

What is the structure of water?

液态水的结构研究进展

邓耿, 尉志武*

清华大学化学系, 北京 100084

* 联系人, E-mail: yuzhw@tsinghua.edu.cn

2016-08-17 收稿, 2016-08-24 修回, 2016-08-24 接受, 2016-09-07 网络版发表

摘要 液态水的结构是极其重要的科学难题, 近年来对其微观结构提出了多种模型, 在极端条件和其他环境下的液态水微观结构也得到了深入研究. 本文对其中具有代表性的一些工作进行了评述, 包括水中氢键本质、氢键个数、氢键形成动力学、水团簇以及特殊条件和特殊环境中水的结构等. 在此基础上, 作者也提出了对液态水的微观结构未来研究的展望.

关键词 液态水, 结构, 氢键, 团簇, 受限水

水是地球上最重要的分子, 无论对于生物界还是非生物界都是如此^[1,2]. 常温常压下, 液态水是地球上水的主要存在相态. 但液态水的物理化学性质又存在诸多反常之处, 使得水成为人类知识范围内最特殊的物质之一. 决定液态水物理化学性质的是其微观结构^[3]. 液态水的微观结构具有何种形式、在不同条件下受何种因素调控, 涉及物理、化学、生物、材料、环境、能源等众多学科, 既是复杂深刻的基础科学问题, 又是攸关人类生存与发展的关键课题. *Science*在创刊125周年之际, 公布了125个最具挑战性的科学问题, 其中即包括“水的结构是什么?”(What is the structure of water?)^[4]. 2015年, Whitesides^[5]在*Angew Chem Int Ed*上发表的文章也将水的相关问题列为未来24个关键化学问题, 排在第4位.

人们对液态水微观结构的认识经历了漫长的过程. 无论古代东方还是西方都把水视为一种元素. 古希腊的Thales(约公元前560年)认为水是自然万物的本源^[6], Plato(约公元前360年)曾提出水由正二十面体形状的小微粒组成^[7]. 18世纪末, 经由Cavendish等人的实验, 科学界开始认识到水由氢氧两种元素化合而成. 而对液态水中微观结构的现代认识, 则直到

Pauling^[8]提出氢键概念之后才开始得到深入研究. X射线晶体衍射阐明了冰具有四面体氢键网络结构^[9], 这启发人们提出液态水中也存在类似的、处于不断动态变化中的氢键结构. 但这种动态结构的变化细节, 长期以来是科学界激烈争论的内容. 值得一提的是, 20世纪60年代出现了一些诸如“反常水”、“聚合水”的概念及其相关的分子模型如二聚体模型^[10], 但后来发现实验现象解释有误而被科学界抛弃^[11]. 随着研究的深入, 对液态水微观结构的认识进一步拓展到过冷水、超临界水和高压水等特殊条件下的水^[12]. 同时, 处于不同环境中的液态水结构, 包括表面水、空间受限水、溶剂壳层水、生物大分子结合水、盐溶液、水分子笼等体系, 也正在被深入研究.

液态水的微观结构包括介观尺度下由扩散和涨落控制的统计平均结构、分子尺度上各种化学键和分子间次级键振动、转动相关的局域结构以及电子尺度上不同能量和位相的能级结构. 理论计算和实验手段均已用于研究液态水的微观结构. 对少量水分子的量子化学计算很早就已经展开, 但对于含有大量水分子的体系, 无论是从头算方法还是密度泛函理论都难以精确计算, 而分子动力学和蒙特卡洛方法

引用格式: 邓耿, 尉志武. 液态水的结构研究进展. 科学通报, 2016, 61: 3181–3187

Deng G, Yu Z W. Recent progress on the structure of liquid water (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 3181–3187, doi: 10.1360/N972016-00924

则可以适用于这样的情况. 但经典力学仍难以精确描述水分子间的力场, 因此近来利用量子化学计算两体或多体势、以修正分子动力学或蒙特卡罗力场的方法也不断发展^[13,14].

