

文章编号: 1000-4734(2014)02-0145-08

2~100 GPa 压力下 D₂O 冰相变的低温红外吸收光谱研究

宋茂双^{1,2}, 周微^{1,3}, 张桂男^{1,3}, 李竑廷^{1,3}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 日本科学技术振兴机构 (JSTA) CREST 项目, 川口 琦玉 332-0012; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 在 2~100 GPa 和 12~298 K 的温度压力范围内系统地研究了 D₂O 冰 VIII 以及冰 VII-VIII 和 VII-X 相变的红外吸收光谱特征。我们发现冰 VIII 的伸缩振动 (ν_1, ν_3) 和转动振动 (ν_R, ν_R') 的频率及其压力依赖与冰 VII 基本一致, 但弯曲振动 (ν_2) 频率存在明显差异, 在 6 GPa 压力以上时位于约 1100 cm⁻¹, 较冰 VII 低约 80 cm⁻¹。在 10 GPa 压力以下, 冰 VII 及冰 VIII 的弯曲振动频率随压力升高而降低, 显示出异常的软模行为, 可以用结构弛豫来解释。在 100 K 温度以下, 冰 VIII 在 74 GPa 相变为非分子相的平动无序冰 X, 该相变以转动振动 (ν_R) 向变形振动 (ν_D) 的转化为特征。所观察到的冰 VII-X 相变的红外光谱特征可以用来确定 VII-X 相变压力。在平动无序冰 X 中, 氢原子 (H 或 D) 沿氢键束缚 O-H (D) ...O 轴的发生隧道效应, 隧道效应使得围绕着一个氧原子可以形成由 4 个氢原子构成的四面体, 从而导致红外活性的变形振动 (ν_D) 的产生。

关键词: D₂O 冰; 高压低温; 红外光谱; 相变; 氢键中心化

中图分类号: O521; O641; P579 **文献标识码:** A

作者简介: 宋茂双, 男, 1965 年生, 研究员, 主要从事矿物岩石物理和实验岩石学等方面的研究工作. E-mail: msong@gig.ac.cn

压力可以改变分子固体化学键的性质, 导致其转变为非分子的离子相、原子相甚至金属相^[1-5]。冰是氢键分子固体的原型之一, 在常温和大于 2 GPa 压力下, 它结晶为具有体心立方结构的冰 VII (*Pn3m*), 在这一结构中的水分子是完全方位无序的^[6]。随着温度的降低, 冰 VII 转变为具有四方结构的冰 VIII (*I4₁/amd*)。在冰 VIII 中, 水分子是完全方位有序, 呈反铁电性构型^[6]。冰 VII 与冰 VIII 的晶体结构非常相似, 两者都是由 2 个相互交织但不相互连接的 Ic 氢键网络组成, 只是在冰 VIII 中沿着 *c* 轴方向存在小的四方畸变^[6-8], 因此冰 VII 可以被近似看作冰 VIII 的无序类比物。对冰 VII 和 VIII 施加压力可使它们相变为平动无序冰 X (translationally-disordered ice X, 离子相), 然后进一步相变为完全中心化的冰 X (fully-centered ice X, 原子相)^[1-2,9-11]。完全中心化冰 X 具有 Cu₂O 晶体结构 (*Pn3m*), 在该结构中氢原子位于与其成键的一对氧原子之间的中点^[1,12], 氢键已经不存在。

冰 VII-冰 VIII 相变涉及分子构型从方位无序向完全有序的转变。冰 VII 和冰 VIII 之间的相边界已经通过 Raman 散射和红外光谱测量确定下来^[13-15]。如 H₂O 冰的 VII-VIII 相边界在 15 GPa 压力以下位于 273 K, 然后随压力升高而迅速降低, 在大约 62 GPa 降为 0 K。冰 VII 和 VIII 向离子相和原子相的相变与氢原子沿氢键束缚 O-O 原子之间的动力学平动无序和静态定位有关, 这一过程已经为许多研究者通过红外光谱^[15-20]、Raman 散射^[21-23]、布里渊散射^[24]、X 射线衍射^[25-27]以及光学测量和电导率测量^[28-29]等方法进行了研究。具有 2 个红外活性 T_{1u} 振动模和一个 Raman 活性 T_{2g} 振动模的 H₂O 和 D₂O 完全中心化冰 X 已经分别在 100 GPa 和 120 GPa 压力以上被清楚地观察到; 同时还观察到 H₂O 冰在约 60 GPa 压力时发生了一个相变 (对 D₂O 冰而言相变压力约为 70 GPa), 这一相变被解释为分子相 VII (或冰 VIII) -平动无序冰 X 的相变^[18-19,23]。

分子相冰 VII 和冰 VIII 向非分子相冰 X (离子相和原子相) 的转变以在体心立方 (bcc) 或轻微四方畸变的体心立方氧原子亚晶格中氢原子向氢

收稿日期: 2013-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41174072; 4190373; 41102139; 41121002; 40772029)

键束缚的 2 个氧原子之间中点的运动为特征, 这一过程又被称为氢键中心化 (hydrogen-bond centering) 或氢键对称化 (hydrogen-bond symmetrization)^[1,9-11]。对这一过程已经开展了大量的理论和实验方面的研究工作^[7-31]。理论上说研究氢键中心化最直接的方法是可以观察氢原子位置的高压中子衍射技术, 但是目前这一技术的压力范围仍然十分局限。高压红外光谱测量是当前研究氢键中心化的最有效的技术, 因为冰 VII、VIII 和 X 中与质子运动有关的分子振动和晶格振动都是红外活性的。在低温相冰 VIII 中水分子的方位是完全有序的, 避免了冰 VII 中水分子方位无序和位置无序的影响, 因此对于研究氢键中心化更为理想和有效。相对于 H₂O 而言, D₂O 冰的氢键中心化方面的研究相对较少。这里我们报道对 D₂O 冰 VIII 的振动动力学、VII-VIII 和 VIII-X 相变的详细红外吸收光谱测量结果, 这些数据有助于我们了解和认识冰的相变过程中的同位素效应和氢键中心化过程中的量子力学行为。

