

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Physics and Chemistry of Liquids

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713646857>

### Quelques Considerations Concernant La Structure de l'Eau

Michel Magat<sup>a</sup>; Lydia Reinisch<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physico-chimie des Rayonnements (associé au CNRS), Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, Orsay, France

**To cite this Article** Magat, Michel and Reinisch, Lydia(1977) 'Quelques Considerations Concernant La Structure de l'Eau', *Physics and Chemistry of Liquids*, 7: 1, 5 – 61

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00319107708084728

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00319107708084728>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Quelques Considerations Concernant La Structure de l'Eau †

MICHEL MAGAT et LYDIA REINISCH

*Laboratoire de Physico-chimie des Rayonnements (associé au CNRS),  
Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91 Orsay, France*

Les philosophes grecs avaient déjà pressenti l'importance de l'eau, comme indispensable à la vie, même s'ils ne savaient pas encore que l'eau recouvre de loin la plus grande partie de la terre et constitue près des 7/10 en poids des êtres vivants. Depuis le début du siècle dernier, on savait déjà que beaucoup de propriétés de l'eau différaient des propriétés de tous les autres liquides connus à l'époque. Mais il a fallu attendre la fin du 19<sup>ème</sup> siècle et l'acceptation générale de la notion de molécules, c'est, c'est-à-dire de la conception discontinue de la matière, pour voir apparaître les premiers essais de l'interprétation de ces propriétés par une "structure" particulière de l'eau liquide.

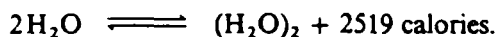
## I PREMIERS TRAVAUX SUR LA STRUCTURE DE L'EAU

Il est remarquable que les différentes idées (on dirait maintenant "modèles") que l'on se faisait à l'époque et au cours des premières années de ce siècle n'étaient pas très différentes des idées récentes, quoique évidemment moins précises. Ainsi Whiting<sup>1</sup> parlait déjà de la possibilité de l'existence de "particules solides" dans l'eau liquide, idée qui se rapproche beaucoup de la théorie plus récente des "ice berg,"<sup>2</sup> ces particules solides constituant 50 à 70% de la masse d'eau au point de fusion et près de 33% au point d'ébullition. La même idée a été reprise indépendamment par Roentgen,<sup>3</sup> qui suppose que l'eau liquide est une solution saturée de "molécules de glace" complexes que Vernon<sup>4</sup> prenait pour  $(H_2O)_4$ , Sutherland,<sup>5</sup> Fielding<sup>6</sup> et autres pour du trihydrol  $(H_2O)_3$  et Duclaux<sup>7</sup> pour une structure comprise entre  $(H_2O)_6$  et  $(H_2O)_{23}$ .

† Presented at XVth Solvay Conference on Chemistry, "Electrostatic Interactions and the Structure of Water," Brussels, 1972.

Roentgen supposa que le passage de l'état de molécules complexes à l'état de molécules simples se produisant à la fusion avait pour conséquence une contraction du volume, l'élévation ultérieure de la température produisant une dilatation de la partie "monomoléculaire" (liquide normal). L'ensemble des deux effets permet d'expliquer le maximum de densité à 4°C. Ce modèle a permis d'expliquer aussi le minimum de compressibilité vers 50°C ainsi que le fait qu'à 3000 atmosphères le coefficient de dilatation augmente avec la pression, contrairement à ce qui se passe pour des liquides "normaux."

En 1910, la Faraday Society avait organisé une première Discussion Générale sur la structure de l'eau. Nous n'en retiendrons que deux communications, celle de Bonsfield et Lowry<sup>8</sup> et celle de Nernst.<sup>9</sup> Bonsfield et Lowry ont suggéré que l'eau était un mélange ternaire composé aux basses températures du trihydrol et du dihydrol et à haute température du dihydrol et du monohydrol H<sub>2</sub>O. Cette théorie, de même que celle de Sutherland, est un ancêtre de ce que l'on appelle maintenant "modèle de mélanges." Nernst a traité des chaleurs spécifiques de la glace, de l'eau liquide et de la vapeur d'eau et a montré que celles-ci pouvaient être interprétées en supposant l'équilibre:



Cette chaleur de réaction serait considérée maintenant comme chaleur de formation d'une "liaison hydrogène."

Les premiers résultats de diffraction des rayons X ont donné des résultats très controversés, en ce qui concerne l'interprétation des larges bandes observées à la place des anneaux étroits des poudres cristallines. Ainsi, Debye et Scherrer<sup>10</sup> les attribuaient aux interférences des rayons diffractés par les atomes à l'intérieur des molécules, tandis que Hewlett<sup>11</sup> admettait une structure cristalline du liquide. Keesom et de Smedt<sup>12</sup> étaient plus proches de certaines conceptions actuelles en supposant que la largeur des anneaux s'expliquait par un arrangement plus ou moins régulier des molécules correspondant à un ordre résiduel disparaissant progressivement avec la température, modèle que l'on désignerait maintenant par modèle "quasi-cristallin". N'oublions pas qu'à l'époque la structure de la glace était mal connue. Ce n'est qu'en 1922 que Bragg<sup>13</sup> a interprété les diagrammes obtenus un an auparavant par Dennison,<sup>14</sup> en éliminant toutes les hypothèses d'unités moléculaires dans la glace et en supposant que chaque atome d'oxygène se trouvait au centre de gravité de quatre atomes d'oxygène voisins, dont il était séparé par un atome d'hydrogène, structure tétraédrique qui est universellement admise maintenant.

Rappelons que c'est à peu près à la même époque que Latimer et Rodebush<sup>16</sup> ont introduit la notion de la liaison hydrogène due à l'attraction de l'hydrogène par le doublet des électrons de l'oxygène qui ne sont pas impliqués

dans la liaison O—H, une telle interaction ne conduisant pas nécessairement à la formation d'un dimère ou d'un trimère. Des diagrammes plus précis de diffraction de rayons X par l'eau liquide à différentes températures ont été obtenus à peu près simultanément par Meyer,<sup>17</sup> Stewart<sup>18</sup> et Amaldi<sup>19</sup> en 1930. Ces auteurs trouvent deux anneaux importants, correspondant, à 21°C, à des distances de 3,24 et 2,11 Å et un troisième, moins important, correspondant à 1,13 Å. Ils constatent

- 1) que la distance entre les molécules correspondant au pic le plus important décroît avec la température, tandis que celle correspondant au deuxième pic augmente,
- 2) que le deuxième pic disparaît quand la température augmente (d'après Meyer à 40°C, l'intensité de ce pic est réduite aux  $\frac{1}{3}$  de sa valeur à 3°C),
- 3) que la largeur du premier pic augmente avec la température et enfin,
- 4) qu'il y a une ressemblance quantitative entre les périodicités trouvées dans le liquide et celles trouvées dans la glace réduite à l'état de poudre.

La connaissance que l'on avait à l'époque des diagrammes de rayons X de mélanges permit à Stewart de conclure qu'il n'y avait pas différents complexes moléculaires et que les deux pics correspondaient à un et un seul groupement de molécules d'eau. Ceci aurait dû, une fois pour toutes, éliminer tous les modèles de l'eau du type "mélange de complexes bien définis." Malheureusement, ce ne fut pas le cas, comme on le verra par la suite. Mais Stewart poussa l'analyse plus loin. Tenant compte du fait que les anneaux de diffraction s'élargissent quand les dimensions des cristaux diminuent et s'inspirant de l'idée de Langmuir<sup>20</sup> concernant la ressemblance entre liquides et solides, il conclut que l'association des molécules d'eau conduit à des groupements comportant non pas 2 ou 3 molécules mais des centaines ou même des milliers de molécules (groupements cybotactiques). On voit réapparaître la théorie des "icebergs."

## II MODÈLE DE BERNAL ET FOWLER

Peu de temps après, en 1933, paraît le célèbre article de Bernal et Fowler<sup>21</sup> qui, jusqu'à très récemment, était considéré à juste titre comme l'article le plus important sur la structure de l'eau et des solutions d'électrolytes.

Bernal et Fowler ont considéré le problème de la structure de l'eau en partant de deux points de vue distincts : ils ont, d'une part, examiné la molécule de l'eau qui pour diverses raisons pouvait être considérée en première approximation comme identique dans les trois phases possibles (vapeur,

liquide et glace). Nous reviendrons sur ce point plus loin. Ils ont d'autre part, construit à priori pour différentes structures possibles de la glace les fonctions de distribution radiale  $g(r)$ . Ces fonctions donnent la probabilité de trouver le centre d'une molécule à une distance comprise entre  $r$  et  $r + dr$  du centre d'une molécule donnée. A partir de ces fonctions, il est possible de calculer les courbes théoriques de l'intensité de diffraction des rayons X en fonction de l'angle de diffraction à l'aide de l'expression:<sup>22</sup>

$$I_0 = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \{g(r) - \rho\} \frac{\sin sr}{sr} dr$$

où:

$$s = \frac{4\pi \sin \frac{1}{2}\theta}{\lambda}$$

et de les comparer aux courbes expérimentales sur la Figure 1 extraite du mémoire de Bernal et Fowler: la courbe 1 correspond à l'empilement dense la courbe 2 est la courbe expérimentale pour l'eau, la courbe 3 correspond à une structure analogue à celle du quartz et la courbe 4 à celle de la glace sous

