纯水液-气界面的二维氢键网络

上半场 第3组

2025.5.21

分工

- 和频光谱：陶轩昊* 卞皓楠 李俊豪
- MD模拟：胡啸天* 邓璐羽
- 模拟数据处理：汪子涵*（密度曲线） 董斐（偶极取向分布）

  许嘉麟（MSD） 班仪霖（取向概率分布）

上帝创造体相，魔鬼发明表面。

God made the bulk, surfaces were invented by the devil.

——Pauli

实验

和频光谱 偏振分析

偏振分析

和频光谱通过控制入射的IR和VIS，探测出射的SFG获得关于$\chi^{(2)}$的信息

⇩

Configuration: 频率、入射角、偏振

特别地，对于不同的偏振，探测得到的是$\chi^{(2)}$的不同张量元。而不同张量元对分子键振动的取向、对称性敏感性不同。

偏振分析：分析不同的张量元的大小，从而确定键振动的取向、对称性等性质。

确定free-OH键取向——SFG光谱的获取

为了做偏振分析，显然需要光不同偏振态下的不同SFG光谱。

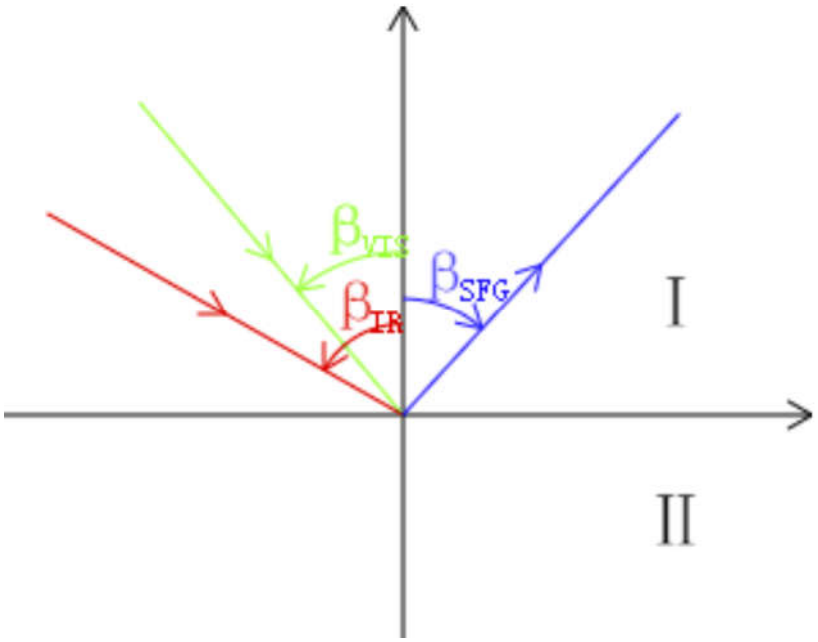


图 1.1　光路图

在实验中，IR、VIS、SFG光都在一个平面上，所以可以记垂直于这个平面的偏振态为s，平行于这个平面的偏振态为p。

如偏振态ssp就是指SFG是s光、 VIS是s光、IR是p光。

确定free-OH键取向——SFG光谱的获取

实验中获取不同Configuration下不同偏振态的光谱如右图。

其中λ_{VIS} =532nm，

表 1.1 实验架构

Configuration	λ(nm)	β(IR)	β(VIS)
1	532	55	37
2	532	55	45
3	532	57	48
4	532	55	63

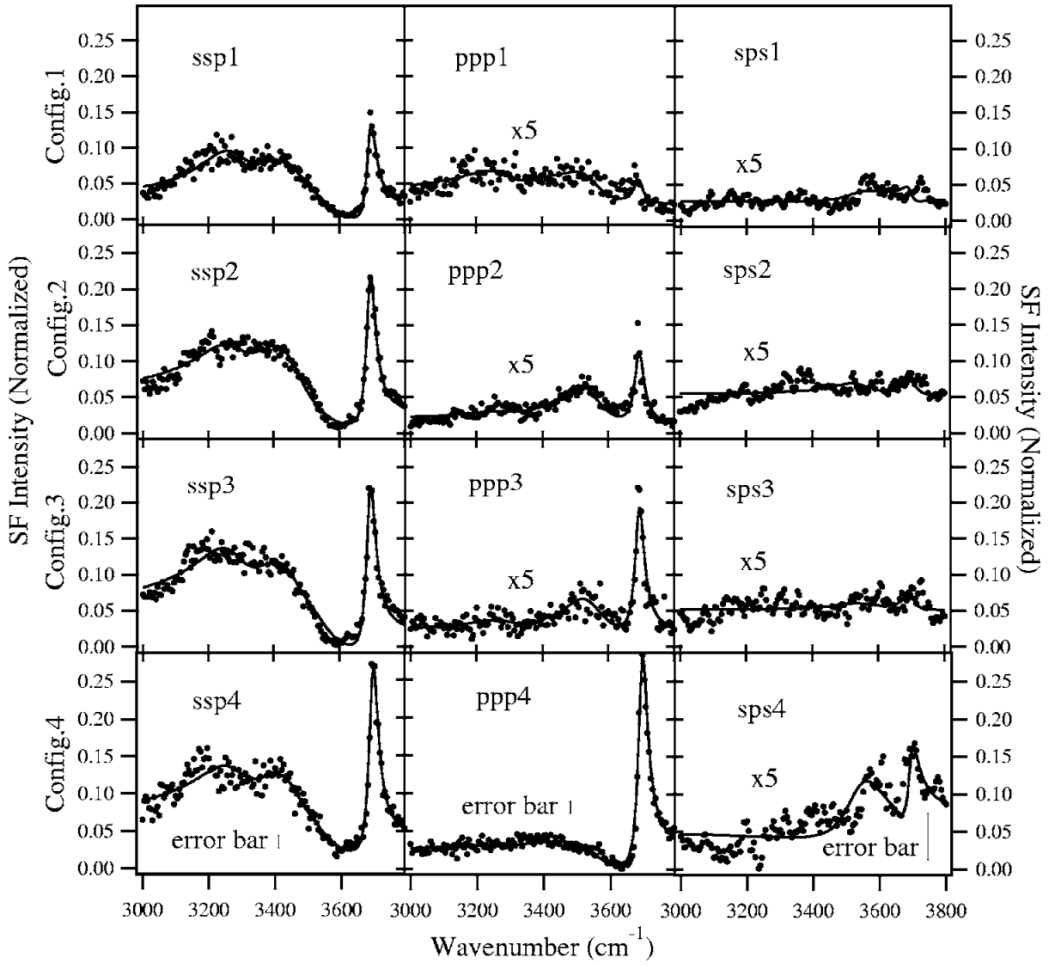


图 1.2 不同架构下的光谱

确定free-OH键取向——谱的分解

一个本征频率为ω的振动模式对谱贡献的线型是什么？

洛伦兹线型：

$$I(\omega_{IR}) = \frac{A_q^2}{\left(\omega_q - \omega_{IR}\right)^2 + \Gamma_q^2}$$

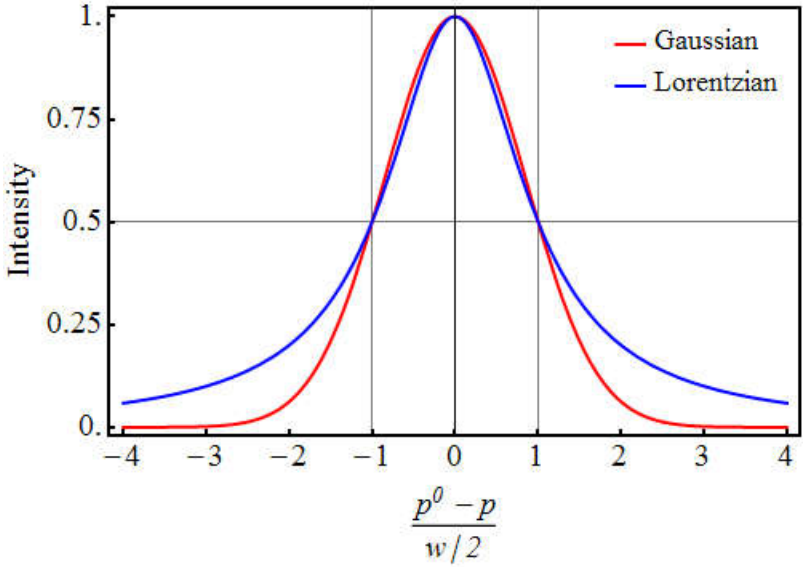


图 1.3　洛伦兹线型与高斯线型

?

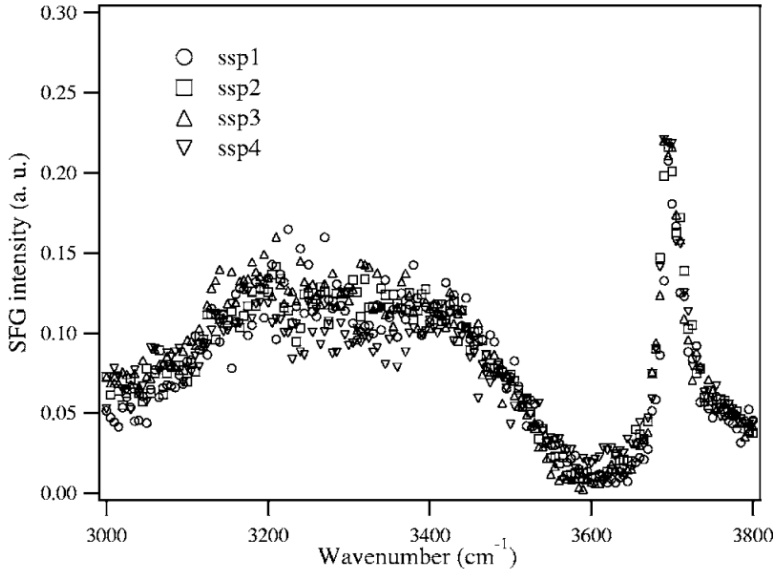


图 1.4　水的SFG光谱

确定free-OH键取向——谱的分解

对于一个复杂的谱，起作用的不是一个振动模式，而是多个振动模式的线性叠加。

要知到哪些振动模式起了作用，这些振动模式的频率、振幅、线宽是什么，需要进行谱的分解。就是用计算机将这个复杂的谱拟合成若干个洛伦兹线型(或者高斯、Voigt线型)的叠加，也即若干个振动状态的叠加。

表 1.2　计算机拟合结果

$\omega_q(\mathrm{cm}^{-1})$			3281±5	3446±3	3536±6	3693±1
$\Gamma_q(\mathrm{cm}^{-1})$			89±9	103±7	77±11	17±1
Config. 1	*ssp*	0.17±0.01	−6.7±0.6	−20.1±1.3	−5.2±1.2	6.8±0.2
	ppp	−0.04±0.01	3.2±0.5	2.6±0.7	5.0±0.4	1.1±0.1
	sps	−0.01±0.01	−0.1±0.1	−0.2±0.1	−3.5±0.5	0.9±0.2

确定free-OH键取向——谱的分解

现在我们知道： free-OH键会贡献一个频率在3693cm^{-1}的洛伦兹线型，且对于不同的偏振态，贡献的线型振幅不同。

我们现在想知道： free-OH键的取向和取向分布。

那么如何将取向和振幅联系起来呢？

表1.3 计算机拟合结果

ω_q(cm^{-1})			3281±5	3446±3	3536±6	3693±1
Γ_q(cm^{-1})			89±9	103±7	77±11	17±1
Config. 1	*ssp*	0.17±0.01	−6.7±0.6	−20.1±1.3	−5.2±1.2	6.8±0.2
	ppp	−0.04±0.01	3.2±0.5	2.6±0.7	5.0±0.4	1.1±0.1
	sps	−0.01±0.01	−0.1±0.1	−0.2±0.1	−3.5±0.5	0.9±0.2

确定free-OH键取向——分析谱强度

计算键取向在不同角度、不同取向分布对不同偏振态的贡献。

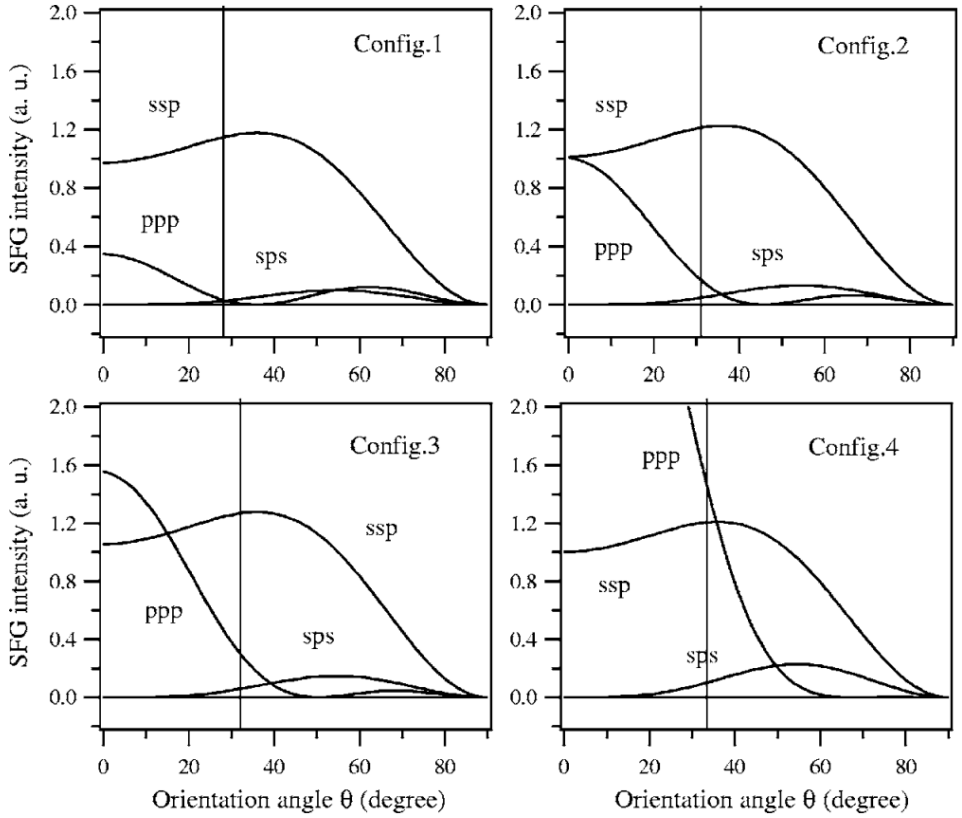


图 1.5 计算机计算结果

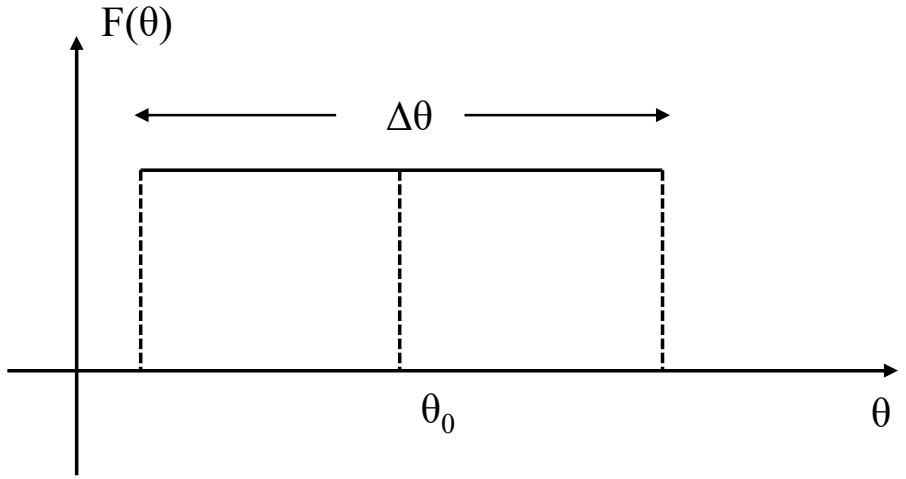


图 1.6 键取向角均匀分布

左图即为在不同Configuration、不同偏振态下，假设取向分布$\Delta\theta = 0$时，频率为3693cm^{-1}的C_{∞}振动模式不同取向角对应的振幅平方的相对大小。

确定free-OH键取向——分析谱强度

这样一来，通过比较实验获得的(A_{ssp}/A_{ppp})^2和计算获得的$(A_{ssp}(\theta)/A_{ppp}(\theta))$^2，得到θ的值。

表 1.4　计算机拟合结果

$\omega_q(cm^{-1})$			3281±5	3446±3	3536±6	3693±1
$\Gamma_q(cm^{-1})$			89±9	103±7	77±11	17±1
Config. 1	*ssp*	0.17±0.01	−6.7±0.6	−20.1±1.3	−5.2±1.2	6.8±0.2
	ppp	−0.04±0.01	3.2±0.5	2.6±0.7	5.0±0.4	1.1±0.1
	sps	−0.01±0.01	−0.1±0.1	−0.2±0.1	−3.5±0.5	0.9±0.2
Config. 2	*ssp*	0.19±0.01	−8.3±0.6	−24.0±3.5	−5.0±3.5	8.5±0.1
	ppp	−0.02±0.01	1.1±0.5	0.0±0.8	6.9±0.3	2.4±0.6
	sps	0.02±0.01	−0.1±0.1	−0.3±0.1	−4.5±0.5	1.6±0.1
Config. 3	*ssp*	0.22±0.01	−10.1±0.7	−22.8±1.5	−7.0±2.0	8.8±0.2
	ppp	−0.01±0.01	2.4±0.6	0.9±0.7	6.6±0.3	2.8±0.1
	sps	0.01±0.01	−0.2±0.1	−0.3±0.1	−3.4±0.7	1.4±0.2
Config. 4	*ssp*	0.21±0.01	−8.8±0.7	−23.3±1.4	−5.0±1.5	9.2±0.2
	ppp	0.15±0.01	−1.0±0.8	−3.0±1.3	−9.0±0.7	9.3±0.2
	sps	0.01±0.01	−0.2±0.1	−0.4±0.1	−6.6±0.8	3.1±0.2

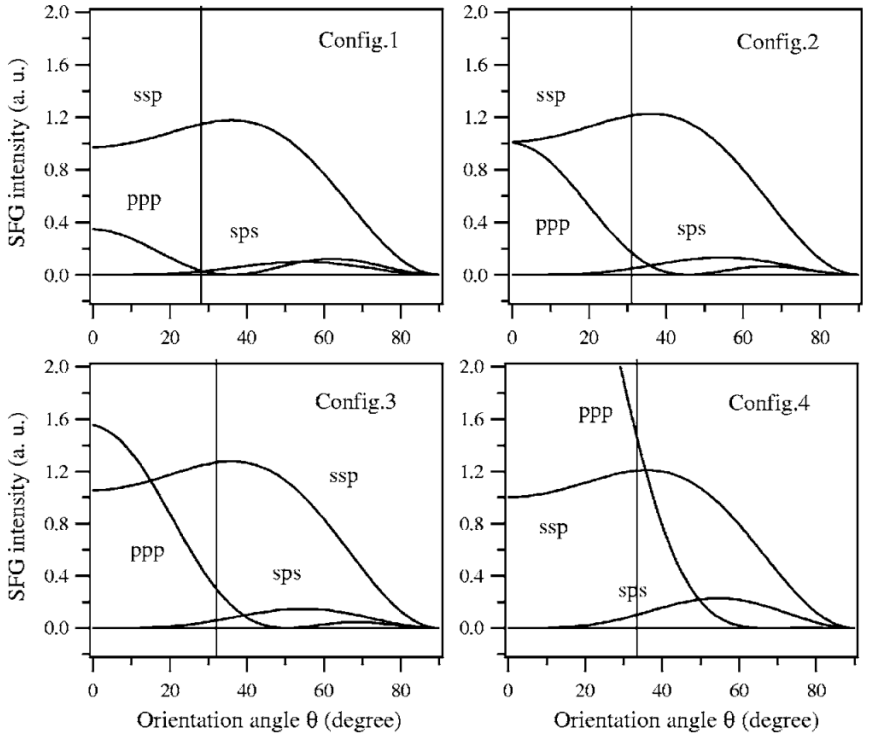


图 1.7　确定键角

研讨

为什么只用A_{ssp}或A_{ppp}，而不用A_{sps}?

