

基于新型超低频拉曼光谱的液态水分子高温研究

沈艳婷, 吴震东, 黄兴涛, 管郡智

浙江科技学院理学院应用物理系, 浙江 杭州 310023

摘要 液态水是地球上大多数生化过程的化学支柱, 对生物的新陈代谢是必不可少的。因此, 它是一个跨科学领域的关键课题。水的理化特性被认为是氢键衍生结构的结果。然而, 目前还很难在实验上定量地将水分子的理化特性与氢键结构联系起来形成完整的液态水分子结构理论。拉曼光谱因其快速、无损等优点成为表征液态水分子结构及其变化规律的主要手段。目前, 水分子的拉曼光谱主要研究的是其高频振动模。然而, 液态水较宽的低频拉曼模是氢键及其局部结构效应的结果, 包含高频峰无法表征的特征信息, 而超低频拉曼特征峰仍能在高温下揭示水分子(超)结构的许多关键细节。因此, 在实验上实现对水分子的新型高温超低频拉曼光谱($5\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 频率区域), 探测得到理论预测的全部四种平动特征模, 包括弯曲模(51.7 cm^{-1})、扭转模(81.4 cm^{-1})、对称(154.0 cm^{-1})和不对称拉伸模(188.6 cm^{-1}), 并在 225.2 cm^{-1} 处额外发现了平动-旋转耦合特征模。所有特征模都被精确指认。高温超低频拉曼光谱实验发现, 首先在特征峰频率上, 由于高温下氢键断裂导致水分子间的平均结构关联长度(SLG)迅速缩短, 当温度从 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 所有四种超低频特征模的频率都随温度升高而大幅蓝移。其次在特征峰强度上, 拉伸模的强度在 100 和 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间出现明显降低。而弯曲模的强度随着拉伸模频率从高频到低频依次升高, 这是理论研究从未涉及的。最后在斯托克斯/反斯托克斯比值($R_{S/AS}$)上, 温度在 $150\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时(压强约为 2 kbar), $R_{S/AS}$ 迅速从 1.1 增加到 1.3 ; 当温度高于 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $R_{S/AS}$ 随温度线性变化。综上所述, 通过对水分子各共振模的频率蓝移、强度变化, 以及斯托克斯/反斯托克斯比值等特征进行细致研究, 得到温度对水分子结构, 尤其是氢键衍生特性的影响。该新型高温超低频拉曼光谱方法, 填补了部分理论空白, 为深入全面地理解水分子结构提供了重要的实验依据。

关键词 超低频拉曼光谱; 水分子; 氢键; 高温

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)05-1458-06

引言

高压和高温下水分子的性质和相图对化学、物理、生物医药甚至天文等众多科学领域都有着重要的意义^[1-2]。特别是在极端条件下, 水的状态从氢键转变为离解为主。因此, 水的特性对于识别和理解极端条件下的众多化学反应具有十分重要的意义^[3]。

就单个水分子而言, 氢键的寿命相当有限(通常在皮秒时间尺度), 并且取决于外界温度和压力。液态水分子的主要平均结构是四面体, 如图 1, 也存在三角对称和环对称结构。由于高度的偶极性, 水显示出显著的微观特性, 包括其接近最高密度点的异常行为, 以及其液相中四面体结构(氢键)的动态重组、温度依赖性等。这些微观特性决定了宏观

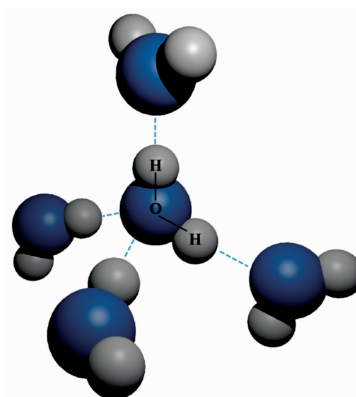


图 1 常温下液态水分子四面体结构的 3D 图
Fig. 1 3D Tetrahedral structure of liquid water at room temperature

收稿日期: 2019-01-22, 修订日期: 2019-03-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(11747131), 浙江省自然科学基金项目(LQ18E020001, LGC19A040001)资助

