Applied Physics 应用物理, 2024, 14(6), 412-423
Published Online June 2024 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/app
https://doi.org/10.12677/app.2024.146046

Hans汉斯

氯化钠在双溶剂中的拉曼光谱研究

彭　宇，房文汇*

长春理工大学物理学院，吉林 长春

收稿日期：2024年5月10日；录用日期：2024年6月13日；发布日期：2024年6月21日

摘　要

二甲基亚砜(DMSO)与液态水(H_2O)一样，在溶解多种无机盐方向展现出显著的能力。而DMSO与水的混合体系，因其独特的生物学和物理化学特性，已成为制药和有机化学体系研究领域的焦点。但以DMSO和H_2O作为双溶剂的研究还较少，在此基础上本文利用拉曼光谱技术手段并结合量子化学计算获得了氯化钠、水和二甲基亚砜三元溶液的拉曼光谱，得到了碱金属离子的溶剂化效应，并分析了其中的分子间相互作用，对于理解溶液中的离子扰动行为具有重要意义。此外，本文还利用二维相关拉曼光谱分析技术解决了重叠峰的问题，这有助于更准确地解释拉曼光谱中的各种峰值变化，从而深入理解溶液中分子间的相互作用。

关键词

二甲基亚砜，氢键，拉曼光谱

Raman Spectroscopy of Sodium Chloride in Two Solvents

Yu Peng, Wenhui Fang*

School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: May 10th, 2024; accepted: Jun. 13th, 2024; published: Jun. 21st, 2024

Abstract

Dimethyl sulfoxide (DMSO), like liquid water, shows a remarkable ability to dissolve a variety of inorganic salts. In particular, the mixed system of DMSO and water has become the focus of the research field of pharmaceutical and organic chemistry systems because of its unique biological and physicochemical properties. However, there are few researches on ternary solutions. On this

*通讯作者。

文章引用: 彭宇, 房文汇. 氯化钠在双溶剂中的拉曼光谱研究[J]. 应用物理, 2024, 14(6): 412-423.
DOI: 10.12677/app.2024.146046

basis, the Raman spectra of ternary solutions of sodium chloride, water and DMSO were obtained by means of Raman spectroscopy combined with quantum chemistry calculation. The solvation effect of alkali metal ions was obtained and the law of intermolecular interaction was analyzed, which is of great significance for understanding ion disturbance behavior in solution. In addition, the problem of overlapping peaks is solved by using two-dimensional correlation Raman spectroscopy, which helps to more accurately interpret the various peak changes in Raman spectra, so as to deeply understand the interaction between molecules in solution.

Keywords

Dimethyl Sulfoxide, Hydrogen Bonding, Raman Spectroscopy

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

二甲基亚砜(DMSO)是一种无色、无臭、高沸点的有机溶剂，具有出色的溶解性能，特别是在水中。作为一种被誉为“万能溶剂”的物质，与液态水一样，可溶解多种无机盐[1] [2] [3]。研究氯化钠、二甲基亚砜和水三元溶液的意义在于深入理解这种复杂混合溶液中的分子间相互作用、溶剂化效应以及溶质行为。这种研究对多个领域都具有重要意义，比如制药领域、有机化学领域、物理化学等。特别是 DMSO 与水的混合体系，因其独特的生物学和物理化学特性，已成为制药和有机化学体系研究领域的焦点[4] [5]。目前，对该溶液结构的研究依赖于一维光谱，而二维光谱在由 Noda [6]提出并得到发展，现已在研究相变、高分子材料和药物掺杂等方面得到广泛地应用，所以考虑利用二维相关拉曼光谱来分析，以解决重叠峰难以分离等问题[7] [8] [9] [10]。众多的研究表明，无机盐在 DMSO 或水中的行为受到广泛关注，特别是碱金属离子在 DMSO 和水这两种溶剂中均展现出了强烈的溶剂化作用。

许多实验研究也对碱金属盐在 DMSO 或 H_2O 中的行为进行了研究，结果表明碱金属离子表现出强烈的溶剂化作用，但是碱金属离子在双溶剂 DMSO-H_2O 中的变化，尤其是在外扰环境存在时，溶液内部微团簇的变化还少有研究[11]。2021 年吴晓静等人通过温度微扰，利用二维相关光谱(2D-IR)和量子化学计算对 LiCl/(DMSO-H_2O)溶液体系的微观团簇的变化进行了研究与讨论，获得了混合溶液中微观团簇对温度变化的规律[12]。在此基础上本文重点测量了温度扰动下氯化钠(NaCl)在双溶剂(DMSO/H_2O)中的拉曼光谱，并结合量子化学计算手段，深入探究分子与离子间的相互作用信息，这一综合性的研究方法有助于帮助更全面地理解盐类在复杂溶剂体系中的行为特性。

2. 实验试剂的制备与仪器

实验中使用的二甲基亚砜(DMSO)和氯化钠(NaCl)购自 Aladdin 试剂公司，以上样品在配置溶液前未进行提纯。DMSO 和 H_2O 的体积比为 1:1，混合之后加入 NaCl 粉末，直至饱和，取上层清液进行拉曼光谱测量。

使用 Renishaw InVia 显微共聚焦系统，测量纯 DMSO、DMSO/H_2O 以及 NaCl-(DMSO/H_2O)三元溶液的拉曼光谱。使用的激发光波长为 514.5 nm，为了精确收集毛细管中各溶液的光谱，使用放大倍数为 50 倍的显微镜物镜。实验过程中，激光功率被聚焦至 4 mW，分辨率为 1 cm^{-1}，光谱采集范围设定在 100~4000 cm^{-1}，测试积分时间设为 20 秒，且每个样品扫描次数为 3 次，以确保数据的准确性和可靠性。

