高压物理学报

准等熵加载下高压液态水平移–旋转解耦的动力学特性

邓昶昊 陈博 戴佳钰

Translational-Rotational Decoupling Dynamics of High-Pressure Liquid Water under Quasi-Isentropic Compression

DENG Changhao, CHEN Bo, DAI Jiayu

引用本文:
邓昶昊, 陈博, 戴佳钰. 准等熵加载下高压液态水平移–旋转解耦的动力学特性[J]. 高压物理学报, 2026, 40(1):010104. DOI: 10.11858/gywlxb.20251222
DENG Changhao, CHEN Bo, DAI Jiayu. Translational–Rotational Decoupling Dynamics of High–Pressure Liquid Water under Quasi–Isentropic Compression[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2026, 40(1):010104. DOI: 10.11858/gywlxb.20251222

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11858/gywlxb.20251222

DOI: 10.11858/gywlxb.20251222

准等熵加载下高压液态水平移-旋转解耦的动力学特性

邓昶昊[1,2], 陈 博[1,2,3], 戴佳钰[1,2,3]

（1. 国防科技大学理学院, 湖南 长沙 410073;
2. 国防科技大学极端条件物理及应用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410073;
3. 国防科技大学湖南省物态模拟与调控基础学科研究中心, 湖南 长沙 410073）

摘要: 水广泛存在于地球、海洋行星、冰巨行星以及星际空间中，其在广泛热力学区间内的物态和物性是生化反应、环境气候及行星结构等众多问题的核心。尽管极端压力下的液态水表现出丰富的反常行为，但其相关研究长期受限于实验测量技术的瓶颈与理论计算的复杂性，可用的原子尺度数据极为匮乏，限制了对其微观机制的深入理解。为此，基于高精度第一性原理数据构建的深度学习相互作用模型，利用分子动力学模拟将液态水沿等熵线压缩至数万倍大气压强，计算并分析其在不同压强下的结构和动力学性质。结果表明，高压下液态水中固有的四面体局域配位环境被打破，使得水分子的旋转运动能力随着压强增大而显著提高。与此相反，在更加“凝聚”的高压环境下，水分子的平移运动能力受到强烈限制，并且高压下水分子的均方位移呈现出类似玻璃态的 3 段区域式行为，即弹道输运区、平台区以及扩散区。宏观上，这种平移运动能力的下降表现为剪切黏度的大幅提高。尤为关键的是，与环境压力下过冷水平移-旋转运动高度耦合的特性不同，动态高压下的液态水展现出本征的平移和旋转运动解耦现象。研究结果有望为材料在动态载荷下的响应、亚稳液体凝固等重要科学问题研究提供有意义的微观见解。

关键词: 液态水; 分子动力学模拟; 过压亚稳态; 微观结构; 动力学性质

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

液态水是地球表面分布最广泛的液体，其结构和性质是生物化学、环境科学、行星科学以及诸多科学技术的核心。水分子是由 1 个氧原子和 2 个氢原子组成的结构相对简单的分子，前者是地球上最丰富的元素，后者则是宇宙中最丰富的元素。然而，简单的水分子凝聚在一起组成的液态水却是最复杂、异常性质最多的液体之一[1]。例如，水分子在接近 0 ℃ 时拥有负体胀系数，过冷凝固时体积会反常膨胀，几乎是万能的溶剂等。科学家们研究发现，水分子间的氢键以及由此构成的开放且多变的氢键网络导致了液态水具有如此繁多的奇异性质。理想的氢键网络由正四面体结构组成，每个四面体顶点有一个水分子，这个水分子又为周围其他水分子提供 2 个氢键供体位点和 2 个氢键受体位点，常压下的冰 Ih 相就是很好的例子[2]。然而，液体中的热波动将这种理想晶格打破，使得氢键网络变得“动态”，也更加复杂。由于氢键网络的复杂性及其与热波动间的竞争，使得人们对液态水的结构在分子水平上的准确理解仍然相当匮乏。

除了我们熟知的环境压力条件，液态水在广泛压力区间内的行为变得更加难以琢磨。在负压区

* **收稿日期:** 2025-10-09； **修回日期:** 2025-12-01
基金项目: 国家自然科学基金（12534013）; 湖南省科技创新项目（2025ZYJ001, 2021RC4026）
第一作者: 邓昶昊（1997—）, 男, 博士研究生, 主要从事高温高压下的水冰研究.
E-mail: dengchanghao@nudt.edu.cn
通信作者: 陈 博（1993—）, 男, 博士, 副研究员, 主要从事极端条件下物质的研究.
E-mail: chenbochain@nudt.edu.cn

间，Pallares 等[3] 通过实验研究发现了液态水存在绝热压缩系数峰值以及声速与密度非单调关系的异常行为。在超过 10^4 倍大气压强下（约 1 GPa），行星地壳深处的水仍然能保持流动。在低温高压下，基于神经网络训练的水模型分子动力学模拟研究发现，过冷液态水存在高密度和低密度 2 种不同液相，它们之间存在一阶液液相变及相关的临界点[4]。在常温高压下，研究人员结合动态和非弹性光散射技术测量，并发现液态水的剪切黏度与体黏度的比值随着压强的增大呈现反常的拐点，Eichler 等[5] 分析认为，这种现象源于压力下的液态水结构异常所引起的动力学弛豫时间的变化。更有趣的是，即使压力攀升至数吉帕甚至数十吉帕大气压强，液态水仍能在极端压缩下以亚稳态的形式存在[6]。通常情况下，采用静态压缩实验将常温常压液态水沿着等温线加载到高压状态，采用斜波压缩或多次冲击将常温常压液态水沿着准等熵路径加载到高压状态[7]。然而，在微秒甚至纳秒级的高压实验中对液态水（几乎光学透明）进行结构诊断和性质测量无疑充满挑战，因此，想要通过实验精确地获得液态水的信息往往受到限制。2021 年，Marshall 等[8] 通过斜波压缩液态水到 8 GPa 以上，发现液态水存在一个亚稳态极限，超过极限时，液态水将不可避免地快速凝固形成高压冰Ⅶ相。然而，受限于实验的时空分辨能力，相变前过压液态水的结构、性质及其对相变的影响仍然模糊不清。2024 年，Pépin 等[9] 利用金刚石对顶砧在毫秒时间尺度内加载液态水至常温、2 GPa 压力，发现了压缩速率依赖的相变行为。然而，同样地，高压下过压液态水的性质及其影响并未受到关注。

