

冰的氢键振动研究

秦晓玲 朱栩量 曹靖雯 王浩诚 张鹏

Investigation of hydrogen bond vibrations of ice

Qin Xiao-Ling Zhu Xu-Liang Cao Jing-Wen Wang Hao-Cheng Zhang Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 146301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210013

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210013>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

全反式-胡萝卜素太赫兹光谱的实验及理论研究

Experimental and theoretical study on terahertz spectra of all-trans -carotene

物理学报. 2017, 66(3): 037801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.037801>

InCn+(n=110)团簇的密度泛函理论研究

Density functional theory of InCn+(n=110) clusters

物理学报. 2018, 67(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172662>

N型甲烷水合物结构和电子性质的密度泛函理论计算

Density functional theory calculation of structure and electronic properties in N-methane hydrate

物理学报. 2019, 68(16): 169101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182230>

基于密度泛函理论的C₂₄H₃₈O₄分子外场效应研究

Investigation of external electric field effect on C₂₄H₃₈O₄ molecule by density functional theory

物理学报. 2018, 67(6): 063102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172022>

对甲氧基苯甲腈的单色共振双光子电离光谱

One color resonance two-photon ionization spectra of p-methoxybenzotrile

物理学报. 2017, 66(9): 093301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.093301>

胆红素分子激发态性质的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the excited-state properties of Bilirubin molecule

物理学报. 2020, 69(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200518>

综述

冰的氢键振动研究*

秦晓玲 朱栩量 曹靖雯 王浩诚 张鹏†

(山东大学威海校区空间科学与物理学院, 威海 264200)

(2021 年 1 月 4 日收到; 2021 年 2 月 26 日收到修改稿)

虽然水分子结构简单, 但是关于水冰的基本理论仍有很多问题没有科学答案. 对于冰的原子分子振动, 人们对其分子内的伸缩和弯曲振动以及分子的空间转动已经研究得很清楚. 然而 30 年前, 高亮度的非弹中子散射实验发现, 很多冰相的远红外分子平移区中存在两个明显的特征振动峰, 对其来源一直没有定论. 本文基于第一性原理密度泛函理论的 CASTEP 代码, 系统研究了不同冰相的振动谱和振动模式. 在对最简单的氢有序冰 Ic 模型的研究中, 首次发现了两类本征的氢键振动模式. 以此为线索, 继续模拟其他的冰相, 发现无论是氢有序还是氢无序结构都存在这个规律. 利用冰晶格局域正四面体理想模型, 理论上证明了两类振动模式可分为围绕一个水分子的氢键的四键振动和双键振动. 高压下, 因为结构变形, 存在介于二者之间的耦合振动. 此外, 还有能量更低的一些光学支振动模式, 比如团簇的振动、面间振动. 冰 VII/VIII, XV/VI 等结构, 是由两个子晶格嵌套而成的, 两个子晶格之间还有非氢键的相对振动. 综上, 这些分子平移振动可解释所有冰相的远红外振动谱, 为冰的分子振动理论补足了最后一块拼图. 由于液态水不存在这两类氢键振动, 因此其远红外吸收带在两个氢键位置恰好是个波谷. 结合太赫兹激光技术的发展, 此理论有望在工业除冰、食品解冻、可燃冰开采和生物分子冷冻塑型等领域产生系列原创成果.

关键词: 冰, 氢键, 振动模式, 密度泛函理论**PACS:** 63.20.D-, 63.20.dk, 71.15.Mb, 78.70.Nx**DOI:** 10.7498/aps.70.20210013

1 引言

1.1 液态水中的氢键

水作为地球上最丰富的物质之一, 覆盖了约 71% 的地球面积. 水是生命有机体最重要的组成部分, 也是所有生命赖以生存的重要资源. 尽管水分子结构简单且均匀, 但它具有许多不同于其他液体的异常性质^[1], 吸引了大量科学家的关注和广泛研究. Pauling^[2] 提出氢键的概念后, 液态水的微观结构才开始得到深入研究. 20 世纪 80 年代以前, 基于常态冰的四面体氢键网络结构的启发, 提出了液态水的连续模型^[3] 和混合模型^[4,5]. 液态水的经典

混合模型^[6] 认为, 水分子之间的氢键存在着类似冰的四面体网络结构, 但水分子的位置不是固定的, 且这种四面体结构处于不断地解体和重构的动态过程中. 直到 2004 年, Nilsson 课题组^[7] 提出“绳圈”模型引起了强烈的争议, 该模型认为每个水分子平均形成两个氢键, 导致水分子呈链与环状结构. 但很快 Saykally 课题组^[8] 提供了新的实验证据, 证明经典模型仍是最合理的模型, 且每个水分子平均形成 3.3 个氢键. 基于拉曼光谱研究, Sun^[9] 发现这两种模型以一定比例存在于液态水和过冷水中. 在常温水中大致相同, 随着温度降低至过冷水时, 绳圈结构会转变为四面体结构. 关于水中的氢键在两种模型之间如何转换的问题, 一直处于争论中^[10-16].

* 国家自然科学基金 (批准号: 11075094) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangpeng@sdu.edu.cn

1.2 众多冰相的发现历程

冰作为水的一种凝聚态形式,是地球上最常见的分子晶体.在一定的压强和温度下,冰已被发现超过 20 种不同的晶相和非晶结构^[17-37].自然界最常见的三维冰相为六角冰 (Ih).然而,对于冰在二维情况下能否稳定存在学术界一直有争论^[38,39].Koga 等^[40]利用分子动力学模拟首次预测了这种“互锁型”双层二维冰,但一直缺乏确切的结构实验证据.2020 年,北京大学量子材料中心江颖、徐莉梅与美国内布拉斯加大学林肯分校曾晓成以及北京大学王恩哥等^[41]合作,利用高分辨 qPlus 型原子力显微镜技术 (AFM),首次在实验上证实了冰在二维极限下可以稳定存在,并将其命名为二维冰 I 相.

据目前的研究结果,人们已经发现了至少 18 种不同的冰晶结构,但大部分是在一定的压强和温度下通过实验制备获得.其中,只有六方相冰 Ih 和立方相冰 Ic 可以在自然界中自发形成和存在.冰 Ih 是一个相对开放的低密度晶体,密度约为 0.926 g/cm^3 ,是具有六重轴高对称性的六角冰,其原胞可以看作是由两个反向六元环构成^[42].Konig^[43]是第一个发现并推导出冰 Ic 相结构的人.冰 Ic 与冰 Ih 有几乎相同的密度和晶格常数(沿着六角形边方向)^[44].立方冰 Ic 晶体具有亚稳态的面心立方结构,密度约为 0.933 g/cm^3 ,在温度约为 235 K 时由纯水滴均匀结晶形成^[45,46].又或者在 77 K 时由高密度冰通过减压的方法相变而来^[47].Whalley^[48]在太阳光折射光晕中首次发现了自然界中存在立方相冰 Ic.非晶冰^[49]以及冰 II, III 和 V 可以在高压下产生冰 Ic.然而,大的高纯度冰 Ic 是很难通过实验合成的^[50,51].在过去的几十年中,大量制备高纯度立方相冰 Ic 的方法被开发^[52-54],能够制备纯度 70% 以上的氢无序堆积冰^[55].直到 2020 年 2 月,del Rosso 等^[56]和 Komatsu 等^[57]分别提出了两种制备无堆砌缺陷、纯度 100% 立方相冰 Ic 的方法.Lekner^[58]计算了大约 90 种氢构型,以研究含有 8 个水分子的冰 Ic 晶胞中氢排列的能量变化.

在不同的温度和压强条件下,水分子之间的氢键呈现出不同的网络结构和强度,因此对应着极其丰富和复杂的相图^[59,60].此外,冰相还有氢有序和无序排列的成对的异构体.从熵的角度看,当温度

降低时,熵减少,氢在晶格中的排列方式应该趋于一致,即有序化.因此,存在很多氧原子晶格相同但氢原子排列不同的冰相结构,被称为冰对.已知的冰对有 Ih/XI, III/IX, V/XIII, VI/XV, VII/VIII, XII/XIV^[61].但是没有发现冰 II 对应的氢无序冰相.

1900 年 Tammann^[18]通过加压发现了氢有序相冰 II.1964 年, Kamb^[62]首先通过单晶 X 射线衍射对冰 II 进行了结构分析,得到了冰 II 中的氢有序的证据.冰 II 相的结构是基于 $R\bar{3}$ 空间群的菱形单胞,其晶格常数为 $a = 7.78 \text{ \AA}$ 和 $\alpha = 113.1^\circ$,密度为 1.17 g/cm^3 . Finch^[63]和 Kamb 等^[64]使用中子衍射实验来验证冰 II 中的排序方案.

在 0.2 GPa 的压力下,常态六角冰 Ih 能够转变成冰 II.当压强超过 0.5 GPa 时,冰 II 相可以转变为冰 V 或冰 VI,它们都是高密度的多晶型态.2003 年, Fortes 等^[65]使用从头算方法模拟对冰 II 相加热,发现温度达到 240 K 以上时冰 II 转变为冰 III, V 或冰 VI 结构.目前获取冰 II 的标准方法是在约 200 K 下将六角冰 Ih 等温压缩,也可以通过冰 V 减压或冷却来获得^[66,67].在 20 世纪 60 年代, Bertie 等^[68,69]首次测量了冰 II 相(还有 III, V, IX 相)的红外光谱.随后 Bertie 和 Francis^[70,71]以及 Li 等^[72]报道了其拉曼散射和 INS 实验谱.

1912 年, Bridgman^[21]通过加压发现了高压相冰 VI.在常压和液氮温度下, Kamb^[73]通过 X 射线衍射得到了冰 VI 的晶体结构.冰 VI 的原胞中含有 10 个水分子,其空间群为 $P4_2/nmc$,为氢无序相.冰 VI 由两个相互交叉但又彼此独立的氢键网络组成,因此被称为“自笼型包合物”. Kuhs 等^[25,74]通过中子粉末衍射实验进一步证实了冰 VI 结构.

2009 年, Salzmann 等^[33]通过低温下掺杂 HCl,发现了冰 VI 的氢有序相,称为冰 XV.这种氢有序结构是反铁磁性结构 ($P\bar{1}$),可以稳定存在于 130 K 以下和 0.8 到 1.5 GPa 之间.2013 年, Whale 等^[75]测量了冰 XV 的拉曼光谱,并使用第一性原理密度泛函理论进行了模拟.随后, Salzmann 等^[76]与 Nanda 和 Beran^[77]又提出了 VI 的另一种氢有序结构,即具有空间群 Cc 的铁磁结构.2018 年, Gasser 等^[78]证明了另一个对应的 XV 相的存在,他们称之为冰 β -XV 相,对比测量了两种冰 XV 样品的拉曼谱.

Klotz 等^[79]发现可以在 3 GPa 以上通过冷却液态水至室温,或在 95 K 以下通过对冰 VI 减压产生高压相冰 VII. Bridgeman^[22]首次提出冰 VII 可以稳定存在于常温以及 22 kbar (1 bar = 10^5 Pa) 的压强下. 冰 VII 的结构由两个相互套构的立方 Ic 晶格组成,子晶格之间没有相互连接的氢键^[25].

1966 年,Whalley 等^[24]首次在实验中发现 0 °C 以下,会出现一种由冰 VII 转化而来的具有极低介电常数的冰相,即冰 VIII 相. 作为冰 VII 的有序相,冰 VIII 也有两个套构但非键合的子晶格. Vaks 和 Zinenko^[80]也发现在 275 K 左右,冰 VII 可以由无序相转变为有序相冰 VIII,且两个亚晶格中的氢排序是反平行的. 红外吸收 (IR)^[81]、拉曼散射 (Raman)^[82,83]、中子衍射^[25]等实验都为冰 VII 到冰 VIII 的转换过程提供了可靠证据. 两个冰 Ic 相的结构反向嵌套形成冰 VIII,其每个原胞包含 4 个水分子,空间群为 $I4_1/amd$. 人们已经对冰 VIII 振动谱进行了各类研究. 然而,冰 VIII 振动谱峰的指认仍存在许多不确定性.

红外光谱实验证实了压强高于 60 GPa 时,冰 VIII 和 VII 会转换成冰 X^[84,85]. 通过 X 射线衍射实验,研究人员发现在温度 125 K 以上时,冰 VIII 转化成低密度无定形冰 (LDA)^[86].

冰 III 具有氢无序结构,存在于 -24 — -44 °C, 2.4—3.4 kbar. Whalley 等^[26]发现,在 -65 — -108 °C 时,冰 III 可以转化为一个新的氢有序相,即冰 IX. 通过 IR^[70], Raman^[87]和中子散射^[88]等实验来表征冰 III 和 IX. Garg^[89]和 Tse 等^[90]通过拉曼散射实验发现,在 150 K 时对冰 Ih 加压可以将其转化为冰 IX.

1972 年, Holzapfel^[91]首次预测了高压相冰 X,其结构为: 氢原子位于两个相邻的氧原子中间位置. Polian 和 Grimsditch^[92]报告了固态冰的高达 30 GPa 布里渊散射实验的结果. 后来,他们再次将这类实验增加到了 67 GPa,也发现了新的高压相冰 X 的存在. Hirsch 和 Holzapfel^[28]预测: 在一定压力和温度的条件下,冰 VIII 相可以转变成冰 X 相. 冰 X 相晶体密度约为 2.785 g/cm³,是对称的立方结构. Flores-Livas 等^[93]从理论上证实了: 在温度为 60 K,压强环境为 150 GPa 的条件下,冰 X 相晶体中掺杂氮原子会变成超导体. 该发现一定程度上证实了冰 X 相晶体不再是分子结构,冰 X 相中氢原子和氧原子被完全电离,一定条件

下具有导电特性. 现阶段已有大量对冰 X 的物理和化学性质的研究^[94–98],然而在如此高的压力下,无法开展非弹性中子散射 (INS) 实验.

根据莱纳斯·鲍林所描述的余熵原理,常温下冰 Ih 中无序质子的排列不可能是低温下冰的平衡结构^[99]. 通过引入 K-OH 掺杂的缺陷, Kawada^[100], Tajima 等^[27]发现冰 Ih 相在 72 K 处发生一级相变,这个新的有序冰相被命名为冰 XI. 中子衍射和确定了冰 XI 为正方晶系结构,空间群为 $Cmc2_1$; 所有平行于 c 轴的氢键取向一致,具有铁电特性^[101–103].

冰 XIII 是与冰 V 相对应的氢有序相,空间群为 $P2_1/a$. 2006 年, Salzmann 等^[31,104]发现掺杂一定盐酸的冰 V 降温后可以形成冰 XIII. 随后他们报告了冰 XIII 的拉曼光谱^[105]. 2010 年 Zhang 等^[106]成功地通过计算再现了冰 XIII 的结构并给出了冰 XIII 的声子态密度 (PDOS). Tran 等^[107]最近给出了由重水形成的冰 V 和冰 XIII 的红外吸收谱.