在实验上, 红外^[15]、拉曼^[16]等振动光谱可用来反映水分子中主要化学键(如O-H)的振动情况, 在其基础上开发的表面和频光谱^[17,18]、超快光谱^[19]、二维相关光谱^[20]、超额光谱^[21,22]等为其从不同角度深入反映水结构信息提供了更有效的工具. X射线散射和中子散射^[23]能够提供原子间距的信息, 是确定液体径向分布函数的实验手段, 近来也发展了相关超快实验技术^[24], 提高了其时间分辨率. X射线吸收和发射光谱反映了电子结构的信息, 其中X射线精细结构吸收光谱所反映的精细结构信息对于水结构研究具有重要价值^[25]. 核磁共振波谱可以用来研究氢原子和氧原子的化学环境, 也反映了液态水结构的某些信息^[26]. 图1给出不同实验方法与水分子不同运动形式的时间尺度.

总之, 水结构研究是一个复杂的难题, 任何一种实验或理论方法都只是反映某一方面的信息, 需要综合应用和分析才能得到全面准确的水结构图景.

1 液态水的微观结构模型研究进展

经典的液态水微观结构模型认为液态水分子间

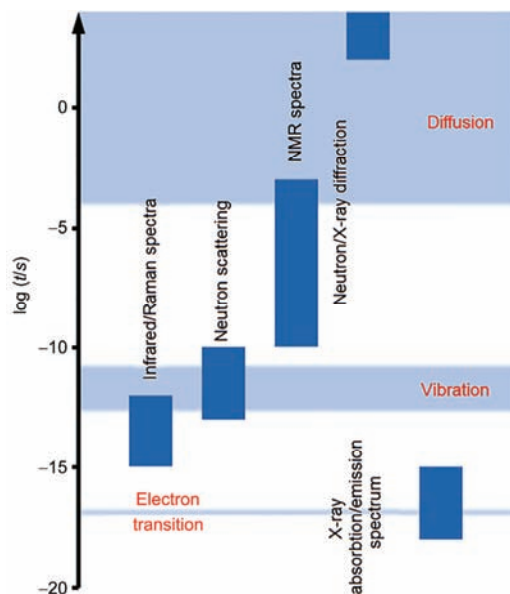


图1 不同实验方法与水分子不同运动形式的时间尺度

Figure 1 Different experimental methods and the time scales of different motion modes of water molecule

存在着类似冰结构的氢键, 它们组成近似四面体的复杂网络^[27], 但水分子之间没有冰晶体中固定位置关系, 这种网络结构处在不断解体和重构的动态变化之中^[28,29]. 经典模型给出液态水中的氢键是平均化的, 在以水分子中氧原子为中心的四面体结构基础上, 每个水分子可以与周围的4个水分子形成氢键, 其中2根作为氢键给体, 2根作为氢键受体, 如图2(a)所示.

近年来, 经典模型遭到的最大挑战来自于2004年Nilsson课题组^[30]发表于*Science*上的文章. 他们使用X射线吸收光谱和X射线拉曼散射光谱研究了液态水中第一溶剂壳层的分子排列方式, 同时与分子动力学模拟的结果进行了对照. 结果表明, 无论是室温下还是90℃的高温下, 80%~85%的水分子周围最紧密结合的并不是经典模型中的4个水分子, 而是2~3个水分子, 每个水分子平均形成2根比较强的氢键, 其中1根作为质子给体, 另1根作为质子受体. 据此, 他们提出液态水中最重要的结构方式应当是类似于锁环(chains and rings)或绳圈(loops)的结合模式, 而不是传统的四面体结构, 如图2(b)所示.

Nilsson课题组^[30]提出的模型引起了广泛争议. 5个月, *Science*发表了Saykally课题组^[31]针锋相对的文章. 他们同样使用X射线吸收光谱和分子动力学模拟相结合的研究方式, 对从-22℃的过冷水到15℃的常温液态水的结构进行了研究. 他们指出, 由于X射线吸收光谱检测的时间尺度小于水分子运动的时间尺度, Nilsson课题组^[30]观察到的现象实际上是液态水中不同氢键网络发生动态解离时的瞬态结构, 真实的宏观平均结构中每个水分子仍形成3.3个氢键, 这说明四面体模型仍是液态水结构的合理模型. 围绕如何理解实验结果, Nilsson与Saykally展开了多次辩论^[32,33].

