

熟悉而又难以理解的水

曹则贤[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2016-10-30收到

[†] email: zxcao@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20161102

The familiar and inexplicable water

CAO Ze-Xian[†]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

No one really understands water!

—— Philip Ball¹⁾

摘要 水参与了地球上各种物理、化学和生命过程，对水的研究是理解自然的必然需求。水是一种独特的物质，具有极为复杂的结构和反常物性。水科学和水一样令人着迷。

关键词 水，反常，结构，水科学

Abstract Water is the most familiar substance, yet it refuses to be understood. Water is involved in a variety of processes on earth, it exhibits an incomparable complexity in structure, and almost all its properties are an anomaly. Water science, just like water, is amazing and appealing.

Keywords water, anomaly, structure, water science

1 独特的水

我们的家园，地球，是一颗独特的星球(我倾向于相信它是唯一的)，其独特的地方在于有水(图1)。地球表面约有70%的面积被水覆盖，假设均匀全覆盖的话，水深约为2.7 km。此外，地球气圈中的水蒸气，若当作液态水且按均匀全覆盖计算，也厚达5 cm。水让地球灵动起来，还真产生了生命。其实，愚以为在有了原生物、细胞、病毒和动植物这类所谓的生命之前，因为水带动了地球表面上各种物质的流动，地球已经可算是活的、有生命的(living, animate)了——生命在于

流动。水让地球上出现了生命奇迹，是因为地球绕太阳的轨道竟然是一个半径合适的近似圆形，这使得在地球所拥有的 $p-T$ 范围内，水的气液固三态都可以出现，且可以在一个很小的地方同时存在(图2)——水的三相点落在地球能维持的 $p-T$ 参数空间内!

生命来自于水、依赖水，因此各种生命都发展出了令人惊奇的利用水的策略。生命依赖于水的一个关键性质，即水几乎是一种万能溶剂，各种物质都多少会溶解于水，这样水就给生命带来了其所必需的各种物质，尤其是那些微量的物质(图3)。其实，这个问题应该反过来看，是原初时期水中物质的构成决定了生命的物质构成。生命占据了地球的各个角落，在没有水的地方，

1) 没人真懂水。这正好可作为本篇文章之不能令人满意的借口。

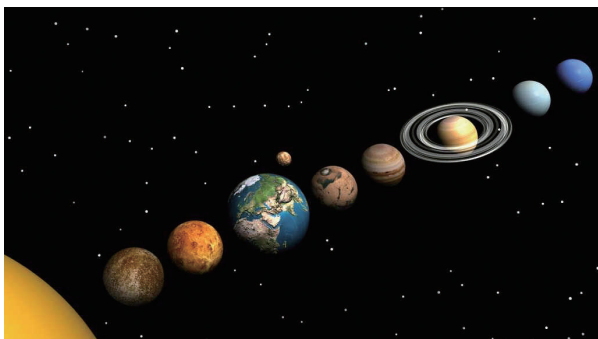


图1 和我们的邻居以及已知的任何远方的星球相比，地球因为有水而独特



图2 地球拥有的 $p-T$ 参数范围使得水的气液固三相可以在一地同时出现



图3 弹涂鱼的生活环境告诉我们没必要喝纯净水



图4 储满水的猴面包树和会收集水的沙漠甲虫

动植物会发展出令人叫绝的收集和储存水的本领(图4)。

人类对水充满了好奇，想知道它是什么样的物质，直到有一天化学家发现氢气和氧气一起燃烧得到的就是水。水分子为 H_2O ，是三原子分子，两个氢氧键的键长 $\sim 0.96 \text{ \AA}$ ，夹角约为 104.45° ，很简单、很无辜的样子(图5)。然而，这种分子的简单是一种极具欺骗性的简单，由其构成的水的性质之奇异与复杂却让科学家头疼不已。在聚集体中，水分子会和多达4个其它水分子通过氢键相结合(图5)，水分子会形成大小不同的团簇(图6)，且这些团簇是动态的，在皮秒($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$)量级的时间尺度上不断地分裂、重组。水分子中 $H-O$ 键的键长和键角，以及分子间氢键的键长与取向，都可以在较大的范围内灵活地调节，因此，也就容易理解为什么水有复杂多样的结构了。