1998 年, Lobban 等^[29]在温度 260 K、压强 0.55 GPa 下,首次制备出新的氢无序的冰 XII 相. 2006 年, Salzmann 等^[31]和 Tribello 等^[32]在一定压强下对掺杂 HCl 的冰 XII 相进行冷却,发现一种新的氢有序冰,属于 $P2_12_12_1$ 空间群,被命名为冰 XIV 相. 后来,研究人员做了大量关于冰 XII/XIV 相的拉曼和中子散射光谱实验^[108–111]. 尽管很多实验都给出了冰 XII/XIV 的振动谱,但是对冰 XIV 特征峰进行标定的理论研究到目前为止仍然是欠缺的.

通常将低于六角冰 Ih 或 XI 的密度值 (约为 0.93 g/cm³) 的冰晶体定义为低密度冰相. 目前,只有两个低密度冰相冰 XVI^[34]和 XVII^[35]在实验室中被合成. 它们的密度分别为 0.81 和 0.85 g/cm³,人们认为它们在负压下是稳定的^[112–117]. 2014 年, Falenty 等^[34]通过真空泵抽离氦气填充的 S-II 型笼形水合物,在实验室中制备出了笼形冰结构,并命名为冰 XVI. 然而,有关其振动谱的资料在文献中缺乏. del Rosso 等^[35]通过去除 C₀ 相中所有的氢分子,在低于 120 K 的室温条件下获得了名为 XVII 的无客体冰结构,空间群为 $P6_122$ 的六角晶体. 温度为 100 K 时冰 XVII 的密度为 0.85 g/cm³,比相同温度和压强条件下合成的六角冰 Ih 的密度低 11%^[118]. 尽管冰 XVII 相密度远远低于冰 Ih 相,但它们的声子态密度却具有非常相似的特征.

冰 XVII 是由 48 个水分子构成的氢无序结构的分子超胞, 笼型水分子结构与内部甲烷气体分子之间无化学键, 仅存在分子间作用力.

1.3 超离子态冰相-冰 XVIII

早在 1988 年, 物理学家 Demontis 等^[19]就曾提出一个超离子冰结构的预测. 他模拟了水在极端的压力和高温环境下的情况, 在模拟中, 氧离子被锁在一个固态的立方晶格中, 氢离子(质子)则可以自由移动. 四处扩散的质子赋予了这种冰很强的导电性, 并且也增加了冰的熵, 而熵的增加也反过来使得这一冰晶结构比其他的冰更加稳定, 熔点更高. 直到 2018 年, LLNL(劳伦斯·利佛莫尔国家实验室)的物理学家 Millot 等^[36]找到了超离子冰存在的第一个线索. 他们对液态的水进行压缩, 使得液态水在几纳秒内变成了固态冰. 经过测量发现, 导电性在短时间内比之前增强了数百倍, 这意味着水冰已经变成了“超离子”态. 2019 年, 他们发表了新的研究成果^[37], 利用激光驱动的冲击波和原位 X 射线衍射, 在几纳秒内观察到氧晶格的成核, 首次揭示了超离子冰的微观结构. 实验结果表明, 压力在 249—278 GPa 之间, 温度约在 2000—3000 K 之间, 可以诱导体心立方相转变为新相, 他们将新相命名为冰 XVIII. 冰 XVIII 氧晶格为密堆积的面心立方相, 空间群为 *Pbcm*, 晶格常数 $a = 3.417\text{\AA}$.

1.4 冰的原子分子振动研究进展

冰的常态结构 Ih 相, 通过在 20 世纪 60, 70 年代的红外和拉曼等实验研究, 已经对其分子平动、分子转动、分子内剪切和伸缩振动有了较清晰的认识^[119,120]. 据报道, O-H 伸缩带、转动带的中心在 3300, 850 cm^{-1} 左右, 平移带最大红外吸收在 229 cm^{-1} 左右, 范围从 0—325 cm^{-1} . 关于冰的拉曼谱, Rasetti^[121]报告了在 53.52 和 212.1 cm^{-1} 间的宽频带. Hibben^[122]报道了约以 205 cm^{-1} 为中心, 至少到 300 cm^{-1} 的振动带, 并认为是分子间的振动. Cross 等^[123]将其归因于水分子的平移振动. Narayanaswamy^[124]报道了 Rasetti 的在 53.5 cm^{-1} 处的波段, 而且在 213 cm^{-1} 波段附近有一个宽幅波段, 一直延伸到 310 cm^{-1} , 这一点已被 Valkov 和 Maslenkova^[125]证实. Taylor 和 Whalley^[126]报道了在 77 K 下 H_2O 和 D_2O 冰的拉曼光谱, 分别

在 225 和 217 cm^{-1} 处有极大值, 并标定为分子的平移振动. 以冰 Ih 的计算谱为例, 图 1 中标记了四个独立的振动带, 分别是平移振动带、转动振动带、弯曲振动带和伸缩振动带.

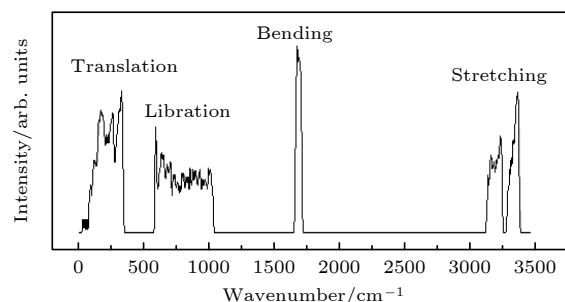


图 1 常态冰 Ih 相的声子态密度 (PDOS) 谱. 横轴波数的单位是 cm^{-1} , 四个独立的振动带从左到右依次是分子间平移振动带 (translation), 分子转动振动 (libration) 带, 分子内弯曲振动 (bending) 带, 分子内伸缩振动 (stretching) 带
Fig. 1. Phonon density of states (PDOS) spectrum of ice Ih. The four independent vibration bands from left to right are translation band, libration band, bending band, and stretching band.

冰 Ih 相的红外吸收谱在 220 cm^{-1} 位置的特征振动峰也被归因于氢键的振动. 然而, 20 世纪 90 年代新的实验技术——高通量非弹性中子散射实验 (测量于英国卢瑟福国家实验室散裂中子源的 TOSCA 谱仪) 却发现冰的远红外区普遍存在两个显著的振动峰, 对这两个振动峰的来源学术界一直没有定论. Marchi 等^[127]计算了冰晶格振动的光学纵波-横波分裂, 但得到的能量差仅为 10 cm^{-1} . Renker^[128]认为由于各向异性, 沿着光轴或垂直于光轴会有两个氢键强度. 对于冰 Ih 相, 在 226 和 303 cm^{-1} ^[129]处有两个独立的振动峰, 对应于振动谱上 230 和 310 cm^{-1} 的波数. 对此, Klug 等^[130]讨论了冰 Ih 中的光学支纵波-横波 (LO-TO) 分裂. 而 Li 和 Ross^[131,132]提出了一种基于静电相互作用的晶格动力学模型. 他们认为存在两个氢键力常数, 分别为 1.1 和 2.1 $\text{eV}/\text{\AA}$, 即弱氢键与强氢键的比值为 1:1.9. 虽然 Li 的模型能够解释 Ic 和 Ih 的氢键峰劈裂, 但并没有被广泛接受^[133–136]. Morrison 和 Jenkins^[133]认为, 氢键振动的分裂是由于与分子内伸缩振动的耦合. Klotz 等^[134]认为是振动峰分裂是因为声子色散曲线的测量不完整. 我们利用第一性原理密度泛函理论的方法模拟了冰 Ih 的振动谱, 首次模拟出两个氢键振动峰^[135], 观察到了平移带的分离如图 1 所示. He 等^[136]也否定了 Li 的

模型, 并将其笼统地解释为沿不同运动方向的声子极化。

从氢有序冰 Ic 相开始研究, 起初我们认为远红外区的两个振动峰是由横波纵波分裂引起的^[137,138]. 之后我们观察位于 230 和 321 cm^{-1} 的两种振动模式, 发现这两种不同的氢键振动模式是由于参与氢键振动的数量不同产生的, 我们命名为双键模式和四键模式^[139]. 后续的研究发现, 由于晶格中的局域正四面体对称性, 冰相中普遍存在这两类简正振动模式^[140–150]. 因此针对冰相平动区存在的两个氢键峰的问题, 我们提出两类氢键模型理论来解释. 本文总结了众多冰相的共同规律, 综合分析了他们的振动谱, 不再局限于单个冰相的振动模式分析和峰值标定。

2 冰相的建模与计算

2.1 建模

对于氢有序的结构, 如果给定了氧原子的坐标和对称性, 就可以构造出晶体的原胞. 此外, 我们也可以从晶体结构数据库 (ICSD) 中选择需要的晶体结构. 然而对于氢无序的冰 VI, VII 和 XVII 等, 理论上没有原胞. 以冰 VII 为例, 为了模拟冰 VII 的实际结构, 构建了一个包含 64 个分子的冰 VIII 超胞, 并按照 B-F (Bernal-Fowler) 规则随机重新排列氢原子. 对于笼型结构冰 XVII, 先用 Genice^[151] 程序构造出多个超胞^[152]. 从概率上说, 这样的结构有很多. 一个合理的自然的结构应该不会出现宏观极化, 因此, 按照宏观极化率最小的原则选择合适的结构作为计算模型. 我们可以采用加压的方法使冰相的结构发生相变产生新的结构, 例如, 尝试计算加压后冰 VIII 相的变化, 将静水压从 60 GPa 上升到 140 GPa, 取压强间隔为 10 GPa, 来观察得到的键长和冰相结构. 随着压强增加, 冰 VII 相或冰 VIII 相键长缩短, 密度变大, 氢原子逐渐移动到两个氧原子的正中间. 模拟发现该结构在 120 GPa 下会转变成空间群为 $Pn3m$ 的冰 X 相。

2.2 设置参数

由于氧、氢原子之间电子气密度梯度很大, 选用广义度近似 (GGA) 下的交换关联函数 RPBE^[153] 作为密度泛函理论近似. 为了测试交换关联 (XC) 函数, 分别尝试过用 RPBE, PBE, PW91, WC,

PBESOL 进行结构优化. 以密度为 1.32 g/cm^3 的冰 XV 为例, 测试结果表明, GGA 下五种函数下结构优化后的密度分别为 1.21, 1.40, 1.41, 1.55, 1.56 g/cm^3 . 由于分子内氢键的长度与体积变化相关, 且振动频率对氢键长度非常敏感, 因此最佳的交换关联函数为 RPBE, 尽管它稍微低估了氢键的作用, 使得平移带产生略微的红移, 仍是相对最好的泛函. 对于高压相, 可以在加压计算时根据实验压强的范围取高一点的压强以平衡这个误差。

声子计算对结构优化的要求很高, 能量阈值和自洽场容差可设置到最大, 至少为 $1 \times 10^{-9} \text{ eV/atom}$. 因为性质计算中一般用线性响应的方法模拟振动谱, 赝势函数必须选择模守恒赝势. 部分计算参数在表 1 中给出。

表 1 部分冰相的计算参数. 包括静水压强、截断能、 K 点取样网格或 K 点间隔

Table 1. Calculation parameters of ice phases, including calculation of pressure, cutoff energy, K -mesh or separation.

Ice phase	Environmental pressure/GPa	Energy cutoff/eV	K -mesh or separation
Ih	0	830	$3 \times 2 \times 2$
Ic	0	1200	$7 \times 7 \times 8$
II	0.50	750	$2 \times 2 \times 2$
V	1.00	750	$2 \times 2 \times 1$
VI	2.00	750	$2 \times 2 \times 2$
VII	2.40	830	$3 \times 3 \times 2$
VIII	2.40	1000	$4 \times 4 \times 5$
IX	0.30	750	$2 \times 2 \times 2$
X	120.00	830	0.07/Å
XI	0	750	$6 \times 6 \times 3$
XIII	1.00	830	$2 \times 3 \times 1$
XIV	0.55	750	$2 \times 2 \times 3$
XV	0.90	750	$4 \times 4 \times 4$
XVI	0	750	$1 \times 1 \times 1$
XVII	0.40	830	$1 \times 1 \times 1$

实验上, 一般在冰的伸缩振动带有很强的拉曼峰. 在设置压强时, 可以此确定合适的静水压. 比如, 冰 II 的实验室制备压强为 0.2–0.5 GPa, 分别取 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 和 1.0 GPa 分别进行测试. 实验测得的伸缩带拉曼峰的最强峰在 3189 cm^{-1} . 以此为基准, 0.5 GPa 下的数据最接近实验值. 因为 RPBE 泛函略微低估了氢键能量, 因此稍微大一点的压强可以弥补这个误差。

截断能和 K 点取样的选取因结构而异. 对于大超胞, 因为对应的倒格胞很小, 其色散曲线变化不大, 对 K -point 的采样可以直接用 Gamma 点以降低耗时. 比如对冰 X 的计算, 由于结构非常简单, 每个原胞只含两个水分子, 我们进行了 K 点取样和截断能收敛性测试. 由于在计算的过程中发生了相变, 选取标准是 K 点间隔距离而不是 K 点网格. 图 2(a) 说明 K 点取 0.07 \AA^{-1} 的间隔即可, 总能量已收敛. 如图 2(b) 所示, 将截断能设置在 830 eV 时, 总能量已收敛. 为了在计算时间和精度上取得平衡, 有时需要进行必要的测试以提高运算效率. 因此, 冰 X 的截断能采用 830 eV , K 点间隔设置为 $0.07/\text{\AA}$. 结构优化后, 再进行单点能的性质计算.

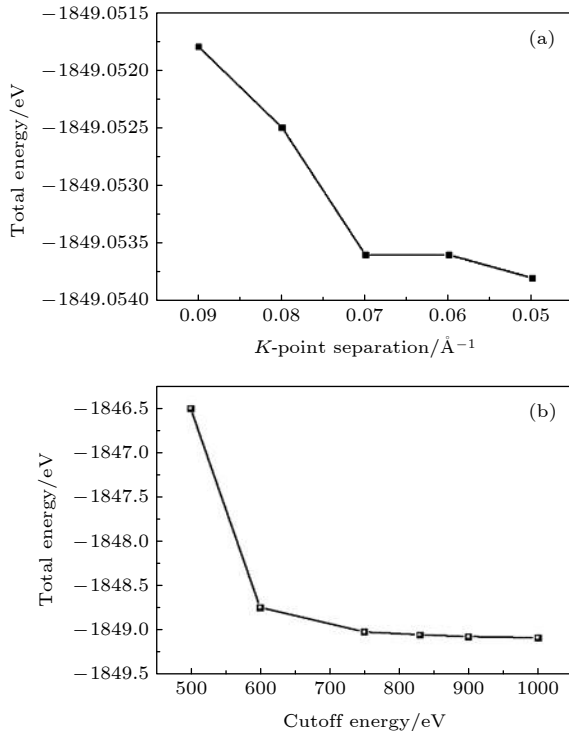


图 2 K 点和截断能收敛性测试. 总能量与 K 点间隔的关系如图 (a), 与截断能的关系如图 (b)^[141]
Fig. 2. Diagram of the K -point and energy cutoff convergence tests. The total energy against k -point separation is shown in (a) and the cutoff convergence is shown in (b)^[141].