作者简介: 沈艳婷, 1989 年生, 浙江科技学院理学院应用物理系讲师 e-mail: shenyanting@zust.edu.cn

上可观察到的水的特性,比如沸点和黏度。水的这些理化特性被认为是氢键衍生结构的结果。2014年,Guo等^[4]以亚分子级的分辨率捕获了单个水分子及其四面体结构的位置和方向,实现了区分水分子单体的方向和四面体在实际空间中的氢键方向性。然而,目前还很难在实验上定量地将水分子的理化特性与氢键结构联系起来,从而形成完整的液态水分子结构理论。

目前研究高温水的氢键结构的谱学方法有核磁共振、拉曼光谱、中子衍射和微波光谱等。其中,拉曼光谱因其快速、无损等优点成为表征液态水分子结构及其变化规律的主要手段^[5]。通常,水分子的拉曼光谱主要研究的是其高频振动模,高频弯曲模位于约 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$,高频伸缩模位于约 $2\ 700\sim 3\ 900\text{ cm}^{-1}$ 之间^[6]。Sun^[7]将伸缩峰位于 $3\ 220$ 与 $3\ 440\text{ cm}^{-1}$ 的峰分别表示为水溶液的强氢键组分(strong hydrogen bonding, HBS)与弱氢键组分(weak hydrogen bonding, HBW),并研究了其不同温度与压强下的规律。

而早前研究认为,液态水较宽的低频拉曼模是氢键及其局部结构效应的结果,包含高频峰无法表征的特征信息^[8]。Segre和Bolla先后发现了频率在 175 和 60 cm^{-1} 附近的低频水分子拉曼模^[9],并将这两种振动模式分别指认为拉伸模(stretching mode)和弯曲模(bending mode)。氢键弯曲表明,一个水分子相对于另一个水分子的在垂直于 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 方向上平移运动;而氢键拉伸表明其运动平行于 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 。氢键能级的分裂是由另一个拉曼模,即扭转模(torsion mode),引起的。其中,拉伸模由对称分量和非对称分量组成,并且对称拉伸模的频率比不对称模低。2011年,Galvin和Zerulla首次在实验上测得并指认了水分子四种低频拉曼弯曲模、扭转模、对称和不对称拉伸模^[9]。

温度是影响氢键的最敏感参数之一。随着温度的升高,水分子热运动加剧,生命周期缩短,氢键频繁分裂。然而,不同于其高频振动峰,超低频拉曼特征峰仍能在高温下揭示水分子(超)结构的许多关键细节。

因此,本文通过新型超低频拉曼光谱,研究了纯液态水分子的结构与温度($0\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$)间的依赖关系。四种已知的低频振动模(弯曲、扭转、对称和非对称拉伸模)均在实验上被探测得到,并通过Voigt线型曲线拟合进行了指认。我们发现,在高温下,以上四种特征峰均出现频率蓝移。此外,还对比分析了特征峰的斯托克斯和反斯托克斯比,以详细研究温度与水分子氢键断裂的依赖关系。

1 实验部分

超低频(低至 5 cm^{-1})拉曼光谱的精确探测是对实验设备和手段的极大挑战。因此,本文中的所有实验由自主设计的超低频拉曼光谱系统完成。该系统运用 532 nm ,原始发射线宽 1 MHz 的稳定单频激光器(Torus, Laser Quantum)。入射激光通过放大自发辐射(amplified spontaneous emission, ASE)抑制滤波器进行额外过滤。散射信号将被一个具有OD 8抑制的极低频滤波器(XLF, ONDAX,通过体积布拉格光栅组合实现)过滤激光瑞利散射。最后,过滤后的准直光通

过高分辨率的SR500i f/6.5光谱仪(Andor)照射到深度冷却的IDUS 401CCD上。与大多数拉曼系统不同,本系统提供了无与伦比的激光瑞利散射抑制,实现了距离激光线小于 5 cm^{-1} 拉曼信号的探测,同时保持非常高的信噪比和灵敏度。我们之前的研究已经证明,该超低频拉曼光谱系统具有优异的杂波和激光抑制能力,使拉曼信号测量极其接近激光线,有助于发现各类样品的新型低频拉曼特征^[10-11]。