$\omega_q(\mathrm{cm}^{-1})$			3281±5	3446±3	3536±6	3693±1
$\Gamma_q(\mathrm{cm}^{-1})$			89±9	103±7	77±11	17±1
Config. 1	*ssp*	0.17±0.01	−6.7±0.6	−20.1±1.3	−5.2±1.2	6.8±0.2
	ppp	−0.04±0.01	3.2±0.5	2.6±0.7	5.0±0.4	1.1±0.1
	sps	−0.01±0.01	−0.1±0.1	−0.2±0.1	−3.5±0.5	0.9±0.2
Config. 2	*ssp*	0.19±0.01	−8.3±0.6	−24.0±3.5	−5.0±3.5	8.5±0.1
	ppp	−0.02±0.01	1.1±0.5	0.0±0.8	6.9±0.3	2.4±0.6
	sps	0.02±0.01	−0.1±0.1	−0.3±0.1	−4.5±0.5	1.6±0.1
Config. 3	*ssp*	0.22±0.01	−10.1±0.7	−22.8±1.5	−7.0±2.0	8.8±0.2
	ppp	−0.01±0.01	2.4±0.6	0.9±0.7	6.6±0.3	2.8±0.1
	sps	0.01±0.01	−0.2±0.1	−0.3±0.1	−3.4±0.7	1.4±0.2

回到二维氢键网络...

之前的内容告诉我们，要进行一次完整的偏振分析：

SFG光谱的获取 ⟹ 谱的分解 ⟹ 分析谱强度

TABLE I. The fitting results of the SFG spectra at air/water interface. The spectra are fitted with Lorentzian lin shape function as Eq. (6). The peak position of the vibrational modes ω_q, the peak width Γ_q, and the oscillato strength factor $\chi_{\mathrm{eff},q,ijk}$ of the vibrational modes are listed. The first column is the fitted value for $\chi_{\mathrm{NR,eff},ijk}$. Th relative error in the fitting of *sps* is larger because of the small signal strength for the *sps* spectra.

$\omega_q(\mathrm{cm}^{-1})$			3281±5	3446±3	3536±6	3693±1
$\Gamma_q(\mathrm{cm}^{-1})$			89±9	103±7	77±11	17±1
Config. 1	*ssp*	0.17±0.01	−6.7±0.6	−20.1±1.3	−5.2±1.2	6.8±0.2
	ppp	−0.04±0.01	3.2±0.5	2.6±0.7	5.0±0.4	1.1±0.1
	sps	−0.01±0.01	−0.1±0.1	−0.2±0.1	−3.5±0.5	0.9±0.2
Config. 2	*ssp*	0.19±0.01	−8.3±0.6	−24.0±3.5	−5.0±3.5	8.5±0.1
	ppp	−0.02±0.01	1.1±0.5	0.0±0.8	6.9±0.3	2.4±0.6
	sps	0.02±0.01	−0.1±0.1	−0.3±0.1	−4.5±0.5	1.6±0.1
Config. 3	*ssp*	0.22±0.01	−10.1±0.7	−22.8±1.5	−7.0±2.0	8.8±0.2
	ppp	−0.01±0.01	2.4±0.6	0.9±0.7	6.6±0.3	2.8±0.1
	sps	0.01±0.01	−0.2±0.1	−0.3±0.1	−3.4±0.7	1.4±0.2
Config. 4	*ssp*	0.21±0.01	−8.8±0.7	−23.3±1.4	−5.0±1.5	9.2±0.2
	ppp	0.15±0.01	−1.0±0.8	−3.0±1.3	−9.0±0.7	9.3±0.2
	sps	0.01±0.01	−0.2±0.1	−0.4±0.1	−6.6±0.8	3.1±0.2

图 1.7　研讨使用数据

回到二维氢键网络…

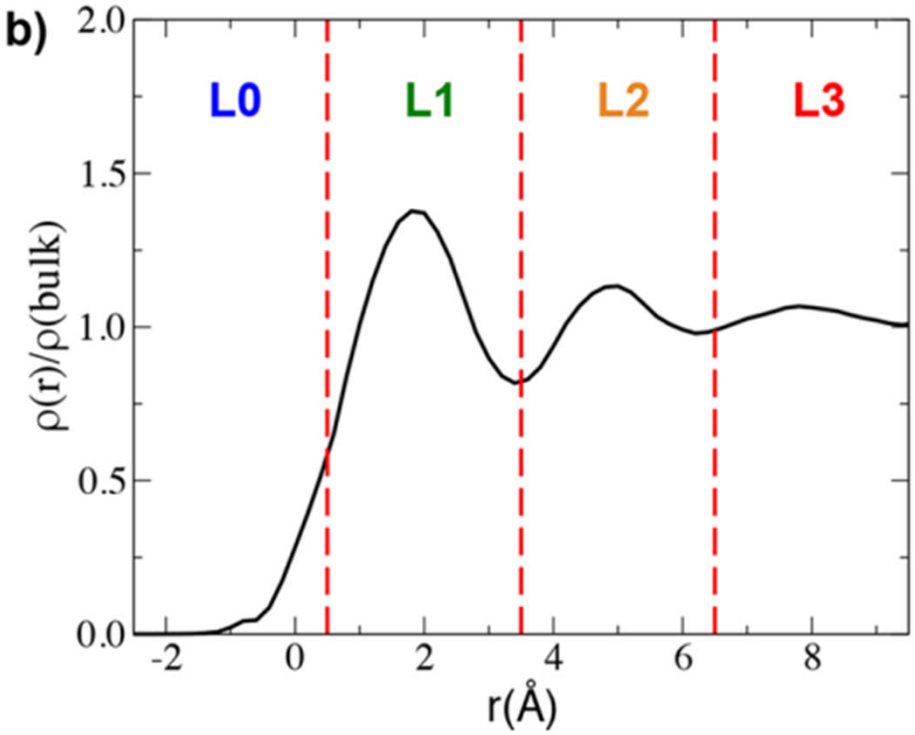


图 1.8　利用瞬时界面计算方法得到的密度分布图

表1.5 各层水分子的平均氢键配位数[2,3]

L0	L1	L2	L3
1.7	2.9	3.4	3.4

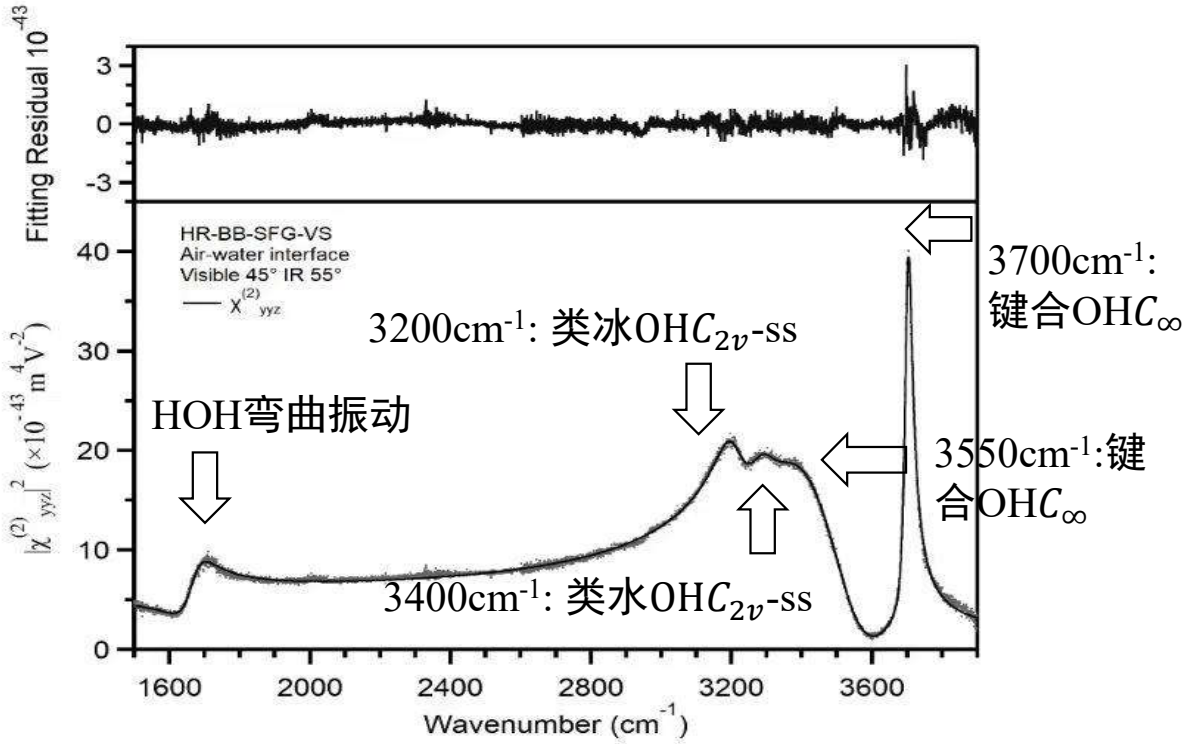


图 1.9　不同类振动模式对谱的贡献区域

回到二维氢键网络...