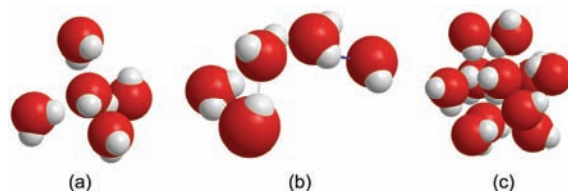


图2 液态水不同的结构模型. (a) 四面体模型; (b) 绳圈模型; (c) 混乱氢键模型. 图中红色圆球为氧原子, 白色圆球为氢原子

Figure 2 Different structural models of liquid water. (a) Tetrahedron model; (b) loop model; (c) disordered hydrogen bond model. Red balls are oxygen atoms and white balls are hydrogen atoms

Nilsson课题组^[34]随后报道了更精细的X射线激发光谱结果. 他们分析认为, 这支持水中存在四面体结构与绳圈结构的快速转换, 并且后者比前者更重要. 基于拉曼光谱研究, Sun^[35]认为这两种结构模式的比例在常温水中大致相同, 随着温度降低至过冷水时, 绳圈结构会转变为四面体结构. 红外光谱也支持液态水中存在三配位或二配位的水分子^[36]. 分子力学模拟说明不同氢键模式间的转换可能与水在低温(例如4℃附近)下的物理性质反常有关^[37]. 然而, 近来的分子动力学模拟说明, 尽管1个水分子可以形成4个氢键, 但其结构仍可存在着高度瞬时的不对称性, 并导致X射线吸收光谱出现局域特征^[38]. 从头计算结果和基于第一性原理的能量分析结果^[39]也更加支持四面体模型. 这一问题目前尚在争论当中.

液态水中的氢键本质是另一个由来已久的问题. 一般认为, 氢键的主要成因是偶极之间的静电相互作用, 几乎没有共价相互作用的贡献, 计算化学结果说明冰中的氢键键长使得其难以形成有效的共价作用^[40]. 不过, 以偶极为主的静电相互作用是短程的, 具有可加和性, 这使得它在解释水分子氢键网络的协同性时陷入困境. 吴健中课题组^[41]的研究表明, 液体水分子间的角度相关函数是长程有效的, 可达几十个分子直径的距离, 这可能与水中氢键的协同性相关. 此外, 氢原子的质量很小, 这使得其量子效应也对氢键有着不小的影响. 最近, 江颖、王恩哥和李新征等课题组合作, 利用针尖增强的非弹性电子隧穿谱和基于路径积分的分子动力学计算方法研究了NaCl表面单个水分子的核量子效应^[42], 发现氢原子的零点振动模式, 尤其是O-H伸缩振动和氢键弯曲振动模式对氢键强度贡献很大.

水中氢键的形成动力学也是个有趣的问题. Cowan等人^[43]采用超薄样品的红外光谱发现, 常温水下液体水分子间氢键形成和断开的时间在50 fs的量级. Paarmann等人^[44]使用二维红外光谱, Savolainen等人^[45]使用二维拉曼太赫兹光谱都得到类似的结果. 这说明所谓“磁化水”能重构水分子的氢键网络、从而具有生物活性的观点^[41~43]是没有结构基础的.

对液态水在极端条件(例如高压和过冷状态)下的结构研究也是研究热点之一. 中子散射^[48]和X射线散射实验^[49]说明, 随着压力增大, 水中氢键网络结构逐渐被打破和挤压, 原有的近似四面体结构被破坏, 水分子周围的配位数增加到约12, 接近普通的

液体结构模型, 如图2(c)所示. 在过冷水中, 存在着低密度的四面体结构模型和高密度的混乱氢键结构模型两种情况. 近来研究表明^[50], 这两种局域结构在过冷水中同时存在, 并随着温度变化而发生相互转换, 造成过冷水的相变和其他物理性质的反常. 但考虑到常温动力学实验说明氢键形成和转换的时间十分短暂(50~100 fs)^[41~43], 上述结构在室温下是否存在仍有争论.