2 水的反常性质

与其它物质相比，水有太多的“反常”性质，有网站甚至列举了70余种水的反常性质^[1]。为了给读者一点感觉，此处将部分有趣的反常性质列出，这包括：(1)水密度随温度升高(直至 $\sim 4^\circ\text{C}$)；(2)水的表面比体内致密；(3)冰的热导率随压力减小；(4)水的熔点、沸点和临界点都反常地高；(5)固体水有大量的稳定晶相；(6)过冷水有两相，在 -91°C 有第二临界点；(7)液态水可在很低温度下存在，且加热会凝固；(8)液态水容易过热；(9)热水可能比冷水结冰快；(10)液态水容易过冷，但很难玻璃化；(11)液—气相变体积变化极大， ~ 1800 倍；(12)熔化时，水的近邻数增加；(13)压力会降低冰的熔点；(14)压力降低最高密度对应的温度；(15)过冷水有密度最小；(16)压缩率极小；(17)压缩率随温度下降(直至 $\sim 46.5^\circ\text{C}$)；(18)压缩率—温度关系有极小值；(19)折射率在低于 0°C 附近取极大；(20)比热非常大；(21)高的导热率，在 130°C 时取极大；(22)粘度随压强降低；等等。这其中一些反常性质与生命的发生和延续

密切相关。比如，幸亏自然条件下结的冰比水轻，寒冷地区的水体才不会完全冻上，水中的生物才能熬过漫长的冬天；幸亏水的表面张力很大，相当多的小动物才可以生活在水面上；幸亏水的比热很大，赤道附近的水也不会被轻易烧开，因此水中生物避免了被自然煮熟的命运；又，幸亏冰雪的比热很大，北半球在雪后才不会迅速变成泽国。水之作为生命发生的前提，是由诸多反常物理性质促成的。

水有这么多独特的性质，这些性质反常是水科学研究的主题之一。非常令人沮丧的是，我们对水之反常性质的定量理解远远不足，对有些问题可能连定性的理解都未能达成一致。举个最简单的例子，水分子是极性分子，偶极矩很大，这使得水在电场下容易被极化而获得一定的刚性(图7)。那么，水分子的偶极矩多大呢？我们现有的数据竟然是在1.85—2.3 Debye之间。

3 复杂的相图

对一种物质的初步理解见于该物质的 $p-T$ 相图。图8是一般热力学教科书中简化的水的 $p-T$ 相图，其气液固三相共存的点(TP)对应固定的气压和温度(T)，这个温度 $T_c=273.16\text{ K}$ 是绝对温标的唯一参考点。气液两相的分界线终结于处于(218 atm., 647 K)的临界点(CP)，在此处右上角一定 $p-T$ 范围内的水处于超临界状态，具有极大的且灵敏地依赖于 $p-T$ 的溶解度。水的液固两相界限的斜率 $dp/dT < 0$ ，这一点就已经异于大部分其它物质了^[2]。重要的是，一般物质的液相和固相可能只有一种或者不多的几种不同结构，而水的结构却是出乎意料地复杂^[3, 4]。

如果我们考虑冰的结构，并考察更高压力的区域，我们会得到如图9中的相图。注意，在液固界限斜率 $dp/dT < 0$ 的部分，液体毗连的冰是 I_h 相的冰，这种结构的冰在(1 atm., 0℃)附近的密度 $\sim 0.9\text{ g/cm}^3$ 。这种能浮在水面上的冰是特例而不具普遍性(谢天谢地!)。在0.4 GPa以上部分的液固界限斜率 $dp/dT > 0$ 。目前已知冰的晶体结构有15

