

液态水微观结构研究的新进展^{*}

涂育松 方海平[†]

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 液态水有很多奇异特性. 近年来,对液态水以何种微观结构形式存在的问题争议激烈. 文章介绍了当前对水的微观结构的一些研究及其进展,讨论了液态水中的氢键模式与水的结构关系,进而用一个简化模型探讨了氢键的取向性与强弱性对水的异常行为的作用.

关键词 液态水,局域结构,强弱氢键,水的异常行为

The microstructure of liquid water

TU Yu-Song FANG Hai-Ping[†]

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract The origin of water anomalies continues to baffle scientists. Recently, studies have focused on the local structure and its impact on the anomalies of liquid water. We review the recent progress in this field, and in particular, discuss the hydrogen bonds in liquid water and its relationship with the structure. By using a simplified water model, the water anomalies due to the orientation and strong - weak duality of the hydrogen bonds are explored.

Key words liquid water, local structure, strong and weak hydrogen bonds, water anomalies

1 引言

水是简单的,却又极其复杂;水是重要的(一切生命活动不可缺少的),但因其太普遍,又最容易被忽视. 它的简单是因为它由极其简单的分子组成,只包含了一个氧原子和两个氢原子. 迄今为止,世上没有人真正完全理解它. 这个覆盖了三分之二个地球,在人体内占 80% 的物质依然保持着神秘的面纱,越是仔细观察,积累的问题就越多;新技术越是深入地探索液态水的分子构形,显示出的谜团越多^[1].

水在生命活动进程中扮演了极其重要的角色,包括溶解无机物、调节温度、参与酶反应、参与物质代谢和形成细胞有序结构等. 然而,在这些生物化学过程中,对水如何参与其中常常缺乏理解. 目前的相关研究一般有一个共同的前提假设:水常常被简化为背景环境. 近十年来,这方面已经有一些重要进展,如 2004 年周如鸿等发现的疏水作用主导双结构

域蛋白塌缩的速度^[2]. 正如 Nature 的顾问编辑 Philp Ball 所说,我们应理智地将水归入生物分子^[3],水是以复杂和本质性的方式主动与生物分子发生作用的^[4](见图 1).

近年的研究表明,建立在对水的微观性质理解基础上的纳米技术,在淡水短缺问题的解决、新兴工业、生物医药、环境保护等方面都起关键作用(Nature, 2008, 452:水专辑). 例如,海水淡化和污水处理系统的关键部件——过滤膜(水可通过而离子等则被其阻挡)技术的发展近四十年来进展很小^[5],纳米管道有可能在这方面起重要作用^[6]. 人们已发现很细的纳米碳管的水流量可以达到宏观理论预言的约 1000 倍^[7]. 我们参考生物水通道结构,设计出纳米尺度水泵^[8].《自然·纳米技术》刊发的专题评论

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10674146,10825520)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB936000)资助项目

2009 - 02 - 26 收到

[†] 通讯联系人. Email:fanghaiping@sinap.ac.cn



图1 水与生命:根据一种叫 *Stenocara* 的甲壳虫的行为(作为榜样)设计的极干燥环境中取水的纳米材料(图片来自 *Science NOW Daily News*, 25 May 2006)

文章指出:“该研究成果对于设计用于污水处理、海水净化以及生物芯片上的高效纳米水泵具有一定的启示。”^[9]另外,人体器官植入,船舶(包括军舰、潜艇)等的表面去污,干旱地区水蒸发的减少以及从极干燥环境中提取水等,都需要理解水在界面的微观性质。

本文主要介绍当前对水的微观性质的一些研究进展,讨论液态水中的氢键模式以及一个倍受关注并极具争议的议题:水是否存在两种局域结构。本文的目的并不在于对这个议题作全面的综述,而是希望引起国内同行对此问题的兴趣并关注水的微观性质的研究。本文首先简略介绍水的异常性质;引入近几年来一直激烈争议的氢键结构问题;讨论氢键与水的结构关系;最后用一个简化的模型检测水的氢键与结构的关系,探讨影响其行为的物理因素。

2 水有哪些不寻常?