1 实验方法

在低温高压红外光谱测量实验中, 高压发生装置为 CuBe 合金制成的气动加压金刚石压腔 (MDAC)。使用的金属垫片为厚度 200 μm 的不锈钢, 样品室为直径 50~60 μm 和高度 30~40 μm 的圆孔, 样品使用高纯度 D₂O (99.996%, Aldrich)。考虑到冰的红外活性振动模的红外吸收强度很大, 为了避免这些红外振动峰的饱和, 在本研究中 D₂O 样品被制备成厚度约为 1 μm 的薄膜, 在金刚石压腔内的样品室中, D₂O 冰的薄膜、KBr 传压介质和红宝石呈三明治构型。样品装入金刚石压腔的过程是在用氮气吹扫的手套箱中进行的。我们首先使用液氮将金刚石压腔冷却到约 260 K, 然后将样品装入样品室内。低温高压红外光谱实验是通过 JASCO-550 傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪、氦气驱动 CuBe 合金金刚石压腔 (MDAC) 和具有 KBr 窗口的低温槽系统进行的。红外吸收光谱测量的波数范围为 650~6700 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。样品的光谱测量区域通过可变光栅限制于样品室中部一个 30 μm×30 μm 的方形区域。在常压下测得的无样品的空的金刚石压腔的光谱和高压下用传压介质 KBr 作样品的光谱用作参比光谱, 以消除金刚石的红外吸收的影响。

装好样品后, 我们将金刚石压腔放入低温槽

(cryostat) 中, 然后在约 10⁻⁴~10⁻⁵ Pa 真空条件下进行冷却。金刚石压腔被固定在用铜制成的金属支架 (holder) 内。低温槽内的温度由 Lake Show LTC-370 温度控制仪通过放置在低温槽冷端和金刚石压腔支架之间的电阻加热器和单晶硅 (silicon) 二极管温度传感器来调节和控制的。样品的温度通过用 STYCAST 粘合剂固定在一个金刚石压砧表面的 Au+0.07%Fe-Cr 热电偶来测量。金刚石压腔内样品的压力通过氦气驱动的加压装置控制, 通过改变金刚石压腔底部金属薄膜器件内的氦气压力可以调节样品室内压力的大小。我们在样品室的中心至边缘随机放入数颗直径约 5~8 μm 的红宝石颗粒, 以测量压力并观测样品室内的压力梯度。样品的压力由准静水压红宝石压力尺度来计算^[32], 并通过测量不同温度下红宝石的零压 R1 线进行了低温校正^[33]。低温下红宝石的零压参比荧光光谱是通过放置在金刚石压砧上面的红宝石颗粒来获得。

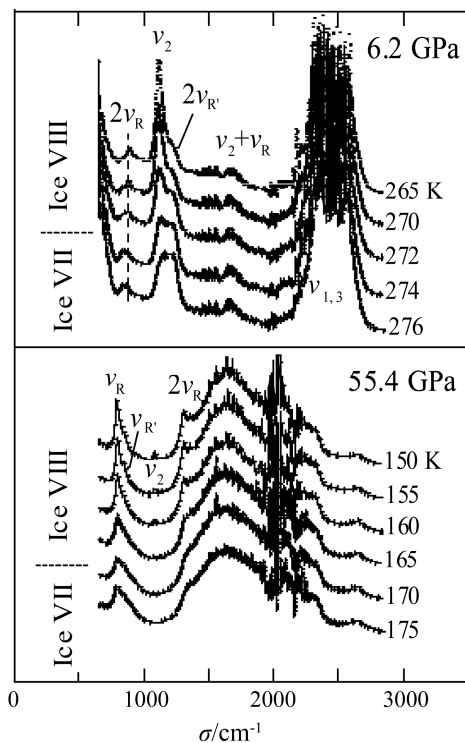
实验是在 2~100 GPa 和 12~298 K 温压范围内进行。首先, 我们沿等温压缩 *p-t* 路径系统地观察了冰 VIII 的红外光谱特征及其振动动力学演化特征, 并与冰 VII 数据进行对比。然后, 沿着等压升温或降温以及等温压缩 *p-t* 路径观察了冰 VII-VIII 和 VIII-X 相变。

2 实验结果

冰 VII、VIII 和 X 的振动模的指配 (assignments) 分析已在以往的研究^[1,12,17-19,23,34-35]中详细地叙述过。群论分析表明冰 VIII 具有 6 个红外活性振动模, 包括 2 个伸缩振动模 [对称伸缩振动 $\nu_1(A_{2u})$ 和不对称伸缩振动 $\nu_3(E_u)$]、1 个弯曲振动模 [$\nu_2(A_{2u})$]、2 个转动振动模 [这里分别称为高频和低频转动振动模 $\nu_R(E_u)$ 和 $\nu_{R'}(E_u)$] 和 1 个平动振动模 [$\nu_T(E_u)$]^[35]。冰 VII 的红外光谱与冰 VIII 极其相似, 因此可以用冰 VIII 的振动模分析结果来进行分析^[19,34]。具有 Cu₂O 结构的完全中心化的冰 X 有 2 个红外活性振动模, 即变形振动模 $\nu_D(T_{1u})$ 和平动振动模 $\nu_T(T_{1u})$ ^[12,19]。

冰 VII-VIII 相变主要是沿等压 *p-t* 路径观测的。图 1 给出了沿 6.2 GPa 和 55.4 GPa 等压 *p-t* 路径测得的 2 组 D₂O 冰 VII-VIII 相变的代表性光谱。在图 1A 中, 位于约 2450 cm⁻¹ 的饱和的振动峰代表了 $\nu_1(A_{2u})$ 对称和 $\nu_3(E_u)$ 不对称伸缩振动; 位于约 1180 cm⁻¹ 的双峰 (doublet) 可以被分解为位于 1140 cm⁻¹ 和 1220 cm⁻¹ 两个振动峰, 是 ν_2 弯曲振

