

液态水中的多种局域结构

杨成 周昕

Multiple types of local structure in liquid water

Yang Cheng Zhou Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 176501 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.176501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.176501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铜钨合金高温高压性质的第一性原理研究

Properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{W}_x$  alloys at high pressure and high temperature from first-principles calculations

物理学报.2014, 63(20): 206501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.206501>

高压下 TiC 的弹性、电子结构及热力学性质的第一性原理计算

First-principle calculations of elastic, electronic and thermodynamic properties of TiC under high pressure

物理学报.2012, 61(18): 186501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.186501>

专题: 软物质研究进展

## 液态水中的多种局域结构

杨成 周昕<sup>†</sup>

(中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

(2016年4月18日收到; 2016年5月19日收到修改稿)

对于液态水中的微观结构到底是均匀的还是由多种结构混合而成, 这一问题的争论已经持续了一个多世纪. 随着多种水的非晶体的发现以及计算机技术的进步, 混合模型逐渐得到更多的关注. 本文首先介绍在模拟和实验上验证液态水中存在多种微观结构的最新进展; 然后使用主成分分析方法研究液态水的拉曼谱和四面体序分布, 发现它们可以通过两个基本的函数线性叠加而得到, 对应液态水中存在两种微观结构; 最后介绍了使用二元溶液理论来解释水的一些热力学性质的工作, 以及水的液液相变理论的进展.

**关键词:** 液态水, 多种微观结构, 混合模型**PACS:** 65.20.-w, 65.20.De, 65.20.Jk**DOI:** 10.7498/aps.65.176501

## 1 引言

在水中, 由于每个水分子上电荷分布不均匀, 氧原子和来自于其他水分子的氢原子会相互吸引, 从而使得水分子和水分子之间会形成氢键<sup>[1]</sup>. 在通常情况下, 一个水分子可以和周围的分子形成四个氢键, 两个供体氢键 (提供氢原子) 和两个受体氢键 (接收氢原子). 中心分子通过氢键连接的这四个水分子组成了第一壳层. 这个壳层的分子会形成一个四面体结构, 每个分子 (氧原子的位置) 是四面体的一个顶点. 在水的晶格结构中, 每个分子的第一壳层形成的四面体结构是正四面体结构, 而在液态中水分子的四面体结构会发生一定程度的扭曲. 在理解液态水的各种热力学性质中<sup>[2-4]</sup>, 水分子的局域结构占据着非常关键的地位. 人们对水分子微观结构的认识也经历了很长时间的发展<sup>[5]</sup>. 一种观点认为水分子的微观结构是连续的均匀的变化; 而另一种观点则认为液态水是由多种微观结构混合在一起而形成的 (混合模型), 不同结构的比例会随着外界条件的变化而变化<sup>[6]</sup>. 由于多种水的非晶结构的

发现<sup>[7-11]</sup>, 使得水的混合模型得到越来越多的重视. 在水的混合模型中, 主要的假设是水分子所处的微观结构有两种不同的形式. 其中一种微观结构是水分子近邻所形成的四面体结构比较有序, 接近于冰的结构; 另一种微观结构是水分子的近邻形成的四面体结构比较无序, 氢键发生扭曲, 相应的局域密度也会增大<sup>[12,13]</sup>. 随着技术的进步, 特别是计算机模拟技术的飞速发展, 在研究液态水的微观结构方面出现了很多重要的成果. 本文分别对模拟、实验以及理论上关于液态水中存在多种微观结构以及水的溶液理论方面的一些最新进展进行了简单的介绍, 并使用主成分分析方法分析了液态水中的多种局域结构.

文章的结构安排如下: 在第二节中主要介绍了一些模拟和实验上关于水中存在多种微观结构的证据, 以及我们对水的拉曼谱和四面体序参量上的分布做主成分分析的结果, 在考虑的温区内拉曼谱和四面体分布都可以通过两种基本谱和分布叠加而成; 在第三节中是关于混合模型的热力学理论, 以及对水的性质的解释和液液相变理论等内容; 最后在第四节中做了简单的总结和讨论.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xzhou@ucas.ac.cn

## 2 多种微观结构

对于水的微观结构的认识历程在参考文献 [6] 中有非常详细的叙述. 我们先简单地回顾一下其大致过程: 在十九世纪末, Röntgen [14] 为了解释水的奇异性首先提出在液态水中存在两种不同的成分, 其比例随温度而变化. 但当时在实验中并未直接观测到这样的成分. 随着三维网络结构在冰中的发现, Bernal [15] 提出在液态水中存在随机四面体网络结构, 并认为这种网络结构是均匀的. 这种观点一直是对水的结构认识的主流, 直到多种水的非晶体的发现以及计算机模拟技术在水的研究中的广泛应用, 混合模型又得到了大家的关注 [16]. 下面我们将介绍一些模拟和实验中关于水中存在多种微观结构的最新进展, 以及我们使用主成分分析方法处理一些实验和模拟数据的结果.

### 2.1 模拟结果

计算机模拟已经发展为与理论和实验相并重的研究方法, 并在处理一些比较复杂和极端的问题时显示出了不可替代的优越性. 分子模拟是通过计算机直接产生系统的微观构象, 然后再通过一些适当的分析方法从这些构象中提取出系统的各种信息. 随着计算机技术的发展与各种优秀算法的应用, 计算机模拟的结果也逐渐变得越来越可靠.

水的微观结构研究依赖于合适的序参量的选取. Poole 和他的合作者引入水分子的第五个近邻分子的径向分布函数  $g_5(r)$  [17] 作为序参量, 研究了在不同条件下 ST2 水模型 [18] 的微观结构 [16]. 当水分子的微观结构比较有序时, 其第五个近邻会处在第二壳层上; 而当水分子的微观结构发生扭曲时, 第五个近邻的位置就会靠近中心分子. 图 1(a) 是将温度固定在  $T = 245$  K、不同密度下的  $g_5(r)$ . 从图中可以看到, 系统密度从  $0.88 \text{ g/cm}^3$  到  $1.02 \text{ g/cm}^3$  的变化过程中,  $g_5(r)$  的峰值会明显地向  $r$  比较小的方向移动, 并且密度在  $0.94 \text{ g/cm}^3$  左右时,  $g_5(r)$  会出现明显的双峰特征. 在  $r = 0.35 \text{ nm}$  左右时, 有个比较明显的等消光点 (isosbestic point). 图 1(b) 中展示的是固定系统的密度为  $0.96 \text{ g/cm}^3$ 、不同温度时的  $g_5(r)$ . 从图中可以看到, 在低温下  $g_5(r)$  是呈现双峰特征的, 随着温度的升高,  $r$  值较大的峰不断减小, 最后变为单峰.