计算完成后, 先分析声子态密度 (PDOS) 以及红外、拉曼谱, 并与实验测量的 INS 谱、IR 和 Raman 谱相对照. 在计算与实验数据一致的前提下, 进一步研究第一布里渊区中心的简正振动模式. 对于一个含 N 个水分子的原胞, 其光学支振动模式数为 $3N \times 3 - 3$. 因此, 简单的原胞, 如 XI, VIII 等结构, 可以直接分析各个振动模式. 对于超胞, 由于模式

数多, 很多模式十分相似, 波数接近, 无法直接解析. 在两类氢键理论的指导下, 设计了一个分析程序, 可以根据振动模式中氧原子的振动方向进行分类. 光学支振动是质心不变的振动模式, 一个超胞含有多个分子, 因此, 会观察到多个分子的集体振动以平衡质心. 平移振动时分子内部保持不变, 可以看作质点. 近似以氧原子为质点, 研究一个振动类型时, 为抓住主要矛盾, 将振动幅度最大的氧原子是沿着 H—O—H 角平分线还是垂直于角平分线方向进行分类. 在实际的氢无序结构的计算中, 振动模式都是非简并的, 往往呈现某种耦合状态. 因此, 以氧原子的振动方向与角分线的夹角小于还是大于 45° 为标准进行分类. 自编程序见文献 [147].

3 冰的分子振动分析

在精确的结构优化后, 通过计算得到了冰相的简正振动模式和声子态密度 (phonon density of states, PDOS) 谱. 光子散射收集的是第一布里渊区中心附近的声子信号. 因此, 根据计算所得 Gamma 点的简正振动可以和红外吸收和拉曼散射光谱相对照, 并依据简正振动模式对测量的峰进行理论标定. 由色散关系曲线积分得到的 PDOS 谱, 反映的是第一布里渊区的晶格振动的全部声子分布, 而非弹中子散射 (inelastic neutron scattering, INS) 理论上可以与所有声子有能量交换. 因此 INS 谱与 PDOS 谱是成正比的, 实验得到的 INS 谱特征峰可以根据 PDOS 谱进行标定. 根据四个独立的振动带, 将 PDOS 谱划分为四个区域去分析. 在此基础上, 我们还发现了冰相中四个振动区振动模式数的规律^[150]. 若冰的一个原胞内的分子数为 N , 减去三个声学支简正模式, 光学支简正模式总数应为 $3N \times 3 - 3$. 伸缩振动带包含 $2N$ 个振动模式, 对应于对称伸缩和非对称伸缩两种分子内共价键的振动模式. 剪切带包含 N 种模式. 转动振动带有 $3N$ 个模式, 代表表面内摇摆 (rocking)、扭转振动 (twisting) 和面间摇摆 (wagging). 最后, 在平移带中的光学振动模式为 $3N - 3$ 个. 这是适用于所有冰相 (冰 X 除外) 的一般规律.

3.1 冰 Ic 理想模型中的两类本征振动

根据冰的 B-F 构型规则要求, 晶格中的每个水分子都会与四个最近邻分子以氢键相连接^[154].

因为氢的另一端与氧原子共价结合, 所以这个键通常表示为 $O-H\cdots O$, 且 $H\cdots O$ 的距离比 $O-H$ 共价键的要长得多. 与氢共价结合的分子可以称为“供体”, 另一个分子称为“受体”, 每个水分子都可以作为两个氢键的供体和其他两个氢键的受体. 在 O 周围产生四面体键, 几何上类似于金刚石结构. 虽然不同冰相的对称群不同, 但是这种结构存在于所有冰相之中.

首先从氢有序的 Ic 相入手分析冰的简正振动模式, 冰 Ic 相红外振动的实验谱与冰的常态相 Ih 很相似, 在远红外平移振动区也存在两个明显的特征振动峰. 冰的立方相 Ic, 其结构经测定是氢无序的. 如果要用计算机模拟的方法研究其红外振动谱, 需要构造一个很大的超胞, 以模拟其内部的氢无序结构. 这样, 利用 CASTEP 计算时, 虽然把整个超胞看作一个周期性的结构单元, 但内部足够多的氢无序就能够近似模拟实际的情况. 然而这样的话, 所有与氢键振动有关的简正模式都是非简并的, 会有大量的振动频率接近但整体振动情况不一样的振动模式. 这给寻找氢键振动的规律带来了很大的问题. 根据文献, 整体呈现氢无序的 Ic 相可能主要由铁电有序相等某些不同的有序结构混合构成的^[63]. 为寻找隐藏其中的规律, 先抓主要矛盾, 就用铁电相的结构作为理想模型进行模拟. 因此, 建模了一个有序相的冰 Ic 结构, 其原胞仅含两个水分子, 这是所有冰相中最简单的结构, 其分子偶极矩朝向相同, 因而具有铁电性. 计算得到的振动谱与实验谱^[129,131]十分吻合, 如图 3 所示. 实验测得的中子散射谱中这两个劈裂的氢键峰位于 28

和 37 meV 处, 对应计算谱上的 26 和 35 meV 处的两个峰.

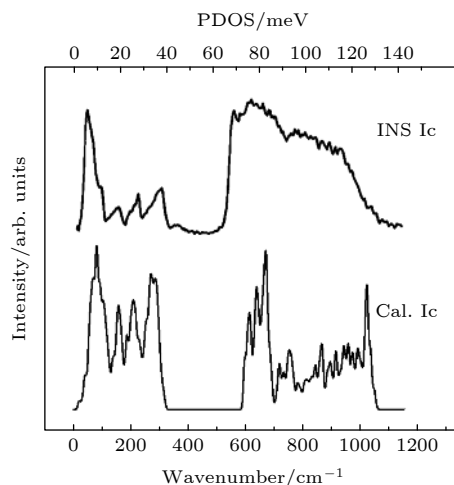


图 3 氢有序的冰 Ic 相的 INS 谱和 PDOS 谱, 横轴单位为 cm^{-1} (底轴) 和 meV (顶轴)

Fig. 3. INS spectrum and PDOS spectrum of hydrogen ordered Ice Ic, the units of horizontal axis are cm^{-1} (bottom axis) and MeV (top axis).

如图 4 所示, PDOS 是计算出的第一布里渊区的声子量子态数在能量轴上的分布, 可与 INS 实验谱相对应. 但积分出的振动峰与 Gamma 点的简正振动频率并不一一对应.

氢有序相冰 Ic 原胞中共有 6 个原子, 因此在图 4(a) 中有 15 支光学格波. 仔细观察 Gamma 点的频率值会发现, 在低于 500 cm^{-1} 的分子间平动区有三个简正振动, 有一个能量在 321 cm^{-1} , 另两个简并的能量在 230 cm^{-1} . 在 PDOS 谱和实验测量的振动谱中表现为两个特征峰. 再去观察这

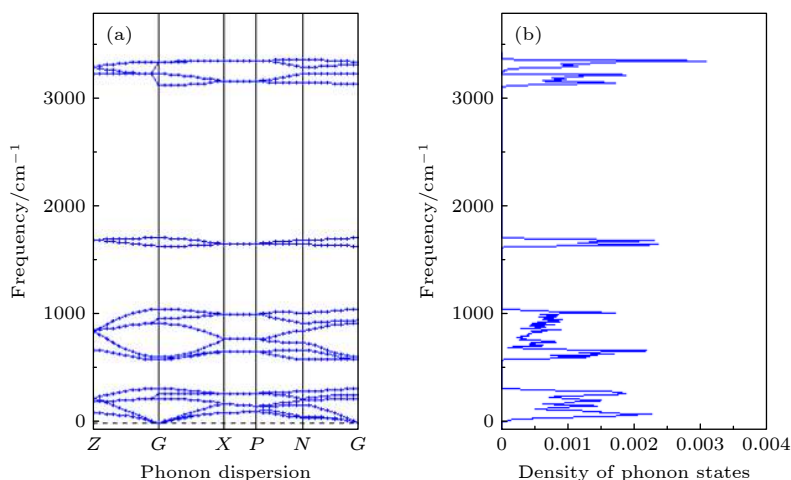


图 4 (a) 布里渊区中的声子色散曲线; (b) 归一化声子态密度 (PDOS). PDOS 曲线的纵坐标与图 (a) 中的纵坐标对应

Fig. 4. (a) The Phonon dispersion curves; (b) the corresponding integrated PDOS spectrum.

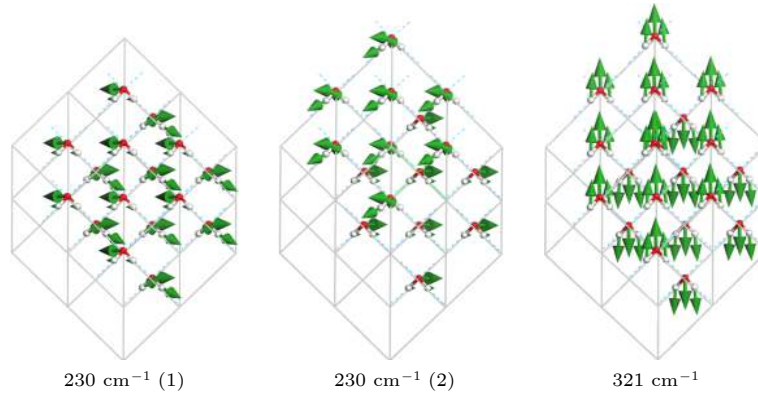


图 5 氢有序的 Ic 相理想模型平动区的三种简正模式. 因为原胞仅含两个水分子, 为显示整体的振动情况, 使用了超胞来演示两类振动模式. 绿色箭头表示振动方向, 大小正比于振幅

Fig. 5. The three normal modes in the translational region of hydrogen ordered Ice Ic. The primitive cell contains two water molecules, and in order to show the vibration of the whole, the supercell is used to demonstrate two vibration modes. The green arrow indicates the direction of the vibration, and the magnitude is proportional to the amplitude.

两类简正振动模式会发现, 这是冰相中最基本的两种振动模式, 我们称之为氢键的四键振动和双键振动两种模式. 四键振动, 即水分子沿着 H—O—H 的角分线方向振动, 与之相邻的四个水分子则反向振动, 牵动了四个连接的氢键一起工作. 这时分子受力大, 因此对应的能量强、振动频率高. 双键模式则对应能量较低的模式, 分子在垂直于角分线的平面内有两个正交的振动方向, 这两个方向分别对应着两个关联的氢键. 即只有两个氢键参与该分子的平移振动, 而另外两个氢键虽然会有空间角度的变化, 但键长不变. 这样的话, 分子受到的总的弹性回复力弱, 振动能量低, 频率小. 因为两个弱振动的方向具有对称性, 因此能量是简并的. 图 5 展示了 Ic 相平动区的三种振动模式, 230 cm^{-1} 处为二重简并的双键振动模式, 321 cm^{-1} 处为四键振动模式.

根据模拟结果, 波数在 230 cm^{-1} 处的振动模式具有拉曼和红外活性, 而在 321 cm^{-1} 处只检测到一个较弱的拉曼实验峰, 没有红外活性. 这就是为什么过去人们只看到一个氢键特征振动峰的原因. 而中子散射不受选择定则的限制, 因此看到了能量更高的那个振动峰, 与模拟结果相吻合. 理想模型中的两种模式振动波数之比即能量比为 $321/230 = 1.4$. 这是氢有序的正四面体结构下的两种本征的振动模式. 常压下, 这个区别十分明显, 但高压相中两个特征振动峰变成两个部分交叠的吸收带. 因为高压下正四面体结构变形, 不同冰相的键长键角等呈现一定的分布. 同时因为氢排列的无序性, 振动能量都是非简并的, 这样所有的振动模式即量子态会存在一定的分布区间, 两类模式出

现交叠, 使得振动谱呈现为复杂的两个或者多个吸收带, 甚至有的因为红移会与声学支声子交叠在一起. 具体细节后文有详细的讨论. 现在我们依据理想模型, 试图给出一个解析解来理解这两类本征的振动模式.

基于冰的理想四面体结构, 将分子看作质点, 先忽略氢的存在, 以氧原子为质心. 可对其晶格动力学进行如下分析. 原子振动的能量为

$$\Psi = \frac{1}{4}k \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^4 (|d_{ij}| - d)^2, \quad (1)$$

其中 k 为氢键力常数; d 为 O—O 的平衡间距; $(|d_{ij}| - d)$ 为相邻两个分子之间的相对位移; i 表示一个原胞内的两个分子; j 表示四个相邻的分子. $1/4$ 是为了减去重复计算的势能. 一个原胞有两个水分子, 故自由度是 6. 对于广义坐标, 使用下标 $\alpha = 1, 2, \dots, 6$. 将分子位移的势函数作泰勒展开:

$$\Psi = 0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^6 \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ i & i' \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} \times u_{\beta} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix} + \dots, \quad (2)$$

l, l' 表示不同的原胞. 假设氢键与振动方向的夹角为 $\cos\theta$, 振动能量与 $\cos^2\theta$ 成正比. 由于旋转对称, 则有

$$\cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2 + \cos^2\theta_3 + \cos^2\theta_4 = 4/3. \quad (3)$$

因为事实上存在不同的振动模式, 考虑到力常数会有变化, 并且解析式不能完全表达氢键的量子效应, 在力常数前乘以一个可变系数 c , 得到力矩阵:

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ i & i' \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} \partial u_{\beta} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}} \right)_0 = \begin{pmatrix} \frac{4}{3}ck & 0 & 0 & -\frac{4}{3}ck & 0 & 0 \\ 0 & \frac{4}{3}ck & 0 & 0 & -\frac{4}{3}ck & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{3}ck & 0 & 0 & -\frac{4}{3}ck \\ -\frac{4}{3}ck & 0 & 0 & \frac{4}{3}ck & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{4}{3}ck & 0 & 0 & \frac{4}{3}ck & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{4}{3}ck & 0 & 0 & \frac{4}{3}ck \end{pmatrix}. \quad (4)$$

原胞的拉格朗日量为

$$L = \frac{1}{2}m \sum_{\alpha=1}^6 \dot{u}_{\alpha}^2 + \Phi. \quad (5)$$

力常数矩阵表示为

$$\mathbf{k}_{\alpha\beta} = \Phi_{\alpha\beta}. \quad (6)$$

这样, 理想模型下, 我们会得到三个简并的本征值. 如果把水分子看作一个质点, 那么其原胞的结构与金刚石是类似的. 一个仅含两个原子的原胞存在 $3 \times 2 - 3 = 3$ 个光学支振动模式. 简单计算一下就知道, 这三个光学支是简并的, 是三个空间正交的振动方向. 由于氢原子的存在, 正四面体的三维对称性被破坏, 出现能量非简并的两类振动模式. 其中一类是强振动, 只沿着角分线的方向, 也是正四面体两条相对棱的中点所确定的方向振动. 这时每个水分子与周围的四个邻居振动方向相反, 因此牵连的四个氢键同时工作, 弹性恢复力大, 振动能量高; 另一类是两个弱振动, 彼此正交, 在强振动方向的垂面内, 沿着其中两个氢键的方向运动, 而另两个氢键没有伸缩变化, 因此相应的弹性恢复力小, 振动能量低. 根据模拟结果, 理性模型下两类氢键振动的具体波数为 320.76 和 229.96 cm^{-1} [139]. 因此, 得到:

$$\begin{cases} \omega_1 = \sqrt{\frac{1}{m} \left(c_1 \frac{8\kappa}{3} \right)} = 2\pi \times 320.76 \times 3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}, \\ \omega_2 = \sqrt{\frac{1}{m} \left(c_2 \frac{8\kappa}{3} \right)} = 2\pi \times 229.96 \times 3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}. \end{cases} \quad (7)$$

根据文献, 取氢键力常数 $k = 17.1 \text{ N/m}$ (文献 [14], 第 56 页), 会得到可变系数的值为

$$\begin{cases} c_1 = 2.40, \\ c_2 = 1.23. \end{cases} \quad (8)$$

这两个系数的比值为 $c_1/c_2 = 1.95 \approx 2$.