水的重要组成元素氧位于元素周期表中第 VIA 族之首,它的同族邻近元素的氢化物在环境温度下大都是气态,也就是说,他们在水的凝固点以下就沸腾了。比较这些氢化物的熔点可以发现,实际的水的熔点和沸点比由元素周期表外推的相应值高出许多(见图 2,图中数据来自文献[10])。

水的异常行为包括:水有很高的熔点、沸点和临界点;通常液体是热胀冷缩的,但冰溶解时要收缩,水结冰时却要膨胀,在标准大气压下,3.984 时密度最大;在一些物理性质上,水有着很大的表面张力,低温水的自扩散系数随压强变化不呈通常的单

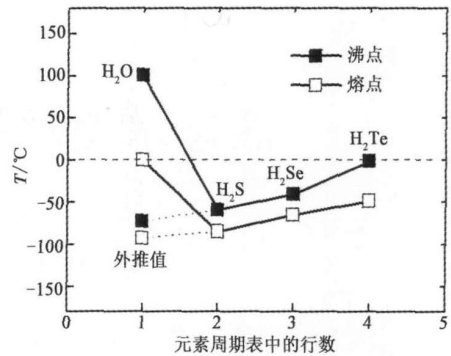


图2 外推的水的熔点与沸点值

调关系,而是存在一个最大值,等等^[11]。

更值得一提的是,水可以在温度降到零度以下后保持液态而不结冰,这种水被称之为超冷水。在低温区,温度降低使得水的异常行为变得更加显著,在热力学上,表现为等压热容、等温可压缩性和反常膨胀系数的值剧烈地增加^[12]。热容剧烈的增加是相变发生的一个信号,这就是理论预言的液-液相变^[13,14]。然而,在实验上低于均匀结晶温度(一个大气压下 - 42)左右,水总是不可避免地凝结成冰,而在水液态相图上存在目前实验上无法达到的区域,被一些文献称为“*No man's land*”^[13-15](见图 4),使得这个可能的相变还没有得到实验验证,更多的讨论请看本文第 4 节。

3 有关水的氢键的争论

人们理解水的异常行为必然会联系到水的氢键,然而,大家也只是停留在这点共识上:与通常液体不同,氢键把水分子联接起来形成网状的结构,而氢键又飞快地变化,不断地打开或重新连接^[1]。传统理论认为,在液态水中每个水分子以氢键的形式平均绑定 4 个其他水分子,4 个水分子以正四面体的方式排布(见图 3(a),(b)),在三维空间里如此排布延展在整个液体中,形成网络状结构^[16]。这种观点很大程度上来自于一些中子散射和 X 射线衍射的研究^[17]。

2004 年,Anders Nilsson 和他的合作者在《*Science*》杂志上发表了一篇引起广泛争议的文章^[18]。他们用 X 射线的发射光谱和吸收光谱技术研究液态水,提出关于氢键绑定的一种新模式:在室温条件下,液态水分子的两个 O-H 基团形成氢键的情况并不相同,80%的水分子只有一个 O-H 基团形成强氢键,另一个仅形成弱氢键或不形成氢键,而剩余的

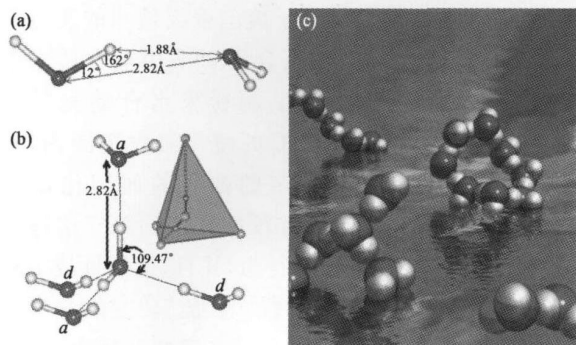


图3 水分子之间的氢键:(a) 水分子对之间的氢键(图片来自文献[11]);(b) 一个水分子与4个近邻形成氢键,形成类似于冰Ih的正四面体结构排布(图片来自文献[11]);(c) 并非所有水分子都形成(b)中的氢键模式,一个水分子可以只与近邻形成两个强氢键,导致水分子链与环状结构,要形成如此结构,势必要丢失或部分丢失两个氢键。(图片来自于文献[19])

20%的水分子则按照四面体的排布方式形成4个强氢键.不同水分子之间的这个比例表明,液态水分子是以一种“绳”或“环”状模式连接起来的氢键网络(见图3(c)),以下称之为“绳状”结构.