在实验数据不准确或难以获得的情况下，分子动力学（molecular dynamics, MD）模拟提供了很好的理论计算解决方案。传统 MD 模拟采用经验模型描述原子间的相互作用。例如，在水冰体系中广泛应用的三点位模型 SPC/E[10]，采用负电荷氧位点与 2 个正电荷氢位点间的库仑势描述水分子间的相互作用；而对于四点位水分子模型 TIP4P 及其广泛的衍生模型[11]，则将氧原子位点分置为 2 个，从而更好地描述水分子的偶极相互作用。经验模型在计算效率上有着极大的优势，但是，其在广泛的热力学区间的可靠性往往受到质疑[12]。基于常态下水/冰性质拟合的经验参数及其刚性水分子结构均难以准确捕捉极端压力条件下的水冰氢键网络结构、水分子极化等诸多变化，特别是经验模型在高温高压下的相图与实验存在着较大差异[12]，进一步限制了其在高压领域的应用。第一性原理分子动力学（*ab initio* molecular dynamics, AIMD）方法则直接计算电子结构以获得更准确的原子间相互作用[13−14]，然而，高昂的计算开销使得需要较大时空尺度的动力学性质计算、动态过程描述等应用受限。近年来兴起的机器学习方法可以很好地兼顾效率与精度，其基于准确的第一性原理计算数据，利用神经网络对高维函数的强大拟合能力构建原子间的相互作用势能面[15]，以此在被采样的热力学区间中再现第一性原理计算精度，同时，能够以接近经验模型的效率运行 MD 模拟，且计算开销与体系大小呈线性增长关系。综合上述优点，机器学习方法为需要大体系（数十万至数千万原子）、长时间（纳秒至微秒量级）以及跨越宽热力学区间（数百吉帕压力、数千开尔文温度）动力学过程的精确模拟和计算提供了可靠的研究范式。该方法的有效性在近期众多关于极端条件下物质结构、性质以及相变的研究中得到了广泛的验证[16−19]。当然，该方法还存在一些限制，例如，模型会继承第一性原理计算本身的误差，未被采样的中间态、亚稳态结构的描述能力有限等。

本研究将利用基于 SCAN-DFT[20] 的第一性原理数据构建的深度神经网络（deep neural network, DNN）模型[15] 模拟并计算液态水沿着等熵线从常压到高压（7 GPa）的结构和性质变化。首先，简要介绍如何利用 MD 模拟准等熵压缩液态水到高压的亚稳状态以及 MD 统计液态水物理性质的计算方法；然后，探讨亚稳液态水在高压下的结构和性质，包括配位数、黏度、平移和旋转扩散系数，并讨论其中的物理性质及影响。

1　计算方法

1.1　准等熵压缩模拟方法

将典型的斜波压缩实验作为参考进行 MD 模拟，还原实验中准等熵压缩液态水到过压亚稳态的过程。首先，液态水在特定的温度和常压下（*NPT* 系综）进行弛豫，然后整个模拟盒子再遵循 *NVE* 微正则

系综的约束，沿 Z 轴按时间 t 依赖的应变 $\varepsilon(t)$ 进行压缩[21]

$$\varepsilon(t)=\frac{e_{\max}(2t^3-3\tau t^2)}{6\tau^2},\quad 0\leqslant t\leqslant\tau \tag{1}$$

式中：τ 为总压缩时间，$\tau=6$ ns；$e_{\max}$ 为 $t=\tau/2$ 时刻的最大应变率参数，$e_{\max}=-0.5$ ns^{-1}。如式 (1) 所示，应变率 $\dot{\varepsilon}(0)=\dot{\varepsilon}(\tau)=0$，初始和末尾体系的应变率均为零，意味着缓慢地加载载荷时，*NVE* 系综保证了体系绝热，因此，绝热准静态的 MD 模拟还原了实验上的准等熵压缩（斜波压缩）过程。在 MD 模拟过程中，任何跨越周期性边界的原子速度均会得到修正，该修正数值等于模拟盒上、下边界之间的速度差。

1.2　MD 模拟

MD 模拟是通过 LAMMPS 软件包[22] 进行的，并借助 DeePMD-kit 软件[23] 构造 DNN 模型描述原子间的相互作用。本工作使用的 DNN 水模型的构建及验证细节参考文献 [15]。简单来说，该模型的温度范围为 200～2 400 K，压力范围为 10^{-4}～50 GPa，热力学区间内采样 15 个稳态和亚稳态的固体冰结构以及流体结构（包含我们感兴趣的压力区间范围内的液态水、亚稳液态水、固体冰 Ⅵ 相和冰 Ⅶ 相）。模型的能量和受力与 SCAN-DFT 数据的均方根误差分别约为每个水分子 1 meV 和50 meV/Å。考虑到氢原子的质量较小，将所有 MD 模拟的运动积分时间步长设置为 0.5 fs。由于模拟粒子数量较少，会使得体系在斜波压缩时偏离等熵线较远，因此，模拟盒子中包含了 64 000 个水分子。*NPT* 系综模拟采用了 N'ose-Hoover 类型的热浴以及控压器，其中弛豫时间分别设置为 1.0 和 0.1 ps。对于所有亚稳液态水的结构和性质计算，初始构型均源于斜波压缩模拟中得到的分子轨迹。

1.3　黏度的计算方法

使用 Green-Kubo（G-K）关系[24–25] 估计不同温度和压强下亚稳液态水的剪切黏度 η

$$\eta=\frac{V}{k_{\mathrm{B}}T}\int_0^{\infty}\mathrm{d}t\left\langle \boldsymbol{p}_{\alpha\beta}(0)\,\boldsymbol{p}_{\alpha\beta}(t)\right\rangle \tag{2}$$