2 不同条件下的液态水微观结构研究进展

液态水不是完全无序、均匀的, 水中有团簇的存在. 团簇存在的实验证据最初是在特定条件下获得的, 例如, Nauta和Miller^[51]最早使用红外光谱对液氦中的水团簇进行了研究, 发现6个水分子形成了环状三维结构. 近来, Pérez等人^[52]使用转动光谱发现, 具有不同三维结构的六聚体团簇, 如环状、棱柱状、笼状、书页状等可在体系中共存, 能量最稳定的是笼状六聚体. Cole等人^[53]使用太赫兹激光光谱对八聚体团簇的结构进行了研究, 发现其稳定结构具有高度对称性. 最近, Guevara-Vela等人^[54]通过量子力学计算发现六聚体水团簇中的氢键能量具有非加和性, 体现出协同或反协同特征. 一般认为小于6个水分子的团簇倾向于形成近似平面的结构, 而6个及以上水分子的团簇可以形成复杂的三维结构^[55]. 团簇结构可能是构成液态水瞬时和统计平均结构的基础. 有些团簇与冰的结构相似, 这可能对应于分子光谱所承认的类冰水(ice-like water)

表/界面上液态水(interfacial water)的结构对于了解材料的润湿过程、液态水与表面分子的相互作用、表面水区别于体相水的独特性质等问题都起到了关键作用. 近来, Xu等人^[56]利用原子力显微镜对表面覆盖石墨烯单原子层的云母上的吸附水层进行了成像和表征, 发现表面吸附水的第1层和第2层结构厚度与冰晶体类似, 而其上的多层吸附水的结构则接近常规液态水. Velasco-Velez等人^[57]使用X射线吸收光谱对金电极的表层水进行的研究也说明类似结果, 与金相接触的水分子不能完全保持体相水中的氢键数目, 发生氢键结构的破缺以及与金的电子耦合. 然而, Nihonyanagi等人^[58]通过表面和频振动光谱的研究发现, 高度电荷化表面的水分子吸附层结构与冰不一样, 但与体相水几乎一致. Guo等人^[59]使用低温扫描隧道显微镜对NaCl表面吸附的水团簇结构进行了亚原子级别

的成像,也发现水团簇可能具有不同于冰结构的手性四聚体结构.表层吸附水的结构受具体表面性质和局域环境的影响,其规律尚需进一步研究.

受限水(confined water)是被某些纳米结构(如碳纳米管等)包裹的水分子集合,近来由于其独特的性质和新奇的结构受到广泛关注. Han等人^[60]使用分子动力学方法研究了受限水的相变,发现其具有与普通水差别较大的结构和相态,这与傅里叶变换红外振动光谱实验发现的过冷受限水中的低密度液相^[61]以及用纳米孔道电极发现的液态水结构变化^[62]相互印证,说明受限水具有特殊的微观结构. Algara-Siller等人^[63]使用高分辨电子显微镜对两个石墨烯片层间水分子结构进行成像分析,并结合分子动力学模拟指出其具有的方晶类冰四聚体结构是受限水中的新相态. Zhang等人^[64]合成了疏水空腔中含有2个水分子的C₇₀分子,通过核磁实验发现,被包裹的水分子二聚体只形成1根氢键,并且比真空中的水分子二聚体发生更强烈的电荷极化. 受限水的结构与其在受限环境中的静态和输运性质^[65]密切相关.

除上述体系之外,诸如溶剂壳层水、生物大分子结合水、盐溶液、水分子笼等体系中的水分子结构也正在被深入研究. 氢键网络结构是上述环境中水结构的基础,同时它又在环境影响下发生变化,从而导致水的其他性质在不同环境下的反常.

