[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

浓度及冷冻-解冻处理对 CuCl_2 水溶液中 Cu^{2+} 区域结构的影响王文华¹ 赵林^{1,*} 阎波¹ 谭欣¹ 贺博² 潘志云²⁽¹⁾ 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; ⁽²⁾ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

摘要: 应用扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)光谱研究了 CuCl_2 水溶液中 Cu^{2+} 的区域环境结构, 通过测定 CuCl_2 水溶液在不同浓度条件下及冷冻-解冻(FT)处理前后 Cu K 边 EXAFS 吸收谱, 研究了浓度及冷冻-解冻处理对 Cu^{2+} 第一配位层结构的影响. EXAFS 实验结果表明, CuCl_2 水溶液中 Cu^{2+} 第一配位层距离中心原子 Cu 最近邻原子为 O 原子, 配位数介于 3.0–4.3 之间, Cu—O 键长在 0.192–0.198 nm 之间, 这种结构与 Cu^{2+} 的 Jahn-Teller 效应有关. 不同浓度的 CuCl_2 水溶液中 Cu^{2+} 的区域环境结构有很大不同, 随着 CuCl_2 水溶液浓度的升高, Cu^{2+} 第一配位层配位数减小, Cu—O 键伸长. 结构参数拟合结果证实冷冻-解冻处理对 Cu^{2+} 的区域环境结构有影响, CuCl_2 溶液经冷冻-解冻处理后, Cu^{2+} 第一配位层配位数变大, 热无序度增加.

关键词: EXAFS; CuCl_2 水溶液; 水合离子结构; 配位数; 浓度; 冷冻-解冻处理

中图分类号: O645

Effects of Concentration and Freeze-Thaw Treatment on the Local Structure of Cu^{2+} in CuCl_2 Aqueous SolutionsWANG Wen-Hua¹ ZHAO Lin^{1,*} YAN Bo¹ TAN Xin¹ HE Bo² PAN Zhi-Yun²⁽¹⁾ School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China;⁽²⁾ National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, P. R. China

Abstract: The microscopic local environmental structure of Cu^{2+} ions in copper chloride solutions was investigated by X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. The effects of salt concentration and freeze-thaw (FT) treatment on the first coordination shell of Cu^{2+} were analyzed by examining the Cu K edge EXAFS spectra of CuCl_2 aqueous solutions before and after FT treatment at various concentrations. The EXAFS results show that Cu^{2+} has 3.0–4.3 oxygen nearest neighbors with Cu—O bond length of 0.192–0.198 nm in the first coordination shell. These structural properties can be ascribed to the Jahn-Teller effect. We found differences in the microscopic local structure of Cu^{2+} for various concentrations in CuCl_2 aqueous solutions. With an increase in the salt concentration, the coordination number of Cu^{2+} decreases and the Cu—O bond length increases in the first coordination shell. The influence of FT treatment on the microscopic local environmental structure of Cu^{2+} was determined from the fitting results of the structural parameters. The coordination number of Cu^{2+} in its first coordination shell and the degree of thermal disorder increase when the FT treatment is operated in CuCl_2 aqueous solutions.

Key Words: EXAFS; CuCl_2 aqueous solution; Structure of hydrated ion; Coordination number; Concentration; Freeze-thaw treatment

水溶液中 Cu^{2+} 附近强大的电场使部分溶剂水分子在其周围发生定向排列, 形成水合铜离子. 已有研

究表明, Cu^{2+} 在水溶液中的配位情况及区域环境结构将影响蛋白质、酶、核酸等生物大分子的构象及其

Received: September 21, 2009; Revised: November 9, 2009; Published on Web: December 17, 2009.

*Corresponding author. Email: zhaolin@tju.edu.cn; Tel: +86-22-27891291.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20776096) and Key Laboratory of National Synchrotron Radiation, China (20081005G).

国家自然科学基金(20776096)及国家同步辐射实验室课题(20081005G)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

生物学效应^[1], 决定化学反应的性质、进程和方向^[2]. 因此, 水合铜离子结构的研究已引起许多科学家的重视, Licheri^[3]、Salmon^[4-6]、Valli^[7]、Magini^[8]、Ansell^[9]等采用 X 射线衍射、中子衍射技术研究了溶液中 Cu²⁺的区域环境结构. 但是由于受到实验手段的限制, 这些研究仅限于对高浓度($c(\text{Cu}^{2+}) \geq 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液样品的测定.

扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)光谱作为一种同步辐射特有的结构分析方法, 具有对中心吸收原子的局域结构(特别是在 0.1 nm 的范围内)化学环境敏感等特征, 因而能够在原子尺度上给出某一原子周围几个邻近配位壳层的结构信息^[10-11]. 与 X 射线衍射、中子衍射等传统方法相比, EXAFS 的最大优势在于能进行低浓度($c(\text{Cu}^{2+}) < 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液样品的测定, 测定的最低 Cu²⁺浓度可达 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[12]. Fontaine 等^[13]应用 EXAFS 研究了高浓度 CuBr₂ 溶液中 Cu²⁺的微观区域结构; 张晋京等^[14]应用 EXAFS 研究了 pH 值对 Cu(NO₃)₂ 溶液中 Cu²⁺微观区域结构的影响. 应用 EXAFS 系统研究浓度对 CuCl₂ 水溶液中 Cu²⁺区域环境结构的影响未见报道. 此外, 溶液经冷冻或加热等方法处理后其物理化学性质往往会发生改变, 李福志^[15]证实纯水经冷冻-解冻(FT)处理后其微观团簇结构发生了变化. 冷冻-解冻(FT)处理对溶液中金属离子微观区域环境结构的影响尚未引起人们的关注. 本文应用 EXAFS 测定了 CuCl₂ 水溶液中 Cu²⁺的区域环境结构, 探讨了溶液浓度和冷冻-解冻(FT)处理对其微观结构的影响, 这对于认识溶液的微观结构及其在环境中和生物体内的形态、作用机制具有重要意义.

1 实验部分

1.1 样品的制备及 EXAFS 数据的采集

将分析纯氯化铜(CuCl₂·2H₂O, 纯度 99.0%)溶于三次蒸馏水中, 配制成浓度分别为 0.05、0.25、1.0、2.0 mol·L⁻¹ 的 CuCl₂ 溶液, 用注射器将样品溶液注入有机玻璃样品槽后固定在 EXAFS 测定器上; 对于标样氧化铜(CuO, 纯度 99.0%)粉末样品, 将研磨之后的固体粉末均匀地涂抹于胶带上, 折叠之后用于 EXAFS 测定.

冷冻-解冻样品处理: 将 CuCl₂ 溶液放在 -25 ℃ 的冰箱中冷冻 24 h, 4 ℃ 下解冻, 室温下放置至常温. 冷冻-解冻样品在处理完毕后 6 h 内进行测定.

EXAFS 实验在中国科学技术大学国家同步辐

射实验室(NSRL)的 U7C-XAFS 实验线站进行. 存储环电子能量为 0.8 GeV, 平均电流强度为 160 mA, 超导 Wiggler 磁铁的磁场强度为 6 T, 单色器为平面双晶 Si(111)固定出口单色器, 探测器为充入 Ar/N₂ 混合气体的电离室, 能量分辨率约为 2 eV. CuCl₂ 溶液样品采用荧光模式测定 Cu K 吸收边(8986 eV)的 EXAFS 谱, 能量扫描范围为 8886–9976 eV; 固体 CuO 样品采用透射模式测定 Cu 原子 K 吸收边的 EXAFS 谱, 能量扫描范围为 8786–9989 eV.

1.2 EXAFS 谱的解析

获得的 EXAFS 谱采用 NSRL XAFS 软件^[16]进行解析, Cu K 边吸收谱经边前背景扣除(background removal)、归一化(data normalization) μ_0 拟合(fit μ_0 , μ_0 为拟合的单原子吸收数据)、 E - k 转换(k 空间转换和加权, k weight)后得到 EXAFS 图谱, 然后经傅立叶变换得到径向结构函数. 选取相应的配位峰经傅立叶反变换到 k 空间得到相应配位层的 EXAFS 谱. 对 Cu 原子第一配位层的 EXAFS 图谱进行结构参数拟合, 得到 Cu²⁺邻近原子的配位数、对应的配位原子间距 R 和 Debye-Waller 因子 σ^2 等参数.

2 结果与讨论

2.1 EXAFS 结果

图1为CuCl₂溶液的归一化Cu K边吸收谱, 所有溶液只有2个振荡信号峰出现在Cu K吸收边至边后大约200 eV的能量范围内, 更高能量区域的吸收曲线为光滑曲线, 这一结果说明CuCl₂水溶液中Cu²⁺最近邻区域只存在轻元素配体或无序度较大.