动和 ν_R 转动振动的倍频 $2\nu_{R'}$ 的共振态; 在 850 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 的 2 个振动峰分别为 ν_R 转动振动的倍频 $2\nu_R$ 以及 ν_2 弯曲振动和 ν_R 转动振动的合频 $\nu_2+\nu_R$ 。随着温度的降低, $\nu_{1,3}$ 伸缩振动峰和 $\nu_2+\nu_R$ 合频振动峰没有表现出显著的变化。然而, 位于 1180 cm^{-1} 的双峰对于冰 VII-VIII 相变的反应非常灵敏。当温度从 274 K 降低到 270 K 时, 其低频组分的强度突然升高, 并伴随频率从 1140 cm^{-1} 移动到 1110 cm^{-1} 。位于 1110 cm^{-1} 的振动峰被定为冰 VIII 的 ν_2 弯曲振动峰。根据观察到光谱变化, 我们把相变温度确定为 273 K 。伴随着冰 VII-VIII 相变, $2\nu_{R'}$ 倍频振动峰也从 850 cm^{-1} 位移到 880 cm^{-1} 。在 55.4 GPa 等压降温路径的光谱中 (图 1B), 冰 VIII 的 ν_2 弯曲振动峰在 165 K 的光谱中开始出现, 位于 1090 cm^{-1} 。在 165 K 温度以下光谱中, 位于 800 cm^{-1} 的 $\nu_{R,R'}$ 转动振动峰和位于 1320 cm^{-1} 的 $2\nu_R$ 倍频振动峰的峰宽较 165 K 温度以上的光谱明显变窄, 并且其强度变大。这些光谱变化表明压力为 55.4 GPa 时在 165 K 发生了冰 VII-VIII 相变。

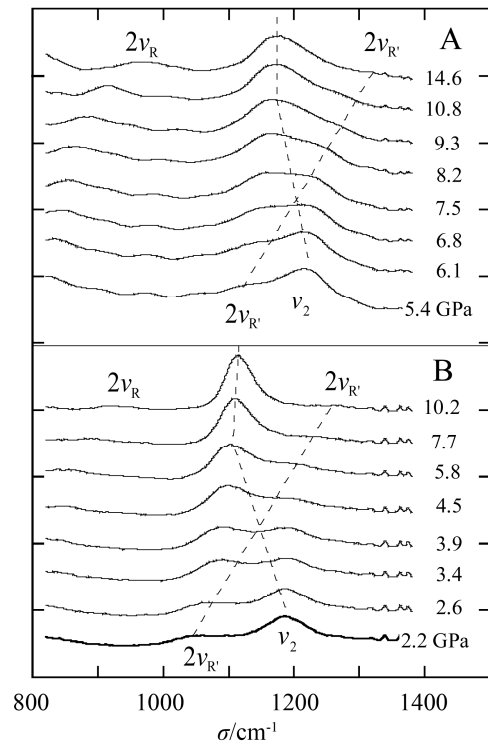


所有的红外光谱都是在等压降温过程中采集的; 在 6.2 GPa 的光谱中, 伸缩振动吸收峰位于 $2300\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ 频率范围, 由于金刚石的干扰导致吸收饱和和无法确定准确位置

图 1 在 6.2 GPa 和 55.4 GPa 等压 $p-t$ 路径下测得的 D_2O 冰 VII-VIII 相变的红外吸收光谱

Fig. 1. IR absorption spectra of D_2O ice for isobaric paths at 6.2 GPa and 55.4 GPa across the VII-VIII transition.

为了进一步研究冰 VII-VIII 相变, 我们沿 298 K 和 260 K 等温加压 $p-t$ 路径分别测量了红外光谱, 发现两相最突出的区别出现在 ν_2 弯曲振动区。图 2 给出了在 298 K 测得的冰 VII 和在 260 K 测得的冰 VIII 在弯曲振动区的光谱。在图 2A 中 (298 K 等温加压路径), 冰 VII 的 ν_2 弯曲振动峰在 5.4 GPa 的光谱中位于 1250 cm^{-1} ; 随着压力的增加它与 $2\nu_{R'}$ 合频振动峰混合; 在 9 GPa 以上的光谱中, ν_2 弯曲振动峰的位置移动到 1180 cm^{-1} 。这表明冰 VII 的 ν_2 弯曲振动模随压力的升高表现出软化行为。这一软化行为在冰 VIII 也存在。在图 2B 中 (260 K 等温加压路径), 冰 VIII 的 ν_2 弯曲振动峰在 2.2 GPa 的光谱中位于 1190 cm^{-1} , 在 5.8 GPa 以上压力的光谱中移动到 1100 cm^{-1} 。



虚线用来示意 ν_2 和 $2\nu_{R'}$ 振动峰的位置及其随压力的变化

图 2 在(A) 298 K 和(B) 260 K 等温 $p-t$ 路径获得 D_2O 冰在弯曲振动区的红外光谱

Fig. 2. Infrared spectra of D_2O ice in the bending vibration region obtained for 298 K (A) and 260 K (B) isothermal $p-t$ passes.

为了更好地理解观察到的光谱, 我们把测得的冰 VII 和 VIII 的 $\nu_{1,3}$ 、 ν_2 、 ν_R 和 $\nu_{R'}$ 振动模的频率对压力作图 (图 3)。可以看出, 冰 VIII 的 $\nu_{1,3}$ 伸缩振动峰和转动振动模的倍频 $2\nu_{R'}$ 和 $2\nu_R$ 的频率-压力曲线与冰 VII 几乎完全一致。尽管在 10 GPa 压力以下存在振动模的混合, 仍然可以看出冰 VIII 的 ν_2 弯

曲振动的频率与冰VII明显不同。在压力 > 9 GPa时,冰VII的弯曲振动 ν_2 的频率位于 1180 cm^{-1} ,而冰VIII的位于 1100 cm^{-1} ,存在 80 cm^{-1} 的差异。尽管这里给出的数据仅达到 16 GPa ,冰VIII和冰VII之间弯曲振动频率的差异持续到 60 GPa 压力以上。此外,我们发现冰VII和冰VIII振动模的频率基本不受温度的影响。因此,对比冰VII和冰VIII的振动模频率有助于认识冰VII-VIII相变的特征, ν_2 弯曲振动模的频率可以作为冰VII-VIII相变非常灵敏的标志。