由此验证了四键模式的氢键贡献是双键模式的两倍, 因此振动能量比约为 $\sqrt{2}$. 这就证明了我们提出的四键振动与双键振动两类本征振动模式是合理的, 称之为两类氢键理论. 这是关于冰的原子分子振动的新理论, 结合平动区集体振动、非氢键振动等的新认识, 为其分子振动理论补上了最后一块拼图. 接下来我们对不同冰相展开具体的讨论.

3.2 平动区振动的系列研究

3.2.1 氢有序冰相的振动

以 Ic 相为线索, 首先调研了部分氢有序的冰相, 包括 X, VIII, XIII, XIV, XV, II, IX 和 XI 等. 图 6 给出了他们的 PDOS 谱, 我们发现这些有序冰相中大都存在由这两类氢键振动形成的两个明显的特征峰. 然而, 有些冰相的振动谱却表现出更为复杂的特征. 比如在冰 VIII 的计算谱中 [140], 看起来似乎没有强氢键振动, 而这正是 Li [131] 在 INS 实验中观察到的现象. 理论研究表面, 其两类振动仍然存在, 只是因红移与声学支声子交叠到一起了. 对于冰 X 相, 它没有分子间氢键, 因此不存在两类氢键本征振动模式, 氢键振动区和伸缩振动区在振动谱中消失 [141]. 后面会有详细讨论.

在图 6 中, 我们按照不同冰相环境压强的大小排列 PDOS 谱. 一般而言, 随着压强的增加, 氢键键长变短, 氢键强度应增强. 但冰 VIII 和冰 XV [142] 是个特殊的例子. 这归因于它们特殊的结构, 冰 VIII 和冰 XV 皆是由两个子晶格相互套构而成的, 子晶格之间没有氢键连接. 尽管随着压强的增加使得冰 VIII 密度变得很大, 但每个子晶格体积会发生膨胀. 这使得子晶格内部的氢键长度增加到 2.038 \AA , 比冰 Ic 相长 13.3%; 并且氢氧共价键相

应地缩短到 0.976 Å, 比冰 Ic 相短 2.4% (具体数值见表 1). 这就是冰 VIII 的氢键振动带发生明显红移而氢氧共价键的伸缩振动带出现大幅蓝移的原因. 表 2 依次列出了氢键、氢氧共价键的长度和相邻的氧原子的距离, 还有分子间平动、分子间转动、分子内弯曲、分子内伸缩共四个区域的波数范围. 由表 2 可知, 冰 VIII 的强氢键最大值红移至 254 cm⁻¹, 而分子内的伸缩振动波数最小值则蓝移至 3357 cm⁻¹ 处. 冰 XV 的最大强氢键波数红移至 285 cm⁻¹, 而最小的伸缩振动波数蓝移至 3278 cm⁻¹ 处.

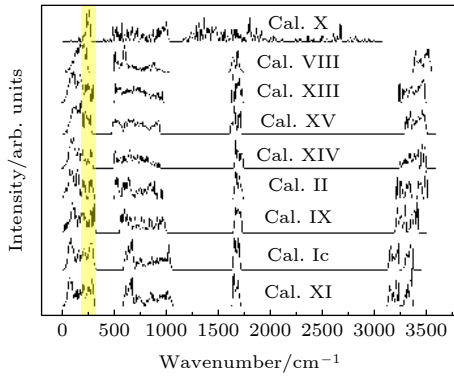


图 6 氢有序冰相 PDOS 计算谱, 按照压强大小排列, 从上到下依次是冰 X, VIII, XIII, XV, XIV, II, IX, Ic 和 XI. 黄色矩形区域对应两个氢键特征峰的位置

Fig. 6. PDOS spectrum of hydrogen ordered Ice phases, arranged by pressure, from top to bottom are ice X, VIII, XIII, XV, XIV, II, IX, Ic and XI. The yellow rectangle region corresponds to the positions of two characteristic peaks of hydrogen bond.

表 2 各冰相的氢键、氢氧共价键的长度和相邻的氧原子的距离 (单位: Å), H—O—H 键角, 4 个振动区域的波数范围 (单位: cm⁻¹), 结构优化密度 (单位: g/cm⁻³)

Table 2. Length of H-bond, OH covalent bond and distance of adjacent O atoms (in Å), H—O—H bond angle, wavenumber range of four vibration regions of ice phases (in cm⁻¹), structure optimization density (in g/cm⁻³).

ICE	H...O	O—H	O—H...O	HOH Angle	Translation	Libration	Bending	Stretching	Density
Ice X	1.138	1.138	2.275	109.5	—	—	—	—	3.3
Ice VIII	2.038	0.976	3.013	105.1	161-254	502-1032	1589-1742	3357-3480	1.42
Ice XIII	1.786-3.173	0.980-0.987	2.751-2.874	102.7-108.1	50-318	524-982	1629-1721	3198-3441	1.18
Ice XV	1.902-1.991	0.978-0.981	2.886-2.908	101.6-107.2	73-285	477-936	1609-1709	3278-3485	1.21
Ice XIV	1.986-1.838	0.978-0.984	2.793-2.951	102.8-105.3	104-292	502-933	1647-1735	3234-3478	1.15
Ice II	1.815-2.057	0.976-0.986	2.796-3.023	102.8/105.0	142-318	522-969	1659-1723	3193-3483	1.06
Ice IX	1.829-1.849	0.984/0.985	2.802-2.824	104.2/104.7	67-307	580-1003	1639-1716	3177-3391	1.01
Ice Ic	1.799	1.000	2.798	105.6	230/321	589-1053	1631-1708	3113-3334	0.89
Ice XI	1.813/1.814	0.987/0.988	2.799/2.802	105.7/106.0	47-310	586-1063	1634-1710	3110-3353	0.89
Ice Ih	1.788-1.866	0.986-0.989	2.784-2.843	104.7-106.2	33-327	579-1030	1651-1706	3110-3363	0.88
XVII	1.806-1.840	0.986-0.988	2.791-2.826	105.0-107.9	36-301	588-1037	1635-1709	3125-3369	0.81
XVI	1.797-1.845	0.984-0.990	2.768-2.830	105.1-106.3	53-315	594-1053	1649-1715	3117-3380	0.80

从图 6 中可以看出, 冰 X 相的声子态密度谱表现出其非常复杂的物理特征. 通过对冰 VIII 相加压, 发现该结构最终在 120 GPa 下完全转变成冰 X 相. 随着压强的升高, 氢键键长缩短直至消失, 密度变大, 冰 VIII 逐渐转变成为体心立方相, 氢原子位于两个氧原子的中点, 成为类似金属氧化物结构, 不再有分子间氢键. 因此冰 X 的振动谱与其他冰相截然不同. 作为冰家族中的一个特例, 冰 X 没有氢键, 因此不存在两类氢键本征振动模式. 因为冰 X 相的周期性结构是由 6 个原子构成的原胞, 共有 $3 \times 6 - 3 = 15$ 个光学简正模式, 3 个声学模式. 下面分别讨论这 15 种简正振动模式. 图 7 展示了冰 X 的 6 个典型的振动模式. 其中 450, 998, 1260 和 1508 cm⁻¹ 波数处的振动模式都具有三个简并态, 2115 cm⁻¹ 处的振动模式有两个简并态, 最大值 2623 cm⁻¹ 处的氢原子中心对称振动模式是非简并的.

对于图 7 中 450 cm⁻¹ 处的振动模式, 只有氢原子振动, 最大氢原子的振动方向沿着 (1, -1, -1), 另外两种简并模式的振动方向用 (1, 1, 1) 和 (1, 1, -1) 表示. 这是一个红外活性振动峰. 在 998 cm⁻¹ 处的振动模式中, 所有氧原子都在振动, 然而氢原子却在晶格中保持静止. 998 cm⁻¹ 处的振动是三重简并态, 对应三个正交的振动方向 (0, 1, 0), (1, 0, 0) 和 (0, 0, 1), 而且对压强非常敏感, 随着压强的改变峰值会有较大移动. 这是基于简谐近似下的唯一的一个拉曼活性峰. Putrino 和 Parrinello^[96] 报

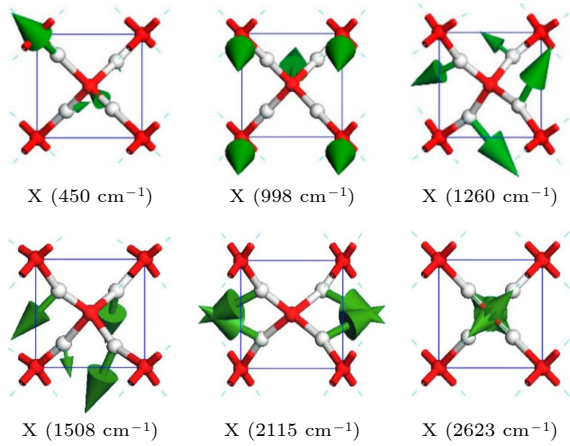


图 7 冰 X 相的简正振动模式, 其中 450, 998, 1260 和 1508 cm^{-1} 波数处的振动模式都是三重简并的, 2115 cm^{-1} 处的振动模式是二重简并的

Fig. 7. The normal modes of ice X, the vibration modes at 450, 998, 1260 and 1508 cm^{-1} are triply degenerate, and the vibration modes at 2115 cm^{-1} are doubly degenerate.

道冰 X 的拉曼谱有一个约 950 cm^{-1} 的峰, 这与我们峰值 998 cm^{-1} 的计算结果是符合的. 此外, Goncharov^[97] 工作也证实了有一个约在 980 cm^{-1} 的主要拉曼活性峰, 进一步说明了我们计算结果的可靠性. 在 1260 cm^{-1} 处的三个转动振动模式, 它们与其他冰相中的转动模式相似. 氢原子垂直于 O—O 线振动, 且 4 个氢原子围绕中心氧原子旋转形成类似于涡流的形状. 根据转轴的特点可以将这三个简并态大致描述为 (1, -1, 1), (1, 1, 1) 和 (1, 1, -1). 在 1508 cm^{-1} 处的简并的三种弯曲振动模式, 其中 4 个 O—H—O 键向同一方向弯曲 (三个键伸缩强, 一个键伸缩弱). 这个三重简并峰构成了红外吸收谱的另一个活性峰. Goncharov 等^[84] 的红外实验可以很明显地看到一个约在 1500 cm^{-1} 的红外峰. 此外, 他们的计算也表明, 在超过 120 GPa 的压强下, 存在两个红外吸收峰, 1508 和 450 cm^{-1} . 这与我们的计算结果非常吻合. 在 2115 cm^{-1} 处有两个简并模式, 在 2623 cm^{-1} 处只有一个独立模式. 对于第一种 2115 cm^{-1} 的模式来说, 两个氢原子沿着 (1, 1, 1) 相反的方向振动, 然而另外两个氢原子沿着 (-1, 1, 1) 振动. 另一种 2115 cm^{-1} 的模式可以被看作是一个 H—O—H 键沿 (-1, 0, 0) 方向弯曲, 然而另一个 H—O—H 键沿 (1, 0, 0) 方向振动. 2623 cm^{-1} 波数处的振动是一个独特的模式, 具有最高的频率也是最大的振动强度. 在这个模式下, 4 个氢原子向中心氧原子对称伸缩. 这是一个通过

反演中心的对称运动, 因此红外谱和拉曼谱都是非活性的.

附录 A 中列举了其他氢有序冰相中两类氢键振动模式的例子. 冰 IX^[143], II^[144] 和 XIV^[145] 相的振动谱平动区的最高波数分别为 307, 318 和 292 cm^{-1} , 这些振动模式都属于典型的四键振动, 对应其 PDOS 谱中氢键振动峰的极大值. 冰 IX 在 210 cm^{-1} 处的振动模式为双键振动, 具有拉曼活性. 冰 II 在 206 cm^{-1} 处的振动模式也是双键振动, 具有红外活性. 根据图 6 可以看出, 冰 II 的 PDOS 谱中明显存在两个氢键振动峰, 位置分别在 206 和 282 cm^{-1} 处. 冰 XIV 的 PDOS 谱中两个氢键振动峰的中心分别在 198 和 279 cm^{-1} 波数处. 总之, II, IX 和 XIV 这几种冰相虽然是高压相, 但两个氢键特征峰还是很明显出现在振动谱中.

3.2.2 氢有序和氢无序冰相的对比研究

通过对比研究氢有序的冰 VIII 和氧原子位置相同但氢无序排列的冰 VII^[146], 我们发现氢无序结构也符合两类氢键理论. 在冰相中, 许多相在振动光谱的远红外区域都表现出两个特征氢键峰, 但如图 6 所示, 冰 VIII/VII 是一个明显的例外. 图 8 给出了冰 VIII 的 INS 实验谱和 PDOS 谱, 以及冰 VII 的 PDOS 谱.

