- [3] YANG Yu-ping, ZHENG Hai-fei, SUN Qiang (杨玉萍, 郑海飞, 孙 楠). Progress in Natural Science (自然科学进展), 2006, 16(1): 116.
- [4] ZHENG Hai-fei, SUN Qiang, Shen Andy, et al (郑海飞, 孙 楠, Shen Andy, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 411.
- [5] SUN Qiang, ZHENG Hai-fei, XIE Hong-sen, et al (孙 楠, 郑海飞, 谢鸿森, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 963.
- [6] Lobban C, Finney J L, Kuhs W F. Nature, 1998, 391: 268.
- [7] Finney J L, Bowron D T, Soper A K, et al. Phys. Rev. Lett., 2002, 89: 205503.
- [8] Mishima O, Stanley H E. Nature, 1998, 396: 329.
- [9] Mishima O, Calvert L D, Whalley E. Nature, 1985, 314: 76.
- [10] ZHENG Hai-fei, XIE Hong-sen, XU You-sheng, et al (郑海飞, 谢鸿森, 徐有生, 等). Chinese Science Bulletin (科学通报), 1997, 42(9): 897.
- [11] Soper A K, Ricci M A. Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 2881.

- [12] Saitta A M, Datchi F. *Phys. Rev. E*, 2003, 67: 020201.
- [13] Carey D M, Korenowski G M. *J. Chem. Phys.*, 1998, 108: 7.
- [14] Kawamoto T, Ochiai S, Kagi H. *J. Chem. Phys.*, 2004, 120: 5867.
- [15] Li R, Jiang Z, Chen F, et al. *J. Mol. Struct.*, 2004, 707: 83.
- [16] Okada T, Komatsu K, Kawamoto T, et al. *Spectrochim. Acta A*, 2005, 61(10): 2423.
- [17] Truskett T M, Dill K A. *Biophys. Chem.*, 2003, 105: 449.
- [18] Nakahara M, Matubayasi N, Wakai C, et al. *J. Mol. Liq.*, 2001, 90(1-3): 75.
- [19] Finney J L. *J. Mol. Liq.*, 2001, 90(1-3): 303.
- [20] Bondarenko G V, Gorbaty Yu E, Okhulkov A V, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110: 4042.
- [21] Fedotova M V Russian. *J. Phys. Chem.*, 2007, A81(5): 721.
- [22] ZHENG Hai-fei, XIE Hong-sen, XU You-sheng, et al(郑海飞, 谢鸿森, 徐有生, 等). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1997, 42(14): 1545.
- [23] Okhulkov A V, Gorbaty Yu E. *J. Mol. Liq.*, 2001, 93(1-3): 39.
- [24] Mao H K, Bell P M. *Design and Varieties of the Megabar Cell. Carnegie Institute Washington Yearbook*, 1978, 77: 904.
- [25] DUAN Ti-yu, SUN Qiang, ZHENG Hai-fei(段体玉, 孙 樯, 郑海飞). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(6): 902.
- [26] Schmidt C, Ziemann M A. *Amer. Mineralogist*, 2000, 85: 1725.
- [27] Okhulkov A V, Denianets Y N, Gorbaty Yu E. *J. Chem. Phys.*, 1994, 100: 1578.
- [28] Ohtaka O, Arima H, Fukui H, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 155506.
- [29] Koga J, Nishio K, Yamaguchi T, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2004, 73: 388.

Evidence of Discontinuities in the Raman Spectra of Aqueous NaCl Solution at High Pressure

YANG Yu-ping¹, ZHENG Hai-fei^{2*}, SUN Qiang²

1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution of Peking University, Ministry of Education, Beijing 100871, China
2. School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract *In-situ* Raman spectra measurement for aqueous NaCl solution was conducted at the temperature of 21 °C and the pressures of 50-1 100 MPa using a SiC anvil cell. It is shown that the decomposed bands of aqueous NaCl solution shift to lower wavenumber with increasing pressure initially and reaches the minimum at about 300 MPa, and increases at higher pressure up to about 800 MPa, then decreases again with increasing pressure. Similarly, the ratio of band-area and the width at half maximum of the decomposed bands of the solution exhibit discontinuities at about 300 and 800 MPa. This finding demonstrates that the structure of aqueous NaCl solution is discontinuous at high pressure and O—H···Cl⁻ bonds change correspondingly, which suggests the existence of rearrangement and the appearance of more complicated configuration in the interior structure of aqueous NaCl solution.

Keywords Aqueous NaCl solution; Hydrogen bonding; High pressure; Raman

(Received Mar. 26, 2008; accepted Jun. 28, 2008)

* Corresponding author