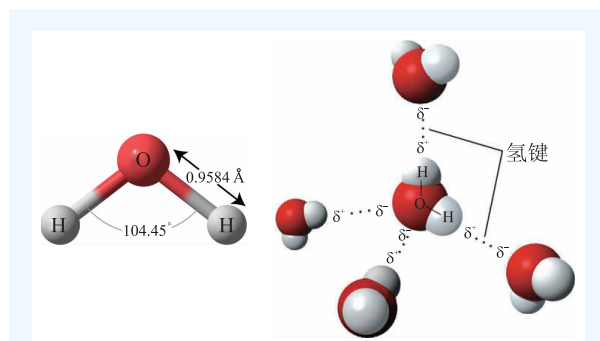


图5 水分子与水分子间的氢键

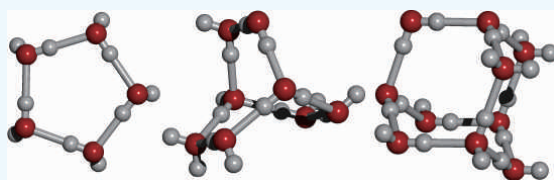


图6 几种水分子团簇的构型

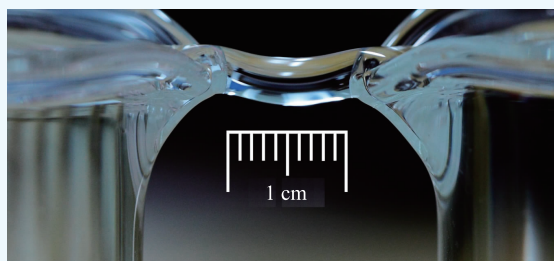


图7 水的极性演示。外加电压为11 kV(江南摄)

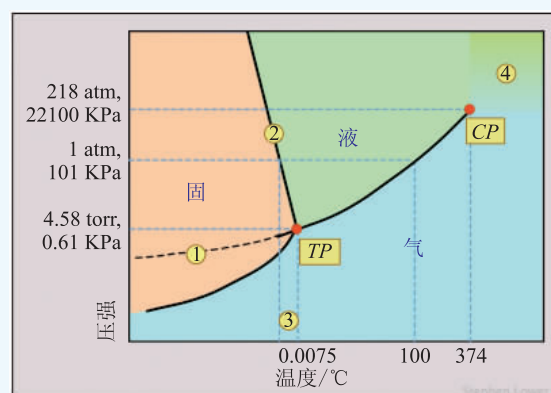


图8 简化的水相图

种之多。

不过，如果考虑到压力这个强度量还是极性的，即可正可负，注意到水会表现出不同结构的液相和非晶相，我们还可以得到水的无定形相的相图(图10)^[5]。考虑到内容的复杂性，此处只做简

