

评述

水的微观性质理论研究专题

水的局域结构和谱学特征

林珂^{①*}, 刘世林^②, 罗毅^②^① 西安电子科技大学, 物理与光电工程学院, 西安 710071;^② 中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026

*联系人, E-mail: klin@xidian.edu.cn

收稿日期: 2015-12-01; 接受日期: 2015-12-31

国家自然科学基金(批准号: 91127042, 21103158, 21273211, 21473171)、国家重点基础研究项目特别基金(编号: 2013CB834602, 2010CB923300)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KJCX2-EW-W09)、中央高校基本业务费(编号: 7215623603)和华山青年学者菁英人才计划的资助项目

摘要 本文综述了最近十年来利用振动光谱研究液相水微观局域结构的进展. 我们系统比较了红外光谱, 拉曼光谱和其他谱学技术对水微观局域结构的敏感程度. 从实验和理论两方面重点总结了水的红外光谱, 拉曼光谱的各种光谱谱峰分解方法及其归属, 以及一些非谱峰分解处理方式的特点及相应的对水微观结构的认识. 到目前为止, 所达到的一个基本共识是, 水的局域结构主要是非对称的四氢键结构, 具有少量的无氢键或者弱氢键的氧氢共价键(OH 键). 另外, 水的光谱中最明显的谱学特征总是和自由 OH 存在形式相关.

关键词 水, 局域结构, 振动光谱, 拉曼光谱, 自由 OH**PACS:** 36.20.Ng, 61.20.-p, 61.20.Ja, 67.10.Hk

1 简介

水是地球上最多的物质, 地球上~70%表面都覆盖了水. 同时水是生命之源, 人体内的水也约占 70%, 所有的生命过程都是在水环境中发生的, 水在其中扮演了至关重要的作用. 尽管水分子是最简单的分子之一, 但是却有非常多的反常性质, 例如很高的沸点, 很高的熔点, 很大的热容, 很大的黏度, 异常的密度温度关系等等. 水的这些奇特性质确保了地球上的生命得以延续. 例如水的极大热容对整个地球的温度起到很好的调节作用. 再如水的密度在 4°C 时

最大, 这就保证海水底部的水温常年保持在 4°C 附近, 维持了整个海洋生命. 再例如, 如果固体水的密度比液体水的密度大的话, 那么在冬天, 整个河流都有可能从下到上都被冰冻, 这就会导致河流中所有生命都会死亡. 水的这些反常性质应该归因于水的微观结构^[1,2]. 虽然对于水的微观结构已经研究了上百年, 但是到目前为止液体水微观结构的完整物理化学图像还存在各种争议和不足. 这是因为水分子与水分子是通过复杂的氢键相互连接的, 在液体状况下这些氢键还以皮秒量级的速度不停的断裂-形成, 与此同时, 水分子在液体状态下还以皮秒量级的速度在

引用格式: 林珂, 刘世林, 罗毅. 水的局域结构和谱学特征. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 057003

Lin K, Liu S L, Luo Y. Local structure and spectra of liquid water (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 057003, doi: 10.1360/SSPMA2015-00600

旋转, 此外氢原子的量子效应也在其中发挥着作用.

水的微观结构有两种对立的模型, 分别是分离模型(也称为混合模型, 两态模型)和连续模型. 分离模型是由 Roentgen^[3]1892年首次提出. 在这个模型中, 水被认为是由各种分离的水团簇组成的, 这些水团簇有着不同的氢键结构, 例如四面体水团簇有着类冰状氢键结构, 其他的团簇有着较弱的或者被破坏的氢键结构. 分离模型的早期实验证据是水的拉曼光谱的 OH 伸缩振动谱峰. 在随温度变化的拉曼光谱中, 人们观测到了一个强度不变点, 所以认为这个谱峰是由两种不同结构的水的拉曼光谱组成的, 这两种水的平衡就导致了这个不变点的存在. 这个分离模型也得到了一些近代实验技术支持, 例如小角 X 射线散射, X 射线拉曼光谱, X 射线发射光谱^[4,5]. 这种分离模型被用于理解水的振动光谱和热力学性质^[2,6]. 与分离模型对立的是连续模型. 这个模型可以回溯到 Bernal 和 Fowler^[7]1933年提出的理论, 他们认为液体水是由各种受到扰动的氢键组成的网络. 最近通过分子动力学模拟与拉曼光谱的对比^[8], 人们也支持这种连续模型, 并且发现拉曼光谱中的不变点不能用于证明分离模型的存在.

观测水微观结构的另外一个角度是水分子的平均氢键数目. 这个数目关系到水的局域结构. 由于冰是由 4 个氢键形成的氢键网络, 当冰融化为水后, 少量的氢键断裂, 所以传统上水的平均氢键数目很接近 4, 认为水的局域结构总体上还类似冰的结构. 2002 年, 液态水的 X 射线吸收和发射光谱的成功测量, 为研究水的结构提供一种新的可能^[9,10]. 2004 年 Wernet 等人^[11]通过测量和分析水的 X 射线吸收光谱, 提出水的平均氢键数远比 4 要小, 大约为 2.2. 他们认为水的主要局域结构是链状或者环状的结构^[11]. 这种局域结构也被基于水分子小团簇的拉曼光谱分析所支持^[12,13], 这个拉曼光谱分析给出的平均氢键数目是 2.75. 但是 Smith 等人^[14]同样测量了水的 X 射线吸收光谱和拉曼光谱, 通过分析不同温度的光谱, 获取了水的氢键键能, 通过对比水的热力学性质, 他们的结果表明水的平均氢键数是 3.3, 认为水的局域结构还是接近类冰状结构, 而不是链状和环状结构. Max 等人^[15,16]利用红外光谱分析提出水的平均氢键数就是 4 个. 而 Lin 等人^[17]通过分析水的拉曼光谱, 提出水中自由 OH 的含量约为 3.3%, 提出水的局域结构是饱和四氢键和非饱和三氢键结构的平衡, 所

以平均氢键数介于 3 与 4 之间.

在最近这十余年来, 各种各样的技术被广泛用于研究水的微观结构. 最近 Clark 等人^[18]在一篇综述中总结了水的 X 射线吸收/发射/散射光谱, 中子散射, 小角散射的研究进展. Bakker 和 Skinner 等人^[19,20]在一篇综述中总结了理论的线性和非线性振动光谱揭示的水微观结构和动力学. 最近 Meng 等人^[21]对涉及水的很多方面的研究做了一个系统的综述. 最近这十年内, 线性振动光谱(例如红外吸收和拉曼散射光谱)依旧被用于研究水的局域结构, 并且取得了一些重要进展. 这里我们将主要回顾最近十年水的局域结构的振动谱学特征.

这篇综述按照下面的方式组织. 在第 2 节, 将比较水的振动光谱和 X 射线吸收光谱, 以及红外光谱和拉曼光谱; 在第 3 节, 着重分析实验的振动光谱及水的局域结构; 在第 4 节, 分析了理论振动光谱和水的局域结构; 在第 5 节, 综合讨论了水的局域结构及其光谱特征和水的量子效应; 最后我们给出结论和展望.