正如《Science》杂志2004年刊出的当年十大年度进展所述,这个模型挑战了100多年来水是以正四面体方式排布近邻水分子的概念,因而科学界出现了关于液态水结构的激烈争论^[20].来自实验上质疑的声音认为^[21],由于对称性破缺的环境带来的电子密度上瞬间的电荷不对称性,可以被X射线吸收光谱实验监测到,这种新的“绳状”结构并不能代表更长时间的平均结果.理论上的第一性原理计算也不支持“绳状”结构理论^[22].然而,2008年Nilsson再次报道他们的新进展称,传统正四面体的结构并非解释X射线、中子散射和红外光谱的关于水结构数据的唯一结构,“绳状”结构也能得到这些结果^[23].Nilsson还与一些日本的物理学家和化学家更为细致地表述了这种观点.他们认为,液态水是两种不同结构的随机混合物,一种是正四面体方式的氢键绑定结构,另一种则是高度扭曲的氢键结构^[24].2007年,在上海召开的“International Workshop on Molecular Structure and Dynamics of Interfacial Water”国际会议上,来自美国加州大学伯克利分校和Nilsson所在的Stanford大学的学者,从多个方面就水的结构进行了激烈争论,让包括笔者在内的许多科学工作者领略了科学研究的奇妙.

如此激烈的辩论至少说明目前我们对水的理解还有很多不足.引发争论的一个主要原因是,液态水

分子的局域结构与它们之间不停地飞跃跳动的氢键有着直接关系,而水分子的O—H基团的拉伸振荡频率不仅仅与形成氢键的这一对分子的几何形状相关,还与这对水分子与其他水分子形成的氢键形态与数目相关,甚至会与离这对分子(的)好几层分子以外区域里的氢键形态相关^[25].也就是说,这些复杂的依赖关系是来自于氢键相互作用的协同性.但通常我们只是采用成对相互作用来表述氢键,所以目前所研究的体系离水分子的真实情形还相去甚远.

争论还在继续.但不管争论的结果如何,这场辩论至少说明水是多么地难以理解!水的性质,还有很多尚待确定!

4 扑朔迷离的超冷水的液-液相变

如前面提到的,当温度下降至零度以下时,超冷水的异常行为变得更加显著,在热力学上表现为等压热容、等温可压缩性和膨胀系数的负值剧烈地增加^[12].这些超冷水的异常同样是一个争议性的话题,即在极端的温度与压强下的水是否存在两个截然不同的液相——高密度相与低密度相^[13,15,26].进一步说,是否存在这高低两种密度相的分离?由超冷水的液-液相变导致的水的第二个临界点是否存在?为了阐述这个问题,让我们先了解一下,什么是高密度液态,什么是低密度液态?图3(a),(b)显示了类似于冰Ih的正四面体结构,低密度水按这种方式安排近邻水分子,其每个氢原子都在两个氧原子的连线上,这样形成的氢键是线性的强氢键,而高密度水是一个塌缩的结构,它的氢键是弯曲的,也是相对弱的,允许分子彼此间靠得更近,从而增加密度.

实验上,超冷水的问题只能在均匀结晶的温度以上来研究,因为自发结晶的现象总是在低于这个温度时出现.但另一方面,快速冷却水可以避免结晶而形成玻璃态.Mishima和Stanley已发现多种玻璃态的水^[26],包括低密度和高密度的无定形冰,两相存在不连续的体积差别达到27%.图4(左)给出了高密度与低密度的玻璃态水宏观图片,图4(右)给出了水的相图,其中“No man’s land”是指目前实验上无法实现的区域,人们很可能联想到将这两相延伸到液相,认为超冷水存在高密度水与低密度水两相.然而,这是液-液相变理论的证据吗?不完全是,因为液相水的密度突然变化有可能是连续的^[27].