图 1(c) 是在  $T = 245 \text{ K}$ ,  $\rho = 0.96 \text{ g/cm}^3$  时的系统构象的快照. 不同的颜色代表不同的分子种类,

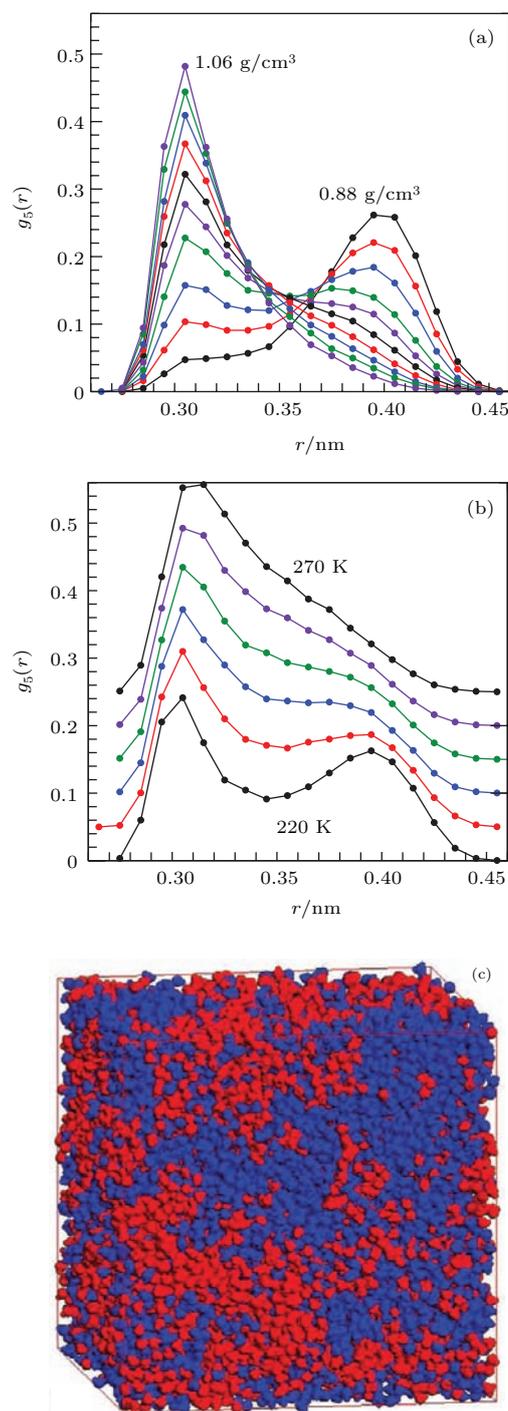


图 1 (a) 在  $T = 245 \text{ K}$  时不同密度上的  $g_5(r)$ ; (b)  $\rho = 0.96 \text{ g/cm}^3$  不同温度上的  $g_5(r)$ ; (c) 在  $T = 245 \text{ K}$ ,  $\rho = 0.96 \text{ g/cm}^3$  时, 系统构象的快照 (图片来源于参考文献 [16])

Fig. 1. (a) The  $g_5(r)$  at different  $\rho$  values when the temperature is  $245 \text{ K}$ ; (b) the  $g_5(r)$  at different temperatures when the density is  $0.96 \text{ g/cm}^3$ ; (c) the snapshot of liquid water at  $T = 245 \text{ K}$ ,  $\rho = 0.96 \text{ g/cm}^3$  ((a), (b) and (c) are taken from Ref. [16]).

$r_5$  大于 0.35 nm 的分子为蓝色,  $r_5$  小于 0.35 nm 的分子为红色. 从图中可以看到, 在液态水中水分子的局域结构在某些条件下可以清晰地分离出两种不同的形式来.

Shiratani 和 Sasai [19,20] 定义了局域结构指标  $I(i)$  用来刻画水分子的近邻两个壳层之间间隔的大小. 考虑某个水分子  $i$ , 将其周围的水分子按到中心分子的距离  $r_i$  进行排序:  $r_1 < r_2 < r_3 < \dots < r_{n(i)} < r_{n(i)+1}$ . 其中  $n(i)$  是到中心分子距离小于 3.7 Å 的分子个数. 引入记号  $\Delta(j, i) = r_{j+1} - r_j$  表示相邻两个分子之间的径向距离, 以及  $\overline{\Delta(i)}$  表示将  $\Delta(j, i)$  对所有近邻分子  $j$  进行求平均. 则  $I(i)$  的表达式可写为

$$I(i) = \frac{1}{n(i)} \sum_{j=1}^{n(i)} [\Delta(j, i) - \overline{\Delta(i)}]^2. \quad (1)$$

当  $I(i)$  比较大时壳层之间间隔比较大, 分子的微观结构比较有序; 当  $I$  值比较小时壳层之间的间隔不明显, 分子的微观结构比较无序. 文献 [21—24] 用局域结构指标研究了在水的固有结构中水分子的壳层结构. 图 2 (a) 中表示的是常压下 TIP4P/2005 模型 [25,26] 的实际结构中水分子局域结构指标在不同温度时的分布. 在温度比较低时, 系统的分布比较宽, 随着温度的不断升高, 分布逐渐变窄, 并且分布向  $I(i)$  值较小的一侧移动. 这表明在温度升高的过程中水分子的微观结构也变得越来越无序. 但是从图中并不能明显地看出系统中的水分子有两种不同的微观结构, 因为分布的形状更接近单峰分布. 不过这有可能是由于系统中存在热涨落的因素, 掩盖了水分子的这两种微观结构的差异. 图 2 (b) 中表示的是将采集到的样本做能量最小化, 去掉系统的热涨落后 [27], 然后再计算系统在  $I(i)$  上的分布情况. 从图中可以看到, 在所有温度点上的分布都呈双峰分布. 随着温度升高, 左侧分布不断变大, 而右侧分布不断变小, 这些结果与文献 [24] 中的结果是一致的.

清晰的双峰分布表明液态水中的分子的微观结构是不均匀的, 是由至少两种不同种类的微观结构混合在一起而形成的. 可以从分布的最小值处将水分子分为两种成分, 其中  $I$  值较小的部分对应于高密度液体 (HDL),  $I$  值较大部分对应低密度液体 (LDL). 图 3 表示这两种成分随温度的变化情况, 不同的颜色代表不同的成分. 随着温度的升高, 高密

度成分不断增加, 低密度成分不断减少. 这与文献 [23] 中的结果是一致的.

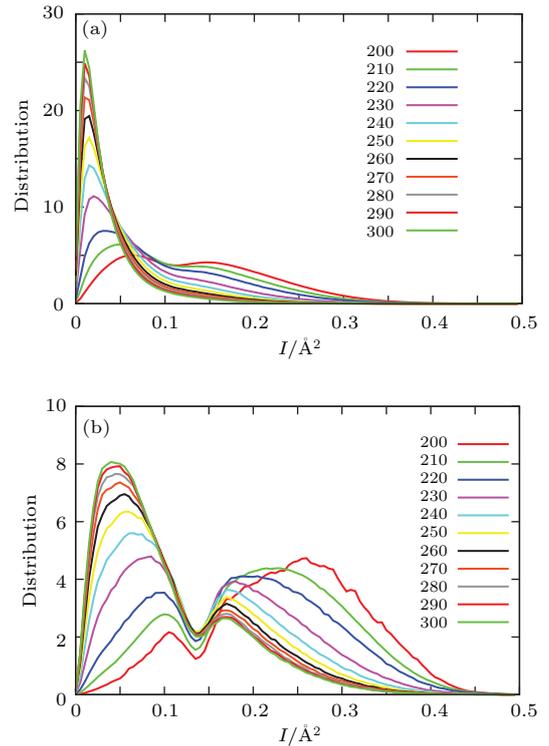


图 2 (a) 实际结构中, TIP4P/2005 水模型在局域结构指标上的分布; (b) 在固有结构中局域结构指标的分布  
Fig. 2. (a) The distributions of local structure index in real structure at different temperatures; (b) the corresponding distributions in inherent structure.