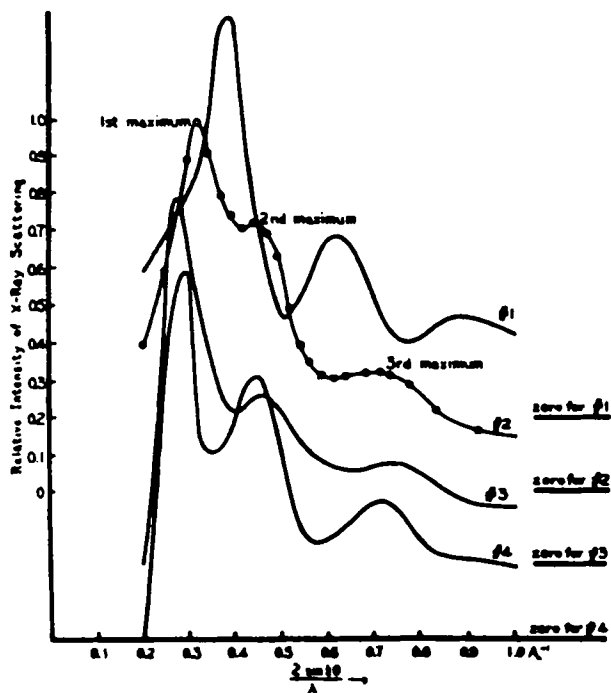


FIGURE 1 Diagramme de rayons X pour l'eau.<sup>21</sup>

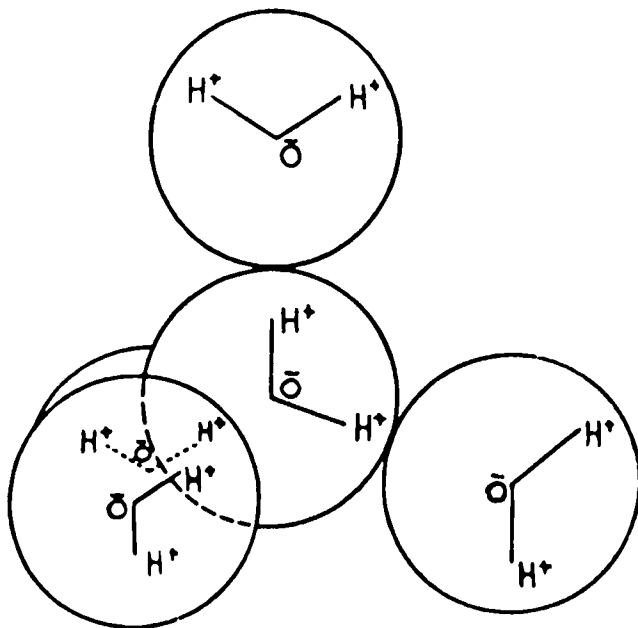


FIGURE 2 Arrangement tétraédrique des molécules d'eau.<sup>21</sup> Des 4 molécules entourant une molécule d'eau, 2 se trouvent dans le plan de la figure, l'une au-dessus et l'autre au-dessous de ce plan.

la forme de tridymite. On voit que c'est cette dernière courbe qui se rapproche le plus de la courbe expérimentale pour l'eau mais que celle-ci présente des minimums moins prononcés, ce qui indique une certaine contribution d'un empilement dense. Ils en concluent que les molécules d'eau forment pour l'essentiel la structure tétracoordonnée représentée sur la Figure 2. Ils considèrent qu'il y a trois formes d'arrangement possibles des molécules dans l'eau liquide: l'eau I, voisine de la glace de structure tridymite, assez rare mais présente dans l'eau au-dessous de 4°C et dans l'eau surfondue; l'eau II, analogue au quartz, qui prédomine à température ambiante, le passage de l'eau I à l'eau II expliquant le minimum de densité observée à 4°C, et enfin l'eau III correspondant à un empilement dense, liquide "idéal", qui prédomine au voisinage du point critique. Ces trois formes passent l'une dans l'autre de manière continue quand la température augmente, et ceci sous l'influence des mouvements translationnels et rotationnels, la fluidité augmentant continuellement. Cependant, en ce qui concerne le volume, celui-ci diminue d'abord quand la structure de la glace comportant beaucoup d'espaces vides est progressivement remplacée par l'eau II, plus dense; puis la situation redevient normale, c'est-à-dire le volume augmente avec la température au fur et à mesure de la contribution croissante de l'eau III.

Examinons maintenant l'autre aspect, en partant de la molécule d'eau isolée. L'analyse spectrale détaillée effectuée par Darling et Dennison,<sup>23</sup> Benedict, Gailar et Plyler<sup>24</sup> et autres conduit à considérer cette molécule comme ayant la forme d'un V, avec deux liaisons OH, de longueur  $r_{OH} = 0,957 \text{ \AA}$  formant un angle  $\alpha = 104,52^\circ$ , assez voisin de l'angle tétraédrique de  $109^\circ$ . Ces valeurs récentes confirment et précisent le modèle initial de Mecke et Baumann<sup>25</sup> ( $r_{OH} = 0,96 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 103-106^\circ$ ) utilisé par Bernal et Fowler. D'autre part, d'après Mulliken,<sup>26</sup> les 10 fonctions d'onde électroniques peuvent être désignées comme

$$[1s]^2 [2s_1]^2 [2p_x]^2 [2p_y]^2 [2p_z]^2$$

Les orbitales  $[2s_1]^2$   $[2p_x]^2$  et  $[2p_y]^2$  sont impliquées dans des liaisons OH, tandis que  $[2p_z]^2$  n'est pas une orbitale liante et fournit des concentrations de

charges dans deux régions perpendiculaires au plan  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ . La distribution de la densité électronique ressemble donc à un tétraèdre, avec des charges positives aux deux sommets correspondant aux atomes H et des charges négatives aux deux sommets restants. Toutefois si l'on prend ce modèle à la lettre, sans tenir compte des effets écrans et de la polarisation intramoléculaire, on prévoit un moment dipolaire global de 5,6 debyes, tandis que le moment expérimental de la molécule d'eau à l'état gazeux n'est que de  $\mu = 1,87$  debyes.† Ceci conduisit Bernal et Fowler, et par la suite d'autres auteurs<sup>27\*</sup> à admettre, d'une part, que la charge de chaque centre est  $e' < e$  et, d'autre part, que le centre des charges négatives se trouve non pas à "l'extérieur" de l'oxygène, mais sur la médiane, entre l'oxygène et la droite reliant les deux atomes d'hydrogène, à  $\sim 0,15 \text{ \AA}$  de l'oxygène. Cette distribution de charges ne représente qu'une très grossière approximation mais elle permet de prévoir a priori la structure tétraédrique autour de chaque molécule d'eau, cette structure étant ainsi déterminée uniquement par les forces électrostatiques, sans faire appel à un effet directionnel des orbitales non liantes  $[2p_x]^2$ .<sup>27</sup> Des modèles plus perfectionnés ont été proposés depuis par de nombreux auteurs.<sup>28-33</sup> En particulier Coulson et Eisenberg<sup>34</sup> ont représenté la distribution de charges par un dipole, un quadrupole et un octupole ponctuels localisés sur le noyau d'oxygène.

Bernal et Fowler,<sup>21</sup> ainsi que Magat<sup>27</sup> supposent que la structure géométrique de la molécule isolée est conservée pour l'essentiel à la condensation. Ceci a été confirmé plus tard par l'étude de la diffraction des neutrons par la glace  $\text{D}_2\text{O}$ , la distance O—D dans la molécule passant de  $0,96 \text{ \AA}$  à  $1,01 \pm$

† D'après Moelwyn-Hughes (*Phys. Chem.*, 2nd Ed. 1964) qui a examiné les valeurs existantes de  $\mu_{\text{gas}}$ , la valeur la plus probable est de  $1,834$  debyes.

\*  $e =$  charge élémentaire  $= 4,8 \cdot 10^{-10}$  esu

0,01 Å<sup>35</sup>,† l'angle de valence étant de 104,5°.<sup>36</sup> Par contre, par suite de la polarisation et de l'allongement de la distance O—H, le moment dipolaire de l'eau à l'état condensé doit être plus grand qu'en phase gazeuse. Il y aurait donc une espèce d'effet coopératif — une molécule déjà impliquée dans une liaison—H formerait une deuxième liaison plus forte.

Des résultats récents<sup>37</sup> de calcul quantique *ab initio* indiquent toutefois que l'effet de non additivité est deux fois plus important que cet effet purement électrostatique. En tenant compte de l'attraction électrostatique, de celle due aux forces de dispersion et de polarisation, ainsi que de la répulsion décrite par une loi de la forme  $b/r^n$ , Bernal et Fowler trouvent pour la chaleur de sublimation molaire de la glace à 0°K: 11,5 kcal et Magat:<sup>27</sup> 10,6 kcal, la valeur expérimentale étant de 11,81 kcal. Tous ces calculs ont été effectués en supposant la distance O...O = 2,72 Å.

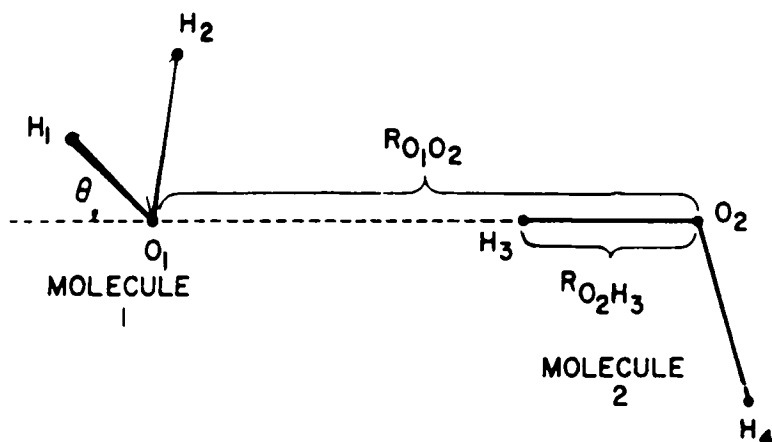


FIGURE 3 Liaison—H linéaire dans un dimère de l'eau.<sup>37</sup> La molécule 2 se trouve entièrement dans le plan de symétrie de la paire. L'angle  $\theta$  est positif pour la configuration trans (cas de la figure) et est négatif pour la configuration cis.

Depuis quelques années, des calculs quantiques *ab initio* ont été effectués par plusieurs auteurs, tant pour la molécule d'eau isolée que pour le dimère ayant la configuration représentée sur la Figure 3. Les résultats de ces calculs sont rassemblés dans le Tableau I. On voit que tant l'accord des différents auteurs entre eux, que l'accord avec l'expérience, laissent encore à désirer.

† Bauer et Magat (*J. Phys. et Rad.*, 9, 319 (1938)) ont calculé l'allongement de la liaison O—H (dû à la liaison-H, supposée purement électrostatique) et ont trouvé que cette distance devait être de 0,989–1,00 Å dans la glace.