式中：V 为体积；k_{B} 为玻尔兹曼常数；T 为温度；$\boldsymbol{p}_{\alpha\beta}$ 为压强张量的 5 个独立（且等效）的非迹分量，即 $\boldsymbol{p}_{xy}$、$\boldsymbol{p}_{yz}$、$\boldsymbol{p}_{zx}$、$(\boldsymbol{p}_{xx}-\boldsymbol{p}_{yy})/2$ 和 $(\boldsymbol{p}_{yy}-\boldsymbol{p}_{zz})/2$；$\langle\ldots\rangle$ 表示 5 个分量在不同起始时间的平均值。根据 G-K 线性响应理论，这些分量的时间自相关函数积分与剪切黏度 η 成正比。所有黏度计算均在 500 ps *NVE* 系综的弛豫模拟中采样。过长的积分时间会导致式 (2) 积累噪声，而过短的积分时间则会导致采样不充分。参考文献 [26] 中的黏度计算研究参数，设置采样间隔为 5 帧，积分时间上限为 50 ps。

1.4　动力学行为的计算方法

本研究中水分子的动力学行为包含平移和旋转 2 个部分，所有计算均使用与 1.3 节相同的轨迹文件，即 500 ps 的 *NVE* 弛豫模拟。首先，通过计算基于氧原子的均方位移（mean square displacement, Δ_{MSD}）估计水分子的扩散系数 D，并以此估计水分子的平移运动能力

$$\Delta_{\mathrm{MSD}}(t)\equiv\left\langle(\boldsymbol{r}_i(t)-\boldsymbol{r}_i(0))^2\right\rangle=6Dt \tag{3}$$

式中：$\boldsymbol{r}_i(t)$ 为第 i 个氧原子在 t 时刻的位置，$\boldsymbol{r}_i(0)$ 为第 i 个氧原子的初始位置。基于 Mazza 等[27] 的工作计算旋转扩散系数 D_{r}，以此估计水分子的旋转运动能力。根据文献 [27]，首先定义 3 个归一化的向量 $\widehat{\boldsymbol{P}}_i^1$、$\widehat{\boldsymbol{P}}_i^2$ 和 $\widehat{\boldsymbol{P}}_i^3$，用于衡量水分子旋转的 3 个独立的自由度。其中，$\widehat{\boldsymbol{P}}_i^1$ 为水分子 i 中 2 个 O－H 键的角平分线方向，$\widehat{\boldsymbol{P}}_i^2$ 为 H－O－H 平面的法线方向，$\widehat{\boldsymbol{P}}_i^3$ 为前两者的矢量叉乘。在 $[t,\,t+\delta t]$ 时间范围内，$\widehat{\boldsymbol{P}}_i^j$ 旋转角度 $\delta\theta\equiv\cos^{-1}\left[\widehat{\boldsymbol{P}}_i^j(t)\cdot\widehat{\boldsymbol{P}}_i^j(t+\delta t)\right]$，其中 $j=1,\,2,\,3$。定义矢量 $\delta\boldsymbol{\phi}_i^j(t)$，$|\boldsymbol{\phi}_i^j(t)|=\delta\theta$，其方向为 $\widehat{\boldsymbol{P}}_i^j(t)\times\widehat{\boldsymbol{P}}_i^j(t+\delta t)$。$\boldsymbol{\phi}_i^j(t)=\int_0^t\delta\boldsymbol{\phi}_i^j(t')\mathrm{d}t'$ 可以定义一个代表分子 i 绕轴 j 的轨迹。接着通过式 (4) 计算旋转均方位移（rotational mean square displacement, RMSD）

$$\left\langle(\boldsymbol{\phi}^j(t))^2\right\rangle\equiv\frac{1}{N}\sum_i\left|\boldsymbol{\phi}_i^j(t)-\boldsymbol{\phi}_i^j(0)\right|^2 \tag{4}$$

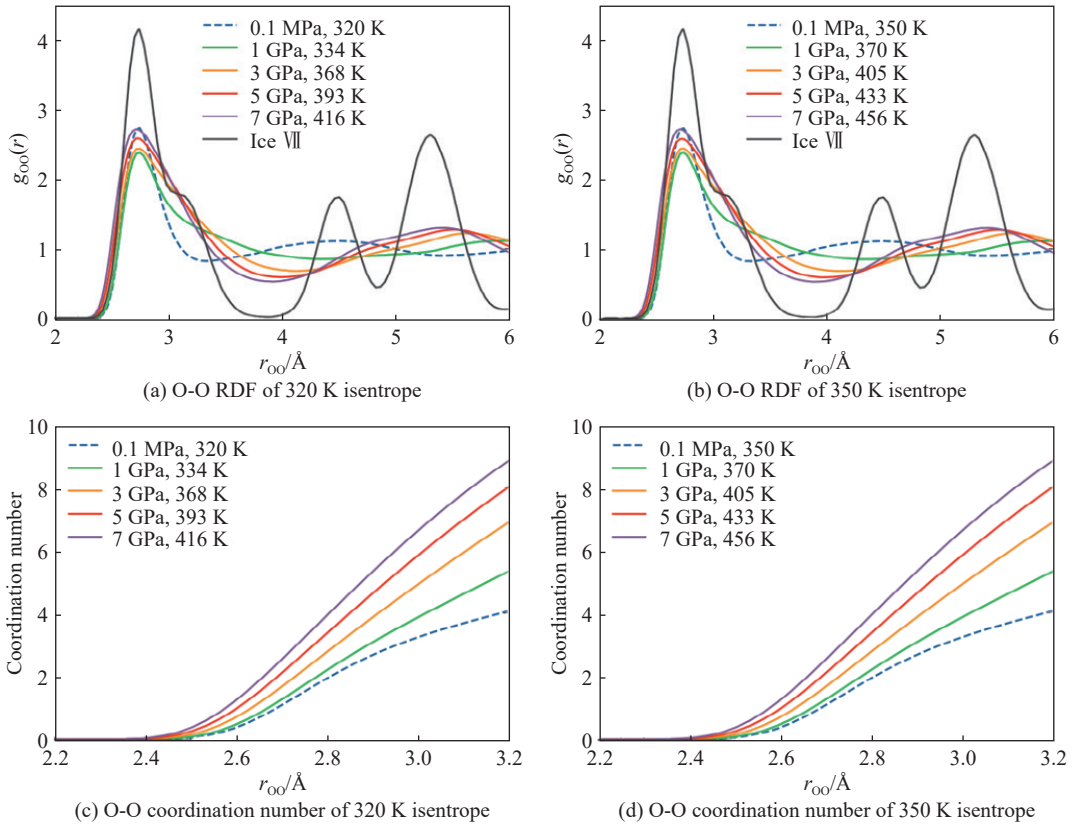
式中：N 为分子数。相应的旋转扩散系数 D_r 可表示为

$$D_r^j \equiv \lim_{t\to\infty}\frac{1}{2t}\left\langle(\boldsymbol{\phi}^j(t))^2\right\rangle \tag{5}$$

