

钠和钾离子对磷酸二氢根拉曼光谱的影响

张艳平^{a,b} 薛冬峰^{a,b*}

(^a中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022;

^b中国科学技术大学, 应用化学与工程学院 合肥 230026)

摘 要 磷酸二氢根(H_2PO_4^-)溶液在生物缓冲、分子识别、晶体生长等方面有着重要的研究价值。本文以 KH_2PO_4 (KDP) 和 NaH_2PO_4 (NaDP) 溶液为研究对象, 利用原位微区拉曼光谱研究钠离子和钾离子对 H_2PO_4^- 溶液团簇聚合及化学键振动的影响, 讨论单价阳离子(K^+ , Na^+) 的差异、溶液浓度对 H_2PO_4^- 拉曼位移变化和成核诱导时间的影响。结果表明, 拉曼位移变化、成核诱导时间随阳离子溶液电负性的增加、浓度的降低而增大。在拉曼光谱中观察到 $\text{P}(\text{OH})_2$ 和 PO_2 振动峰在成核过程中发生偏移, 表明由氢键作用导致的团簇构型逐渐稳定, 化学键逐渐增强, 深化溶液结晶过程中对溶液结构和化学键的理解。

关键词 原位拉曼光谱; 钠离子; 钾离子; 磷酸二氢根; 溶液结晶; 团簇; 聚集

中图分类号: O641.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2020)07-0823-07

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2020.07.200079

磷酸二氢根(H_2PO_4^-)作为稳定细胞溶液 pH 的生物缓冲剂之一, 广泛存在于关键生物物质(DNA、RNA、辅酶和 ATP 等)中, 在细胞代谢和能量消耗中起着非常重要的作用^[1]。作为中间信号和生化信号, 磷酸酯水解产生的磷酸氢根离子在溶液中很难识别, 分子振动光谱却可以很好地识别磷酸酯水解产物的振动差异^[2-4]。在低温下利用红外光谱(或气相振动光谱)和动力学模拟解析水合磷酸二氢簇的振动及结构变化^[5-6]。利用荧光传感器(蒽-苯并咪唑鎓的受体)在阴离子结合位点的设计可实现对 H_2PO_4^- 信号的选择性识别^[7]。同时作为重要的非线性光学晶体、铁电晶体材料, H_2PO_4^- 溶液结晶的研究有利于大尺寸高质量的晶体生长^[8]。溶液结晶过程中 pH 值、温度和乙醇/水比等因素可以直接或间接影响 H_2PO_4^- 的化学键合性质^[9-11]。

拉曼光谱与原位技术的发展可促进 H_2PO_4^- 溶液结构及结晶机理的研究。拉曼光谱具有快速、无损、原位识别特征振动、灵敏区分不同离子盐信号等特点^[12-13]。在溶液结晶过程中, 原位拉曼光谱可对溶液结构或化学键合模式进行指认, 进而推动微观物理化学行为及机理的研究^[14-19]。拉曼光谱对 KH_2PO_4 (KDP) 晶体界面特征的研究具有显著优势, 不破坏界面结构, 且能够揭示固液边界层中离子对和高阶团簇的形成^[20]。通过原位拉曼光谱的 $\text{P}(\text{OH})_2$ 和 PO_2 位移变化得出 H_2PO_4^- 逐渐由单体转变为多聚体的聚合结果^[21]。原位拉曼光谱研究 KDP 溶液在低浓度结晶时直接转变为稳定晶相, 而高浓度结晶过程中会出现亚稳态中间体^[22]。然而, 在结晶过程中不同阳离子对 H_2PO_4^- 的影响及溶液结构变化还缺乏系统研究。本文以 KDP、 NaH_2PO_4 (NaDP) 溶液为研究对象, 利用原位微区拉曼光谱研究 H_2PO_4^- 溶液中 $\text{P}(\text{OH})_2$ 和 PO_2 的振动变化, 分析阳离子(K^+ , Na^+) 对 H_2PO_4^- 离子成核诱导时间和拉曼位移的影响, 同时探究不同浓度溶液的 H_2PO_4^- 成核动力学, 进而研究由氢键导致的 H_2PO_4^- 聚体结构及化学键变化。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)均为分析纯试剂, 分别购自上海阿拉丁生化科技有限公司、北京化工厂。BT125D 型电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司); KQ2200DE 型超声波

2020-03-19 收稿, 2020-03-30 修回, 2020-03-30 接受

国家自然科学基金(51832007)资助

通讯联系人: 薛冬峰, 教授; Tel: 0431-85262294; E-mail: dongfeng@ciac.ac.cn; 研究方向: 功能材料的多尺度结晶