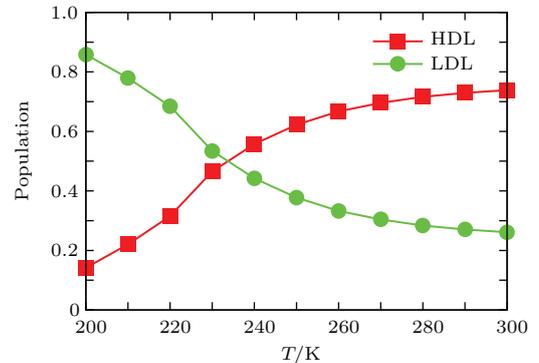


图 3 以固有结构中的  $I$  的分布的最小值为分界线, 计算两种成分所占的比例随温度的变化  
Fig. 3. The concentrations of different species change with temperature.

## 2.2 实验结果

Paolantoni 等 [28] 测量了液态水在不同温度下的拉曼谱, 结果示于图 4 (a) 中. 从图中可以看到, 拉曼谱在所有温度下都出现了双峰的特征. 随着温度的升高, 频率较小的峰不断降低, 而频率较大的

峰值则不断升高. 并且在  $3355 \text{ cm}^{-1}$  处存在一个等消光点, 这是液态水中的分子存在两种微观结构的重要特征. 利用 van't Hoff 方法<sup>[12,29,30]</sup> 和 Green-Lacey-Sceas 方法<sup>[31]</sup> 可以计算出水分子两种微观结构之间的能量差, 如图 4 (b) 所示, 不同方法得到的能量差是比较接近的.

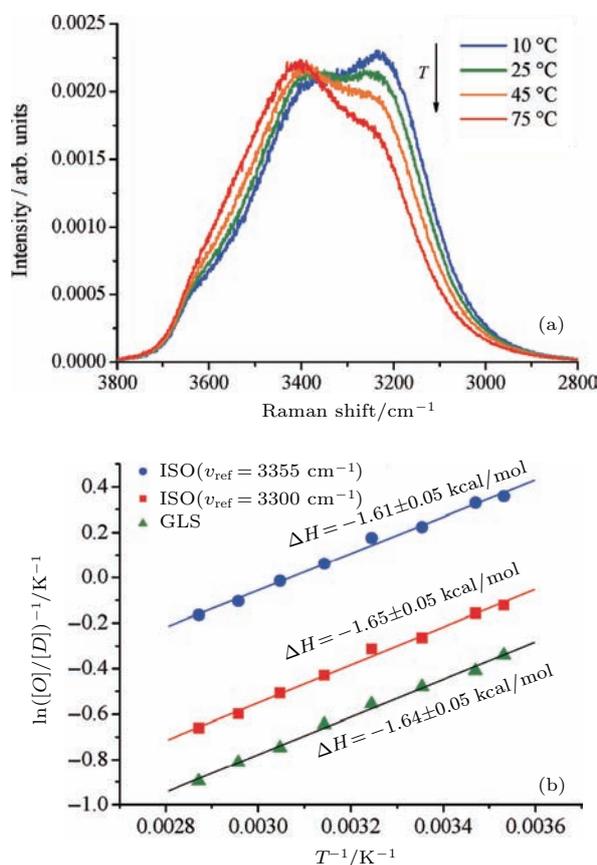


图 4 (a) 不同温度下的拉曼谱; (b) 不同成分之间的比例 ((a) 和 (b) 来源于文献 [28])

Fig. 4. (a) The raman spectra at different temperatures; (b) the ratios between different species change with temperature ((a) and (b) are taken from Ref. [28]).

当用一定频率的 X 射线照射水样本时, 水分子中的电子会从基态上被激发到非占据态, 从而得到系统的 X 射线吸收谱. 一段时间后, 处在占据态中的电子又有可能跃迁回基态上, 这个过程会释放出光子, 从而得到系统的 X 射线发射谱. 吸收谱和发射谱都可以反映出水分子的微观结构. Nilsson 和 Pettersson 在通过 X 射线探索水分子的微观结构方面做了很多优秀的工作<sup>[13,32-35]</sup>. 文献 [32] 中比较了水的气态、液态、冰以及非晶的 X 射线发射谱之间的异同, 发现水的气态和晶体的  $1b_1$  区域都只有一个峰, 而液态的  $1b_1$  区域则分裂成了两个峰, 分别

记为  $1b'_1$  和  $1b''_1$ . 并且  $1b'_1$  接近晶体  $1b_1$  的位置, 而  $1b''_1$  则更接近气态  $1b_1$  的位置. 这表明液态水中的分子明显的存在两种微观结构. 从对称性上看其中一种的结构接近晶体, 另一种的结构则更接近气体. 非晶态的结果与液态水的结果相似.

## 2.3 主成分分析

实验和模拟的一些数据经过适当的方法处理之后往往可以更清晰地反映出系统的某些特征. 主成分分析方法就是一种非常有用的处理数据的方法<sup>[36]</sup>, 其可以从一组变量中构造出线性无关的变量, 这些新的变量就被称之为主成分. 数据在新变量上的分布越宽 (对应的本征值越大) 则这个新变量对于描述数据的特征就显得越重要. 我们对不同温度下液态水的拉曼谱和四面体序参量进行了主成分分析. 以拉曼谱为例, 先将每个温度  $t$  的拉曼谱  $I(\nu; t)$  写成一个矢量:

$$I(\nu; t) = \left( I(\nu_1; t), \dots, I(\nu_n; t) \right)^T = \mathbf{I}_t,$$

其分量是每个波数  $\nu_i$  下的拉曼强度, 上标 T 表示矩阵的转置, 这样得到一组  $n$  维矢量点  $(\mathbf{I}_{t_1}, \dots, \mathbf{I}_{t_m})$ , 并构成一个  $n \times m$  的矩阵,  $p_j^i = I(\nu_i, t_j)$ . 定义  $\Sigma$  为这组矢量之间的  $n \times n$  维协方差矩阵, 则

$$\Sigma_{kl} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m (p_j^k - \bar{p}^k)(p_j^l - \bar{p}^l),$$

其中  $\bar{p}^l = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m p_j^l$  是  $m$  个矢量的平均值. 求解协

方差矩阵  $\Sigma$  可得本征值为  $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n\}^T$ , 对应的本征矢为  $\{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n\}$ , 其中  $\mathbf{x}_i$  是本征值  $\lambda_i$  对应的  $n$  维本征矢量,  $\lambda_i$  按从大到小排列. 可以证明所有数据点在  $\mathbf{x}_\alpha$  上的投影值的方差就是该维度所对应的本征值  $\lambda_\alpha$ . 本征值越大则表示该维度越重要, 通常情况下在做展开的过程中只需要保留  $n_0$  个本征值较大的本征矢就可以了. 各温度点上的测量数据可以表示为

$$\mathbf{I}_t \approx \sum_{\alpha=1}^{n_0} c_t^\alpha \mathbf{x}_\alpha,$$

其中  $c_t^\alpha$  是  $\mathbf{I}_t$  在  $\mathbf{x}_\alpha$  轴上的坐标.