最后，通过 3 个方向的和估算整个体系的旋转运动能力。

2　结果与讨论

首先，沿着 320 和 350 K 液态水的等熵线，斜坡压缩常压下的液态水，并计算 1×10^{-4}、1、3、5、7 GPa 下的液态水结构。图 1(a) 和图 1(b) 分别展示了液态水的氧-氧（O-O）径向分布函数（radial distribution function, RDF）沿着 320 和 350 K 等熵线的变化，其中，r_{OO} 为氧原子间距，$g_{OO}(r)$ 为 O-O RDF 的函数值。可以发现，随着压强的增加，常压下液态水的 O-O RDF 的第 1 峰逐渐展宽，表明液态水变得更加凝聚，相同半径内的临近水分子变得更多。在不小于 3 GPa 的压力下，液态水中 5～6 Å 范围内出现了较小的峰值，表明出现了一种较弱的长程有序结构。对 RDF 进行积分，得到图 1(c) 和图 1(d) 所示的 O-O 配位数 N_c 与原子间距离的关系。在 3.2 Å 以内（氧原子第 1 近邻附近），随着压强的增加，O-O 配位数也随之增加，在 7 GPa 时增加到约 9。同时，对比来看，30 K 温度差异引起的 RDF 以及配位数的变化较小。在大于 2 GPa 的高压条件下，H_2O 的稳定相为冰Ⅶ相。冰Ⅶ相固体在 7 GPa 时的 O-O RDF 关系也被绘制在图 1 中，可以看出，在 3.1 Å 附近，冰Ⅶ相的 O-O RDF 呈现明显的肩膀结构，这是氧原子体心立方晶格第 1 近邻（8 配位）与第 2 近邻（14 配位）造成的液态水中 RDF 第 1 峰的劈裂。



(a) O-O RDF of 320 K isentrope　(b) O-O RDF of 350 K isentrope

(c) O-O coordination number of 320 K isentrope　(d) O-O coordination number of 350 K isentrope

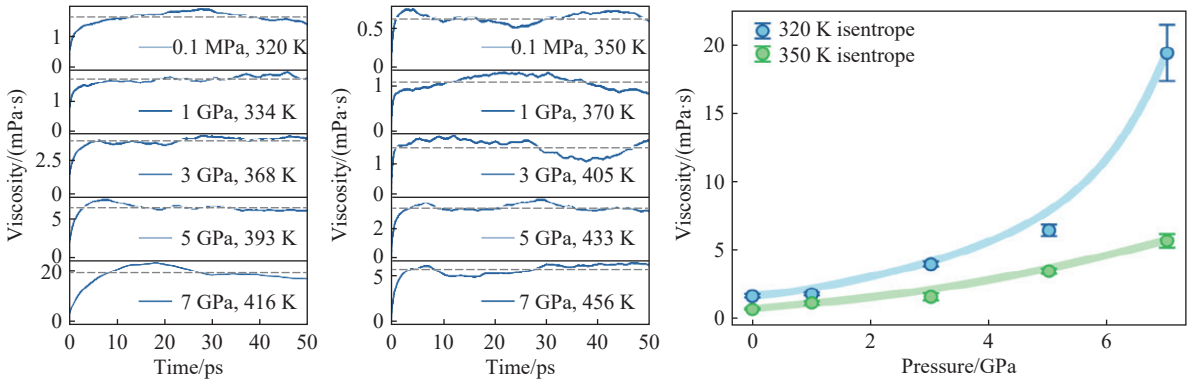
图 1　高压液态水的 O-O RDF 和 O-O 配位数

Fig. 1　O-O RDF and O-O coordination number of high-pressure liquid water

剪切黏度描述了流体对剪切力的阻力，是由施加速度梯度引起的剪切应力的度量。黏度作为液体的重要输运性质，其与生化反应速率、材料对动态压缩的响应、液体的凝固等诸多物理和化学现象直接相关[28]。虽然黏度是一个宏观量，但许多工作已表明其与液体微观结构、分子间相互作用以及微观动力学之间存在联系，能够从一定程度反映液体的微观本质。例如，在温度不太高的情况下，根据

Stokes-Einstein 关系[29], $\eta = k_{\mathrm{B}}T/2\pi\alpha D$, 其中: α为原子的有效直径, 剪切黏度与分子扩散系数D(即平移运动)呈负相关。在液态水中, 剪切黏度还与氢键网络连接的变化及其连通性相关[28]。虽然黏度如此重要, 但遗憾的是, 黏度很少受到高压实验以及理论计算的关注, 部分原因在于对其精确测量与估计存在巨大难度[5]。通常情况下, 实验室中高压下的水样品被限制在金刚石对顶砧的极小空间中。一旦施加压力, 对样品的任何物理测量都会极具挑战[30]。因而, 想要通过常压下的可行方案(如测量横波振动的衰减)直接测量高压下的黏度几乎是不可能的, 通常需要精密设计的复杂光学实验(如动态非弹性光散射技术[5, 30])进行间接测量。另一方面, 受限于传统 MD 方法的局限性, 相关计算数据也相当匮乏。