所有实验使用的水都是超纯水(电阻率 $>18\text{ M}\Omega$,纯水制备仪,Millipor公司,法国)。

液态超纯水样品被盛放在钻石对顶砧中(Diacell mScope DAC-HT(G)),可使水溶液处在设定的高静液压下,但本实验中并未设定高静压。该装置内部有一垫片加热器,工作温度可高达 $600\text{ }^\circ\text{C}$,并配有集成的K型热电偶,用于直接测量样品温度。 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下低温范围内的绝对温度精度小于 $1\text{ }^\circ\text{C}$,高温测量的绝对温度精度小于 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

实验中的曲线拟合采用优化的二阶最小二乘法拟合Voigt峰。Voigt曲线是洛伦兹函数和高斯函数的卷积

$$V(x;\delta,\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x';\delta)L(x-x';\gamma)dx$$

2 结果与讨论

2.1 超低频拉曼特征峰的探测

图2呈现了室温下液态水分子的超低频拉曼光谱,其中,绿色峰为 532 nm 的入射激光;灰色拟合峰从左到右依次代表弯曲模、扭转模、对称拉伸模、非对称拉伸模,以及平移-旋转耦合模这5个特征峰;橙色负峰代表XLF过滤波;蓝色曲线为最终的拟合光谱。所有特征峰都进行了精确指认,详细的峰值信息见表1,其中,弯曲和扭转特征模的理论频率取自Agmon^[9]。

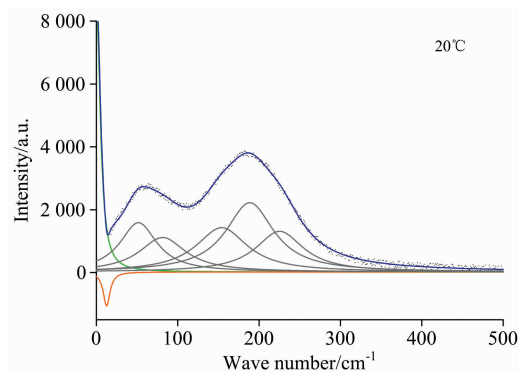


图2 常温下($20\text{ }^\circ\text{C}$)液态超纯水的超低频拉曼光谱

Fig. 2 Low-frequency Raman spectrum of distilled deionized water sample at room temperature (RT, $20\text{ }^\circ\text{C}$)

两种弯曲特征模包括弯曲模和扭转模,频率分别为 51.7 和 81.4 cm^{-1} 。它们是与水分子结构关联长度(structural correlation length, SCL)相对应的TA驻波。两种拉伸特征模分别为对称模 154.0 cm^{-1} 和非对称模 188.6 cm^{-1} 。它们对应于X射线对关联的第三最近邻峰的LA驻波。除了以上四种特征峰,平动-旋转耦合特征模也在 225.2 cm^{-1} 处被探测得

到。本实验中探测和指认的以上共振模式与之前的理论预测非常一致,但实验测得的共振频率总体上略高于理论计算值。

表 1 常温下(20 °C)水分子超低频拉曼特征峰的实验与理论值及其振动类型

Table 1 The experimental and theoretically predicted frequencies of the low frequency vibrational modes of pure liquid water in the translational region at RT

特征峰	实验值/cm ⁻¹	理论值/cm ⁻¹	振动类型
弯曲模	51.7	50	TA
	81.4	70	
拉伸模	154	150	LA
	188.6	180	
耦合模	225.2	220~240	耦合

2.2 温度对频率的影响

图 3 为不同温度下水分子的超低频拉曼光谱,从 0 到 400 °C。所有四种特征模的频率都随温度升高而大幅蓝移。相对高频的拉伸特征模出现了峰值软化和 FWHM 变宽。这是由于高温下氢键断裂导致水分子间的平均结构关联长度(SLG)迅速缩短所致。当温度升高,氢键断裂加剧,理论上弯曲特征模的强度也随着拉伸特征模的强度的降低而降低。