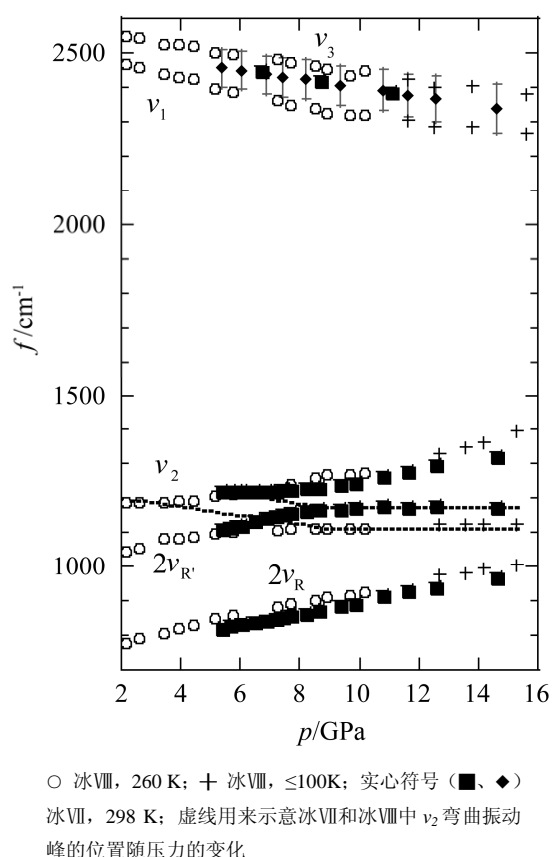


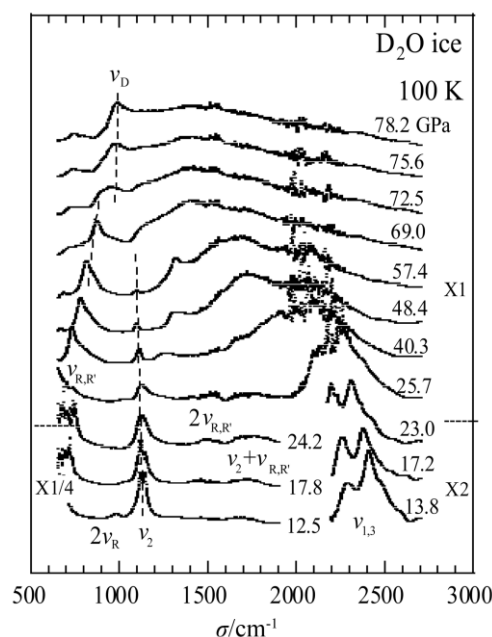
图3 在 $2\sim 16\text{ GPa}$ 压力范围内 D_2O 冰VII和VIII的红外吸收峰频率随压力的变化

Fig. 3. Variations of peak frequencies under the pressure for D_2O ices VII and VIII in the range of 2 to 16 GPa.

图4给出了在 100 K 温度以下获得的冰VIII典型红外光谱。压力在 73 GPa 以下的光谱属于冰VIII相。 13.8 GPa 和 12.5 GPa 的光谱显示3个频率位于 2450 cm^{-1} 、 2300 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} 的振动峰,它们分别代表了 ν_3 不对称伸缩振动、 ν_1 对称伸缩振动和 ν_2 弯曲振动。在 17.2 GPa 和 17.8 GPa 的光谱上,位于 1050 cm^{-1} 、 1500 cm^{-1} 和 1750 cm^{-1} 的吸收峰分别代表 $2\nu_{\text{R}}$ 、 $2\nu_{\text{R}'}$ 倍频振动和 $\nu_2+\nu_{\text{R}}$ 合频振动。此外,在 40.3 GPa 的光谱中,转动振动 $\nu_{\text{R,R}'}$ 吸收峰出现在约 800 cm^{-1} 附近,其中 $\nu_{\text{R}'}$ 表现为一

个吸收肩。 ν_1 和 ν_3 伸缩振动吸收峰在冰VII的光谱中重叠在一起不可区分,但在冰VIII的光谱中压力 $< 30\text{ GPa}$ 时可以清楚的区别开来。各振动模的频率表现出各自特征的压力行为。随着压力的升高, $\nu_{1,3}$ 伸缩振动峰迅速向低频方向移动,表现出软模行为; ν_{R} 和 $\nu_{\text{R}'}$ 转动振动峰向高频方向移动,呈现硬化行为; ν_2 弯曲振动峰对压力变化不敏感,仅在 8 GPa 以下表现出微弱的软化效应,在 8 GPa 至 60 GPa 以上保持在约 1100 cm^{-1} 位置。

有意义的谱变化发生在 73 GPa 左右(图4)。在 72.5 GPa 的光谱上,位于 $800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 的双峰可以分解为 900 cm^{-1} 和 970 cm^{-1} 两个振动峰,分别对应于 $\nu_{\text{R,R}'}$ 转动振动模和 ν_{D} 变形振动模。 ν_{D} 变形振动模代表具有 Cu_2O 结构的冰X中一个静止的氧原子周围4个相邻的氢原子构成的四面体的扭曲振动。当压力升高到 75.6 GPa 时,转动振动峰完全消失,同时 ν_{D} 变形振动峰成为最主要的振动峰。这一以转动振动峰的消失和变形振动峰的出现为特征的现象在 16 K 、 20 K 和 60 K 等温压缩路径的光谱中也观察到了。在 73 GPa 压力左右的光谱变化归因于冰VIII向平动无序冰X的相变^[9-11,19]。



在压力为 72.5 GPa 时出现了一个新的振动峰,即 ν_{D} 变形振动峰,而在此压力以上 $\nu_{\text{R,R}'}$ 转动振动峰消失,这一现象解释为冰VIII向平动无序冰X的相变; $\times 1/4$ 、 $\times 1$ 、 $\times 2$ 表示相应的红外光谱的吸收强度乘以的系数

图4 在 $65\sim 100\text{ K}$ 获得的 D_2O 冰VIII-X相变的红外吸收光谱

Fig. 4. IR absorption spectra of D_2O ice for temperature of $65\sim 100\text{ K}$ up to 78.2 GPa .