图2为CuCl₂溶液的Cu K边吸收谱经过边前背景扣除、归一化 μ_0 拟合、 E - k 转化后得到的 EXAFS 图谱, 即 $k^3\chi(k)$ - k 图, 其横坐标是光电子波矢 k , 纵坐标是 EXAFS 谱 $\chi(k)$ 乘以 k^3 权重. 图3为 1.0 mol·L⁻¹ CuCl₂ 溶液和 CuO 粉末(标样)的 Cu K 边 EXAFS 谱经傅立叶变换后得到的径向结构函数图谱, 各CuCl₂ 溶液的径向结构函数图谱见图4. 图3和图4的横坐标 R 均没有经过相移修正, 与实际间距大约相差 0.04 nm. 由于是溶液样品, CuCl₂ 溶液 EXAFS 谱的信噪比较低, 但由图3和图4仍然可以看到, CuCl₂ 溶液中 Cu²⁺第一配位层最近邻原子均为 O 原子, CuCl₂ 溶液高配位壳层的振荡信号非常弱, 观察到的主要为第一配位层的振幅峰, 结果进一步说明 Cu²⁺周围只存在短程有序结构. 此外, 由 Cu²⁺的径向结构函数可以看出, 随着溶液浓度的升高, 第一配位

峰的距离逐渐伸长。

利用 NSRL XAFS 软件包中的 LstSqr 程序^[16]对样品第一配位层的结构参数进行拟合, 图5为 CuCl_2

图1 CuCl_2 溶液的 Cu K 边归一化 EXAFS 光谱
Fig.1 Cu K edge normalized EXAFS spectra of CuCl_2 solutions

(a, b, c, d) FT (freeze-thaw)-untreated, (b', c', d') FT-treated;
 $c(\text{CuCl}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: (a) 0.05, (b, b') 0.25, (c, c') 1.0, (d, d') 2.0

图2 CuCl_2 溶液的 Cu K 边 EXAFS 图谱(k^3 权重)
Fig.2 Cu K edge k^3 -weight EXAFS spectra of CuCl_2 solutions

(a, b, c, d) FT-untreated, (b', c', d') FT-treated;
 $c(\text{CuCl}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: (a) 0.05, (b, b') 0.25, (c, c') 1.0, (d, d') 2.0

图3 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuCl_2 溶液和 CuO 粉末的傅立叶变换图谱

Fig.3 Fourier transform spectra of $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuCl_2 solution and CuO powder
R: interatomic distance

溶液第一配位层(Cu—O)的 Cu K 边 EXAFS 的振荡曲线和拟合曲线。由图5可见, 拟合效果较好。得到的拟合结果(配位键种类、配位数、键长、Debye-Waller 因子 σ^2 、能量位移校正、衰减因子和拟合相对误差)见表 1。

2.2 讨论

CuCl_2 溶液第一配位层 Cu—O 的 EXAFS 结构参数拟合结果表明, 所有样品距离中心原子 Cu 最

图4 CuCl_2 溶液的傅立叶变换图谱
Fig.4 Fourier transform spectra of CuCl_2 solutions
(a, b, c, d) FT-untreated, (b', c', d') FT-treated;
 $c(\text{CuCl}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: (a) 0.05, (b, b') 0.25, (c, c') 1.0, (d, d') 2.0

图5 CuCl_2 溶液第一配位层(Cu—O)的 EXAFS 振荡曲线(红圈)和拟合曲线(蓝线)
Fig.5 EXAFS oscillations (red circle) and the fitting curves (blue line) of the first coordination shell (Cu—O) of CuCl_2 solutions
(a) FT-untreated, (b) FT-treated