3. 三元溶液的拉曼光谱分析

3.1. 二甲基亚砜的拉曼光谱分析

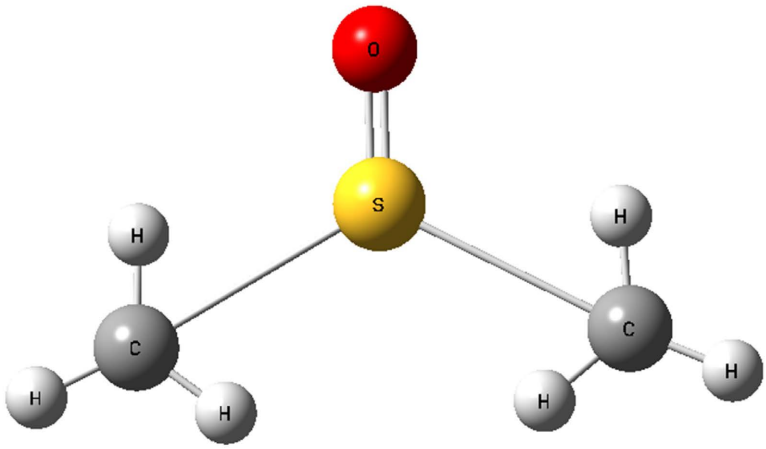

Figure 1. The optimized molecular structure of DMSO
图 1. 优化后的 DMSO 分子结构

Table 1. The information of the optimized molecular structure of DMSO
表 1. 优化后的 DMSO 分子结构信息

元素序号	元素符号	键长/Å	键角/°
1	S		
2	C	1.9098	
3	C	1.9095	106.721
4	O	1.6977	109.368
5	H	1.0845	106.738
6	H	1.0855	105.803
7	H	1.0865	103.282
8	H	1.0845	106.738
9	H	1.0865	109.368
10	H	1.0855	105.803

如图 1 所示，是 D 进行高斯优化之后的 MSO 的分子结构，得到的分子结构信息如表 1 所示，DMSO 是由一个硫原子、一个氧原子、两个碳原子和六个氢原子组成。B3LYP/6-311G++(d, p)水平上的量子化学计算表明，具有 Cs 对称的 DMSO 分子最为稳定。分子中唯一的对称面经过硫和氧原子，平分两个甲基。中心原子硫为 sp^3 杂化成键，形成的两个 OSC 键角为 106.9°。由于具有 Cs 对称结构，DMSO 共有 24 种振动模式，无简并模式存在。

如图 2 所示，是在室温下测量的 DMSO 的拉曼光谱，显示的是 100~4000 cm^{-1} 波段。DMSO 存在十个拉曼峰，v_1 是 C-S-C 反对称弯曲振动，v_2 是 C-S-C 反对称弯曲振动，v_3 是 C-S-C 对称摇摆振动，v_4 是 C-S-C 对称伸缩振动，v_5 是 C-S-C 反对称伸缩振动，v_6 是 H-C-H 摇摆振动，v_7 是 S=O 伸缩振动，v_8 是 C-H 的变形振动，v_9 是 CH_3 对称伸缩振动，v_{10} 是 CH_3 反对称伸缩振动。

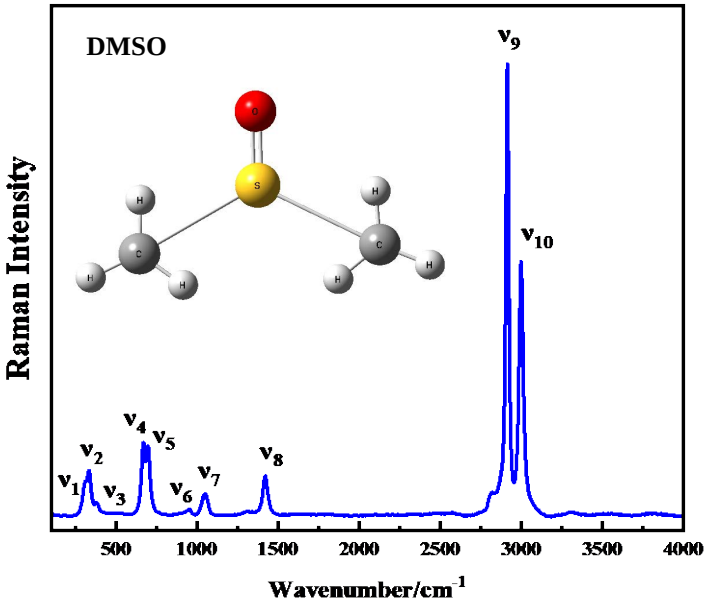

Figure 2. Raman spectrum of DMSO at room temperature
图 2. 室温下二甲基亚砜的拉曼光谱

3.2. 二甲基亚砜和水的拉曼光谱分析

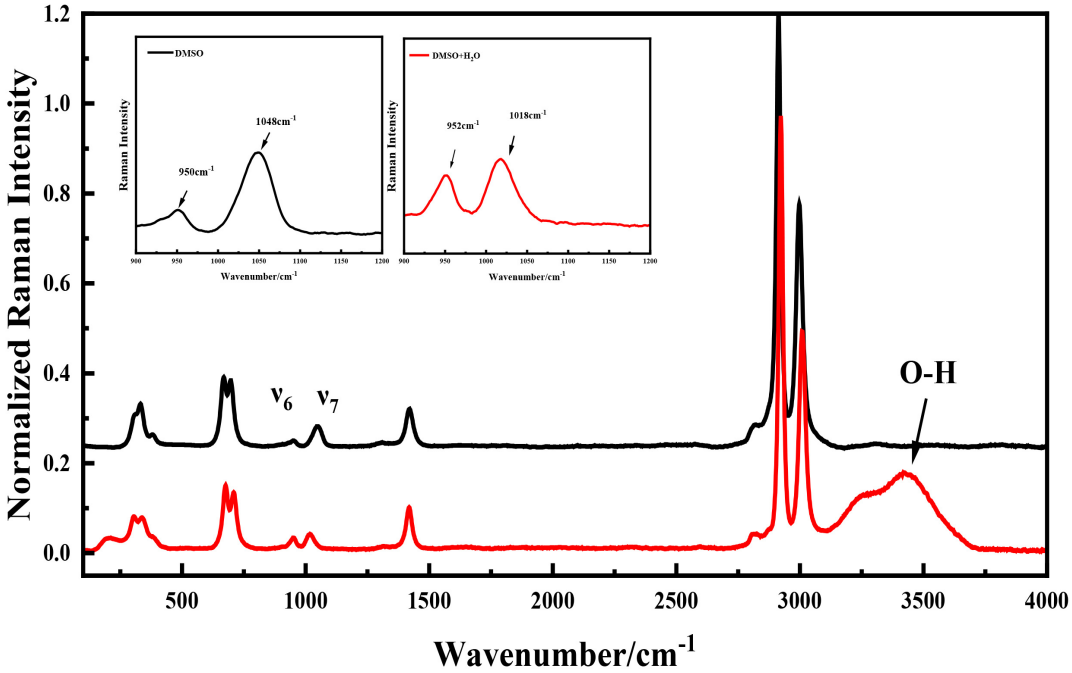

Figure 3. Raman spectroscopy of DMSO monomer (black) and DMSO aqueous solution (red)
图 3. DMSO 单体(黑色)和 DMSO 水溶液(红色)的拉曼光谱