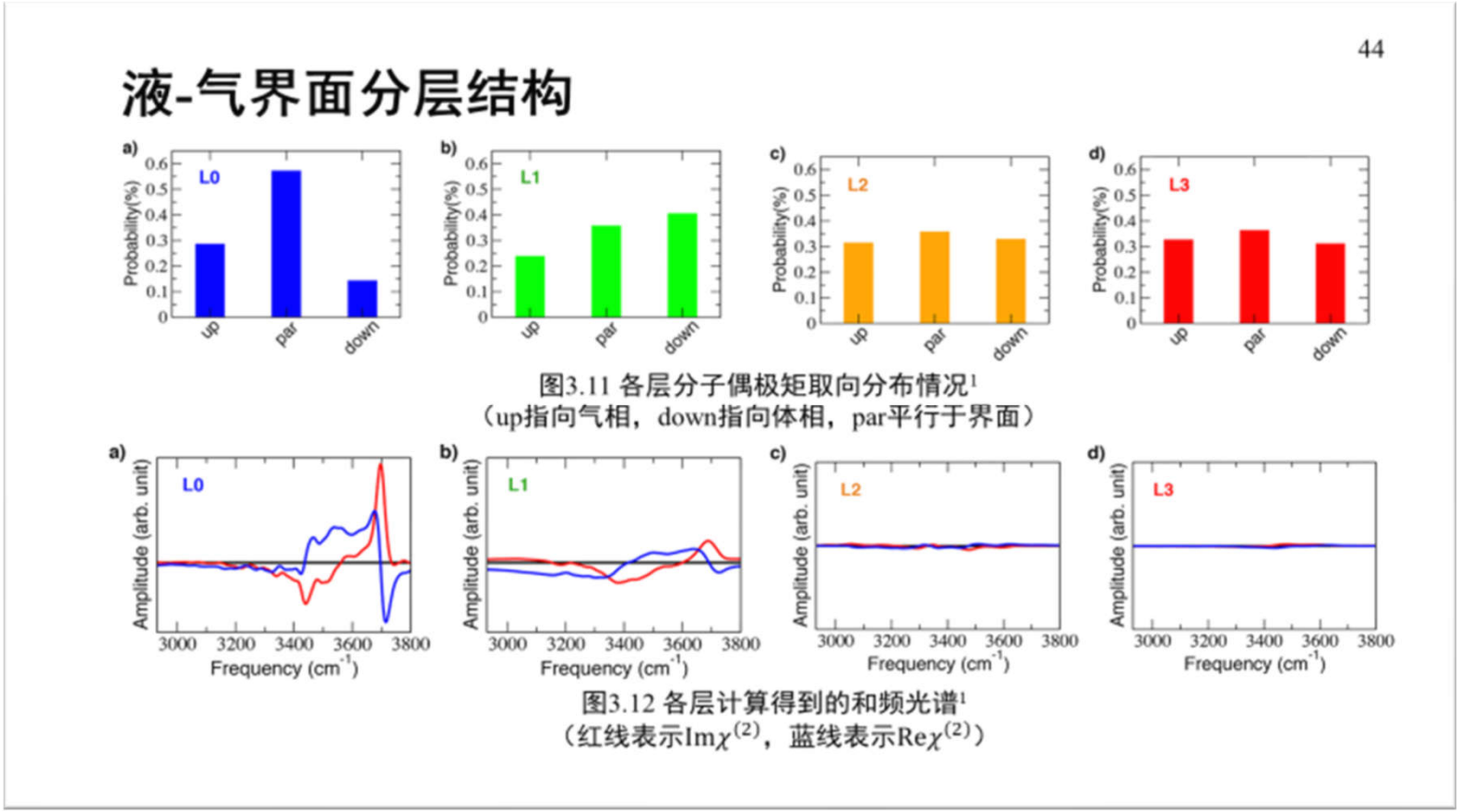


图 1.10　界面分层结构

这提示我们要想研究二维氢键网络处(L1层)分子的取向，应该注意3100~3400cm^{-1}处的谱强度。

这段对应的是类冰OH的C_{2v}-ss振动模式。

对数据操作如下：

1. 假设数据计算值足够精确
2. 对不确定度区间进行适当放缩
3. 结合React App模拟结果获得θ区间

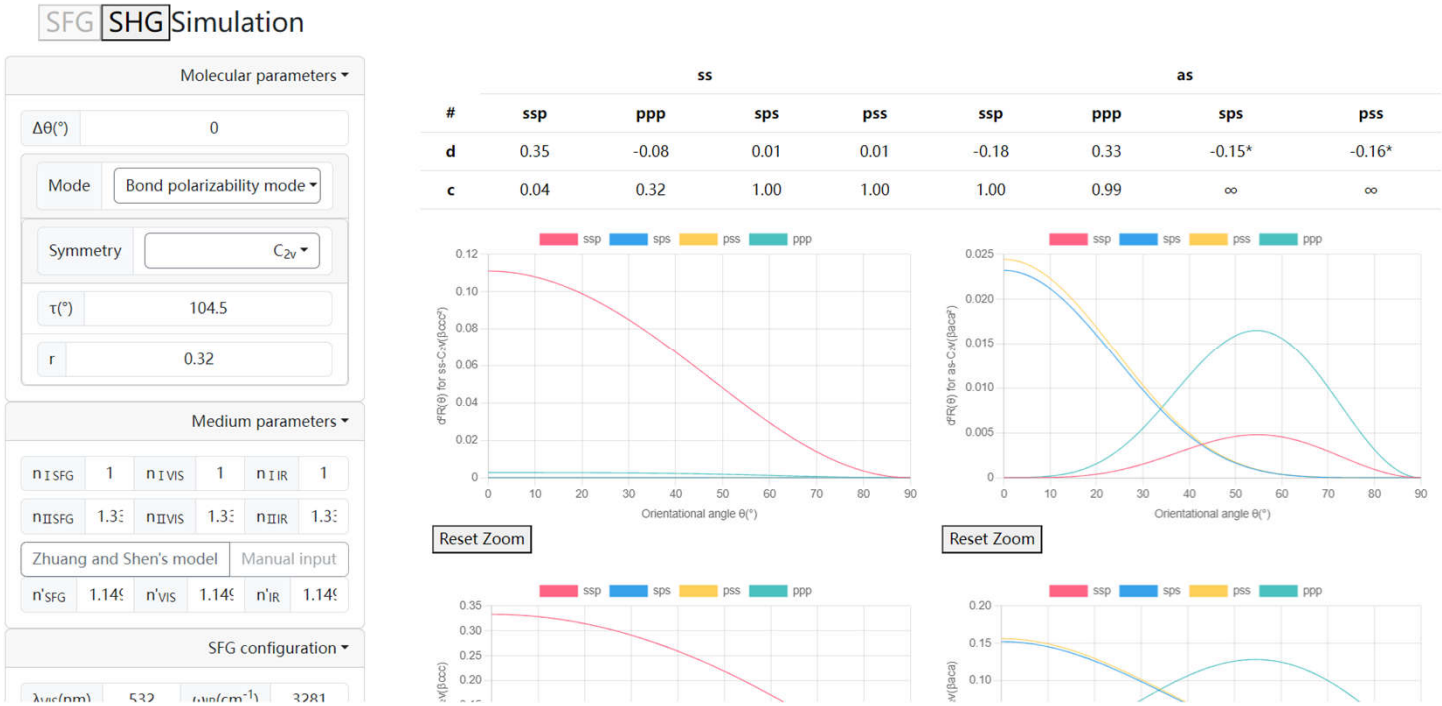


图 1.11　React App操作界面

导出数据得到表格并处理

表 1.5　论文数据表

N13

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	X Labels	ssp	sps	pss	ppp		ssp/ppp			
2	0	0.1110642	0	0	0.00276		40.24062365			
3	0.5	0.1110565	7.27E-13	7.67E-13	0.00276		40.23805048			
4	1	0.1110331	1.16E-11	1.23E-11	0.0027599		40.23031693			
5	1.5	0.1109942	5.89E-11	6.21E-11	0.0027599		40.21745341			
6	2	0.1109397	1.86E-10	1.96E-10	0.0027597		40.19946219			
7	2.5	0.1108697	4.53E-10	4.78E-10	0.0027596		40.17636085			
8	3	0.1107841	9.39E-10	9.89E-10	0.0027594		40.14815377			
9	3.5	0.1106831	1.74E-09	1.83E-09	0.0027592		40.11488892			
10	4	0.1105665	2.96E-09	3.12E-09	0.0027589		40.07658685			
11	4.5	0.1104345	4.72E-09	4.98E-09	0.0027586		40.03328285			
12	5	0.1102871	7.18E-09	7.57E-09	0.0027582		39.98501347			
13	5.5	0.1101243	1.05E-08	1.11E-08	0.0027578		39.93182989			
14	6	0.1099461	1.48E-08	1.56E-08	0.0027574		39.87376993			
15	6.5	0.1097526	2.03E-08	2.14E-08	0.0027568		39.81090035			
16	7	0.1095438	2.73E-08	2.87E-08	0.0027563		39.74325968			
17	7.5	0.1093198	3.58E-08	3.77E-08	0.0027557		39.67091633			
18	8	0.1090807	4.61E-08	4.87E-08	0.002755		39.59393811			
19	8.5	0.1088264	5.86E-08	6.17E-08	0.0027542		39.51238003			
20	9	0.108557	7.33E-08	7.73E-08	0.0027534		39.42632476			
21	9.5	0.1082727	9.05E-08	9.55E-08	0.0027525		39.33584206			
22	10	0.1079734	1.11E-07	1.17E-07	0.0027515		39.24101478			
23	10.5	0.1076593	1.34E-07	1.41E-07	0.0027505		39.14192661			
24	11	0.1073304	1.60E-07	1.69E-07	0.0027493		39.03864679			
25	11.5	0.1069867	1.90E-07	2.01E-07	0.0027481		38.93127268			
26	12	0.1066285	2.24E-07	2.36E-07	0.0027467		38.8198881			
27	12.5	0.1062556	2.62E-07	2.77E-07	0.0027453		38.70458981			

结合论文中给出的数据得到$\theta - \Delta\theta$关系

分析图表如下：

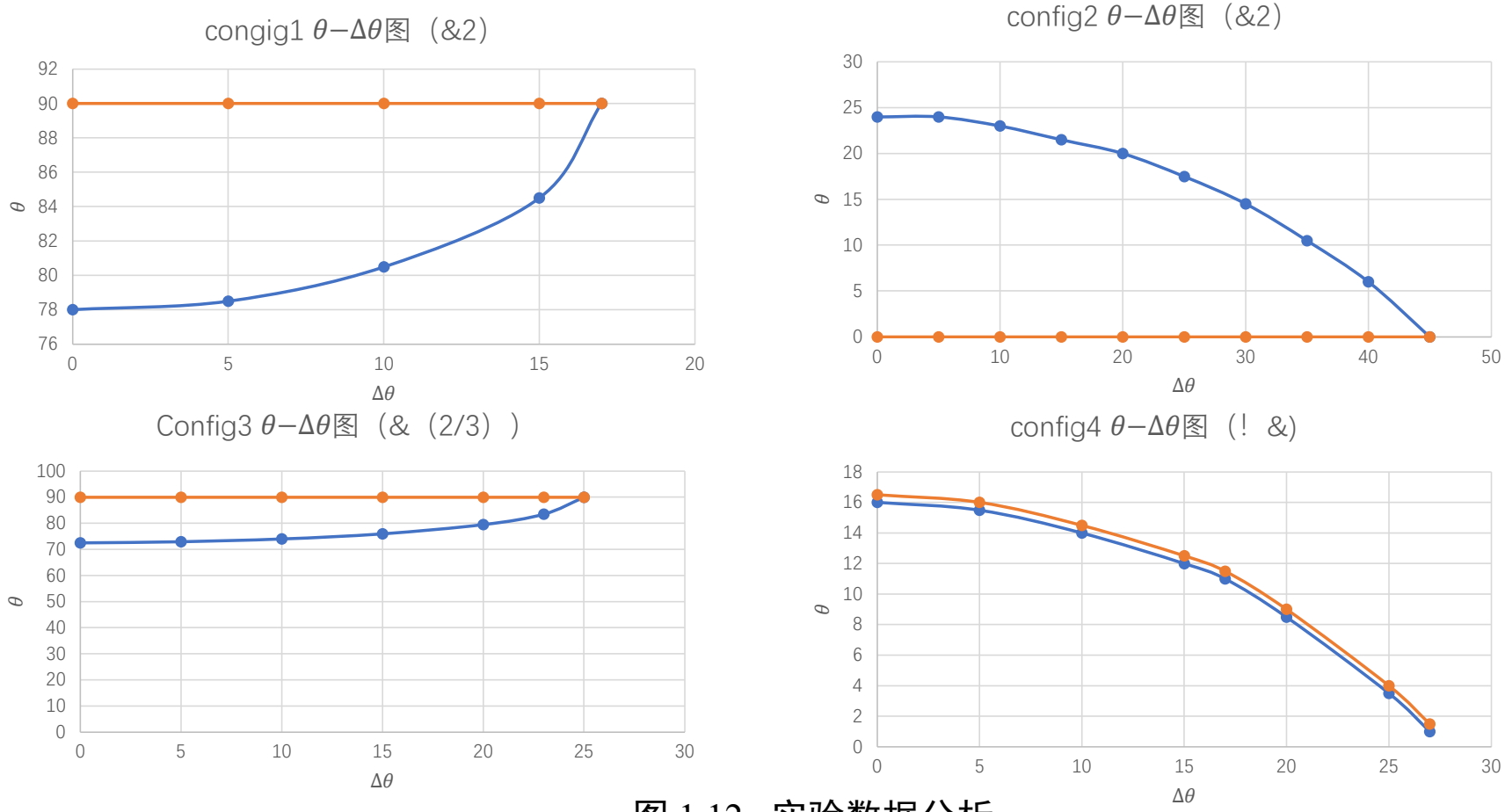


图 1.12　实验数据分析

注：&n表示区间缩小倍数，！&表示精确取值

sps和ssp中心值

用实验数据提供的四组不同Configuration中ssp和sps振幅中心值进行计算，改变$\Delta\theta$确定θ，绘制$\Delta\theta$-θ曲线。

由于现实中类冰OH只有一个确定的$\Delta\theta$-θ，因此理想情况下，四组数据绘制的$\Delta\theta$-θ曲线将有一个共同的交点确定一个$\Delta\theta$-θ。

表 1.5　ssp和sps偏振分析

configuration	Δθ(°)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	85
1	θ(°)	47.25	47.20	47.50	47.90	48.60	50.00	52.60	57.90	69.00	85.50
2	θ(°)	37.20	36.80	35.80	34.40	31.60	28.00	23.25	17.25		
3	θ(°)	50.60	50.50	51.00	52.10	54.00	57.20	63.50	79.75		
4	θ(°)	46.25	46.30	46.50	46.75	47.25	48.25	50.25	54.25	62.50	70.00

sps和ssp中心值

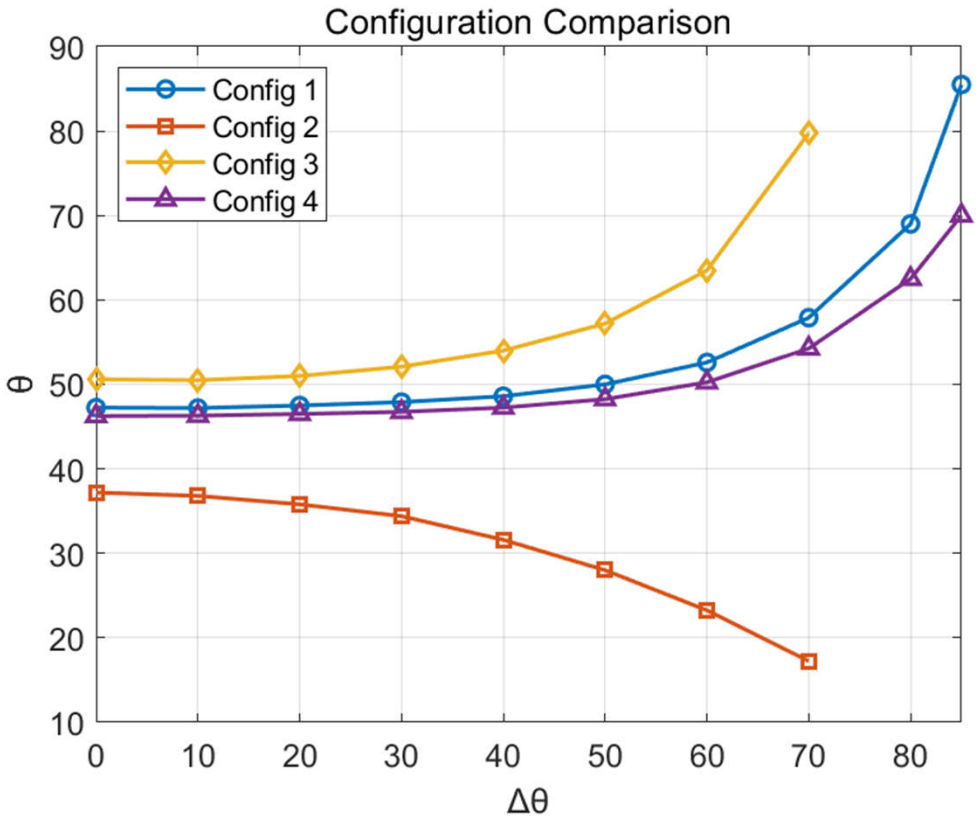


图 1.13　四组Configuration的$\Delta\theta$-θ图

我们看到，并没有出现交点。只在$\Delta\theta = 0°$处得到的θ比较集中，排除偏差较大的值(Configuration 2)，得到$\theta = 48.0°$。

为什么会出现误差？

数据质量比较差，信噪比太低，导致曲线拟合、谱分解误差很大。

未来如果能获得更精确的数据，进行拟合，按照此范式是很有希望的。

其他展望/说明

在这里我们基于模拟的指导，试图确定类冰OHC_{2v}区单独属于L1层的类冰水分子(即O原子处形成多个氢键的水分子偶极矩)的朝向。

然而：

1. L1类冰水只是L1水分子的一小部分，只能确定一部分水分子的朝向是远远不能从实验上充分证明二维氢键网络存在；
2. 受限于数据质量，得到的数据是很不可信的；
3. 依赖模拟的结果，不能直接证明类冰OHC_{2v}区单独属于L1层类冰水。

王老师介绍SFG



A meeting with Enrico Fermi

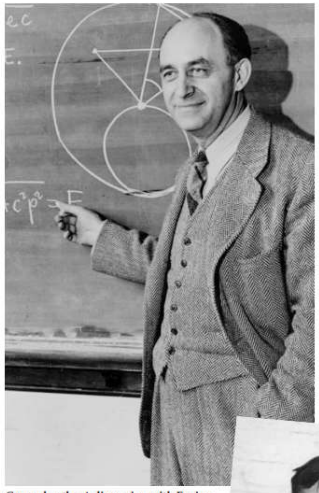
How one intuitive physicist rescued a team from fruitless research.

Freeman Dyson

One of the big turning points in my life was a meeting with Enrico Fermi in the spring of 1953. In a few minutes, Fermi politely but ruthlessly demolished a programme of research that my students and I had been pursuing for several years. He probably saved us from several more years of fruitless wandering along a road that was leading nowhere. I am eternally grateful to him for destroying our illusions and telling us the bitter truth.

Fermi was one of the great physicists of our time, outstanding both as a theorist and as an experimenter. He led the team that built the first nuclear reactor in Chicago in 1942. By 1953 he was head of the team that built the Chicago cyclotron, and was using it to explore the strong forces that hold nuclei together. He made the first accurate measurements of the scattering of mesons by protons, an experiment that gave the most direct evidence then available of the nature of the strong forces.

At that time I was a young professor of theoretical physics at Cornell University, responsible for directing the research of a small army of graduate students and postdocs. I had put them to work calculating meson–proton scattering, so that their theoretical calculations could be compared with Fermi's measurements. In 1948 and 1949 we had made similar calculations of atomic processes, using the theory of quantum electrodynamics, and found spectacular agreement between experiment and theory. Quantum electrodynamics is the theory of electrons and photons interacting through electromagnetic forces. Because the electromagnetic forces are weak, we could calculate the atomic processes precisely. By 1951, we had triumphantly finished the atomic calculations and were looking for fresh fields to conquer. We decided to use the same techniques of calculation to explore the strong nuclear forces. We began by calculating meson–proton scattering, using a theory of the strong forces known as pseudoscalar meson theory. By the spring of 1953, after heroic efforts, we had plotted theoretical graphs of meson–proton scattering. We joyfully observed that our calculated numbers agreed pretty well with Fermi's measured numbers. So I made an appointment to meet with Fermi and show him our results. Proudly, I rode the Greyhound bus from Ithaca to Chicago with a package of our theoretical graphs to show to Fermi.





Crossed paths: A discussion with Enrico Fermi (above) made Freeman Dyson (right) change his career direction.

When I arrived in Fermi's office, I handed the graphs to Fermi, but he hardly glanced at them. He invited me to sit down, and asked me in a friendly way about the health of my wife and our newborn baby son, now fifty years old. Then he delivered his verdict in a quiet, even voice. "There are two ways of doing calculations in theoretical physics", he said. "One way, and this is the way I prefer, is to have a clear physical picture of the process that you are calculating. The other way is to have a precise and self-consistent mathematical formalism. You have neither." I was slightly stunned, but ventured to ask him why he did not consider the pseudoscalar meson theory to be a self-consistent mathematical formalism. He replied, "Quantum electrodynamics is a good theory because the forces are weak, and when the formalism is ambiguous we have a clear physical picture to guide us. With the pseudoscalar meson theory there is no physical picture, and the forces are so strong that nothing converges. To reach your calculated results, you had to introduce arbitrary cut-off procedures that are not based either on solid physics or on solid mathematics."

In desperation I asked Fermi whether he was not impressed by the agreement between our calculated numbers and his measured numbers. He replied, "How many arbitrary parameters did you use for your calculations?" I thought for a moment about our cut-off procedures and said, "Four." He said, "I remember my friend Johnny von Neumann used to say, with four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk." With that, the conversation was over. I thanked Fermi for his time and trouble, and sadly took the next bus back to Ithaca to tell the bad news to the students. Because it was important for the students to have their names on a published paper, we did not abandon our calculations immediately. We finished them and wrote a long paper that was duly published in the *Physical Review* with all our names on it. Then we dispersed to find other lines of work. I escaped to Berkeley, California, to start a new career in condensed-matter physics.