3 评论与展望

水是组成和结构都十分简单的分子,但又是性质非常复杂的液体. 水的复杂性质主要体现在它的诸多反常之处,例如液态密度大于固态、在大约4℃存在密度极大、反常的高热容和熔沸点、奇特的黏度等^[66]. 而这些反常性质的根源都是液态水以氢键网络为基础的微观结构^[67,68]. 研究液态水的微观结构、并建立其与液态水的宏观/微观性质间的关系,仍将是水科学的中心问题.

液态水的结构模型存在着多种争议,其来源是人们对冰结构的认识和冰-水结构的关系. 一种自然的想法会认为,在水的固液相变中发生了近似连续的结构变化,因此液态水的结构可以从固态冰的结构演化而来. 但水的固液相变过程本身就存在着大量反常之处,在这一过程中微观结构发生的改变可能十分剧烈,因此液态水的结构模式与冰的结构模式可能有着很大差异. 同时,由于液态水中的分子存在不同时间尺度上的运动形式,瞬时结构与统计平均结构之间也可能有着很大差异,统计平均结构可能是多种瞬时结构在大时间尺度上发生布居和涨落的结果. 更复杂的情况是水分子受到外来环境作用时,氢键网络结构可能由于外场作用而发生复杂的重构,从而导致不同条件下液态水的结构与性质显著不同.

深入研究液态水的结构和性质,还需要从多种理论和实验角度入手进行研究:(1) 发展超快、高分辨的实验检测手段,提高现有分析手段的空间和时间分辨率,对液态水中的瞬时和局域结构进行全面分析. 现有实验手段虽然能从不同侧面反映水分子的不同运动形式,但互相缺乏印证,有的结果甚至彼此矛盾,需要仔细甄别各自的适用条件,并对实验结果从不同时间和空间尺度上进行分析判断;(2) 改善现有从头计算和分子动力学计算方法,建立更符合水分子局域结构的力场,同时拓展其适用范围,开展针对临界、过冷、高压等极端条件下水结构的计算,为实验检测手段提供计算支持和拟合指引;(3) 在实验和计算结果基础上丰富现有水结构的理论模型,构建从瞬态到平均、从局域到宏观的完整液态水结构图景,并力图通过理论模型对水的大量反常性质进行深入全面的解释,促进对其反常性的本质认识;(4) 综合运用上述实验、计算和理论模型,对特殊环境中的水结构进行深入研究,包括受限、溶剂壳层、生物大分子结合水、表面吸附、水分子笼、盐溶液等.

参考文献

- 1 Franks F. Water: A Matrix of Life. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000
- 2 Ben-Naim A. Molecular Theory of Water and Aqueous Solutions. New Jersey: World Scientific, 2009
- 3 Tu Y S, Fang H P. The microstructure of liquid water (in Chinese). Physics, 2010, 39: 79–84 [涂育松, 方海平. 液态水微观结构研究的新进展. 物理, 2010, 39: 79–84]
- 4 Kennedy D, Norman C. What don't we know? Science, 2005, 309: 75
- 5 Whitesides G M. Reinventing chemistry. Angew Chem Int Ed, 2015, 54: 3196–3209

