

纳米笼中的水分子的新形态

(北京大学 朱星 编译自 Michael Schirber. *Physics*, April 22, 2016)

受限于纳米通道中的水分子呈现隧穿行为，原来具有确定位置的氢原子变成两个模糊的波纹环。

隧穿是一种重要的量子现象，即允许粒子越过微观的势垒。最近的研究表明，被限制在类绿宝石晶体中的水表现出水分子在不同取向之间的隧穿效应，每个分子在某一时刻处于6个不同组态中。研究人员展示了中子散射实验结果，表明隧穿过程使得水中氢原子散开成为环状分布。这种水的新形态具有更高的对称性，可以预见其电偶极矩为零。而一般来说，电偶极矩使得水形成氢键，因此适于作为溶剂。

一般来说，隧穿是指一个物体在没有足够高能情况下通过一个势垒的过程。一些分子可以在不同旋转取向之间隧穿。一个代表性的例子是甲基(CH₃)，这里一个碳原子与位于金字塔型对称位置的3个氢原子键合。相邻原子之间的电场产生的斥力阻止任何围绕金字塔轴向上的旋转。然而，氢原子可以越过这样的势垒而从金字塔一个顶角隧穿到另外一个顶角。这种分立的跳跃与旋转取向耦合，使得基态分裂成为多重态。

近来，对绿宝石中水分子的太赫兹光谱研究中观察到能级劈裂，这表明水分子在不同能级之间跳跃。绿宝石(Be₃Al₂Si₆O₁₈)的晶体结构中含有截面为六边形的通道，水分子会在这里被捕获。这些通道周期性地变窄而形成宽0.5 nm长0.9 nm的笼子，仅仅能够容纳一个水分子。前述的能级分裂提示被束缚的水分子在通道中进行旋转隧穿，但仍然需要更直接证据。目前，橡树

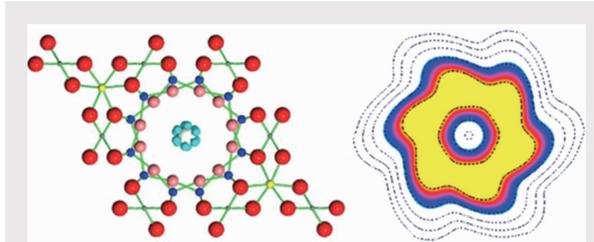
岭实验室(ORNL) Alexander Kolesnikov 等对含有水的绿宝石样品进行了中子散射实验。

这个团队首先用ORNL的散裂中子源的低能中子(meV范围)探测含水的绿宝石。在散射谱中，他们识别的7个峰与绿宝石

通道中捕获的水分子有关。当温度由5 K上升到50 K时，这些峰高下降，提示这些分子发生量子隧穿型转变，而不是振动转变。如果是与振动相关的转变，其温度依赖性应当相反。

为了解释这些结果，研究人员进行了第一原理计算，发现水分子可以占据绿宝石通道中的6个对称取向，这是与已知晶体结构一致的。在每个取向中，氧原子大致在通道的中心，两个氢原子指向同一侧(类似于符号“<”)，指向通道的六面体平面之一。其他取向指向另外的面，相互之间存在大约50 meV的势垒。但是，这些势垒并不能阻止氢原子在6个取向之间隧穿，由此产生基态能级分裂。这些能级差与中子散射数据中观测到的7个峰相符。

研究人员进行的第二步实验是利用英国卢瑟福实验室ISIS中子源提供的高能中子。结果显示，氢在绿宝石中的动能比在水的正常液态或者固态中低30%。能量的降低提



示氢受到较小的束缚，这是由于当氢原子同时处于6个位置时，隧穿效应使其运动更加自由。最终每个氢原子的电荷密度分布被模糊成一个波纹状环。

示氢受到较小的束缚，这是由于当氢原子同时处于6个位置时，隧穿效应使其运动更加自由。最终每个氢原子的电荷密度分布被模糊成一个波纹状环。

氢原子的这种“模糊”或者非局域化对水分子的形状产生明显的作用。一般来说，由于其非对称性，水具有电偶极矩，氧呈电负性，而氢呈电正性。这个团队预言在绿宝石中这种偶极矩会消失。另外，质心中心会移动到双重环结构的中轴位置。Kolesnikov说，这种水的隧穿导致的形状改变会发生在其他空间限域条件下，如在细胞膜或者矿石的界面内。

莫斯科大学物理与技术研究所 Boris Gorshunov 说，氢原子散布为环形，“可以认为是分子的一种新形态。”他说，这种构型与其课题组对绿宝石的太赫兹谱研究结果一致。

更多内容详见：Alexander I. Kolesnikov et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116: 167802.