基于 G-K 线性响应理论, 通过统计压强的自关联函数估计高压液态水的剪切黏度。得益于 DNN 水模型的高效性和宽压力区间的有效性, 本研究选择较长的模拟采样时间以及合适的关联时间来保证计算的准确性。剪切黏度结果如图 2 所示, 其中: 图 2(a) 展示了沿 320 K 液态水等熵线的计算结果, 图 2(b) 则展示了沿 350 K 等熵线的结果, 所有结果汇总于图 2(c)。可以发现, 随着压力的升高, 液态水的黏度逐步增大, 而温度升高则导致黏度降低。这从侧面反映了压力造成液态水氢键网络结构的改变, 使得水分子的平动运动能力降低, 而温度则导致相反的效果。



(a) Result of integration by the G-K method of 320 K isentrope　(b) Result of integration by the G-K method of 350 K isentrope　(c) Viscosity of water vs. pressure

图 2　高压液态水的剪切黏度(图 2(a)、图 2(b) 中灰色水平虚线为积分平台区的数据平均值, 即估计的黏度值; 图 2(c) 中的误差为标准差, 蓝色和绿色实线为使用贝塞尔方法拟合对应数据得到的结果)

Fig. 2　Shear viscosity of high-pressure liquid water (Gray horizontal dashed lines represent the mean value of data within the platform region, which corresponds to the estimated viscosity in Fig.2(a) and Fig.2(b); the error bars indicate standard deviations, while the blue and green lines represent results obtained by fitting the corresponding data using Bessel's method in Fig.2(c).)

接下来直接计算液态水在高压下的动力学性质, 以验证所计算的结构和宏观性质结论。在第 1 节中讨论了过液态水的微观动力学性质, 即可以分为水分子的平移和旋转 2 个部分。由于该温度压力下, 水分子中几乎不存在质子解离和转移, 因此, 可以通过计算氧原子的Δ_{MSD}来呈现水分子的平移运动性质, 结果如图 3(a) 和图 3(b) 所示。结果显示, 高压下液态水的Δ_{MSD}表现出类似于玻璃态的 3 段结构[31], 即弹道输运区(t^2关系上升区)、牢笼区(平台区)和扩散区(t线性关系上升区)。其中, t^2关系上升区是由分子在第一近邻包围的空间范围内弹道输运产生的; 而平台区则是因为玻璃态物质中, 分子受到第一近邻分子的束缚而在"牢笼"中运动造成的; 线性上升区则是由于分子突破第一近邻分子"牢笼"的束缚后, 在体系中的扩散行为。从图 3 中可以观察到, 随着压强的增加, 这种平台区的"牢笼"现象更加明显。在图 3(a) 中, 7 GPa、416 K 条件下, 平台区对应的弛豫时间最高可达数皮秒。考虑到水冰相图中压强增加带来了过冷度的增大, 这种"牢笼"现象愈发明显的趋势是容易理解的。利用式 (3) 计算Δ_{MSD}后段扩散区的斜率来估计液态水的扩散率D, 结果如图 3(c) 所示。可以发现, 随着压强的增加, 液态水的扩散率显著降低, 表明水分子的平移运动能力显著下降。

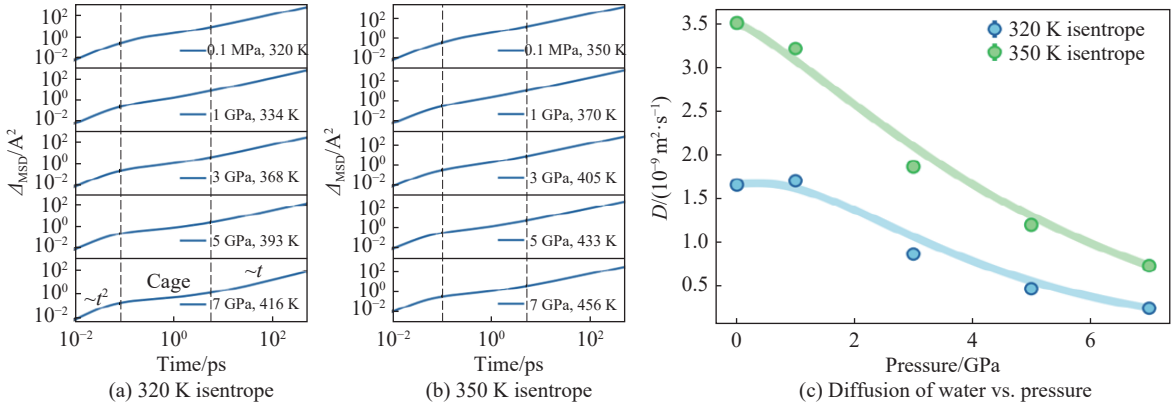


图 3　高压液态水中水分子的平动动力学性质(图 3(c) 中蓝色和绿色实线为使用贝塞尔方法拟合对应颜色数据得到的结果)

Fig. 3　Translational dynamics of water molecules under high-pressure (The blue and green lines represent results obtained by fitting the corresponding data using Bessel's method in Fig.3(c))

另一方面, 通过式 (5) 计算液态水的旋转扩散率D_r评估水分子的旋转运动能力。结果如图 4 所示, 其中$\widehat{P}^2 > \widehat{P}^1 > \widehat{P}^3$, 表明各旋转方向之间的旋转能力存在差异, 与以往利用经典分子动力学模拟常压下过冷水的结果相似[27], 可能与水分子的方向性及其在氢键网络中的受力有关。进一步地, 与平移扩散率的结果相反, 图 4(c) 显示, 随着压强的升高, 旋转扩散率反而升高, 即水分子的旋转运动能力提高。更重要的是, 该结果表明, 高压下液态水的平移与旋转能力出现了解耦, 这与常压下的过冷水截然不同。2006 年, Mazza 等[27] 的工作显示, 常压下过冷液态水的旋转运动能力在空间上呈现出非均匀的团簇分布, 且与平移运动能力的分布高度相关, 即平移和旋转运动能力是高度耦合在一起的。本研究结果指出, 高压下平移与旋转能力的解耦是本征的, 而非局域的, 即没有出现类似常压下长时间稳定的空间非均匀分布。产生这种本征解耦的原因是液态水结构在高压下产生了巨大的变化, 正如图 1 中展示的结果, 压缩使水分子在常压下较为稳定的 4 配位局域环境被打破, 高压下最高至 9 配位的局域环境使得水分子的氢键网络变得极其不稳定, 这是造成旋转运动能力增强的关键。而沿着等熵线, 液态水被压缩至更深的过冷状态, 导致了类似玻璃化的"牢笼"扩散模式, 更凝聚的状态无疑也降低了液态水的平移扩散能力。因此, 高压下水分子的平移和旋转能力出现了本征的解耦。