-
- 6 Chaplin M F. Do we underestimate the importance of water in cell biology. *Nat Rev Mol Cell Biol*, 2006, 7: 861–866
 - 7 Russell B, ed. He Z W, Needham J T M, trans. *The History of Western Philosophy* (in Chinese). Beijing: The Commercial Press, 1963. 193–194 [Russell B, 著. 何兆武, 李约瑟, 译. 西方哲学史. 北京: 商务印书馆, 1963. 193–194]
 - 8 Pauling L. *The Nature of Chemical Bond*. New York: Cornell University Press, 1960
 - 9 Mak T C W, Zhou G D, Li W J. *Advanced Structural Inorganic Chemistry* (in Chinese). 2nd ed. Beijing: Peking University Press, 2006 [麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机结构化学(第二版). 北京: 北京大学出版社, 2006]
 - 10 Bolander R W, Kassner J L, Zung J T. Cluster structure of the anomalous liquid water. *Nature*, 1969, 221: 5187–5188
 - 11 Zhang Y, Liu J K. Revisit of the research of “polymerized liquid water” (in Chinese). *Univ Chem*, 1989, 4: 52–53 [张雁, 刘军钊. 对“聚合水研究”的反思. 大学化学, 1989, 4: 52–53]
 - 12 Chen J Y, Zheng H F, Zeng Y S. Recent progress in supercritical water theoretical research (in Chinese). *Prog Chem*, 2002, 14: 409–415 [陈晋阳, 郑海飞, 曾贻善. 超临界水理论研究的进展. 化学进展, 2002, 14: 409–415]
 - 13 Clementi E, Corongiu G, eds. Shuai Z G, Ma Z Y, Zhang T, et al., trans. *With computers from atoms to macromolecular systems* (in Chinese). *Prog Chem*, 2011, 23: 1795–1830 [Clementi E, Corongiu G, 著. 帅志刚, 马中云, 张天, 等, 译. 从原子到大分子体系的计算机模拟——计算化学 50 年. 化学进展, 2011, 23: 1795–1830]
 - 14 Liu C W, Wang F, Yang L, et al. Stable salt-water cluster structures reflect the delicate competition between ion-water and water-water interactions. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 743–751
 - 15 Rao K R, Sastry M G. Structure of the OD bands of heavy water. *Nature*, 1940, 145: 778
 - 16 Rafalowski S. Structure of Raman band of water. *Nature*, 1931, 128: 546
 - 17 Pieniazek P A, Tainter C J, Skinner J L. Surface of liquid water: Three-body interactions and vibrational sum-frequency spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 10360–10363
 - 18 Chen X, Hua W, Huang Z, et al. Interfacial water structure associated with phospholipid membranes studied by phase-sensitive vibrational sum frequency generation spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11336–11342
 - 19 Fecko C J, Eaves J D, Loparo J J, et al. Ultrafast hydrogen-bond dynamics in the infrared spectroscopy of water. *Science*, 2003, 301: 1698–1702
 - 20 Thämer M, De Marco L, Ramasesha K, et al. Ultrafast 2D IR spectroscopy of the excess proton in liquid water. *Science*, 2015, 350: 78–82
 - 21 Zhou Y, Zheng Y Z, Sun H Y, et al. Two-state or non-two-state? An excess spectroscopy-based approach to differentiate the existing forms of molecules in liquids mixtures. *Sci Rep*, 2015, 5: 16379
 - 22 Zhang Q G, Wang N N, Yu Z W. Hydrogen bonding interactions between the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate and water. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 4747–4754
 - 23 Head-Gordon T, Hura G. Water structure from scattering experiments and simulation. *Chem Rev*, 2002, 102: 2651–2670
 - 24 Sellberg J A, Huang C, McQueen T A, et al. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature. *Nature*, 2014, 510: 381–384
 - 25 Yang B X, Kirz J. Extended X-ray-absorption fine structure of liquid water. *Phys Rev B*, 1987, 36: 1361–1364
 - 26 Matubayasi N, Wakai C, Nakahara M. NMR study of water structure in super- and subcritical conditions. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 2593–2597
 - 27 Symons M C R. The structure of liquid water. *Nature*, 1972, 239: 257–259
 - 28 Rahmanlb A, Stillinger F H. Hydrogen-bond patterns in liquid water. *J Am Chem Soc*, 1973, 95: 7943–7948
 - 29 Kusalik P G, Svishchev I M. The spatial structure in liquid water. *Science*, 1994, 265: 1219–1221
 - 30 Wernet P, Nordlund D, Bergmann U, et al. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science*, 2004, 304: 995–999
 - 31 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
 - 32 Nilsson A, Wernet P, Nordlund D, et al. Comment on “Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water”. *Science*, 2005, 308: 793
 - 33 Smith J D, Cappa C D, Messer B M, et al. Response to comment on “Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water”. *Science*, 2005, 308: 793
 - 34 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: 87–400
 - 35 Sun Q. Local statistical interpretation for water structure. *Chem Phys Lett*, 2013, 568-569: 90–94
 - 36 Raichlin Y, Millo A, Katzir A. Investigations of the structure of water using mid-ir/fiber-optic evanescent wave spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 185703
 - 37 Russo J, Tanaka H. Understanding water’s anomalies with locally favoured structures. *Nat Commun*, 2014, 5: 3556