我们将文献 [28] 中的拉曼谱按横轴分成均匀的 1200 个格子, 即  $n = 1200$ , 每个格子上有对应的谱的强度. 则每个拉曼谱都对应于 1200 维空间中的一个点, 不同的温度下的拉曼谱对应不同的点.

如果液态水中真的存在两种微观结构, 则水的拉曼谱可以通过两个基本的谱线性叠加而成; 与此相对应的是这些高维空间中的点将排列成一条直线, 即只有一个明显非0的本征值 $\lambda_1$ , 其他 $\lambda_\alpha \approx 0$ , 对 $\alpha > 1$ . 我们对这些高维空间中的点做主成分分析, 将本征值按从大到小的顺序进行排列, 如图5(a)所示,  $\lambda_1 = 15.17$ 而 $\lambda_2 = 0.1$ . 由于本征值对应于数据在该变量上的分布的方差, 所以 $\sqrt{\lambda_1/\lambda_2} \approx 12.3$ 表明数据在第一个变量上的分布宽度是第二个变量的12.3倍. 也就是说所有数据只用第一个变量

就可以很好地描述了, 而第二个及其以后的变量都可以忽略. 我们将所有的数据点投影到第一个和第二个变量上, 如图5(b)所示. 这些数据点在第一个变量上的分布宽度远大于第二个变量上的分布宽度, 所有数据的排列近似于一条直线. 所以这些点在高维空间中也近似排列成一条直线, 每个点的位置都可以用此直线上的两个端点线性叠加出来, 与此对应的是每个温度点上的拉曼谱可以分解为 $I(\nu; t) = fI_1(\nu) + (1-f)I_2(\nu)$ . 这是液态水中存在两种微观结构的一个证据.

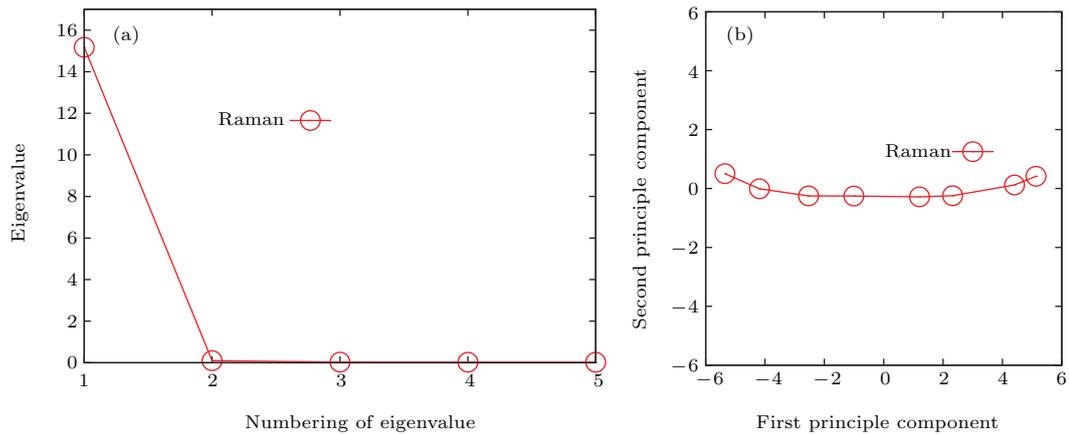


图5 (a) 对拉曼谱做主成分分析后的本征值 $\lambda_\alpha$ ; (b) 将不同温度 $t$ 上的拉曼谱投影到第一和第二主成分上得到的 $c_t^1$ 和 $c_t^2$

Fig. 5. (a) The eigenvalues  $\lambda_\alpha$  of principal component analysis; (b) the projections  $c_t^1$  and  $c_t^2$  of raman spectra.

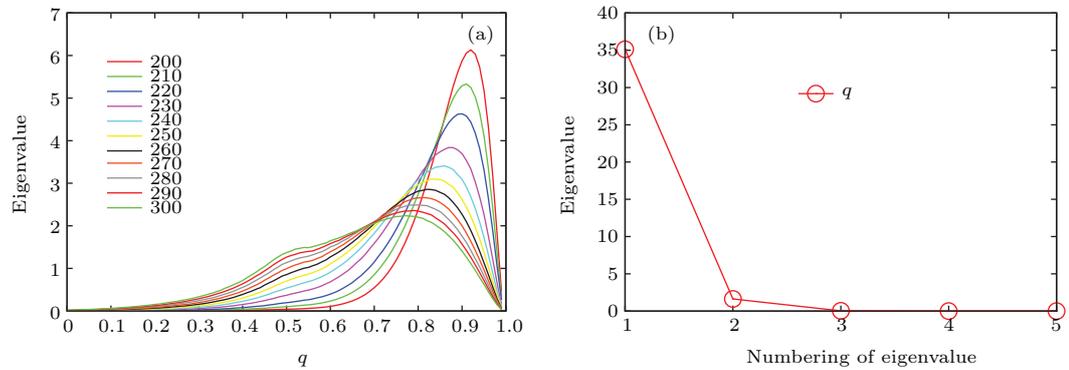


图6 (a) 不同温度下的四面体序参数的分布; (b) 主成分分析后的本征值

Fig. 6. (a) Distributions of tetrahedral order parameter at different temperatures; (b) eigenvalues of principal component analysis.

主成分分析除了可以对拉曼谱做分析外, 还可以用到通过分子模拟得到的各种分布上. 我们使用分子模拟软件LAMMPS<sup>[37]</sup>, 在恒温恒压系综(NPT)下模拟TIP4P/2005<sup>[25]</sup>全原子水, 这个水模型和其他的经典水分子模型相比能更好地描述液态水的各种性质<sup>[26]</sup>. 水分子之间的Lennard-Jones

相互作用的截断距离选为 $9.0 \text{ \AA}$ , 并在能量和压强上做了长程修正. 水分子的键长和键角用SHAKE算法进行固定. 系统包括216个水分子, 采用周期性边界条件, 积分步长是2 fs. 模拟的压强固定在一个大气压下, 系统的温度范围从200 K到300 K, 间隔10 K. 每个温度点上的模拟时间最短是100 ns,

在低温下最长模拟时间总和超过 1000 ns. 由于水分子的第一壳层的四个分子组成了四面体结构. 在冰中这个四面体接近正四面体, 而在液态水中, 这个四面体会发生扭曲. 四面体序参量  $q(i)$  可以用来描述四面体的这种对称性 [38].  $q(i)$  定义为

$$q(i) = 1 - \frac{3}{8} \sum_j^3 \sum_{k=j+1}^4 \left( \cos(\psi_{jk}) + \frac{1}{3} \right). \quad (2)$$

当  $q(i)$  值接近 1 时, 表明四面体的对称性比较高; 而当  $q(i)$  的值在 0 附近的时候, 表明四面体的对称性比较低. 图 6(a) 为不同温度下水在四面体序参量上分布. 在低温时, 分布集中在  $q$  接近 1 处; 随着温度的升高, 分布逐渐变宽并向着  $q$  值较小的方向移动. 这表明在低温下水的微观结构比较有序, 而在高温下则比较无序. 对分布做主成分分析得到的本征值示于图 6(b) 中, 可以看到也只有一个本征值比较大, 从第二个本征值开始都远远小于第一个本征值. 这说明这些分布在高维空间中对应的数据的本质上都是一维的, 即水在四面体  $q$  上的分布也可以分解为两个独立的分布.