清洗器(昆山市超声仪器有限公司);Horiba T6400 型三级拉曼光谱仪(法国 Horiba 有限公司)。

1.2 实验方法

在室温下分别制备 0.5、1、2 mol/L 的 KDP 溶液和 0.5 ~ 5 mol/L 的 NaDP 溶液,超声分散均匀。因为环境的温度和湿度会影响溶液的结晶时间,所以在恒定温度(24 ℃)和湿度(30%)的环境下进行拉曼测试。使用 532 nm 固态激光器作为激光源,拉曼三光栅光谱仪记录不同浓度的 KDP 和 NaDP 溶液随时间变化的全过程拉曼光谱。在拉曼测试前,使用硅片在 520.7 cm⁻¹处来校准仪器频率。此外,对水和玻璃进行测试以扣除背景误差。将 100 μL 的液滴滴加在超薄玻璃基底(0.175 mm)上,为避免溶剂蒸发对液滴高度和形状的影响,将激光光束聚焦控制在液滴中心的同一深度。采用连续模式在特定的波数区域(300 ~ 650 cm⁻¹,650 ~ 1300 cm⁻¹),以 1 cm⁻¹的波长精度、30 s 的曝光时间进行拉曼采谱。测试过程中,超薄玻璃使用和液滴反转的作用是增强拉曼信号,以及排除随液面变化对聚焦光斑的影响,获得的光谱数据用 NGS LabSpec 软件分析。

2 结果与讨论

2.1 阳离子对 H₂PO₄⁻ 原位拉曼光谱的影响

H₂PO₄⁻ 分子对称性为 C_{2v},共有 15 个非简并振动模式,不可约表示为 $\Gamma_{\text{vib}} = 4a_1 + a_2 + 2b_1 + 2b_2$ ^[23]。原位拉曼光谱研究 Na⁺ 和 K⁺ 对 H₂PO₄⁻ 拉曼光谱的影响,进而捕捉 H₂PO₄⁻ 溶液成核过程中化学键振动模式及团簇结构的演变(表 1)。图 1 为 KDP、NaDP 的 P(OH)₂、PO₂ 弯曲振动和伸缩振动,分子间氢键作用导致 P(OH)₂、PO₂ 振动发生变化,同时钾和钠离子也引起其拉曼位移、成核诱导时间的不同。随着成核过程的进行,2 mol/L KDP 溶液的 δ(P(OH)₂) 移向低波数,δ(PO₂) 向高波数只移动一个波数,在结晶瞬间移向较高波数,其成核诱导时间为 2187 s^[24-25]。NaDP 溶液中,δ(P(OH)₂)、δ(PO₂) 的拉曼位移变化分别为 3.5 和 5.5 cm⁻¹,成核诱导时间为 6971 s(图 1B),明显长于 KDP 溶液。在团簇形成过程中,P[OH]₂ 弯曲振动移向低波数表明 P—OH 键变形常数减小,PO₂ 弯曲振动移向高波数表明 P=O 键变形常数增大,这对 P—OH 键、P=O 键的键角产生影响^[26-27]。不同磷酸二氢盐(K⁺,Na⁺)的 P=O 键、P—OH 键弯曲振动峰变化不同,NaDP 拉曼位移变化比较大,且成核诱导时间长,有利于观测聚体的形成过程。然而 KDP 在成核期拉曼位移变化小,不利于 H₂PO₄⁻ 分子团簇聚集的观测。成核过程中,拉曼位移的变化源于化学键变化(即 P=O⋯H—O、P—OH⋯O—H 转变为 P=O⋯HO—P),表明 NaDP 溶液容易与水结合使得 H₂PO₄⁻ 分子聚合过程变慢且构型变化大。

表 1 2 mol/L H₂PO₄⁻ 溶液在钠和钾离子影响下的拉曼位移(cm⁻¹)

Table 1 Raman shift(cm ⁻¹) of 2 mol/L H ₂ PO ₄ ⁻ solution under the influence of sodium and potassium ions					
	δ(P(OH) ₂)	δ(PO ₂)	ν _s (P(OH) ₂)	ν _s (PO ₂)	Ref.
KDP	384	514	879	1 077	[21]
NaDP	371	515	877	1 077	[23]
2 mol/L NaDP	~ 390	~ 510	~ 880 ~ 900	~ 1 040 ~ 1 077	This work
2 mol/L KDP	~ 390	~ 510 ~ 530	~ 880	~ 1 070	This work

为进一步捕捉聚体构型及化学键的变化,对 650 ~ 1300 cm⁻¹波段进行原位拉曼实验。2 mol/L 的 KDP 溶液成核诱导时间短,前期位移不明显且结晶时发生突变,这与 P(OH)₂、PO₂ 弯曲振动的行为一致。2 mol/L NaDP 溶液的成核诱导时间为 7046 s,ν_s(PO₂) 的拉曼峰(图 1D)由 1077 cm⁻¹移动到 1043 cm⁻¹,其峰位位移的变化明显大于 KDP 溶液,表明成核过程中 NaDP 溶液发生 H₂PO₄⁻ 分子的聚合更完全^[25,28]。随着溶剂的挥发,ν_s(P(OH)₂) 移向高波数,ν_s(PO₂) 移向低波数,溶质分子结构在团簇聚合过程中做出相应调整,即 P—OH 键力常数增加和 P=O 键力常数减弱,这为 P—OH 键的变短,P=O 键的变长提供了证据^[20,28]。ν_s(P(OH)₂) 和 ν_s(PO₂) 的拉曼位移与氢键强度有关,因此可通过拉曼位移变化判断 H₂PO₄⁻ 分子间氢键的强度。成核过程中 H₂PO₄⁻ 最初与水形成氢键(H—O—H⋯O=P),由于 H 电负性小于 P 电负性,更易形成强的分子间氢键 P—O—H⋯O=P,这增加了氧的有效质量并削弱了