2 不同谱学技术在测量水微观结构方面的比较

2002 年实现 X 射线吸收(XAS)和发射光谱(XES)对水的氢键和电子结构的研究^[9,10], 拉开了利用 X 射线研究水及各种水溶液微观结构的序幕. 最近十余年来, X 射线吸收和发射谱被广泛用于研究水的各个方面^[18], 例如局域氢键结构, 平均氢键数目, 两态水模型, 连续水模型, 量子效应等. 图 1(a)给出了水分子在气态, 冰表面, 液体, 固体冰形态下的 XAS. 每个状态下水的 XAS 光谱都完全不一样, 这确实表明了 XAS 对水的局域结构很敏感. 但是对于 XAS 的定量分析及其相关结论还有很大的争议. 在 XAS 中 pre-edge 谱峰(~535 eV)来自于氢键被破坏的水分子, 而 post-edge 谱峰就非常难以分析. 同时 XAS 对水的氢键几何形变不是很敏感^[18]. 对于水的不同状态, XAS 虽然有很大的差别, 但是不同状态下的光谱有着严重的重叠. 例如气体水的 post-edge 谱峰也落在液体水的 post-edge 谱峰区间. 液体水和表面水的 XAS 差别也很小. 水的 XAS 在不同温度下其差别也很小, 见图 1(a)中液体水在 25°C 和 90°C 下的 XAS 光谱. 类似的 XES 也对局域结构不是非常的

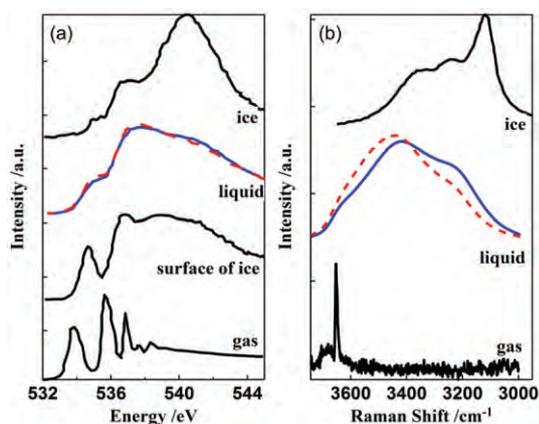


图 1 (网络版彩图)(a) 水分子在气体, 冰表面, 25°C 和 90°C 液体, 冰状态下的 X 射线吸收光谱^[11]; (b) 水分子在气体, 25°C 和 85°C 液体, 冰状态下的拉曼光谱^[17,22]

Figure 1 (Color online) (a) XAS of water molecules at the condition of gas state, surface of ice, liquid at 25°C (blue solid line) and 90°C (red dashed line) and ice state from reference [11]; (b) Raman spectra of water molecules at the condition of gas state, liquid at 25°C (blue solid line) and 85°C (red dashed line) and ice state from reference [17,22].

敏感, 对 XES 的谱峰归属目前还存在争论。

振动光谱和 XAS 及 XES 非常不一样。振动光谱比 XAS 和 XES 对水的氢键结构更加敏感。图 1(b) 给出了水在气相, 液相(25°C 和 85°C)^[17], 以及固相^[22]的拉曼光谱。可以看出气体水的拉曼光谱和具有氢键的水的光谱完全没有重叠, 这和 XAS/XES 不一样。水在高低温的拉曼光谱差别也比 XAS 的要明显得多。液体水和冰的拉曼光谱差别也比 XAS 的要大一些。仅通过这些比较就可以知道相对 XAS 和 XES, 拉曼光谱对水的局域结构更加敏感。此外, 液体水的拉曼光谱测量与 XAS 和 XES 测量相比, 不但设备更简单, 而且代价低了许多。同时水的拉曼光谱很容易达到一个非常高的信噪比。

振动光谱包括了红外吸收光谱和拉曼散射光谱。红外吸收光谱来自于分子的偶极矩跃迁, 拉曼光谱来自于分子的极化率改变, 这就导致了在研究水局域结构方面这两种技术的差别。Gorbaty 和 Bondarenko^[23]比较了这两种技术在识别甲醇/四氯化碳溶液中自由 OH 的敏感程度, 光谱见图 2(a)。他们发现拉曼光谱比红外吸收光谱对自由 OH 更加敏感。这可能是自由 OH 的跃迁偶极矩比起形成氢键的 OH 的跃迁偶极矩要小非常多的缘故。水在不同温度下的红外光谱及拉曼光谱的差别^[24,25]也支持这个结论。

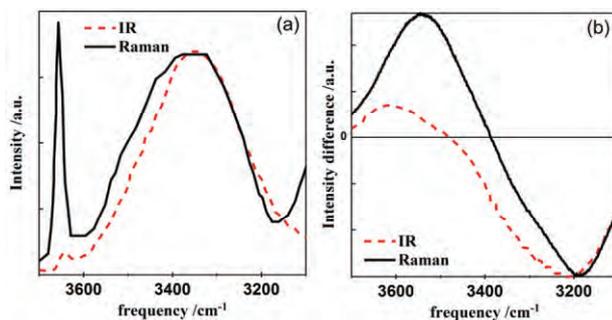


图 2 (网络版彩图)(a) 甲醇/四氯化碳溶液(摩尔浓度: 0.275)的红外吸收和拉曼散射光谱^[23]; (b) 30°C 和 92°C 水的红外光谱差谱^[24], 25°C 和 85°C 水的拉曼光谱差谱^[25]

Figure 2 (Color online) (a) IR absorption and Raman scattering spectra of methanol in CCl_4 with the molar fraction of methanol 0.275 [23]; (b) the difference spectra of IR spectra of water at 30 and 92°C [24] and the difference spectra of Raman spectra of water at 25 and 85°C [25].

图 2(b) 给出了水在 30°C 和 92°C 的红外光谱的差谱, 及 25°C 和 85°C 的拉曼光谱的差谱, 两个试验中温度差都是~60°C。在红外差谱中, 高波数处的正峰面积比低波数的负峰面积要小很多, 这表明了具有弱氢键的水分子的红外吸收系数比具有强氢键的要小很多。这和拉曼光谱不一样, 在拉曼光谱中, 正负峰的强度大致相当, 这表明具有不同氢键结构的水分子的拉曼散射截面几乎没有差别。这暗示了水的拉曼光谱可以被直接用于讨论水的局域结构, 而利用红外光谱定量讨论水的局域结构时需要考虑红外吸收系数, 但是目前还缺乏这些红外吸收系数。这些结论表明拉曼光谱更加适用于研究水的局域结构, 尤其是水中的自由 OH。

水的理论红外和拉曼光谱研究也给出了类似的结论^[26-30]。Auer 和 Skinner^[26]在模拟水的红外和拉曼光谱时, 重现实验光谱的主要特征。在水的理论拉曼光谱中发现了明显的自由 OH 伸缩振动谱峰, 但是在水的理论红外光谱中没有观测到这个谱峰, 这个特征和实验光谱一致。他们的理论结果直接表明了自由 OH 的跃迁偶极矩比形成氢键的 OH 的跃迁偶极矩要小很多, 也支持实验光谱所得结论。Yang 和 Skinner^[27]还从理论上分析了红外和拉曼光谱的谱形差别, 他们认为场-物质相互作用中的向量和张量的混乱度压制了红外光谱中的协同振动成分, 但是在拉曼光谱中这个协同振动成分是占主导地位。Torri^[28]的理论模拟也表明偶极矩导数的增强导致了拉曼光

谱中协同振动成分的增强. Ljungberg 等人^[29]比较了 HDO/D₂O 的红外和拉曼理论光谱, 他们发现拉曼光谱谱形和水中 OH 的频率分布一致. 这暗示了相对红外光谱, 拉曼光谱在研究水的 OH 氢键键长分布方面更加可靠. 所有的这些理论结果都指明了拉曼光谱对自由 OH 更加敏感, 在揭示水局域结构方面更加有优势.

通过这些谱学特征的比较, 我们认为虽然 XAS, XES, 红外吸收光谱, 拉曼散射光谱都可以研究水的氢键局域结构, 但是拉曼光谱是其中最敏感最可靠的一种技术, 尤其是在揭示水的自由 OH 结构时有其优势.

3 实验振动光谱的特征和水结构

3.1 红外光谱谱峰拟合与归属

无论水结构是符合分离模型还是连续模型, 一个共识是水的局域结构包含各种不同的氢键结构. 因为不同氢键结构的水分子具有不同的振动光谱, 所以实验工作者常利用多峰拟合来处理实验振动光谱, 把分解所得的谱峰归属为各种氢键结构.