### 3 混合模型

从前面的模拟、实验以及主成分分析的结果中, 我们可以看到液态水是由两种微观结构混合而成的. 其中一种微观结构有比较好的四面体对称性 (密度较低), 与冰的结构比较接近; 另一种微观结构比较无序 (密度较高), 从对称性上看与气态更接近一些. 这样的混合模型可以通过类比混合溶液理论得到系统的自由能, 从而可以进一步从理论上解释水的各种奇异性质.

#### 3.1 溶液理论

混合模型的吉布斯自由能可以写为如下形式 [16,39-41]:

$$G = (1-c) \times G_l + c \times G_h + U \times c(1-c) + RT \times [\text{clog}c + (1-c)\text{log}(1-c)], \quad (3)$$

其中  $c$  代表处在高密度结构中的水分子数所占的比例, 其随温度  $T$  和压强  $P$  而变化;  $G_h$  和  $G_l$  分别表示体系处在纯的高密度结构和纯的低密度结构时的自由能;  $U$  是混合能量,  $R$  是气体常数. 去掉  $U \times c(1-c)$  项,  $G$  就退化为理想气体的混合自由

能. 对公式进行整理可得:

$$G(c) = G - G_l = \Delta G \times c + U \times c(1-c) + RT \times [\text{clog}c + (1-c)\text{log}(1-c)], \quad (4)$$

其中  $\Delta G = G_h - G_l = (\Delta E^0 - T\Delta S^0 + P\Delta V^0)$ , 这里的  $\Delta E^0$ ,  $\Delta S^0$  和  $\Delta V^0$  分别代表高密度结构与低密度结构的能量、熵和体积之差. 假设  $\Delta E^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta V^0$  和  $U$  均不随温度和压强变化, 则只要能确定这四个参数,  $G(c)$  就可以被完全确定下来. 在通常的处理中, 水的性质可以分为普通部分和奇异部分. 普通部分的性质随温度和压强的变化规律与普通液体一致, 而奇异部分的性质则完全由  $c$  的改变引起. 如果把  $G_l$  当成基态, 则  $G(c)$  就是体系相对基态的自由能, 体系的各种奇异性质就完全可以通过相对自由能  $G(c)$  计算出来. 模型中所需的参数可以通过对水所对应的不同的非晶的测量而得到 [39,40]. 液态水在更低温度下会被冻住形成两种不同的非晶体, 分别是高密度的非晶 (HDA) 和低密度的非晶 (LDA) [3,7-11,42]. 在文献 [40] 中确定的四个参数分别是:  $\Delta E^0 = 1037 \text{ J/mol}$ ,  $\Delta S^0 = 4.225 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ,  $\Delta V^0 = -3.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $U = 3824 \text{ J/mol}$ . 液态水的自由能确定后就可以用来计算各种奇异性质 (完全由  $c$  的改变而引起的变化). 体系奇异部分体积的变化可直接用下列公式求得:

$$\Delta V(T, P) = \Delta V^0 \times \Delta c(T, P). \quad (5)$$

又由于

$$G'(c) = (\Delta E^0 - T\Delta S + P\Delta V) + U \times (1-2c) + RT \times \log\left(\frac{c}{1-c}\right) = 0, \quad (6)$$

所以可以求得

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta V^0}{2U - \frac{RT}{c(1-c)}}. \quad (7)$$

为了计算等压热容, 需要先计算体系的焓:

$$H(c) = G(c) + TS(c) = G(c) - T\left(\frac{\partial G(c)}{\partial T}\right)_P. \quad (8)$$

代入等压热容的计算公式中可得奇异部分的热容为

$$\Delta C_P = \left(\frac{\partial H(c)}{\partial T}\right)_P = (\Delta E^0 + P\Delta V^0 + U - 2cU)\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_P. \quad (9)$$

图 7(a) 是通过方程 (5) 计算的水的奇异部分体积随温度的变化与实验结果的比较. 在温度较高时, 体积变化比较缓慢, 表明在高温下奇异部分对水的性质的影响比较小. 随着温度的不断降低, 奇异部分的体积迅速增大, 这是因为水中两种成分的比例在发生剧烈的改变, 从而使得水的性质由奇异部分主导. 图 7(b) 是运用方程 (9) 计算的等压热容与实验的对比. 在温度较高时奇异部分的热容接近于 0, 表明这时奇异部分热容对整个体系的热容几乎没有贡献, 在低温下奇异部分热容会迅速增大并出现极大值. 从图中可以看到实验与理论计算的结果是比较吻合的.

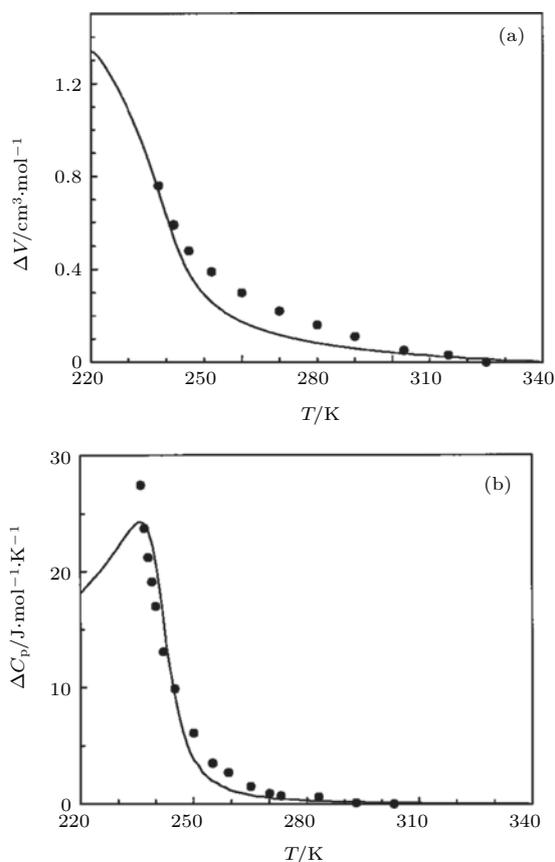


图 7 在一个大气压下由混合模型计算的水的热力学性质与实验结果的比较, 实线是理论值, 圆点是实验值 (a) 系统体积随温度的变化; (b) 等压热容随温度的变化 (图片 (a) 和 (b) 来源于文献 [40])

Fig. 7. Compare the thermal properties of mixing model with experimental results at atmospheric pressure. The solid lines are theoretical values and the circles are experimental results. (a) The volume of liquid water changes with temperature; (b) isobaric heat capacity as a function of temperature ((a) and (b) are taken from Ref.[40]).