Looking back after fifty years, we can clearly see that Fermi was right. The crucial discovery that made sense of the strong forces was the quark. Mesons and protons are little bags of quarks. Before Murray Gell-Mann discovered quarks, no theory of the strong forces could possibly have been adequate. Fermi knew nothing about quarks, and died before they were discovered. But somehow he knew that something essential was missing in the meson theories of the 1950s. His physical intuition told him that the pseudoscalar meson theory could not be right. And so it was Fermi's intuition, and not any discrepancy between theory and experiment, that saved me and my students from getting stuck in a blind alley. ■

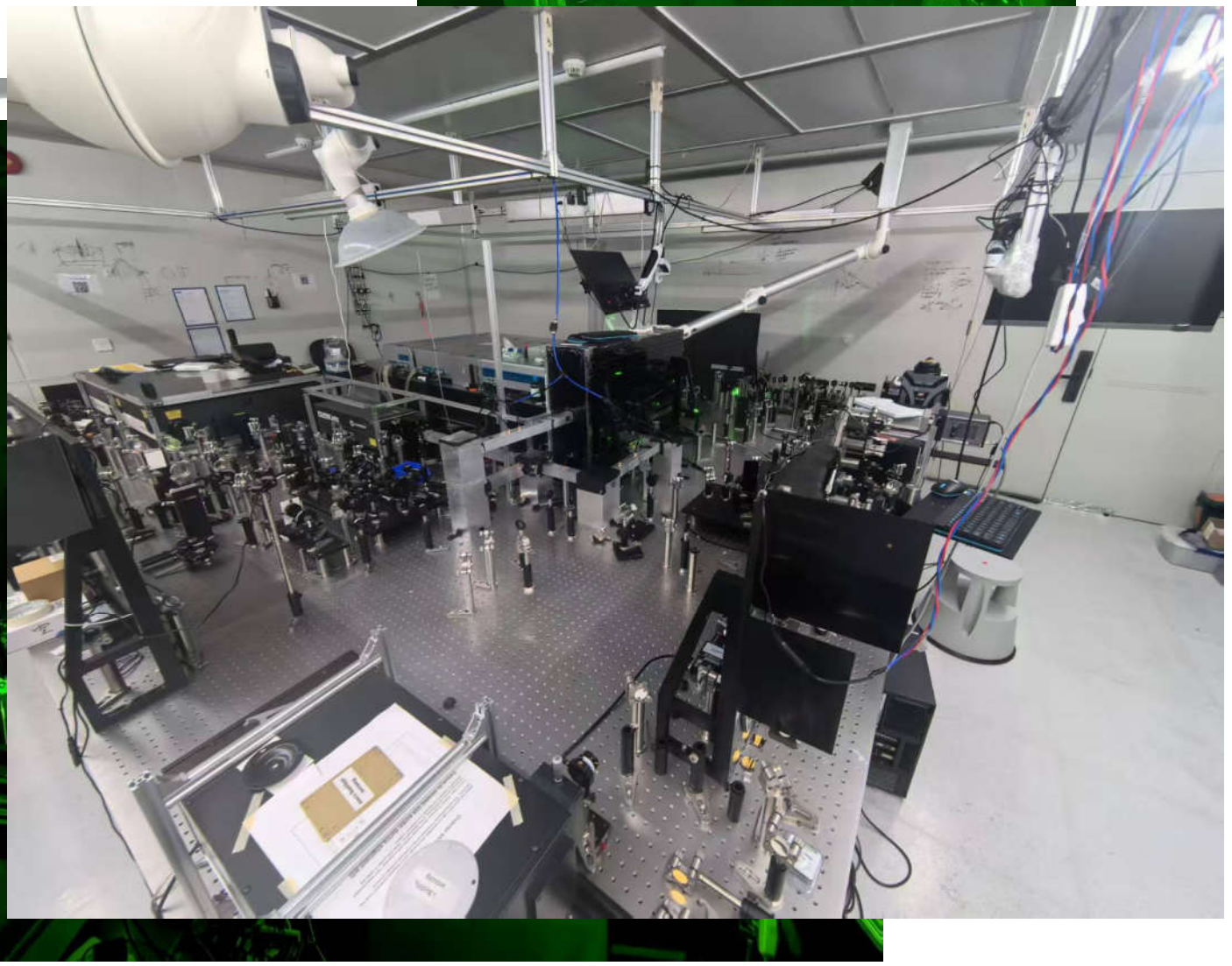
Freeman Dyson is at the Institute for Advanced Study, Einstein Drive, Princeton, New Jersey 08540, USA.

UNIV. CHIC.-ACCOMP. EMILIO SEGRÈ VISUAL ARCHIVES
HEIKA DAVIS PHOTOGRAPH EMILIO SEGRÈ VISUAL ARCHIVES

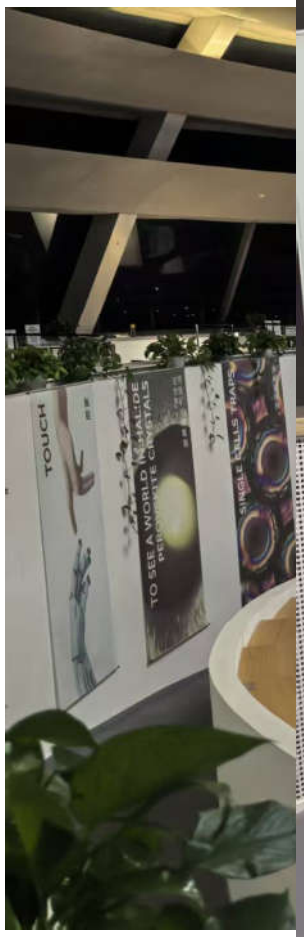
©2004 Nature Publishing Group

SFG实验室

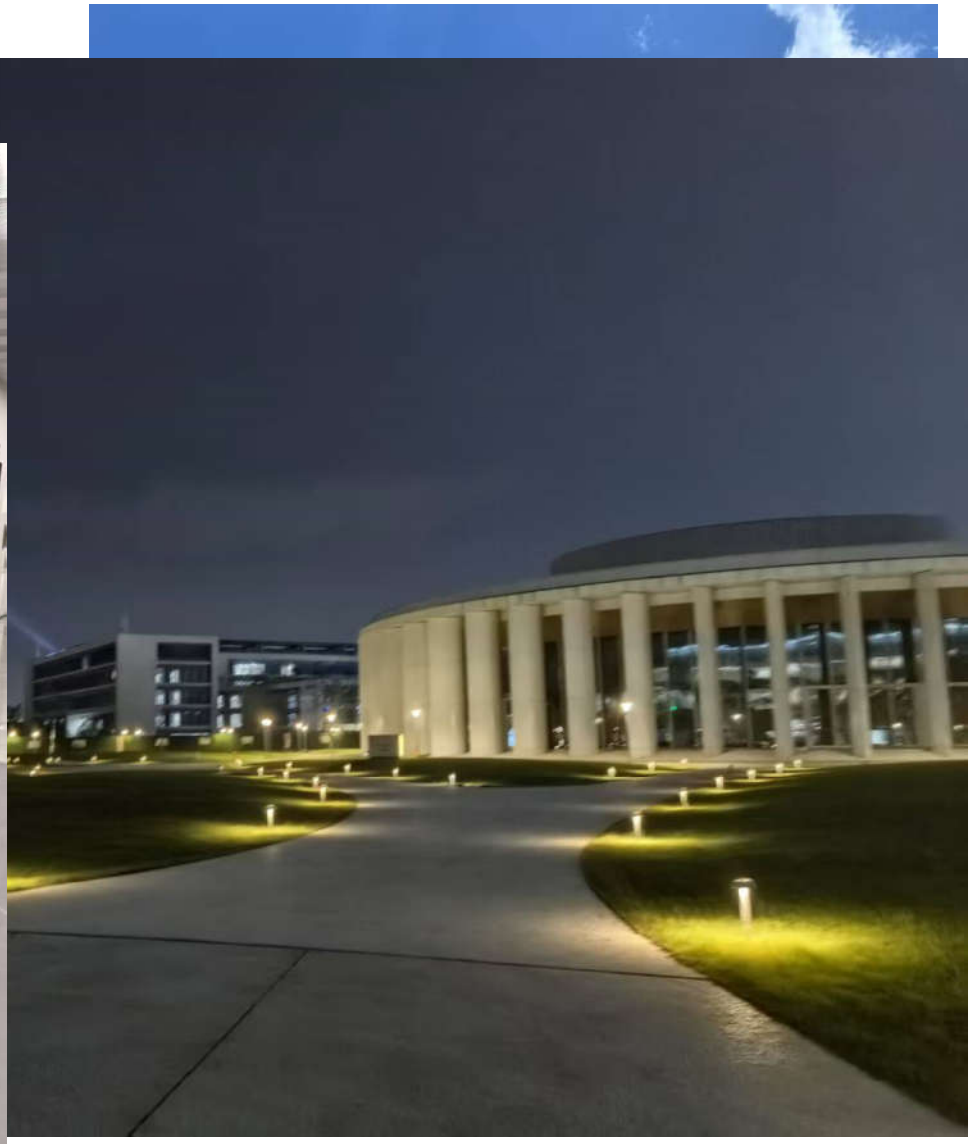




西湖大学风光







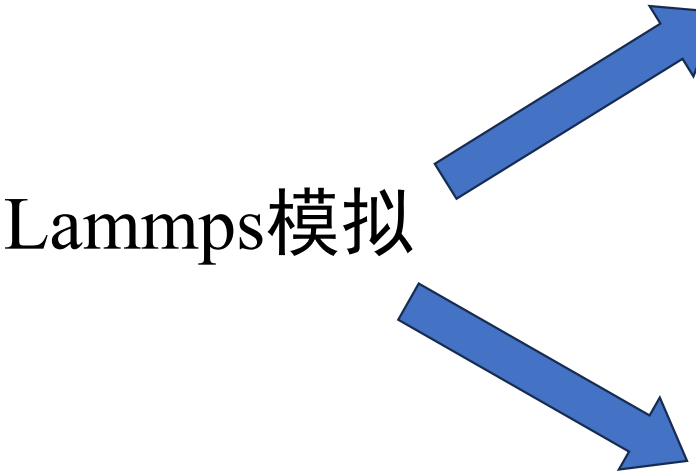
王鸿飞课题组

Wang Hongfei：

To light such a candle…



模拟组工作



SPC(Simple Point Charge)/E模型

SPC模型是一个3位点刚性全原子模型，在该模型中**O原子同时承担Lennard－Jones作用和Coulomb作用**，而**H原子只承担Coulomb作用**。另外，SPC模型是**刚性**模型，水分子的键长、键角在模拟中保持不变。

TIP(Transferable Intermolecular Potential)-4P模型

该模型也具有前述公式形式的势函数，利用**Lennard－Jones势描述O原子间的相互作用**，而用**Coulomb势**的加和来表示分子间**所有点电荷的相互作用**。并且此模型也是**刚性模型**。

Ps：除了这两种系列模型还有其他水分子模型比如mW模型等，本身这些模型在不断发展，也有更多其他的模型被构建，这些模型各有适应场合，这里我们将采用这两种常见模型尝试构建水模型

基于lammps的分子动力学模拟

基本设置

```
#  LAMMPS
units           real        #使用真实单位系统
dimension       3       #设置模拟的维度为三维

boundary        p p p       #设置边界条件为周期性（periodic）边界，适用于 x、
atom_style      full            #原子样式为 full，支持包含键、角度、分子和电荷
bond_style      harmonic            #键的相互作用使用谐波势描述
angle_style     harmonic            #角度的相互作用使用谐波势描述。
pair_style      lj/cut/tip4p/long  1 2 1 1 0.1577 11 10         #定义分子间相
pair_modify     tail no shift yes mix arithmetic          #使用位移修正 ，不同

kspace_style    pppm/tip4p   1.0e-4                  #        用 PPPM (Part
```

```
Masses

    1   15.999400 # o*
    2    1.007970 # h*

Pair Coeffs # lj/cut/coul/long

    1    0.2108400000    3.1668000000 # o*
    2    0.0000000000    0.0000000000 # h*

Bond Coeffs # harmonic

    1    540.6336      0.9572 # o*-h*

Angle Coeffs # harmonic

    1     50.0000    104.5200 # h*-o*-h*
```

```
# 基本单位与原子类型
units real
atom_style full
boundary            p p p

# 调整盒子尺寸
region box block 0 20 0 20 -20 40

create_box 2 box  bond/types 1 angle/types 1 &
                  extra/bond/per/atom 2 extra/angle/per/atom 1 extra/special/per/at

# 原子质量（保持SPC/E参数）
mass 1 15.9994
mass 2 1.008

# 非键相互作用：LJ + Coulomb
pair_style lj/cut/coul/cut 10.0
pair_coeff 1 1 0.1553 3.166   # O-O
pair_coeff 1 2 0.0 1.0        # O-H（无LJ作用）
pair_coeff 2 2 0.0 1.0        # H-H（无LJ作用）

# 刚体约束（保持SPC/E几何结构）
bond_style zero
bond_coeff 1 1.0
angle_style zero
angle_coeff 1 109.47
```

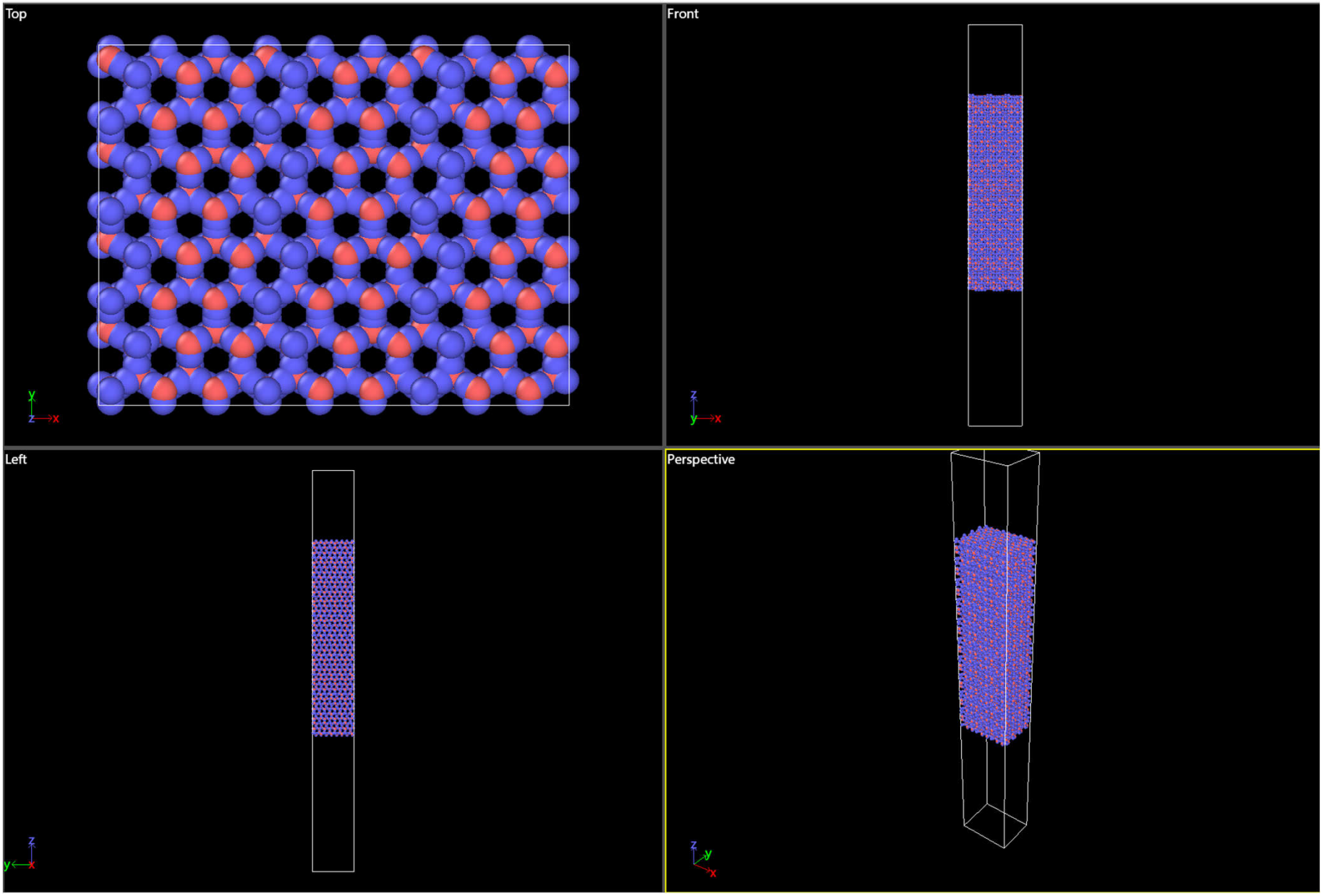
探讨：有了水盒子，怎么形成界面？

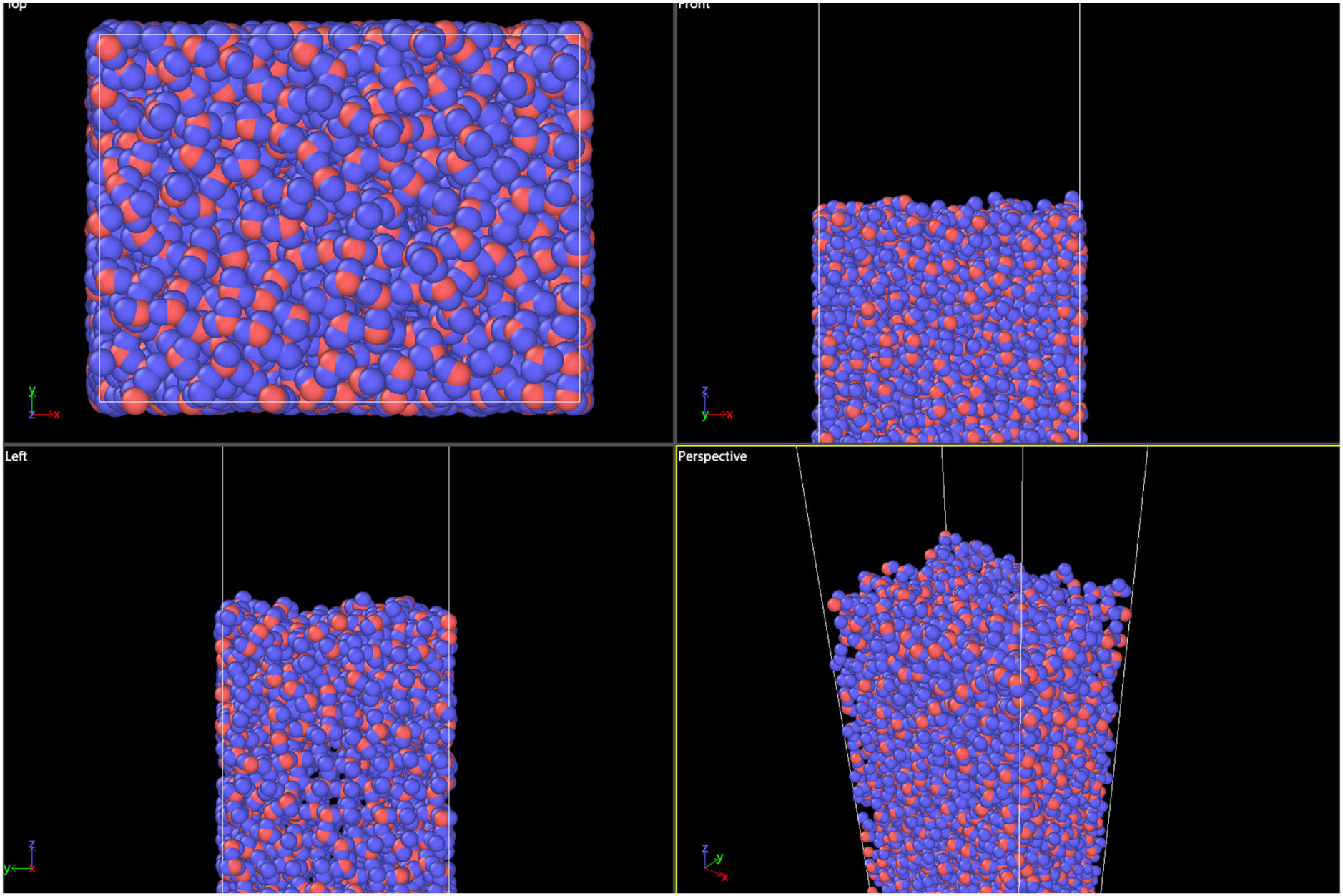
- 在lammps模拟中，水盒子的构建是相对简单的，所以体相水的模拟只需要在三个维度上都设置周期性边界，填满盒子即可。
- 做界面水的第一步，应该是先构建出有效的水-真空界面

```
# 创建水分子：限制在z方向区域（上下两侧水上方为空气/真空）
region water block 0 20 0 20 0 20
molecule water spc.mol
create_atoms 0 random 256 34564 water mol water 25367 overlap 1.33

# 调整盒子尺寸
region box block 0 20 0 20 -20 40
```

```
read_data            water.data
change_box all z final -100 200 units box
```