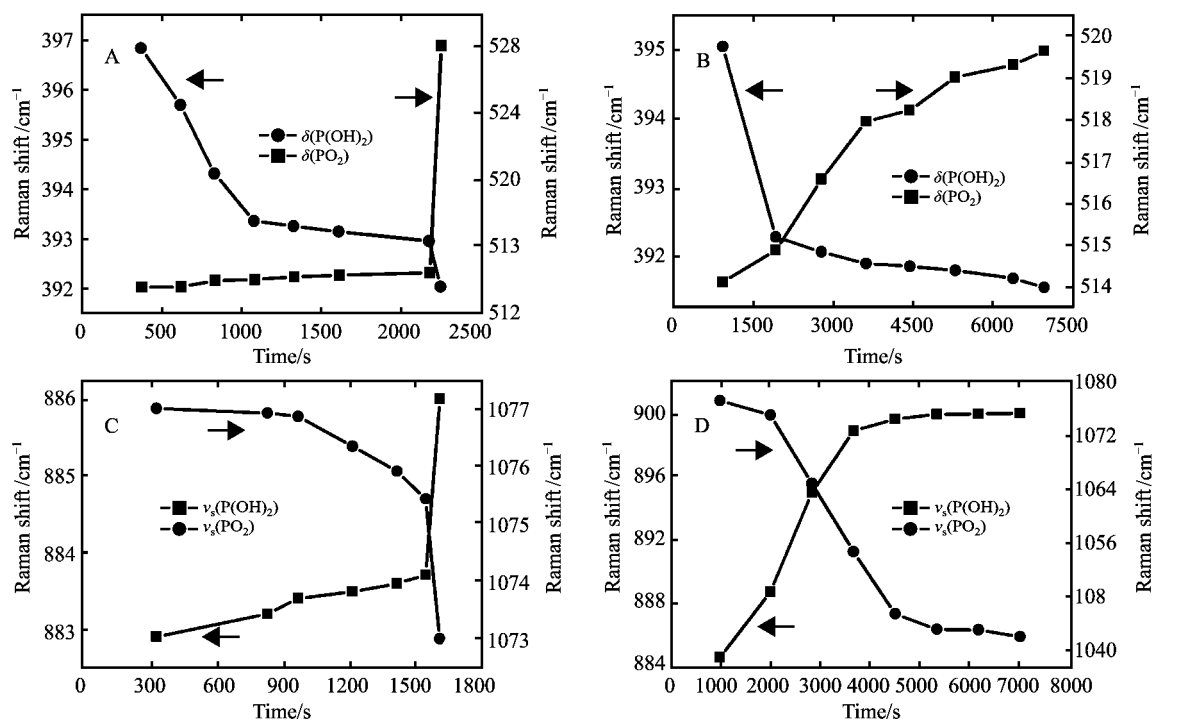


图 1 在 300 ~ 650 cm^{-1} 范围内的 2 mol/L H_2PO_4^- 原位拉曼光谱, PO_2 (方点), $\text{P}(\text{OH})_2$ (圆点) 弯曲振动 (A) KDP 溶液, (B) NaDP 溶液; 在 650 ~ 1300 cm^{-1} 范围内的 2 mol/L H_2PO_4^- 原位拉曼光谱, PO_2 (圆点), $\text{P}(\text{OH})_2$ (方点) 伸缩振动 (C) KDP 溶液, (D) NaDP 溶液

Fig. 1 *In situ* Raman spectra of 2 mol/L H_2PO_4^- in the range of 300 ~ 650 cm^{-1} , PO_2 (square dot), $\text{P}(\text{OH})_2$ (circle dot) bending vibration (A) KDP solution, (B) NaDP solution; *In situ* Raman spectra of 2 mol/L H_2PO_4^- in the range of 650 ~ 1300 cm^{-1} , PO_2 (circle dot), $\text{P}(\text{OH})_2$ (square dot) stretching vibration of (C) KDP solution, (D) NaDP solution

$\text{P}=\text{O}$ 键, 使得 $\nu_s(\text{PO}_2)$ 移向低波数^[21]。 H_2PO_4^- 分子脱水并形成由单体向多聚体聚集生长的团簇, 当团簇达到临界尺寸后转变为晶态^[29]。 在 H_2PO_4^- 溶液成核过程中, 拉曼光谱结果表明只形成了稳定晶相 II, 但没有出现亚稳晶相 I, 表明该过程属于经典成核过程^[20]。 成核是弱键向强键过渡的化学键合过程, 而团簇是处于动态变化的弱键化学构型^[30]。 H_2PO_4^- 的化学键合揭示了磷酸二氢盐溶液在成核过程中的分子聚集和结构演变。