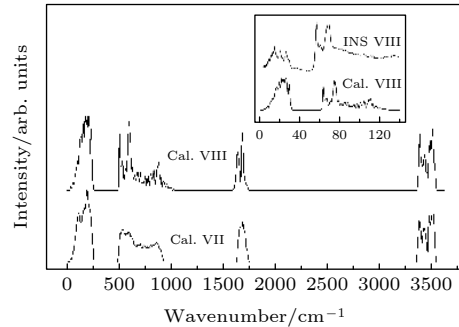


图 8 冰 VIII 和冰 VII 的 PDOS 谱对比图. 插图为冰 VIII 的 INS 谱和计算得到的 PDOS 谱, 范围在 2—140 meV
Fig. 8. PDOS spectrum of Ice VIII and VII. The inset shows the INS spectrum of Ice VIII and the computed PDOS spectrum (2—140 meV).

在 INS 谱中, 冰 VIII 的平动区可观察到 14.7, 20.7 和 26.7 meV 处的三个尖峰, 和 55.0 和 68.0 meV 处的两个强峰^[155]. 在模拟的 PDOS 谱中, 它们出现在 503 和 593 cm^{-1} 处, 相较实验谱表现出一定的蓝移. 通过对比冰 VII 和 VIII 的 PDOS 谱, 我们发现冰 VII 中没有出现明显的尖峰. 这是因为

冰 VIII 的原始细胞只有 4 个水分子, 总共有 $4 \times 3 \times 3 - 3 = 33$ 个光学简正模式; 而冰 VII 的计算是通过构造一个 64 个水分子的超胞来模拟的, 共有 573 个光学简正模式. 这些非简并的量子态能量差很小, 相互耦合在一起, 交叠成一个较平滑的吸收带. 在 INS 谱中, 冰 VIII 的分子内伸缩振动在能量为 3436 cm^{-1} 处出现了一个窄高峰 [156], 峰宽比冰 Ih 要窄得多, 这表明伸缩振动模式之间存在弱耦合.

在 Li [131,132] 的理论中, 他认为在冰 VIII 的 INS 谱中只有一个弱氢键的振动峰, 其强氢键缺失. 然而我们的模拟结果显示, 冰 VIII 中的两种振动模式都存在. 下面, 我们通过对 Gamma 点的 VII/VIII 简正模式的统计分析, 就能证实这个观点.

从图 9(a) 可以看出, 冰 VIII 中, 四键振动明显分离, 双键振动与子晶格间的相对振动即非氢键振动混合到一起. 冰 VII 的三种振动模式分布不是可以直接观察到的, 先把非氢键振动区分出来. 在氢键振动模式中, 按照超胞中振幅最大的分子的振动方向与其对角线的关系来区分两类振动. 为此, 我们自编了一个程序来实现对计算数据的自动处理 [147]. 从图 9(b) 的分布图中看到, 三种振动模式互有交叠. 相对于冰 Ic 相, 子晶格内氢键距离变大, 相应的振动能量显著红移, 不仅与能量更低的非氢键振动相混合, 而且也会与高频的声学支声子重叠. 因此会呈现出 Li 实验观察到的谱图. 因此, 我们通过对对比分析冰 VII 与冰 VIII 的简正模式, 确认两类氢键振动模式存在于这两个冰相之中. 这一发现否定了仅从实验观察得到的结论, 证明了冰 VII/VIII 中仍存在两类本征的氢键振动模式.

我们观察发现冰 VIII 中的两类氢键振动与冰 Ic 几乎相同. 波数在 237 cm^{-1} 处的四键模式, 两个子晶格呈反相振动, 与此对应的双键模式在 161 cm^{-1} , 强度比为 1.47.

我们用同样的方法对比研究了冰 Ih 和它对应的氢有序相冰 XI [147]. 图 10 给出了冰 Ih 的 INS 谱和冰 Ih、XI 模拟谱的对照关系. 此外, 还给出了冰 Ic 的计算谱便于对比, 它们在远红外区都存在两个特征振动峰.

冰 Ih 相的 INS 谱在 226 和 303 cm^{-1} 处有两个显著的氢键峰, 这与冰 Ic 实验谱中两个氢键峰的位置几乎一致. 据报道, 冰 Ih、XI 和 Ic 相, 有几乎相同的实验振动谱 [131,132], 这与我们的计算结

果相符合. 如图 10 所示, 冰 Ih、XI 和 Ic 的计算谱中远红外区都有两个明显的氢键峰, 且位置与实验谱一致. 这三个相的两个氢键振动峰各自位于 $242/312 \text{ cm}^{-1}$, $204/288 \text{ cm}^{-1}$ 和 $208/271 \text{ cm}^{-1}$ 处.

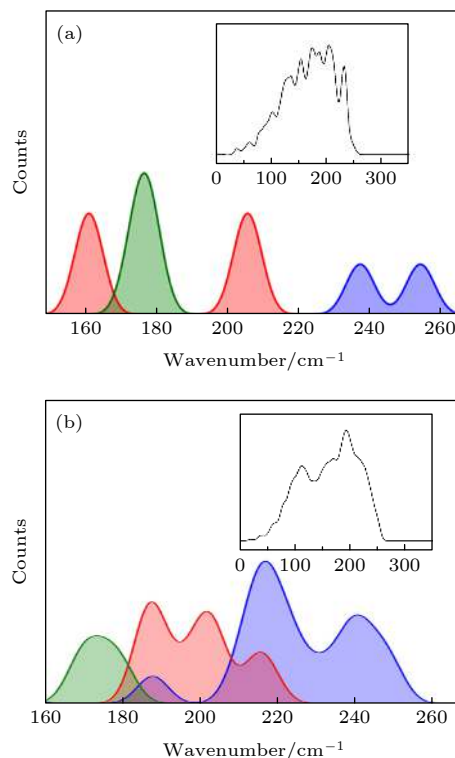


图 9 (a) 冰 VIII 和 (b) 冰 VII 的双键振动 (红色)、四键振动 (蓝色)、非氢键振动 (绿色) 三类模式的分布图. 插图为计算模拟得到的 VIII 和 VII 的 PDOS 谱, 范围 $0-350 \text{ cm}^{-1}$.
Fig. 9. Statistical distribution of two-bond vibration (red), four-bond vibration (blue) and non-hydrogen bond vibration modes (green) of Ice VIII (a) and Ice VII (b). The insertion shows the PDOS spectrum of Ice VIII and VII ($0-350 \text{ cm}^{-1}$).

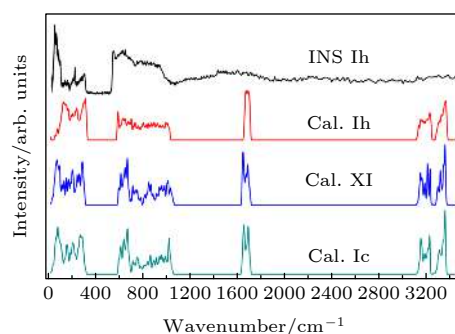


图 10 从上到下依次是冰 Ih 相的 INS 实验谱和模拟的 PDOS 谱, 冰 Ih 对应的氢有序相冰 XI 的 PDOS 谱, 理想模型 Ic 的 PDOS 谱

Fig. 10. The INS spectrum and PDOS spectrum of ice Ih, the PDOS spectrum of hydrogen ordered ice XI and the PDOS spectrum of ice Ic.

冰 Ih 为六角形冰, 冰 XI 为斜方形, 冰 Ic 为四方晶体结构. 尽管他们的空间群不同, 但有着相同的密度, 即相同的氢键键长. 因此, 振动峰的位置也大体一致.

冰 XI 的一个原胞中有 4 个水分子, 因此在平移带中共有 9 种振动模式. 在 47, 52 和 168 cm^{-1} 处的振动模式是相邻分子层沿 y 轴、 x 轴和 z 轴的相对平移运动, 能量较弱. 两个简正模式在 310 和 308 cm^{-1} 的是强氢键振动, 对应于 Ic 在 321 cm^{-1} 处的四键振动; 在 210, 220, 225 和 229 cm^{-1} 的四种弱氢键振动模式对应于 Ic 在 230 cm^{-1} 处的双键振动. 这两类氢键振动能量的平均比值也是 1.4. 附录 A 中给出了冰 XI 在 220 和 310 cm^{-1} 处的振动模式, 分别对应双键振动和四键振动.

拟合了冰 XI/Ih 相中 Gamma 点的两类氢键振动模式的分布, 范围在 200—320 cm^{-1} 之间, 如图 11(a) 所示. 插图为模拟的 PDOS 谱, 作为对照.

因为有色散曲线, 实际的 PDOS 谱比 Gamma 点分布要复杂. 图 11(a) 插图中冰 XI 的两个主峰明显来自这两种振动模式. 在冰 Ih 中两类振动的

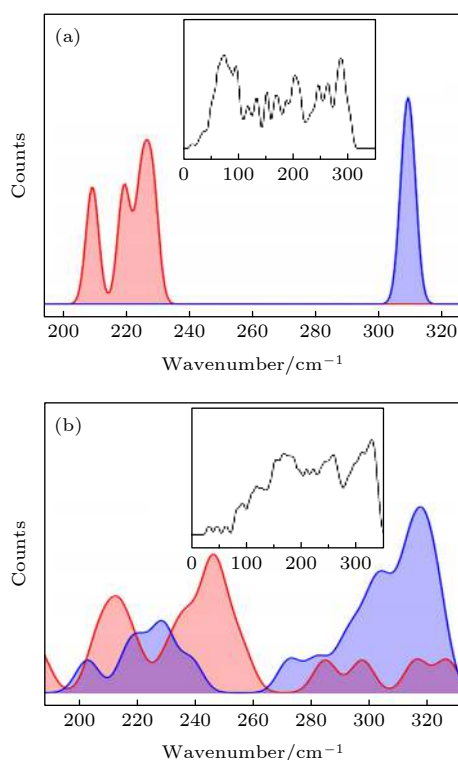


图 11 (a) 有序相冰 XI 和 (b) 冰 Ih 的双键振动、四键振动模式的统计分布图. 插图为计算模拟得到的 XI, Ih 的 PDOS 谱

Fig. 11. Statistical distribution of two-bond and four-bond vibrational modes of (a) ice XI and (b) ice Ih. The illustration shows the PDOS spectrum of XI and Ih.

重叠主要原因有: 1) 自编的区分两类振动模式的程序以氧为分子质心带来的系统误差; 2) 氢键键长不是定值, 有一个分布, 使得两类振动都有一定分布区域; 3) 氢无序排列带来的键长键角的变化使得正四面体结构对称性的改变引起的两类振动模式有一定的耦合态. 此外还要注意, 在远红外区除了两类本征振动外, 还有分子团簇的振动以及非氢键的振动, 这些能量更低; 还有高频的声学支声子会与低频光学支声子耦合, 仔细观察图 4 中 Ic 的色散关系, 可以看到平动区光学支中的低频声子与声学支的高频声子叠加出一个比四键振动、双键振动更低的峰. 这个 Ic 的峰在图 10 中看得比较清晰, 在 Ih 和 XI 中也存在.

同样对比研究了冰 XIII^[148]/V 和冰 XV/VI 的情况. 图 12 给出了它们的 PDOS 谱, 同时给出了冰 VI, V 的 INS 谱便于对比.

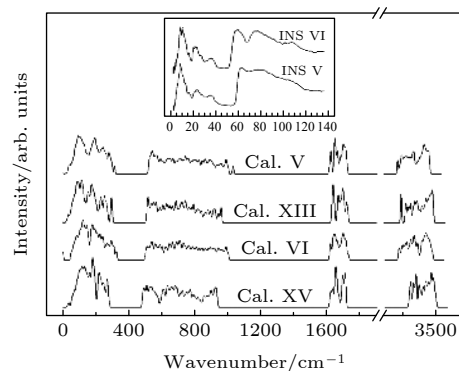


图 12 冰 V/XII 和冰 VI/XV 的 PDOS 谱对比图. 插图为冰 VI 和 V 的 INS 谱, 范围 2—140 meV
Fig. 12. Comparisons of PDOS spectrum of Ice V/XII and Ice VI/XV. The insertion shows the INS spectrum of ice VI and V (2—140 meV).

图 12 可见, 这些高压相的谱显得比较复杂, 两个振动峰不是很明显. 由于高压使得冰的局域正四面体结构变形, 冰 XIII/V 中不再是六环结构而是出现了四环结构, 其四环内的键长键角与四环间的有很大不同. 这导致了强、弱氢键都出现分裂, 两类氢键振动互相交叠在一起, 主要分布在振动谱 200—300 cm^{-1} 之间. 我们通过比较冰 VI 的 PDOS 谱和 INS 谱, 发现 Li 等^[88] 报道的实验峰在 172.3, 191.6, 230.2 和 300.2 cm^{-1} 处, 这与振动谱中 179.5, 193.2, 236.6 和 294.6 cm^{-1} 波数处的峰值还是相一致的. 冰 XV/VI 的结构是由于晶格相互套构而成的, 因此在平动区的最低频率处还存在一些非氢键振动, 后面会继续讨论.

综上所述,除了冰 X 相外,由于局域的正四面体结构,氢有序和无序冰相,都存在两类本征的氢键振动模式,并在很多冰相中形成了远红外区两个明显的氢键振动峰.这个规律普遍适用于所有冰相,称之为两类氢键理论.

3.2.3 团簇振动或晶格骨架变形振动

除了两类氢键振动,平动区还有能量更低的一些振动模式,比如团簇的振动和骨架变形振动.由于参与振动的分子数多,而氢键相对少,振动能量偏低.像前面提到的冰 VII/VIII 结构,是由两个子晶格嵌套而成的,两个子晶格之间的相对振动是非氢键振动.这些振动声子会形成能量更低的波包甚至与声学支声子交叠到一起.

其中,冰 VIII 的结构由两个冰 Ic 相晶格反向嵌套而成,冰 XV 也是由两个相同子晶格反向嵌套而成.在冰 XV 中,Whale 等^[75]发现在 66, 78 和 85 cm^{-1} 处对应着两个子晶格之间的相对振动,他们称之为“刚性网络”振动模式.而我们的模拟结果分别对应 73, 106 和 107 cm^{-1} 处,它们实际上代表了三维空间中的三种相对运动.由于两个子晶格之间没有氢键连接,因此它们的振动能量最低.例如图 13 中冰 XV 在 107 cm^{-1} 处的振动模式.