Top
Front
Left
Perspective


Top
Front
Left
Perspective

```
fix             1 all npt temp 298.0 298.0 100.0  iso 1.0 1.0 1000                  #常温常压下弛豫
thermo_style    custom time density temp press
thermo          1000
run           10000
unfix  1

#————————稳定输出————————————————————————#
fix           2 all nvt temp 298.0 298.0 100.0                                  #给定温度
thermo_style    custom time density temp press
thermo          1000
#mpiexec -np 4 lmp -in Watertest1.in
run                  100000
```

- 有了界面水的模型，在进行简单的能量最小化后就是动力学模拟并输出所需数据的过程
- 这里两个模型in文件上都类似，npt系综控制分子数、压力、温度模拟，nvt系综则保持恒温恒容情况下模拟

```
dump            output all atom 1000 dump318.txt
```

下面就是对得到的数据作分析

瞬时界面与密度曲线

- 文献回顾

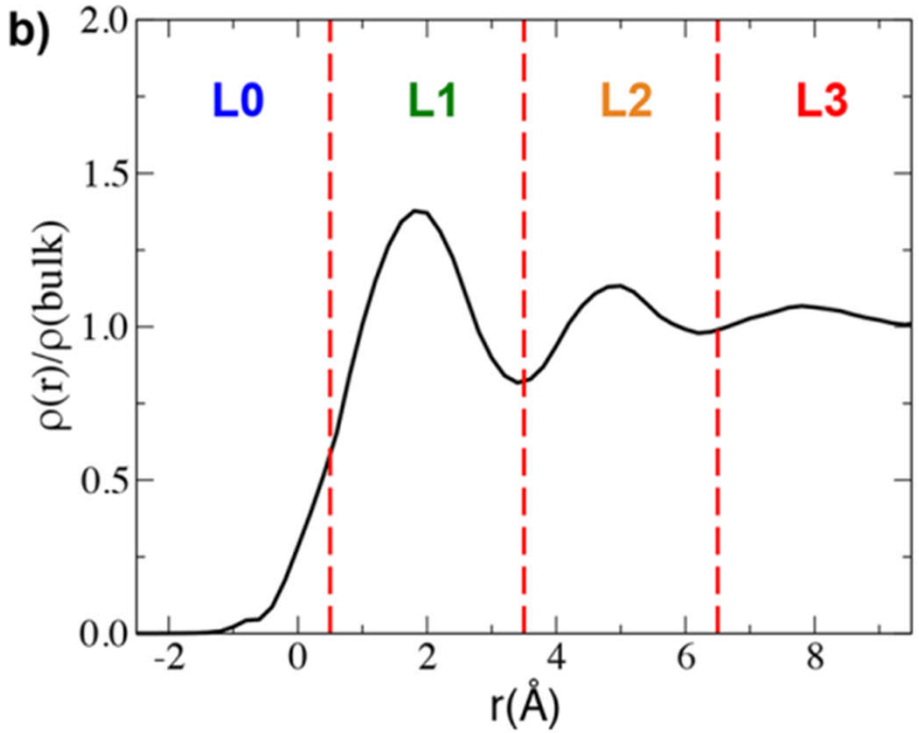


图3.1 利用瞬时界面计算方法得到的密度分布图[2]

Pezzotti, S. *et.al*. J. Phys. Chem. Lett. B, 3133–3141 (2017).

瞬时界面与密度曲线

- 文献复现：【思路一】自主编程完成数据处理

2010年，来自UCB的Adam P. Willard 和 David Chandler 提出软物质的瞬时界面计算方法，此文献成为近十余年研究各种软物质界面的基本方法[4]（Willard, A. P., & Chandler, D. (2010). Instantaneous liquid interfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, *114*(5), 1954-1958.）。

密度分布函数可写作：

$$\rho(\boldsymbol{r}, t) = \sum_i \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r_i})$$

其中$\boldsymbol{r_i}$为第i个氧原子的位置。

两个难点：δ函数难以严格作图；图像为离散化的尖峰，无法得到平滑曲线。

如何对δ函数处理，
以解决上述两个难点？

瞬时界面与密度曲线

- 文献复现：【思路一】自主编程完成数据处理

δ函数可用Gauss表示为：

$$\delta(x) = \lim_{\sigma \to 0} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}.$$

将密度函数中的每个δ函数用高斯函数代替，并对连续几帧取平均（减小随机涨落的影响），可得到密度曲线。

瞬时界面与密度曲线

- 文献复现：【思路一】自主编程完成数据处理

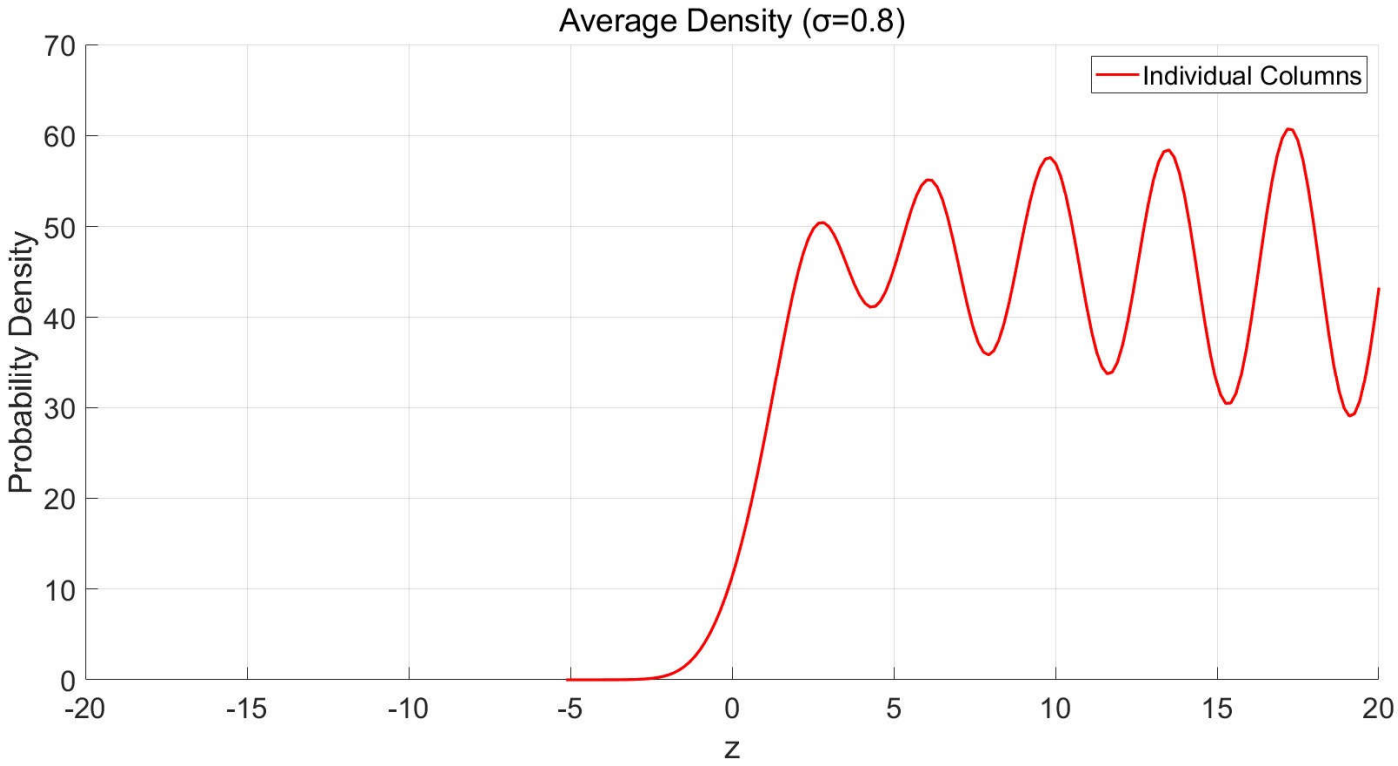


图3.2 利用Gauss函数处理的结果
（TIP4P水模型，横轴单位：埃）

瞬时界面与密度曲线

- 文献复现：【思路一】自主编程完成数据处理

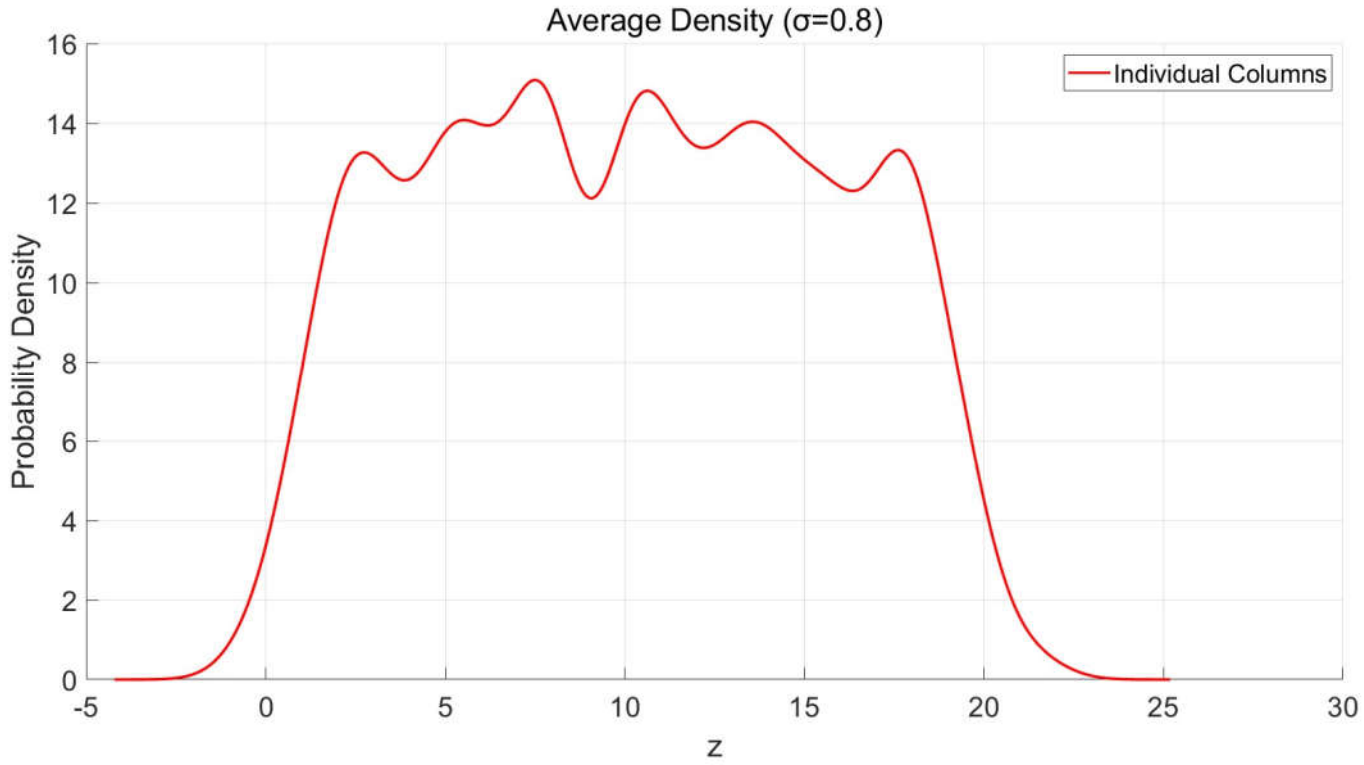


图3.3 利用Gauss函数处理的结果
（SPC/E水模型，横轴单位：埃）

瞬时界面与密度曲线

- 文献复现：【思路二】利用ovito后处理软件完成数据处理



直方图横坐标的
坐标区间(bins)如何选取?