由图 2 可知, 不同阳离子 (K^+ , Na^+) 影响 H_2PO_4^- 的成核诱导时间、拉曼位移变化。 溶液电负性为离子有效核电荷在介电边界处引起的有效静电势, 可反映离子的溶液环境, 即溶质离子与水溶液环境作

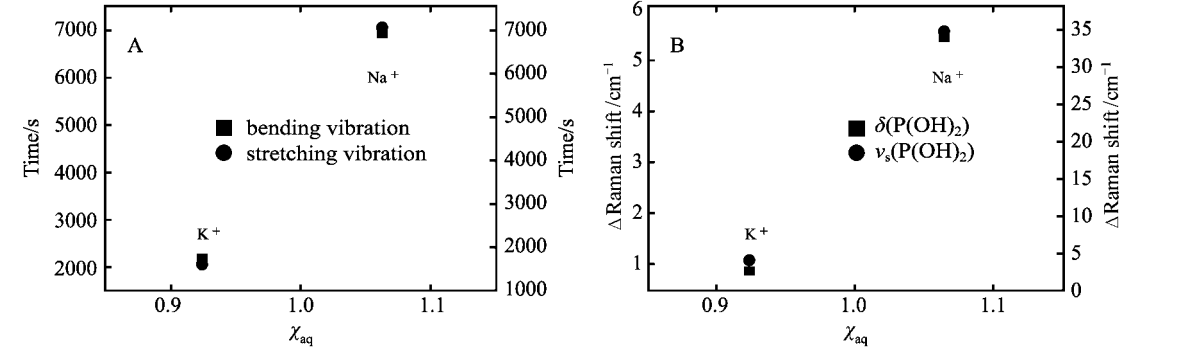


图 2 (A) H_2PO_4^- 成核诱导时间与阳离子溶液电负性的关系; (B) $\text{P}(\text{OH})_2$ 振动的拉曼位移变化与阳离子溶液电负性的相关性

Fig. 2 (A) Correlation between nucleation induction time of H_2PO_4^- and the solution-phase electronegativity of cation; (B) correlation between Raman shift variation of $\text{P}(\text{OH})_2$ vibration and the solution-phase electronegativity of cation

用的介电场、氧化态和水合结构,由于钠离子的溶液电负性(1.063)比钾离子的溶液电负性(0.924)大,钠离子的水合自由能大于钾离子的水合自由能,使得钠离子更易亲水,NaDP 成核速度慢,成核诱导时间长,拉曼位移变化明显^[29,31-32]。在结晶过程中,离子电负性的差异也会影响溶液结晶速率^[33]。相同浓度下,NaDP 溶液比 KDP 溶液具有更大的拉曼位移变化和更长的成核诱导时间(图 2)。相比于 KDP 溶液,NaDP 溶液的钠离子和 H_2PO_4^- 更易溶于水中,成核过程中 H_2PO_4^- 与水的氢键作用更强,使得 NaDP 溶液需要长的成核诱导时间和明显的拉曼位移变化,这样有利于观察分子间团簇的形成过程。通过阳