- 38 Kuhne T D, Khaliullin R Z. Electronic signature of the instantaneous asymmetry in the first coordination shell of liquid water. *Nat Commun*, 2013, 4: 1450
- 39 Kuhne T D, Khaliullin R Z. Nature of the asymmetry in the hydrogen-bond networks of hexagonal ice and liquid water. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3395–3399
- 40 Ghanty T K, Staroverov V N, Koren P R, et al. Is the hydrogen bond in water dimer and ice covalent? *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 1210–1214
- 41 Liu Y, Wu J Z. Long-range angular correlations in liquid water. *J Chem Phys*, 2013, 139: 041103
- 42 Guo J, Lü J T, Feng Y, et al. Nuclear quantum effects of hydrogen bonds probed by tip-enhanced inelastic electron tunneling. *Science*, 2016, 352: 321–325
- 43 Cowan M L, Bruner B D, Huse N, et al. Ultrafast memory loss and energy redistribution in the hydrogen bond network of liquid H₂O. *Nature*, 2005, 434: 199–202
- 44 Paarmann A, Hayashi T, Mukamel S, et al. Probing intermolecular couplings in liquid water with two-dimensional infrared photon echo spectroscopy. *J Chem Phys*, 2008, 128: 191103
- 45 Savolainen J, Ahmed S, Hamm P. Two-dimensional Raman-terahertz spectroscopy of water. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 20402–20407
- 46 Kotb A. Magnetized water and memory meter. *Energy Power Eng*, 2013, 5: 422–426
- 47 Ding Z R, Zhao Y J, Chen F L, et al. Magnetization mechanism of magnetized water (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2011, 60: 064701 [丁振瑞, 赵亚军, 陈凤玲, 等. 磁化水的磁化机理研究. *物理学报*, 2011, 60: 064701]
- 48 Strässle T, Saitta A M, Godec Y L, et al. Structure of dense liquidwater by neutron scattering to 6.5 GPa and 670 K. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 067801
- 49 Katayama Y, Hattori T, Saitoh H, et al. Structure of liquid water under high pressure up to 17 GPa. *Phys Rev B*, 2010, 81: 014109
- 50 Taschin A, Bartolini P, Eramo R, et al. Evidence of two distinct local structures of water from ambient to supercooled conditions. *Nat Commun*, 2013, 4: 2401
- 51 Nauta K, Miller R E. Formation of cyclic water hexamer in liquid helium: The smallest piece of ice. *Science*, 2000, 287: 293–295
- 52 Pérez C, Muckle M T, Zaleski D P, et al. Structures of cage, prism, and book isomers of water hexamer from broadband rotational spectroscopy. *Science*, 2012, 336: 897–901
- 53 Cole W T S, Farrell J D, Wales D J, et al. Structure and torsional dynamics of the water octamer from THz laser spectroscopy near 215 mm. *Science*, 2016, 52: 1194–1197
- 54 Guevara-Vela J M, Romero-Montalvo E, Gómez V A M, et al. Hydrogen bond cooperativity and anticooperativity within the water hexamer. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 19557–19566
- 55 Wang W H, Zhao L, Yan B. Effects of ions on structure of liquid water (in Chinese). *Chem Online*, 2010, 73: 491–498 [王文华, 赵林, 阎波. 离子对水结构的影响. *化学通报*, 2010, 73: 491–498]
- 56 Xu K, Cao P, Heath J R. Graphene visualizes the first water adlayers on mica at ambient conditions. *Science*, 2010, 329: 1188–1191
- 57 Velasco-Velez J J, Wu C H, Pascal T A, et al. The structure of interfacial water on gold electrodes studied by X-ray absorption spectroscopy. *Science*, 2014, 346: 831–834
- 58 Nihonyanagi S, Yamaguchi S, Tahara T. Water hydrogen bond structure near highly charged interfaces is not like ice. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 6867–6869
- 59 Guo J, Meng X, Chen J, et al. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nat Mater*, 2014, 13: 184–189
- 60 Han S, Choi M Y, Kumar P, et al. Phase transitions in confined water nanofilms. *Nat Phys*, 2010, 6: 685–689
- 61 Mallamace F, Broccio M, Corsaro C, et al. Evidence of the existence of the low-density liquid phase in supercooled, confined water. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 424–428
- 62 Boynton P, Di M. Probing water structures in nanopores using tunneling currents. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 216804
- 63 Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang C R, et al. Square ice in graphene nanocapillaries. *Nature*, 2015, 516: 443–445
- 64 Zhang R, Murata M, Aharen T, et al. Synthesis of a distinct water dimer inside fullerene C₇₀. *Nat Chem*, 2016, 8: 435–441
- 65 Ma M, Grey F, Shen L, et al. Water transport inside carbon nanotubes mediated by phonon-induced oscillating friction. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 692–696
- 66 Ball P. Water an enduring mystery. *Nature*, 2008, 452: 291–292
- 67 Sastry S. Order and oddities. *Nature*, 2001, 409: 300–301
- 68 Errington J R, Debenedetti P G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, 2001, 409: 318–321