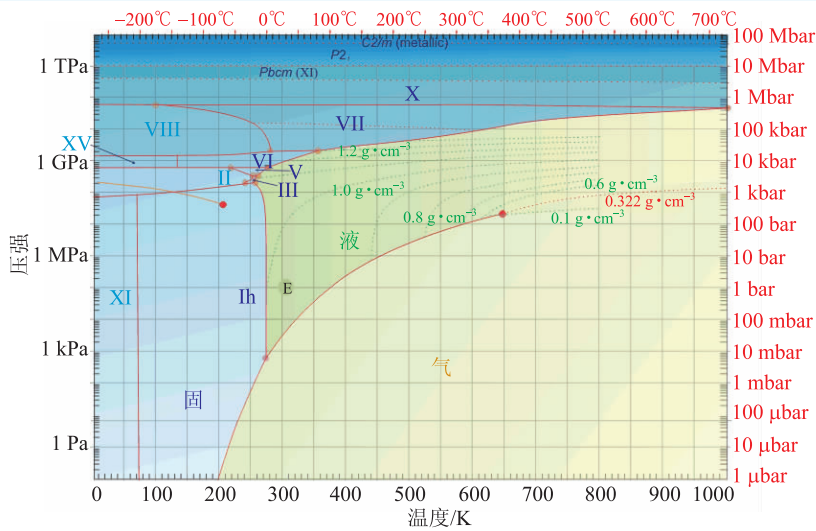


图9 水的相图，其中的固相为晶体

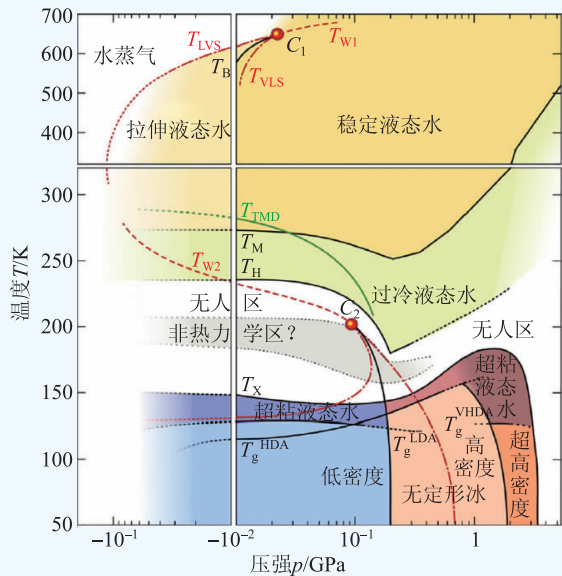


图10 水的无定形相的相图

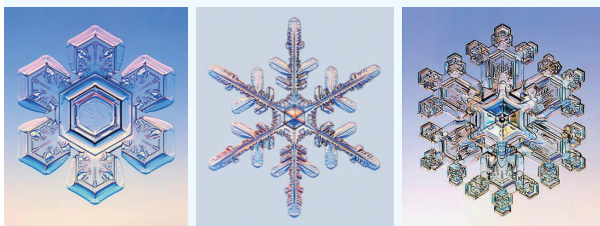


图11 雪花都呈六角对称形状却几乎不重复

单的介绍。水在零度以上的液相也存在液—液一阶相变。由于水存在过冷态，则水在摄氏零度以下也有液态。水可以坚持到 $-41\text{ }^\circ\text{C}$ 才开始结冰，

这即是水的均质形核温度 $T_H \sim 232\text{ K}$ 。更为惊悚的是，水在 $T_x \sim 150\text{ K}$ 以下的极冷区域也存在液态，且这个液态，如同非晶固态，随着温度升高到一定温度时会自发结冰。这样，对于无定形态的水来说，因为自发结冰的现象，就存在一个温度上的无人区(no man's land)。如何把无定形态水的研究引入到无人区内，是水科学的一个难题。

水的小尺寸固体也各具特色。水的小尺寸固体包括雪、

霜、冻雨、冰雹、雾凇、软雹等等^[3, 4]。雪花基本都呈六角对称的形状，但是却很难找到两片形状相同的(图11)，这简直太神奇了。据信，软雹(graupel)下落时同上升的温暖水蒸气摩擦，是云层带电的原因。如何在实验室再现和证实这个过程，也是一个难题。

4 水科学

水科学研究水的结构、性质，水与其它物质间的相互作用，水在各种物理、化学和生命过程中的作用，等等。在古代人们就已经认识到了水的重要性并努力理解和利用这种神奇的物质，在18世纪因为水在热机中的应用，对水的系统研究促成了水科学此一专业的形成。近几十年来，由于量子计算和各种现代分析手段的应用，对水的研究得到了空前的发展。

然而，恰恰是在对水的深入研究基础上，人们认识到了水科学的特点是“进展缓慢且很难得到免于争议的结论。”即便是水分子间的氢键构型、体相水中的团簇结构这些容易理解的问题，其模型和参数数值都未能达成一致。至于象液—液相变、非晶态固—固相变、玻璃化转变和是否存在第二临界点和第二玻璃化转变等问题，都倍