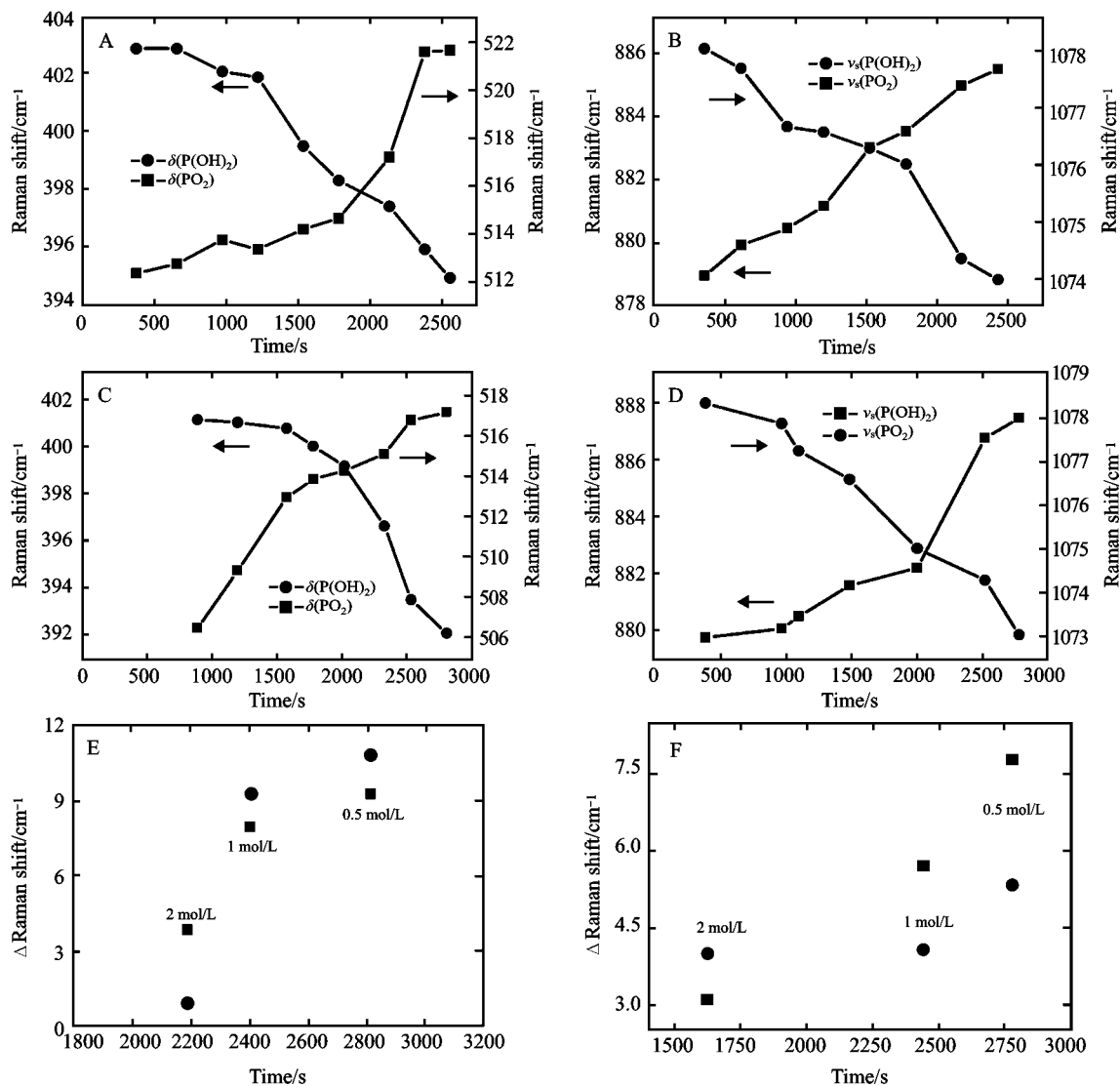


图 3 (A) 1 mol/L KDP 溶液 PO_2 (方点), $\text{P}(\text{OH})_2$ (圆点) 弯曲振动变化的原位拉曼光谱; (B) 1 mol/L KDP 溶液 PO_2 (圆点), $\text{P}(\text{OH})_2$ (方点) 伸缩振动变化的原位拉曼光谱; (C) 0.5 mol/L KDP 溶液 PO_2 (方点), $\text{P}(\text{OH})_2$ (圆点) 弯曲振动变化的原位拉曼光谱; (D) 0.5 mol/L KDP 溶液 PO_2 (圆点), $\text{P}(\text{OH})_2$ (方点) 伸缩振动变化的原位拉曼光谱; (E) 0.5 ~ 2 mol/L 的 KDP 溶液 PO_2 (圆点), $\text{P}(\text{OH})_2$ (方点) 弯曲振动变化; (F) 0.5 ~ 2 mol/L 的 KDP 溶液 PO_2 (圆点), $\text{P}(\text{OH})_2$ (方点) 伸缩振动变化

Fig. 3 (A) *In situ* Raman spectra of PO_2 (square dot), $\text{P}(\text{OH})_2$ (circle dot) bending vibration in 1 mol/L KDP solution; (B) *In situ* Raman spectra of PO_2 (circle dot), $\text{P}(\text{OH})_2$ (square dot) stretching vibration in 1 mol/L KDP solution; (C) *In situ* Raman spectra of PO_2 (square dot), $\text{P}(\text{OH})_2$ (circle dot) bending vibration in 0.5 mol/L KDP solution; (D) *In situ* Raman spectra of PO_2 (circle dot), $\text{P}(\text{OH})_2$ (square dot) stretching vibration in 0.5 mol/L KDP solution; (E) Variation of PO_2 (circle dot), $\text{P}(\text{OH})_2$ (square dot) bending vibration of 0.5 ~ 2 mol/L KDP solution; (F) Variation of PO_2 (circle dot), $\text{P}(\text{OH})_2$ (square dot) stretching vibration of 0.5 ~ 2 mol/L KDP solution