近邻的原子均为 O 原子, 第一配位层为 Cu^{2+} 结合溶剂水分子形成水合离子结构的第一水合层. 这是由于在 CuCl_2 水溶液中发生的离子水合作用减少了溶液中自由水分子的数量, Cu^{2+} 周围强大的电场作用使紧靠离子的第一层水分子定向地与 Cu^{2+} 牢固结合, 形成水合离子结构 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (n 为水合数), 第一水合层水合数介于 3.0–4.3 之间, Cu—O 键长在 0.192–0.198 nm 之间. 周期表中第一过渡金属元素离子的水合数大多数为 6^[17–19], Cu^{2+} 水合数较小的原因可归结为 Jahn-Teller 效应^[20]. Cu^{2+} 具有 d^9 电子构型, d 电子云属非对称性分布, 电子在简并轨道上的不对称分布导致分子的几何构型发生畸变, 从而降低分子的对称性和轨道的简并度使体系能量进一步下降^[21]. D' Angelo^[22]、Persson^[23] 等研究表明, Jahn-Teller 效应使得 Cu^{2+} 第一水合层 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 几何构型为扭曲的八面体, 其中四个赤道 O 原子由短键连接, Cu—O 键长在 0.196 nm 左右, 两个轴向 O 原子由长键连接, Cu—O 键长在 0.230 nm 左右. Pasquarello 等^[6] 认为 Jahn-Teller 效应使得 Cu^{2+} 第一水合层水合数是 5, 水合离子构型为类金字塔型或平面双三角锥形. Benfatto^[24] 采用 EXAFS 和 XANES (X-ray absorption near-edge structure) 研究了 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液 Cu^{2+} 第一配位层结构, 研究表明 Cu^{2+} 第一配位层配位数为 5. 事实上, 由于轴向 O 原子具有非常大的 Debye-Waller 因子, EXAFS 振动主要来源于赤道 O 原子的贡献, EXAFS 法对于轴向 O 原子的测定并没有太强的说服力. 铜水溶液赤道 Cu—O 键长约为 0.196 nm, 配位数约为 4, 这一实验结论已不存在争议. 由于 EXAFS 法测得的金属离子水合数是一个平均数, Fontaine 等^[13] 测得高浓度 CuBr_2 溶液 Cu^{2+} 水合数为 3.5 ± 0.5 , 我们测出的 Cu^{2+} 水合数在 3.0–4.3 之间, 与文献值较吻合. 在高浓度 CuCl_2 水溶液中, 由于 Cu—Cl 相互作用较强, Cu^{2+} 与 Cl^- 形成离子

对使 Cu^{2+} 水合数变小, 因此在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuCl_2 溶液中 Cu^{2+} 第一水合层水合数约为 3. 实验测出的 Cu—O 键长在 0.192–0.198 nm 范围内, 这与 D' Angelo 和 Persson 得到的 Cu—O 短键键长 (0.196 nm) 也基本吻合.

2.2.1 浓度对 CuCl_2 水溶液中 Cu(II) 的微观结构的影响

在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuCl_2 水溶液中, Cu^{2+} 第一水合层水合数为 4.2, Cu—O 键长为 0.193 nm, 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓溶液中, Cu^{2+} 第一配位层配位数减小到 3.0, Cu—O 键长伸长到 0.198 nm. CuCl_2 溶液中 Cu^{2+} 第一水合层 (Cu—O) 拟合结果表明, 不同浓度的 CuCl_2 水溶液中 Cu^{2+} 周围的区域结构有很大不同, 随着 CuCl_2 溶液浓度的升高, Cu^{2+} 第一配位层配位数减小, Cu—O 键长伸长. 根据 Bjerrum^[25]、Fuoss^[26] 和 Kraus^[27] 等提出的离子缔合理论, 由于静电引力的存在, 在强电解质溶液中, 当浓度达一定值时, 离子间可能形成各种形式的离子对, 这种离子对虽然不是热力学稳定物质, 但可以瞬间存在, 与未成对离子和各种形式的离子对间保持着平衡. 在 CuCl_2 稀溶液中, Cu—Cu 、 Cu—Cl 相互作用较弱, Cu^{2+} 与溶剂水的相互作用较强, Cu^{2+} 结合的水分子数较多, 形成的水合离子结构第一水合层的水合数较大, Cu—O 键长较短; 在 CuCl_2 浓溶液中, Cu—Cu 、 Cu—Cl 相互作用增强, Cu 原子与 Cl 原子形成离子对的几率增大, Cu^{2+} 原先结合 O 原子的位置被 Cl 原子占据^[9], 因此 Cu^{2+} 水合数变小.

