

# 高压液态重水的拉曼光谱研究

王世霞, 郑海飞\*

北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

**摘要** 应用金刚石压腔结合拉曼光谱技术研究了重水在 291 K, 0.1 ~ 800 MPa 条件下的拉曼谱图。结果表明: 压力增大的过程中, 重水的拉曼伸缩振动光谱向低频方向移动, 并且频移和压力基本呈线性相关。频移没有突变, 没有发生相的转变。将重水的拉曼谱峰分解为代表分子内 O—D 振动的高频峰和代表分子间氢键振动的低频峰。研究这两种不同类型谱峰的性质, 发现代表分子间氢键的低频峰峰面积在不同的压力范围内呈现出不同的变化特征, 压力对分子间氢键的影响并不是持续不变的。拉曼峰的峰面积反映的是产生这种拉曼峰的振动的数目, 峰面积的变化反映了特征振动数目的变化。由于分子间氢键的强相互作用, 水分子总是倾向于形成对称的空间五分子四面体结构, 因此最大峰面积代表了最稳定的五分子团簇结构。

**关键词** 高压; 重水; 拉曼位移; 氢键

**中图分类号**: O657.3   **文献标识码**: A   **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0979-03

## 引言

重水作为水的稳定同位素试剂, 近年来应用广泛。与此同时, 人们也展开了针对其内部结构、分子构成的研究<sup>[1-5]</sup>。Sun 等对高温高压条件下的重水做了拉曼光谱的研究<sup>[6]</sup>, 给出了重水在高温高压条件下的特征谱峰。但单纯考虑压力因素的, 即在常温高压环境下的重水性质却不多。因此, 本文进行了重水在常温高压条件下的拉曼光谱研究。

## 1 实验方法

本实验采用的高压装置类似于 Mao-Bell 金刚石压腔(图 1 所示), 顶砧是碳化硅材料<sup>[7]</sup>。压力标定介质是石英, 传压介质是重水。顶砧面直径为 0.8 mm, 垫片采用 0.9 mm 厚的不锈钢片, 样品孔直径为 0.3 mm。

拉曼光谱分析在北京大学地球与空间科学学院的英国产 Renishaw100 型激光拉曼光谱仪上进行。用  $514\text{ cm}^{-1}$  氩离子激光器激发样品, 实验功率为 50 mW, 入射狭缝为  $50\text{ }\mu\text{m}$ , 20 倍的 Leica 物镜, 扫描范围  $100\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ , 扫描时间为 10 min, 分辨率为  $1\text{ cm}^{-1}$ 。

实验时, 先将直径约为孔径 1/4 大小的一块石英装入样品室, 然后注满重水, 上下封合顶砧。先加少许压力, 以防

止实验过程中液体泄漏, 而后放于激光拉曼光谱仪的显微镜下, 对准石英, 固定位置, 进行拉曼光谱测试。

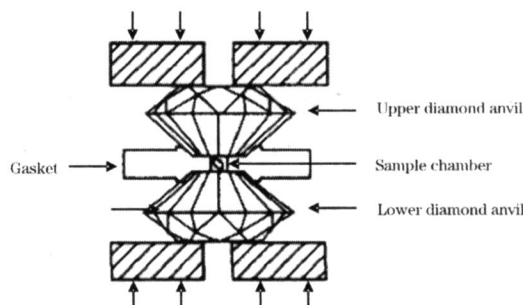


Fig 1 Sketch of diamond anvil cell

通过测量, 可以获得石英的拉曼位移, 进而通过以下经验公式进行样品室的压力计算

$$P(\text{MPa}) = 0.36079 \times [(V_p)_{464}]^2 + 110.86 \times [(V_p)_{464}]$$

其中  $(V_p)_{464} = V_p - 464$ 。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 压力条件下的氢键的效应变化

图 2 是不同压力条件下重水的伸缩振动拉曼光谱。由图可以看到, 随着压力增加, 重水分子间距离缩短, O—D 键长

收稿日期: 2007-11-08, 修订日期: 2008-02-02

基金项目: 国家自然科学基金重大项目和国家自然科学基金项目(40640420060)资助

作者简介: 王世霞, 女, 1983 年生, 北京大学地球与空间科学学院博士研究生 e-mail: wangshixia83@163.com

\*通讯联系人 e-mail: hfzheng@pku.edu.cn

随之缩短,相应的氢键得到增强,所以对称伸缩振动谱峰向低频数移动。移动的程度越大,说明氢键的效应越强<sup>[8,9]</sup>。

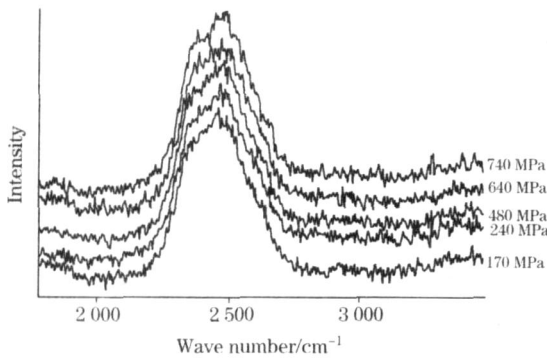


Fig 2 Raman spectra of heavy water

先前的研究表明,重水分子之间以氢键 O—D 相连接,氢键的耦合作用使液态重水的对称伸缩振动谱峰宽化。由于重水中氢键的强度小于分子内共价键的强度,氢键的作用可使谱峰向低频方向移动。因此,本实验的结果验证了该观点。