在 2013 年, Russo 和 Tanaka [41] 定义了一个新的序参量  $\zeta$ , 并将 TIP4P/2005 水模型在  $\zeta$  上的分布分解成了两个高斯函数, 分别代表有序和无序微观结构的分布. 在不同压强和温度下, 通过分解得到的有序微观结构的比例随温度的变化, 如图 8(a) 中的各种符号所示. 然后利用方程 (6) 拟合出在  $\Delta G$  中所需的各种参数, 拟合曲线在图 8(a) 中用实线表示. 有了这些参数再加上水的普通部分的性质就可以进一步的拟合出水的密度和等温压缩系数等热力学性质随温度的变化. 模拟的结果和拟合的结果如图 8(b) 所示, 两者之间符合得比较好.

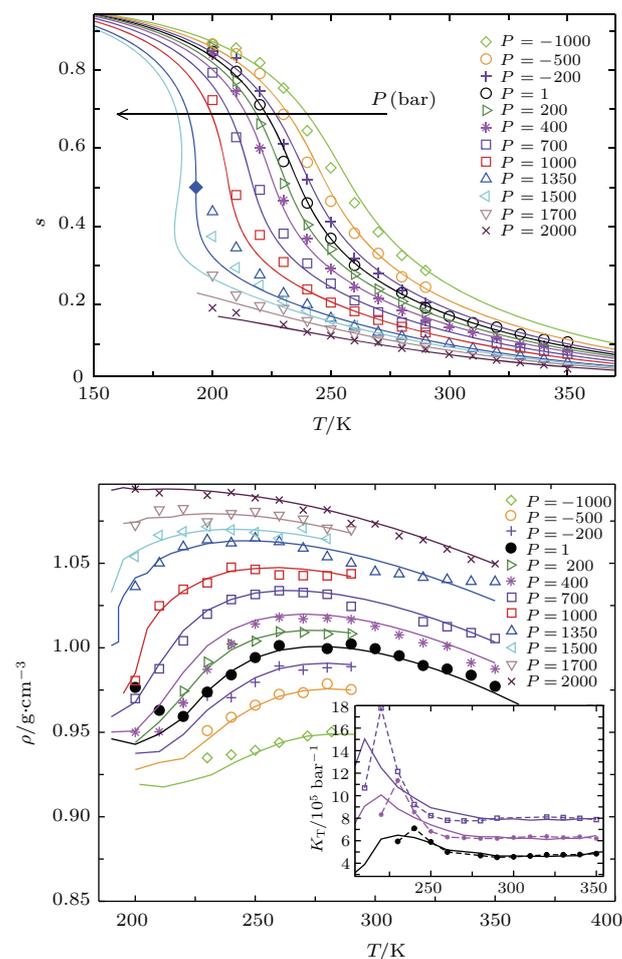


图 8 (a) 低密度态的比例随温度的变化; (b) 通过混合模型拟合的液态水的热力学性质与模拟结果的比较 ((a) 和 (b) 来源于文献 [41])

Fig. 8. (a) The concentration of low density liquid change with temperature; (b) compare the density of mixture model with simulation, the inset shows the comparison of isothermal compressibility between the mixture model and simulation ((a) and (b) are taken from Ref. [41]).

### 3.2 低温高压下的性质

水的混合模型外推到低温高压下会存在一个临界点, 这个临界点可以通过  $G'(c) = 0$ ,  $G''(c) = 0$ ,  $G^{(3)}(c) = 0$  以及  $G^{(4)}(c) > 0$  求得 [43], 确定出的临界点的温度是  $RT_c = U/2$ . 这是水的第二个临界点, 与液态水在低温高压区的液液相变假设是一致的 [3,42,44-54], 关于水的液-液相变的更多内容见近期的综述 [4,55,56]. 在  $T$ - $P$  平面上的区域  $G'(c) = 0$  存在两个解,  $c_1$  和  $c_2$ . 则这个区域是一阶共存区, 通过  $G(c_1) = G(c_2)$  可以确定一阶相变线. 如果  $c_1 < c_2$ , 则系统处在  $c_1$  态时对应的亚稳态是液液相变中的低密度液态 (LDL), 而  $c_2$  对应的亚稳态是液液相变中的高密度液态 (HDL). 由  $G''(c) = 0$  可以确定两条 spinodal line. 当  $G'(c) = 0$  只有一个解时, 系统处在连续相变区或者超临界区域, 可以通过  $c = 0.5$  确定 Widom line 的位置. 图 9 是通过混合模型计算出的超冷水的相图. 实线 E 是高密度液态和低密度液态的共存线, 虚线 H 和 L 分别是高密度液态和低密度液态的 spinodal line. 子图是放大后的结果,  $C_2$  是第二个临界点. 在相图上取温度等于 178 K 的直线, 分别与 H, E 和 L 相交. 计算这三个点的自由能曲面, 发现在 H 和 L 上的自由能曲面都只有一个极小值点和一个拐点, 表明其中一个亚稳态不再稳定. 而在 E 上的自由能曲面有两个极小值点, 且两个极小值点处的自由能相等, 这表明此时系统处在一阶相变线上.

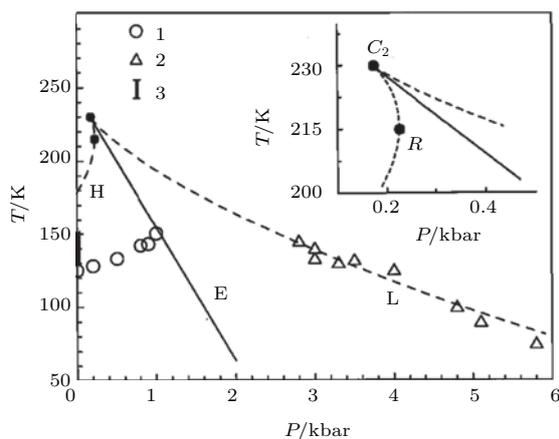


图 9 由混合模型计算的液态水的相图, 并与实验中的结果 [10,57] 进行比较 (图片来源于文献 [40])

Fig. 9. The phase diagram of liquid water obtained from mixing model was compared with the experimental results [10,57] (figure is taken from Ref. [40]).

