

基于太赫兹技术的叔丁醇溶液水合数的检测

吴雪扬, 杨净怡, 王莹莹, 章振荣, 宋瑞昕

(上海理工大学 光电信息科学与工程, 上海 200093)

摘要: 文中利用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)检测不同浓度的叔丁醇溶液, 获得在 0.3~1.0 THz 频谱范围内不同浓度叔丁醇溶液吸收系数的变化曲线, 并通过密堆积模型分析实验结果与理论计算的差异, 对比分析得出: 在参数选择恰当的情况下, 利用 THz-TDS 技术进行检测并结合数据分析, 可计算出叔丁醇溶液中叔丁醇分子周围的水合数。这些结果对后期分析醇类分子的溶液体系具有重要参考价值。

关键词: 太赫兹; 叔丁醇; 水合层

中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.0125006

Detection of hydration number of tert-butyl alcohol solution based on terahertz technology

Wu Xueyang, Yang Jingyi, Wang Yingying, Zhang Zhenrong, Song Ruixin

(Optoelectronic Information Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In this paper, based on the terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS), the tert-butyl alcohol solutions with different concentrations were measured, and the curves of the absorption coefficient from 0.3 to 1.0 THz were obtained. The difference between the experimental results and theoretical calculation were analyzed by model of packing density. It is concluded that under the proper conditions, using THz-TDS technology for testing and data analysis, the hydration number of tertiary butyl alcohol solution can be calculated effectively. These results are valuable for the later analysis of the solution system of alcohol molecules.

Key words: terahertz; tert-butyl alcohol solution; hydration shell

收稿日期: 2018-11-05; 修订日期: 2018-12-15

作者简介: 吴雪扬(1998-), 女, 本科生, 主要从事太赫兹波谱方面的研究。Email: duanhui233@163.com

导师简介: 彭滢(1982-), 女, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事太赫兹波谱方面的研究。Email: py@usst.edu.cn

0 引言

水是常用的重要溶剂,水溶液中溶质的水合层(Hydration Shell)与远离溶质的自由水的结构和性质是不同的。水合层的各方面特性会随水溶液的改变而改变,如氢键转动、振动等,其存在对水和溶质的结构及动力学性质均具有显著甚至决定性的影响^[1]。水合层的深入研究对于医学、工业等领域具有重大意义,比如生物大分子的水合层在维护生物大分子的结构、稳定性以及调控生理功能等方面起着决定性的作用^[2-3]。相对于自由水,水合层具有较高的密度和黏度^[4-6]、较低的扩散和压缩系数,较长的驻留时间和分子取向弛豫时间^[7-10]、较快的自旋-晶格弛豫^[11]等。这些性质反映了水合层和自由水在时间、空间尺度上的差别,这些差别也是对同一溶质在相近浓度和相同温度条件下,用不同测试方法得到不同水合数(hydration number)的主要原因之一^[12]。

太赫兹波是位于毫米波和红外光波之间的一段电磁波,是电子学和光子学交叉的新兴前沿领域,具有频率高、能量低的特性,可实现无损检测,其周边技术常用于液体物质浓度检测和生物样本分析等工作^[13]。基于飞秒超快激光技术的太赫兹时域光谱技术,可以得到被测物在太赫兹波段的吸收系数等光学参数^[14],进而得到物质内部有关结构和相互作用等信息。而太赫兹波对于分子间的相互作用:氢键、范德华力等非常敏感^[15],因此可以用太赫兹波来研究水溶液中水分子与溶质分子的关系。

叔丁醇(TBA),又名 2-甲基-2-丙醇,能与水、醇等多种溶剂混溶,常用于合成香水、涂料、医药溶剂、色谱标准分析、内燃机燃料添加剂等众多方面^[15]。叔丁醇为能与水任意比例互溶的最大一元醇,因此常用叔丁醇溶液来研究混合水溶液的体系结构。文中利用太赫兹时域光谱技术检测在 0.3~1.0 THz 下,不同浓度的叔丁醇溶液吸收系数的变化情况,计算微观状态下叔丁醇分子周围存在的水合数,该工作对于后期分析未知溶液中醇类分子的溶液体系及生物大分子水合层的结构及动力学性质具有重要参考价值。