水的红外光谱的谱峰分解及其归属还存在很大的争议, 见表 1. Raichlin 等人^[31]记录了水在固液转变过程中的中红外光谱. 他们利用四个或者五个洛伦兹谱带去拟合这些红外光谱. 他们的拟合结果显示这些谱峰分别位于 3150, 3230, 3400, 3530 和 3640 cm⁻¹. 这些谱峰分别被归属为冰, 类冰, DDA 水分子 (D 表示氢键的供体, A 表示氢键的受体), DAA 水分子, DA 水分子. Freda 等人^[6]利用自建的真空条件下的仪器测量了液体水(4–80°C)的红外光谱. 这些光谱被分解为三个位于 3300, 3465 和 3603 cm⁻¹ 的高斯谱

峰, 它们分别被归属为具有规则氢键结构, 不规则氢键结构, 弱氢键结构或者没有氢键结构的水分子, 并且给出了形成氢键和没有形成氢键的水分子的焓差是 ~2.5 kcal/mol. Brubach 等人^[32]也测量了液体水 (-6–47°C) 的红外光谱. 光谱被分解为三个位于 3295, 3460 和 3590 cm⁻¹ 的高斯谱峰. 它们分别被归属为有 4 个和 3 个氢键的水分子, 2 个氢键的水分子, 1 个和 0 个氢键的水分子. 虽然 Freda 等人^[6]和 Brubach 等人^[32]均采用三个谱峰进行光谱分解, 但是他们的结果不完全一致, 例如在同一温度(-47°C)下, Freda 等人的结果显示位于最高波数的谱峰强度占总强度的 10%, 而 Brubach 等人认为这个比例是 ~24%. Schmidt 和 Miki^[33]对水的红外光谱又给出了完全不同的分解和归属. 他们采用了 6 个光谱成分对谱图进行了分解, 他们定义了一个新的因子来归属这些谱峰. 这个因子是 $M = -d_1 + a_1 - a_2 + d_2$, 这些数目是氢键的数目, 其中 d 表示氢键供体, a 表示氢键受体, 每对氢键中 1 表示质子供体, 2 表示质子受体. 例如, 位于 ~3045 cm⁻¹ 的谱峰, 这个因子是 4. 这个因子越大, 表明这个结构有着越大的氢键协同性. 根据这个归属, 他们认为水局域上是由 3–7 个水分子组成.

这些研究显示目前对水的红外光谱认识还具有很大的争议. 对同一个光谱, 分解的谱峰数目可以不一样, 对谱峰的归属也不一样. 甚至类似的谱峰分解也给出完全不同的谱峰归属. 不同的光谱分解和归属指明不同的局域结构. 目前对于红外光谱还没有妥当的谱峰分解方法, 对基于这些极具争议的谱峰分解给出的结论需要仔细斟酌. 因为谱峰的分解还没有可靠的判断标准, 所以不要过度挖掘谱峰分解的细节. 除此之外, 因为不同氢键结构的水分子红外吸收系数不同, 所以定量分析红外光谱时需要考虑

表 1 水的红外光谱分解及其归属

Table 1 The decomposition and assignments of IR spectra of liquid water

文献	ν (cm ⁻¹)	归属*	文献	ν (cm ⁻¹)	归属	文献	ν (cm ⁻¹)	归属	文献	ν (cm ⁻¹)	归属
	3045	$M=4$		–	–		–	–		–	–
	3134	$M=3$		3150	Collective mode of ice lattice		–	–		–	–
	3246	$M=3$		3230	The icelike species		3300	regular structure		3295	4 and 3 hydrogen bonds
[33]	3390	$M=2$	[31]	3400	DDA water	[6]	3465	irregular structure	[32]	3460	2 hydrogen bonds
	3535	$M=1, 0$		3530	DDA water		–	–		–	–
	3630	free OH		3640	Water molecules with two coordinates		3603	Free OH or weak hydrogen bonds		3590	1 and 0 hydrogen bonds

红外吸收系数.

3.2 拉曼光谱谱峰拟合与归属

类似水的红外光谱, 水的拉曼光谱也常使用多峰拟合. 例如 Kawamoto 等人^[34]测量了一系列高压下水的拉曼光谱, 他们采用了两个高斯谱峰去拟合水的拉曼光谱. 位于高频率的谱峰被归属为较少氢键结构的水分子, 或者 OH 对称和反对称伸缩谱带. 位于低频率的谱峰被归属为具有较多氢键结构的水分子, 或者和 OH 对称伸缩振动发生费米共振的 OH 弯曲振动泛频谱带. 因为这两个谱峰的位置随着压力的增加发生了跃变, 所以认为水结构在高压下发生了突变. 同一小组在较低高压时, 观测到了第三个谱峰(3602 cm^{-1})^[35]. 此时, 这三个谱峰从最低波数到最高波数分别被归属为 OH 弯曲振动的泛频带, OH 对称伸缩谱带, OH 反对称伸缩谱带. 实际上其他的工作很少使用费米共振及泛频谱带来讨论水的拉曼光谱. Sun^[12]使用了五个高斯谱峰分解了水的拉曼光谱. 通过归纳具有各种氢键结构的水团簇的 OH 伸缩振动频率, 这五个从低频到高频的谱峰分别被归属为 DAA, DDAA, DA, DDA 和自由 OH 水分子. 根据这个归属, Sun 提出液体水中 DA 结构(链状或者环状结构)占总体比例的 53.6%, DDAA 结构(四面体结构)占总比例的 38.6%. Sun^[13]在分析 C12E5(分子式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH}$)水溶液的拉曼光谱时也采用同样的光谱分解和归属. 实际上 Sun 将 3430 cm^{-1} 谱峰归属为 DA 结构的证据并不充分, 这个谱峰不一定来自于 DA 结构水分子, 而仅仅来自于受到扰动的氢键结构水分子. 并且对比水分子团簇和液体水拉曼光谱的策略是值得商榷的.

近年来, 拉曼光谱也被用于研究一些特殊情况下水的微观结构. 例如 Ponterio 等人^[36]利用拉曼光谱研究了流动水桥. 流动水桥是指在强电场作用下水自发的从一个烧杯沿流入另外一个与之隔开的烧杯时形成的水桥. 4 个 Voigt 谱峰被用于拟合水桥的拉曼光谱, 它们分别位于 $3241, 3415, 3530$ 和 3617 cm^{-1} . 从低波数到高波数, 这四个谱峰分别归属为具有氢键结构的 OH 对称伸缩, 反对称伸缩, 无氢键结构的 OH 对称伸缩, 反对称伸缩. Suzuki 等人^[2]使用了光镊技术测量了涵盖过冷水温度的水液滴($-34.6\text{--}90^\circ\text{C}$)的拉曼光谱. 他们使用了五个高斯谱峰分解了这些拉曼光谱, 谱峰分别位于 $3050, 3200, 3400, 3500$ 和

3650 cm^{-1} . 由低波数到高波数它们分别被归属为发生了费米共振的 OH 弯曲模式的泛频, 四面体结构的水分子的同相 OH 伸缩振动模式, 反相 OH 伸缩振动模式, 氢键结构受到破坏的水分子的 OH 伸缩振动模式, 自由 OH 伸缩振动模式. 使用这些谱峰分解结果和 van't Hoff 关系, Suzuki 等人给出了液体水的标准热容量, 在过冷水温度区间, 观测到了反常的热容量增加. 最近, Lin 等人也利用拉曼光谱分析了液体水的微观结构^[25]和量子效应^[17]. 在这些研究中, 使用了位于 $3620, 3420$ 和 3200 cm^{-1} 的三个高斯谱峰拟合这些拉曼光谱. 它们分别被归属为自由 OH 伸缩振动模式, 具有较弱氢键和较强氢键的水分子的 OH 伸缩振动模式. 与之前随意的拟合不同, 分析水结构时^[25], 使用了同样的参数同步拟合了所有温度下的拉曼光谱和相对差谱; 分析水的量子效应时^[17], 同步拟合了轻水和重水的拉曼光谱, 其中两类光谱的谱峰位置和宽度利用同位素效应进行了关联.

最近十年水的拉曼光谱谱峰分解和归属见表 2. 与红外光谱的分解和归属一样, 拉曼光谱的分解和归属也有很大的争议. 同样的光谱, 最多时使用了 5 个谱峰分解, 最少时使用了两个谱峰分解. 并且类似的谱峰分解给出完全不同的归属. 我们推荐使用三个谱峰分解水的拉曼光谱就足够了^[17,25]. 过多的谱峰分解会导致过度的解释. 拉曼光谱与红外光谱不一样的是, 不同氢键结构的拉曼散射截面差别较少, 可以直接利用这些亚谱带的谱峰强度来定量讨论水的局域氢键结构.

3.3 振动光谱的其他处理方法

因为拉曼和红外光谱的谱峰拟合过于随意武断, 所以有些研究不采用谱峰拟合分析水的光谱. 在讨论水的氢键键能方面, 最近十年来有四种新的光谱处理方式. 第一种方法实际上是 Hare 和 Sorensen^[37]在 1990 年首先提出的, 它是通过对比每个频率和特定频率处的拉曼强度给出氢键键能的分布. 这个方法类似于利用 van't Hoff 关系计算焓变, 避免了谱峰拟合. Walrafen^[38]利用这个方法分析了不同温度下水的拉曼光谱, 获得了相对氢键键能的分布. Walrafen 的结果显示最大的氢键键能是 5 kcal/mol , 符合 Pauling 的氢键键能极限值. 这个值比使用谱峰拟合方法得到的氢键键能要大, 这暗示之前的谱峰分解方式并不准确.