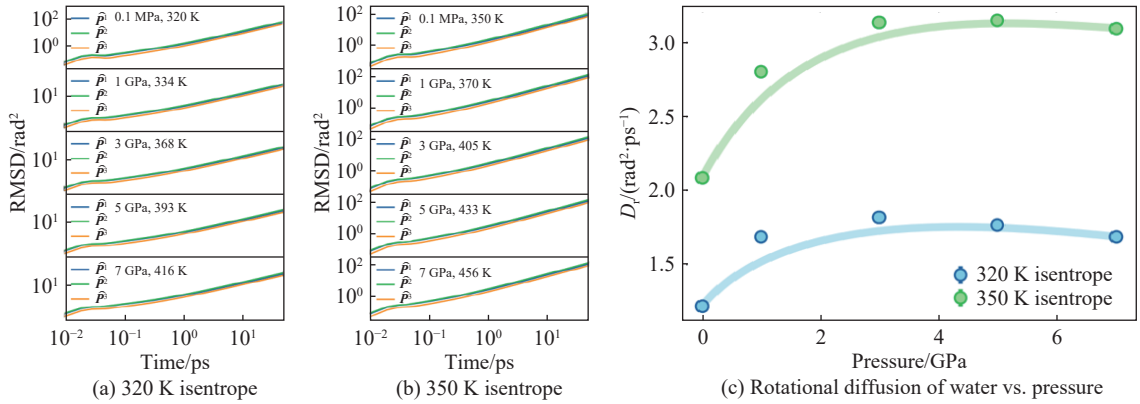


图 4　高压液态水中水分子的旋转动力学性质(图 4(c) 中蓝色和绿色的实线是使用贝塞尔方法拟合对应颜色的数据所得到的结果)

Fig. 4　Rotational dynamics of water molecules under high-pressure (The blue and green lines represent results obtained by fitting the corresponding data using Bessel's method in Fig.4(c))

最后, 对高压下液态水奇异性质的可能影响做一些讨论。动态压缩实验中, 高压下的液态水将会快速凝固形成冰Ⅶ相, 时间尺度通常为纳秒量级, 远快于常压下秒量级的艰难均质形核[8]。2023 年, Zhang 等[32] 的经典分子动力学模拟指出, 冰Ⅶ相的快速凝固可能源于其固体表面的塑性冰(有序氧晶

格与自由旋转的水分子)中平移有序性和旋转有序性解耦,导致快速旋转的水分子表现得如同无方向性的简单金属原子,增加了凝固前沿的结构采样效率。一方面,在相应的温度压力区间中,经典水分子模型所预测的塑性冰是否真实存在仍然有着不小争议;另一方面,这种可能的机制只能解释其快速生长的行为,对于动态载荷下液体在亚稳态极限附近的形核行为并未给出相应的物理图景。结合本研究中的斜波压缩模拟以及对于动载荷下水分子动力学性质的计算发现,水分子平移与旋转运动能力的解耦是其在高压下的本征属性,而非冰Ⅶ相凝固前沿的特征属性。高压下快速旋转的水分子打破了自身严格的方向性,使得氢键网络在重排列时的取向选择变得容易,而受限的平移特性导致冰Ⅶ相在形核阶段变得更加困难。因此,我们推断这可能造成了动态压缩实验中固体冰的慢速形核与快速生长。

3　结　论

利用深度学习方法构建的水模型计算了液态水沿等熵线在不同压力下的结构和性质,所有结果统计于表 1 中。为了说明方法和数据的可靠性,表 2 将本工作中环境压力下的计算结果与其他实验[33–34]、理论计算工作(第一性原理分子动力学[35–36]和经验力场 TIP4P/2005[37])进行了对比,图 5 展示了不同环境压力下的液态水 O-O RDF。结果显示,本工作中采用的 DNN 模型基本再现了 SCAN-DFT 的 O-O RDF,表明其在模拟液态水结构方面展示出了接近第一性原理的可靠精度。DNN 模型在 350 K 下的 O-O RDF 与在环境温度(300 K)下的实验测量结果最为接近,也与经验力场 SPC/E 在环境温度下的结果相近,产生差异是由于 DFT 计算本身对环境压力下液态水结构和性质的估计存在关于温度的误差导致的[15, 20, 38],该误差又在深度神经网络的训练过程中被模型所继承。如表 2 所示,黏度与平移

表 1　高压下液态水的性质

Table 1　Properties of liquid water under high pressure

Pressure/GPa	Density/(g·cm^{-3})		N_c(cutoff is 3.2 Å)		D/(10^{-9} m^2·s^{-1})		D_r/(rad^2·ps^{-1})		η/(mPa·s)	
	320 K	350 K	320 K	350 K	320 K	350 K	320 K	350 K	320 K	350 K
10^{-4}	1.007	1.005	4.051	4.053	1.652	3.503	1.216	2.084	1.612	0.633
1	1.269	1.251	5.297	5.295	1.699	3.209	1.687	2.803	1.723	1.089
3	1.459	1.437	6.837	6.835	0.845	1.857	1.817	3.139	3.932	1.532
5	1.574	1.557	7.953	7.953	0.443	1.182	1.766	3.150	6.408	3.426
7	1.667	1.647	8.789	8.789	0.222	0.706	1.685	3.096	19.410	5.644

表 2　环境压力下本研究与其他工作结果的对比

Table 2　Comparison of our MD simulation results with other works under ambient pressure