2.2.2 冷冻-解冻处理对 CuCl_2 水溶液中 Cu(II) 的微观结构的影响

由表 1 可见, 不同浓度的 CuCl_2 水溶液经冷冻-解冻处理后, Cu^{2+} 第一水合层的水合数、 Cu—O 键长及热无序度均发生变化. 其中, Cu—O 键长的变化较小且无规律, 水合数和热无序度都较未冷冻-解冻处理样品大, 热无序度变大说明 CuCl_2 水溶液经冷

表 1 CuCl_2 溶液第一配位层 (Cu—O) 拟合结果^a
Table 1 Fit results for the first coordination shell (Cu—O) of CuCl_2 solutions^a

$c(\text{CuCl}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Condition	Bond	N	R/nm	σ^2	$\Delta E_0/\text{eV}$	S_0^2	Er
0.05	FT-untreated	Cu—O	4.2 ± 0.1	0.193 ± 0.000	0.0025	0.0	0.75	0.015
0.25	FT-untreated	Cu—O	4.0 ± 0.2	0.192 ± 0.002	0.0056	-1.9	0.75	0.031
	FT-treated	Cu—O	4.3 ± 0.3	0.194 ± 0.001	0.0081	0.0	0.96	0.063
1.0	FT-untreated	Cu—O	3.0 ± 0.2	0.194 ± 0.001	0.0025	0.0	0.75	0.055
	FT-treated	Cu—O	3.8 ± 0.2	0.193 ± 0.000	0.0081	0.0	0.75	0.040
2.0	FT-untreated	Cu—O	3.0 ± 0.3	0.198 ± 0.000	0.0059	5.6	0.75	0.013
	FT-treated	Cu—O	3.3 ± 0.2	0.195 ± 0.001	0.0081	2.1	0.75	0.054

^a Structure parameters: coordination number (N), Debye-Waller factor (σ^2), shift in energy reference (ΔE_0), amplitude reduction factor (S_0^2), relative error of parameter fitting (Er)

冻-解冻处理后其热稳定性变差. 冷冻-解冻处理对 Cu^{2+} 水合离子结构产生影响的原因可能有两种: 一是 CuCl_2 溶液中的溶剂水经过冷冻-解冻处理后, 水分子团簇结构变小^[15], 溶液中自由水分子增多, Cu^{2+} 与水分子结合几率增大, 而且这些水分子具有较强的自由能, 它们更容易与 Cu^{2+} 结合形成水合离子结构, 因而冷冻-解冻处理后 CuCl_2 水溶液中 Cu^{2+} 第一水合层水合数变大; 二是溶剂水经过冷冻处理变成冰后, 水的偶极矩变大. 当 CuCl_2 溶液经解冻处理在宏观上恢复到原来的温度后, 微观结构上并没有立即达到平衡, 需要一个较长的热力学稳定过程, 水的偶极矩仍然比未冷冻-解冻处理样品中溶剂水的偶极矩大^[28-29], 这也是冷冻-解冻样品热无序度较大的原因. 水的偶极矩增大使水分子与盐的正负离子的亲和能力增强, Cu^{2+} 的水合效应增强, 这也说明 CuCl_2 水溶液经冷冻-解冻处理后 Cu^{2+} 的水合数变大.

3 结 论

利用同步辐射扩展 X 射线吸收精细结构光谱研究了 CuCl_2 水溶液中 Cu^{2+} 的区域环境结构, 通过测定不同浓度及经过冷冻-解冻处理的 CuCl_2 水溶液 Cu K 边 EXAFS 谱, 分析了溶液浓度和冷冻-解冻处理对 Cu^{2+} 的区域环境结构的影响. 实验发现, CuCl_2 水溶液第一配位层中距离中心原子 Cu 最近邻的原子均为 O 原子, Cu^{2+} 周围强大的电场使一部分溶剂水分子在 Cu^{2+} 周围发生定向排列, Cu^{2+} 结合溶剂水分子形成水合离子结构 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. Cu^{2+} 第一水合层水合数介于 3.0–4.3 之间, Cu—O 键长为 0.192–0.198 nm, 这种结构与 Cu^{2+} 的 Jahn-Teller 效应有关. 浓度对 CuCl_2 水溶液中 Cu^{2+} 周围的区域结构有影响, 随着 CuCl_2 溶液浓度的升高, Cu^{2+} 第一水合层水合数减小, Cu—O 键长从浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 0.193 nm 伸长到 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 0.198 nm. 不同浓度的 CuCl_2 水溶液经冷冻-解冻处理后, Cu^{2+} 第一水合层水合数均变大, 热无序度也较未经冷冻-解冻处理的样品大.