然而,实验上,我们得到了完全相反的温度依赖关系,如图 3 所示。随着拉伸模频率的降低,弯曲特征模的强度反而从高频到低频率依次升高。这是由于拉伸模并没有在高温下消失,而是蓝移到弯曲模区域,造成两种模式在同一频率区域下难以区分。除了上述四种模式的观察到的蓝移之外,还观察到旋转-耦合模在 400 °C 时几乎消失。

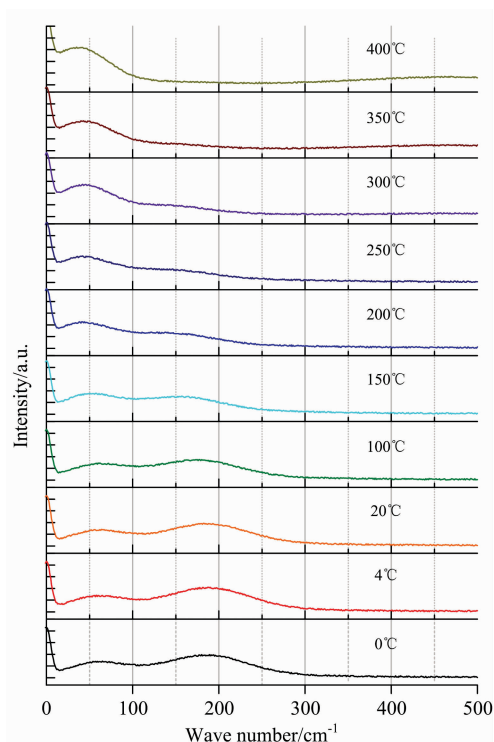
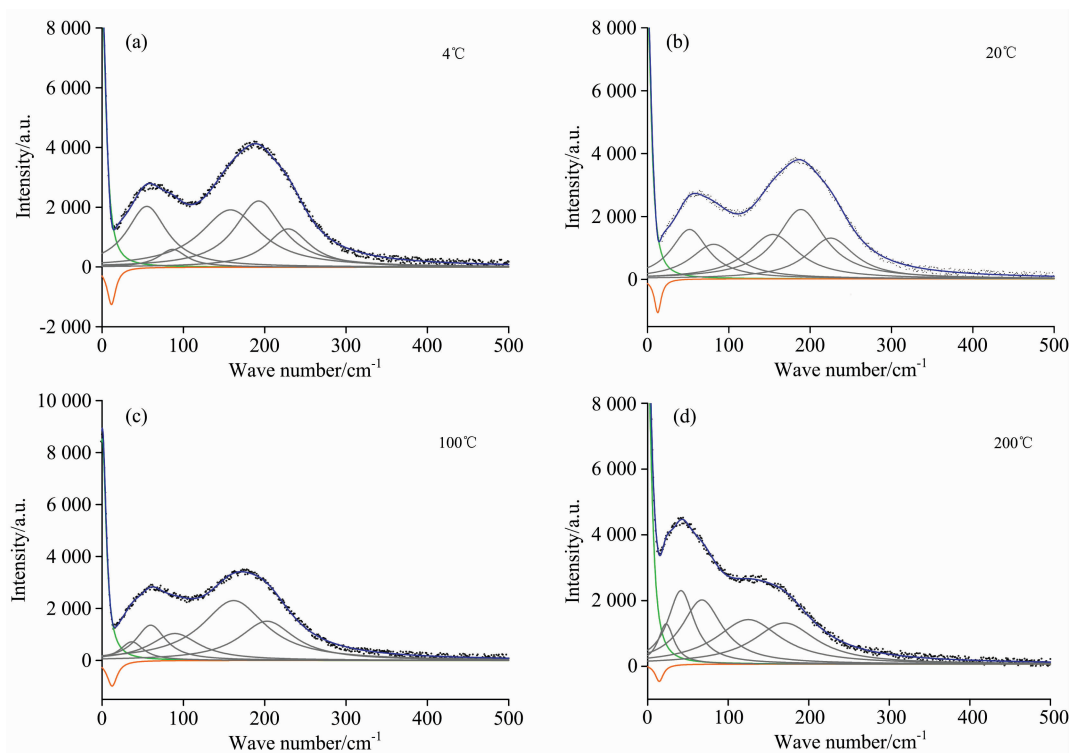