Condition	Temperature/K	Density/(g·cm^{-3})	N_c(cutoff is 3.2 Å)	D/(10^{-9} m^2·s^{-1})	D_r/(rad^2·ps^{-1})	η/(mPa·s)
This work	320	1.007	4.051	1.652	1.216	1.612
This work	350	1.005	4.053	3.503	2.084	0.633
Exp.[33–34]	298	0.997		2.300		0.892
Exp.[33]	333					0.467
Exp.[34]	343			5.610		
SCAN-DFT[35–36]	300			0.860		2.300
SCAN-DFT[35–36]	330			3.360		0.600
SCAN-DFT[35–36]	360			5.750		0.500
TIP4P/2005[37]	300			2.600		0.800
TIP4P/2005[37]	330			4.530		5.000
TIP4P/2005[37]	360			6.650		3.500

扩散系数展示出了类似的差异，环境温度下实验测量结果介于 DNN 模型中的 320 与 350 K 结果之间，第一性原理计算结果与 DNN 模型结果接近（微小误差可能来源于 AIMD 模拟较短的采样时间和较小的模拟体系[28, 35]）。虽然经验力场在环境压力下表现出比 DNN 模型更好的结果，但在宽压力区间的计算模拟中，DNN 模型的迁移能力优势仍然不可替代。

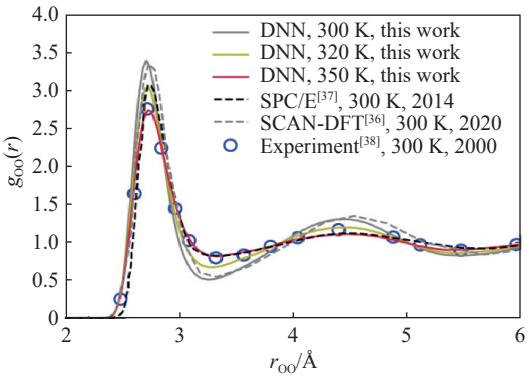


图 5　环境压力下不同工作中液态水的 O-O RDF 结果对比

Fig. 5　Comparison of calculated O-O RDF with other works under ambient pressure

在结构方面，高压下液态水更加凝聚，水分子的 4 配位局域环境逐渐被打破；微观动力学方面，水分子的旋转运动能力随着压强的增大显著增强，而平移运动能力随着压强的增大显著降低，高压下的液态水表现出本征旋转与平移运动能力解耦。分析产生这种现象的原因：前者是由于压力打破了水分子稳定的 4 配位局域环境，此时液态水中的氢键网络变得脆弱，水分子的旋转运动加剧；后者则是由于过冷液体中分子平动受到阻碍。水分子的 Δ_{MSD} 计算结果显示，在弹道输运区（t^2 关系上升区）、牢笼区（平台区）、扩散区（t 线性关系上升区）3 段式结构中，与玻璃液体类似的平台区的出现佐证了高压下分子平动受阻。宏观性质方面，计算结果表明，液态水的黏度随着压强升高快速增大，该结果与水分子的平移运动受阻相关联，在微观与宏观之间达成了统一。最后，本研究还发现，这种高压下水分子旋转能力的增强使得具有严格方向性的水分子变为如同球状的各向同性的简单金属原子，可能导致亚稳态水中的氢键网络重排列更为容易。上述结果有助于理解近期在动态压缩实验中观察到的液态水快速凝固现象。同时，该工作还将为液体在动态载荷下的响应、行星地壳深层水的性质等科学问题提供依据。

参考文献：

[1] GALLO P, AMANN-WINKEL K, ANGELL C A, et al. Water: a tale of two liquids [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(13): 7463–7500.

[2] BERNAL J D, FOWLER R H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions [J]. The Journal of Chemical Physics, 1933, 1(8): 515–548.

[3] PALLARES G, EL MEKKI AZOUZI M, GONZÁLEZ M A, et al. Anomalies in bulk supercooled water at negative pressure [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111(22): 7936–7941.

[4] GARTNER Ⅲ T E, PIAGGI P M, CAR R, et al. Liquid-liquid transition in water from first principles [J]. Physical Review Letters, 2022, 129(25): 255702.

[5] EICHLER J, STEFANSKI J, ROCA J M, et al. Shear and bulk viscosities of water up to 1.6 GPa and anomaly in the structural relaxation time [J]. Physical Review Letters, 2025, 134(13): 134101.

[6] DOLAN D H, KNUDSON M D, HALL C A, et al. A metastable limit for compressed liquid water [J]. Nature Physics, 2007, 3(5): 339–342.

[7] DUFFY T S, SMITH R F. Ultra-high pressure dynamic compression of geological materials [J]. Frontiers in Earth Science, 2019, 7: 23.

[8] MARSHALL M C, MILLOT M, FRATANDUONO D E, et al. Metastability of liquid water freezing into ice Ⅶ under dynamic compression [J]. Physical Review Letters, 2021, 127(13): 135701.

[9] PÉPIN C M, ANDRÉ R, OCCELLI F, et al. Metastable water at several compression rates and its freezing kinetics into ice Ⅶ [J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 8239.

[10] BERENDSEN H J C, GRIGERA J R, STRAATSMA T P. The missing term in effective pair potentials [J]. Journal of Physical Chemistry, 1987, 91(24): 6269–6271.

[11] JORGENSEN W L, CHANDRASEKHAR J, MADURA J D, et al. Comparison of simple potential functions for simulating

liquid water [J]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79(2): 926–935.

[12] YAGASAKI T, MATSUMOTO M, TANAKA H. Phase diagrams of TIP4P/2005, SPC/E, and TIP5P water at high pressure [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(31): 7718–7725.

[13] CAR R, PARRINELLO M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory [J]. Physical Review Letters, 1985, 55(22): 2471–2474.

[14] 邓莉, 刘红, 田华, 等. 高温高压下 $MgSiO_3$ 熔体结构的第一性原理分子动力学研究 [J]. 高压物理学报, 2014, 28(3): 273–282.
DENG L, LIU H, TIAN H, et al. First-principles molecular dynamics study of the structure of $MgSiO_3$ melt at high temperatures and high pressures [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2014, 28(3): 273–282.

[15] ZHANG L F, WANG H, CAR R, et al. Phase diagram of a deep potential water model [J]. Physical Review Letters, 2021, 126(23): 236001.

[16] CHANG X J, CHEN B, ZENG Q Y, et al. Theoretical evidence of H-He demixing under Jupiter and Saturn conditions [J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 8543.