离子对阴离子成核诱导时间、拉曼位移变化的研究,表明阳离子的溶液电负性影响 H_2PO_4^- 单体向多聚体的分子间聚集行为、键长和键角微弱调整的溶液结构。

2.2 不同浓度溶液对 H_2PO_4^- 的影响

由于磷酸二氢根同时具有质子供体和受体,它倾向于在浓缩溶液和固态下聚集成低聚物结构^[34]。用不同浓度的磷酸二氢盐研究其成核诱导时间及聚体演变的动力学。图3A为1 mol/L KDP溶液的原位拉曼光谱,相比于高浓度的KDP溶液可明显地看出 $\delta(\text{P}(\text{OH})_2)$ 、 $\delta(\text{PO}_2)$ 分别移向低波数、高波数,其成核诱导时间大于2 mol/L的KDP溶液(图3E)。1 mol/L的KDP溶液在650~1300 cm^{-1} 范围内 $\text{P}=\text{O}$ 键对称伸缩振动由879.9 cm^{-1} 移动到更高的波数885.5 cm^{-1} (图3B)且拉曼位移变化大,该溶液的成核诱导时间2445 s,比2 mol/L KDP溶液长将近1000 s(图3F)^[26,29]。如图3C所示,0.5 mol/L的KDP溶液其成核诱导时间和拉曼位移变化更大, $\delta(\text{P}(\text{OH})_2)$ 和 $\delta(\text{PO}_2)$ 拉曼位移变化分别为9.26和10.91 cm^{-1} ,成核诱导时间达到2814 s,更加有利于观察 H_2PO_4^- 团簇的演变过程。在0.5 mol/L KDP溶液中,其伸缩振动的诱导时间为2783 s, $\text{P}(\text{OH})_2$ 伸缩振动由879.7 cm^{-1} 位移到887.5 cm^{-1} (图3D)。随着浓度的增加, $\delta(\text{PO}_2)$ 拉曼位移变化小于 $\delta(\text{P}(\text{OH})_2)$ 拉曼位移变化, PO_2 的伸缩振动变化大于 $\text{P}(\text{OH})_2$ 的伸缩振动变化,同时KDP溶液的成核驱动力增加(图3E和3F)。使用原位拉曼光谱研究 H_2PO_4^- 的成核过程,低浓度有利于监测拉曼位移的变化及团簇的演化,同时化学键逐渐增强,溶液结构向能量低、构型稳定的方向调整^[30]。如图4所示,NaDP溶液在低浓度时, $\text{P}(\text{OH})_2$ (880 cm^{-1})的峰强度与 PO_2 (1079 cm^{-1})的峰强度相近,随着浓度的增加其强度差异增大,且 $\text{P}(\text{OH})_2$ 伸缩振动明显地移向高波数, PO_2 伸缩振动移向低波数,这是单聚体向四聚体或多聚体的演变^[20,28]。

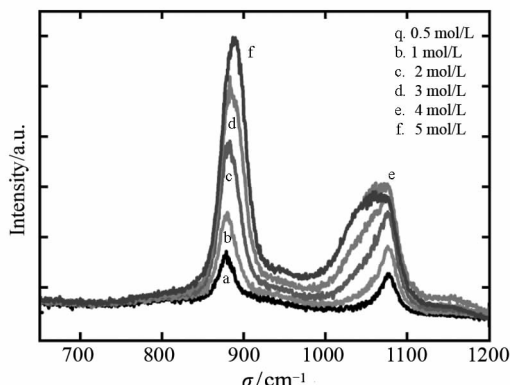


图4 不同浓度NaDP溶液的 PO_2 、 $\text{P}(\text{OH})_2$ 伸缩振动
Fig. 4 PO_2 , $\text{P}(\text{OH})_2$ stretching vibration of different concentration NaDP solution

3 结 论

利用拉曼光谱研究钾和钠离子对 H_2PO_4^- 溶液拉曼位移和成核诱导时间的影响,在相同浓度下,磷酸二氢钠(NaDP)的拉曼位移变化大,且成核诱导时间比磷酸二氢钾(KDP)溶液长,这是钠离子溶液电负性比钾离子溶液电负性大,与水分子结合能力更强的结果。同类溶液,低浓度时具有较长成核诱导时间和较大拉曼位移变化,有利于观察团簇的形成过程。成核诱导时间随溶液浓度的增加而降低,意味着成核驱动力逐渐增强。通过 H_2PO_4^- 特征振动在原位微区拉曼光谱的演变表明团簇发生聚集、键长和键角发生微弱调整、化学键逐渐增强,该工作加深了对团簇形成和结构演化的理解,有利于研究溶液的成核与晶体生长过程。

参 考 文 献

- [1] Warwick C, Guerreiro A, Soares A. Sensing and Analysis of Soluble Phosphates in Environmental Samples: A Review[J]. *Biosens Bioelectron*, 2012, **41**(1):1-11.
- [2] Kirby A J, Lima M F, da Silva D, *et al.* Efficient Intramolecular General Acid Catalysis of Nucleophilic Attack on a Phosphodiester[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(51):16944-16952.
- [3] Wang X, Vorpagel E R, Yang X, *et al.* Experimental and Theoretical Investigations of the Stability, Energetics, and Structures of H_2PO_4^- , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, and $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ in the Gas Phase[J]. *J Phys Chem A*, 2001, **105**(45):10468-10474.
- [4] Pluharová E, Oncák M, Seidel R, *et al.* Transforming Anion Instability into Stability: Contrasting Photoionization of Three Protonation Forms of the Phosphate Ion Upon Moving into Water[J]. *J Phys Chem B*, 2012, **116**(44):13254-13264.
- [5] Jiang L, Sun S, Heine N, *et al.* Large Amplitude Motion in Cold Monohydrated Dihydrogen Phosphate Anions