1 实验仪器与试剂

叔丁醇(纯度>98%,CAS:75-65-0,无色结晶或液体)购于国药集团化学试剂有限公司,去离子水经

Merck Millipore 公司的 Milli-Q 系统净化,电阻率 18.2 MΩ。在室温下,配置分别为 0%、4%、6%、8%、10%、15%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、85%、90%、92%、96%、100%不同体积分数的叔丁醇水溶液。太赫兹时域光谱系统 (THz-TDS) 采用 EKSPLA 公司音圈级单次扫描时间为~0.09 s 的商用快速扫描系统。被测信号的有效带宽为 0.2~2.8 THz,频谱分辨率优于 15 GHz,信噪比大于 1 000:1。该系统采用 Toptic 飞秒光纤激光器用于产生和检测太赫兹波,其中心波长为 780 nm,输出功率 150 mW,脉冲宽度为 90 fs,重复频率为 80 MHz。

2 实验过程

将配好的叔丁醇溶液,摇匀、静置一段时间后。取适量于通光间距为 300 μm 的石英样品池中。利用 THz-TDS 系统获得不同浓度叔丁醇溶液的时域谱,对时域谱进行傅里叶变换后提取样品的吸收系数,将实验所得的数据与理想吸收系数对比后,进行归一化处理,得到 0.3~1.0 THz 在不同叔丁醇溶液浓度时归一化后的 THz 过量吸收系数的变化曲线,见图1。

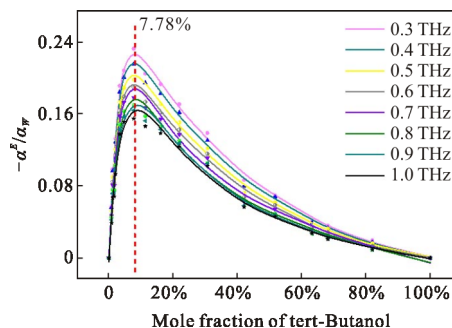


图1 0.3~1.0 THz 在不同叔丁醇溶液浓度时归一化后的 THz 过量吸收系数的变化

Fig.1 Normalized THz excess absorption coefficient (f=0.3-1.0 THz) of different concentrations of tert-butyl alcohol solution

3 结果与数据分析

化学热力学的研究表明,当 2 种纯液体组分混合而形成溶液时,溶液的很多热力学性质(如自由能、焓、熵、摩尔体积等)都不等于混合前纯组分相应热力学性质的简单相加^[16]。

极性物质特别是水,对太赫兹波的吸收较强。当太赫兹波穿过水分子网络结构的时候,其中的氢键

发生震荡, 激发出共振, 水分子的偶极方向发生旋转, 经过弛豫形成一个新的氢键网络。在皮秒级的时域范围里, 水分子之间可能产生多种交互作用, 在远红外波段和微波波段都会出现共振和弛豫的现象, 对太赫兹波产生非常强烈地吸收。所以水分多的区域太赫兹光波被吸收得多而透过得少, 反之在水分含量低的区域太赫兹光波被吸收得少而透过得多, 可利用对水的吸收的差异进行太赫兹成像^[17-19]。

叔丁醇的极性小于水的极性, 理论上说, 当叔丁醇溶液浓度越大时, 其极性越小, 对太赫兹波的吸收强度也越小。理想的 THz 吸收系数与叔丁醇体积分数成线性相关, 但实验结果显示它们是非线性的^[20]。这是由于水与叔丁醇分子在溶液中会相互作用, 在叔丁醇分子周围会形成水合层, 并不能把它们看作独立存在的个体。当不考虑叔丁醇与水的相互作用, 理想的 THz 吸收系数为:

$$\alpha^{ID}(X_{TBA}) = \alpha_W \Phi_W(X_{TBA}) + \alpha_{TBA} \Phi_{TBA}(X_{TBA}) \quad (1)$$

式中: X_{TBA} 为溶质浓度; Φ_W 为水的体积分数; Φ_{TBA} 为叔丁醇的体积分数。

定义偏离理想吸收系数的值为 THz 过量吸收系数 α^E , 有

$$\alpha^E = \alpha - \alpha^{ID} \quad (2)$$

式中: α 为实验所得 THz 吸收系数^[20]。

为了更精确地计算不同浓度的叔丁醇溶液的体积。引入偏摩尔体积的概念^[21]: 在恒温恒压下, 向一定量的溶液中添加 1 mol 组分所引起的体积增加并且在该过程中, 溶液的组成不变。依照参考文献^[22-23]中的计算方法, 得出如表 1 中的叔丁醇水溶液参数。