表2 水的拉曼光谱谱峰分解及其归属

Table 2 The decomposition and assignments of Raman spectra of liquid water

文献	ν (cm ⁻¹)	归属*	文献	ν (cm ⁻¹)	归属	文献	ν (cm ⁻¹)	归属
	3050	Overtone of the bending mode		3014	DAA		-	-
	3200	In-phase mode of DDAA		3226	DDAA		3241	Symmetrical stretching of H-bonded water molecules
[2]	3400	Out-of-phase mode of DDAA	[12, 13]	3432	DA	[36]	3415	Asymmetrical stretching of H-bonded water molecules
	3500	Molecule with broken H-bonds		3572	DDA		3530	Symmetrical stretching of non-H-bonded water molecules
	3650	Free OH		3636	free OH		3617	Asymmetrical stretching of non-H-bonded water molecules
文献	ν (cm ⁻¹)	归属	文献	ν (cm ⁻¹) ^{a)}	归属	文献	ν (cm ⁻¹) ^{b)}	归属
	3200	Molecules with strong or regular hydrogen bonds		3223	Overtone of bending mode		3200	More Hydrogen bonding or overtone of bending mode
[17,25]	3420	Molecules with weak or distorted hydrogen bonds	[35]	3430	Symmetrical stretching mode	[34]	3450	Least-Associated Hydrogen bonding or symmetric and asymmetric stretching mode
	3620	Free OH		3602	Anti-symmetrical stretching mode		-	-

a) 该数据来之于 0.05 GPa, 23°C 的水;

b) 该数据来之于 0.4 GPa, 25°C 的水

第二种方法是由 Smith 等人^[8,14]提出, 同样用于获取破坏氢键时所需要的能量. Smith 等人测量了不同温度下 HOD/D₂O 的拉曼光谱, 积分拉曼光谱中不变点左右的拉曼光谱, 获得了相应的强度, 根据 Van't Hoff 关系计算得到这个能量为~2 kcal/mol, 比第一种方法利用能量分布所获得 5 kcal/mol 要小.

第三种获取水氢键键能的方法由 Paolantoni 等人^[39]提出. Paolantoni 等人测量了不同温度下水的偏振拉曼光谱. 通过对比所有温度下的各向同性和各向异性光谱给出了键能为 1.6–1.7 kcal/mol. 再结合分子动力学模拟及理论分析, Paolantoni 等人认为水的局域结构主要是四面体结构.

第四种方法是 Maréchal^[40]提出的, 他使用了复杂的数值分析将水的红外光谱分解为两个独立的光谱成分, 分别被归属为类冰状水和氢键受到扰动的水, 这两个成分的焓差是 2.8 kcal/mol. Maréchal 认为在水中没有完全破坏了氢键的水.

与这些用于讨论氢键键能不同的还有一种方法. 是由 Max 等人^[41]在一系列工作中提出的. 主要利用因子分析方法解析含水混合物的红外光谱. 这些体系有 HDO/H₂O/D₂O 混合物, 以及随温度变化的 H₂O 和 D₂O^[24], 以及各种有机物或者无机物水溶液^[15,16]. 在这些研究工作中有值得商榷的地方. 例如 Max 的

结果显示轻水和重水的光谱形状完全一样, 这和 Nicodemus 等人^[42]测量的结果不一致. Nicodemus 的结果显示轻水、重水、超重水的谱峰的宽度不一样, 这被归因为振动非谐性和水的量子效应^[17]. 再例如 Max 的假设: 水中自由 OH 的伸缩振动谱峰应该和这些有机溶剂中水的自由 OH 伸缩振动谱峰完全一致, 都应该是一些很尖锐很窄的谱峰. 这个假设和理论计算^[43–47]不一致, 理论计算显示水中自由 OH 的伸缩振动的谱峰位置比在有机溶剂中的要低, 其谱峰宽度比在有机溶剂中的谱峰宽度大很多. 基于这种有争议的假设, 因为在纯水中没有看见到类似有机溶剂中自由 OH 振动谱峰, 所以 Max 认为纯水中完全没有自由 OH^[15]. 进一步, Max 比较了其他很多物质的红外光谱^[16], 因为认为纯水的红外光谱可以分解为对称伸缩和反对称伸缩谱带, 所以提出水的局域结构具有 C_{2v} 对称性. 但是最近理论计算显示水的局域结构具有瞬态非对称性^[48]. 因为 Max 的分析中有较多值得商榷之处, 所以不推荐这些分析方法.

还有一种方法是利用拉曼光谱独特的偏振特性. Walrafen^[49]测量了 HDO 在轻水和重水中的偏振拉曼光谱, 并计算了对应的退偏比曲线, 发现这些退偏比曲线有最大值和最小值. Walrafen 把在低频和高频处的最小值分别归属为具有很强氢键, 和很弱弯曲氢

键的水分子. 进一步 Walrafen^[50]比较了 HDO/H₂O 和重水的 OD 伸缩谱带的退偏比曲线, 他发现 HDO 的退偏比曲线最小值对应了重水的退偏比曲线的最大值, 基于此提出了纯水中存在反对称伸缩谱带. 这个反对称模式来自于水分子两个氢原子完全对称, 这和最近的理论计算结果相反^[48]. 最近 Lin 等人^[25]发现纯水的退偏比曲线在该处还是最小值, 而不是最大值. Alphonse 等人^[51]测量了纯水在一系列温度下退偏比曲线. 因为在水温 34.6°C 时退偏比数据发生了突变, 所以提出了在这个温度下有一个弱的连续相变. 而这个温度恰好和水的等容热容曲线的极值吻合, 所以他们认为这个相变是等容热容极值的微观原因. 但是这个突变在其他所有水的偏振拉曼实验中都没有观测到, Alphonse 等人认为这和他们使用了除气的超纯水有关. 除了这些偏振拉曼光谱的测量外, Pastorcak 等人^[52]比较了不同的激发波长下水的拉曼光谱, 他们发现激发光波长从 457.9 nm 变到 647.1 nm 时, 对应的拉曼光谱的 OH 伸缩振动谱形不一致. 基于此, Pastorcak 等人提出水的所有拉曼光谱都是共振拉曼光谱.

4 理论振动光谱及水局域结构的分类

除了上述的实验振动光谱外, 理论振动光谱^[8,26-30,43-47,53-66]也常常用于分析水的局域结构. 在理论计算工作中, 很多研究工作集中于寻找好的计算方法和水模型. 他们通过比较理论光谱和实验光谱, 来判断计算方法和水模型的优缺点. 一个好的理论方法和水模型, 应该可以重现实验光谱的各种特征. 例如在升温时, 高频处的光谱强度增加, 低频处的光谱强度减小. 理论光谱的分析与实验光谱不一样, 理论光谱不需要进行光谱拟合.

理论计算很容易分析光谱的本质, 尤其是分析红外光谱和拉曼光谱的差别^[26-30]. 根据理论计算, Non-Condon 效应可以引起红外吸收光谱相对垂直偏振拉曼光谱发生的红移^[26]; 在红外光谱中, 向量和张量的相互作用混乱减弱了协同振动成分^[27]; 在拉曼光谱中, 偶极矩求导的增加增强了协同振动成分^[28]. 对比 HDO/D₂O 中 OH 伸缩振动的理论红外光谱, 拉曼光谱, OH 振动频率分布, 发现拉曼光谱和 OH 振动频率分布几乎一致^[29], 这从理论上直接说明了拉曼光谱可以直接揭示水的局域结构.

理论光谱本身也被用于直接探讨水的结构模型. Smith 等人^[8]利用分子动力学模拟发现了水的 OH 键长是连续分布的, 并且在一系列温度下都有一个不变点. 这个不变点在实验拉曼光谱中也观测到了. 因为理论模拟发现液体水的微观结构分布和能量分布都是连续的, 所以 Smith 等人认为这个不变点不能用于证明水的两态模型. Geissler 的理论模拟^[66]也支持这一观点, 理论模拟显示溶质分子在有扰动的环境下, 其光谱也会体现出不变点, 不需要两态模型解释这个不变点. 很多实验光谱都把纯水的振动光谱直接用于反馈水的局域结构, 但是理论模拟给出完全不同的结果^[26], 理论显示水分子振动是离域的, 如何使用离域分子振动识别局域的水结构还有待仔细研究.