3 讨论

3.1 冰VII-VIII相变

在冰VIII中, 氢原子(H或D)是完全有序的; 但在冰VII中, 氢原子是转动无序和位置无序的^[6-8]。冰的红外振动模的峰形参数对于伴随着冰VII-VIII相变的氢原子无序-有序转变的响应非常灵敏, 如在冰VIII中各红外振动峰的半峰宽(FWHM)明显变窄。此外, 正如上所述, 冰VII的各振动模的频率与冰VIII基本一致, 但是两相的 ν_2 弯曲振动的频率相差约 80 cm^{-1} (图2、3)。这些特征与冰VII和冰VIII的晶体结构和化学键的几何学密切相关。冰VII可以被看作是冰VIII的无序类比物, 具有与冰VIII非常相近的O-H键长和H-O-H键角^[8]。中子衍射测量实验揭示出冰VII具有多位置无序结构, O和H(D)原子沿垂直于O-H(D)键的 $\langle 111 \rangle$ 方向多位置无序^[8]。这种多位置无序不改变O-H(D)键长, 但会影响H(D)-O-H(D)键角。 ν_2 弯曲振动显然会对键角的变化敏感。在冰VII中, O和H原子多位置无序方向与 ν_2 弯曲振动方向一致, 并且会影响到键角, 所以冰VII中的多位置无序会有意义地影响 ν_2 弯曲振动的频率, 这样就解释了冰VII和冰VIII之间弯曲振动频率的差别。但是, $\nu_{1,3}$ 伸缩振动的振动方向与多位置无序的方向垂直, 因此其频率不受多位置无序的影响。 $\nu_{1,3}$ 伸缩振动的频率取决于O-H共价键键长, 冰VII和冰VIII的O-H键长几乎完全一致, 所以冰VII和冰VIII的 $\nu_{1,3}$ 伸缩振动的频率也应相同。

3.2 冰VII、VIII中的结构弛豫

在5.4 GPa压力下, 冰VII的 ν_2 弯曲振动峰和 $2\nu_R$ 转动振动倍频振动峰分别位于 1220 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} (图2A)。随着压力的升高, ν_2 弯曲振动频率逐渐降低, 而 $2\nu_R$ 转动振动倍频的频率逐渐升高, 与此同时2个吸收峰的强度发生交换。这种强度交换发生在10 GPa压力以下, 可以用费米共振来解释^[36]。费米共振完成后, ν_2 弯曲振动峰移到 1170 cm^{-1} , 并且变得随压力变化不敏感。 ν_2 弯曲振动模与 $2\nu_R$ 转动振动倍频之间的费米共振和弯曲振动模 ν_2 的软化在冰VIII中也观察到(图2B)。

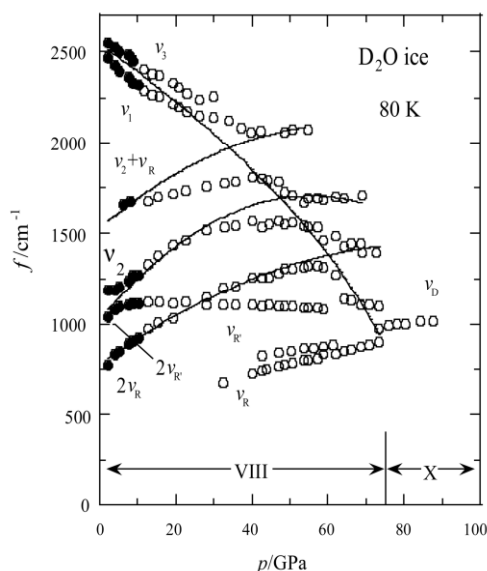
扰动理论可以用来进行 ν_2 和 $2\nu_R$ 之间的费米共振分析, 获得 ν_2 和 $2\nu_R$ 振动模的实际频率^[36]。根据费米共振分析的结果, 我们得出在10 GPa以下冰VII和冰VIII的 ν_2 弯曲振动模存在软化效应。

在冰VIII中, ν_2 弯曲振动模的频率从2.2 GPa的 1190 cm^{-1} 降低至7.7 GPa的约 1100 cm^{-1} , 然后在7.7 GPa压力以上继续保持在约 1100 cm^{-1} , 并且随压力变化不敏感; 在冰VII中存在类似的软化现象, 当压力大于10 GPa时弯曲振动频率位于约 1170 cm^{-1} 。冰VIII中的 ν_2 弯曲振动模异常的软化效应可以用结构弛豫或异常的等结构相变来解释。这种结构弛豫现象是通过中子衍射实验在低温下将冰VIII的压力逐渐卸压至一个大气压的过程中观察到的, 同时Raman晶格振动模的频率也有异常反映^[37]。结构弛豫可能受偶极子与偶极子之间的排斥作用制约, 它的发生是通过2个相互交织的Ic亚晶格向相反方向的突然运动以及水分子键角的异常增大来实现的^[37-39]。在冰VII中, 与冰VIII极其相似的 ν_2 弯曲振动模的软化现象的存在表明在10 GPa压力以下也发生了结构弛豫。我们知道冰VII具有与冰VIII非常相似的晶体结构, 都是由2个相互交织但又不通过化学键相互连接的Ic亚晶格组成; 其不同之处在于水分子在冰VII是方位和位置无序的^[6-8], 而在冰VIII中则呈规则的反铁电性有序排列^[6]。如果水分子在冰VII中是完全无序的, 那么2个Ic亚晶格之间的偶极子-偶极子排斥作用应该完全消失, 从而不会发生结构弛豫。因此, 很可能在冰VII中水分子方位存在着中程有序结构, 也即是说水分子在冰VII中可能会存在局部的反铁电性域。