图 3 超纯水不同温度下的超低频拉曼光谱
Fig. 3 Low-frequency Raman spectra of pure water at different temperatures

非对称拉伸模和旋转-耦合模的频率与温度呈线性依赖关系,而弯曲模、扭转模和对称拉伸共振模呈指数函数关系,如图 5。特别是对称拉伸模,呈现出很强的指数依赖关系。研究发现,OH 拉伸模对氢键结构是非常敏感的。由于



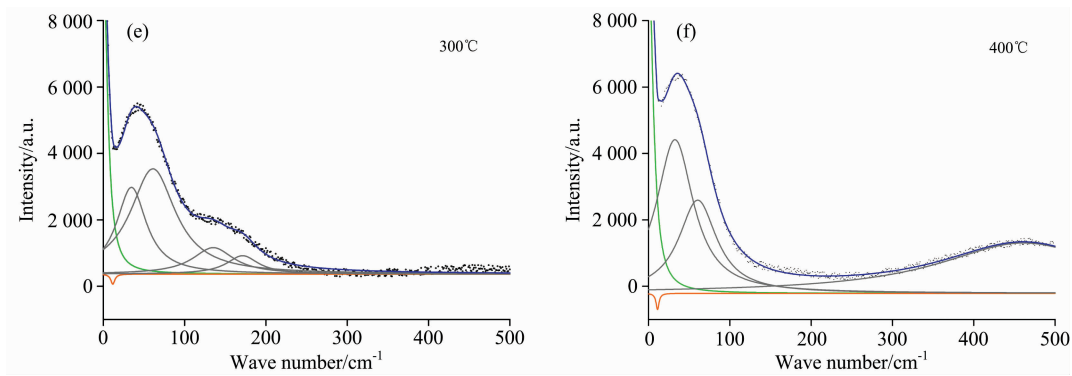


图 4 超纯水在 (a) 4 °C, (b) 20 °C, (c) 100 °C, (d) 200 °C, (e) 300 °C 和 (f) 400 °C 下的超低频拉曼光谱的特征峰拟合与指认

Fig. 4 Peak assignment of low-frequency Raman spectra of distilled deionized water sample at (a) 4 °C, (b) 20 °C, (c) 100 °C, (d) 200 °C, (e) 300 °C and (f) 400 °C

平均氢键强度随温度的升高而降低, 导致氢键与氢键之间的非简谐相互作用降低。

此外, 当温度高于 350°C 时, 在 450 cm⁻¹ 附近额外有一较宽的峰。这是实验中蓝宝石窗的高温荧光引起的。这种荧光在低温下可忽略不计, 但随强度温度升高而迅速增加, 并在 400 °C 时清晰可见。详细的峰值拟合如图 4 所示。

2.3 温度对强度的影响

高温下, 除了各峰频率蓝移以外, 拉伸模的强度在 100 和 200 °C 间出现明显降低。这与水分子常压下在 100 °C 从液相到气相的相变有关, 也表明常压下氢键在该温度范围出现断裂。然而, 值得注意的是, 当温度高于相变点时, 并不意味着没有氢键的存在, 而是生命周期降低, 数量相对减少, 因此出现了拉伸模强度的降低。常温下, 四面体结构中的 H—O—H 弯曲角约为 109.47°。而由于氢键断裂, 该弯曲角减小到 104.48°。实验中, 我们发现拉伸模的拉曼频率随温度升高线性下降, 如图 5, 证明了在氢键断裂过程中, 平均氢键强度随其平均长度呈线性下降, 尤其是对称拉伸模在 100 °C 时频率急剧下降。