[17] QIU R, ZENG Q Y, WANG H, et al. Anomalous thermal transport across the superionic transition in ice [J]. Chinese Physics Letters, 2023, 40(11): 116301.

[18] YANG F H, ZENG Q Y, CHEN B, et al. Lattice thermal conductivity of $MgSiO_3$ perovskite and post-perovskite under lower mantle conditions calculated by deep potential molecular dynamics [J]. Chinese Physics Letters, 2022, 39(11): 116301.

[19] CHEN T, LIU Q R, LIU Y, et al. Combining stochastic density functional theory with deep potential molecular dynamics to study warm dense matter [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2024, 9(1): 015604.

[20] CHEN M H, KO H Y, REMSING R C, et al. *Ab initio* theory and modeling of water [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114(41): 10846–10851.

[21] RAVELO R, HOLIAN B L, GERMANN T C. High strain rates effects in quasi-isentropic compression of solids [J]. AIP Conference Proceedings, 2009, 1195(1): 825–828.

[22] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al. LAMMPS—a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales [J]. Computer Physics Communications, 2022, 271: 108171.

[23] ZENG J Z, ZHANG D, LU D H, et al. DeePMD-kit V2: a software package for deep potential models [J]. The Journal of Chemical Physics, 2023, 159(5): 054801.

[24] GREEN M S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. Ⅱ. irreversible processes in fluids [J]. The Journal of Chemical Physics, 1954, 22(3): 398–413.

[25] KUBO R, YOKOTA M, NAKAJIMA S. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. Ⅱ. response to thermal disturbance [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1957, 12(11): 1203–1211.

[26] MAGINN E J, MESSERLY R A, CARLSON D J, et al. Best practices for computing transport properties 1. self-diffusivity and viscosity from equilibrium molecular dynamics [article v1.0] [J]. Living Journal of Computational Molecular Science, 2019, 1(1): 6324–6324.

[27] MAZZA M G, GIOVAMBATTISTA N, STARR F W, et al. Relation between rotational and translational dynamic heterogeneities in water [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(5): 057803.

[28] SILVESTRELLI P L. Transport properties in liquids from first-principles: the case of liquid water and liquid argon [J]. The Journal of Chemical Physics, 2023, 158(13): 134503.

[29] GOSLING E M, MCDONALD I R, SINGER K. On the calculation by molecular dynamics of the shear viscosity of a simple fluid [J]. Molecular Physics, 1973, 26(6): 1475–1484.

[30] BOWMAN R W, GIBSON G M, PADGETT M J, et al. Optical trapping at gigapascal pressures [J]. Physical Review Letters, 2013, 110(9): 095902.

[31] MATHAROO G S, RAZUL M S G, POOLE P H. Structural and dynamical heterogeneity in a glass-forming liquid [J]. Physical Review E, 2006, 74(5): 050502.

[32] ZHANG X, YAO Y F, LI H Y, et al. Fast crystal growth of ice Ⅶ owing to the decoupling of translational and rotational ordering [J]. Communications Physics, 2023, 6(1): 164.

[33] HARRIS K R, WOOLF L A. Temperature and volume dependence of the viscosity of water and heavy water at low temperatures [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004, 49(4): 1064–1069.

[34] KRYNICKI K, GREEN C D, SAWYER D W. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water [J]. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1978, 66: 199–208.

[35] HERRERO C, PAULETTI M, TOCCI G, et al. Connection between water's dynamical and structural properties: insights from

ab initio simulations [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2022, 119(21): e2121641119.

[36] YAO Y, KANAI Y. Temperature dependence of nuclear quantum effects on liquid water via artificial neural network model based on SCAN meta-GGA functional [J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 153(4): 044114.

[37] ORSI M. Comparative assessment of the ELBA coarse-grained model for water [J]. Molecular Physics, 2014, 112(11): 1566–1576.

[38] SOPER A K. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa [J]. Chemical Physics, 2000, 258(2/3): 121–137.

Translational-Rotational Decoupling Dynamics of High-Pressure Liquid Water under Quasi-Isentropic Compression

DENG Changhao[1,2], CHEN Bo[1,2,3], DAI Jiayu[1,2,3]

（1. *College of Science*, *National University of Defense Technology*, *Changsha* 410073, *Hunan*, *China*;
2. *Hunan Key Laboratory of Extreme Matter and Applications*, *National University of Defense Technology*, *Changsha* 410073, *Hunan*, *China*;
3. *Hunan Research Center of the Basic Discipline for Physical States*, *National University of Defense Technology*, *Changsha* 410073, *Hunan*, *China*）

Abstract: The ubiquitous presence of water, from Earth and planetary bodies to interstellar space, renders its phase behavior across an extensive thermodynamic range fundamental to understanding key scientific phenomena such as biochemical reactions, climate dynamics, and planetary evolution. Nevertheless, although liquid water exhibits distinct anomalous behaviors under extreme pressure, research has been hampered by experimental limitations and computational complexity, resulting in scarce atomic-scale data and hindered understanding of its microscopic mechanisms. To address this, our study employed a deep learning interaction model trained on high-precision *ab initio* data. Employing molecular dynamics simulations, we compressed liquid water isentropically to tens of thousands of atmospheres. Systematic analysis of its structural and dynamic properties revealed that elevated pressure significantly disrupts the inherent tetrahedral local coordination of water molecules, enhancing their rotational mobility. Conversely, translational mobility is severely suppressed in this highly condensed state. The mean squared displacement of water molecules under high pressure exhibits a characteristic three-stage behavior which is typical of glassy systems: ballistic transport, a plateau, and diffusion. Macroscopically, this reduced translational mobility manifests as a substantial increase in shear viscosity. A critical finding is that, unlike supercooled water under ambient pressure where translational and rotational motions are strongly coupled, liquid water under dynamic high pressure exhibits an intrinsic decoupling of these motions. The insights from this work are expected to offer significant microscopic understanding for crucial scientific questions, including the response of materials under dynamic loading and the solidification of metastable liquids.

Keywords: liquid water; molecular dynamics simulation; over driven metastability; microscopic structure; dynamical property