理论上,对于超冷水的异常行为的解释已存在不

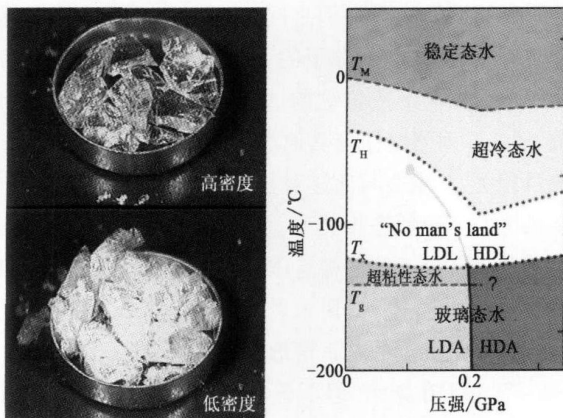


图4 左图为两种玻璃态水:高密度形式与低密度形式(图片来自文献[27]);右图为预测的液-液相变的相关相图,LDL代表低密度区,HDL为高密度区,LDA代表低密度无定形态区,HDA为高密度无定形态区,在均匀结晶的温度以下时,整个白色区域被称为“*No man's land*”,图中实际的LDL和HDL的相边界在实验上并未确定下来(图片来自文献[28])

少猜想.首当其冲,就是这个液-液相变假设^[26]:在环境压强下,如果使其不结冰,低密度液体相被热激活的过程,或者高密度液体相继续被冷却的过程,可能都是以到达一阶相变的临界点而告终.这个过程中涉及到一个有序(低密度液体)与无序(高密度液体)之间转变的现象.另一个假设(无临界点假设)也承认这种有序与无序的转变,但这个转变并不涉及到一个临界点的出现,因为它认为这些低密度液体或高密度液体是水的亚稳态,而亚稳界线“藏匿”了这个液-液相变,它的临界点也仅仅存在于负压的情形中^[13, 26].上面两种观点的不同点在于临界点存在与否.实验中只观察到:随着温度降低,在液态水被超冷过程中,一些反应函数会剧烈增加,然而液态水的相图中存在“*No man's land*”,目前实验上并没有直接证据表明这个液-液相变的临界点存在与否.

最近,美国的陈守信与其合作者采用核磁共振与中子散射的方法,在低于自发结晶的温度下,研究了受限在纳米微孔内液态重水(D₂O)的性质(受限条件致使液态水可以低于自发结晶的温度而不结冰,后来,他们用通常的水也得到同样的结论).他们认为超冷水可能是两个液相的混合物而不是仅仅只有一个相^[29](陈的这个工作被评为美国科学院院报的2006年度最佳文章);2007年,他们还发现受限条件下的重水的最小密度出现在-63,并称这个超冷水的新异常现象提供了支持液态水的第二临界点存在的实验证据.

似乎一涉及到水的问题,争辩就从未停止过.

2008年,不同的声音来自于美国俄亥俄州的艾克伦大学,Alexei Sokolov与其合作者采用电介质光谱与中子散射探测水合溶菌酶粉末水合动力学过程^[30].他们在-93~-27的整个温度范围内,只观察到蛋白质及其水合层的弛豫的超阿伦纽斯(Super-Arrhenius)行为,并没有观察到陈守信等发现的在-48左右的异常行为,并且,他们挑战了陈对此异常的解释^[31],认为“强”与“脆”转变的异常是因为蛋白质动力学达到了中子光谱的分辨率极限,是人为因素导致的.

新的证据常伴随着新的问题出现,在何种程度受限条件下水的行为才可以代表体相水的行为呢?在一个物质的液相中,如果可以存在最大密度与最小密度,就一定意味着液态水的第二临界点存在吗?如果存在,临界温度是多少呢?

5 水的氢键与其低密度与高密度的局域结构

让我们再次回到氢键的问题.液态水中氢键的连接模式,究竟是传统的正四面体安排模式,还是近期被提出来的“绳状”强弱氢键模式?或者在传统的正四面体方式中的氢键本身就有强弱之分?具有强、弱氢键的水会导致液态水的什么结构和动力学特性?是否存在两种局域结构呢?