如图 3 所示，为 DMSO 和 H_2O 进行 1:1 混合后的拉曼光谱图，在 3200~3800 cm^{-1} 波段范围内新出现的峰为水的 O-H 伸缩振动。当 DMSO 和水混合之后，在 900~1200 cm^{-1} 波段范围，拉曼峰呈现出显著的变化。值得注意的是，当 DMSO 和水混合之后，S=O 伸缩振动区域形成的拉曼峰向低波数方向发生频移，

且 v_7 的拉曼强度显著降低，v_6 拉曼强度显著增强，且增强的幅度要大于降低的幅度，这一变化反映了 DMSO 与水分子之间的相互作用，导致 S=O 键振动状态发生改变。

DMSO 具有物理化学性质，在很大程度上受到 S=O 基团的影响。在纯液态下，DMSO 表现出偶极缔合的特性，然后加入水之后，这种缔合作用会被分解，混合体系中存在氢键络合物，DMSO 的 O 原子和水分子中的 O-H 之间发生氢键作用，导致溶液的微观结构发生了变化。这说明，拉曼光谱中出现的频率变化是由二甲基亚砜氧原子和水氢原子之间形成的氢键引起的，而不是二甲基亚砜的自缔合引起的。为更深入分子混合溶液体系微观结构的变化，对 950~1200 cm^{-1} 范围的拉曼谱带进一步分析，可知 S=O 双键的拉曼峰位发生红移，形成的氢键左右会使 DMSO 中氧原子的电负性降低，根据振动力常数的表达式(1)：

$$\upsilon = (1/2\pi c)\sqrt{k/\mu} \tag{1}$$

可知，S=O 的振动频率变小。共价键的电子云密度会影响振动力常数的变化，在 S=O 双键中，电子云密度原本倾向于质量较大的 S 原子的一侧，但随着水的加入形成氢键作用，S=O 双键的键长增大，电子云密度向 S 原子发生偏移，从而向低波数方向发生了频移，故而 O-H 键向高波数方向发生了频移。可知，S=O 的振动频率变小。共价键的电子云密度会影响振动力常数的变化，在 S=O 双键中，电子云密度原本倾向于质量较大的 S 原子的一侧，但随着水的加入形成氢键作用，S=O 双键的键长增大，电子云密度向 S 原子发生偏移，从而向低波数方向发生了频移，故而 O-H 键向高波数方向发生了频移。

3.3. 氯化钠、二甲基亚砜和水的拉曼光谱及振动模式分析

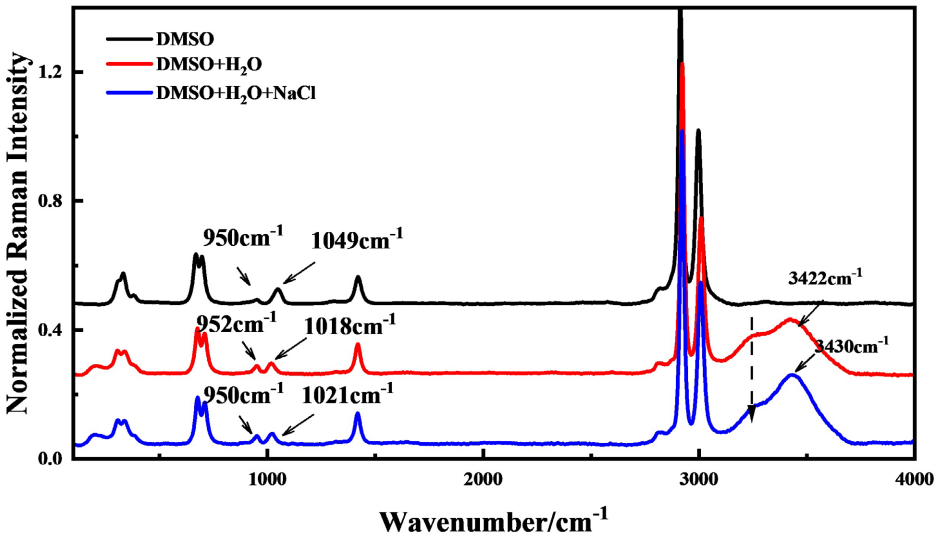

Figure 4. Raman spectra of DMSO monomer (black), DMSO/H_2O (red), and NaCl-(DMSO/H_2O) (blue)
图 4. DMSO 单体(黑色)、DMSO/H_2O (红色)和 NaCl-(DMSO/H_2O) (蓝色)的拉曼光谱

如图 4 所示，将 DMSO 与水体积比为 1:1 进行混合，混合之后加入 NaCl 粉末，直至饱和，饱和后取上层清液测量拉曼光谱。在双溶剂中加入 NaCl 粉末可知，S=O 伸缩振动区域内的两个拉曼峰的拉曼强度差发生了明显变化，并且也发生了频移，v_6 发生红移(低波数方向)，频移约 2 cm^{-1}，v_7 发生蓝移，频移约 2 cm^{-1}，此频移较小，但经过多次实验，均会出现此频移现象。在 O-H 伸缩振动区域内，最高峰发生蓝移，频移约 8 cm^{-1}，肩峰的拉曼强度显著降低，且拉曼峰的半峰宽也变窄。

以上信息说明 Na^+加入溶液之后，打破了原溶剂的稳定结构，Na^+通过直接与 DMSO 分子的 S=O 双

键上氧的孤对电子或 H_2O 的 O-H 键上氧的孤对电子成键，影响了混合溶液体系的内部微观结构。而在 O-H 伸缩区域内发生的拉曼光谱的变化是由于溶液中的 Cl^-与水的 O-H 形成了氢键作用，对水中原有的四面体氢键网络结构造成了破坏。同时本文认为不排除 Na^+的溶剂化作用同时也会影响该氢键网络结构，但是已有研究表明，溶液中的阳离子对水的四面体氢键结构影响较小，可忽略不计，该变化主要还是归因于阴离子[13] [14] [15]。