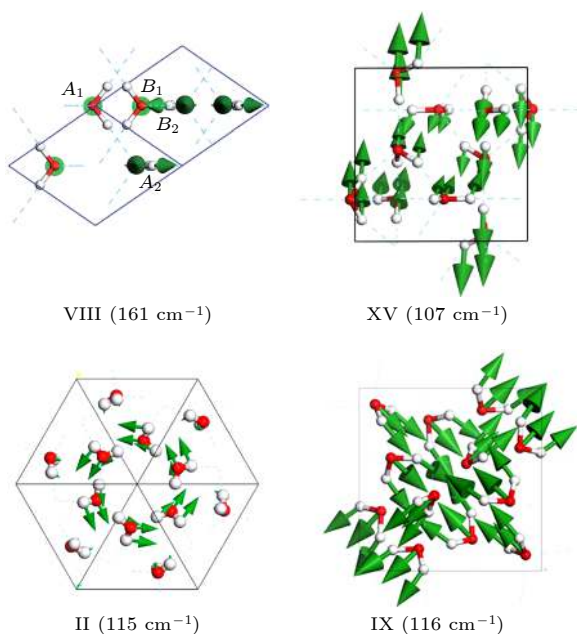


图 13 冰 VIII 平动区 161 cm^{-1} 处的简正振动和冰 XV 在 107 cm^{-1} 处的振动;冰 II 平动区 115 cm^{-1} 处的简正振动和冰 IX 在 116 cm^{-1} 处的振动示意图

Fig. 13. The normal mode at 161 cm^{-1} in ice VIII and 107 cm^{-1} in ice XV; The normal mode at 115 cm^{-1} in ice II and 116 cm^{-1} in ice IX.

冰 II 和 IX 中的团簇振动是以多个水分子团的方式集体振动的.例如冰 II 中 6 个分子成环以相同的方式振动,它们内部的氢键不参与振动.因此冰 II 的团簇振动对应的振动频率低于两类氢键振动,对应着平动区能量最低的 9 种振动模式.

综上,平移振动带的振动波数低于 400 cm^{-1} ,可以把振动模式分为三类:1) 四键振动;2) 双键振动;3) 团簇振动或非氢键振动.有的团簇振动呈现为晶面层之间的振动或整个晶格骨架的弱振动.根据以上分类,我们大致可以厘清冰在远红外区的吸收带的构成.过去人们对于冰晶格中水分子的振动并没有远红外区的详细讨论.以上研究填补了这块空白,尤其是两类氢键理论的提出,解释了两个特征振动峰的来源.

3.3 其他振动带的讨论

3.3.1 转动振动

关于水分子的转动振动,人们已经有了清晰的认识.对于冰相的分子间转动振动带,有 3N 个简正振动模式分布在波数从 400 到 1100 cm^{-1} 左右.这个区域的分子转动模式可以分为三种类型:面内摇摆 (rocking), 面间摇摆 (wagging) 和扭曲转动 (twisting).面内摇摆是指在水分子平面内摆动,即整个分子绕垂直于分子平面的轴转动;面间摇摆是指绕水分子平面内垂直于 H—O—H 角分线的轴摆动;扭曲是指分子绕着 H—O—H 角平分线的轴来回转动.

我们以单个水分子为例,解释三种不同的振动模式.如图 14 所示,以水分子所在平面为 yz 平面,以氧原子质心为原点,以 HOH 角平分线所在方向为 z 轴.因此,水分子沿 x 轴转动是面内摇摆,沿 z 轴转动是扭曲转动,沿 y 轴旋转则是面间摇摆.因为水分子转动时具有很小的转动惯量,所以呈现出复杂交叠的转动振动谱.

我们讨论 Gamma 点的光学支简正振动.当分子振动时,原胞的质心需要保持静止.随着波数的增加,转动区的振动模式往往是这三种类型的组合.在转动带的最低波数处,水分子的振动模式为面内摇摆,中间波数处的主要振动模式为面间摇摆或几种振动模式的组合,扭曲转动的转动惯量最小,波数最高.

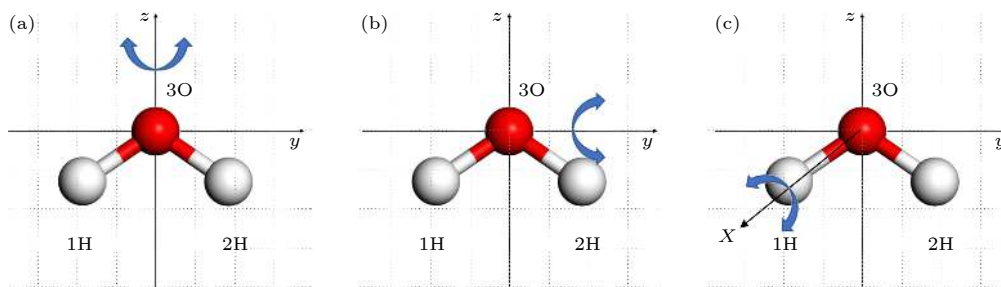


图 14 在直角坐标系下 yz 平面内展示水分子的三种转动 (a) 绕 z 轴的扭曲转动; (b) 绕 y 轴的面间摇摆; (c) 绕 x 轴的面内摇摆
Fig. 14. Three rotations of H_2O : (a) Twisting around the z -axis; (b) wagging around the y -axis; (c) rocking around the x -axis.

3.3.2 弯曲振动

弯曲振动带的简正模式数最少, 只有 N 个. 每个分子的振动类型都是键角开合的弯曲振动, 即键长不变只有键角发生变化. 我们根据不同分子的相位差可以将其分为两类: 同相振动和反相振动. 同相振动是指所有分子振动相位相同, 在图像上表现为水分子的键角同时开合; 反相振动是指分子振动相位相反, 即一个分子的开的同时另一个分子合.

随着波数的增加, 冰相中振动模式的变化并不相同. 比如在冰 XIII 和 XV 等相中, 随着波数的增加, 振动模式由反相振动过渡到同相振动. 而在冰 XI 等相中, 振动模式由同相过渡到反相. 一般而言, 同相的弯曲振动模式对应的能量低, 而反相振动则对应更高的能量. 在氢无序冰相, 比如冰 XVII/XVI 中, 集体的弯曲振动很难保持一致, 因此弯曲带的振动往往是两种模式的混合.

3.3.3 伸缩振动

波数高于 3000 cm^{-1} 的伸缩振动带含有 $2N$ 个简正模式, 是分子内氧氢共价键的伸缩振动, 分为对称和非对称伸缩振动两种. 水分子中的两个氢氧共价键沿着 $\text{O}-\text{H}$ 的方向伸缩, 键长同步变化的称之为对称伸缩振动. 反之, 水分子中的两个氢氧共价键分别沿着成键方向一伸一缩的振动模式, 称为非对称伸缩振动.

对应伸缩带频率较低处, 分子全部表现为对称伸缩振动模式. 而在较高的波数下, 分子主要呈现为不对称伸缩振动模式. Whale 等 [75] 发现一些振动模式似乎只包含一个 $\text{O}-\text{H}$ 键的孤立振动, 而另一个则完全不动. 他们认为发现了一种新的振动模式, 命名为“孤立伸缩振动”. 我们在众多冰相中都发现了这类振动, 比如冰 II, VII, VIII, XIII, XIV, XV, XVI 和 XVII. 我们认为, 这种“孤立伸缩”应

这是非对称伸缩模式的一个特例, 并把它归因于压强和氢无序晶格引起的正四面体对称性变形的原因. 对于一个多分子晶胞的集体振动, 为保持质心不变, 因为结构的非对称性, 会出现一些类似的振动以协调整体的振动状态.

3.4 笼型冰 XVII/XVI 的研究

深入研究发现, 两类氢键理论对于形成可燃冰的笼型冰结构也适用. 图 15 给出了两种笼型冰 XVII^[149]/XVI^[150] 的 PDOS 谱, 并与冰 Ih 的 INS 谱进行了对比. 我们发现三者谱线的主要特征十分相似, 因为冰 XVII/XVI 的氢键稍长, 所以氢键振动的能量偏弱.

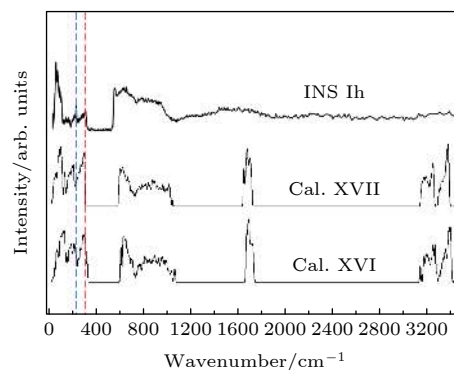


图 15 冰 Ih 相的 INS 谱和冰 XVII, XVI 的 PDOS 谱. 蓝红两条虚线标记出冰 Ih 相实验谱两个氢键振动峰 (226 和 303 cm^{-1}) 的位置

Fig. 15. INS spectrum of ice Ih and PDOS spectrum of ice XVII and XVI. The blue and red dotted lines mark the positions of the two hydrogen bond vibration peaks (226 and 303 cm^{-1}) in ice Ih.

冰 XVII 相也被称为 S-I 型笼型冰, 是主要的可燃冰结构, 客体分子主要为甲烷、乙烷等天然气成分. 该结构可以没有客体分子而稳定存在. 我们建模了 48 个水分子的氢无序冰 XVII 超胞. 根据模拟结果, PDOS 谱中的峰与 INS 谱的峰相吻合.

如图 15 所示, 冰 XVII/XVI 的两个氢键特征峰峰值分别位于 $204/204\text{ cm}^{-1}$ 和 $295/292\text{ cm}^{-1}$ 处, 这与冰 Ih 的 INS 谱中位于 226 和 303 cm^{-1} 处的两个峰相对应.

作为低密度冰相, 冰 XVII/XVI 的密度比冰 Ih/XI 的密度低了 10% 左右. 因此, 与 Ih 相比, XVII 中较长的分子间距离导致偏弱的氢键振动频率和较强的分子内氧氢共价键. 根据统计, XVII 和 Ih 的氢键平均键长分别为 1.827 \AA 和 1.816 \AA . 反映在振动谱上, 冰 XVII/XVI 的平移区最强峰比 Ih 分别红移了 26 cm^{-1} 和 12 cm^{-1} , 伸缩区则相对蓝移了 15 cm^{-1} 和 7 cm^{-1} .

建模的冰 XVI(S-II 型笼型冰) 由 34 个水分子构成, 其氢原子也是无序排列的. 其中, 28 个水分子组成一个笼子. 晶胞共含有 12 个五元氢键水环和 4 个六元氢键水环, 记作 $5^{12}6^4$. 统计了 $160\text{--}320\text{ cm}^{-1}$ 区间内双键振动和四键振动的分布, 结果发现 220 cm^{-1} 处的峰主要由双键振动引起, 而 310 cm^{-1} 附近的峰主要由四键振动引起, 也符合两类氢键的理论. 综上可知, 两种主要的可燃冰结构中同样存在两类氢键振动构成两个远红外特征振动峰的规律.

在 PDOS 谱中, 209 和 301 cm^{-1} 波数处的振动模式分别对应冰 XVII 相中的双键和四键振动, 220 和 314 cm^{-1} 波数处的振动模式分别对应冰 XVII 相中的双键和四键振动 (见附录 A). 两者波数之比为 1.44 和 1.43 , 与理论模型的 $\sqrt{2}$ 略有偏差.

3.5 冰的两个氢键振动峰与液态水吸收带

我们的调研发现, 液态水在远红外区也有两个主要的吸收带. 一个是分子平动, 另一个是分子转动. 其转动带能量有所红移, 覆盖了冰的平动区与转动区的带隙. 由于不能形成稳定的正四面体结构, 不存在两类氢键振动模式, 其平动区的主要吸收带能量低于冰的氢键振动. 如图 16 所示, 水的平移振动和转动吸收带存在一个波谷, 恰好位于冰 Ih 的两个氢键振动峰的位置. 分子振动对红外辐射的能量可产生共振吸收, 如果提供两个氢键振动频率的远红外辐射波段, 或者两束太赫兹激光 (能量在 6.8 和 9.1 THz 左右), 将引起冰相中氢键的共振吸收并能减少能量在液态水中的损失, 使氢键断裂从而实现冰的快速融化. 因为这个位置的能量对活细胞是无害的. 这个设想不仅可以应用于食品

解冻、工业除冰等领域, 或许也可以在生物大分子冷冻塑性上有应用价值. 前提是太赫兹激光器的研发能在功率和频率上满足要求. 更远的前景是冰融化释放甲烷从而实现可燃冰的开采.

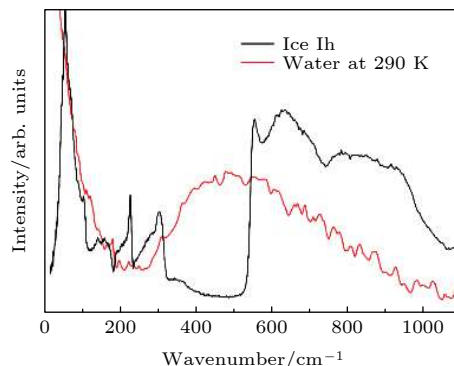


图 16 水与冰 Ih 的红外吸收谱对比图

Fig. 16. Infrared absorption spectrum of water and ice Ih.

4 结论

传统上, 标定指纹区的振动峰是很困难的. 通过基于第一性原理的密度泛函理论分析了冰相的简正振动模式. 分子间平移振动带, 波数在 $0\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 之间, 我们把振动模式总结为三类: 1) 氢键的四键振动; 2) 氢键的双键振动; 3) 多分子集体振动或非氢键振动. 能量最低的一类振动模式, 如团簇振动或晶面层之间的相对振动等, 由于内部的氢键没参与振动, 对应的振动频率要低于前两类单分子的氢键振动. 冰 II、冰 IX 中的团簇振动是水分子成多元环的集体分子振动, 如冰 II 中的团簇振动就是以六个分子成环以相同的方式振动的. 冰 VII/VIII, XV/VI 的结构, 是由两个子晶格嵌套而成, 子晶格之间没有氢键, 比如冰 VIII 的结构由两个冰 Ic 相晶格反向嵌套而成. 它们平动区最低振动模式表现为两个子晶格之间的相对振动. 四键振动, 是水分子沿角平分线的振动, 牵动了四个关联的氢键振动, 对应的能量最高; 双键振动, 只有两个氢键参与振动, 振动能量低于四键振动模式. 根据以上原则, 可以分析不同冰相的远红外区的平移振动模式. 结合模拟结果, 理论上论证了两类氢键振动频率的比约为 1.4 , 强氢键振动的恢复力常数是弱氢键振动的 2 倍, 说明四键振动和双键振动的解释是合理的. 通过系统研究冰相中平动区的振动模式, 我们揭示了两个氢键振动峰的来源, 这是

对于冰相中氢键振动的一个新理论, 填补了冰原子分子振动的理论空白.

由于液态水没有稳定的局域正四面体构型, 不存在这两个特征峰, 因此在这个位置的远红外能量吸收没有那么强烈我们由此提出, 可以利用远红外辐射的方式, 使得氢键共振吸收, 能在加速冰融化的同时减少液态水对能量的吸收. 这个设想前景可用于食品解冻、工业除冰、天然气管道冰堵、生物大分子冷冻塑型等广阔的领域.