瞬时界面与密度曲线

- 文献复现：【思路二】利用ovito后处理软件完成数据处理

文献中的结果只在部分帧成立。

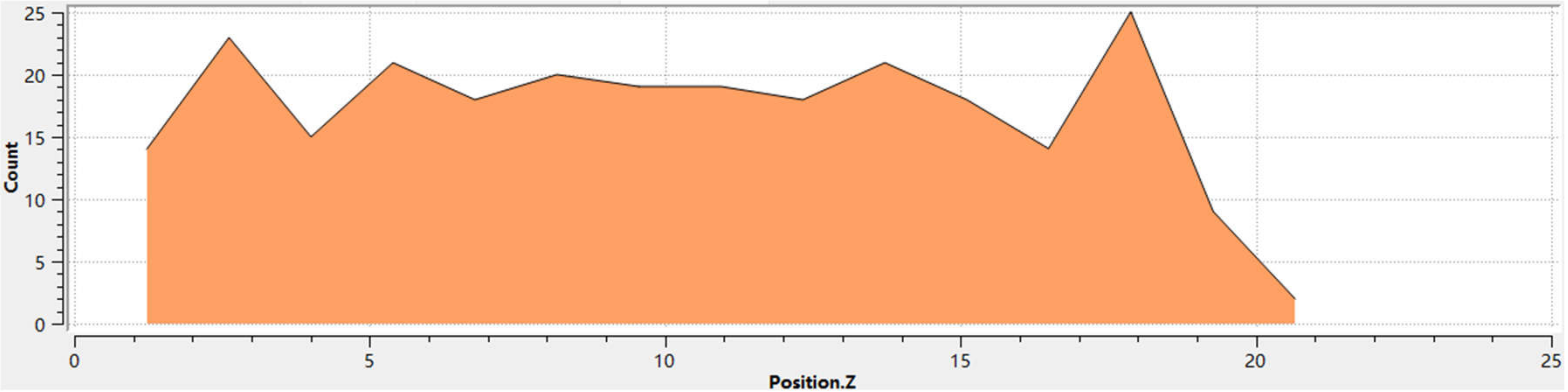


图3.4 第93帧直方图（SPC/E水模型，bins数=15，横轴单位：埃）

可能原因：

- 分子数太少
- 界面太小
- ……

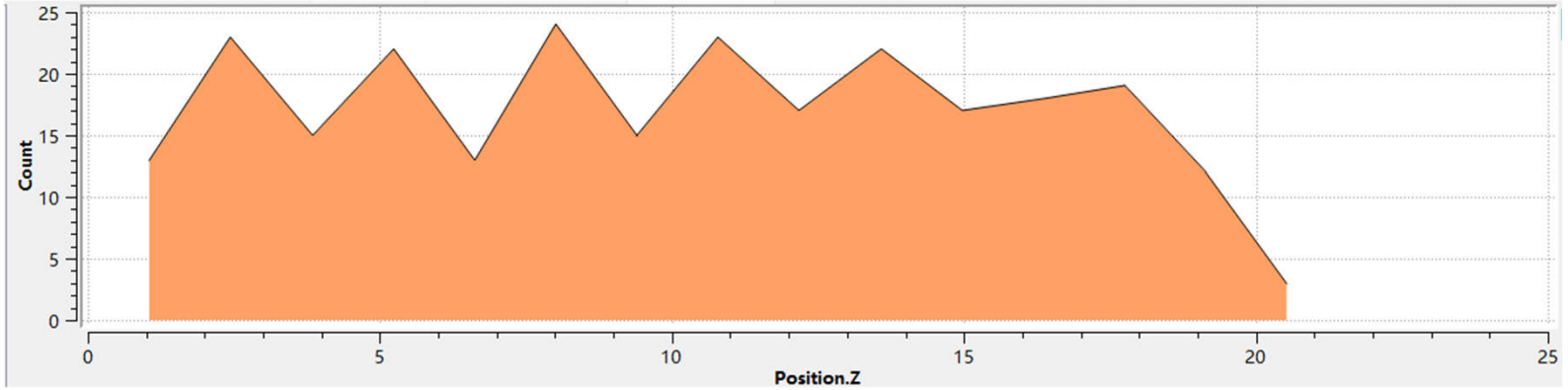


图3.5 第92帧直方图（SPC/E水模型，bins数=15，横轴单位：埃）

瞬时界面与密度曲线

- 文献复现：【思路二】利用ovito后处理软件完成数据处理

当把bins的数量增加到较大的数时（此时直方图尚未失去意义），对于水分子数量较多的模型，直方图的包络近似与文献中的图片相符。

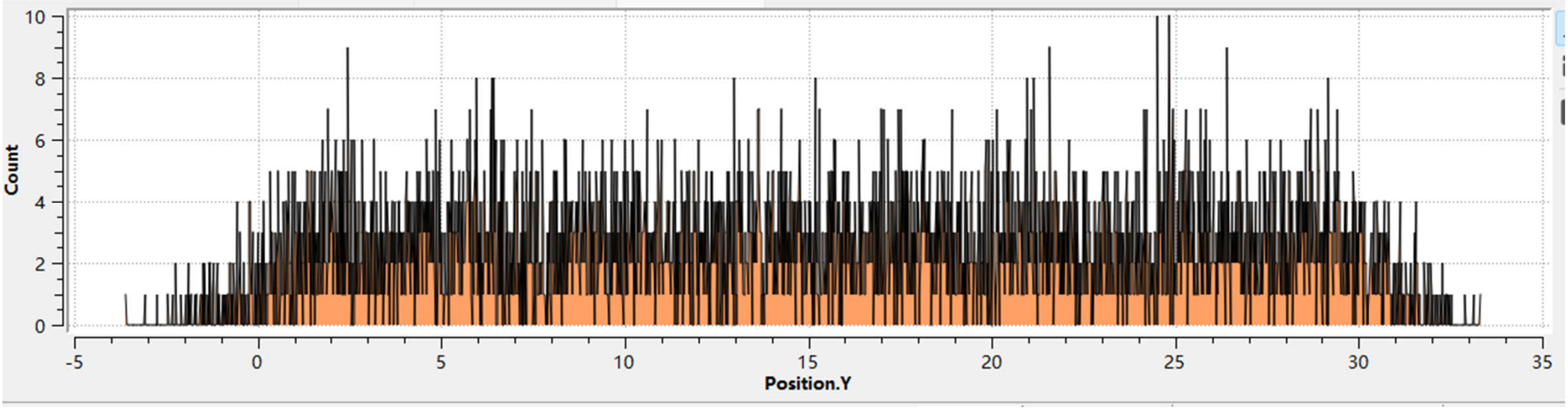


图3.6 bins较大时的直方图（单一帧，横轴单位：埃）

1. Y在10-20埃时密度近似不变（类似0-10埃中排布紧凑的峰较少）；
2. Y=0.5埃大约为体相密度一半的位置；
3. Y在0-10埃内变化时，出现了两个峰，峰宽在3-4埃左右，在部分帧中，L1层的峰高度约为体相密度的1.5倍。

瞬时界面与密度曲线

- 文献复现：【思路二】利用ovito后处理软件完成数据处理

关于这样处理的解释，我们尚未给出一个严谨的说明。我们目前对此的解释主要为：

- 当bins数较大时，每一个“峰”更加符合δ函数的形状，因此这样的统计更加符合前述公式；
- 有可能本身我们计算的模型就存在问题，这样的处理只是碰巧符合文献。

水的分层偶极矩取向

➢ 文献回顾

水在临近表面处会形成三个比较密集的界面L_1, L_2, L_3，以及在表面以上形成一个稀薄的界面L_0。

文献[2]指出，在这些层级中水分子的取向有明显的差异性。现在我们试着依据自己的模拟结果来计算得到对应的结果。

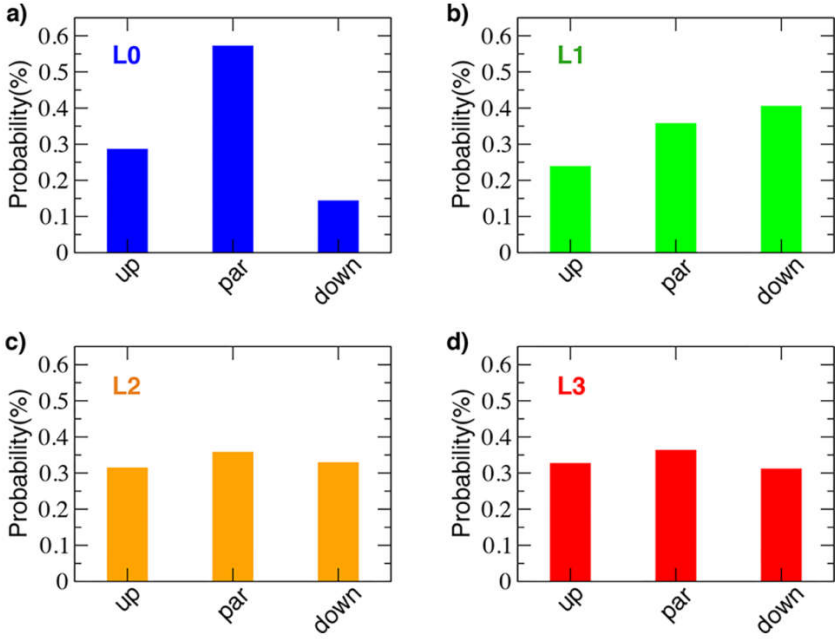


图3.7各层分子偶极矩取向分布情况[2]
（up指向气相，down指向体相，par平行于界面）

水的分层偶极矩取向

- 确定取样层级

为了确定我们需要在怎样的范围中进行取样(i.e.怎样定义“一层”)，我们认为密度极大值点就是一层。

为了针对我自己采用的数据集，我借鉴了类似密度曲线计算所采用的思路，粗略地计算出了采用数据集中单帧的氧原子密度最大值位置，并将其z坐标作为此层的定义（如图，其中线度坐标是无量纲化的）

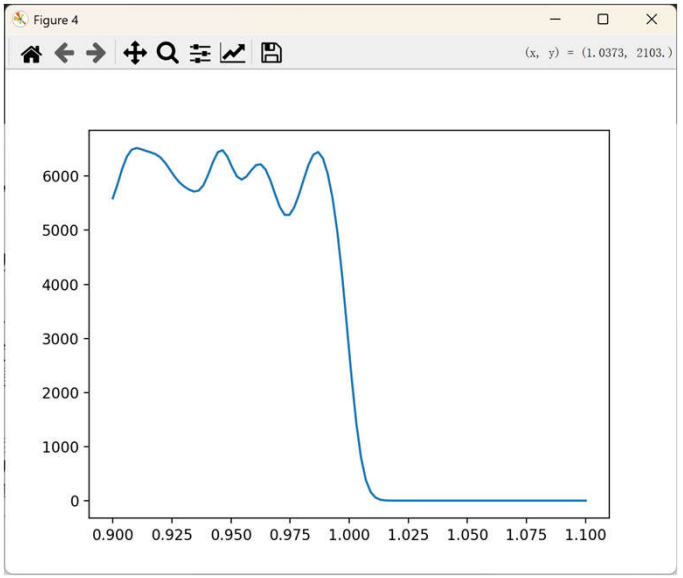


图3.8 TIP-4P水模型，单位是无量纲化的

得到：

$$L_1: 0.9871$$
$$L_2: 0.9623$$
$$L_3: 0.9468$$

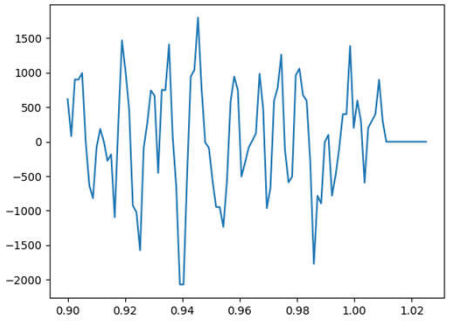
对于L_4，我们取样点是$z_{max} = 1$向下一个键长即0.9893的位置

水的分层偶极矩取向

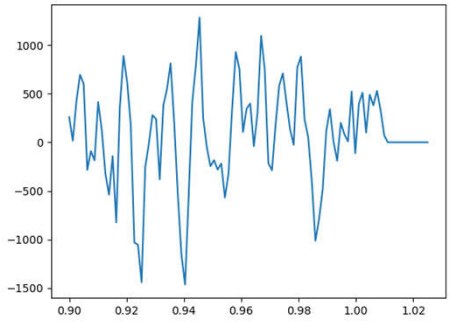
➢ 预处理

我们写了一个程序，依照$\sum q_i \vec{r}_i$的取样方式对每一个dz微元中的“电偶极矩”三向分量进行了计算。注意，由于微元中的电荷不一定守恒，所以这并不完全反映了电偶极矩，以上式子会受到电单极子的干扰。

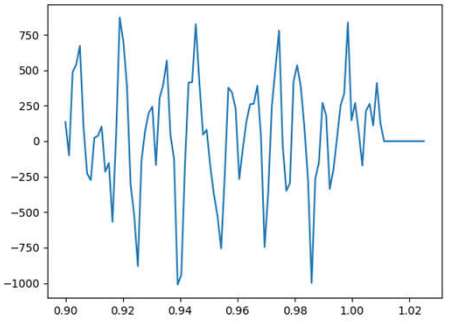
这在一定程度上可以为我们的计算提供一些参考，但我们不能把它看作是每一层中的电偶极矩。



(a) x坐标



(b) y坐标



(c) z坐标

图3.9 各方向电偶极矩分量（线度无量纲化）

水的分层偶极矩取向

➢ 对层级进行计算

前面我们已经计算出了各个层级的“坐标”。现在我们对这些坐标进行取样计算。

具体方法为：我们假设这些坐标位置统一分布着近乎完美平面的氧原子，氢原子以一定方式分布在其平面上下。我们将和平面夹角大于30°的键视为“垂直”（向上或向下）的，剩余则是平行于平面的。取这个角度是因为其对应的定义域立体角是相等的。