TABLEAU I<sup>37</sup>

Paramètres correspondant aux minima d'énergie potentielle

Référence	Monomère			Dimère				
	R <sub>OH</sub> (Å)	∠ HOH	Energie de liaison (en unités atomiques)	μ (en debye)	R <sub>O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub></sub> (Å)	0° (cf fig. 3)	R <sub>O<sub>2</sub>-H<sub>3</sub></sub> Δ	V(2) k cal/mole
(37)	0,945	106°	-76,04158	2,190	3,00	40	0,00	- 4,72
(38)	0,959	113	-75,54939	—	2,66	0	0,012	-12,6
(39)	0,967	110	-75,97565	2,480	3,0	25	0,01	- 5,3
(40)	0,9819	101,07	-75,705032	—	2,78	54	0,0026	- 6,55
(41)	0,992	100,05	-75,5001	1,820	2,73	58	—	- 6,09
(42)	—	—	-76,04403	2,092	—	—	—	—
(43)	0,9443	105,3	-76,05326	—	2,98	—	—	- 4,83
Exper.	0,9572	104,52	-76,481	1,834	2,76 <sup>a</sup>	—	0,04 ± 0,01 <sup>35</sup>	—

<sup>a</sup> glace à 0°C. V(2) = potentiel du dimère

38. K. Morokuma et L. Pederson, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3275 (1968).  
 39. P. A. Kollman et L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3286 (1969).  
 40. K. Morokuma et J. R. Winick, *J. Chem. Phys.*, **52**, 1301 (1970).  
 41. J. Del Bene et J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 426 (1969).  
 42. D. Neumann, J. W. Moskowitz, et S. P. Liebmann, *J. Phys. Chem.*, **49**, 2056 (1968) et d'après (37).  
 43. G. H. F. Dirksen, *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 373 (1969).

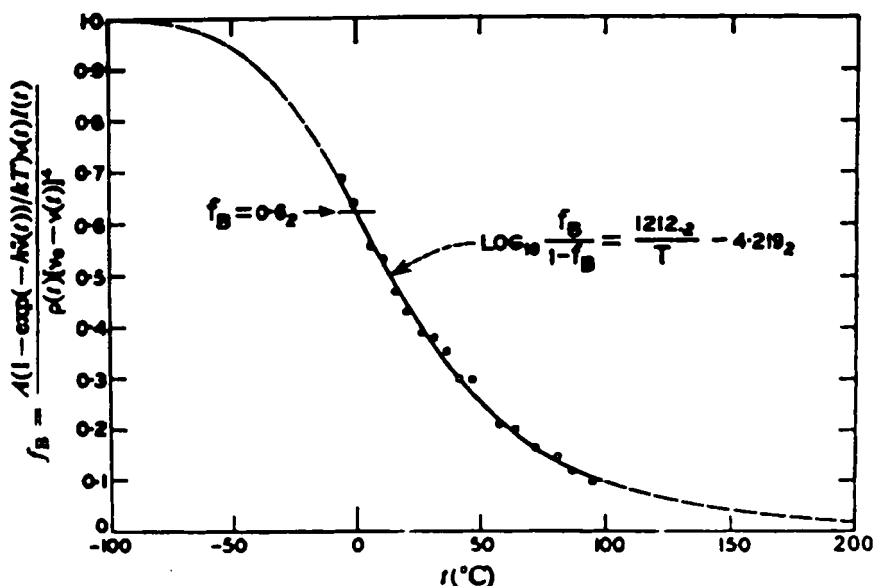


FIGURE 4 Variation de l'intensité de la bande Raman située à 176 cm<sup>-1</sup> avec la température. D'après G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1546 (1966). Il y a accord qualitatif avec Magat (27).

III VIBRATIONS INTERMOLECULAIRES

L'existence d'une structure définie dans l'eau liquide doit être accompagnée par l'apparition de bandes de vibration translationnelles et de libration. De telles bandes, qui n'existent pas dans l'eau à l'état de vapeur, ont été effectivement trouvées aussi bien dans l'infra rouge que dans le spectre Raman. Rubens et Ladenburg<sup>38</sup> furent les premiers à observer ces bandes dans l'infra rouge lointain : ils avaient détecté deux larges bandes distinctes situées à 500–555  $\text{cm}^{-1}$  et à 670  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. En 1933, Bolla<sup>39</sup> et Magat<sup>40</sup> observaient dans le spectre Raman de l'eau à température ambiante quatre bandes à 60, 176, 500 et 700  $\text{cm}^{-1}$  (voir Tableau II). Dans l'eau lourde,<sup>41, 42</sup> la bande située à 176  $\text{cm}^{-1}$  se retrouvait à 170  $\text{cm}^{-1}$  et devait donc être attribuée à un mouvement translationnel : les deux bandes de fréquence plus élevée subissent un déplacement beaucoup plus important lors du passage de  $\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{D}_2\text{O}$  et sont donc attribuables à des mouvements rotationnels. Ces résultats ont été depuis confirmés par de nombreux auteurs tant en Raman que dans l'infra rouge.<sup>90, 91, 92</sup> A titre d'exemple, nous reproduisons la variation de l'intensité de la bande à 170  $\text{cm}^{-1}$  avec la température (Figure 4).

TABLEAU II

Fréquences intermoléculaires dans  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{D}_2\text{O}$

(d'après G. E. WALRAFEN in *Equilibria and Reaction Kinetics in Hydrogen bonded solvent systems*) Taylor and Francis 1968

		$\text{H}_2\text{O}$				
Raman Scattering		Infra-Red Absorption	Inelastic Harmonic Light Scattering (Hyper-Raman)		Neutron inelastic Scattering	Stimulated Raman Scattering
$\text{cm}^{-1}$	Polarization		$\beta_1$	$\beta_3$		
~ 60		~ 70			60	
170	P	170			175	
425–450	dp		absent	470	454	
550	dp	685	535	530	590	550
720–740	dp		755	715	766	
		$\text{D}_2\text{O}$				
~ 60					~ 50	
~ 175		165			~ 160	
350			absent	305	~ 465	
			415	400		
500		505	570	535		

L'intensité de tous les modes intermoléculaires diminue lorsque la température augmente. Pour la bande située vers 500  $\text{cm}^{-1}$  la variation d'intensité dans le spectre Raman est beaucoup plus forte que dans le spectre I.R., sans que l'on sache actuellement pourquoi.

Nous donnons également dans le Tableau II les résultats obtenus par la diffusion inélastique des neutrons. L'accord est en général très satisfaisant.

A côté de ces bandes purement intermoléculaires, on observe aussi tant dans l'infra rouge que dans le Raman des bandes interprétables comme des combinaisons de ces vibrations intermoléculaires avec des vibrations intramoléculaires.

#### IV PRÉCISIONS SUR LA NOTION DE STRUCTURE

Avant d'aborder maintenant les théories récentes de la structure de l'eau, il paraît indispensable d'examiner ce que l'on entend par le terme "structure de l'eau" et quels renseignements peuvent être fournis par les différentes méthodes qui ont été ou qui peuvent être mises en oeuvre.

Dans ce paragraphe, nous allons nous inspirer largement des idées développées par Eisenberg et Kauzmann dans leur excellent livre: *The structure and properties of water*.<sup>43</sup> Ces auteurs se sont basés à leur tour sur certaines idées de Frenkel<sup>45</sup> telles qu'elles ont été développées par Fisher.<sup>44</sup>

On peut définir dans les liquides deux temps caractéristiques:  $\tau_v$ , temps moyen de vibration des molécules les unes par rapport aux autres et qui, dans le cas de l'eau, sera de l'ordre de la durée d'une vibration de translation  $\nu_T \sim 170 \text{ cm}^{-1}$ , soit  $\tau_v \sim 2.10^{-13} \text{ sec}$ ; et le temps  $\tau_D$  qui est le temps moyen de séjour d'une molécule dans une position d'équilibre donnée ou temps caractéristique de diffusion. Ce temps sera de l'ordre de grandeur du temps de réorientation ou de relaxation diélectrique, c'est-à-dire de l'ordre de  $2.10^{-11} \text{ sec}$  aux environs du point de fusion et devient de l'ordre de  $2.10^{-12}$  vers  $100^\circ\text{C}$ . La structure des liquides en général et de l'eau en particulier apparaîtra comme différente selon que le temps d'observation  $t$  sera  $t < \tau_v$ ,  $\tau_v < t < \tau_D$  et  $t > \tau_D$ . Eisenberg et Kauzmann désignent ces trois structures comme Structure I, Structure V et Structure D.

Il n'existe actuellement aucune méthode expérimentale donnant des renseignements sur la structure I et seules les structures V et D sont accessibles, La Figure 5 extraite de leur livre et à laquelle nous n'avons ajouté que la dynamique moléculaire (expérience sur ordinateurs) indique les limites dans le temps des différentes méthodes comparées aux temps caractéristiques, définis plus haut.

Il existe une relation, basée sur le principe ergodique, entre les structures V et D: nous pouvons envisager la structure D soit comme la moyenne dans le temps de l'évolution des structures V autour d'une molécule donnée, résultant des déplacements des molécules voisines, soit comme la moyenne

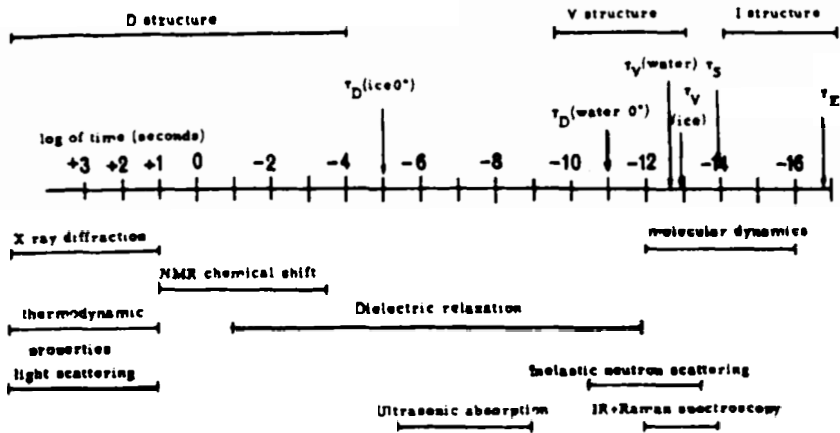


FIGURE 5 Echelle des temps des processus moléculaires dans la glace et l'eau liquide.<sup>43</sup> Les flèches verticales indiquent les temps associés avec différents processus moléculaires:  $\tau_D$  et  $\tau_V$  sont les périodes de déplacement et libration moléculaires,  $\tau_S$  est la période d'une vibration de valence O—H et  $\tau_Z$  est le temps que met un électron pour parcourir l'orbite fondamentale de Bohr.  $t$  est l'ordre de grandeur de la durée d'une "expérience" dynamique moléculaire.