附录 A

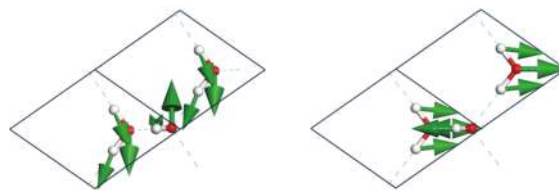


图 A1 氢有序冰 Ic 相原胞及其两类氢键振动模式
Fig. A1. Two kinds of H-bond vibrational modes in ice Ic.

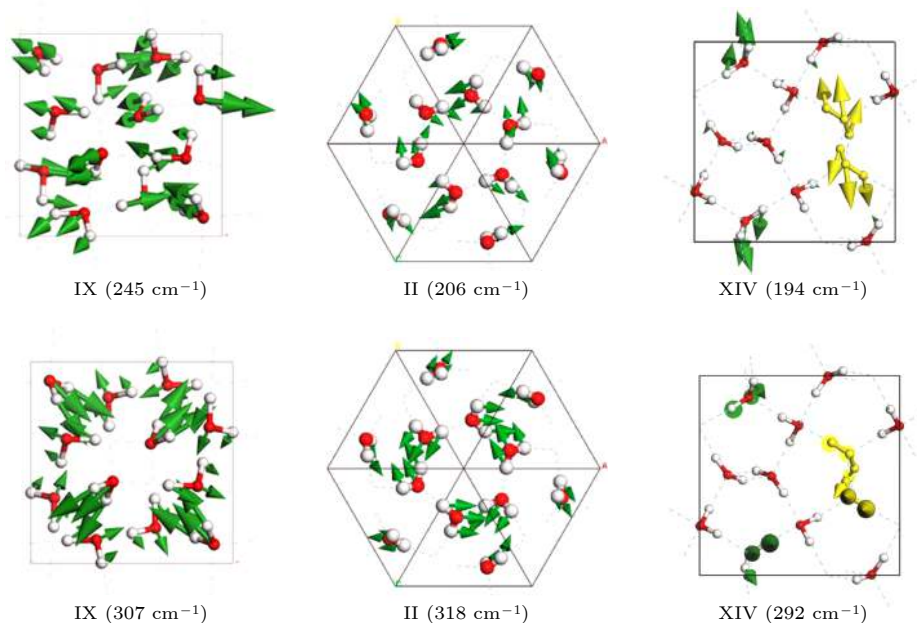


图 A2 氢有序冰相 IX、II 和 XIV 中两类氢键振动模式. 波数在 245, 206 和 194 cm^{-1} 处的振动分别为冰 IX, II 和 XIV 的双键振动模式; 波数在 307, 318 和 292 cm^{-1} 处的分别为冰 IX, II 和 XIV 的四键振动模式 (冰 XIV 中振动明显的分子用黄色标记)

Fig. A2. Two kinds of H-bond vibrational modes in ice IX, II, and XIV. The two-bond vibrational modes of Ice IX, II and XIV at 245, 206 and 194 cm^{-1} are respectively; The four-bond vibrational modes of ice IX, II and XIV at 307, 318 and 292 cm^{-1} , respectively (The yellow molecules vibrate obviously in ice XIV).

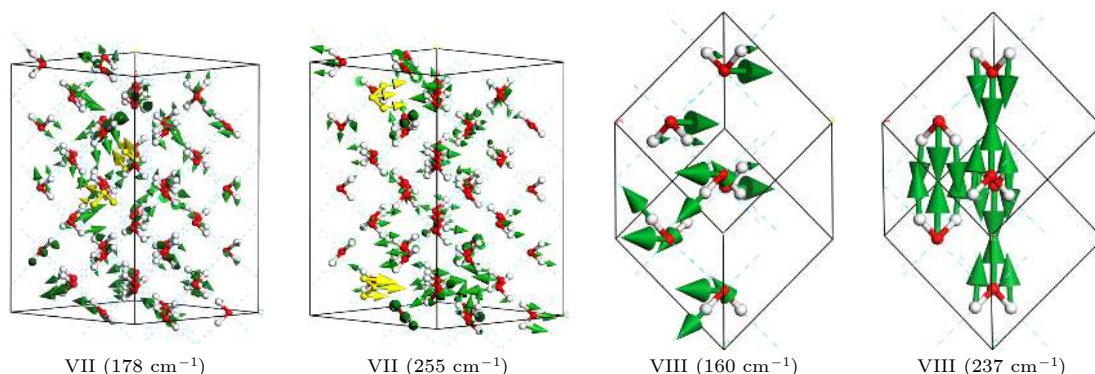


图 A3 冰 VII 相在 178 cm^{-1} 处的双键振动模式和在 255 cm^{-1} 处的四键振动模式; 冰 VIII 相在 160 cm^{-1} 处的双键振动模式和在 237 cm^{-1} 处的四键振动模式 (冰 VII 中振幅明显的分子用黄色标记)

Fig. A3. Two-bond vibrational mode at 178 cm^{-1} and four-bond vibrational mode at 255 cm^{-1} in Ice VII phase; two-bond vibration mode at 160 cm^{-1} and four bond vibration mode at 237 cm^{-1} in ice VIII (The yellow molecules vibrate obviously).

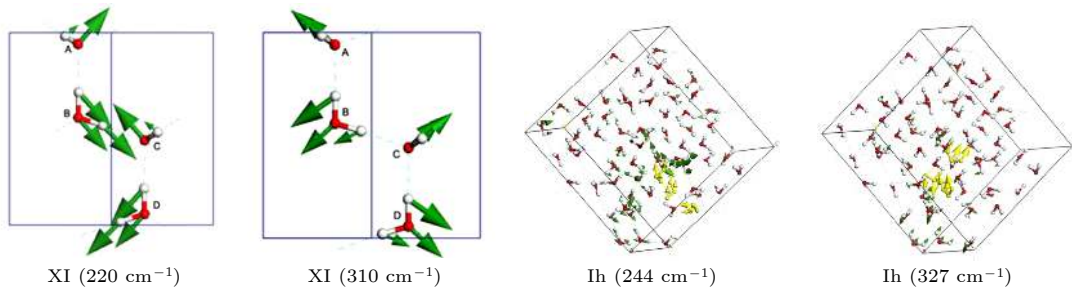


图 A4 冰 XI 相 220 cm^{-1} 处的双键振动模式和 310 cm^{-1} 处的四键振动模式; 冰 Ih 相 244 cm^{-1} 处的双键振动模式和 327 cm^{-1} 处的四键振动模式

Fig. A4. Two-bond vibrational mode at 220 cm^{-1} and four-bond vibrational mode at 310 cm^{-1} in ice XI; two-bond vibrational mode at 244 cm^{-1} and four-bond vibrational mode at 327 cm^{-1} in ice Ih.

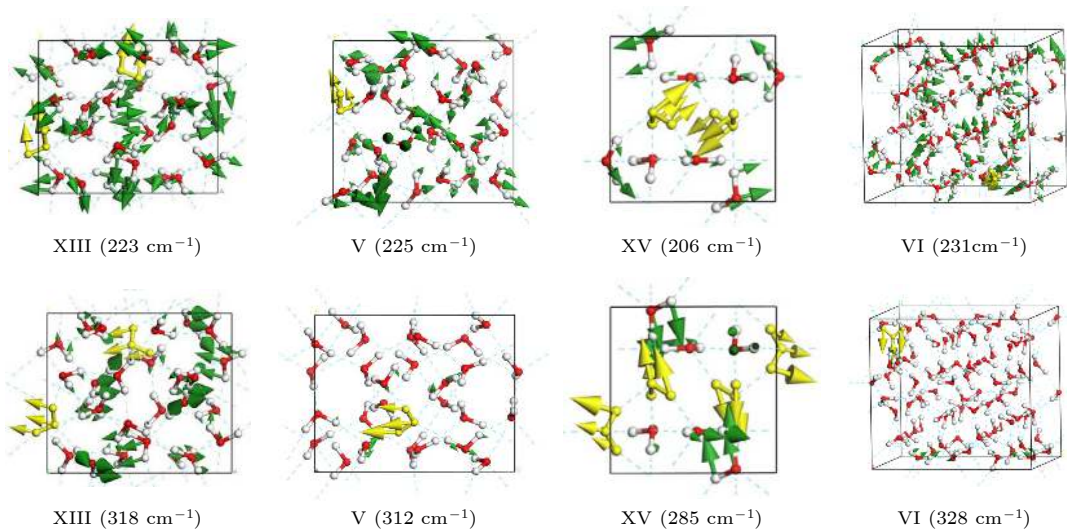


图 A5 冰 XIII 相和冰 V 相在 $223/225\text{ cm}^{-1}$ 处的双键振动模式和 $318/312\text{ cm}^{-1}$ 处的四键振动模式; 冰 XV 相和冰 VI 相在 $206/231\text{ cm}^{-1}$ 处的双键振动模式和 $285/328\text{ cm}^{-1}$ 处的四键振动模式 (冰 VII 中振幅明显的分子用黄色原子标记)

Fig. A5. Two-bond vibrational mode at $223/225\text{ cm}^{-1}$ and four-bond vibrational mode at $318/312\text{ cm}^{-1}$ in ice XIII/V; two-bond vibrational mode at $206/231\text{ cm}^{-1}$ and four-bond vibrational mode at $285/328\text{ cm}^{-1}$ of ice XV/VI (The yellow moleculars vibrate obviously).

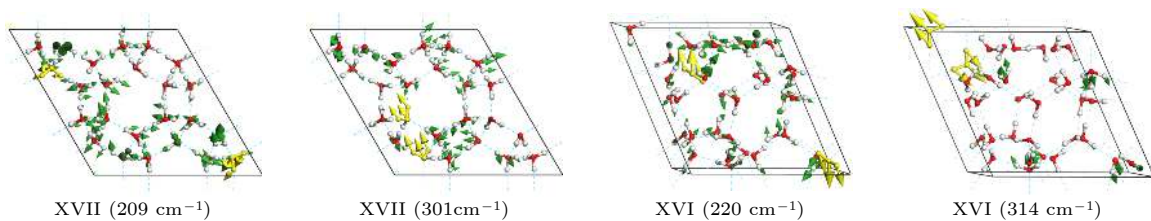


图 A6 冰 XVII 相 209 cm^{-1} 处的双键振动模式和 301 cm^{-1} 处的四键振动模式; 冰 XVI 相 220 cm^{-1} 处的双键振动模式和 314 cm^{-1} 处的四键振动模式 (振幅明显的原子振动用黄色标记)

Fig. A6. Two-bond mode at 209 cm^{-1} and four-bond mode at 301 cm^{-1} in ice XVII; two-bond mode at 220 cm^{-1} and four-bond mode at 314 cm^{-1} of ice XVI (The yellow moleculars vibrate obviously).

参考文献

- [1] Deng G, Wei Z W 2016 *Chin. Sci. Bull.* **61** 3181 (in Chinese) [邓耿, 尉志武 2016 *科学通报* **61** 3181]
- [2] Pauling L 1960 *The Nature of Chemical Bond* (New York: Cornell University Press) pp449-504
- [3] Pople J A 1957 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **239** 550
- [4] Claussen W F 1951 *J. Chem. Phys.* **19** 1425
- [5] Frank H S, Wen W Y 1957 *Discuss. Faraday Soc.* **24** 133
- [6] Symons M C R 1972 *Nature* **239** 257
- [7] Wernet P, Nordlund D, Bergmann U, Cavalleri M, Odelius M, Ogasawara H, Naslund L A, Hirsch T K, Ojamae L, Glatzel P, Pettersson L G M, Nilsson A 2004 *Science* **304** 995
- [8] Smith J D, Cappa C D, Wilson K R, Messer B M, Cohen R