理论计算表明, 水的第二个临界点的位置在均相成核线以下, 实验上体相水在这么低的温度下很难不结冰 [52]. 所以目前大多通过计算机模拟来确定该临界点的位置. 计算机模拟可以用来探索极短时间内系统构象的变化, 从而避开了结冰的问题, 这对于探索水在均相成核线以下的行为是一个强有力的工具. 虽然目前计算机模拟还存在模型力场、系统尺寸和时间尺度等问题 [42,58,59], 但在不同

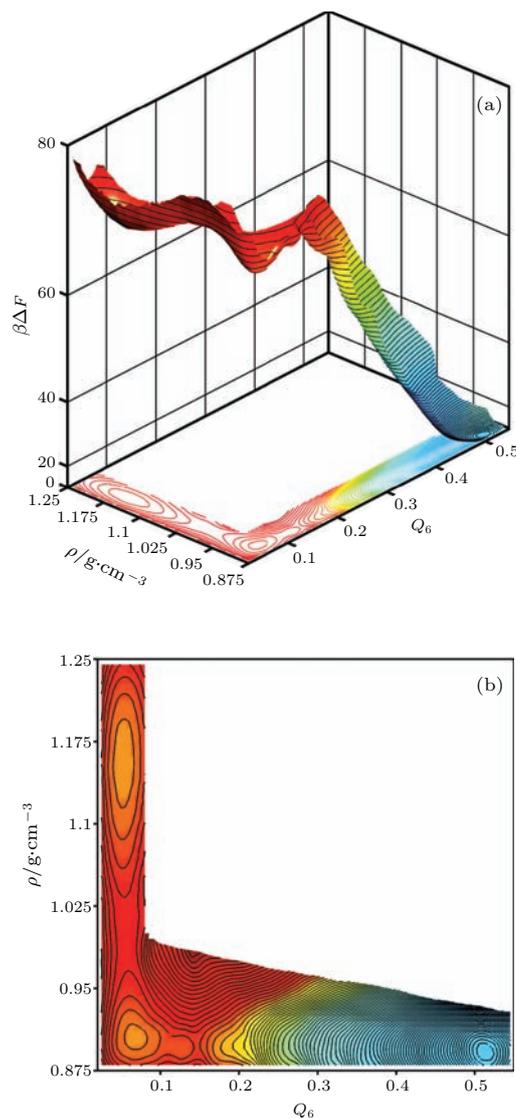


图 10 ST2 水模型在温度为 228.6 K 以及压强为 2.4 kbar 时在  $Q_6$ - $\rho$  平面上的自由能曲面 (a) 高密度液态、低密度液态和 Cubic Ice 三个亚稳态形成了三个明显自由能阱; (b) 自由能曲面在序参量平面上的投影 (图片 (a) 和 (b) 来源于文献 [60])

Fig. 10. Free energy surface of ST2 model at (228.6 K, 2.4 kbar) on the  $Q_6$ - $\rho$  plane: (a) There are three basins on the free energy surface; (b) the contour line of free energy on the order parameters plane ((a) and (b) are taken from Ref.[60]).

的水模型、系统大小和时间尺度上的结果对于理解液态水在低温高压下的结构变化提供了非常有价值的信息<sup>[48,49,51,60,61]</sup>。2014年, Palmer<sup>[60]</sup>使用ST2水模型, 并采用多种增强抽样的方法<sup>[62-64]</sup>, 计算了在水的一阶相变区其自由能曲面的形状。如图10(a)所示, 在体系密度 $\rho$ 和键方向序参量 $Q_6$ <sup>[65-67]</sup>组成二维序参量平面上, 自由能曲面存在明显的三个自由能阱。其中两个亚稳态分别是HDL和LDL, 各自的密度分别为 $\rho \approx 1.15 \text{ g/cm}^3$ 和 $\rho \approx 0.90 \text{ g/cm}^3$ , 稳定态Ice Ic处在 $\rho \approx 0.90 \text{ g/cm}^3$ 和 $Q_6 \approx 0.52$ 的位置。图10(b)是相应的自由能曲面在 $Q_6$ - $\rho$ 平面上的投影。

#### 4 总结和讨论

本文介绍了关于液态水中存在多种微观结构的最新的一些进展。在模拟上, 通过不同的水模型使用不同的序参量, 在适当的条件下都能观察到水中存在两种不同的结构; 在实验上, 通过对液态水的拉曼谱和X射线发射谱的分析, 也发现液态水是由两种微观结构混合而成。其中一种微观结构更接近冰, 而另一种微观结构则更接近气体。我们通过对水的拉曼谱以及模拟得到的四面体序参量的分布做主成分分析, 发现所有这些谱和分布在高维空间中对应的数据点本质上都是一维的。这也就意味着这些谱和分布都可以用两个独立的函数进行分解。这两个函数对应于液态水中的两种微观结构的谱和分布。液态水的这种由两种微观结构的混合模型可以通过类比二元混合溶液得到系统的自由能, 并可以通过自由能进一步计算或者拟合出水的相图以及各种热力学性质等。虽然有很多的模拟、实验和理论都支持液态水中存在两种微观结构, 但目前对于水分子在这两种微观结构之间的相互转变时都发生了些什么变化以及是如何发生的还不是很清楚, 这也是值得进一步研究和探讨的问题。

#### 参考文献

- [1] Arunan E, Desiraju G R, Klein R A, Sadlej J, Scheiner S, Alkorta I, Clary D C, Crabtree R H, Dannenberg J J, Hobza P, Kjaergaard H G, Legon A C, Mennucci B, Nesbitt D J 2011 *Pure Appl. Chem.* **83** 1619
- [2] Water Structure and Science, Chaplin M <http://www1.lsbu.ac.uk/water/> [2016-5-19]
- [3] Debenedetti P G 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** R1669
- [4] Nilsson A, Pettersson L G M 2015 *Nat. Commun.* **6** 8998
- [5] Tanaka H 2012 *Eur. Phys. J. E* **35** 1
- [6] Malenkov G 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 283101
- [7] Mishima O, Calvert L D, Whalley E 1984 *Nature* **310** 393
- [8] Mishima O, Calvert L D, Whalley E 1985 *Nature* **314** 76
- [9] Handa Y P, Mishima O, Whalley E 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 2766
- [10] Mishima O 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 5910
- [11] Whalley E 1988 *Journal of The Less Common Metals* **140** 361
- [12] Smith J D, Cappa C D, Wilson K R, Messer B M, Cohen R C, Saykally R J 2004 *Science* **306** 851
- [13] Huang C C, Wikfeldt K T, Tokushima T, Nordlund D, Harada Y, Bergmann U, Niebuhr M, Weiss T M, Horikawa Y, Leetmaa M, Ljungberg M P, Takahashi O, Lenz A, Ojamae L, Lyubartsev A P, Shin S, Pettersson L G M, Nilsson A 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** 15214
- [14] Röntgen W C 1891 *Ann. Phys. Chem. N.F.* **XLV** 91
- [15] Bernal J D 1964 *Proc. R. Soc. Lond. A: Math. Phys. Sci.* **280** 299
- [16] Cuthbertson M J, Poole P H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 115706
- [17] Saika-Voivod I, Sciortino F, Poole P H 2000 *Phys. Rev. E* **63** 011202
- [18] Stillinger F H, Rahman A 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 1545
- [19] Shiratani E, Sasai M 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 7671
- [20] Shiratani E, Sasai M 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 3264
- [21] Appignanesi G A, Fris J A R, Sciortino F 2009 *Eur. Phys. J. E* **29** 305
- [22] Accordino S R, Fris J A R, Sciortino F, Appignanesi G A 2011 *Eur. Phys. J. E* **34** 1
- [23] Wikfeldt K T, Nilsson A, Pettersson L G M 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 19918
- [24] Wikfeldt K T 2011 *Ph. D. Dissertation* (Stockholm University, Faculty of Science, Department of Physics)
- [25] Abascal J L F, Vega C 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 234505
- [26] Vega C, Abascal J L F 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 19663
- [27] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259
- [28] Paolantoni M, Lago N F, Albertí M, Lagana A 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 15100
- [29] Smith J D, Cappa C D, Wilson K R, Cohen, R C, Geissler P L, Saykally R J 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 14171
- [30] Vehring R, Schweiger G 1992 *Appl. Spectrosc.* **46** 25
- [31] Green J L, Lacey A R, Sceats M G 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 3958
- [32] Tokushima T, Harada Y, Takahashi O, Senba Y, Ohashi H, Pettersson L G M, Nilsson A, Shin S 2008 *Chem. Phys. Lett.* **460** 387
- [33] Nilsson A, Huang C, Pettersson L G M 2012 *J. Mol. Liq.* **176** 2
- [34] Nilsson A, Pettersson L G M 2011 *Chem. Phys.* **389** 1