一般来说,物理上认为液体具有均匀结构,所谓液态无序结构实际上是假设在时间平均上液体会形成相同的结构.然而,液体在分子尺度上并不是均匀的,毕竟是有结构的,已有证据表明,一些物质可以存在多种液态,它们之间的转变可能会导致相变发生^[32].

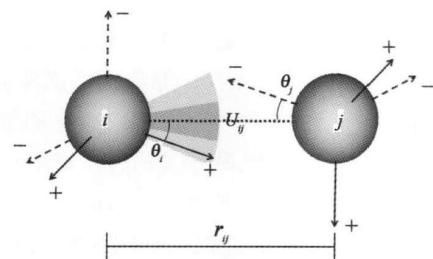


图5 简化的三维水模型.每个水分子由一个带有4个矢量方向的硬球组成,其4个方向指向正四面体的方位,正号代表氢,负号代表氧的两个孤立电子对.两个灰色扇面代表两种氢键强度的取向依赖角度区域,矢量*i, j*角度都处在深色区域时,表示形成强键,只要有一个矢量跑到浅色区,就形成弱键,强弱氢键的能量简化为两个常势阱

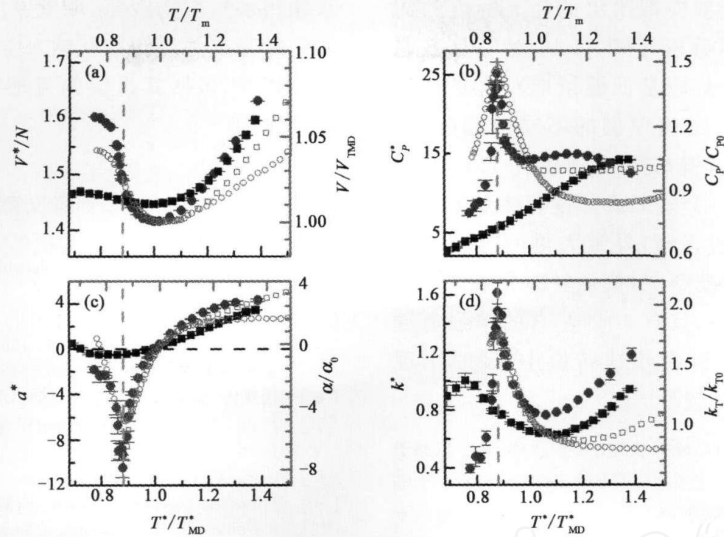


图6 摩尔体积(a)、等压热容(b)、热膨胀系数(c)和等温可压缩性的温度依赖关系. 模拟结果(只有一种氢键的系统数据用 \circ 表示,带有强弱氢键的系统数据用 \bullet 表示)采用左边和底部的坐标刻度,实验的结果(液体水用 \bullet 表示)采用上面和右边的坐标刻度. 模拟数据中的温度标度被相应的最大密度的温度 T_{MD} 重新标度,实验数据中的温度标度被相应的熔点温度 T_m 重新标度, C_p' 和 k_T' 的值被熔点温度下相应的值重新标度,体积也被它的最大体积 V_{TMD} 重新标度

在一个简化的三维水模型基础上,我们假设氢键有两种强度(见图5).原有的简化三维水模型用硬球势来简化液体分子之间的范德瓦尔斯相互作用,用一个简单的方势阱来表示氢键作用.我们将方势阱用两个不同深度的常势阱代替,这样氢键就有强与弱之分.对于图5,原有的模型是所有阴影部分具有相同的势阱深度,我们假设不同深浅的阴影对应于不同的势阱深度.图6给出了这两种模型得到的结果(详细的结果请参阅文献[33]),在两个模型中都观察到了一些类似于水的性质,如最大密度、零膨胀率、最小等温可压缩性等,这说明氢键的取向性是决定水的性质的关键因素之一.然而,只有在存在两种氢键强度的系统中,发现水在低温区的等压热容、等温可压缩性和膨胀系数的负值剧烈增加的行为^[12],这说明强弱氢键是解释水在低温区的热力学异常行为的关键因素.