鉴于纯水中 OH 伸缩振动的离域性, 很多的理论工作都是利用 HDO/D₂O 的光谱来探讨水的局域结构^[43-47,65], 这是因为 OH 不会和 OD 耦合起来. 在理论模拟中很容易对水分子的局域结构进行归类, 并且把不同局域结构的水分子的光谱计算出来. 最近十年来有三种不同的归类方式.

第一种是最简单的归类方法, 它把水分子归类为形成氢键与否^[43]. 根据这个归类和计算, 自由 OH 主要在 HDO/D₂O 光谱的蓝端, 见图 3(a). 纯水的光谱就不一样, 理论红外光谱显示自由 OH 振动分布在 OH 振动所有区间^[65].

第二种归类方法较为复杂^[44-46]. HDO/D₂O 中, HDO 分子有四个部位可以形成氢键, 分别是 H 原子, D 原子和 O 原子的两个孤对电子, 一共有 12 种氢键方式. 每种氢键方式按照 n_a 来表示, 其中 n 是 HDO 分子总的氢键数目, 下脚标 a 可以用 N, SD, SH 和 D 表示, 其中 N 表示水分子没有形成氢键, SD 和 SH 表示 D 原子和 H 原子连接了一个氢键, D 表示 H 原子和 D 原子同时连接了氢键. 例如, DDAA 四面体水分子可以标记为 4_D, ADD 水分子标记为 3_D. 所有具有这 12 种氢键的水分子的光谱都可以计算出来. 把氢键种类很少的水分子归为一个总体后, 其他较多的还有 7 类. 这 8 种氢键的 HDO 光谱见图 3(b). 这些理论光谱指出各种自由 OH (1_N, 2_{SD}, 2_N, 3_{SD}) 都是位于光谱的蓝端 (3500–3800 cm⁻¹), 很容易从总的谱中分离出自由 OH 的谱峰, 其他成分的光谱很难彼此区分. 这个理论光谱表明了实验红外和拉曼光谱的谱峰分解除了自由 OH 的信息较为可靠外, 其他的分解和归属

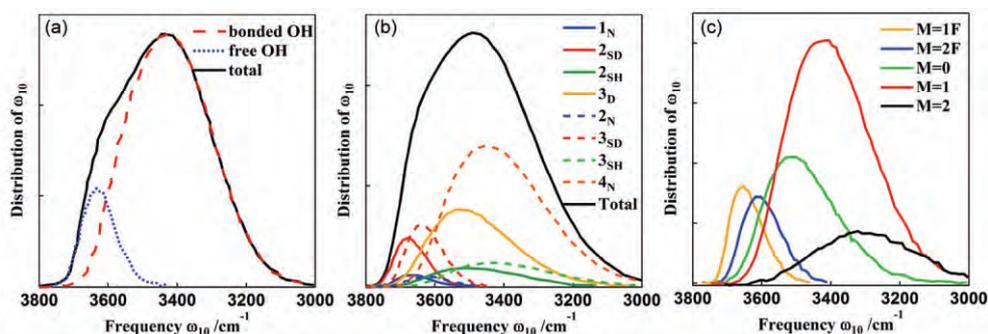


图3 (网络版彩图)(a) 水(HDO/D₂O)的OH伸缩振动频率按照有氢键和无氢键的分布^[43]; (b) 水(HDO/D₂O)的OH伸缩振动频率按照“ n_a ”方式的分布^[44]; (c) 水(HDO/D₂O)的OH伸缩振动频率按照 M 参数的分布^[46]

Figure 3 (Color online) (a) The distribution of the frequency of the water molecules (HDO/D₂O) with and without hydrogen bonds [43]; (b) the distribution of the frequency of the water molecules (HDO/D₂O) with the classification of the form “ n_a ” (see ref. [44]); (c) the distribution of the frequency of the water molecules (HDO/D₂O) with the classification of the parameter M (see ref. [46]).

都是值得商榷的。

第三种方法由 Tainter 等人^[46]使用。这种方法不仅关注水分子自身的氢键方式，还关注与这个分子形成氢键的分子的氢键方式。这个归类方法也被用于讨论实验拉曼光谱^[33]。根据这种结构的划分，Tainter 等人按照这个分类把水的振动频率做了分类，见图 3(c)。从频率分布可以看出在形成氢键的频率区间，主要可以分成 $M=2$, $M=1$ 和 $M=0$ 三种成分， M 值从 2 到 0，频率总体向高波数移动。 $M=2$ 的成分主要是 4_D-3_D 氢键对， $M=1$ 的成分主要是 4_D-4_D 氢键对， $M=0$ 的主要成分是 3_D-4_D 氢键对。根据这个理论光谱与水的局域结构归类，可以很容易理解各温度下的 HDO/D₂O 拉曼实验光谱变化特征及原因。当温度升高时实验发现低波数成分减少，高波数成分增加，这表明很有可能是 4_D-3_D 氢键对转化成 3_D-4_D 氢键对，这暗示随着温度的升高，水中自由 OH 不会明显增加，这和 Lin 等人^[25]的拉曼实验结果吻合。

5 水的局域结构和量子效应

相对实验而言，理论计算给出了水局域结构的各种细节。之前的理论计算使用了 n_a 的方式描述水的局域结构^[44-46]，实验中常用的是 D-A 的描述方式^[12,13,25,31]。为了统一，我们把 n_a 的描述方式转化为 D-A 的描述方式。例如局部结构 4_D 即为 DDAA 分子， 3_{SD} 和 3_{SH} 都是 DAA， 3_D 是 DDA， 2_{SD} 和 2_{SH} 是 DA， 2_N 是 AA， 1_N 是 A 结构。根据理论光谱^[44]，DDAA，DDA，DAA 和 DA 水分子的含量分别为 47.5%，22.7%，16%

和 11.2%。也就是说最主要的局域结构是四面体冰状结构，DA 结构非常少，这和 XAS^[14]及最近的拉曼光谱^[39]结果类似。

最近 Paesani^[47]计算了不同温度下水的理论红外吸收光谱，我们把其分类方式也转化为 D-A 的方式。其局域结构分布随温度的变化见图 4，我们发现四面体类冰状结构含量最多，并且随着温度的升高，该结构转变成为 DDA，DAA 和 DA 局域结构。这个计算结果显示即便在高温，依旧还是四面体类冰状局域结构占主导。Tainter 等人^[46]的理论光谱结果也显示液体水中含量最多的是 DDAA-DDAA 和 DDAA-DDA 氢键对。所有这些理论模拟计算都显示液体水含量最多的是四面体类冰状局域结构。

与理论模拟计算不同，实验中最常用的是使用

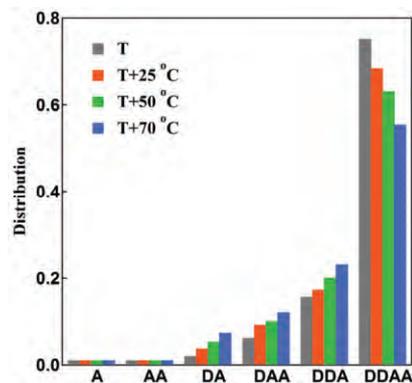


图4 (网络版彩图)不同温度下水的局部结构分布^[47]

Figure 4 (Color online) The distribution of various local water molecules structure at different temperatures, data from ref. [47].