### 2.2 压力条件下的相变化

图 3 是拉曼谱峰位移数据对压力的回归分析图,从图 3 可以看出,频移-压力基本呈线性关系,没有发生明显的变化。说明 0.1~800 MPa 范围内重水没有发生相变。

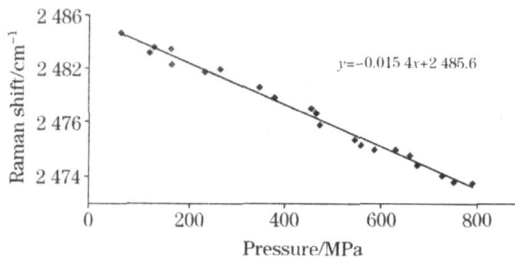


Fig 3 Relationship between pressure and Raman spectra of heavy water

### 2.3 压力条件下的低频峰的峰面积变化

当前,Raman 光谱研究中,通常将一个宽域的谱峰应用去卷积技术分解为几个 Gaussian 谱峰,但具体的分解标准并无定论。一般认为,分解出的单个谱峰代表了某种具有一定振动类型的分子构型<sup>[10-12]</sup>。例如,前人将水的 Raman 谱峰分解为两个峰,较高频率的组分代表了水分子内 O—H 的振动,较低频率的组分代表了水分子间 O—H 的振动,即氢键的振动。考虑到重水和水的结构基本相同,本文也将重水在 2000~3000 cm<sup>-1</sup> 范围内的 Raman 谱峰分解为 2583 cm<sup>-1</sup> 附近的高频峰和 2430 cm<sup>-1</sup> 附近的低频峰。

表 1 列出了高频峰和低频峰的具体位置和峰面积数据。谱带 2430 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼位移是由分子团簇中分子间的氢键 O—D 的对称伸缩振动引起的;谱带 2583 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼位移是由分子内的 O—D 的对称伸缩振动引起的。为研究分子间结合的性质,我们将专门讨论低频峰的峰面积变化趋势(图 4)。

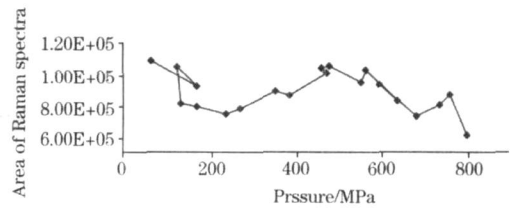


Fig 4 Relationship between pressure and area of Raman spectra of hydrogen bond

Table 1 Data of Raman spectra of heavy water at high pressure

数据点	压力 / MPa	2 430 / cm <sup>-1</sup>	2 583 / cm <sup>-1</sup>	2 430 峰面积 / a.u.	2 583 峰面积 / a.u.
1	65	2 426.755 3	2 576.066	109 000	77 200
2	170	2 421.355 4	2 569.342 9	92 100	72 300
3	126	2 426.193 5	2 575.610 3	105 000	72 000
4	134	2 421.660 1	2 572.838 9	80 900	61 900
5	172	2 419.665 6	2 570.327 3	78 700	60 500
6	240	2 419.4650	2 571.970 5	73 900	56 400
7	273	2 425.158 2	2 572.338 6	77 100	55 300
8	355	2 419.768 2	2 569.593 9	88 700	66 700
9	387	2 418.721 7	2 569.848 9	86 200	66 900
10	474	2 421.6520	2 574.966 8	101 000	69 700
11	463	2 419.438 2	2 569.780 9	104 000	76 200
12	481	2 416.877 3	2 567.508 8	105 000	78 900
13	553	2 414.091 7	2 561.691 7	94 700	74 700
14	567	2 418.045 1	2 567.347 7	103 000	72 300
15	640	2 417.928 5	2 569.252 4	83 000	58 900
16	596	2 415.900 4	2 571.183 7	93 500	67 100
17	670	2 415.270 4	2 567.001 2	109 000	80 200
18	684	2 419.366 2	2 565.303 9	72 500	48 800
19	737	2 417.815 5	2 568.920 2	79 800	53 700
20	761	2 415.906 5	2 573.198	86 400	57 600
21	800	2 412.208 4	2 566	60 900	46 100

拉曼峰的峰面积反映的是产生这种拉曼峰的振动的数目,峰面积的变化反映了特征振动数目的变化。由图 4 我们看到,在 50~240 MPa 范围内,峰面积随压力的增大而减小,说明重水分子之间的氢键数目减少;在 240~480 MPa 范围内,峰面积随压力的增大而增大,说明重水分子之间的氢键数目增多;在 480 MPa 以上,峰面积又是随压力的增大而减小,说明重水分子之间的氢键数目减少。如此复杂的变化过程,说明了压力对氢键的影响并不是持续不变的。