受争议^[5]。以水的液液相变为例，过冷水中存在一阶相变的问题在上世纪八十年代就提出来了^[6, 7]，但到了2013年有人从理论的角度否定了液液相变^[8]，有人在2013和2014年报道了实验上观察到了水的液液相变^[9, 10]，而我们课题组则证明该实验的诠释是错误的——所谓甘油水溶液中观察到水液液相变的依据不过是中等浓度水溶液玻璃化的普遍行为^[11, 12]。近些年来，水科学的争议越来越激烈，在反驳性的论文中人们已习惯使用 illusive (纯属错觉的) 这样的字眼。

水为什么那么奇特，那么难研究？从实验的角度来看，水是由轻元素组成，对X-射线、电子束等的散射截面很小；水是脆弱的存在，那些比较粗暴的分析方法不能用，比如高能量电子束的结构分析方法。就是扫描隧道显微镜的探针划过金属面上的水层，得到的也是扭曲变形后的水分子构型；水是灵活的，水的结构变化是非各态历经的、历史依赖的(non-ergodic, history-dependent)，因此研究过程中水样品的结构可能不是明确定义或者未经表征，等等。此外，水是真空最讨厌的物质，那些在真空下工作的分析方法大多也不能用于体相水的分析。这种种因素限制了对水的实验研究。另一方面，从理论角度来看，氢离子不是离子，因为失去了外层电子的氢原子就只剩下一个质子。氢原子不会完全失去那个电子，氢离子应该是个半裸的质子，这个氢离子一定程度上总能跟上电子的运动——这样，做固体电子态计算的 Born—Oppenheimer 近似在水的身上就失效了。如果对水的计算总着眼在电子上，不幸的是目前就是这种局面，我们就不指望能通过理论计算来获得对水的行为的正确理解。目前我们还没有充分考虑半裸质子的关于水的量子力学计算。

5 水与物理学

如果我们稍微注意一下，会发现

2) 我们老祖宗创造的“波”字完全可以理解为“水之皮”也。
3) 关于这一点，有物理的解释吗？

水的形象充满物理学，物理学上的许多根本性的概念都来自水的形象或者性质。

首先，水有一张弹性的皮。在室温和标准大气压下水的表面张力为 72.74 mN/m，仅次于水银。水的表面张力这个值恰到好处，它使得水面能波动起来，且很容易引起波动——蜻蜓点水就足以引起可观察的水面波动(图 12)²⁾。因此，波也就成了通用的甚至可以说是滥用了的物理学概念。于是，我们谈论机械波，光波(蜡烛的光影让惠更斯用水塘石子激起的水波类比光的本质；两只水面荡漾的小船造成的水波波前的高低起伏给了托马斯·杨做光的双峰干涉实验的灵感)与波动光学，由波动光学类比而来的波动力学就是所谓的量子力学，量子力学的主角则是波函数。与经典振动使用复函数只是中间过渡不同，量子力学的波函数是强制性的复函数，虽然很难再看出有 $\exp^{i(kx - \omega t)}$ 形式的波了。光被当作电磁波是因为天才的麦克斯韦把电磁学方程组给化成了波动方程的形式，并且发现那个由电磁学常数决定的波速竟然接近光速。当然，人们不能指望用赫兹证实电磁波存在的线路去振荡出传统意义上的光波来³⁾。电磁学方程的变换不变性就是所谓的狭义相对论，要求弯曲空间上每一点满足相对论的变换走向了广义相对论，把广义相对论引力方程经弱场近似后得到的所谓引力波方程，怎么看都象是魔术师从袋子里变出兔子——那兔子就是事先装进去的，何神奇之有？波是关于 (x, t) 的振荡函数，人们常把在一点测量到的振动信号(时间序列数