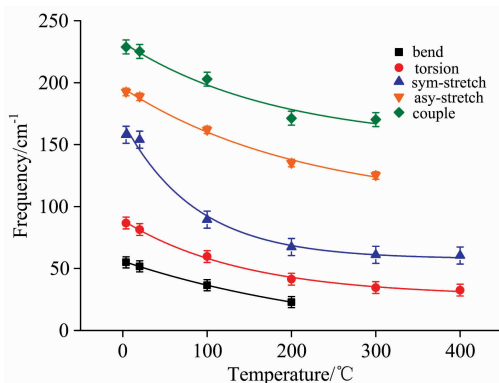


图 5 水分子拉曼特征峰与温度的依赖关系

Fig. 5 Raman frequency of the four translational modes and the rotational coupled mode as a function of temperature

在较高的温度下, 弯曲模和扭转模的强度显著增加。这表明, 随着 H—O—H 平均弯曲角的减小, 水分子的弯曲运

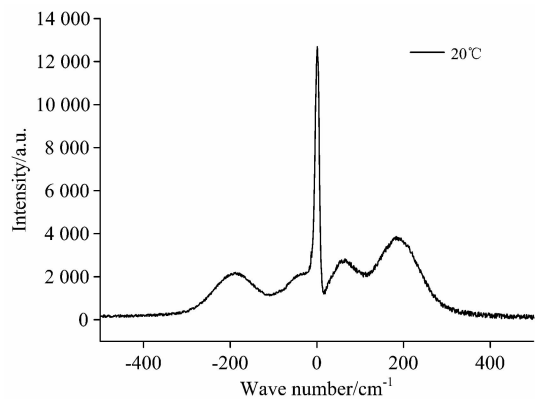


图 6 水分子在 20 °C 的拉曼光谱 (包括低频斯托克斯强度与反斯托克斯区域)

Fig. 6 Raman spectrum of distilled deionized water at 20 °C (including low frequency Stokes and Anti-stokes region)

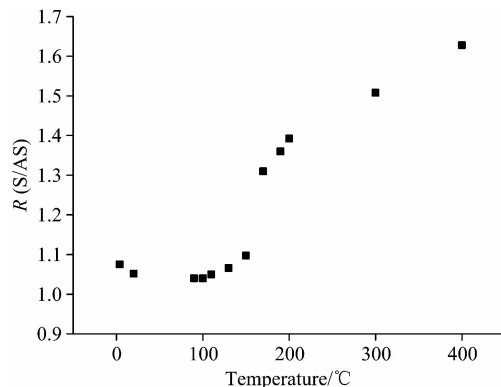


图 7 水分子在不同温度下的斯托克斯与反斯托克斯比值

Fig. 7 $R_{S/AS}$ of pure water at different temperature

动增强。换言之, 一部分拉伸运动转化为弯曲运动。这种在温度作用下, 弯曲模和拉伸模之间的转变对于进一步研究水

分子相变具有重要意义。

2.4 $R_{S/AS}$ 的研究

斯托克斯强度与反斯托克斯强度之比($R_{S/AS}$)对局部温度非常敏感,因此经常用作温度探测。图 6 展现了水分子在 20 °C 时在低频斯托克斯和反斯托克斯区域的拉曼光谱。图 7 呈现了不同温度下水分子的 $R_{S/AS}$ 比值。当温度低于 150 °C 时, $R_{S/AS}$ 低于 1.1; 而当温度为 170 °C 时, $R_{S/AS}$ 迅速增加到 1.3。在 150~170 °C 时(压强约为 2 kbar), 水分子发生了气液相变。当温度高于 170 °C 时, $R_{S/AS}$ 将随温度线性变化。

3 结 论

分析了不同温度(0~400 °C)下液态水的超低频拉曼光

谱,同时探测得到四种超低频拉曼共振模,及其温度依赖性,并对所有模进行精确指认。此外,详细研究了温度引起的各共振模的特征变化,包括频率蓝移、强度变化,以及 $R_{S/AS}$ 值,揭示了在整个研究温度范围内水动力学,特别是氢键结构的更多细节。本文提出的新型高温超低频拉曼光谱的研究方法,为全面了解普遍存在的水分子结构提供了重要实验依据。