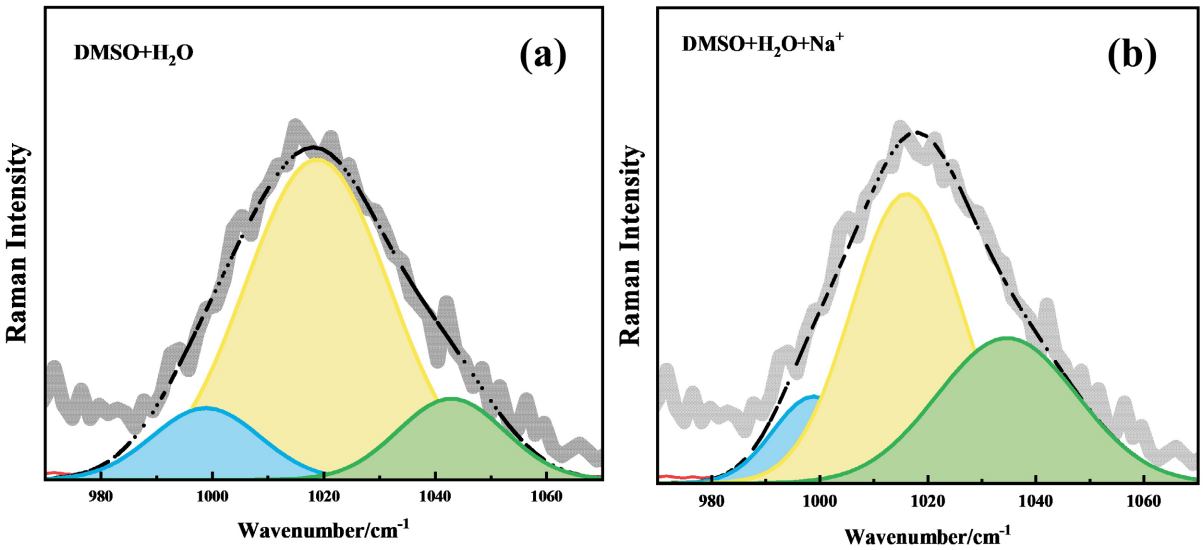

Figure 5. Gaussian fitting result graph (a) DMSO/H_2O (b) Na^+-(DMSO/H_2O)
图 5. 高斯拟合结果图 (a) DMSO/H_2O (b) Na^+-(DMSO/H_2O)

由于二甲基亚砜(DMSO)的 S=O 伸缩振动区域与甲基的摇摆振动区域存在重叠的现象，同时 DMSO 自身还存在着自缔合作用，这些因素共同导致了该谱带的复杂性。当在溶液中加入钠离子后，观察到 S=O 伸缩振动峰发生了明显变化，具体表现为振动强度减弱。这种变化可能是由于金属离子与 DMSO 分子中的 O 原子发生了新的配位键或者是离子键，从而影响了其振动状态。此外，金属离子的加入也可能改变了 DMSO 分子间的缔合作用，进一步影响了 S=O 伸缩振动。为了更深入理解这一现象，进行拟合分析，该区域内的谱带可以拟合分成三个峰：1058 cm^{-1}，1043 cm^{-1} 和 1027 cm^{-1}，如图 5 所示，低波数的拟合峰 a 归属于 DMSO 二聚体的 S=O 伸缩振动，高波数的拟合峰 b 归属于未缔合的 S=O 伸缩振动[3]。液态 DMSO 由单体和二聚体构成，加入盐水溶液之后，溶液体系中存在的 DMSO 二聚体和 DMSO 单体的比例会下降，这意味着溶液中的团簇结构比例会发生变化或者可能会出现了新的团簇结构。但是团簇结构的变化的是否还存在其他的影响因素也是要考虑的问题之一，对此下一节探究了温度为扰动时的对混合溶液的影响。

4. 温度对三元溶液体系影响的拉曼光谱分析

如图 6 所示，是 20℃~120℃温度范围的三元溶液的全谱(100~4000 cm^{-1})。如图 7 所示，分别是 S=O 伸缩振动区域(800~1200 cm^{-1})、C-S-C 伸缩振动区域(600~800 cm^{-1})、C-H 伸缩振动区域(2600~3200 cm^{-1})和 O-H 伸缩振动区域(3100~3600 cm^{-1})。在双溶剂中加入 Na^+之后，随温度升高，伸缩振动区域内两处位置的拉曼峰的相对拉曼强度差反而是逐渐减小的，且 949 cm^{-1} 处的拉曼峰和 1018 cm^{-1} 处的拉曼峰，随温度的升高均发生了蓝移(高波数方向)，但移动较小。而 C-S-C 伸缩振动区域内，低波数处的拉曼峰向低波数方向发生频移，而高波数处的拉曼峰向高波数方向发生频移。为分析 S=O 区域内 DMSO 分子内部

组成的变化情况，进行高斯拟合，如图 8 所示。

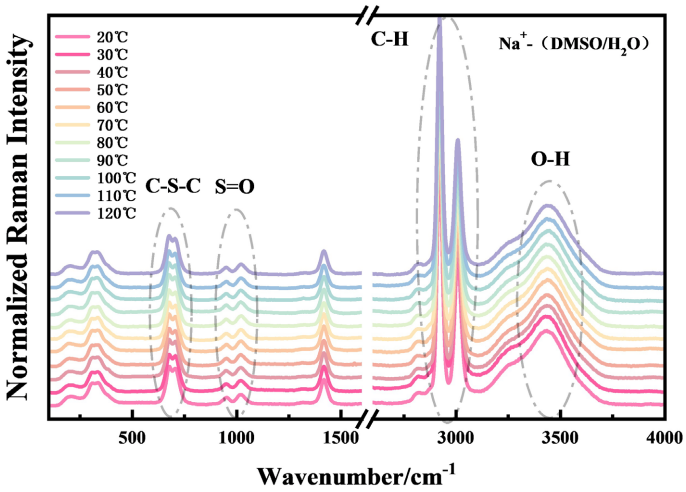

Figure 6. Raman spectra of Na^+-($DMSO/H_2O$) in the temperature range of 20˚C~120˚C
图 6. Na^+-($DMSO/H_2O$)在 20℃~120℃温度范围内的拉曼光谱