Les traits horizontaux sous l'échelle des temps indiquent les intervalles de temps correspondant aux diverses techniques expérimentales.

dans l'espace de toutes les structures V présentes à un moment donné dans les différents points du volume d'eau considéré. Il en va de même en ce qui concerne les structures I et V.

## V STRUCTURE I

En principe, des renseignements sur la structure I de l'eau pourraient être obtenus à partir des spectres UV. Malheureusement, il s'agit de spectres continus sans aucune structure vibrationnelle (voir Figure 6). Toutefois, on peut admettre en première approximation avec Dressler et Schnepf<sup>46</sup> et avec Brealy et Kasha<sup>47</sup> que le déplacement vers le bleu à la condensation est dû au fait que la liaison hydrogène abaisse le niveau fondamental de la paire d'électrons non liants plus que le niveau excité anti-liant, et que cette perturbation est due aux atomes d'hydrogène des molécules voisines situées "derrière" l'oxygène. Il est alors possible d'évaluer, à partir des coefficients d'absorption le pourcentage de molécules "non liées." Celui-ci est négligeable ( $\sim 0,1\%$ ) à  $25^\circ\text{C}$ , mais croît rapidement avec la température et atteint  $1\%$  à  $90^\circ\text{C}$  et  $10\%$  à  $200^\circ\text{C}$ .<sup>48</sup>

Les spectres de la figure 6 proviennent : pour l'eau liquide et pour la vapeur de Stevenson<sup>49</sup> et pour la glace de la référence (46).

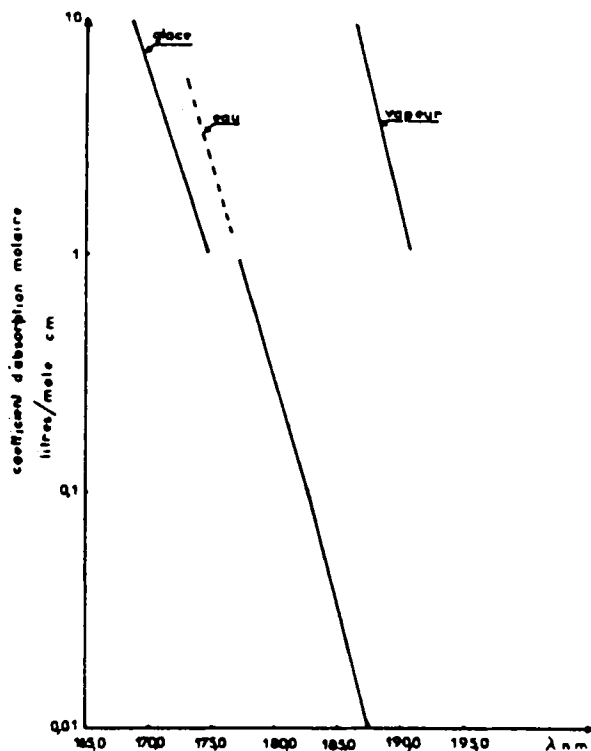


Figure 6 Coefficient d'absorption dans l'ultraviolet de l'eau dans les différents états.<sup>45, 49</sup>

## VI LA STRUCTURE V

### a Spectres infra rouge et Raman

En ce qui concerne la structure V, la plupart des renseignements dont on dispose sont fournis par les spectres Raman et Infra rouge. Malheureusement ces renseignements, comme on le verra, ne sont pas univoques.

L'eau possède trois modes de vibration que l'on désigne par  $\nu_1$  (ou  $\nu_s$ ) vibration symétrique, active dans le Raman et inactive dans l'infra rouge,  $\nu_2$  (ou  $\nu_d$ ) vibration de déformation active dans les deux types de spectres et  $\nu_3$  (ou  $\nu_a$ ) active dans l'infra rouge et inactive dans le Raman.

Nous avons rassemblé dans le tableau III les fréquences correspondantes.

On voit que dans la glace aussi bien que dans l'eau, les fréquences de vibration de valence  $\nu_1$  et  $\nu_3$  sont abaissées par rapport à celles observées dans la vapeur, tandis que la fréquence de déformation est augmentée. Toutes les bandes sont très élargies. En particulier, les bandes situées dans la région des

TABLEAU III

Fréquences de vibration en  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  et  $\text{HDO}$  dans différents états

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	vapeur <sup>50</sup>			glace I <sup>51</sup>			eau				
			$\text{H}_2\text{O}$	$\text{D}_2\text{O}$	$\text{HDO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{D}_2\text{O}$	$\text{HDO}$	25° $\text{H}_2\text{O}$	25° $\text{D}_2\text{O}$	25° $\text{HDO}$	26° $\text{HDO}$	
0	1	0	1594,5	1178,3	1402,2	1650	1210	1490	1645	1215	1445		
1	0	0	3656,6	2671,5	2726,7			2421	3280 <sup>53</sup>	2450	2500 <sup>54</sup>	2550 <sup>54</sup>	
0	0	1	3755,8	2788,0	3707,5	3220	2420 <sup>52</sup>	3277	3490	2540	3400 <sup>54</sup>	2550 <sup>54</sup>	
0	2	0	3151,4	-	2782,2				3920	2900			

50. Les trois premières lignes d'après W. S. Benedict, N. Gailar, et E. R. Plyler, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1139 (1956);  $2\nu_2$  d'après G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", New York, 1950.
51. J. E. Bertie et E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1271 (1967); M. J. Taylor et E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1660 (1964).
52. Deux maxima au plus.
53. D'après J. G. Bayly, V. B. Kartha, et W. H. Stevens, *Infrared Physics*, **3**, 211 (1963); d'après d'autres auteurs, par ex. Magat<sup>(4,5)</sup>, la bande de plus haute fréquence (3630  $\text{cm}^{-1}$ ) n'apparaît nettement dans le spectre Raman qu'au-dessus de 30°C.
54. M. Falk et T. A. Ford, *Can. J. Chem.*, **44**, 1699 (1966).

fréquences correspondant aux vibrations de valence  $\nu_1$  et  $\nu_3$  se présentent dans  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{D}_2\text{O}$  comme des massifs d'environ 400  $\text{cm}^{-1}$  à la demi-hauteur avec des maximums plus ou moins prononcés, donnant l'impression que les deux modes apparaissent dans les deux types de spectres contrairement à la règle de sélection indiquée plus haut. Une interprétation de ces bandes est en outre compliquée par une éventuelle résonance de Fermi avec  $2\nu_2$ . Les seules bandes échappant à cette complication sont les bandes de  $\text{HDO}$ , qui dans l'infra rouge sont relativement étroites ( $\Delta\nu_{1/2}$ )  $\sim$  200  $\text{cm}^{-1}$ , et ont une forme gaussienne.<sup>54</sup> Cette forme "simple" des bandes était pendant longtemps l'argument principal contre la co-existence dans l'eau de molécules "libres" et de molécules "liées", c'est-à-dire formant des liaisons—H. Par contre, dans le spectre Raman, la bande  $\nu_{\text{O-D}}$  apparaît comme asymétrique<sup>54</sup> avec un maximum secondaire† situé vers des plus hautes fréquences,<sup>55</sup> ce qui enlève beaucoup de poids à l'argument de Falk et Ford.<sup>84</sup>

Deux types d'explications ont été avancés pour expliquer la largeur des bandes de  $\text{HDO}$  dans l'eau :

1) Certains auteurs considèrent qu'il s'agit d'une superposition de bandes caractéristiques de molécules comportant 0, 1, 2, 3, 4 liaisons—H respectivement<sup>56,57</sup> et dont les proportions varient avec la température. Ceci expli-

† On ne connaît pas la raison de cette différence entre les spectres Raman et infra-rouge. Remarquons toutefois que la description de la bande infra-rouge comme ayant une forme strictement gaussienne est contestée par certains auteurs.<sup>43</sup>

querait l'existence dans les bandes infra rouges d'un point isobestique en fonction de la température, considérée par Walrafen<sup>58</sup> et d'autres<sup>59</sup> comme une preuve de l'existence dans l'eau d'au moins deux espèces distinctes de molécules d'eau - molécules "libres" et molécules "liées."

2) D'autres auteurs expliquent la largeur des bandes par des fluctuations plus ou moins importantes dans l'environnement des diverses molécules, c'est-à-dire dans les distances O—O et dans les angles formés par la liaison OH avec la direction O—O. Ainsi, on peut établir, par exemple, une relation entre les distances O—O et les fréquences du groupe OH dans différents cristaux comportant des liaisons —H.<sup>60,61</sup> On peut donc convertir les courbes de distribution d'intensité en fonction des longueurs d'onde en courbe de distribution de distances O—O. On trouve alors<sup>43</sup> que cette distance à température ambiante varie entre 2,75 et 3,10 Å, avec un maximum de probabilité pour une distance de 2,85 Å, résultat en bon accord avec celui obtenu à partir des diagrammes de rayons X. Les plus faibles distances correspondent à des liaisons —H aussi fortes que dans la glace, les distances les plus grandes étant probablement associées à des directions des liaisons —H courbes ou peut-être même à des liaisons "rompues."

Cumutte et J. Bandekar<sup>62</sup> ont montré qu'en renversant le problème et en calculant la largeur des bandes à différentes températures à partir des données de diffraction de rayons X, on retrouvait le point isobestique sans recourir à un modèle à nombre de liaisons discontinu. Une indication de l'existence d'un point isobestique dans un modèle "continu" se retrouve aussi par des calculs de dynamique moléculaire.<sup>63</sup>

Cette possibilité d'interpréter le point isobestique dans le cadre d'un modèle "continu" dit modèle de Pople<sup>29</sup> dans lequel il y aurait une distribution continue aussi bien pour les distances O—H que pour les angles formés par la liaison —H (non alignement O—H—O)† enlève beaucoup de poids à l'argumentation contraire de Walrafen. Il est facile de voir qu'un tel modèle "continu" explique facilement la largeur des bandes intermoléculaires.