致谢: 感谢 University College Dublin (Ireland) 的 D. Zerulla 教授对光谱设计和分析的帮助。

References

- [1] Sellberg J A, Huang C, McQueen T A, et al. *Nature*, 2014, 510: 381.
- [2] Nilsson A, Pettersson L G. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 8998.
- [3] Holten V, Bertrand C E, Anisimov M A, et al. *J Chem. Phys.*, 2012, 136(9): 094507.
- [4] Guo J, Meng X, Chen J, et al. *Nat. Mater.*, 2014, 13: 184.
- [5] FU Juan, WU Neng-you, LU Hai-long, et al(付娟, 吴能友, 卢海龙, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2015, 35(11): 2996.
- [6] Schreck S, Wernet P. *J. Chem. Phys.*, 2016, 145: 104502.
- [7] Sun Q. *J. Chem. Phys.*, 2010, 132(5): 054507.
- [8] Agmon N. *J. Phy. Chem.*, 1996, 100: 1072.
- [9] Galvin M, Zerulla D. *Chem. Phys. Chem.*, 2011, 12: 913.
- [10] Shen Y, Quirke N, Zerulla D. *App. Phys. Lett.*, 2015, 106: 201902.
- [11] Shen Y, Zerulla D. *Phys. Rev. B*, 2017, 95: 205434.

Temperature Effects on Novel Ultra-Low Frequency Raman Spectroscopy of Liquid Water

SHEN Yan-ting, WU Zhen-dong, HUANG Xing-tao, GUAN Jun-zhi

School of Physics, Zhejiang Univeristy of Science and Technology, Hangzhou 310023, China

Abstract Liquid water is the chemical backbone of most biochemical processes on earth and is therefore essential for the metabolism of living beings. As a result it is a key topic across a wide range of scientific disciplines. The physicochemical properties of water are considered to be the result of hydrogen bond derived structures. However, it is still difficult to quantitatively assign the physicochemical properties of water molecules with the hydrogen bond structure in order to form a complete theory of liquid water molecular structure. Raman spectroscopy is one of the main methods to characterize the molecular structure of liquid water because of its fast and non-destructive advantages. At present, Raman spectroscopy of water molecule is mainly concerned with its high frequency vibration modes. Wide low-frequency Raman modes in liquid water are the result of hydrogen bonds and their local structural effects, which contain characteristic information that high-frequency peaks cannot be characterized. The ultra-low-frequency Raman spectroscopy can reveal many key details of water molecules (super-) structure at high temperature. Therefore, this article provides novel precision temperature-dependent ultra-low frequency Raman spectra of water molecules for the first time. All four translational characteristic modes predicted by theory have been experimentally detected, including the bending mode (51.7 cm^{-1}), torsional mode (81.4 cm^{-1}), symmetrical (154.0 cm^{-1}) and asymmetrical stretching mode (188.6 cm^{-1}), an additional translational-rotational coupled characteristic mode is found at 225.2 cm^{-1} . All feature modules are accurately assigned. From the spectroscopy results, first of all, when the temperature rises from 0 to 400 °C, due to hydrogen bond

breaking and the rapid average structure correlation length (SLG) decreasing, the frequencies of all four ultra-low frequency characteristic modes shift significantly blue with the increase of temperature. Secondly, the strength of the stretching modes drops obviously between 100 and 200 °C. While The strength of bending mode increases in turn from high frequency to low frequency with the decrease of stretching modes, which has never been involved in theoretical research. Finally, the the Stokes/Anti-Stokes Ratio ($R_{S/AS}$) increases rapidly from 1.1 to 1.3 at the temperature range 150~170 °C (about 2 kbar) and display a linear temperature dependence when the temperature is above 170 °C. In general, the effects of temperature on the structure of water molecule, especially on hydrogen bond derivation, are obtained by studying the blue shift of resonance modes, the change of intensity and the Stokes/anti-Stokes ratio. This study provides a deep insight into the analysis of hydrogen-bond derived properties and a new experimental spectroscopy method for understanding the structure of water molecule in depth and comprehensively.

Keywords Ultra-low frequency Raman spectroscopy; Water molecules; Hydrogen bonds; High temperature

(Received Jan. 22, 2019; accepted Mar. 19, 2019)