表 1 叔丁醇水溶液的部分参数

Tab.1 Partial parameters of tert-Butanol aqueous solution

Ideal volume fraction of TAB	Partial Molar Volume of TAB /mol · L ⁻¹	Partial Molar Volume of H ₂ O /mol · L ⁻¹	Mass fraction of TBA	Molar fraction of TBA	Actual volume fraction of TAB
0	83.46	18.09	0	0	0
10%	85.52	18.04	8.00%	2.10%	9.23%
20%	87.39	17.96	16.41%	4.68%	19.28%
30%	89.81	17.86	24.89%	7.78%	29.84%
40%	91.75	17.62	33.92%	11.36%	40.02%
50%	93.21	17.41	44.01%	16.16%	50.79%
60%	93.86	17.22	53.98%	21.96%	60.53%
70%	93.96	17.21	64.98%	30.69%	70.74%
80%	94.36	16.93	76.09%	42.10%	80.21%
90%	94.99	16.33	87.43%	63.24%	90.91%
100%	94.94	17.95	100%	100%	100%

图 2 为 $-\alpha^E/\alpha_W$ 取得最大值时 0.3~1.0 THz 对应叔丁醇的摩尔分数, 且取得最大值时的叔丁醇摩尔分数一致。

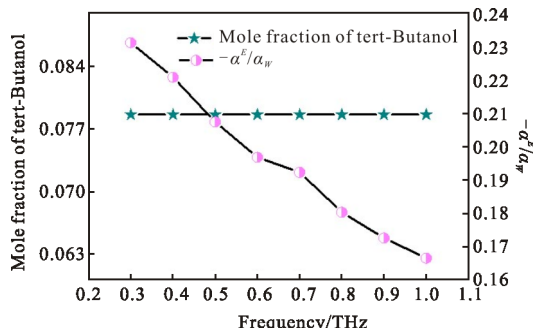


图 2 $-\alpha^E/\alpha_W$ 取得最大值时在 0.3-1.0 THz 对应叔丁醇的摩尔分数

Fig.2 Molar fraction of tert-Butanol in $f=0.3-1.0$ THz, when $-\alpha^E/\alpha_W$ reaches its maximum value

密堆积系数 η 会随溶质浓度的改变而改变。在叔丁醇溶液中, 分子可以均匀地以多种方式不重叠排布。

在无限稀释溶液状态时, 叔丁醇分子间不会相互影响, 每个叔丁醇分子及其水合层可以看作是一个单独的小球, 在小球外的是自由水。当浓度不断增大时, 越来越多的自由水被消耗成为水合层, 叔丁醇分子的水合层渐渐重叠直至最后一个自由水分子被消耗。图 3 为叔丁醇分子周围水合层示意图。

图 1 的极大值点表示水合层最后一个重叠点, 反映了以水为主导的液相到以叔丁醇为主导的液相的过渡, 这个点对应的浓度称为极值浓度。

当叔丁醇溶液恰好为极值浓度时, 整个溶液中溶剂和溶质分子间没有概念上和可测量范围的区别, 自由水全部被消耗成为水合层的一部分, 此时 THz 吸收系数最大。在叔丁醇溶液浓度小于极值浓度时, 叔丁醇分子可如图 4(a)、(b)堆积。随着叔丁醇溶液浓度的增大, 水合数越来越多, 因此 THz 吸收系数越来越大。当叔丁醇溶液浓度大于极值浓度时, 叔丁醇分子可如图 4(c)、(d)堆积。叔丁醇溶液浓度的增加被看作一个小球单元的收缩, 其中半径恒定的球体代表叔丁醇分子, 叔丁醇分子及其水合层依然保留在立方体的顶点上^[30]。当叔丁醇溶液浓度越大, 水合层重叠越多, 水合层的体积越来越小, 导致 THz 吸收系数越来越小。密堆积系数 η 也就随着叔

丁醇溶液浓度变化而变化。

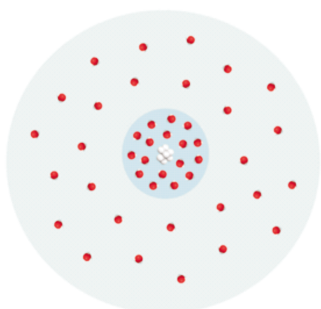
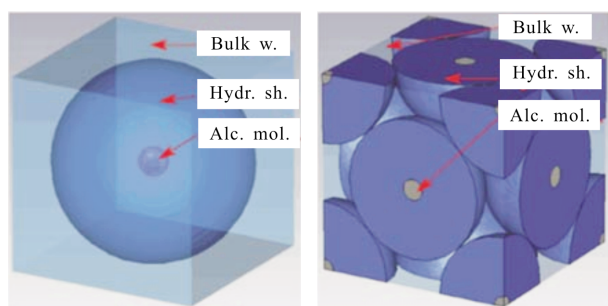