3.3 氢键的中心化或对称化

氢键的中心化或对称化指的是氢原子(H或D)移动到与其成键的2个相邻的氧原子之间的中点这一过程。这一氢原子的移位过程受氢键势能的形状从双势阱向单势阱连续变形所驱动^[9-11]。理论计算推断在氢键对称化过程中伸缩振动表现出软模行为^[40], 并且这种软模行为已经在Raman散射和红外光谱测量实验中得到证实^[15-23]。然而, 在很高的压力下, $\nu_{1,3}$ 伸缩振动的软模行为由于受到振动模混合(费米共振)^[17-20]或者振动态隧道分裂^[31,41]的严重干扰而难以清晰地观测到其振动峰的位置。在本研究中, 我们发现红外活性伸缩振动的软模行为在40 GPa压力以下可以清楚地观察到, 但在40 GPa压力以上伸缩振动模 $\nu_{1,3}$ 与 $2\nu_R$ 、 $2\nu_R$ 倍频和 $\nu_2 + \nu_R$ 合频振动模发生了振动模混合(费米共振)(图4)。图5给出了冰VIII的振动模频率随压力的变化。我们用一种谐和近似的方法分析在光谱上观察到的冰VIII的振动模频率, 以获得各振动模的未扰动的实

际频率。 $\nu_{1,3}$ 伸缩振动软模的频率与压力的关系可以用一现象函数 $\omega_{OH} = (\omega_0^2 - ap)^{1/2}$ 来描述^[21], 这里 $\omega_{OH}=0$ 时的临界压力 p_c 值为 81.5 GPa。我们观察到弯曲振动 ν_2 和转动振动 ν_R 吸收峰的强度在低压下近似恒定, 但在 50 GPa 和 60 GPa 以上分别单调降低 (图 4)。这一观察结果表明伸缩振动模 $\nu_{1,3}$ 与弯曲振动模 ν_2 和转动振动模 $\nu_{R,R'}$ 之间可能并不存在费米共振, 所以通过伸缩振动模 $\nu_{1,3}$ 的软模行为分析推断氢键对称化发生的压力具有很大的不确定性。考虑到在氢键对称化过程中氢原子 (H 或 D) 运动的非谐和性, 谐和近似的软模分析方法只在低压下有效, 因此软模分析只能用来近似地推断冰 VII (VIII) - X 相变的压力。



●为 $T=260$ K 的实验数据, ○为 $T \leq 100$ K 的实验数据; 伸缩振动 $\nu_{1,3}$ 频率与压力的关系可以用 $\omega_{OH} = (\omega_0^2 - ap)^{1/2}$ 这一函数来表示, 这里 $\omega_0 = 2543.6 \text{ cm}^{-1}$, $a = 7.60 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}/\text{GPa}$, 临界压力 $p_c = 85.14 \text{ GPa}$ (此时 $\omega_{OH} = 0$)。其他振动模的频率可以用压力 p 的二次多项式 $\omega = a + bp + cp^2$ 表示, $\nu_2 + \nu_R$ 振动模: $a = 1529.7 \text{ cm}^{-1}$, $b = 17.654 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, $c = -0.1369 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}^2$; $2\nu_R$ 振动模: $a = 1026.7$, $b = 24.513$, $c = -0.2211$; ν_R 振动模: $a = 774.48$, $b = 15.316$, $c = -0.08677$

图 5 D_2O 冰 VIII 和冰 X 的红外振动峰频率随压力的变化
Fig. 5. Variation of peak frequencies under the pressure for D_2O ice VIII and X.

理论计算推断氢键对称化过程的开始是由质子的隧道效应引起的, 并且分子相冰 VII 和冰 VIII 首先相变为平动无序的冰 X, 然后继续相变为具有 Cu_2O 结构的完全中心化的冰 X^[9-11]。根据群论分析, 具有 Cu_2O 结构的完全中心化冰 X 有 2 个红外活性振动模, 即变形振动模 $\nu_D(T_{1u})$ 和平动振动模 $\nu_T(T_{1u})$, 一个 Raman 活性振动模, 即平动

振动 $\nu_T(T_{2g})$ ^[12]。在图 4 中可以看到, 冰 VIII 的分子振动吸收峰随着压力的升高而明显地变宽和变弱, 所以不能提供向冰 X 相变压力的准确的指示。但是, 在 72.5 GPa 及其以上压力的光谱上观察到了一个新的振动峰, 可以指配为 ν_D 晶格变形振动。 ν_D 晶格变形振动模代表了 1 个静止的氧原子周围的 4 个 H 或 D 原子构成的四面体的变形扭曲振动^[12,17-19]。因而在 72.5 GPa 光谱上 ν_D 吸收峰的出现意味着 H 或 D 四面体已经形成。这时出现的 ν_D 变形振动模与 Cu_2O 结构中的成因机理是不同的, 它是通过隧道效应而产生的; 理论计算也推断 ν_D 变形振动模对 H 或 D 的量子效应敏感^[40]。隧道效应允许 D 原子在氢键束缚的 O-O 原子之间 2 个稳定 D 位置之间跃迁, 因而可以动态地形成 D 的四面体成为可能。这里我们把把在 72.5 GPa 观察到的光谱变化解释为冰 VIII 向平动无序冰 X 相变引起的, 相变压力确定为 74 GPa, 即 $\nu_{R,R'}$ 振动峰完全消失时的压力。在平动无序对称冰的光谱上, 仍然存在 1 个由弯曲振动和伸缩振动峰合并成的非常宽的吸收带, 其最大高度位于 1500 cm^{-1} 左右。这一吸收带可能代表了隧道机制形成的平动无序冰 X 中与中性和离子化水分子的分子振动有关的几个红外振动峰。