- C, Saykally R J 2004 *Science* **306** 851
- [9] Sun Q 2013 *Chem. Phys. Lett.* **568** 90
- [10] Nilsson A, Wernet Ph, Nordlund D, Bergmann U, Cavalleri M 2005 *Science* **308** 793A
- [11] Smith J D, Cappa C D, Messer B M, Cappa C D 2005 *Science* **308** 793B
- [12] Tokushima T, Harada Y, Takahashi O, Senba Y, Ohashi H, Pettersson L G M, Nilsson A, Shin S 2008 *Chem. Phys. Lett.* **460** 387
- [13] Raichlin Y, Millo A, Katzir A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 185703
- [14] Russo J, Tanaka H 2014 *Nat. Commun.* **5** 3556
- [15] Ktilhne T D, Khaliullin R Z 2013 *Nat. Commun.* **4** 1450
- [16] Ktilhne T D, Khaliullin R Z 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 3395
- [17] Bertie J E, Whalley E 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 1271
- [18] Tammann G 1900 *Ann. Phys.* **307** 1
- [19] Demontis P, LeSar R, Klein M L 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 2284
- [20] Bertie J E, Calvert L D, Whalley E 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 840
- [21] Bridgman P W 1912 *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **47** 441
- [22] Bridgman P W 1937 *J. Chem. Phys.* **5** 964
- [23] Whalley E, Davidson D W 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 2148
- [24] Whalley E, Davidson D W, Heath J B R 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 3976
- [25] Kuhs W F, Finney J L, Vettier C, Bliss D V 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3612
- [26] Whalley E, Heath J B R, Davidson D W 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 2362
- [27] Tajima Y, Matsuo T, Suga H 1982 *Nature* **299** 810
- [28] Hirsch K R, Holzapfel W B 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 2771
- [29] Lobban C, Finney J L, Kuhs W F 1998 *Nature* **391** 268
- [30] Matsuo T, Tajima Y, Suga H 1986 *J. Phys. Chem. Solids* **47** 165
- [31] Salzmann C G, Radaelli P G, Mayer A E, Finney J L 2006 *Science* **311** 1758
- [32] Tribello G A, Slater B, Salzmann C G 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 12594
- [33] Salzmann C G, Radaelli P G, Mayer E, Finney J L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 105701
- [34] Falenty A, Hansen T C, Kuhs W F 2014 *Nature* **516** 213
- [35] del Rosso L, Celli M, Ulivi L 2016 *Nat. Commun.* **7** 13394
- [36] Millot M, Hamel S, Rygg J R, Celliers P M, Collins G W, Coppari F, Fratanduono D E, Jeanloz R, Swift D C, Eggert J H 2018 *Nat. Phys.* **14** 297
- [37] Millot M, Coppari F, Rygg J R, Barrios A C, Hamel S, Swift D C 2019 *Nature* **569** 251
- [38] Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, Nair R R, Kaiser U, Wu H A, Geim A K, Grigorieva IV 2015 *Nature* **519** 443
- [39] Zhou W, Yin K, Wang C, Zhang Y, Xu T, Borisevich A, Sun L, Idrobo J C, Chisholm M F, Pantelides S T, Klie R F, Lupini A R 2015 *Nature* **528** E1
- [40] Koga K, Zeng X C, Tanaka H 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 5262
- [41] Ma R, Cao D, Zhu C, Tian Y, Peng J, Guo J, Chen J, Li X Z, Francisco J S, Zeng X C, Xu L M, Wang E G, Jiang Y 2020 *Nature* **577** 60
- [42] Kuhs W F, Lehmann M S 1983 *J. Phys. Chem.* **87** 4312
- [43] Konig H 1943 *Z. Kristallogr.* **105** 279
- [44] Dowell L G, Rinfret A P 1960 *Nature* **188** 1144
- [45] Murray B J, Bertram A K 2006 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 186
- [46] Murray B J 2008 *Environ. Res. Lett.* **3** 025008
- [47] Malkin T L, Murray B J, Brukhno A V, Anwar J, Salzmann C G 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109** 1041
- [48] Whalley E 1981 *Science* **211** 389
- [49] Mayer E, Hallbrucker A 1987 *Nature* **325** 601
- [50] Kuhs W F, Bliss D V, Finney J L 1987 *J. Phys. Colloq.* **48** 631
- [51] Kuhs W F, Sippel C, Falenty A, Hansen T C 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109** 21259
- [52] Murray B, Knopf D, Bertram A 2005 *Nature* **434** 202
- [53] Falenty A, Kuhs W F 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 15975
- [54] Baker J M, Dore J C, Behrens P 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 6226
- [55] Malkin T L, Murray B J, Salzmann C G, Molinero V, Pickering S J, Whale T F 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 60
- [56] del Rosso L, Celli M, Grazzi F, Catti M, Ulivi L 2020 *Nat. Mater.* **19** 663
- [57] Komatsu K, Machida S, Noritake F, Hattori T, Kagi H 2020 *Nat. Commun.* **11** 464
- [58] Lekner J 1997 *Physica B* **240** 263
- [59] Huang Y Y, Su Y, Zhao J J 2019 *Chin. J. High Pressure Phys.* **33** 010001 (in Chinese) [黄盈盈, 苏艳, 赵纪军 2019 高压物理学报 **33** 010001]
- [60] Bartels-Rausch T, Bergeron V, Csrtwright J H E, Escribano R, Finney J L, Grothe H 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 885
- [61] Moberg D R, Sharp P J, Paesani F 2018 *J. Phys. Chem. B* **122** 10572
- [62] Kamb B 1964 *Acta Crystallogr.* **17** 1437
- [63] Finch E D 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 4361
- [64] Kamb B, Hamilton W C, Laplaca S J, Prakash A 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 1934
- [65] Fortes A D, Wood I G, Brodholt J P, Vočadlo L 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 4567
- [66] Bauer M, Elsaesser M S, Winkel K, Mayer E, Loerting T 2008 *Phys. Rev. B* **77** 220105
- [67] Scheuermann M, Geil B, Löw F, Fujara F 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 024506
- [68] Bertie J E, Whalley E 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 1646
- [69] Bertie J E, Labbé H J, Whalley E 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 775
- [70] Bertie J E, Francis B F 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 2213
- [71] Bertie J E, Francis B F 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 1
- [72] Li J C, Londono D, Ross D K, Finney J L, Bennington S M, Taylor A D 1992 *J. Phys. Condens. Matter* **4** 2109
- [73] Kamb B 1965 *Science* **150** 205
- [74] Kuhs W F, Ahsbals H, Londono D, Finney J L 1989 *Physica B* **156** 684
- [75] Whale T F, Clark S J, Finney J L 2013 *J. Raman Spectrosc.* **44** 290
- [76] Komatsu K, Noritake F, Machida S 2016 *Sci. Rep.* **6** 28920
- [77] Nanda K D, Beran G J O 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3165
- [78] Gasser T M, Thoeny A, Plaga L 2018 *Chem. Sci.* **9** 4224
- [79] Klotz S, Besson J M, Hamel G, Nelmes R J, Loveday J S, Marshall W G 1999 *Nature* **398** 681
- [80] Vaks V G, Zinenko V I 1981 *Solid State Commun.* **39** 643
- [81] Song M, Yamawaki H, Fujihisa H, Sakashita M, Aoki K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 014106
- [82] Besson J M, Kobayashi M, Nakai T, Endo S 1997 *Phys. Rev. B* **55** 11191
- [83] Pruzan P, Chervin J C, Canny B 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 9842
- [84] Goncharov A F, Struzhkin V V, Somayazulu M S, Hemley R J, Mao H K 1996 *Science* **273** 218

- [85] Aoki K, Yamawaki H, Sakashita M, Fujihisa H 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15673
- [86] Klug D D, Handa Y P, Tse J S, Whalley E 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 2390
- [87] Minceva-Sukarova B, Sherman W F, Wilkinson G R 1984 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** 5833
- [88] Li J C, Londono J D, Ross D K, Finney J L, Tomkinson J, Sherman W F 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 6770
- [89] Garg A K 1988 *Phys. Status Solidi A* **110** 467
- [90] Tse J S, Klein M L, McDonald I R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 6124
- [91] Holzapfel W B 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 712
- [92] Polian A, Grimsditch M 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1312
- [93] Flores-Livas J A, Sanna A, Grauzinytė M, Davydov A, Goedecker S, Marques M A L 2017 *Sci. Rep.* **7** 6825
- [94] Lu X Z, Zhang Y, Zhao P, Fang S J 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 71
- [95] Marqués M, Ackland G, Loveday J 2009 *High Pressure Res.* **29** 208
- [96] Putrino A, Parrinello M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 176401
- [97] Goncharov A F, Struzhkin V V, Mao H K, Hemley R J 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1998
- [98] Men Z, Fang W, Li D, Li Z, Sun C 2014 *Sci. Rep.* **4** 4606
- [99] Giauque W F, Stout J W 1936 *J. Am. Chem. Soc.* **58** 1144
- [100] Kawada S 1972 *J. Phys. Soc. Jpn.* **32** 1442
- [101] Leadbetter A J, Ward R C 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 424
- [102] Line C M B, Whitworth R W 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 10008
- [103] Jackson S M, Nield V M, Whitworth R W, Oguro M, Wilson C C 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 6142
- [104] Salzmann C G, Radaelli P G, Finney J L, Mayer E 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 6313
- [105] Salzmann C G, Hallbrucker A, Finney J L, Mayer E 2006 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 3088
- [106] Zhang J, Xiao Z, Kuo J 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 184506
- [107] Tran H, Cunha A V, Shephard J J, Shalit A, Hamm P, Jansen T L C, Salzmann C G 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 144501
- [108] Salzmann C G, Hallbrucker A, Finney J L, Mayer E 2006 *Chem. Phys. Lett.* **429** 469
- [109] Yoshimura Y, Stewart S T, Mao H K, Hemley R J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 174505
- [110] Koza M M, Schober H, Tölle A, Fujara F, Hansen T 1999 *Nature* **397** 660
- [111] Koza M M, Schober H, Parker S F, Peters J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 104306
- [112] Huang Y Y, Zhu C Q, Wang L, Cao X X, Su Y, Jiang X, Meng S, Zhao J J, Zeng X C 2016 *Sci. Adv.* **2** e1501010
- [113] Huang Y Y, Zhu C Q, Wang L, Zhao J J and Zeng X C 2017 *Chem. Phys. Lett.* **671** 186
- [114] Matsui T, Hirata M, Yagasaki T, Matsumoto M, Tanaka H 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 091101
- [115] Liu Y, Ojamäe L 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 8333
- [116] Engel E A, Anelli A, Ceriotti M, Pickard C J, Needs R J 2018 *Nat. Commun.* **9** 2173
- [117] Matsui T, Yagasaki T, Matsumoto M, Tanaka H 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 041102
- [118] del Rosso L, Grazzi F, Celli M, Colognesi D, Garcia-Sakai V, Ulivi L 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 26955
- [119] Bertie J E, Labbe H J, Whalley E 1969 *J. Chem. Phys.* **50** 4501
- [120] Wong P T T, Whalley E 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 829
- [121] Rasetti F 1932 *Nuovo Cirmento* **9** 72
- [122] Hibben J H 1937 *J. Chem. Phys.* **5** 166
- [123] Cross P C, Burnham J, Leighton P A 1937 *J. Am. Chem. Soc.* **59** 1134
- [124] Narayanaswamy P K 1948 *Proc. Indian Acad. Sci.* **27** 311
- [125] Valkov V I, Maslenkova G L 1956 *Opt. Spektrosk.* **1** 881
- [126] Taylor M J, Whalley E 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 1660
- [127] Marchi M, Tse J S, Klein M L 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 2414
- [128] Renker B 1973 *International Symposium on the Physics and Chemistry of Ice* Ottawa, Ont., Canada, August 14–18, 1972 p82
- [129] Li J C, Ross D K, Howe L, Hall P G, Tomkinson J 1989 *Physica B* **156** 376
- [130] Klug D D, Tse J S, Whalley E 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 7011
- [131] Li J C 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 6733
- [132] Li J C, Ross D K 1993 *Nature* **365** 327
- [133] Morrison I, Jenkins S 1999 *Physica B* **263** 442
- [134] Klotz S, Strässle T, Salzmann C G, Philippe J, Parker S F 2005 *Europhys. Lett.* **72** 576
- [135] Zhang P, Tian L, Zhang Z P, Shao G, Li J C 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 044504
- [136] He X, Sode O, Xantheas S S, Hirata S 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 204505
- [137] Zhang P, Liu Y, Yu H, Han S H, Lü Y B, Lv M S, Cong W Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 026103
- [138] Zhang P, Wang Z, Lü Y B, Ding Z W 2016 *Sci. Rep.* **6** 29273
- [139] Yuan Z Y, Zhang P, Yao S K, Lü Y B, Yang H Z, Luo H W, Zhao Z J 2017 *RSC Adv.* **7** 36801
- [140] Yao S K, Zhang P, Zhang Y, Lü Y B, Yang T I, Sun B G, Yuan Z Y, Luo H W 2017 *RSC Adv.* **7** 31789
- [141] Jiang L, Yao S K, Zhang K, Wang Z R, Luo H W, Zhu X L, Gu Y, Zhang P 2018 *Molecules* **23** 2780
- [142] Qin X L, Zhu X L, Cao J W, Jiang L, Gu Y, Wang X C, Zhang P 2019 *Molecules* **24** 3115
- [143] Zhao Z J, Qin X L, Cao J W, Zhu X L, Yang Y C, Wang H C, Zhang P 2019 *ACS Omega* **4** 18936
- [144] Cao J W, Chen J Y, Qin X L, Zhu X L, Jiang L, Gu Y, Yu X H, Zhang P 2019 *Molecules* **24** 3135
- [145] Zhang K, Zhang P, Wang Z R, Zhu X L, Lu Y B, Guan C B, Li Y H 2018 *Molecules* **23** 1781
- [146] Gu Y, Zhu X L, Jiang L, Cao J W, Qin X L, Yao S K, Zhang P 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 14880
- [147] Zhu X L, Cao J W, Qin X L, Jiang L, Gu Y, Wang H C, Liu Y, Kolesnikov A I, Zhang P 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 1165
- [148] Wei Z W, Zhu X L, Cao J W, Qin X L, Jiang L, Gu Y, Wang H C, Zhang P 2019 *AIP Adv.* **9** 115118
- [149] Zhu X L, Yuan Z Y, Jiang L, Zhang K, Wang Z R, Luo H W, Gu Y, Cao J W, Qin X L, Zhang P 2019 *New J. Phys.* **21** 043054
- [150] Wang Z R, Zhu X L, Jiang L, Zhang K, Luo H W, Gu Y, Zhang P 2019 *Materials* **12** 246
- [151] Matsumoto M, Yagasaki T, Tanaka H 2018 *J. Comput. Chem.* **39** 61
- [152] Wang H C, Zhu X L, Cao J W, Qin X L, Yang Y C, Niu T X, Lü Y B, Zhang P 2020 *New J. Phys.* **22** 093066
- [153] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [154] Bernal J D, Fowler R H 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 515
- [155] Li J C, Burnham C, Kolesnikov A I, Eccleston R S 1999 *Phys. Rev. B* **59** 9088
- [156] Kolesnikov A I, Li J C, Ross D K, et al. 1992 *Phys. Lett. A* **168** 308

REVIEW

Investigation of hydrogen bond vibrations of ice^{*}Qin Xiao-Ling Zhu Xu-Liang Cao Jing-Wen
Wang Hao-Cheng Zhang Peng[†]*(School of Space Science and Physics, Shandong University, Weihai 264200, China)*

(Received 4 January 2021; revised manuscript received 26 February 2021)

Abstract

Despite its simple molecular structure, water is still a mystery to scientists. For the atomic and molecular vibrational modes of ice, as is well known, there are two kinds of vibrations: intra-molecular O—H stretching vibration and H—O—H bending vibration within the molecules and three kinds of molecular spatial rotations. However, thirty years ago, a high flux inelastic neutron scattering experiment showed that there are two distinct characteristic peaks in the far-infrared molecular translational vibration region of many ice phases. The origins of these peaks have not been determined till now. In this work, based on the CASTEP code, a first-principles density functional theory plane wave programme, the vibrational spectra as well as the vibrational normal modes of a series of ice phases are investigated. Two kinds of intrinsic hydrogen bond vibrational modes are first found in hydrogen-ordered ice Ic. Then it is found to be a general rule among ice family. Based on the ideal model, we prove that the two vibrational modes can be classified as four-bond vibration and two-bond vibration. There are many coupling modes in-between due to tetrahedral structure deformation under high pressure. Besides, there are also some optical vibrational modes with lower energy in the translational region, such as cluster vibrations and inter-plane vibrations. In Ice VII/VIII and XV/VI, each of which consists of two sublattices, there exist non-hydrogen bond vibrations. These molecular translational vibrations can explain all the far-infrared vibrational spectrum of ice phase, which makes up the last piece of the jigsaw puzzle for the molecular vibration theory of ice. The two vibrational modes do not exist in liquid water due to the collapse of the rigid tetrahedral structure. Thus, a window remains for ice resonance absorption with minimum energy loss in water. This theory is expected to be applicable to industrial deicing, food thawing, gas hydrate mining, and biomolecule frozen molding, etc.

Keywords: ice, hydrogen bond, vibration mode, density functional theory**PACS:** 63.20.D-, 63.20.dk, 71.15.Mb, 78.70.Nx**DOI:** 10.7498/aps.70.20210013

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11075094).

† Corresponding author. E-mail: zhangpeng@sdu.edu.cn