- $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{H}_2\text{O})$: Infrared Photodissociation Spectroscopy Combined with *Ab Initio* Molecular Dynamics Simulations[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**(4):1314-1318.
- [6] Sun S, Jiang L, Liu J, *et al.* Microhydrated Dihydrogen Phosphate Clusters Probed by Gas Phase Vibrational Spectroscopy and First Principles Calculations[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, **17**(39):25714-25724.
- [7] DONG Zhiyun, ZHANG Xiaoyu, ZENG Zhengquan, *et al.* Anthracene-Benzimidazolium Based Fluorescent Chemosensor for Highly Selective Recognition of H_2PO_4^- [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2020, **37**(1):80-87 (in Chinese).
董智云, 张晓宇, 曾政权, 等. 基于蒽-苯并咪唑鎓的荧光传感器对 H_2PO_4^- 的高选择性识别[J]. *应用化学*, 2020, **37**(1):80-87.
- [8] Duchateau G, Feit M D, Demos S G. Strong Nonlinear Growth of Energy Coupling During Laser Irradiation of Transparent Dielectrics and Its Significance for Laser Induced Damage[J]. *J Appl Phys*, 2012, **111**(9):093106.
- [9] Ren X, Xu D, Xue D. Crystal Growth of KDP, ADP, and KADP[J]. *J Cryst Growth*, 2008, **310**(7/8/9):2005-2009.
- [10] Xu D, Xue D. Chemical Bond Analysis of the Crystal Growth of KDP and ADP[J]. *J Cryst Growth*, 2006, **286**(1):108-113.
- [11] Sun C, Xue D. *In Situ* IR Spectral Observation of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ Crystallization: Structural Identification of Nucleation and Crystal Growth[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(37):19146-19153.
- [12] D'Amico F, Bencivenga F, Gessini A, *et al.* Investigation of Acetic Acid Hydration Shell Formation through Raman Spectra Line-Shape Analysis[J]. *J Phys Chem B*, 2012, **116**(44):13219-13227.
- [13] Sarmiento A, Maguregui M, Martinez (Arkarazo I, *et al.* Raman Spectroscopy as a Tool to Diagnose the Impacts of Combustion and Greenhouse Acid Gases on Properties of Built Heritage[J]. *J Raman Spectrosc: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 2008, **39**(8):1042-1049.
- [14] Ocenášek J, Novák P, Prušáková L. Kinetics of the Laser-Induced Solid Phase Crystallization of Amorphous Silicon—Time-Resolved Raman Spectroscopy and Computer Simulations[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **392**:867-871.
- [15] Mošner P, Kupetska O, Koudelka L, *et al.* Physical Properties and Structural Studies of Lithium Borophosphate Glasses Containing TeO_2 [J]. *J Solid State Chem*, 2019, **270**:547-552.
- [16] ZHOU Kai, WENG Ying, HOU Qingqing, *et al.* Preparation, Crystal Structure and Solubility of Organic Salt Hydrate of Berberine-Genistein[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2019, **36**(2):230-235 (in Chinese).
周凯, 翁莹, 侯青青, 等. 黄连素-染料木素有机盐水晶合物的制备, 晶体结构及溶解性[J]. *应用化学*, 2019, **36**(2):230-235.
- [17] ZHONG Zhenxing, LIU Guilan, LI Yonghai, *et al.* Effects of 1,2-Butanediol Comonomer on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2019, **36**(2):170-175 (in Chinese).
钟振兴, 刘桂兰, 李永海, 等. 1,2-丁二醇共聚对聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶行为及力学性能的影响[J]. *应用化学*, 2019, **36**(2):170-175.
- [18] YE Shaofeng, LIU Wenxian, SHA Dongyong, *et al.* Two-Dimensional Materials Assembled Bubble Foam-like Hybrid for Supercapacitor Applications[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2018, **35**(3):351-355 (in Chinese).
叶绍凤, 刘文贤, 沙东勇, 等. 泡沫状二维复合材料的合成及超级电容器性能[J]. *应用化学*, 2018, **35**(3):351-355.
- [19] XU Xiaolong, HAO Zhendong, LI Haoqiang, *et al.* Modification of LiFePO_4 Based on Zeolite Imidazolate Framework-8 [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2018, **35**(8):939-945 (in Chinese).
徐小龙, 郝振东, 李浩强, 等. 基于沸石咪唑酯骨架-8 LiFePO_4 的改性[J]. *应用化学*, 2018, **35**(8):939-945.
- [20] Lu G, Xia H, Sun D, *et al.* Cluster Formation in Solid-Liquid Interface Boundary Layers of KDP Studied by Raman Spectroscopy[J]. *Phys Status Solidi A*, 2001, **188**(3):1071-1076.
- [21] Syed K A, Pang S F, Zhang Y, *et al.* Micro-Raman Observation on the H_2PO_4^- Association Structures in a Supersaturated Droplet of Potassium Dihydrogen Phosphate (KH_2PO_4) [J]. *J Chem Phys*, 2013, **138**(2):024901.
- [22] Lee S, Wi H S, Jo W, *et al.* Multiple Pathways of Crystal Nucleation in an Extremely Supersaturated Aqueous Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP) Solution Droplet [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, **113**(48):13618-13623.
- [23] Rudolph W W. Raman- and Infrared-Spectroscopic Investigations of Dilute Aqueous Phosphoric Acid Solutions[J]. *Dalton Trans*, 2010, **39**(40):9642-9653.
- [24] Sun C, Chen X, Xue D. Hydrogen Bonding Paradigm in the Formation of Crystalline KH_2PO_4 from Aqueous Solution[J]. *Cryst Growth Des*, 2017, **17**(6):3178-3184.
- [25] Preston C M, Adams W. A Laser Raman Spectroscopic Study of Aqueous Orthophosphate Salts[J]. *J Phys Chem*, 1979, **83**(7):814-821.
- [26] Crettez J M, Misset J P, Coquet E. Vibrations and Force Constants of the Hexagonal Lithium Iodate Crystal [J]. *J Chem Phys*, 1979, **70**(9):4194-4198.
- [27] Coronel A C, Zinczuk J, Fernandez L E, *et al.* An Experimental and Theoretical Vibrational Study of 3,3,6,6-Tetramethyl-