Dans cette hypothèse enfin, une élévation de température augmenterait dans une certaine mesure la variété d'environnement moléculaire<sup>43</sup> et non la distribution de molécules entre molécules libres, 1 fois liées, 2 fois liées, etc. . . . Nous sommes donc amenés à conclure que les spectres de vibration ne permettent pas de trancher d'une manière sûre en faveur de l'un ou de l'autre types de modèles.

† Les calculs de mécanique quantique<sup>37</sup> ainsi que les calculs à l'aide d'un modèle électrostatique<sup>64</sup> montrent que des déformations d'angle de la liaison —H pouvant aller jusqu'à  $\pm 60^\circ$  n'exigent qu'une très faible énergie ( $\leq 1$  kcal/mole).

TABLEAU IV  
Paramètres de la relaxation diélectrique de l'eau et de la glace

	eau à 20°C	glace à -0,1°C
$\epsilon_0$	80,2	91,5
$\epsilon_\infty$	$5 \pm 0,4$	3,2
$n^2 \text{ opt.}$	1,78	1,78
$\lambda_c$	1,76 cm	~ 10 km
caractère facteur de corrélation de Kirkwood	domaine à 1 seul temps de relaxation	domaine à 1 seul temps de relaxation
$E^*$	$g \sim 2,6^*$ 4,2 kcal/mole	~ 3 13,2 kcal/mole

$\epsilon_0$  = constante diélectrique statique

$\epsilon_\infty$  = constante diélectrique à fréquence infinie  $\frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon_0 + n^2)}{9\epsilon_0} = \frac{4\pi N \mu^2 g}{9 kT M}$

$\lambda_c$  = fréquence critique

où  $d$  = densité;  $M$  = masse moléculaire

$E^*$  = énergie d'activation

\* cf discussion

65. R. P. Auty et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1309 (1952).
66. W. P. Conner et C. P. Smyth, *Am. Chem. Soc.*, **65**, 382 (1943).
67. F. E. Harris et B. J. Alder, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1031 (1953).
68. F. E. Harris, E. W. Haycock, et B. J. Alder, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1943 (1953).
69. N. Hill, *Trans. Far. Soc.*, **59**, 344 (1963).
70. N. Hill, *J. Phys. C*, **3**, 238 (1970).
71. F. Humbel, F. Jona, et P. Scherrer, *Helv. Phys. Acta.*, **26**, 17 (1953).
72. J. A. Lane et J. A. Saxton, *Proc. Roy. Soc.*, **A213**, 400 (1951).
73. J. Oster et J. K. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **11**, 175 (1943).
74. K. E. Slevogt, *Ann. der Physik*, **36**, 141 (1939).
75. C. P. Smyth et C. S. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4631 (1932).

Examinons maintenant les renseignements fournis par d'autres méthodes d'investigation.

### b Dispersion diélectrique

Si l'on parcourt le spectre d'absorption électromagnétique de l'eau liquide vers les grandes longueurs d'onde, on constate qu'à la fin de la bande de vibration intermoléculaire située vers  $170 \text{ cm}^{-1}$ , l'indice de réfraction  $n = 2$  et le coefficient d'absorption  $\alpha \sim 100 \text{ nepers cm}^{-1}$ .† La bande d'absorption suivante s'étend sur 4 décades et (à 20°C) a son maximum à  $\lambda_c = 1,78 \text{ cm}$ . Nous en donnons les paramètres dans le Tableau IV, dans lequel nous avons inclus, à titre de comparaison, les paramètres correspondants pour la glace.

† Rappelons que la bande de vibration située vers  $60 \text{ cm}^{-1}$  s'observe dans le spectre Raman et par diffusion inélastique des neutrons mais non dans l'infra rouge.



Cette bande d'absorption est due à la relaxation diélectrique et permet de déterminer le temps de réorientation  $\tau_D$  de la molécule solidaire de son moment électrique dans le milieu environnant. Cette réorientation peut s'effectuer en principe par deux mécanismes différents, soit par une série de petits sauts angulaires analogues au mouvement Brownien, soit par des larges sauts angulaires entrecoupés par des périodes plus ou moins longues au cours desquelles la molécule effectue des librations autour d'une orientation d'équilibre, librations qui sont à l'origine de la bande d'absorption située vers  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Ce temps de séjour dans le puits de potentiel correspond au temps nécessaire à la molécule pour accumuler l'énergie d'activation afin de pouvoir passer par-dessus la barrière de potentiel. Le temps de séjour est de plusieurs ordres de grandeur supérieur au "temps de vol" et c'est donc lui qui correspond au temps de relaxation  $\tau_D$  décrit par la relation :

$$\tau_D = A e^{-S^{\ddagger}/R} e^{E^*/RT}$$

où  $A$  est le facteur de fréquence,  $S^{\ddagger}$  et  $E^*$  étant l'entropie et l'énergie d'activation respectivement.  $\tau_D$  est lié à la fréquence critique  $f_c$  correspondant au maximum d'absorption par la relation :

$$f_c = \frac{1}{2\pi\tau_D} \quad \dagger$$

L'interprétation et la comparaison des spectres de relaxation diélectrique, de RMN à large bande et de diffusion de neutrons lents à l'aide des fonctions d'autocorrélation, conduit à accepter pour les liquides loin de leur point critique<sup>76</sup> et notamment pour l'eau<sup>77</sup> ce deuxième mécanisme. Ce modèle suppose dans les liquides en général et dans le cas de l'eau en particulier l'existence d'une structure cristalline locale persistant un temps supérieur à  $\tau_D$ . S'il en était ainsi, on pourrait s'attendre à ce que les temps de relaxation dans l'eau et la glace soient assez voisins. Or, il n'en est rien. Lors de la solidification  $f_c$  diminue brusquement d'un facteur de  $10^6$  et l'énergie d'activation passe de 4,5 kcal/mole dans l'eau à 12-13 kcal/mole dans la glace, ‡ valeur prévue par des calculs de Bauer<sup>80</sup> et de Lennard Jones et

† Nous admettons ici  $\tau_{D \text{ moléculaire}} = \tau_{D \text{ macroscopique}}$ . En réalité:  $\frac{\tau_{D \text{ macroscopique}}}{\tau_{D \text{ moléculaire}}} \leq \frac{3}{2}$ . La valeur

exacte de ce rapport dépend du champ interne admis et intervient lorsque l'on veut tirer des conclusions sur le mécanisme de réorientation à partir de la comparaison entre  $\tau_{D \text{ moléculaire}}$  et  $\tau_{\text{corrélation RMN}}$ .

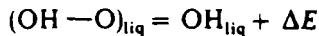
‡ Le cas de la glace se rapproche de celui des cristaux plastiques dans lesquels les molécules gardent à la solidification une liberté de réorientation qu'elles ne perdent qu'à une température  $T_r < T_{\text{transition}}$ . Pour la glace  $T_r = -35^\circ\text{C}$ ,  $P_r = 2,1$  kbars.<sup>78</sup> Whalley et coll<sup>79</sup> ont en effet montré que la constante diélectrique statique  $\epsilon_0$  de la glace passe de 99 pour la glace  $I_{\text{hexag}}$  à 3,7 pour la glace II. Il s'ensuit que l'entropie de transition "glace  $I_{\text{hexag}}$  - glace II" doit être égale à l'entropie configurationnelle des protons dans la glace I, à savoir  $S_r$  (prévue) =  $R \ln \frac{3}{2}$ , ce qui est conforme à l'expérience.

Pople<sup>29</sup> pour la barrière formée par la répulsion entre les atomes H, lorsque la molécule se réoriente à l'intérieur d'un complexe tétraédrique. Dans le cas de l'eau liquide, le mécanisme de réorientation des molécules ne saurait donc être le même que dans la glace. Bauer<sup>80</sup> a suggéré et Magat<sup>81</sup> a développé l'idée que la réorientation se produisait après la désagrégation des complexes cristallins locaux dont la durée de vie serait  $\tau_D$ , l'énergie d'activation étant l'énergie de formation de molécules momentanément libres et dont la concentration stationnaire à 25°C serait de :

$$e^{-\frac{4500}{2 \cdot 300}} = 6.10^{-4} \text{ molaire}$$

c'est-à-dire trop faible pour être détectée.

Pauling<sup>82</sup> et Haggis et coll<sup>83</sup> donnent la même valeur pour l'énergie nécessaire à la formation d'une molécule susceptible d'effectuer une réorientation (appelée aussi diffusion rotationnelle). On trouve la même valeur que  $E^*$  pour l'énergie d'activation de diffusion translationnelle (voir plus loin) et pour la viscosité, ce qui pourrait être dû à une coïncidence fortuite. Mais on peut également supposer que  $E^*$  correspond à l'énergie nécessaire pour rendre la molécule "libre" à l'intérieur du liquide. Cette valeur de 4,5 kcal/mole est en gros le double de la valeur actuellement admise pour l'enthalpie  $\Delta E$  de la réaction :



comme on le voit sur le Tableau V, qui est essentiellement celui de Eisenberg et Kauzmann.<sup>43</sup>

D'après ces auteurs, et nous sommes d'accord avec eux, l'énergie de rupture de la liaison —H dépend des forces résiduelles (forces de dispersion et de polarisation) continuant à agir sur un groupement OH considéré comme libre d'après certains critères, fonction de l'expérience considérée et de l'auteur. Cela est inévitable, car la surface de potentiel sur laquelle la molécule décrit la trajectoire caractéristique du phénomène n'est pas connue. C'est pour ces mêmes raisons que la fraction de liaisons —H "rompues" varie selon les auteurs et le phénomène étudié pour leur détermination (de 0,001 à 0,72).<sup>49, 84</sup> La notion de liaison —H rompue paraît donc insuffisamment définie et il paraît préférable de parler des élongations et des distorsions des liaisons —H.