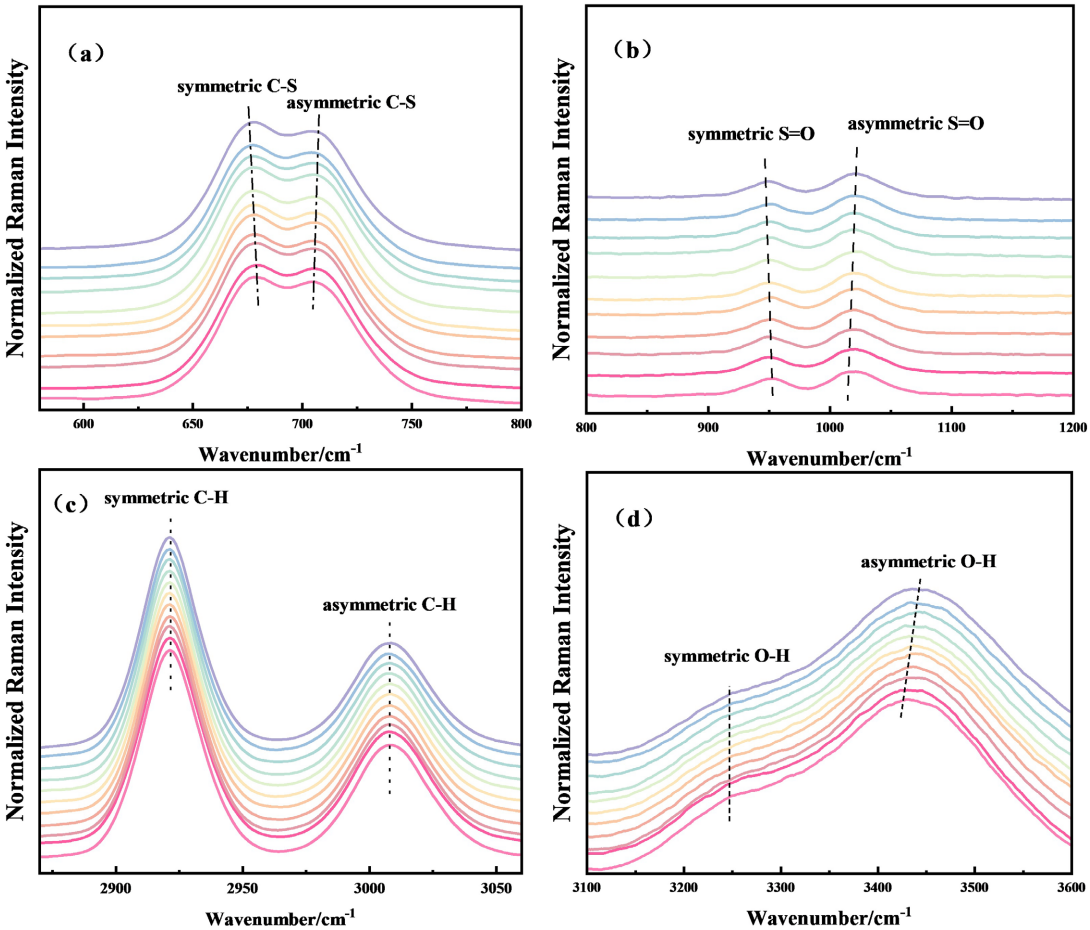

Figure 7. Raman spectra of Na^+-($DMSO/H_2O$) in the temperature range of 20˚C~120˚C (a) S=O stretching vibration (b) C-S-C stretching vibration (c) C-H stretching vibration
图 7. Na^+-($DMSO/H_2O$)在 20℃~120℃温度范围内的拉曼光谱 (a) S=O 拉伸振动 (b) C-S-C 拉伸振动 (c) C-H 拉伸振动

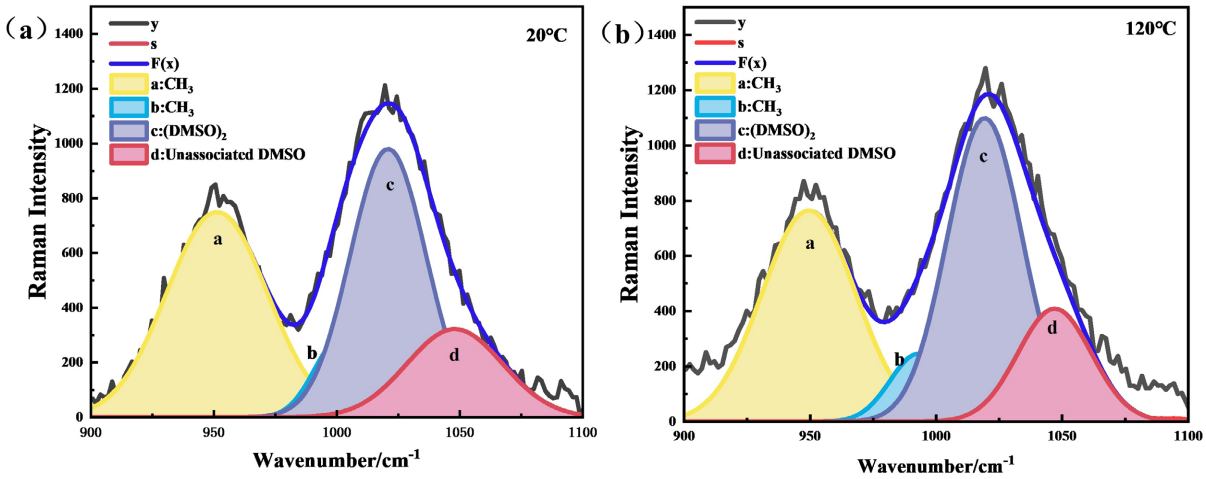

Figure 8. Gauss fitting results for the temperature range of 20˚C~120˚C (a) 20˚C (b) 120˚C
图 8. 温度范围 20℃~120℃的高斯拟合结果 (a) 20℃ (b) 120℃