特别要指出的是,如图7所示,热力学性质的异常温度与氢键数随温度变化最激烈的温度一致.低于这个温度时,强氢键占多数,系统含有更多的低密度结构;当温度升高,超过这个温度后,弱键占多数,系统含有更多的高密度结构.随着温度的变化,这两种局域结构存在着激烈的竞争,这个竞争很可能就是水在低温区的热力学性质异常行为的物理本质.

按照 Nilsson 等的^[18]的定义,一个水分子有两个氢原子,当两个氢原子都与别的水分子上的氧原

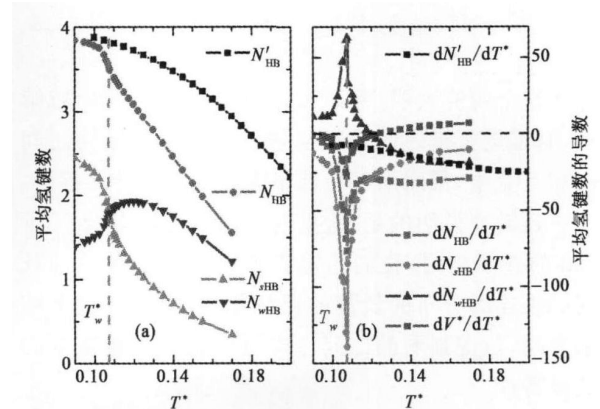


图7 (a) 单个水分子的平均氢键数随温度的变化关系;(b) 平均氢键数对温度的导数. 只有一种氢键(N_{HB}); 带有强弱氢键的氢键总数($N_{HB} = N_{sHB} + N_{wHB}$)和氢键数及其导数: \square :强氢键数(N_{sHB})及其导数; \circ :弱氢键数(N_{wHB})及其导数. 垂直虚线温度与图6中的虚线温度是一致的

子形成强氢键的水分子叫双强氢键分子(DD),只有一个氢原子形成强氢键而另一个氢原子形成弱氢键或不形成氢键的水分子叫单强氢键分子(SD),而两个氢原子都不形成强氢键的水分子叫无强氢键分子(ND).我们也计算了三种分子数各占的比例(表1).从表中可以看出,DD和SD+ND的值都可以和 Nilsson 的实验值相比拟,但只考虑单强氢键分子SD或无强氢键分子ND比率与 Nilsson 的实验值相差较大(注意,表中实验值温度对应的是室温和接

近沸点的温度,我们模型模拟给出的是无标度的约化温度,进一步的相图分析可知,0.14 对应是高温情形,而 0.11 或 0.12 对应是低温情形。这是由于我们模型与 Nilsson 水结构模型的不同引起的。在 Nilsson 模型中,单强氢键分子比例接近 1,即单强氢键的水分子会提供一个氢形成强键和接受另一个水分子的一个氢以形成强键,导致大量的“绳”状结构水分子。而在我们的模型中,单强氢键分子比例和无强氢键分子比例相当,只有 40%左右的单强氢键分子。再考虑到强弱氢键在快速转换中,瞬时出现“绳”状结构的概率就比较低。

表 1 比较在不同温度下不同局域构形的分子数比例:两个氢原子都与别的水分子上的氧原子形成强氢键的水分子(DD),只有一个氢原子形成强氢键的水分子(SD),和两个氢原子都不形成强氢键的水分子(ND)。实验结果见文献[18]。

分子类型	模型结果 (%)			实验结果 (%)	
	$T^*=0.11$	$T^*=0.12$	$T^*=0.14$	$T=25$	$T=90$
DD	16	9	3	15 ± 25	10 ± 25
SD	46	40	30	80 ± 20	85 ± 20
ND	38	51	67	5 ± 5	5 ± 5
SD+ND	84	91	97	85	90