- [35] Tokushima T, Harada Y, Horikawa Y, Takahashi, O, Senba Y, Ohashi H, Pettersson L G M, Nilsson A, Shin S 2010 *J. Electron Spectrosc.* **177** 192
- [36] Abdi H, Williams L J 2010 *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* **2** 433
- [37] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator, Sandia <http://lammps.sandia.gov/> [2016-5-19]
- [38] Errington J R, Debenedetti P G 2001 *Nature* **409** 318
- [39] Ponyatovskii E G, Sinand V V, Pozdnyakova T A 1994 *JETP Lett.* **60** 360
- [40] Ponyatovsky E G, Sinityn V V, Pozdnyakova T A 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2413
- [41] Russo J, Tanaka H 2014 *Nat. Commun.* **5** 3556
- [42] Giovambattista N 2013 *Liquid Polymorphism* **152** 113
- [43] Tanaka H 2000 *Europhys. Lett.* **50** 340
- [44] Poole P H, Sciortino F, Essmann U, Stanley H E 1992 *Nature* **360** 324
- [45] Liu D, Zhang Y, Chen C C, Mou C Y, Poole P H, Chen S H 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104** 9570
- [46] Mallamace F, Branca C, Broccio M, Corsaro C, Mou C Y, Chen S H 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104** 18387
- [47] Xu L, Kumar P, Buldyrev S V, Chen S H, Poole P H, Sciortino F, Stanley H E 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 16558
- [48] Liu Y, Palmer J C, Panagiotopoulos A Z, Debenedetti P G 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 214505
- [49] Yagasaki T, Matsumoto M, Tanaka H 2014 *Phys. Rev. E* **89** 020301
- [50] Pallares G, Azouzi M E M, González M A, Aragonés J L, Abascal J L F, Valeriani C, Caupin F 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111** 7936
- [51] Poole P H, Bowles R K, Saika-Voivod I, Sciortino F 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 034505
- [52] Sellberg J A, Huang C, McQueen T A, Loh N D, Laksmono H, Schlesinger D, Sierra R G, Nordlund D, Hampton C Y, Starodub D, Deponte D P, Beye M, Chen C, Martin A V, Barty A, Wikfeldt K T, Weiss T M, Caronna C, Feldkamp J, Skinner L B, Seibert M M, Messerschmidt M, Williams G J, Boutet S, Pettersson L G M, Bogan M J, Nilsson A 2014 *Nature* **510** 381
- [53] Kesselring T A, Franzese G, Buldyrev S V, Herrmann H J, Stanley H E 2012 *Sci. Res.* **2** 474
- [54] Matsumoto M, Baba A, Ohmine I 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 134504
- [55] Sun Z R, Sun G, Chen Y X, Xu L M 2014 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **57** 810
- [56] Sun G, Xu L M 2016 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **46** 057005 (in Chinese) [孙刚, 徐莉梅 2016 中国科学: 物理学 力学 天文学 **46** 057005]
- [57] Balagurov A M, Barkalov O I, Kolesnikov A I, Mironova, G M, Ponyatovsky E G, Sinityn V V, Fedotov V K 1991 *JETP Lett.* **53** 30
- [58] Limmer D T, Chandler D 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 134503
- [59] Limmer D T, Chandler D 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 214504
- [60] Palmer J C, Martelli F, Liu Y, Car R, Panagiotopoulos A Z, Debenedetti P G 2014 *Nature* **510** 385
- [61] Liu Y, Panagiotopoulos A Z, Debenedetti P G 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 104508
- [62] Frenkel D, Smit B 2002 *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications* (2nd Ed.) (Academic Press) pp192–199
- [63] Barducci A, Bussi G, Parrinello M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 020603
- [64] Duane S, Kennedy A D, Pendleton B J, Roweth D 1987 *Phys. Lett. B* **195** 216
- [65] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M 1983 *Phys. Rev. B* **28** 784
- [66] Lechner W, Dellago C 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 114707
- [67] Russo J, Tanaka H 2012 *Sci. Res.* **2** 505

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

# Multiple types of local structure in liquid water

Yang Cheng    Zhou Xin<sup>†</sup>*(School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

( Received 18 April 2016; revised manuscript received 19 May 2016 )

## Abstract

Nowadays, although our understanding on liquid water have lots of progresses due to the development of experimental tools and computer simulation techniques, the molecular level structure of water, its heterogeneity, is still elusive. In the end of the nineteenth century, Röntgen proposed that the water is a mixture of two molecular complexes, which cannot be confirmed by experiments at that time. In the middle of the twentieth century, Bernal and his followers regarded the structure of liquid water as a random tetrahedral network, which was widely accepted by most scientists. With the development of computer science and the discovery of several amorphism, more and more attentions are paid on the mixture model of liquid water. In this paper, we firstly review some latest evidences about the multiple types of local structure in liquid water in both simulations and experiments. In all-atom simulation, the distributions of the local structure index obtained by minimizing the energy of samples are double peak at all temperatures. In experiment, the X-ray emission spectroscopy of liquid water at ambient pressure shows that there are two local structures in liquid water, one is order and ice-like, the other one is disorder and gas-like. Secondly, some results of our group on this topic are presented. We transformed the Raman spectra into the high-dimensional vectors and analyze the vectors with the principal component analysis method. The results show that all the end points of vectors are in a line in the high-dimensional space which implies that they can be obtained by linearly combining two basic points in that line. This means that the Raman spectra can be decomposed into two basic spectra. We also perform the same analysis on the distributions of tetrahedral order parameter in liquid water and obtained similar results. It is an obvious signal of the existence of multi-component in liquid water. Finally, we introduce the mixture model of liquid water which can be used to explain the thermodynamic properties of liquid water. In the mixture model, the form of the Gibbs free energy of liquid water is the same as the binary regular solution. The free energy is a function of the concentration of the disorder local structure. The anomalies of liquid water are directly caused by the change of concentration of the disorder local structure. In the low temperature and high pressure region, the mixture model has a critical point, which is consistent with the liquid-liquid phase transition theory.

**Keywords:** liquid water, multiple types of local structure, mixture model**PACS:** 65.20.–w, 65.20.De, 65.20.Jk**DOI:** [10.7498/aps.65.176501](https://doi.org/10.7498/aps.65.176501)

---

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xzhou@ucas.ac.cn](mailto:xzhou@ucas.ac.cn)