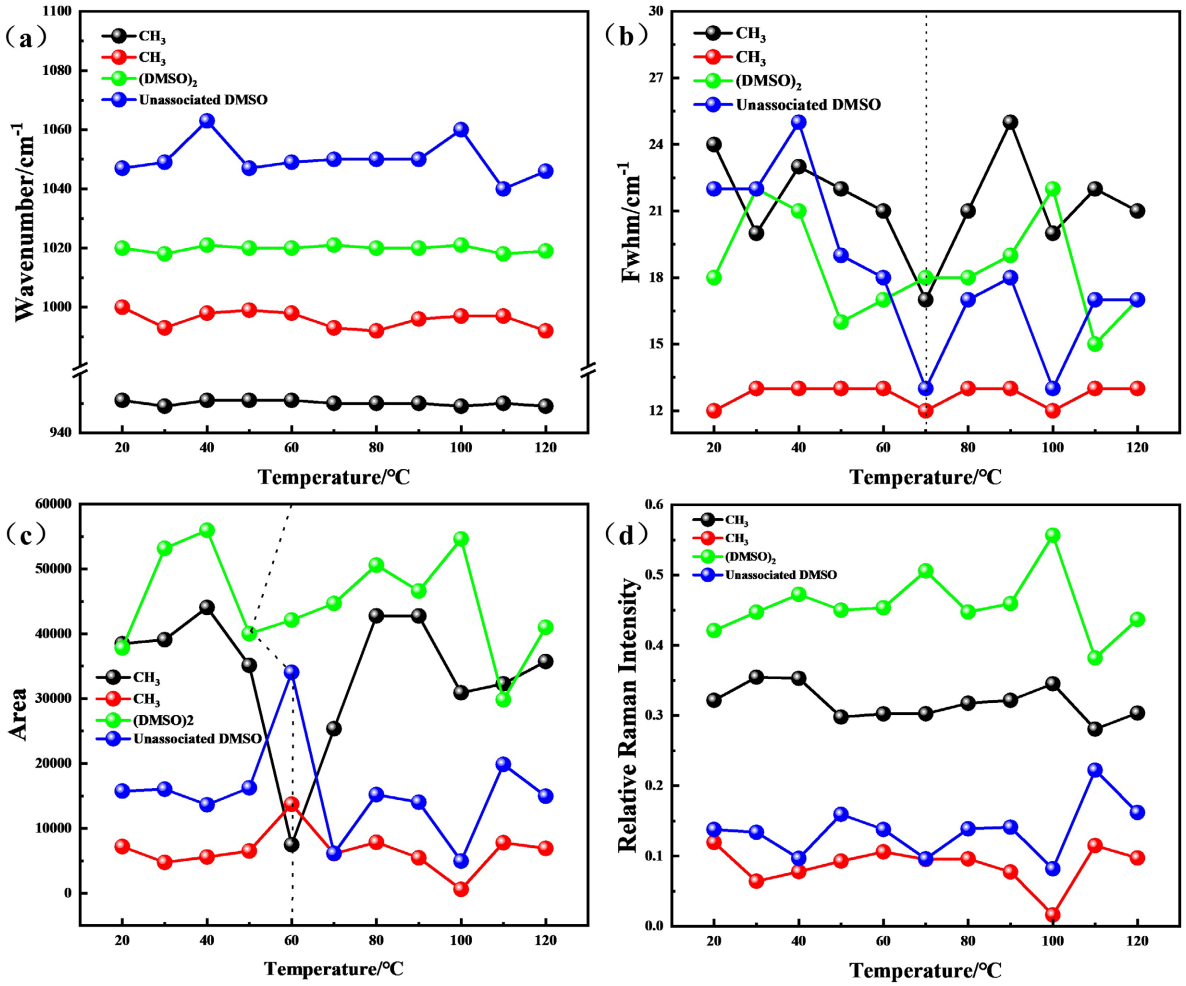

Figure 9. Raman peak of ternary solution in the temperature range of 20˚C~120˚C (a) Change in central wave number (b) change in half-peak width (c) change in peak area (d) change in relative intensity
图 9. 20℃~120℃温度范围内的三元溶液拉曼光谱 (a) 中心波数变化 (b) 半峰宽变化 (c) 峰面积变化 (d) 相对强度变化

如图 9 所示，分析了中心波数，半峰宽，峰面积以及相对强度的变化，通过以上分析可知，在温度升高过程中，a 的中心波数基本保持不变。而 DMSO 的二聚体形式：40℃以前显著降低，直到大约 40℃达到一个最低值，随温度升高至 100℃，波数、半高宽、峰面积以及相对强度比均在升高，但是在 100℃以上却呈现降低的趋势。未缔合的 DMSO 分子在 100℃以上，峰位、半高宽和峰面积能呈现增大趋势，在 90℃以下，低温度范围内，半峰宽和峰面积呈现降低趋势。因此本文认为低温环境利于促进 DMSO 二聚体结构的形成，此时溶液中未缔合的 DMSO 分子所占比例较少，而在较高温度环境下不利于形成 $(DMSO)_2$，这时溶液中未缔合的 DMSO 分子较多。