这个研究表明:液态水中可能存在两种局域结构,且强弱氢键之间的转换导致这种局域结构之间的相互竞争,最后引起在低温区的热力学异常行为。

还需要说明的是,这里的强弱氢键来源与 Nilsson 的并不相同,我们的定义可以看作是复杂的从弱到强连续分布的氢键的粗粒化表述形式。这个结果表明,氢键强弱的二元性有可能抓住了液态水的关键特征。

6 结束语

水的结构和水的异常行为问题,液态水是否存在两种结构以及氢键的结构问题,这些问题依然存在广泛的争议,这说明当前关于水的研究正在迅速深入。在水的研究历史上,还从来没有过目前这样的一个时期,人们会如此集中地对水的微观结构进行如此尖锐的争论和从实验和理论上开展如此广泛的探索。这也许说明,我们目前正处于理解水的关键时期,相信国内会有更多的科学工作者关注水的微观性质研究,关注水的微观性质研究对目前中国淡水问题解决的潜在价值。另外,因为与水处理(包括淡

水和污水)、生物医药、环境保护等方面的潜在应用,人们越来越关注约束在纳米空间中的水不同于体相水的特性,包括其超快的流动特性^[7]和对电荷的强相互作用^[34]。

参考文献

- [1] Ball P. Nature, 2008, 452: 291
- [2] Zhou R H, Huang X H, Margulis C J *et al.* Science, 2004, 305: 1605
- [3] Ball P. Cell. Mol. Biol., 2001, 47: 717
- [4] Ball P. Chem. Rev., 2008, 108: 74
- [5] Service R F. Science, 2006, 313: 1088
- [6] Ball P. New Sci., 2009, 2691: 33
- [7] Holt J K, Park H G, Wang Y M *et al.* Science, 2006, 312: 1034
- [8] Gong X, Li J, Lu H *et al.* Nat. Nanotechnol., 2007, 2: 709
- [9] Hinds B. Nature, 2007, 2: 673
- [10] Korobkov V S. J. Struct. Chem., 1966, 6: 460
- [11] <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>
- [12] Debenedetti P G. J. Phys. - Cond. Mat., 2003, 15: R1669
- [13] Angell C A. Science, 2008, 319: 582
- [14] Kumar P, Yan Z, Xu L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2006, 97: 177802
- [15] Angell A. Nature Nanotechnol., 2007, 2: 396
- [16] Eisenberg D, Kauzmann W. The Structure and Properties of Water. New York: Oxford University Press, 1969. 296
- [17] Sorenson J M, Hura G, Glaeser R M *et al.* J. Chem. Phys., 2000, 113: 9149
- [18] Wernet P, Nordlund D, Bergmann U *et al.* Science, 2004, 304: 995
- [19] Zubavicus Y, Grunze M. Science, 2004, 304: 974
- [20] BREAKTHROUGH OF THE YEAR: The runners - up. Science, 2004, 306: 2013
- [21] Head-Gordon T, Johnson M E. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2006, 103: 16614
- [22] Bukowski R, Szalewicz K, Groenenboom G C *et al.* Science, 2007, 315: 1249
- [23] Leetmaa M, Wikfeldt K T, Ljungberg M P *et al.* J. Chem. Phys., 2008, 129: 084502
- [24] Tokushima T, Harada Y, Takahashi O *et al.* Chem. Phys. Lett., 2008, 460: 387
- [25] Auer B, Kumar R, Schmidt J R *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2007, 104: 14215
- [26] Mishima O, Stanley H E. Nature, 1998, 396: 329
- [27] Debenedetti P G. Nature, 1998, 392: 127
- [28] Stanley H E, Kumar P, Xu L *et al.* Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2007, 386: 729
- [29] Chen S H, Mallamace F, Mou C Y *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2006, 103: 12974
- [30] Khodadadi S, Pawlus S, Sokolov A P. J. Phys. Chem. B, 2008, 112: 14273
- [31] Chen S H, Liu L, Chu X *et al.* J. Chem. Phys., 2006, 125: 171103
- [32] McMillan P F. J. Mater. Chem., 2004, 14: 1506
- [33] Tu Y, Fang H. Phys. Rev. E, 2009, 79: 016707
- [34] Xiu P, Zhou B, Qi W P *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2009, 131: 2840