图3 叔丁醇分子周围水合层示意图

Fig.3 Schematic diagram of hydration shell around tert-butyl alcohol molecule

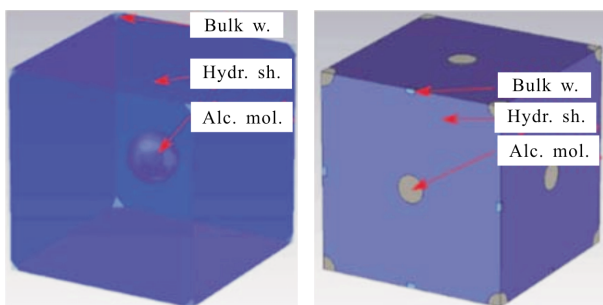


(a) 无限稀释溶液状态下醇类分子周围水合层简单立方堆积模型

(b) 无限稀释溶液状态下醇类分子周围水合层面心立方堆积模型

(a) Simple cubic packing model of hydrate shell around alcohol molecule in infinite dilution solution

(b) Face-centered cubic packing model of hydrate shell around alcohol molecule in infinite dilution solution



(c) 过量吸收极值状态下醇类分子周围水合层简单立方堆积模型

(d) 过量吸收极值状态下醇类分子周围水合层面心立方堆积模型

(c) Simple cubic packing model of hydrate shell around alcohol molecules in the state of excessive absorption

(d) Face-centered cubic packing mode of hydrate shell around alcohol molecules in the state of excessive absorption

图4 Matvejev V等提出的堆积模型^[30]

Fig.4 Models of packing density from Matvejev V^[30]

根据公式^[20]

$$N_H = \frac{\bar{V}_{TBA}(x_{TBA})}{V_W(x_{TBA})} \left(\frac{\eta}{\phi_{TBA}(x_{TBA})} - 1 \right) \quad (3)$$

可计算出对应的水合数。其中 x_{TBA} 为极值浓度时叔丁醇的摩尔分数。 η 在简单立方、面心立方这两种模式下对应的密堆积系数分别为 2.72、2.09^[20]。根据表 2 可得丁醇的水合数为 28.4^[24]。

表 2 水合层水分子数的参考^[24]

Tab.2 Reference of hydration number^[24]

	N_{H_2O}	ΔH_h /kJ·mol ⁻¹	ΔS^h /JK ⁻¹ ·mol ⁻¹	ΔC_p /JK ⁻¹ ·mol ⁻¹
CH ₃ OH	16.9	-1	-3.4	128
C ₂ H ₅ OH	21.3	-1.6	-5.4	197
C ₃ H ₇ OH	24.8	0.6	2	268
n-C ₄ H ₉ OH	28.4	3.7	12.4	336
n-C ₅ H ₁₁ OH	31.9	7.7	25.8	407

代入实验数据,当 $\eta=2.09$ 时,可得 $N_H=30.19$, 误差值 $\Delta=0.063$; 当 $\eta=2.72$ 时,可得 $N_H=40.81$, 误差值 $\Delta=0.437$ 。这符合 Matvejev V 等提出的甲醇、乙醇、丙醇的水合数随着溶质浓度的增加呈逐渐增多这一趋势,说明通过太赫兹时域光谱技术,可以计算出叔丁醇溶液中水合数。采用不同的密堆积系数 η 会得到不同的叔丁醇溶液水合数,当叔丁醇溶液浓度由低到高变化时,其密堆积模型的排布跟着变化,依此计算出的密堆积系数 η 不同,得到的水合数也就不一样。因此,利用太赫兹时域光谱技术做分析时,需要根据在该浓度时的密堆积模型来计算出相应的密堆积系数 η 才能得到准确结果。密堆积系数 η 的准确与否对于计算叔丁醇溶液中水合数的准确性至关重要,此技术需要得到对叔丁醇水溶液微观结构进一步研究的支持。

4 结论

文中按照 Matvejev V 等提出的密堆积模型,根据实验所获得的叔丁醇摩尔分数解出其对应的叔丁醇体积分数,发现计算得到的叔丁醇溶液水合数 N_H 在密堆积系数 η 为 2.09 时为 30.19, 与查阅参考的数值 28.4 误差 $\Delta=0.063$ 。当密堆积系数 η 不同时,计

算得出的叔丁醇溶液水合数 N_H 会有差异,但符合水合数随着溶质浓度的增加呈逐渐增多的趋势。这说明在密堆积系数 η 选择恰当的情况下,通过 THz-TDS 技术和一定的数据分析,可以计算出叔丁醇溶液中叔丁醇分子周围的水合数,为在分子水平上研究叔丁醇溶液水合层的结构与动力学特性给予有力支持。同时,可类推 THz-TDS 技术在分析醇类分子溶液体系时有着巨大的应用价值并且为生物大分子及其水合层的具体研究提供可能性。