5. 二维拉曼光谱分析

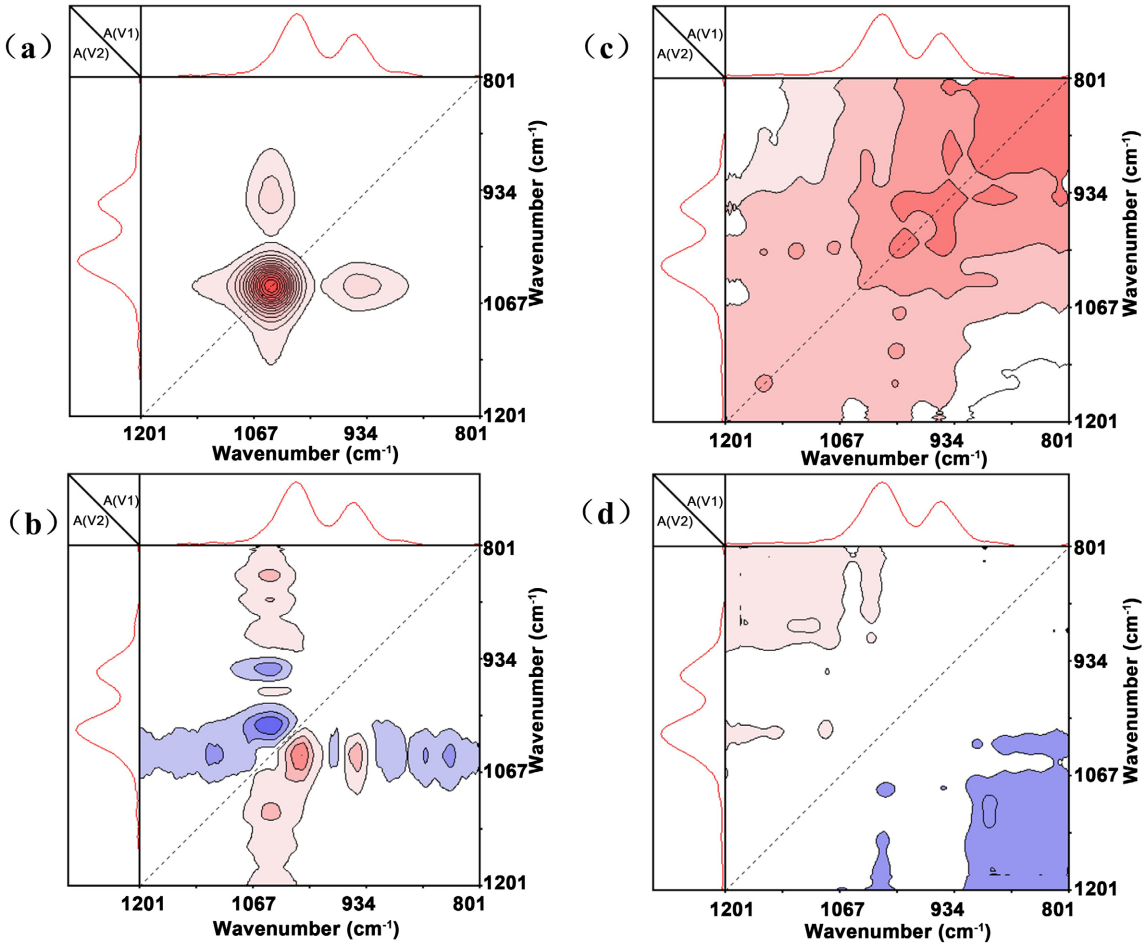

Figure 10. (a) Synchronous correlation spectra of DMSO aqueous solution (b) Asynchronous correlation spectra of DMSO aqueous solution (c) Synchronous correlation spectra of Na^+-(DMSO/H_2O) solution (c) Asynchronous correlation spectra of Na^+-(DMSO/H_2O) ternary solution

图 10. (a) DMSO 水溶液同步相关谱 (b) DMSO 水溶液的异步相关谱 (c) Na^+-(DMSO/H_2O)溶液的同步相关谱 (c) Na^+-(DMSO/H_2O)三元溶液的异步相关谱

二维相关光谱(2D-COS)是一种多功能定性分析工具，能够反映不同外扰环境对研究体系的动态影响，也可以提高光谱的分辨率，二维相关光谱包括同步二维光谱和异步二维红外[16]。2D-COS 生成的同步和异步相关光谱阐明了扰动范围内光谱分量对光谱变化的方向和序列。同步二维红外光谱是一种强大的技术，它能够通过分析对角线峰(自动峰)来揭示分子在受到物理微扰时的动态变化以及分子间的相互作用。

对于混合溶液中团簇内分子 S=O 双键的研究，二维光谱的应用尤为重要，因为它能够区分一维光谱上可能被覆盖的弱峰，并揭示外扰动引起的运动次序。

首先，通过二维光谱的对角线峰，可以识别出混合溶液中不同分子类型的 S=O 双键。这些峰的强度反映了吸收峰对物理微扰的敏感程度，从而帮助区分不同类型的 S=O 双键。其次，二维光谱能够揭示 S=O 双键的动态变化，随着物理微扰(如温度变化、溶剂组成变化等)的施加，S=O 双键的振动状态会发生变化，这些变化会在二维光谱上表现为对角线峰的移动或强度的变化。通过分析这些变化，可以了解 S=O 双键在混合溶液中的动态行为。最后，通过比较加入钠离子前后二维光谱的变化，可以探讨钠离子对 S=O 双键的影响，钠离子的加入可能会改变混合溶液的溶剂化效应、分子间相互作用等，这些变化会在二维光谱上得到反映。

如图 10 所示，左边第一列是在温度扰动时，DMSO 水溶液的 H-C-H 摇摆振动模式和 S=O 伸缩振动模式的同步二维相关光谱(a)和异步二维相关光谱(b)，在波数 1051 cm^{-1} 处出现一个自动峰，表明光谱强度变化主要集中在这个波数附近，并且在(1049, 949)频率处有一个自动峰，该自动峰的出现说明了 ν_6 和 ν_7 有很强的协同作用，作用方向相同，也就是说，当存在外部环境的扰动时，光谱的强度同时增大或者减小。而异步相关光谱出现的交叉峰说明了波数为 949 cm^{-1} 位置的拉曼峰的光谱强度变化要先于 1049 cm^{-1} 位置处的拉曼峰。最右一列是 Na^+-(DMSO/H_2O)三元溶液的二维同步相关光谱(c)和异步相关光谱(d)，同步和异步相关光谱表明了波数为 949 cm^{-1} 和 1051 cm^{-1} 位置的拉曼峰受温度扰动时同时发生变化。

6. 密度泛函计算

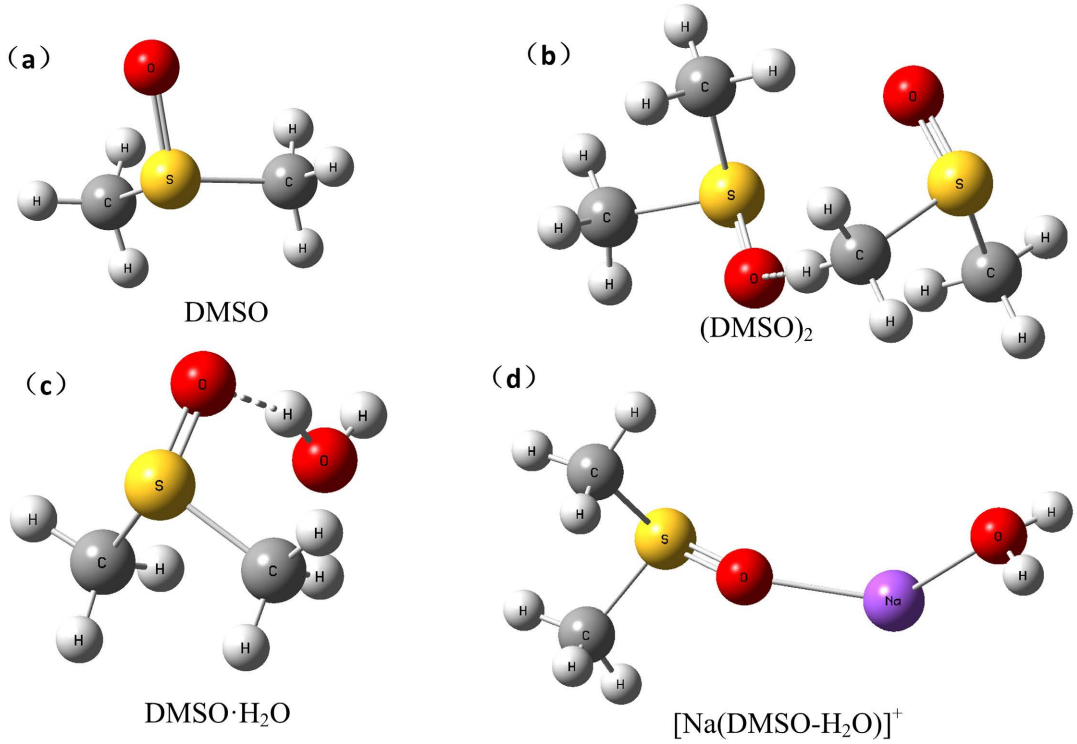

Figure 11. The stable configurations (a) DMSO (b) $(DMSO)_2$ (c) DMSO·H_2O (d) $[Na(DMSO\text{-}H_2O)]^+$ were obtained by B3LYP optimization