Recent progress on the structure of liquid water

DENG Geng & YU Zhi-Wu

Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Water is a ubiquitous solvent on earth. Despite numerous efforts for many years, the detailed structure of liquid water is still under debate. This is mainly due to the flexible hydrogen bonding system of water. Thus, in 2005, the structure of water was listed as one of 125 challenging questions to the scientific community in the prestigious journal *Science* upon the occasion of its 125 anniversary. In this mini-review, we summarized the progress on the understanding of the structure of water in the last decade or so. In comparison with the classical structure model of water which has an ice-like tetrahedron hydrogen bonding network, more disordered models were proposed based on X-ray absorption spectroscopy and X-ray Raman scattering experiments. Disputes on the explanations of the results and beyond, such as the average number of hydrogen bonds per water molecule and the chains or rings molecular arrangements in liquid water, are presented. As to the nature of hydrogen bond, the classical view takes it as short-ranged dipole-dipole interaction. A new view of long-ranged angular correlation function of liquid water and its possible implication to the cooperativity of hydrogen bonding network are discussed. Then the quantum nature of hydrogen atoms in water and its implication to hydrogen bonds, the femtosecond-scale formation and breaking dynamics of hydrogen bonds in water, are introduced, followed by a description on the structures of water under extreme conditions, such as high pressure or supercool temperature. The structures of water under special conditions such as on the solid surface and confined space are reviewed. Particularly, water organizations in liquid helium or under other conditions and thus the experimental evidences of water clusters are described. Finally, four suggestions are put forward for future studies on the structures of water, namely the development of ultrafast and high-resolution techniques to collect more reliable experimental results, improvement of quantum chemical and molecular dynamics methods including development of accurate force field, construction of a full-scale model of water structure which can explain the anomalous properties of water, and investigation of the structures of water in different situations.

liquid water, structure, hydrogen bond, cluster, confined water

doi: 10.1360/N972016-00924



尉志武

1984年毕业于清华大学化学与化学工程系，获学士学位；1987年在清华大学化学系获硕士学位；其后留校任教。1992年出国留学，于1995年在伦敦大学（英皇学院）获得博士学位；1996~1998年在伊利诺伊大学（香槟）从事博士后研究；1998年回到清华大学任教，现为清华大学化学系教授。目前的学术兼职主要有中国化学会理事、化学热力学与热分析专业委员会副主任、北京化学会副理事长、《科学通报》和《物理化学学报》编委、*Biomedical Spectroscopy and Imaging* 亚洲区编辑、北京同步辐射国家实验室用户委员会副主任。教育部“高校青年教师奖”获得者。研究领域为化学热力学和分子光谱学，内容涉及溶液化学、模型生物膜的相行为、分子光谱法研究分子间相互作用等。