致谢: 感谢合肥国家同步辐射实验室提供光源时间.

References

- Conway, B. E. Ionic hydration in chemistry and biophysics. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981: 729–741
- Fang, C. H. *Progress in Chemistry*, **1996**, **8**: 318 [房春晖. 化学

- 进展, **1996**, **8**: 318]
- Licheri, G.; Musinu, G.; Paschina, G.; Pinna, G.; Sedda, A. F. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **80**: 5308
- Salmon, P. S.; Neilson, G. W.; Enderby, J. E. *J. Phys. C-Solid State Phys.*, **1988**, **21**: 1335
- Salmon, P. S.; Neilson, G. W. *J. Phys.-Condes. Matter*, **1989**, **1**: 291
- Pasquarello, A.; Petri, I.; Salmon, P. S.; Parisel, O.; Car, R.; Toth, E.; Powell, D. H.; Fischer, H. E.; Helm, L.; Merbach, A. E. *Science*, **2001**, **291**: 856
- Valli, M.; Matsuo, S.; Wakita, H.; Yamaguchi, T.; Nomura, M. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**: 5642
- Magini, M. *J. Chem. Phys.*, **1981**, **74**: 2523
- Ansell, S.; Tromp, R. H.; Neilson, G. W. *J. Phys.-Condes. Matter*, **1995**, **7**: 1513
- Ma, L. D.; Yang, F. J. Introduction to synchrotron radiation applications. Shanghai: Fudan University Press, 2001: 149–166 [马礼敦, 杨福家. 同步辐射应用概论. 上海: 复旦大学出版社, 2001: 149–166]
- Wei, S. Q.; Sun, Z. H.; Pan, Z. Y.; Yan, W. S.; Zhong, W. J.; He, B.; Xie, Z.; Wei, Z. J. *China Univ. Sci. Tech.*, **2007**, **37**: 426 [韦世强, 孙治湖, 潘志云, 闫文盛, 钟文杰, 贺博, 谢治, 韦正. 中国科学技术大学学报, **2007**, **37**: 426]
- Marcus, Y. *Chem. Rev.*, **2009**, **109**: 1346
- Fontaine, A.; Lagarde, P.; Raous, D. *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, **41**: 504
- Zhang, J. J.; Wang, S.; Dou, S.; Xie, Z. L. *J. Agro-Environ. Sci.*, **2007**, **26**: 277 [张晋京, 王帅, 窦森, 谢忠雷. 农业环境科学学报, **2007**, **26**: 277]
- Li, F. Z. Ph. D. Dissertation. Beijing: Tsinghua University, 2002 [李福志. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2002]
- Zhong, W. J.; He, B.; Li, Z.; Wei, S. Q. *J. China Univ. Sci. Tech.*, **2001**, **31**: 328 [钟文杰, 贺博, 李征, 韦世强. 中国科学技术大学学报, **2001**, **31**: 328]
- Ohtaki, H. *Chem. Rev.*, **1993**, **93**: 1157
- Inada, Y.; Hayashi, H.; Sugimoto, K.; Funahashi, S. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 1401
- Nilsson, K. B.; Eriksson, L.; Kessler, V. G.; Persson, I. *J. Mol. Liq.*, **2007**, **131**: 113
- Bersuker, I. B. *Chem. Rev.*, **2001**, **101**: 1067
- Chaboy, J.; Munoz-Paez, A.; Merklung, P. J.; Marcosa, E. S. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**: 64509
- D'Angelo, P.; Bottari, E.; Festa, M. R.; Nolting, H. F.; Pavel, N. V. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **107**: 2807
- Persson, I.; Persson, P.; Sandström, M.; Ullström, A. S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, **7**: 1256
- Benfatto, M. *Phys. Rev. B*, **2002**, **65**: 174205
- Bjerrum, J. *Chem. Rev.*, **1950**, **46**: 381
- Fuoss, R. M. *J. Phys. Chem.*, **1978**, **82**: 2427
- Kraus, C. A. *J. Phys. Chem.*, **1956**, **60**: 129
- Gregory, J. K.; Clary, D. C.; Liu, K.; Brown, M. G.; Saykally, R. J. *Science*, **1997**, **275**: 814
- Rick, S. W. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**: 2276