上下浮动造成的误差将会由于对称性而抵消。

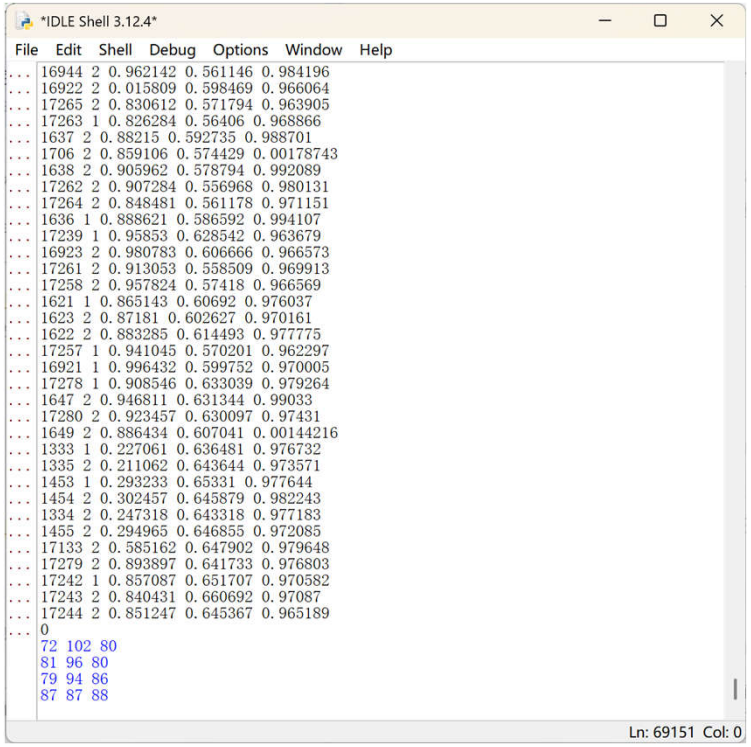


图3.10 TIP4P水模型的计算结果

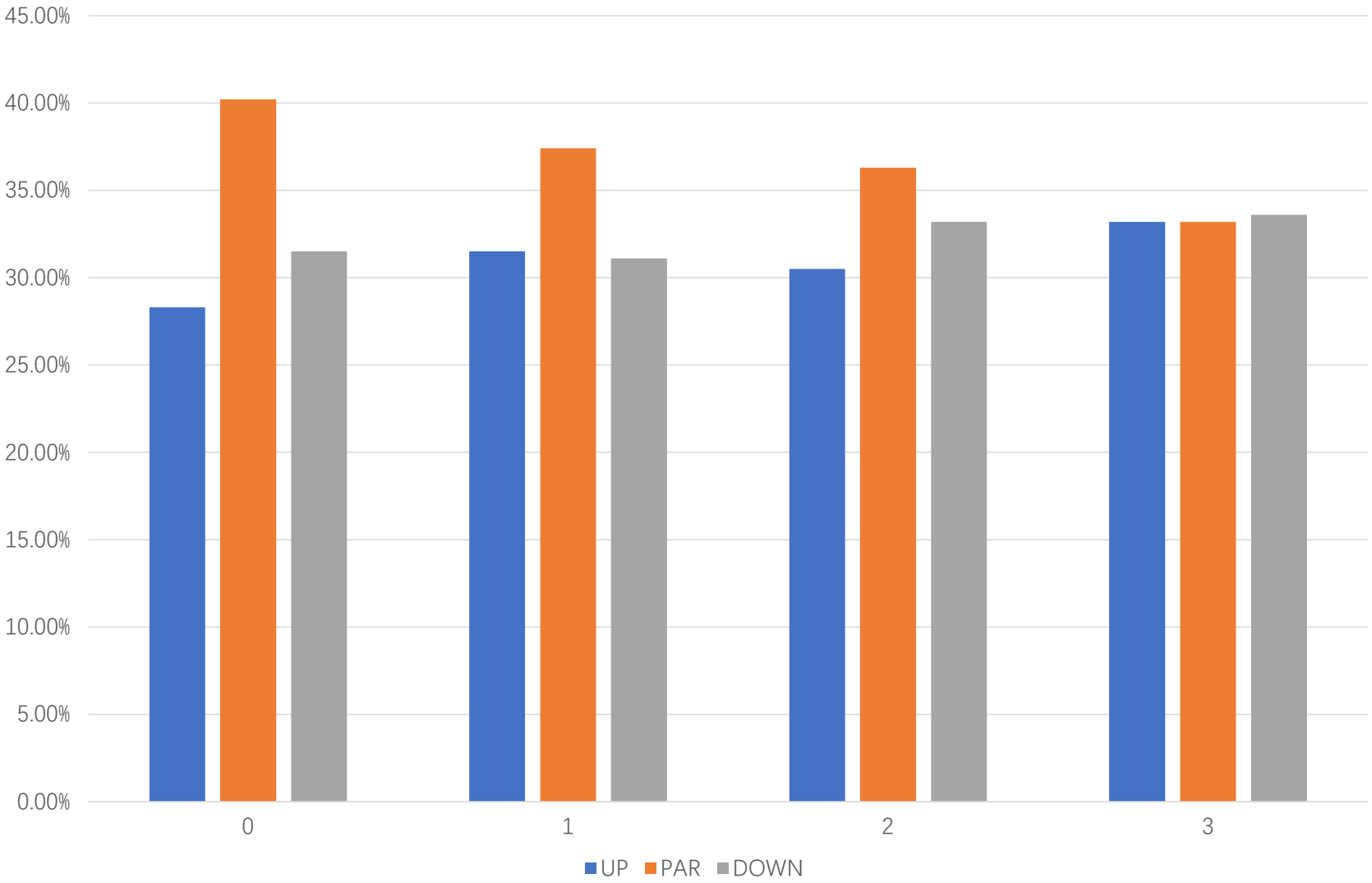


图3.11 用TIP-4P计算得到的各层分子偶极矩取向分布
（up指向气相，down指向体相，par平行于界面）

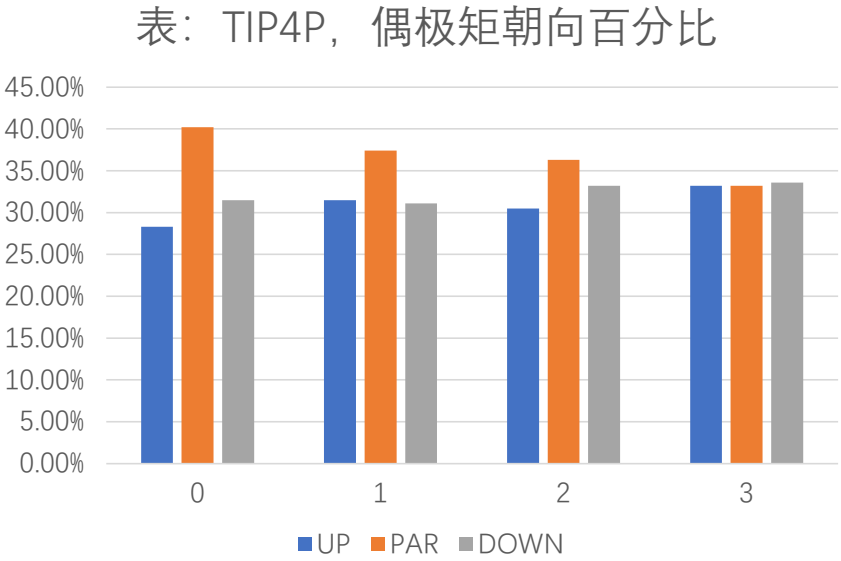


图3.11

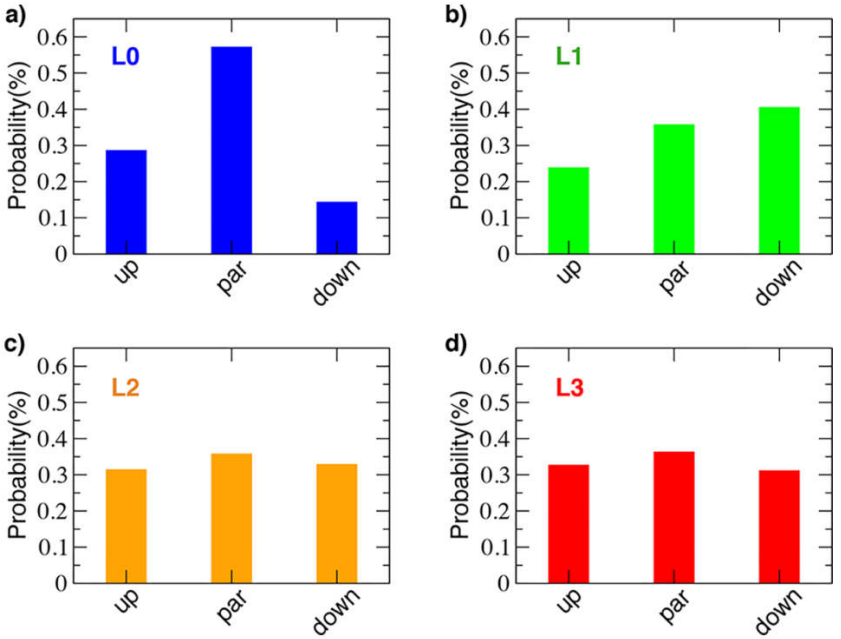


图3.7

对比

大致趋势相同（表面层以上层内偶极矩数量最多、体相逐渐各向同性化）

仍然存在一些区别：如文献中表面层的层内偶极矩比例远大于另外二者，我们的结果中仅仅大$\frac{1}{3}$左右

可能的误差原因：

- 模型偏差
- 正常的浮动误差
- 取样方式、算法存在问题

附录：部分Python程序截图

```
#初始化两个原子向量组
oxy=[]
hydro=[]
while True:
    i=0
    counter=0
    mole_type=""
    entry=input()
    if entry=="0":
        break
    #确定类型
    while counter!=1:
        if entry[i]==" ":
            counter+=1
        i+=1
    mole_type=entry[i]
    i+=2
    #录入氧原子
    if mole_type=="1":
        oxy.append([])
        data=""
        while counter!=2:
            if entry[i]!=" ":
                data+=entry[i]
            else:counter+=1
            i+=1
        oxy[len(oxy)-1].append(float(data))
        data=""
        while counter!=3:
            if entry[i]!=" ":
                data+=entry[i]
            else:counter+=1
            i+=1
        oxy[len(oxy)-1].append(float(data))
        data=""
        while i<=len(entry)-1:
            data+=entry[i]
            i+=1
        oxy[len(oxy)-1].append(float(data))
    #录入氢原子
    if mole_type=="2":
        hydro.append([])
        data=""
        while counter!=2:
            if entry[i]!=" ":
                data+=entry[i]
            else:counter+=1
            i+=1
        hydro[len(hydro)-1].append(float(data))
        data=""
        while counter!=3:
            if entry[i]!=" ":
                data+=entry[i]
            else:counter+=1
            i+=1
        hydro[len(hydro)-1].append(float(data))
        data=""
        while i<=len(entry)-1:
            data+=entry[i]
```

计算原子坐标向量组

```
def density(z):
    h=0.01
    den=0
    for i in range(0,len(oxy)):
        if abs(oxy[i][2]-z)<h:
            den+=1
    return den/h

def densityparup(z):
    l=0.0036
    denpar=0
    for i in range(0,len(hydro)):
        if hydro[i][2]-z>0 and hydro[i][2]-z<l:
            denpar+=1
    return denpar

def densitypardown(z):
    l=0.0036
    denpar=0
    for i in range(0,len(hydro)):
        if hydro[i][2]-z<0 and hydro[i][2]-z>-l:
            denpar+=1
    return denpar

def densityup(z):
    l=0.0107
    denup=0
    for i in range(0,len(hydro)):
        if hydro[i][2]-z<l and hydro[i][2]-z>0:
            denup+=1
    return denup-densityparup(z)

def densitydown(z):
    l=0.0107
    dendown=0
    for i in range(0,len(hydro)):
        if hydro[i][2]-z>-l and hydro[i][2]-z<0:
            dendown+=1
    return dendown-densitypardown(z)

Density=np.vectorize(density)

def normal_density(z):
    den=0
    sigma=0.005
    for i in range(0,len(oxy)):
        #if abs(z-oxy[i][2])<100*sigma:
        den+=norm.pdf(0,z-oxy[i][2],sigma)
    return den
```

计算密度和电偶极矩朝向

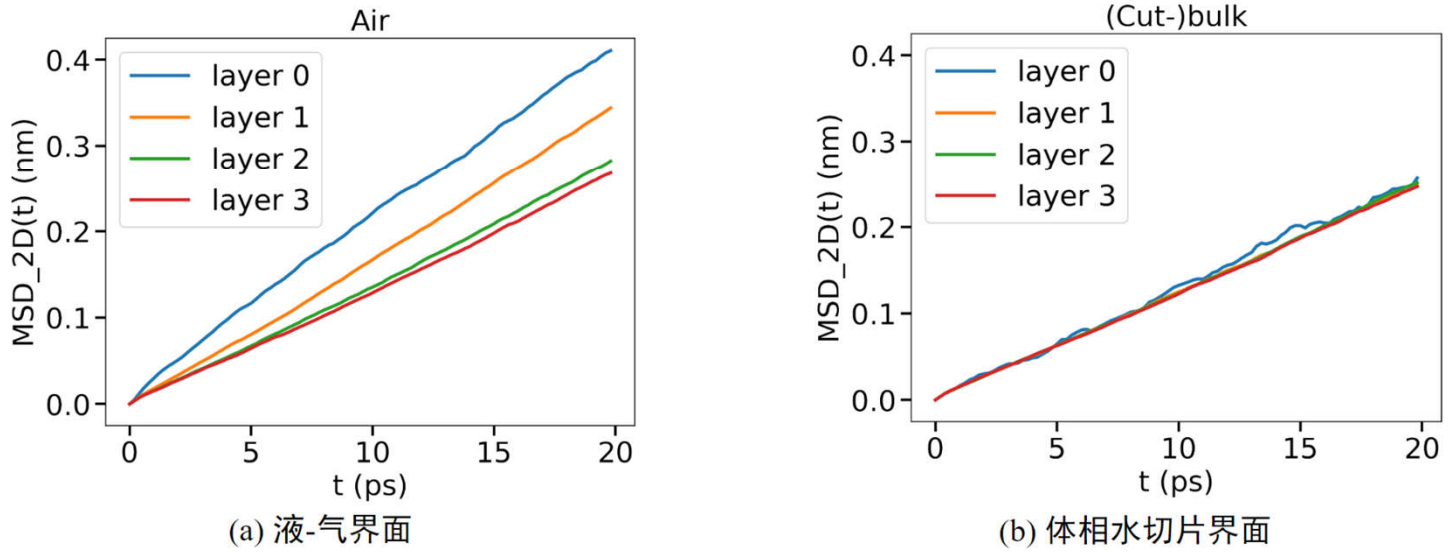
MSD计算

- 文献回顾

二维氢键网络的动力学

平行于表面的扩散能力[20,28]

$$MSD_{2D}(t) = \langle |x(t) - x(0)|^2 + |y(t) - y(0)|^2 \rangle \qquad (3.4)$$



(a) 液-气界面　　(b) 体相水切片界面

图3.22 不同位置MSD随时间变化曲线[28]

MSD计算

目标

分别将两名同学得到的文件导入Lammps的后处理软件Ovito中

↓

从中分析得到每一帧水分子的信息

↓

导出数据并通过MATLAB作出$MSD\sim t$的图像

MSD计算

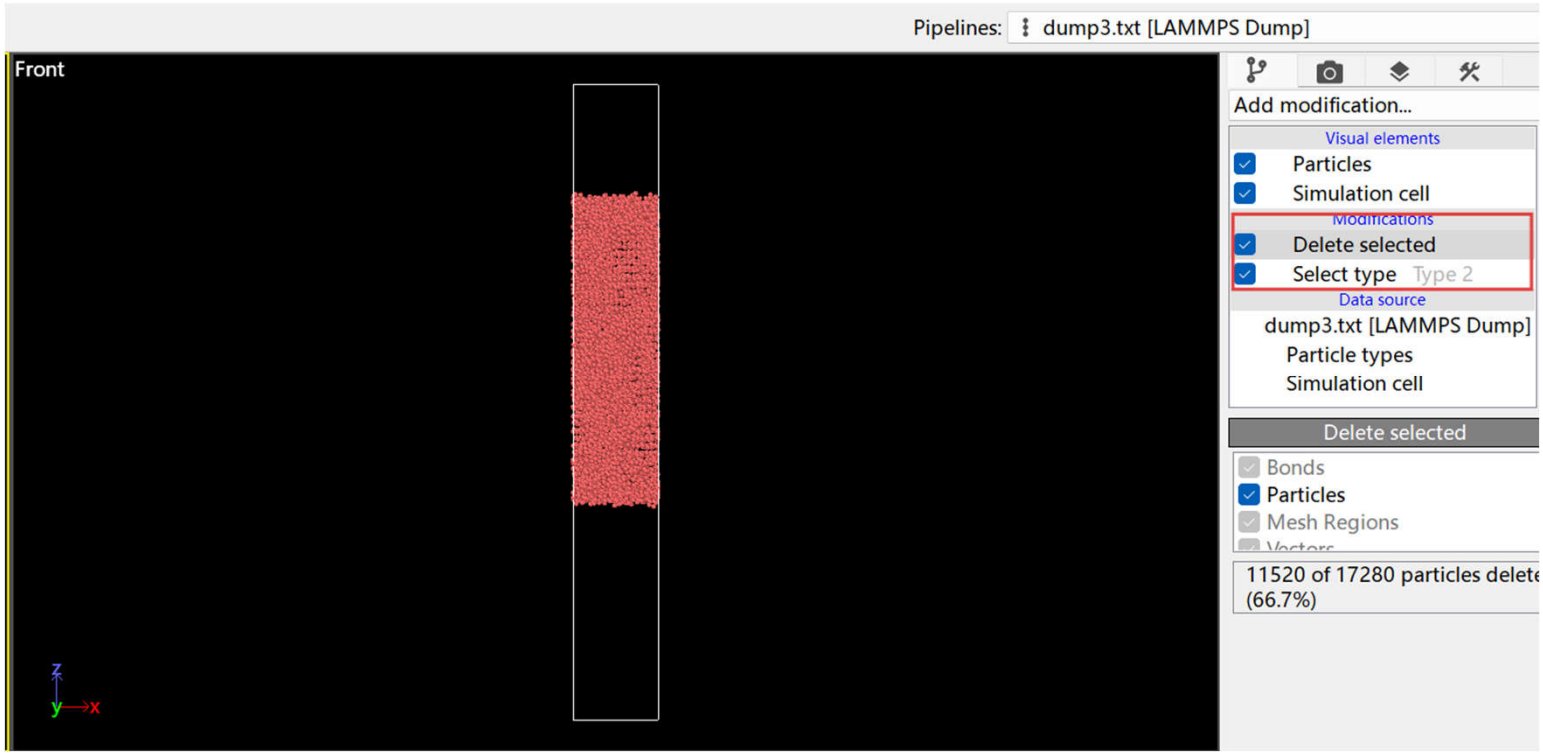


图3.12. Ovito删除氢原子操作

MSD计算

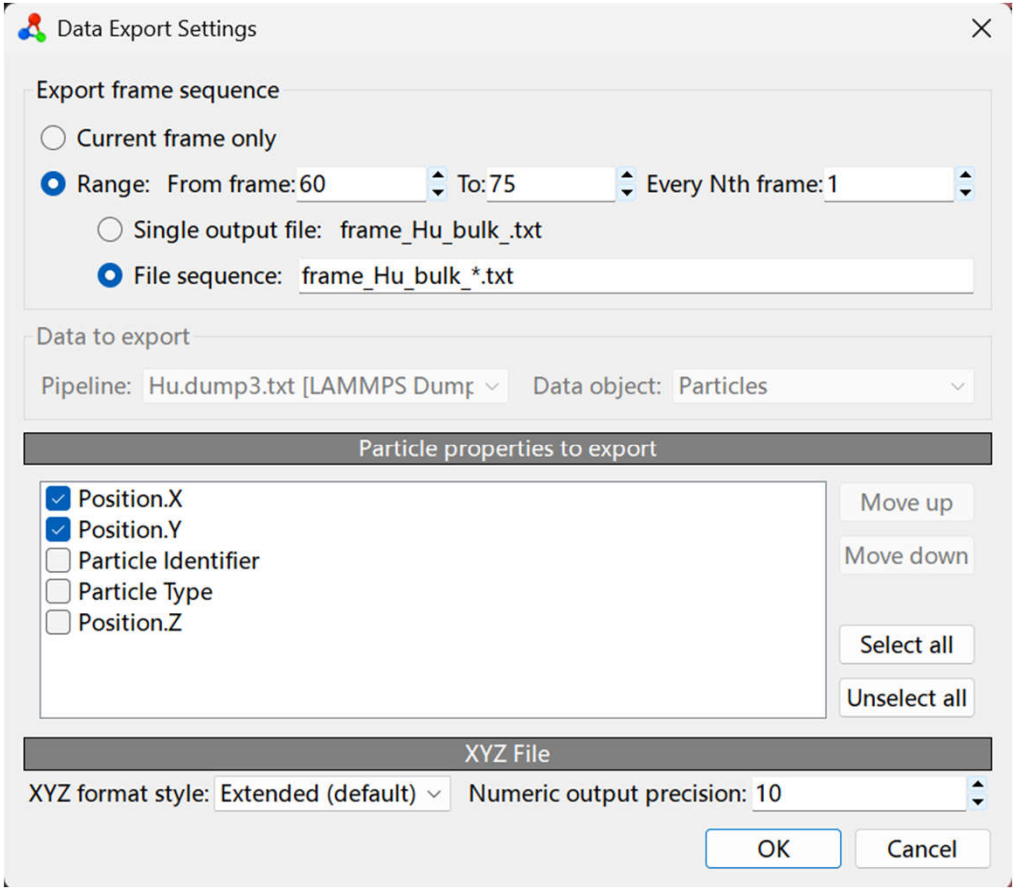


图3.13. Ovito导出氧原子xy坐标操作

MSD计算

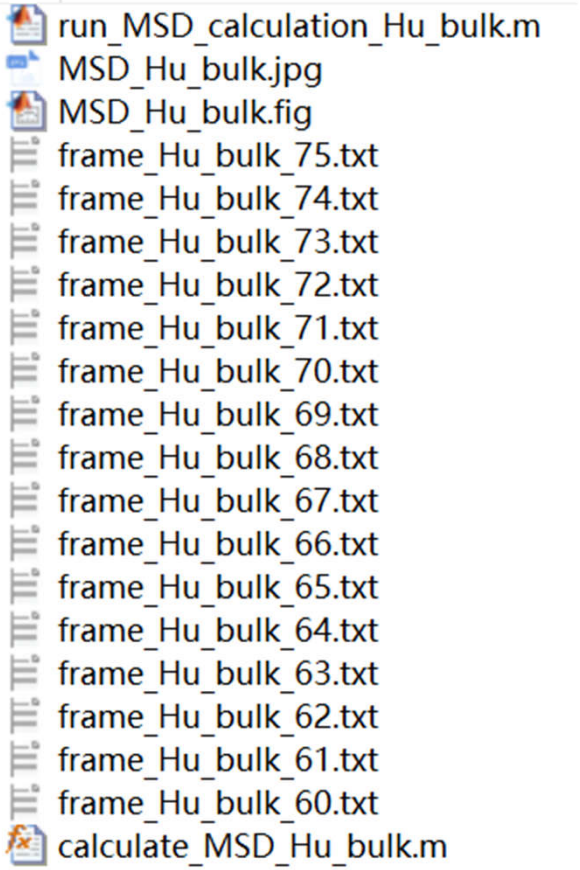


图3.14. MATLAB路径

MSD计算

```
% 定义输入参数
start_frame = 60;          % 起始帧号
end_frame = 75;            % 结束帧号
num_atoms = 5760;          % 每帧原子数
file_pattern = 'frame_Hu_bulk_%d.txt';  % 文件名模板

% 调用函数计算MSD并绘图
msd = calculate_MSD_Hu_bulk(start_frame, end_frame, num_atoms, file_pattern);
```

图3.15. MATLAB计算*MSD*程序脚本部分代码

MSD计算

```
function msd = calculate_MSD_Hu_bulk(start_frame, end_frame, num_atoms, fil
    num_frames = end_frame - start_frame + 1;
    trajectory = zeros(num_frames, num_atoms, 2);  % 预分配内存

    % 读取所有帧
    for frame = start_frame:end_frame
        filename = sprintf(file_pattern, frame);  % 生成文件名
        if ~exist(filename, 'file')
            error('文件 %s 不存在！请检查路径和文件名。', filename);
        end
        data = load(filename);  % 加载数据（格式应为 N_atoms × 2）
        trajectory(frame - start_frame + 1, :, :) = data;
    end

    % 计算MSD
    msd = zeros(num_frames-1, 1);
    for dt = 1:num_frames-1
        disp_sq = 0;
        for t0 = 1:num_frames - dt
            dr = squeeze(trajectory(t0 + dt, :, :) - trajectory(t0, :, :));
            disp_sq = disp_sq + sum(dr.^2, 'all');
        end
        msd(dt) = disp_sq / (num_atoms * (num_frames - dt));
    end

    % 绘制MSD曲线
    figure;
    plot(1:num_frames-1, msd, 'r-', 'LineWidth', 2);
    xlabel('$$t/ps$$', 'Interpreter', 'latex');
    ylabel('$$MSD/\AA^{2}$$', 'Interpreter', 'latex','Rotation', 0);
    title('bulk water二维均方位移(From Hu)');
    grid on;
end
```