谱峰分解的方式分析水的局域结构. 因为实验光谱的分解方式太随意, 归属太武断, 所以相应的局域结构极富争议. 虽然对纯水光谱的认识还有争议, 但是水中的自由 OH 成分总是在光谱的蓝端^[43-47]. 因为自由 OH 振动总是局域在特定分子上, 不会离域在氢键网络中, 所以有可能通过自由 OH 来识别水的局域结构. 如果水分子完全是四面体氢键局域结构, 那么就没有自由 OH. 如果水分子的局域结构是链状或者环状, 那么就会有 50% 的自由 OH. 例如 Max 等人^[15]在红外光谱中没有观测到自由 OH 伸缩振动的谱峰, 发现水中完全没有自由 OH, 提出水的局域结构是四面体结构. 但是 Riemenschneider 和 Ludwig^[67]质疑了 Max 等人的结论, 他们测量并计算了纯水和盐水溶液红外吸收光谱的差谱, 在差谱中发现了自由 OH 伸缩谱峰, 他们认为液体水中一定含有自由 OH. 在水的红外光谱中没有直接观察到自由 OH 谱峰, 是由于自由 OH 的跃迁偶极矩要比形成氢键的 OH 跃迁偶极矩小很多^[26]. 理论计算^[43]显示在水中存在 13% 的自由 OH 时, 确实不能在红外吸收光谱中观测到自由 OH 谱峰, 但是可以在拉曼光谱中看到对应的谱峰. 相对纯水中的自由 OH 证据, 更多的自由 OH 证据是通过一些水溶液间接提出的, 例如 H₂O₂/H₂O 混合物^[68], 甲醇水溶液^[69], 无机盐水溶液^[70,71].

最近 Lin 等人^[25]首次提供了纯水中自由 OH 的直接谱学证据. 这个证据来自于 Lin 等人提出的相对拉曼差谱及退偏比曲线. 在相对拉曼差谱和退偏比曲线中明显地观测到了自由 OH 伸缩振动谱峰. Lin 等人^[25]进一步采用了全局谱峰拟合方法对拉曼光谱和相对拉曼差谱进行了分解. 这里拟合结果的可靠性得益于相对拉曼差谱把自由 OH 的信号加以放大. 通过谱峰分解所得的自由 OH 伸缩振动谱峰见图 5(c). 自由 OH 的伸缩振动频率是~3620 cm⁻¹, 光谱宽度是~100 cm⁻¹, 这些特征都和理论光谱^[43]吻合得非常好, 理论光谱显示自由 OH 伸缩振动频率是~3630 cm⁻¹, 谱峰宽度是~110 cm⁻¹. 纯水中自由 OH 伸缩振动的谱峰频率要比液体水表面^[72]及疏水基团相邻的水^[73]的自由 OH 振动谱峰频率要小, 而纯水中这个谱峰的宽度比液体表面的要更宽. 这些实验现象表明水中自由 OH 和其他水分子确实没有氢键相互作用, 但是它们也不是完全意义的自由, 而是和其他水分子有着较弱的分子间相互作用.

利用这个谱峰的强度, 获得自由 OH 基团的含量~3.3%, 见图 5(d). 这个含量要比之前的理论计算^[43,46]结果(13%–16%)低很多, 如此少的自由 OH 表明水的氢键网络较少有缺陷. DA 局域结构和 DAA 局域

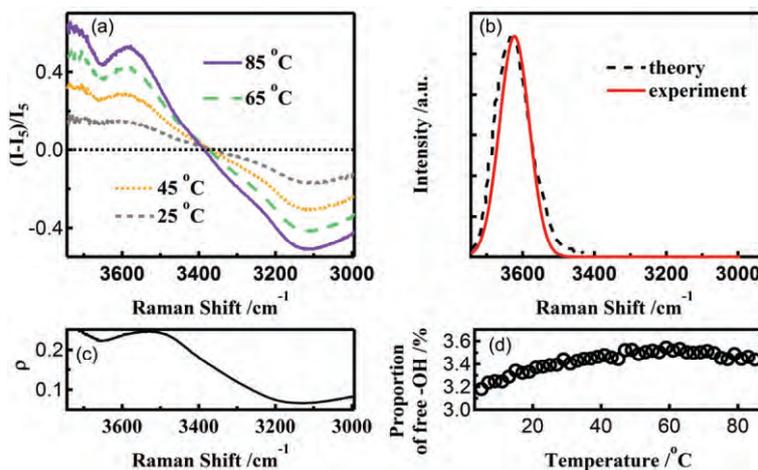


图 5 (网络版彩图)(a) 液体水在 25, 45, 65, 85°C 下的相对拉曼差谱; (b) 液体水在 25°C 下的退偏比曲线; (c) 实验拉曼光谱分解所得的自由 OH 拉曼光谱, 以及理论计算水(HDO/D₂O)的自由 OH 伸缩振动频率分布^[43]; (d) 各温度下自由 OH 的相对含量
Figure 5 (Color online) (a) The relative difference Raman spectra of liquid water under temperatures of 25, 45, 65 and 85°C; (b) dispersion of the depolarization ratio of water at 25°C; (c) the decomposed experimental Raman spectra of free -OH in liquid water (red solid line) and the theoretical frequency distribution of free -OH in dilute HDO/D₂O [43]; (d) the temperature dependent population of free OH in liquid water. The curves were reproduced from these refs. [25,43].

结构的水分子含量不会超过~3.3%，液体水中占主导的局域结构是 DDAA 和 DDA 结构. 这和之前的理论结果^[47]也定性符合，理论分析显示 DDAA 和 DDA 局域结构要优于 DAA 和 DA 结构. 当水温从 5°C 升高到 85°C 时，自由 OH 的含量只改变了 0.4%. 这表明了温度升高时氢键几乎不会断裂，水吸收的热量主要用于把 DDAA 局域结构转化为 DDA 结构，见图 6.

水的局域结构还体现在其量子效应上. 这个效应也被一些理论模拟^[74,75]及各种谱学实验^[76-78]所验证. 水具有量子效应是因为氢原子的质量很轻. 由于氘原子比较重，重水的量子效应要比重水的小，所以很多工作尤其是试验工作主要通过对比轻水和重水的局域结构差别来观察量子效应. 实验上研究水的量子效应都是 X 射线或者中子相关的谱学，红外和拉曼光谱几乎没有被用于研究水的量子效应，这与他们被广泛用于研究水的局域结构形成鲜明对比.

最近 Lin 等人^[17]系统地比较了各温度下(5–85°C)轻水和重水的拉曼光谱. 结果显示轻水和重水的拉曼光谱差别非常大. 低温轻水的拉曼光谱和高温重水的拉曼光谱更加接近. 图 7 比较了 5°C 轻水和一系列温度重水的拉曼光谱，很直观地看出 5°C 轻水的拉曼光谱最接近 35°C 重水的拉曼光谱. 这直接表明了在同一温度下，重水的局域结构要比轻水的局域结构更加接近四面体类冰状结构. 这个结论和之前研究量子效应^[74-78]的相关结果一致. 为了定量分析谱形的差别，Lin 等人采用三个高斯谱峰对所有的光谱同步进行了光谱拟合. 定量分析发现随着温度升高，轻水和重水的局域结构差别在减小. 在温度高达 85°C 时，轻水和重水的局域结构还有明显的差别. 这说明在所有液体范围内，氢原子的量子效应都会存在，并且体现到局域结构上.

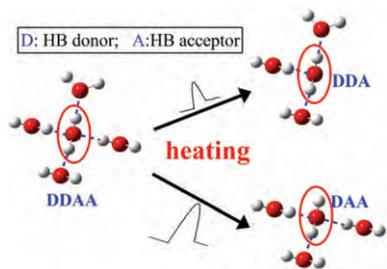


图 6 (网络版彩图)液体水在加热时局部结构改变的示意图
Figure 6 (Color online) The schematic illustration of the local structure of liquid water, and its change upon heating.

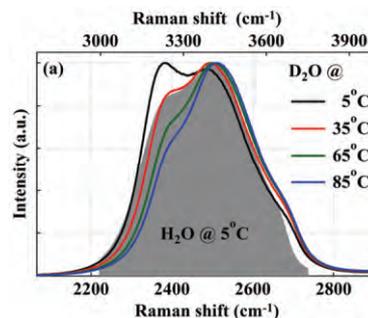


图 7 (网络版彩图)5°C 的水(阴影, 上坐标)和 5°C(黑色), 35°C(红色), 65°C(绿色), 85°C(蓝色)重水的拉曼光谱对比

Figure 7 (Color online) The comparison between Raman spectra of light water at 5°C (shadow contour, top axis) and those of heavy water at 5°C (black), 35°C (red), 65°C (green) and 85°C (blue).