图 11. B3LYP 优化得到各团簇分子的稳定构型 (a) DMSO (b) $(DMSO)_2$ (c) DMSO·H_2O (d) $[Na(DMSO\text{-}H_2O)]^+$

为验证实验拉曼光谱的结论，本文利用密度泛函计算方法在 B3LYP 理论水平上对$[Na^+(DMSO)_n]^+$体

系和二聚体 DMSO 进行结构优化，如图 11 所示，对该体系采用 6-311G++(d, p)基组，获得可能的定态结构[。液态 DMSO 分子间依靠 S=O 间的作用强烈地缔合，形成环状、线状二聚体乃至更高形式的缔合物，当 DMSO 与其他溶剂或者离子发生相互作用时，内部团簇结构会发生变化。钠离子具有空的价电子轨道，它倾向于与带有孤对电子的原子形成配位键，该理论计算与实验结构相一致，说明了三元溶液间的分子间相互作用的物理规律。

7. 结论

通过拉曼光谱技术手段获得了氯化钠、水和二甲基亚砜三元溶液的拉曼光谱，研究了碱金属离子(Na^+)在双溶剂(DMSO-H_2O)中的溶剂化效应。通过测量不同温度的拉曼光谱得到了 S=O 双键对温度比较敏感的性质，拉曼强度会发生明显的变化，随温度升高溶液中的分子内部微观构型会发生变化。此外，本文利用二维相关拉曼光谱分析技术解决了重叠峰的问题，这有助于更准确地解释拉曼光谱中的各种峰值，从而深入地理解溶液中分子与分子间的相互作用，以补充科学的数据。

参考文献

[1] 刘阿钻. 盐溶液体系(M = Li, K, Mn)光谱[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.

[2] 李芝芬, 黄忆宁, 王蕾等. NaCl、KCl 在 CH3OH + DMF 或 DMSO 混合溶剂中的溶解度, 278、288、298、303、313 K [J]. 物理化学学报, 1988, 4(2), 177-181.

[3] Hu, Q. and Zhao, H. (2019) Understanding the Effects of Chlorine Ion on Water Structure from a Raman Spectroscopic Investigation up to 573 K. *Journal of Molecular Structure*, **1182**, 191-196. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.053

[4] Yamanaka, K., Yamagami, M., Takamuku, T., *et al*. (1993) X-ray Diffraction Study on Aqueous Lithium Chloride Solution in the Temperature Range 138-373 K. *Journal Physical Chemistry*, **97**, 10835-10839. https://doi.org/10.1021/j100143a051

[5] Ge, H., Zhan, Y., Yang, H., *et al*. (2022) Raman Spectroscopy Study for the Systems (LiCl-H_2O and LiCl-$MgCl_2$-H_2O): Excess Spectra and Hydration Shell Spectra. *Spectrochimica Acta Part A*: *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **267**, Article ID: 120543. https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120543

[6] Lu, X., Dou, Z., Yang, B., *et al*. (2021) Investigation of Intermolecular Interactions in Organic Solutions by Combining Two-Dimensional Correlation Raman Spectroscopy and DFT Simulation: Example of Methanol and Chloralkane. *Journal of Molecular Liquids*, **343**, Article ID: 117147. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117147

[7] Kropman, M.F. and Bakker, H.J. (2001) Dynamics of Water Molecules in Aqueous Solvation Shells. *Science*, **291**, Article 2118. https://doi.org/10.1126/science.1058190

[8] Bouzzizi, S., Nasr, S., Jaidane, N., *et al*. (2006) Local Order in Aqueous NaCl Solutions and Pure Water: X-Ray Scattering and Molecular Dynamics Simulations Study. *Journal Physical Chemistry B*, **110**, 23515-23523. https://doi.org/10.1021/jp0641583

[9] Gorobets, M.I., Ataev, M.B., Gafurov, M. M., *et al*. (2014) Raman Study of Solvation in Solutions of Lithium Salts in Dimethyl Sulfoxide, Propylene Carbonate and Dimethyl Carbonate.

[10] Chandra, A. (2003) Dynamical Behavior of Anion-Water and Water-Water Hydrogen Bonds in Aqueous Electrolyte Solutions: A Molecular Dynamics Study. *Journal Physical Chemistry B*, **107**, 3899-3906. https://doi.org/10.1021/jp022147d

[11] 张元志, 吴晓静, 王小艳, 等. 温度对 LiCl 和 $LiNO_3$/N,N-二甲基甲酰胺溶液结构的影响[J]. 分子科学学报, 2013, 29(3): 217-222.

[12] 吴晓静, 李醒醒, 李志, 等. 温度对 LiCl/(DMSO-H_2O)溶液影响的 2D-IR 研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(5): 1436-1441.

[13] Li, R., Jiang, Z., Guan, Y., *et al*. (2009) Effects of Metal Ion on the Water Structure Studied by the Raman O-H Stretching Spectrum. *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**, 1200-1204. https://doi.org/10.1002/jrs.2262

[14] Liu, D., Ma, G., Levering, L.M., *et al*. (2004) Vibrational Spectroscopy of Aqueous Sodium Halide Solutions and Air-Liquid Interfaces: Observation of Increased Interfacial Depth. *Journal Physical Chemisitry B*, **108**, 2252-2260. https://doi.org/10.1021/jp036169r

[15] Sun, Q. (2012) Raman Spectroscopic Study of the Effects of Dissolved NaCl on Water Structure. *Vibrational Spectroscopy*, **62**, 110-114. https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.05.007

[16] Lu, T. and Chen, Q. (2021) Shermo: A General Code for Calculating Molecular Thermochemistry Properties. *Computational and Theoretical Chemistry*, **1200**, Article ID: 113249. https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113249