Un autre point important que fait ressortir l'examen de la relaxation diélectrique est qu'il s'agit dans la glace ainsi que dans l'eau liquide d'un temps de relaxation unique et non pas d'une distribution de temps de relaxation autour de la valeur la plus probable. Si cette unicité du temps de relaxation se comprend dans le cas de la glace où le champ intermoléculaire dont

TABLEAU V<sup>37</sup>Estimation de l'énergie  $\Delta E$  de la liaison—H dans l'eau liquide<sup>43</sup>

Auteurs	$\Delta E$ en kcal/mole de liaisons—H	Méthode d'estimation
W. Nernst <sup>9</sup>	2,5	Nernst suppose que $2\text{H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{O})_2 + 2519$ cal. et ajuste la chaleur spécifique $c_v$ dans la vapeur, l'eau et la glace
J. D. Worley et I. M. Klotz <i>J. Chem. Phys.</i> , 45, (1966) 2868	2,4	A partir de la variation en fonction de la température d'harmoniques du spectre I.R.
G. E. Walrafen <sup>58</sup>	2,5	A partir de la variation en fonction de la température, de la vibration de valence O—D découplée dans le spectre Raman
G. E. Walrafen <i>J. Chem. Phys.</i> , 44 (1966) 1546	2,8	A partir de la variation en fonction de la température de la bande $\nu_7$ dans le spectre Raman
G. Scatchard, G. M. Kavanagh, et L. B. Ticknor <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 74 (1952) 3715	3,4	A partir de propriétés thermodynamiques de mélanges $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ et hypothèses auxiliaires
L. Pauling: "Nature of the chemical bond," Cornell, 1940	4,5	A partir de l'énergie de sublimation de la glace

dépend  $\tau_D$  est le même pour toutes les molécules, elle est plus inattendue dans l'eau où la structure est variable d'un point à l'autre.

Une explication possible pourrait être donnée sur la base de la théorie générale de Glarum de la relaxation diélectrique dans les liquides<sup>85</sup> D'après cet auteur, la réorientation d'une molécule n'est pas un acte isolé, mais s'insère dans un processus collectif, probablement coopératif,<sup>86</sup> intéressant plusieurs molécules. La fluctuation moyenne du champ intermoléculaire dans un petit domaine pourrait ainsi devenir négligeable.

Minton<sup>87</sup> a appliqué une méthode de Monte Carlo à un modèle de défauts ponctuels itinérants au sein d'une structure "continue" et aboutit aussi à l'existence d'un seul temps de relaxation dans l'eau liquide.

Un autre problème qui se pose et qui n'est pas encore résolu d'une manière satisfaisante est l'origine de la différence entre la valeur de  $\epsilon_x$  déduite de la courbe de dispersion de Debye,  $\epsilon_x = 5 \pm 0,4$  et le  $n_{opt}^2 = 1,7$  pour la raie D du sodium. Les raisons d'une telle différence, qui excède de beaucoup la valeur correspondante trouvée dans les autres liquides étudiés jusqu'à présent, ne sont pas claires et font actuellement l'objet d'une discussion que nous ne

pouvons pas exposer ici.<sup>69,70,83,88,89</sup> Toutefois, il semble qu'il n'y ait pas de domaine de relaxation correspondant à la molécule libre,<sup>90,91,92</sup> contrairement à ce que prévoient Haggis et coll.<sup>83†</sup>

Il existe aussi une différence notable, soit 1,8, entre  $\epsilon_\infty$  de l'eau et  $\epsilon_\infty$  de la glace. Elle pourrait provenir d'un affaiblissement des liaisons —H par suite de leur distorsion après liquéfaction.

### c Constante diélectrique statique

La constante diélectrique statique  $\epsilon_0$  est presque aussi élevée dans l'eau (80,2 à 20°C) que dans la glace I (91,5 à 0,1°C), ce qui peut être considéré comme une preuve de la structure localement cristalline de l'eau. Oster et Kirkwood,<sup>73</sup> ainsi que Pople,<sup>29</sup> Haggis et coll.,<sup>83</sup> Eisenberg et Kauzman<sup>43</sup> ont calculé le coefficient de corrélation  $g$  (introduit par Kirkwood dans l'équation d'Onsager pour tenir compte de la structure locale), ainsi que la variation de  $g$  avec la température et ont obtenu pour  $\epsilon_0 = f(T)$  un assez bon accord avec les données expérimentales de Malmberg et Maryott.<sup>94</sup> Ils ont trouvé  $g \sim 2,7$  à la température ambiante, à condition de prendre  $\epsilon_\infty = n^2$ . Cette valeur de  $g$  est raisonnable pour un liquide à structure très prononcée. Cependant, nous avons vu que l'extrapolation de la courbe de dispersion conduit à  $\epsilon_\infty = 5$ . Si l'on introduit cette valeur et si l'on suppose que le moment dipolaire est le même dans l'eau et la vapeur, on trouve  $g \sim 1$ , ce qui peut signifier une absence de corrélation. En réalité, le moment dipolaire dans l'eau liquide est très probablement bien supérieur à celui de la molécule en phase gazeuse et de l'ordre de 2,5 Debye.<sup>95,96,97,98</sup> Si l'on introduit cette valeur de  $\mu_{\text{eau liquide}}$  dans les calculs, on trouve  $g \sim 0,6$ , donc un couplage antiparallèle des dipôles, résultat contraire à tout ce que l'on sait par ailleurs. Pour sortir de ces contradictions, Minton<sup>99</sup> rappelle que la formule de Kirkwood ne permet d'atteindre que la variation du produit  $\mu^2 g$  avec la température et conclut que l'accord avec les valeurs expérimentales n'est possible qu'avec un modèle "continu" de l'eau du type Pople.

Quoiqu'il en soit, il est prudent de conclure que tout comme les spectres I.R. et Raman, les propriétés diélectriques de l'eau ne permettent pas de trancher d'une manière sûre entre les différents modèles.

### d Résonance magnétique nucléaire et diffusion quasiélastique des neutrons

Ainsi que les deux méthodes précédentes, le déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire ne permet pas non plus de décider d'une manière

† Haggis et coll. utilisent un "modèle de mélange" comportant des molécules formant 0, 1, 2, 3, et 4 liaisons —H.

univoque si l'eau est formée par un mélange de molécules liées par des liaisons —H et des molécules libres ou ne comporte qu'un seul constituant avec des distortions de la liaison —H (aussi bien en ce qui concerne l'angle que la longueur de cette liaison) ou enfin une combinaison de ces différents éléments.<sup>100</sup> De même, aucune information précise concernant la structure de l'eau n'est fournie par la détermination du temps de relaxation spin-réseau, sauf peut être l'affirmation<sup>101</sup> que des molécules "libres" n'existent pas en quantité mesurable par cette technique, même à 300°C. Les temps de relaxation sont du même ordre de grandeur que ceux indiqués par la dispersion diélectrique, l'énergie d'activation RMN étant légèrement inférieure à  $E_{\text{diélec}}^*$ .

Cette méthode ne permet pas non plus de décider si la réorientation des molécules se fait d'une manière continue, par des sauts d'environ 10°, ou par des sauts plus importants après un séjour relativement long dans une orientation d'équilibre.<sup>77</sup> Toutefois, la diffusion quasi-élastique des neutrons indique que c'est ce deuxième mécanisme qui correspond à la réalité. En effet, la molécule à 20°C passe 1, 5. 10<sup>-12</sup> à 4. 10<sup>-12</sup> sec dans la position d'équilibre avant d'effectuer un saut,<sup>102,103</sup> tout au moins au-dessous de 75°C.

### e Coefficient d'autodiffusion

Le coefficient d'auto-diffusion déterminé par différentes méthodes (RMN, écho de spin,<sup>104</sup> diffusion H<sub>2</sub><sup>18</sup>O<sup>105,106</sup> dans H<sub>2</sub>O sont très concordants,  $D_{25} = (2,60 \pm 0,05) 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . L'énergie d'activation est de 4,6 kcal. Ces résultats démontrent que l'entité diffusante est une† molécule d'eau entière, la distance entre deux positions successives déterminée sur la base de la théorie d'état de transition, étant de l'ordre de 3,7 Å, en bon accord avec la valeur déduite de la diffusion quasi-élastique des neutrons.

## VII STRUCTURE D

Comme nous l'avons dit à plusieurs reprises, les données très nombreuses concernant la structure V ne permettent pas de décider d'une manière univoque entre les deux modèles de base possibles:

1) Modèle dit "continu" dans lequel on suppose que la structure locale est en gros tétraédrique, mais avec une distribution des distances O—O et des

† Cependant, cela est compatible avec une proportion de 6.10<sup>-4</sup> molaire car il s'agit d'un mécanisme de saut de molécules isolées se relayant les unes les autres.

angles  $\theta$  formés par les liaisons intramoléculaires H—O avec la droite O—O pouvant être différents de  $180^\circ$ .

2) Modèles dits de "mélange", qui supposent que l'eau est constituée soit par un mélange de structures cristallines plus ou moins étendues et de molécules "libres," soit par un mélange de molécules formant respectivement 0, 1, 2, 3 et 4 liaisons —H.

Nous allons examiner maintenant dans quelle mesure ces modèles sont compatibles avec ce que l'on sait des structures D et quelles objections peuvent être faites aux uns et aux autres, en commençant par le modèle continu.