6 结论与展望

最近十年来各种谱学技术都被用于研究水的局域结构，尤其是 X 射线和中子相关的各种谱学技术. 除此之外，红外吸收光谱和拉曼散射光谱依旧被广泛用于分析水的局域结构. 在这篇综述中，我们系统地比较了 X 射线相关光谱和振动光谱在探测水结构的敏感性. 发现振动光谱对水的微观结构更加敏感. 我们还比较了红外吸收光谱及拉曼散射光谱的特点. 理论光谱及实验光谱都显示红外光谱可以定性讨论水的局域结构，而拉曼光谱可以定量讨论水的局域结构. 这是因为具有不同氢键结构的水分子红外吸收系数差别非常大，而拉曼散射截面的差别很小.

理论光谱表明纯水的 OH 振动高度离域化，纯水的振动光谱不能用于详细分析水的局域结构，HDO/D₂O 中局域化的 OH 振动可以用来研究水的局域结构. 最近很多理论光谱集中于利用 HDO/D₂O 分析水的局域结构. 这些理论结果显示水中占主导的局域结构是非对称的四氢键结构. 相对理论光谱，实验光谱处理及其结论就富有争议. 水的红外光谱和拉曼光谱的谱峰拟合过于随意，同一个光谱可以用任意多的谱峰拟合，对同样的拟合结果其谱峰归属也不一致. 为了避免谱峰拟合，还提出了其他方法来处理振动光谱，但是很难直接得到局域结构细节.

虽然有各种争议，但是理论光谱和实验光谱都显示自由 OH 谱峰是这些光谱最主要的特征，可以被用于表征水的局域结构. 最近相对拉曼差谱新方法首次给出了水中存在自由 OH 的直接证据，该方法还

提供了自由 OH 的含量. 这个含量分析揭示了水主要是 DDAA 和 DDA 局域结构, 在温度升高时, 部分 DDAA 局域结构会转变成 DDA 结构. 水的 OH 伸缩振动拉曼光谱谱形还明显地体现水的量子效应, 水的量子效应会减少 DDAA 局域结构的含量, 在液体范围内量子效应总存在.

基于理论光谱的分析, 未来对水的红外和拉曼光谱分析集中在 HDO/D₂O 更佳. 尽量避免使用极富争议的谱峰拟合来分析振动光谱, 需要发展更加新

颖的谱图处理方法. 加大理论光谱和实验光谱的配合, 例如使用实验光谱中的谱图处理方法来分析理论光谱. 为了更加定量地利用实验振动光谱, 需要不同氢键结构的水分子 OH 伸缩振动的红外吸收系数和拉曼散射截面. 加大其他频率处振动光谱的分析也有可能促进对水局域结构的认识. 另外可以有进展的领域是, 使用这些新颖的谱学分析方法来分析压力, 电场, 磁场, 界面等外界刺激对水局域结构的影响.

参考文献

- 1 Head-Gordon T, Rick S W. Consequences of chain networks on thermodynamic, dielectric and structural properties for liquid water. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 83–91
- 2 Suzuki H, Matsuzaki Y, Muraoka A, et al. Raman spectroscopy of optically levitated supercooled water droplet. *J Chem Phys*, 2012, 136: 234508
- 3 Roentgen W K. Ueber die constitution des flüssigen wassers. *Annu Phys*, 1892, 45: 91–97
- 4 Tokushima T, Harada Y, Takahashi O, et al. High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs. *Chem Phys Lett*, 2008, 460: 387–400
- 5 Huang C, Wikfeldt K T, Tokushima T, et al. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 15214–15218
- 6 Freda M, Piluso A, Santucci A, et al. Transmittance Fourier transform infrared spectra of liquid water in the whole mid-infrared region: Temperature dependence and structural analysis. *Appl Spectrosc*, 2005, 59: 1155–1159
- 7 Bernal J, Fowler R. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J Chem Phys*, 1933, 1: 515–548
- 8 Smith J D, Cappa C D, Wilson K R, et al. Unified description of temperature-dependent hydrogen-bond rearrangements in liquid water. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 14171–14174
- 9 Guo J H, Luo Y, Augustsson A, et al. X-ray emission spectroscopy of hydrogen bonding and electronic structure of liquid water. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 137402
- 10 Myneni S, Luo Y, Näslund L Å, et al. Spectroscopic probing of local hydrogen-bonding structures in liquid water. *J Phys Condens Matter*, 2002, 14: L213–L219
- 11 Wernet P, Nordlund D, Bergmann U, et al. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science*, 2004, 304: 995–999
- 12 Sun Q. The Raman OH stretching bands of liquid water. *Vib Spectrosc*, 2009, 51: 213–217
- 13 Sun Q. The single donator-single acceptor hydrogen bonding structure in water probed by Raman spectroscopy. *J Chem Phys*, 2010, 132: 054507
- 14 Smith J D, Cappa C D, Wilson K R, et al. Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water. *Science*, 2004, 306: 851–853
- 15 Max J J, Chapados C. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. IV. No free OH groups in liquid water. *J Chem Phys*, 2010, 133: 164509
- 16 Max J J, Chapados C. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. V. A sea of OH₄ of C_{2v} symmetry. *J Chem Phys*, 2011, 134: 164502
- 17 Lin K, Zhou X G, Liu S L, et al. Quantum effects on global structure of liquid water. *Chin J Chem Phys*, 2013, 26: 127–132
- 18 Clark G N, Cappa C D, Smith J D, et al. The structure of ambient water. *Mol Phys*, 2010, 108: 1415–1433
- 19 Skinner J L, Auer B M, Lin Y S. Vibrational line shapes, spectral diffusion, and hydrogen bonding in liquid water. *Adv Chem Phys*, 2009, 142: 59–104
- 20 Bakker H, Skinner J. Vibrational spectroscopy as a probe of structure and dynamics in liquid water. *Chem Rev*, 2010, 110: 1498–1517
- 21 Meng S, Greenlee L F, Shen Y R, et al. Basic science of water: Challenges and current status towards a molecular picture. *Nano Res*, 2015, 8: 3085–3110

- 22 Sivakumar T, Schuh D, Sceats M G, et al. The 2500–4000 cm^{-1} Raman and infrared spectra of low density amorphous solid water and of polycrystalline ice I. *Chem Phys Lett*, 1977, 48: 212–218
- 23 Gorbaty Y E, Bondarenko G. Comparison of the sensitivities of IR absorption and raman scattering spectra to hydrogen bonding in methanol. *Russ J Phys Chem B*, 2012, 6: 873–877
- 24 Larouche P, Max J J, Chapados C. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. II. Factor analysis of the temperature effect on HO and DO. *J Chem Phys*, 2008, 129: 064503
- 25 Lin K, Zhou X G, Liu S L, et al. Identification of free OH and its implication on structural changes of liquid water. *Chin J Chem Phys*, 2013, 26: 121–126
- 26 Auer B, Skinner J. IR and Raman spectra of liquid water: Theory and interpretation. *J Chem Phys*, 2008, 128: 224511
- 27 Yang M, Skinner J. Signatures of coherent vibrational energy transfer in IR and Raman line shapes for liquid water. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 982–991
- 28 Torii H. Time-domain calculations of the polarized Raman spectra, the transient infrared absorption anisotropy, and the extent of delocalization of the OH stretching mode of liquid water. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 9469–9477
- 29 Ljungberg M P, Lyubartsev A, Nilsson A, et al. Assessing the electric-field approximation to IR and Raman spectra of dilute HOD in DO. *J Chem Phys*, 2009, 131: 034501
- 30 Torii H. Comparison of different potential models in the calculations of the infrared and polarized Raman spectra and the transient infrared absorption anisotropy of the OH stretching mode of liquid water. *J Mol Liq*, 2007, 136: 274–280
- 31 Raichlin Y, Millo A, Katzir A. Investigations of the structure of water using mid-IR fiberoptic evanescent wave spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 185703
- 32 Brubach J B, Mermet A, Filabozzi A, et al. Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water. *J Chem Phys*, 2005, 122: 184509
- 33 Schmidt D A, Miki K. Structural correlations in liquid water: A new interpretation of IR spectroscopy. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 10119–10122
- 34 Kawamoto T, Ochiai S, Kagi H. Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency. *J Chem Phys*, 2004, 120: 5867
- 35 Okada T, Komatsu K, Kawamoto T, et al. Pressure response of Raman spectra of water and its implication to the change in hydrogen bond interaction. *Spectrochim Acta Part A*, 2005, 61: 2423–2427
- 36 Ponterio R, Pochylski M, Aliotta F, et al. Raman scattering measurements on a floating water bridge. *J Phys D*, 2010, 43: 175405
- 37 Hare D, Sorensen C. Raman spectroscopic study of dilute HOD in liquid HO in the temperature range–31.5 to 160°C. *J Chem Phys*, 1990, 93: 6954–6961
- 38 Walrafen G. Effects of equilibrium H-bond distance and angle changes on Raman intensities from water. *J Chem Phys*, 2004, 120: 4868–4876
- 39 Paolantoni M, Lago N F, Alberti M, et al. Tetrahedral ordering in water: Raman profiles and their temperature dependence. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 1510–15105
- 40 Maréchal Y. The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data. *J Mol Struct*, 2011, 1004: 146–155
- 41 Max J J, Chapados C. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. *J Chem Phys*, 2002, 116: 4626–4642
- 42 Nicodemus R A, Tokmakoff A. Infrared spectroscopy of tritiated water. *Chem Phys Lett*, 2007, 449: 130–134
- 43 Corcelli S, Skinner J. Infrared and Raman line shapes of dilute HOD in liquid H_2O and D_2O from 10 to 90°C. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 6154–6165
- 44 Auer B, Kumar R, Schmidt J, et al. Hydrogen bonding and Raman, IR, and 2D-IR spectroscopy of dilute HOD in liquid D_2O . *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 14215–14220
- 45 Auer B, Skinner J. Water: Hydrogen bonding and vibrational spectroscopy, in the bulk liquid and at the liquid/vapor interface. *Chem Phys Lett*, 2009, 470: 13–20
- 46 Tainter C, Ni Y, Shi L, et al. Hydrogen bonding and OH-Stretch spectroscopy in water: Hexamer (cage), liquid surface, liquid, and ice. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 12–17
- 47 Paesani F. Temperature-dependent infrared spectroscopy of water from a First-Principles approach. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 6861–6871
- 48 Kühne T D, Khaliullin R Z. Electronic signature of the instantaneous asymmetry in the first coordination shell of liquid water. *Nat Commun*, 2013, 4: 1450