- 1,2,4,5-Tetrathiane[J]. *Vib Spectrosc*,2015,**81**: 40-45.
- [28] Shaver J M, Christensen K A, Pezzuti J A, *et al.* Structure of Dihydrogen Phosphate Ion Aggregates by Raman-Monitored Serial Dilution[J]. *Appl Spectrosc*,1998,**52**(2):259-264.
- [29] Cerreta M K, Berglund K A. The Structure of Aqueous Solutions of Some Dihydrogen Orthophosphates by Laser Raman Spectroscopy[J]. *J Cryst Growth*,1987,**84**(4):577-588.
- [30] Xue D, Wang H. *In-Situ* Micro-Spectroscopy Technique for Chemical Bonding During Nucleation: A Transition from Soft Bond to Stiff Bond[J]. *Sci China Tech Sci*,2020,**63**DOI:10. 1007/s11431-020-1535-1.
- [31] Ben Mabrouk K, Kauffmann T H, Aroui H, *et al.* Raman Study of Cation Effect on Sulfate Vibration Modes in Solid State and in Aqueous Solutions[J]. *J Raman Spectrosc*,**44**(11):1603-1608.
- [32] Li K, Li M, Xue D. Solution-Phase Electronegativity Scale: Insight into the Chemical Behaviors of Metal Ions in Solution[J]. *J Phys Chem A*,2012,**116**(16):4192-4198.
- [33] Li K, Xue D. Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States[J]. *J Phys Chem A*,2006,**110**(39):11332-11337.
- [34] Rajbanshi A, Wan S, Custelcean R. Dihydrogen Phosphate Clusters: Trapping H_2PO_4^- Tetramers and Hexamers in Urea-Functionalized Molecular Crystals[J]. *Cryst Growth Des*,2013,**13**(5):2233-2237.

Influence of Sodium and Potassium Ions on Dihydrogen Phosphate Anion Raman Spectra

ZHANG Yanping^{a,b}, XUE Dongfeng^{a,b*}

(^aState Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bCollege of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract Dihydrogen phosphate anion (H_2PO_4^-) solution has important research value in biological buffering, molecular recognition and crystal growth. Taking KH_2PO_4 (KDP) and NaH_2PO_4 (NaDP) solutions as research objects, the influence of sodium and potassium ions on cluster aggregation and chemical bond vibration of H_2PO_4^- solution was studied by *in situ* micro-Raman spectra. It was discussed that the difference of monovalent ions (K^+ , Na^+) and the concentration of the solution played an important role in the Raman shift variation and nucleation induction time of H_2PO_4^- vibration. The results show that the variation of Raman shift and the nucleation induction time increase with the increase of the solution-phase electronegativity of cations and the decrease of the concentration. In the Raman spectra, it is observed that the $\text{P}(\text{OH})_2$ and PO_2 bands shift in the process of nucleation. It means that the cluster configuration is gradually stable and chemical bonding becomes clear, which deepens the understanding of solution structure and chemical bond during crystallization.

Keywords *in situ* Raman spectra; sodium ions; potassium ions; dihydrogen phosphate anion; solution crystallization; clusters; aggregation

Received 2020-03-19; Revised 2020-03-30; Accepted 2020-03-30

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.51832007)

Corresponding author: XUE Dongfeng, professor; Tel: 0431-85262294; E-mail: dongfeng@ciac.ac.cn; Research interests: multiscale crystallization of functional materials