参考文献:

- [1] Wang Qiang, Cao Zexian. Definition and quantification of hydration water in aqueous solutions [J/OL]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(1): 015101. (in Chinese)
- [2] Samir Kumar Pal, Jorgepeon, Ahmed H Zewail. Ultrafast surface hydration dynamics and expression of protein functionality: α -Chymotrypsin [J]. *Natl Acad Sci*, 2002, 99 (24): 15297-15302.
- [3] Ye Shuji, Li Chuanzhao, Zhang Jiahui, et al. Research progress of molecular structure and dynamics of biological water [J/OL]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68 (1): 013101. (in Chinese)
- [4] Svergun D I, Richard S, Koch M H J, et al. Protein hydration in solution: Experimental observation by X-ray and neutron scattering[J]. *Natl Acad Sci*, 1998, 95(5): 2267-2272.
- [5] Merzel F, Smith J C. Is the first hydration shell of lysozyme of higher density than bulk water [J]. *Natl Acad Sci*, 2002, 99(8): 5378-5383.
- [6] H Donald B Jenkins, Yizhak Marcus. Viscosity B-coefficients of ions in solution[J]. *Chem Rev*, 1995, 95(8): 2695-2724.
- [7] Yizhak Marcus. Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking[J]. *Chem Rev*, 2009, 109 (3): 1346-1370.
- [8] Damien Laage, Thomas Elsaesser, James T Hynes. Water dynamics in the hydration shells of biomolecules [J]. *Chem Rev*, 2017, 117(16): 10694-10725.
- [9] Otting G, Liepinsh E, Wuthrich K. Protein hydration in aqueous solution[J]. *Science*, 1991, 254(5034): 974-980.
- [10] Fayer M D. Dynamics of water interacting with interfaces, molecules, and ions[J]. *Acc Chem Res*, 2012, 45(1): 3-14.
- [11] Bakker H J. Structural dynamics of aqueous salt solutions[J]. *Chem Rev*, 2008, 108(4): 1456-1473.
- [12] Li Zuoxiang, Zhang Fang, Yang Fei. Terahertz transmission spectroscopy of Debye relaxation in ethanol/water mixtures [J]. *Journal of Molecular Science*, 2017, 33(4): 347-352. (in Chinese)
- [13] Peng Yan, Yuan Xiaorong, Zou Xiang, et al. Terahertz identification and quantification of neurotransmitter and neurotrophin mixture [J]. *Biomed Opt Express*, 2016, 7(11): 4472-4479.
- [14] Meng Zengrui, Shang Liping, Du Yu, et al. Absorption characteristics and simulation of FOX-7 in the terahertz range [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44 (4): 1121-1125. (in Chinese)
- [15] Schmuttenmaer C A. Exploring dynamics in the far-infrared with terahertz spectroscopy[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104 (4): 1759-1780.
- [16] Yang Xudong. The change in volume of a liquid as it mixes [J]. *Chemical Education*, 1999 (6): 37-39. (in Chinese)
- [17] Rønne C, Keiding S R. Low frequency spectroscopy of liquid water using THz time domain spectroscopy [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2002, 101(1): 199-218.
- [18] Liebe H J, Hufford G A, Manabe T. A model for the complex permittivity of water at frequencies below 1 THz[J]. *International Journal of Infrared Millimeter Waves*, 1991, 12 (7): 659-675.
- [19] Han Shiyang. Terahertz time-domain spectroscopy for water and biological sample imaging [D]. Nanjing: Nanjing University, 2018. (in Chinese)
- [20] Matvejev V, Zizi M, Stiens J. Hydration shell parameters of aqueous alcohols: THz excess absorption and packing density [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(48): 14071-14077.
- [21] Zang Tingting, Shi Wentao, Wang Zhichao. Calculation and application of partial molar volume [J]. *Chemical Industry Times*, 2018, 32(2): 35-40. (in Chinese)
- [22] Zarei H A, Jalili F, Assadi S. Temperature dependence of the volumetric properties of binary and ternary mixtures of water (1)+methanol(2)+ethanol (3) at ambient pressure (81.5 kPa) [J]. *Chem Eng Data*, 2007, 52(6): 2517-2526.
- [23] Dethlefsen C, Sorensen P, Hvidt A. Excess volumes of propanol-water mixtures at 5, 15, and 25 °C [J]. *Solution Chem*, 1984, 13(3): 191-202.