我们尝试提出从平动无序冰 X 向完全中心化冰 X 相转变的进一步认识。氢键束缚的 O-O 氧原子之间的 H 或 D 的势能可以用中间有一势垒的双势阱势能模型来描述^[9,31]。随着压力的升高, 势垒受到持续地压缩而降低, 当势垒的高度变得与激发态或基态的能级可比时该能级将会发生分裂^[31]。冰 VII 的 $2\nu_3$ 和 $\nu_3 + \nu_2$ 振动模能级分裂已经在红外光谱实验中观察到过, 并用来估计势垒的高度。冰 VII 中 ν_3 和 $\nu_2 + \nu_{R,R'}$ 的费米共振行为也曾被解释为是与势垒高度变化相关联的能级分裂引起的。在图 4 中可以观察到, 在 50 GPa 压力以上的光谱中 ν_2 弯曲振动和 ν_R 转动振动吸收峰强度单调地降低。在 60 GPa 以上的光谱上 ν_2 弯曲振动峰变得不可识别, 而 ν_R 转动振动峰在 75.6 GPa 的光谱上已经消失。这些现象与 $2\nu_3$ 和 $\nu_3 + \nu_2$ 振动模能级分裂相似^[41], 因而这里我们可以将其归因于振动模能级分裂引起的。我们把 H_2O 冰和 D_2O 冰发生振动模分裂时的频率和压力投入图 6 中, 并对 30 GPa 以上的数据进行线性拟合 (虚线)。 D_2O 冰拟合直线与横坐标相交于 100 GPa 左右, H_2O 冰的相较于约 80 GPa, 其物理含义是这一压力时势垒的高度变得与基态几乎相同。这

时零点能效应起主导作用, H 或 D 呈单模式分布, 而势能仍然表现为双势阱^[9]. 完全中心化冰 X (H 或 D 单模式分布, 势能为单势阱) 出现在更高的压力, 对于 D₂O 冰而言约为 120 GPa^[19].

我们将本研究 D₂O 冰的数据与前人发表的 H₂O 冰的数据^[17-19]进行对比, 发现 D 置换 H 可以有效地降低振动模的频率, 其比值介于 1.3~1.4 之间; 此外, 分子相冰 VIII 向平动无序冰 X 的相变压力从 H₂O 冰的 62 GPa 升高至 D₂O 冰的 74 GPa, 这表明氢键中心化过程受 H 和 D 的量子力学效应制约^[9-11,30].

致谢: 感谢 K. Aoki 博士、H. Yamawaki 博士、H. Fujihisa 博士、M. Sakashita 女士和 E. Katoh 女士在研究的本实验工作中给予的许多帮助和多次进行有益的讨论。

参 考 文 献:

- [1] Holzapfel W B. Symmetry of hydrogen-bonds in ice-VII [J]. *J Chem Phys*, 1971, 56: 712-714.
- [2] Holzapfel W B. Evasive ice X and heavy fermion ice XII: Facts and fiction about high-pressure ices [J]. *Physica B-Condensed Matter*, 1999, 265: 113-120.
- [3] Sakashita M, Yamawaki H, Fujihisa H, Aoki K. Pressure-induced molecular dissociation and metallization in hydrogen-bonded H₂S solid [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 79(6): 1082-1085.
- [4] Shimizu K, Suhara K, Ikumo M. Superconductivity in oxygen [J]. *Nature*, 1998, 393(6687): 767-769.
- [5] Hemley R J. Effects of high pressure on molecules [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2000, 51: 763-800.
- [6] Kuhs W F, Finney J L, Vettier C, Bliss D V. Structure and hydrogen ordering in ice-VI, ice-VII, and ice-VIII by neutron powder diffraction [J]. *J Chem Phys*, 1984, 81: 3612-3623.
- [7] Nelmes R J, Loveday J S, Wilson R M, Besson J M, Pruzan Ph, Klotz S, Hamel G, Hull S. Neutron-diffraction study of the structure of deuterated ice-VIII to 10 GPa [J]. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 1192-1195.
- [8] Nelmes R J, Loveday J S, Marshall W G, Hamel G, Besson J M, Klotz S. Multisite disordered structure of ice VII to 20 GPa [J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 2719-2122.
- [9] Benoit M, Mar X D, Parrinello M. Tunnelling and zero-point motion in high-pressure ice [J]. *Nature (London)*, 1998, 392: 258-261.
- [10] Benoit M, Romero A H, Mar X D. Reassigning hydrogen-bond centering in dense ice [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 145501.
- [11] Benoit M, Mar X D, Parrinello M. The role of quantum effects and ionic defects in high-density ice [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 125: 23-29.
- [12] Huang K. Long wave modes of Cu₂O lattice [J]. *Zeitschrift fur Physik*, 1963, 171(1): 213-225.
- [13] Pruzan Ph, Chervin J C, Canny B. Stability domain of the ice-VIII proton-ordered phase at very high-pressure and low-temperature [J]. *J Chem Phys B*, 1993, 99: 9842-9846.
- [14] Pruzan Ph, Chervin J C, Wolanin E, Canny B, Gauthier M, Hanfland M. Phase diagram of ice in the VII -VIII-X domain. Vibrational and structural data for strongly compressed ice VIII [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2003, 34(7-8): 591-610.
- [15] Song M, Yamawaki H, Fujihisa H, Sakashita M, Aoki K. Infrared investigation on ice VIII and the phase diagram of dense ices [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68(1): 14106.
- [16] Aoki K, Yamawaki H, Sakashita M, Fujihisa H. Observation of Fano interference in high-pressure ice VII [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 784-786.
- [17] Aoki K, Yamawaki H, Sakashita M, Fujihisa H. Infrared absorption study of the hydrogen-bond symmetrization in ice to 110 GPa [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54: 15673-15677.
- [18] Goncharov A F, Struzhkin V V, Somayazulu M S, Hemley R. J, Mao H K. Compression of ice to 210 gigapascals: Infrared evidence for a symmetric hydrogen-bonded phase [J]. *Science*, 1996, 273: 218-220.
- [19] Song M, Yamawaki H, Fujihisa H, Sakashita M, Aoki K. Infrared absorption study of Fermi resonance and hydrogen-bond symmetrization of ice up to 141 GPa [J]. *Phys Rev B*, 1999, 60: 12644-12650.
- [20] Katoh E, Song M, Yamawaki H, Fujihisa H, Sakashita M, Aoki K. Infrared spectroscopic study of H₂O-D₂O mixed ice up to 100 GPa [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62: 2976-2679.
- [21] Pruzan Ph. Pressure effects on the hydrogen-bond in ice up to 80 GPa [J]. *J Mol Struct*, 1994, 322: 279-286.
- [22] Pruzan Ph, Wolanin E, Gauthier M, Chervin J C, Canny B, Hausermann D, Hanfland M. Raman scattering and X-ray diffraction of ice in the megabar range. Occurrence of a symmetric disordered solid above 62 GPa [J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 6230-6233.