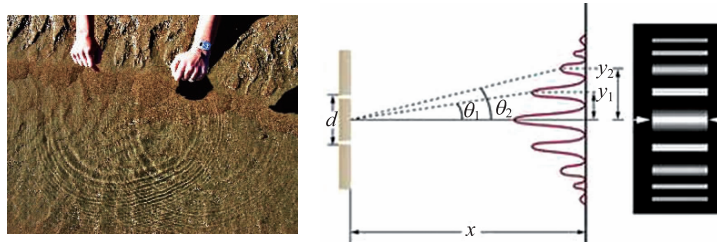


图 12 水的表面张力使得水面可以轻松地激发出波来。来自两个源的水波表现出相干条纹，这启发了所谓的光的双缝干涉及其解释



图13 冰水混合态和水的沸腾为摄氏温标提供了两个参考点

据)经傅利叶分析和其它目标相关的理论敷衍成远处事件引起的某种波的传播。这反映的是物理学家思想的贫乏和此种物理学研究方式的无聊,它无法为我们带来可靠的知识。仔细考察这些地方波概念的应用,会发现物理学家似乎一直在挣脱水波的形象,但并不成功。

水给我们带来的形象是流(flow, current),因此流也就成了我们描述物理的概念,古希腊人说万物皆流。物理学中的流概念包括热(质)流、电流、几率流,连续性方程和各种动力学方程也都是在谈论流。此外还有涨落(fluctuation),对于有分布的物理量,平均值是描述其的第一步近似。爱因斯坦要高明一点,他关注对涨落的研究。对于两参量决定的分布函数,平均值与涨落多大程度

上完成了对描述的再现,没见证明。热力学的建立,其物质基础是水、火和空气。维也纳夏天的气压下水的冰点和沸点提供了摄氏温标的两个参考点(图13)。热机的发明是为了从煤矿里抽出渗水,而蒸汽机的广泛应用得益于水的液气相变的一个重要性质——气态水的体积约是液态水的1800倍。

水影响了物理学的概念框架,反过来对水的理解又提出了对物理学的挑战。虽然人们凭借抽象思维建立起的物理学将人类的触角深入到核子的内部,但是对于水的独特性质,我们用于理解物质性质的那部分物理却是那么地苍白无力。

6 结束语

就单一物质而言,再也没有比水对我们来说更重要、更有意义的了;而就复杂性与奇异性而言,恐怕水也是其它物质难以望其项背的。在所有的物质当中,可以说水是研究最多但却理解最少的。水给我们以无限的可能、无限的惊奇和无限的灵感,它也为我们提供了无限的难题。对水的理解每前进一步,我们对这个世界和我们自身的理解都会加深一层,这算是水和水科学最迷人的地方吧。

参考文献

- [1] Chaplin M. http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html
- [2] Eisenberg D, Kauzmann W. The structure and properties of water. Oxford, 1969
- [3] Petrenko V F, Whitworth R W. Physics of ice. Oxford, 1999
- [4] Hobbs P V. Ice physics. Oxford, 1974
- [5] Amann-Winkel K *et al.* Colloquium: Water's controversial glass transitions. Review of Modern Physics, 2016, 88:011002
- [6] Mishima O, Calvert L D, Whalley E. An apparent first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure. Nature, 1985, 314:76
- [7] Mishima O, Stanley H E. The relationship between liquid, super-cooled and glassy water. Nature, 1998, 396:329
- [8] Limmer D T, Chandler D. The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water. J. Chem. Phys., 2011, 135:134503; 2013, 138:214504
- [9] Murata K, Tanaka H. General nature of liquid-liquid transition in aqueous organic solutions. Nat. Commun., 2013, 4:2844
- [10] Russo J, Romano F, Tanaka H. New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water. Nat. Mater., 2014, 13:733
- [11] Wang Q, Zhao L S, Li C X, Cao Z X. The decisive role of free-water in determining ice homogeneous nucleation behavior of aqueous solutions. Scientific Reports, 2016, 6:26831
- [12] Zhao L S, Cao Z X, Wang Q. Glass transition of aqueous solutions involving annealing-driven ice recrystallization resolves the liquid-liquid transition puzzle of water. Scientific Reports, 2015, 5:15714