- 49 Walrafen G E. Dispersion of the Raman depolarization ratio of HDO in water and heavy water from 295 to 368 K, and from concentrated NaClO₄/D₂O/H₂O. *J Chem Phys*, 2005, 122: 174502
- 50 Walrafen G E. Contribution of the asymmetric stretch, ν_B , to the fundamental Raman spectrum of water. *J Chem Phys*, 2006, 124: 184505
- 51 Alphonse N K, Dillon S R, Dougherty R C, et al. Direct raman evidence for a weak continuous phase transition in liquid water. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 7577–7580
- 52 Pastorzak M, Kozanecki M, Ulanski J. Raman resonance effect in liquid water. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 10705–10707
- 53 Efimov Y Y, Naberukhin Y I. Fluctuation theory of hydrogen bonding applied to vibration spectra of HOD molecules in liquid water. I. Raman spectra. *Mol Phys*, 2003, 101: 459–468
- 54 Efimov Y Y, Naberukhin Y I. Fluctuation theory of hydrogen bonding applied to vibration spectra of HOD molecules in liquid water. II. Infrared spectra: Contour shape, integrated intensity, temperature dependence. *Mol Phys*, 2004, 102: 1407–1414
- 55 Praprotnik M, Janezic D, Mavri J. Temperature dependence of water vibrational spectrum: A molecular dynamics simulation study. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 11056–11062
- 56 Praprotnik M, Janežič D. Molecular dynamics integration and molecular vibrational theory. III. The infrared spectrum of water. *J Chem Phys*, 2005, 122: 174103
- 57 Chen W, Sharma M, Resta R, et al. Role of dipolar correlations in the infrared spectra of water and ice. *Phys Rev B*, 2008, 77: 245114
- 58 Liu J, Miller W H, Paesani F, et al. Quantum dynamical effects in liquid water: A semiclassical study on the diffusion and the infrared absorption spectrum. *J Chem Phys*, 2009, 131: 164509
- 59 Hasegawa T, Tanimura Y. A polarizable water model for intramolecular and intermolecular vibrational spectroscopies. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 5545–5553
- 60 Liu J, Miller W H, Fanourgakis G S, et al. Insights in quantum dynamical effects in the infrared spectroscopy of liquid water from a semiclassical study with an ab initio-based flexible and polarizable force field. *J Chem Phys*, 2011, 135: 244503
- 61 Yang M, Skinner J. Time-averaging approximation in the interaction picture: Absorption line shapes for coupled chromophores with application to liquid water. *J Chem Phys*, 2011, 135: 154114
- 62 Zhang C, Donadio D, Gygi F, et al. First principles simulations of the infrared spectrum of liquid water using Hybrid Density Functionals. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 1443–1449
- 63 Zhang C, Wu J, Galli G, et al. Structural and vibrational properties of liquid water from van der waals density functionals. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 3054–3061
- 64 Heyden M, Sun J, Forbert H, et al. Understanding the origins of dipolar couplings and correlated motion in the vibrational spectrum of water. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2135–2140
- 65 Zhang C, Donadio D, Galli G. First-principle analysis of the IR stretching band of liquid water. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 1398–1402
- 66 Geissler P L. Temperature dependence of inhomogeneous broadening: On the meaning of isosbestic points. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14930–14935
- 67 Riemenschneider J, Ludwig R. Comment on “Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. IV. No free OH groups in liquid water”. *J Chem Phys*, 2011, 135: 117101
- 68 Giguère P A, Pigeon-Gosselin M. The nature of the “free” OH groups in water. *J Raman Spectrosc*, 1986, 17: 341–344
- 69 Luck W A P, Borgholte H, Habermehl T. H-bonds in methanol-water mixtures: Indications of non-H-bonded OH in liquid water. *J Mol Struct*, 1988, 177: 523–530
- 70 Riemenschneider J, Holzmann J, Ludwig R. Salt effects on the structure of water probed by attenuated total reflection infrared spectroscopy and molecular dynamics simulations. *Chem Phys Chem* 2008, 9: 2731–2736
- 71 Wei Z F, Zhang Y H, Zhao L J, et al. Observation of the first hydration layer of isolated cations and anions through the FTIR-ATR difference spectra. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 1337–1342
- 72 Tian C, Byrnes S J, Han H L, et al. Surface propensities of atmospherically relevant ions in salt solutions revealed by phase-sensitive sum frequency vibrational spectroscopy. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 1946–1949
- 73 Perera P, Fega K, Lawrence C, et al. Observation of water dangling OH bonds around dissolved nonpolar groups. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 12230–12234
- 74 Kuharski R A, Rossky P J. Quantum mechanical contributions to the structures of liquid water. *Chem Phys Lett*, 1984, 103: 357–362
- 75 Chen B, Ivanov I, Klein M L, et al. Hydrogen bonding in water. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 215503
- 76 Soper A, Benmore C. Quantum differences between heavy and light water. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 065502
- 77 Morrone J A, Car R. Nuclear quantum effects in water. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 017801
- 78 Hart R T, Benmore C J, Neufeind J, et al. Temperature dependence of isotopic quantum effects in water. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 047801

Local structure and spectra of liquid water

LIN Ke^{1*}, LIU ShiLin² & LUO Yi²

¹ School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China;

² Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

We review the local structure of liquid water probed by the vibrational spectroscopy in recent ten years. We compare systematically the sensitivity of IR absorption spectroscopy, Raman scattering spectroscopy and other spectroscopies. It is found the Raman spectroscopy is most sensitive to the local structure of liquid water. The decomposition, the assignments of these vibrational spectra, and the local structure from these spectra of water are reviewed in the view point of experiment and theory. The decomposition and the assignment of IR and Raman spectra are very arbitrary, hence some detailed structures based on these analysis are questionable. So far, the local structure is reached an agreement, the asymmetrical four hydrogen bonding dominates the local structure of liquid water, and little free OH and weak hydrogen bonding present in water. The quantum effect of hydrogen atom weakens the local structure of liquid water, which can be observed directly by Raman spectroscopy. The most obvious feature is the spectra of free OH.

water, local structure, vibrational spectra, Raman spectra, free OH

PACS: 36.20.Ng, 61.20.-p, 61.20.Ja, 67.10.Hk

doi: 10.1360/SSPMA2015-00600