图3.16. MATLAB计算*MSD*程序函数部分代码

MSD计算

```
% 读取并筛选所有帧
for frame_idx = 1:num_frames
    frame = start_frame + frame_idx - 1;  % 实际帧号
    filename = sprintf(file_pattern, frame);
    raw_data = load(filename);  % 加载原始数据 [N_total × 3]

    % 筛选Z范围内的原子
    z = raw_data(:, 3);
    mask = (z >= z_min) & (z <= z_max);
    filtered_xy = raw_data(mask, 1:2);  % [N_filtered × 2]

    % 存储到cell数组
    trajectory{frame_idx} = filtered_xy;
end
```

图3.17. MATLAB计算表面水*MSD*程序函数部分的筛选代码

MSD计算

```
% 定义输入参数
start_frame = 60;
end_frame = 75;
num_atoms_total = 5760;  % 每帧总原子数（筛选前）
file_pattern = 'frame_Hu_interface_fail_%d.txt';  % 含Z坐标的文件名模板
z_min = 0.0;  % 最小Z值（单位：Å）
z_max = 3.0;  % 最大Z值（单位：Å）

% 计算MSD
msd = calculate_MSD_Hu_interface_fail(start_frame, end_frame, num_atoms_total, file_pattern, z_min, z_max);
```

图3.18. MATLAB计算表面水*MSD*程序脚本部分的代码

研讨

为了计算表面水的MSD，我最先的思路是在程序的函数部分加一个z范围筛选函数，筛选出表面水分子。但MATLAB会报错，为什么？

Hints: MSD的计算涉及两帧的原子

MSD计算

```
>> run_MSD_calculation_Hu_interface_fail
错误使用 calculate_MSD_Hu_interface_fail (第 34 行)


出错 run_MSD_calculation_Hu_interface_fail (第 10 行)
msd = calculate_MSD_Hu_interface_fail(start_frame, end_frame, num_atoms_total, file_pattern, z_min, z_max);
```

图3.19. MATLAB报错提示

MSD计算

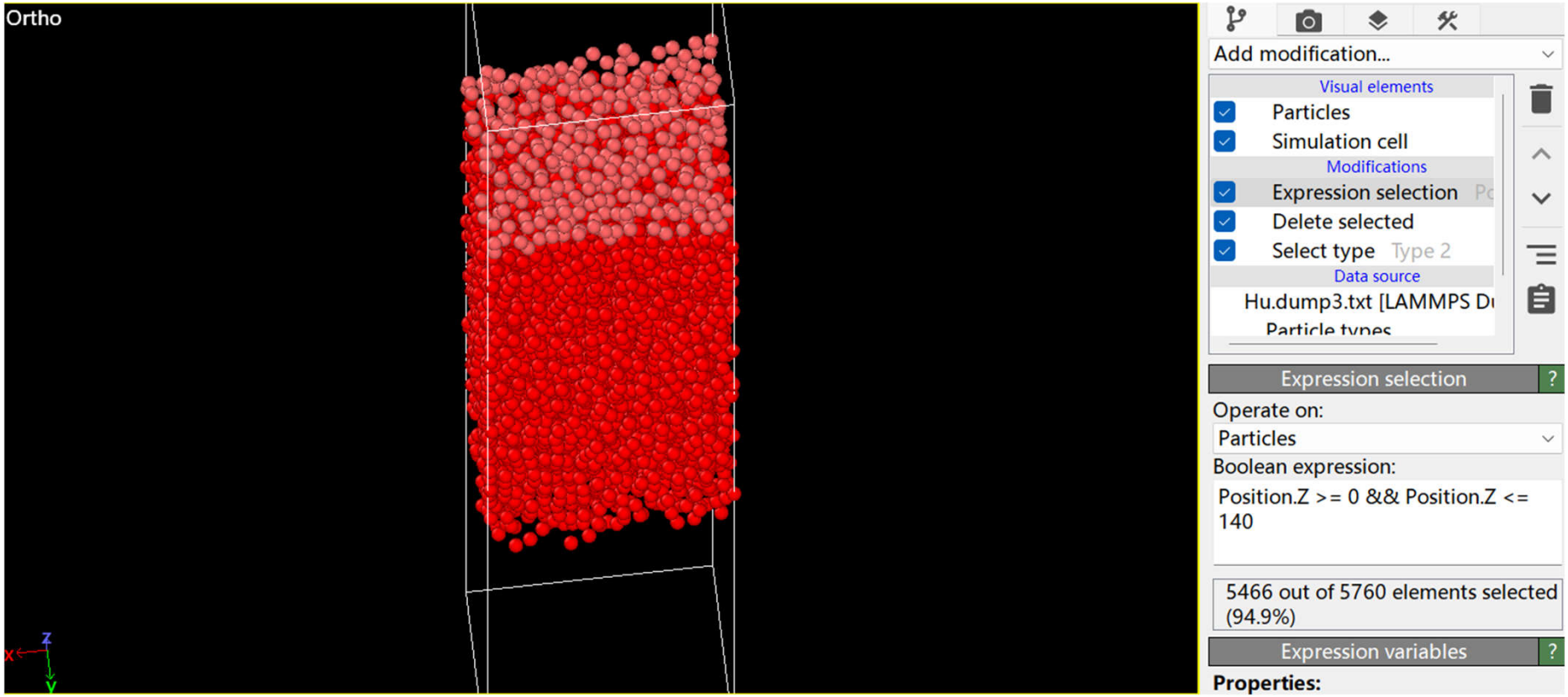


图3.20. Ovito选择特定z范围操作

MSD计算

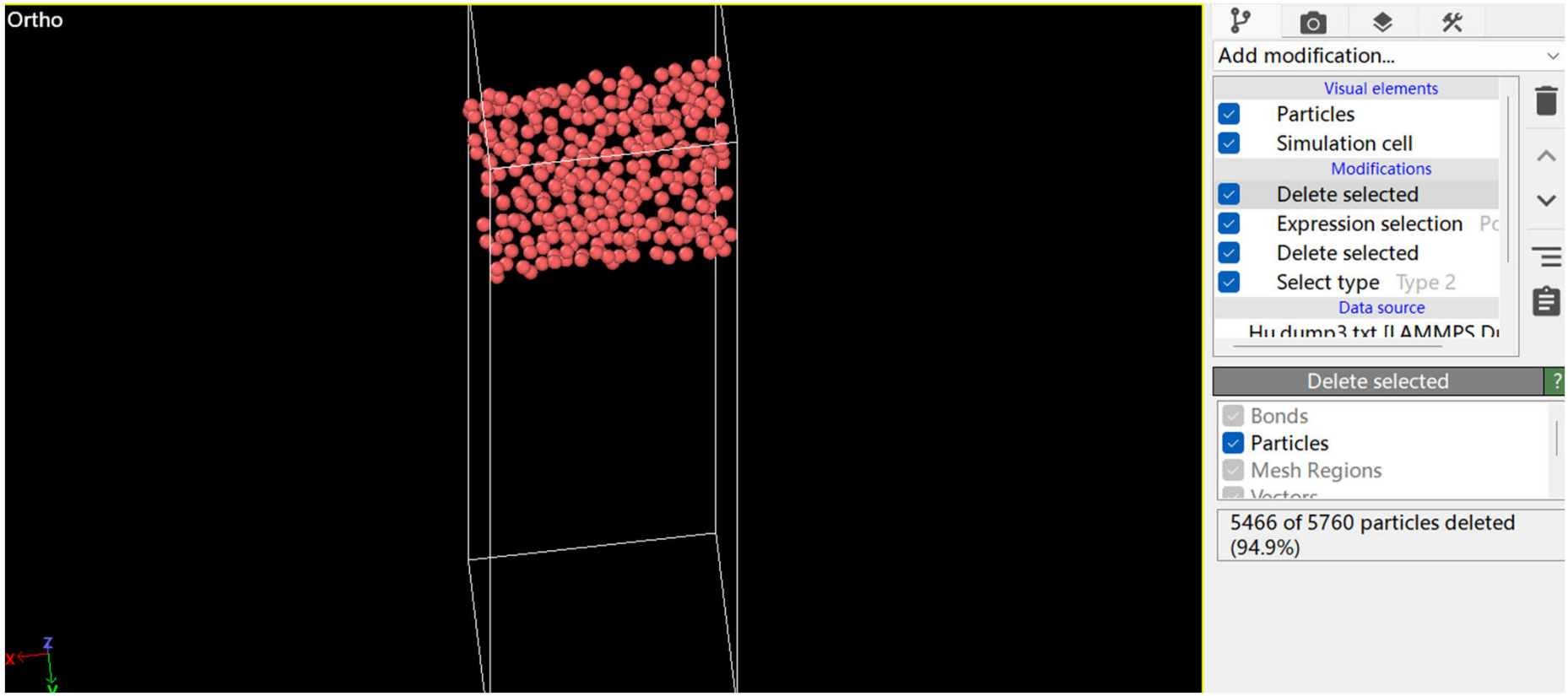


图3.21. 只有表面水的盒子

结果

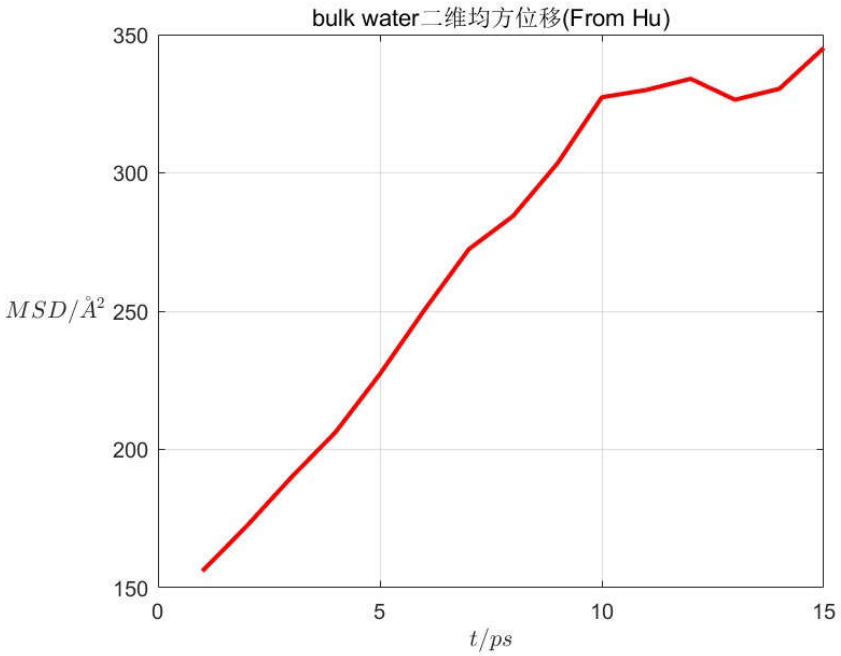


图3.22. 体向水的$MSD-t$图像（TIP-4P）

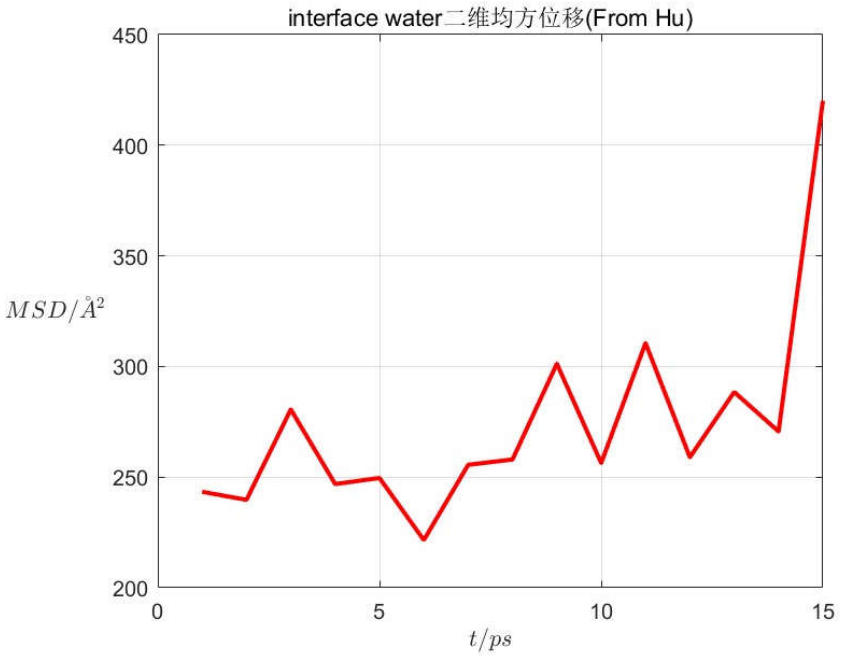


图3.23. 表面水的$MSD-t$图像（TIP-4P）

结果

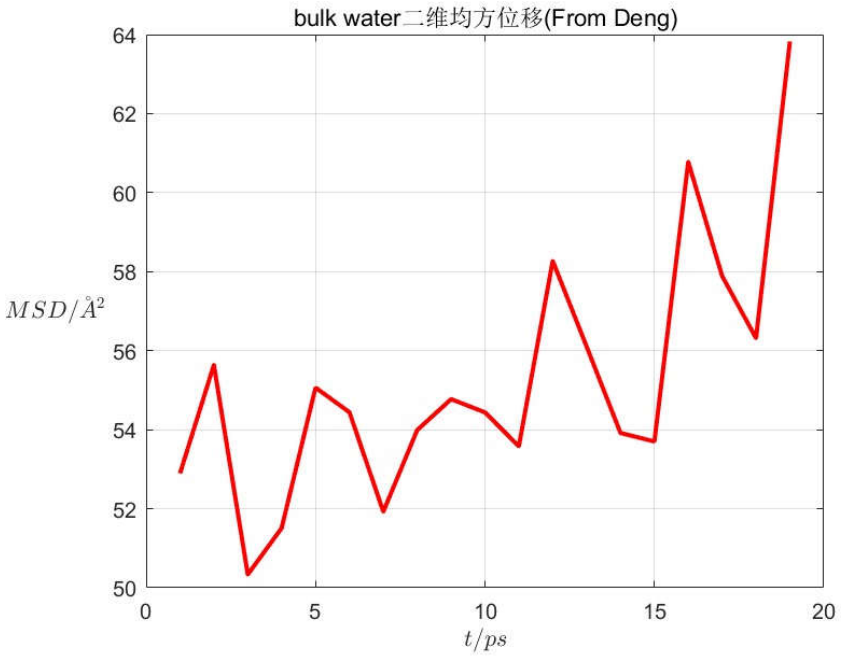


图3.24. 体向水的$MSD-t$图像（SPC/E）

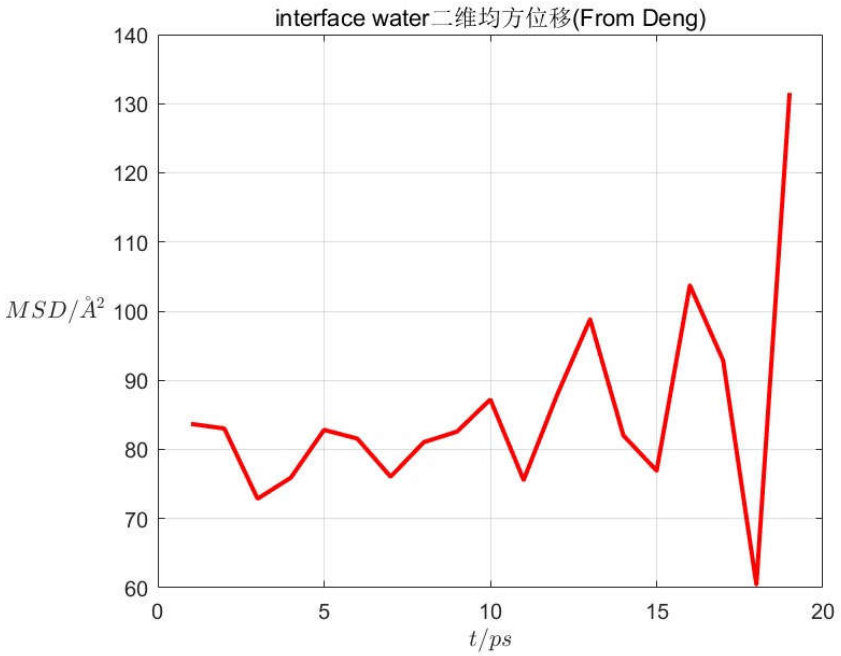


图3.25. 表面水的$MSD-t$图像（SPC/E）

引用

[1] Gan, Wei, Dan Wu, Zhen Zhang, Ran-ran Feng, and Hong-fei Wang, 'Polarization and Experimental Configuration Analyses of Sum Frequency Generation Vibrational Spectra, Structure, and Orientational Motion of the Air/Water Interface', The Journal of Chemical Physics, 124 (2006), 114705
[2] Pezzotti, S., Galimberti, D. R. & Gaigeot, M.-P. 2D H-bond network as the topmost skin to the air–water interface. J. Phys. Chem. Lett. B, 3133–3141 (2017).
[3] Pezzotti, Simone, Alessandra Serva, and Marie-Pierre Gaigeot. 2D-HB-Network at the air-water interface: A structural and dynamical characterization by means of ab *initio* and classical molecular dynamics simulations, *Journal of Chemical Physics*, 148 (2018).
[4] Willard, A. P., & Chandler, D. Instantaneous liquid interfaces. The Journal of Physical Chemistry B, 114(5), 1954-1958 (2010).