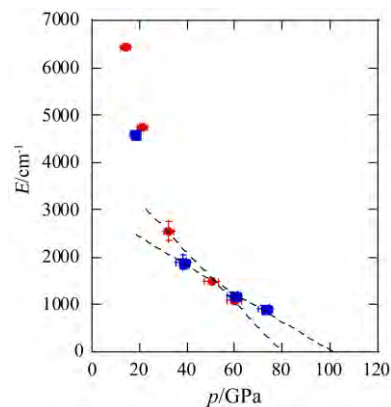


图 6 H₂O 冰 (实心圆) 和 D₂O 冰 (实心方块) 振动能级分裂及其与压力的关系 (虚线代表线性拟合的数据)
Fig. 6. Pressure dependence of energy level splitting of vibrational-modes for H₂O (solid circles) and D₂O (solid squares) ices. Dashed lines are the results of linear fitting.

- [23] Goncharov A F, Struzhkin V V, Mao H K, Hemley R J. Raman spectroscopy of dense H₂O and the transition to symmetric hydrogen bonds [J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 1998-2001.
- [24] Asahara Y, Hirose K, Ohishi Y. Thermoelastic properties of ice VII and its high-pressure polymorphs: Implications for dynamics of cold slab subduction in the lower mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 299(3-4): 474-482.
- [25] Wolanin E, Pruzan Ph, Chervin J C, Canny B, Gauthier M, Hausermann D, Hanfland M. Equation of state of ice VII up to 106 GPa [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56: 5781-5785.
- [26] Loubeyre P, LeToullec R, Wolanin E, Hanfland M, Hausermann D. Modulated phases and proton centring in ice observed by X-ray diffraction up to 170 GPa [J]. *Nature (London)*, 1999, 397: 503-506.
- [27] Sugimura E, Iitaka T, Hirose K, et al. Compression of H₂O ice to 126 GPa and implications for hydrogen-bond symmetrization: Synchrotron X-ray diffraction measurements and density-functional calculations [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(21): 214103.
- [28] Zha C S, Hemley R J, Gramsch S A, et al. Optical study of H₂O ice to 120 GPa: Dielectric function, molecular polarizability, and equation of state [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(7): 074506.
- [29] Sugimura E, Komabayashi T, Ohta K, et al. Experimental evidence of superionic conduction in H₂O ice [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(19): 194505.
- [30] Schweizer K, Stillinger F H. High-pressure phase-transitions and hydrogen-bond symmetry in ice polymorphs [J]. *J Chem Phys*, 1984, 80: 1230-1240.
- [31] Johannsen P G. Vibrational states and optical transitions in hydrogen bonds [J]. *J Phys Condens Matter*, 1998, 10: 2241-2260.
- [32] Mao H K, Xu J, Bell P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800-Kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. *J Geophys Res*, 1986, 91: 4673-4176.
- [33] Chervin J C, Canny B, Gauthier J M, Pruzan Ph. Micro-Raman at variable low-temperature and very high-pressure [J]. *Rev Sci Instrum*, 1993, 64: 203-206.
- [34] Holzapfel W B, Seiler B, Nicol M. Effect of pressure on infrared-spectra of ice VII [J]. *J Geophys Res*, 1984, 89(S02): B707-B710.
- [35] Hirsch K R, Holzapfel W B. Effect of high-pressure on the Raman-spectra of ice-VIII and evidence for ice-X [J]. *J Chem Phys*, 1985, 84: 2771-2175.
- [36] Aoki K, Yamawaki H, Sakashita M. Pressure-tuned Fermi resonance in ice-VII [J]. *Science*, 1995, 268(5215): 1322-1324.
- [37] Besson J M, Klotz S, Hamel G, Marshall W G, Nelmes R J, Loveday J S. Structural instability in ice VIII under pressure [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 3141-3144.
- [38] Tse J S, Klug D D. Anomalous isostructural transformation in ice VIII [J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 2466-2469.
- [39] Umamoto K, Wentzcovitch R M. Theoretical study of the isostructural transformation in ice VIII [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 012102.
- [40] Bernasconi M, Silvestrelli P L, Parrinello M. Ab initio infrared absorption study of the hydrogen-bond symmetrization in ice [J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 1235-1238.
- [41] Larsen C F, Williams Q. Overtone spectra and hydrogen potential of H₂O at high pressure [J]. *Phys Rev*, 1998, 58(13): 8306-8312.

Low-Temperature Infrared Absorption Study on Phase Transitions of Deuterium Ice up to 100 GPa

SONG Mao-shuang^{1,2}, ZHOU Wei^{1,3}, ZHANG Gui-nan^{1,3}, LI Hong-ting^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. CREST, Japan Science and technology Corporation, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan; 3. School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A detailed infrared absorption study on D₂O ice was conducted in P and T ranges of 2–100 GPa and 12–298 K, respectively. The ice VII–VIII transition was well characterized by the observed spectral changes across the phase boundary, especially the frequency of bending vibration, which was located approximately at 1180 cm⁻¹ in ice VII and 1100 cm⁻¹ in ice VIII. The frequency of the ν_2 bending mode shows an anomalous softening below 10 GPa in both ice VII and ice VIII, indicating a structural relaxation in both phases. The molecular phase VIII was founded to transform into translationally-disordered ice X (non-molecular phase) at 75 GPa below 100 K and this phase transition was characterized by the rotational-distortional peak conversion. The appearance of the ν_D distortional mode was interpreted here to arise from the formation of proton tetrahedron due to proton tunneling along the hydrogen-bonded O–O axis.

Key words: deuterium ice; high-pressure; low-temperature; infrared absorption spectrum; phase transition; hydrogen-bond centering