前人研究得出,由于分子间氢键的强相互作用,每个水分子总是倾向于通过氢键与周围最邻近的 4 个水分子相互作用形成对称的空间五分子四面体结构<sup>[13-15]</sup>。而在图 4 中,峰面积大小变化的过程中,最大值几乎不变,这说明在达到最大值时,重水结构中氢键数目最多,作者认为,这样的结构很可能是五重水分子团簇。

## 3 结 论

本文通过实验,得出如下结论。

- (1)在常温下、压力增大的过程中,重水的拉曼伸缩振动光谱向低频方向移动。
- (2)随着压力的增大,重水结构中 O-D 键能增大,氢键效应增强。
- (3)在氢键作用下,重水分子倾向于形成重水分子团簇,并且易于形成最稳定的五重水分子团簇。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] LI Li-wu, DU Xiao-ning(李立武,杜晓宁). Journal of Isotopes(同位素), 2005, 18(3): 134.
- [ 2 ] Brown G R. Atomic Energy Establishment 1984. 1.
- [ 3 ] ZHANG Xu, YANG Zhan-lan, LI Wei-hong, et al(张 煦,杨展澜,李维红,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(5): 638.
- [ 4 ] YUAN Ai-qun, HUANG Zeng-wei, DENG Guang-hui, et al(袁爱群,黄增尉,邓光辉,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1564.
- [ 5 ] Hiroshi Takahashi, Koutarou Joujiki. Chemistry and Physics of Lipids, 2007, 149(S1): S45.
- [ 6 ] Sun Q, Zheng HF, Xu J A, et al. Chem. Phys. Let., 2003, 379: 423.
- [ 7 ] DUAN Ti-yu, SUN Qiang, ZHENG Hai-fei(段体玉,孙 楠,郑海飞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析) 2005, 25(6): 902.
- [ 8 ] QIAO Er-wei, ZHENG Hai-fei, SUN Qiang(乔二伟,郑海飞,孙 楠). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1429.
- [ 9 ] YUAN Bo, DOU Xiao-ming(袁 波,窦晓鸣). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1319.
- [ 10 ] YANG Yu-ping, ZHENG Hai-fei(杨玉萍,郑海飞). Natural Science Progress(自然科学进展), 2005, 16(1): 116.
- [ 11 ] SUN Qiang, ZHENG Hai-fei, XIE Hong-sen, et al(孙 楠,郑海飞,谢鸿森,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 963.
- [ 12 ] YANG Chang-hu, YUAN Jian-hui, ZENG Xiao-ying(杨昌虎,袁剑辉,曾晓英). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(10): 2053.
- [ 13 ] Cruzan J D, Braly L B, Liu K, et al. Science, 1996, 271(5245): 59.
- [ 14 ] Liu K, Brown M G, Cruzan J D, et al. Science, 1996, 271(5245): 62.
- [ 15 ] Chang Haichou, Jiang Jyh-Chaing, Tsai Wei-Cheng, et al. Chemical Physics Letters, 2006, 432: 100.

## Research on Raman Spectra of Heavy Water at High Pressure

WANG Shi-xia, ZHENG Hai-fei \*

Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract** The present work studies the Raman spectra of heavy water at pressure from 0.1 MPa to 800 MPa at ambient temperature using the method of diamond anvil cell and Raman spectrum technique. The result shows that the Raman peak of heavy water moves to lower frequency, and the linear relationship exists between Raman shift and pressure. There is no abrupt change in Raman shift, indicating that no phase transition occurs. Raman peak of heavy water is separated, corresponding to O—D vibration inside D<sub>2</sub>O molecule as the higher frequency peak and to hydrogen bond among D<sub>2</sub>O molecules as the lower frequency peak. Research on the characters of these two kinds of Raman spectra indicates that the area of lower frequency peak for hydrogen bond among D<sub>2</sub>O molecules exhibits different changes at different pressures, and the influence of pressure on hydrogen bond among D<sub>2</sub>O molecules is not unchangeable. The area of Raman spectra peak reflects the amount of vibrations which result in the Raman spectra peak, and the change in the area of Raman spectra peak reflects the change in the amount of special vibration. Because of the strong interaction between hydrogen bonds among D<sub>2</sub>O molecules, the molecules of D<sub>2</sub>O are apt to form the symmetrical dimensional structures of tetrahedron which consists of five molecules of D<sub>2</sub>O. So the biggest area of Raman spectra peak represents the most stable structure that is the symmetrical dimensional structures of tetrahedron consisting of five molecules of D<sub>2</sub>O. This result proves that the most stable structure is existent.

**Keywords** High pressure; Heavy water; Raman spectra; Hydrogen bond

\* Corresponding author

(Received Nov. 8, 2007; accepted Feb. 2, 2008)