### a Diffraction des rayons X

Le travail expérimental le plus précis et le plus complet sur cette question semble être celui de Danford et Levy,<sup>107</sup> l'analyse des résultats ayant été effectuée par Narten, Danford et Levy.<sup>108</sup> Ces résultats confirment d'ailleurs les résultats antérieurs de Morgan et Warren.<sup>111</sup> Dans les deux cas, la discussion est basée sur la transformée de Fourier des intensités de diffraction, méthode qui permet d'obtenir directement la fonction de distribution radiale. Les deux groupes de chercheurs sont d'accord sur le fait que la corrélation entre les positions des oxygènes s'étend jusqu'à  $10 \text{ \AA}$  à  $4^\circ\text{C}$  et à  $6 \text{ \AA}$  seulement à  $200^\circ\text{C}$  et que le nombre de voisins les plus proches qui se trouve à  $4^\circ\text{C}$  à  $2,82 \text{ \AA}$  (contre  $2,76$  dans la glace), est de  $4,4\text{--}4,5$  au lieu de  $4$  dans le modèle de Bernal et Fowler. Seul le premier maximum persiste au-dessus de  $70^\circ$ , le second disparaissant au-dessus de cette température. † Narten et coll. ont examiné plusieurs structures possibles et en ont exclu définitivement plusieurs, dont le modèle de clathrate proposé par Pauling<sup>110</sup> et le modèle du type "quartz" de Bernal et Fowler. Le modèle qui donne le meilleur accord avec l'expérience est celui de la glace I dans laquelle il existe des cavités dodécaédriques (Figure 8). C'est dans ces cavités que viennent se placer des molécules interstitielles "libres" de l'eau, ce qui permet d'expliquer que le nombre de voisins premiers est légèrement supérieur à  $4$ , tous les sites interstitiels n'étant pas occupés. Il s'agit donc d'un modèle comportant un mélange d'édifices cristallins assez grands, dans lequel des lacunes et des molécules libres apparaissent quand la température augmente. Une telle structure D est inconciliable avec une structure V du type "continu."

Le problème se pose de savoir si le modèle de Narten et coll. est le seul qui puisse expliquer les données de diffraction des rayons X. La réponse à cette question a été déjà suggérée, tout au moins qualitativement, par Morgan

† Il est tentant de relier cette disparition du second maximum (déjà observé par Stewart<sup>18</sup> et qui est encore très prononcé à  $30^\circ\text{C}$ ) à l'affaiblissement important des bandes intermoléculaires Raman de l'eau, observé par Magat<sup>27</sup> et par Walrafen<sup>37</sup> dans ce même domaine de températures.

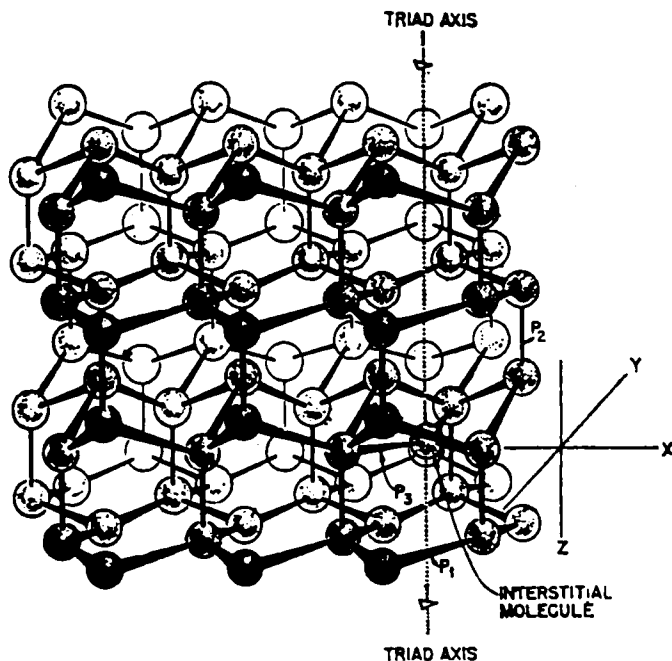


FIGURE 8 Cavités dodécaédriques dans la glace I.<sup>108</sup>

et Warren<sup>111</sup> qui concluent leur article en disant qu'il s'agit d'un système dynamique "dans lequel chaque molécule d'eau cherche à se lier tétraédriquement à quatre autres molécules, comme dans la glace, mais où ces liaisons sont continuellement détruites et réformées, de sorte qu'à chaque instant la molécule se trouve liée à moins de 4 molécules voisines et possède d'autres voisins non liés par des liaisons —H, à des distances variables d'une manière continue."

Un modèle assez voisin de celui suggéré par Morgan et Warren et du modèle "continu" a été obtenu par un calcul de dynamique moléculaire,<sup>112</sup> sur lequel nous reviendrons en détail plus loin. Ce calcul permet d'obtenir la fonction de distribution radiale et à partir de là l'intensité  $I$  de diffraction des rayons X en fonction de  $s = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ . La Figure 7 montre la comparaison de  $I(s)$  calculée pour 53,2°C† et de  $I(s)$  observé à 25°C par Narten et coll.<sup>108,109</sup> L'accord, sans être parfait, peut être considéré comme satisfaisant, étant donné qu'il ne s'agit que d'un modèle théorique approché.

† Température "corrigée" d'après Rahman et Stillinger, communication privée.

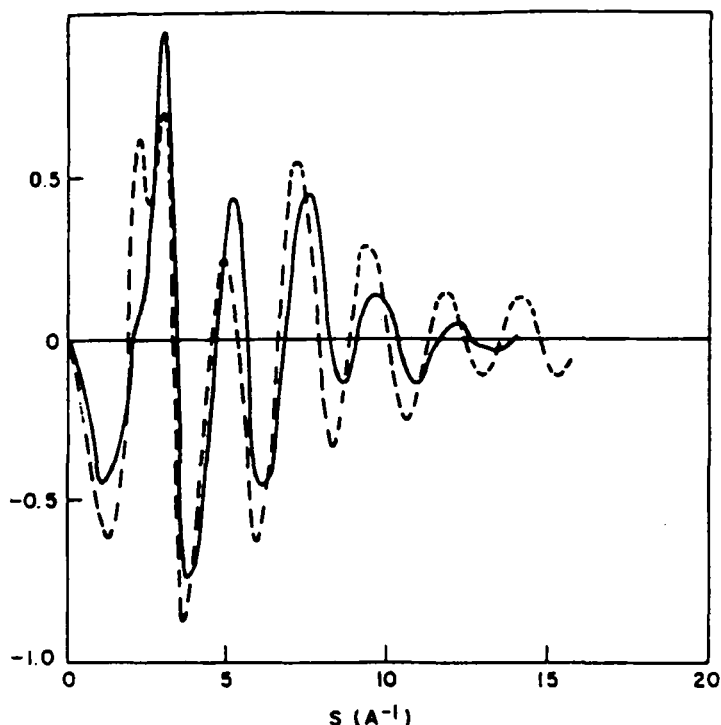


FIGURE 7 Variation de l'intensité dans le diagramme des rayons X. Courbe calculée par la méthode de la dynamique moléculaire.

Courbe expérimentale --- d'après A. H. Narten, ONRL, Report n° ONRL 4578, juillet 1970.

### b Diffraction des neutrons

Plusieurs études de la structure de  $D_2O$  liquide par diffraction des neutrons ont été effectuées,<sup>113,114</sup> les plus récentes étant celles de Page et Powles<sup>115</sup> et de Narten,<sup>116</sup> que nous allons comparer.

Tandis que les premiers concluent que les mesures ne sont pas encore assez précises pour permettre la localisation des atomes D, le second est parvenu à obtenir une précision suffisante pour pouvoir établir une corrélation orientationnelle en combinant les résultats de diffraction des neutrons et des rayons X. Narten trouve qu'à  $25^\circ C$  la corrélation orientationnelle dans  $D_2O$  s'étend à  $\sim 5 \text{ \AA}$  (c'est-à-dire aux premiers voisins seulement), comme nous l'avons déjà dit, la corrélation radiale, impliquant uniquement les oxygènes, s'étend à  $\sim 8 \text{ \AA}$ . En tenant compte de la largeur des maximums pour  $g_{OO}(r)$  et  $g_{OD}(r)$ , il conclut que l'ordre à petite distance dans l'eau lourde à  $25^\circ C$  est bien représenté par le modèle tétraédrique de Bernal et Fowler, car chaque paire de molécules voisines est en moyenne reliée par des liaisons



—H linéaires. Toutefois, des déviations locales et temporelles de cette configuration moyenne sont appréciables dans l'eau liquide. En particulier, il doit exister une distribution assez grande des angles de la liaison hydrogène autour de la valeur moyenne de  $180^\circ$ . Les fonctions de corrélation  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OD}(r)$  et  $g_{DD}(r)$  expérimentales de Narten sont en assez bon accord qualitatif avec les résultats des calculs de Rahman et Stillinger.

### c Propriétés thermodynamiques

Le modèle "continu" est assez mal adapté au calcul des propriétés thermodynamiques. En particulier, il ne permet pas d'exprimer ces propriétés sous la forme d'une fonction algébrique explicite. Une possibilité d'obtenir des valeurs de ces propriétés, en particulier de  $c_p$ , consiste à calculer numériquement par les méthodes de dynamique moléculaire les énergies internes du système à différentes températures et à déduire la chaleur spécifique à partir de leurs différences. Un tel calcul a été effectué par Rahman et Stillinger<sup>117</sup> à partir de l'énergie interne calculée pour deux températures. L'écart avec  $c_p$  expérimental est très important. Nous en examinerons les raisons probables plus loin.

Une autre possibilité de calcul des propriétés thermodynamiques pour un modèle "continu" a été proposé récemment par Ben Naim.<sup>118</sup> Ben Naim propose une méthode mathématique de "décomposition" d'un liquide à un seul constituant en un mélange de plusieurs espèces qui diffèrent par leur environnement. Le procédé consiste à suivre une molécule donnée et à introduire la probabilité de trouver cette molécule dans un environnement bien défini. La fonction de distribution ainsi définie peut être interprétée comme correspondante à des fractions molaires de différentes quasi-composantes. Il désigne de telles fonctions comme des "quasi component distribution functions" (QCDF) et démontre que ces fonctions peuvent être continues ou discontinues et qu'elles permettent de calculer les propriétés thermodynamiques. Le procédé de classification proposé peut être considéré comme une division de l'espace de phase configurationnel en sous-espaces; chaque sous-espace correspond à toutes les configurations pour lesquelles la molécule choisie obéit à des conditions précises. Si on prend le soin d'analyser ainsi tout l'espace de phase de configuration, le formalisme du "modèle de mélanges" doit être équivalent au modèle "continu". Les deux conceptions de la structure de l'eau, apparemment contradictoires, peuvent donc être reconciliées sur le plan mathématique.

### d Modèles de mélanges

Toute une série de modèles considérant l'eau liquide comme un mélange de deux ou de plus de deux catégories ou espèces de molécules ont été proposés

depuis Roentgen. Ces modèles sont destinés à décrire la structure D. Ils permettent, en général, de calculer avec une précision suffisante les propriétés macroscopiques de l'eau, les propriétés d'état (P, V, T) et les fonctions thermodynamiques. Nous avons écarté tous les anciens modèles décrivant l'eau comme composée de monohydrat, dihydrat, trihydrat, etc. . . . , tous les chercheurs étant maintenant d'accord sur le fait que de telles entités stables n'existent pas. En ce qui concerne les modèles plus récents, nous les avons rassemblés dans le Tableau V, reproduisant pour l'essentiel le tableau compilé par Eisenberg et Kauzmann.<sup>43</sup> Les différentes colonnes indiquent dans l'ordre les noms des auteurs ayant proposé le modèle, le nombre des différentes espèces, les caractéristiques essentielles du modèle, la fraction molaire N de l'espèce la moins dense, la différence d'énergie  $\Delta E$  des différentes espèces (ou catégories) de molécules, le nombre f. de paramètres ajustables et soit les propriétés pouvant être représentées avec une bonne approximation, soit celles qui ont servi à établir le modèle.

Examinons maintenant les objections que l'on peut faire à ces différents modèles. Ainsi, les trois derniers modèles n'arrivent à représenter les propriétés thermodynamiques qu'en utilisant un nombre assez élevé de paramètres ajustables, ce qui enlève toute valeur à l'accord avec l'expérience. Le modèle de Marchi et Eyring a été abandonné par au moins un des auteurs en faveur du modèle de Jhon et coll.

Le modèle de Pauling est, comme nous l'avons déjà signalé, en contradiction avec les résultats de diffraction des rayons X de Narten, Danford et Levy. Le modèle de ces derniers est lui-même en contradiction avec tout ce que l'on sait la structure V et il vient d'être abandonné par Narten sur la base de diffraction des neutrons.

Le modèle de Hall, initialement accepté par Litovitz a été ensuite abandonné par celui-ci en faveur d'un modèle différent, qui ne concorde pas avec les données des rayons X.

Le modèle de Frank et Quist est en réalité un peu plus compliqué qu'il ne ressort du tableau. En effet, ces auteurs ont trouvé que le modèle de Pauling ne permet de calculer les propriétés thermodynamiques qu'entre 0° et 30°C. Pour pouvoir représenter ces propriétés à des températures plus élevées, il paraît indispensable d'ajouter une troisième espèce, qui provient du modèle de Frank et Wen<sup>132</sup> destiné à décrire la structure V et que l'on désigne sous le nom de "flickering cluster". Dans ce modèle, on suppose qu'en raison de la nature coopérative de la liaison —H, il existe dans l'eau des ensembles ("clusters") plus ou moins importants qui se forment et se défont très rapidement à cause justement de ce caractère coopératif. La demi-vie d'un tel ensemble étant de  $10^{-11}$  à  $10^{-10}$  sec, temps long par rapport à celui des vibrations intermoléculaires, est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation diélectrique. La troisième espèce "d'eau" serait constituée par des

TABLEAU VI<sup>13</sup>

Auteurs	Nombre d'espèces	Nature des espèces	Fraction des molécules liées à 0°C N	$\Delta E$ (cf p. 29)	f (cf p. 29)	Propriétés expliquées
Hall <sup>119</sup>	2	1 ressemblant plutôt à la glace 2 ressemblant plutôt à un liquide ordinaire à empilement dense	0,7	—	—	Absorption d'ultra-sons
Smith et Lawson <sup>120</sup>	2	1 ressemblant plutôt à la glace 2 ressemblant plutôt à un liquide ordinaire à empilement dense	0,5	2,6	—	Vitesse du son
Litovitz et Carnevale <sup>121</sup>	2	1 ressemblant plutôt à la glace 2 ressemblant plutôt à un liquide ordinaire à empilement dense	0,3	0,87	—	Absorption d'ultra-sons
Wada <sup>122</sup>	2	1 état ressemblant à la glace à structure quasi-cristalline 2 état à empilement	0,42	2,5	—	Volume molaire
Davis et Litovitz <sup>123</sup> Davis et Bradley <sup>124</sup>	2	1 une structure d'anneaux hexagonaux ressemblant à la glace 2 empilement dense d'anneaux hexagonaux, chaque molécule formant deux liaisons —H	0,6	2,7	—	Distribution radiale et Volume molaire
Pauling <sup>110</sup>	2	1 structure du type clathrates constituant le cadre 2 molécules d'eau interstitielles dans une partie des cavités	0,82	2,2	—	Propriétés thermodynamiques entre 0°C et 30°C (voir texte)
Frank et Quist <sup>125</sup>	2	2 structures : glace I, et structure désordonnée avec certaines liaisons —H rompus	0,4	—	—	Toutes les propriétés thermodynamiques
Gurikov <sup>126</sup> Voloenko et coll. <sup>127</sup>	2	1 structure voisine de la glace I, mais dilatée anisotropiquement	0,82 (4°C)	—	—	Volume molaire et fonction de distribution radiale
Danford et Levy <sup>107</sup>	2	1 structure voisine de la glace I, mais dilatée anisotropiquement	0,82 (4°C)	—	—	Volume molaire et fonction de distribution radiale

Narrien, Danford et Levy <sup>108</sup>	2 molécule interstitielle dans une partie des cavités				
Marchi et Eyring <sup>128</sup>	1 structure tétracoordonnée à liaisons —H 2 molécules s'orientant librement dans une partie des cavités	0,98	6,9	14	S, A, tension de vapeur p, V (pas de minimum de V à 4°C), c <sub>v</sub> trop bas
Jhon et coll. <sup>129</sup>	1 structure type cage contenant 46 molécules, densité de glace I (détruite à 4°C) 2 une structure type glace III; les 2 structures contiennent des lacunes	—	—	9	S, A, c <sub>v</sub> , V, p. (bon accord entre 0 et 150°C)
Nemethy et Scheraga <sup>130</sup>	Cinq espèces de molécules d'eau formant 0, 1, 2, 3 et 4 liaisons —H, avec des floes cristallins	0,54 <sup>a</sup>	2,6 <sup>b</sup>	2 + 9	E, S, A sont bons c <sub>v</sub> mauvais Accord p, V, T avec 6 paramètres additionnels
Vand et Senior <sup>131</sup>	trois espèces de molécules formant 0, 1 et 2 liaisons-H. A chaque espèce correspond une bande de niveaux	—	2,8	12 + 6	E, S, A, c <sub>v</sub> entre 0 et 100°C constantes spectroscopiques

<sup>a</sup> Somme de fractions d'espèces formant 4, 3 et 2 liaisons —H

<sup>b</sup> Différence entre les espèces à 4 et 0 liaisons

119. L. Hall, *Phys. Rev.*, **73**, 775 (1948).

120. A. H. Smith et A. W. Lawson, *J. Chem. Phys.*, **22**, 351 (1954).

121. T. A. Litovitz et E. H. Carnevale, *J. Appl. Phys.*, **26**, 816 (1955).

122. G. Wada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 955 (1961).

123. C. M. Davis Jr. et T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2563 (1965).

124. C. M. Davis Jr. et D. L. Bradley, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2461 (1966).

125. H. S. Frank et A. S. Quist, *J. Chem. Phys.*, **34**, 604 (1961).

126. Yu. V. Gurikov, *J. Struct. Chem.*, **7**, 6 (1966) et réf. incluses.

127. V. M. Vdovenko, Yu. V. Gurikov, et E. K. Lesin, *J. Struct. Chem.*, **8**, 358 (1967), et p. 14 et p. 538.

128. R. P. Marchi et H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **68**, 221 (1964).

129. M. S. Jhon, J. Grosh, T. Ree, et H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1465 (1966).

130. G. Nemethy et H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382 (1962).

131. V. Vand et W. A. Senior, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1878 (1965).

A = énergie libre, E = énergie interne

molécules qui ont juste été "libérées" d'un ensemble et n'ont pas encore été incorporées dans un autre. Les auteurs, d'ailleurs, reconnaissent que l'introduction de cette troisième "espèce" est une hypothèse ad hoc permettant, en principe, d'étendre la validité du modèle initial vers les hautes températures.

Ce modèle a été poussé aux limites par Davis et Jarzinski,<sup>133</sup> qui considèrent, à partir des données des ultrasons et de la diffusion des neutrons, que le temps de relaxation des structures est de l'ordre de  $(1-2) 10^{-12}$  sec, c'est-à-dire 10 fois plus court que le temps de relaxation diélectrique. La structure doit donc se détruire et se reformer plusieurs fois avant que les molécules ne se réorientent. Ceci nous paraît très peu probable.

Némethy et Scheraga ont repris l'idée de l'existence de "clusters" (ou des "iceberg"), avancée pour la première fois quelque quarante ans plus tôt par Stewart. Il n'existe aucune preuve expérimentale directe pour l'existence de "clusters" plus ou moins importants. De plus, l'hypothèse de leur existence est, comme on le verra, en contradiction complète avec les résultats de dynamique moléculaire.

## ● Conclusion

L'examen des structures D proposées ne permet pas non plus de trancher la question de savoir si l'eau liquide possède une structure "continue" ou est constituée par un "mélange" d'entités bien définies, le premier modèle apparaissant toutefois comme le plus probable. Donc ignoramus. Mais faut-il ajouter ignorabimus? Nous ne le pensons pas. En effet, depuis quelque temps, une nouvelle méthode d'investigation de la structure des liquides, en général, et de l'eau, en particulier, a fait son apparition et on peut espérer qu'elle nous permettra, dans un avenir assez proche, de comprendre les structures V et D. Il s'agit de la dynamique moléculaire, dont nous allons exposer les principes et les premiers résultats obtenus pour l'eau par Rahman et Stillinger,<sup>63</sup> résultats dont nous avons déjà signalé quelques uns plus haut.

## VIII DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE ET EXPÉRIENCES SUR ORDINATEURS

En quoi consiste cette méthode qui a déjà fait ses preuves pour des liquides plus simples?

Il s'agit de prendre un modèle de la molécule isolée le plus proche possible de la réalité, d'établir une expression pour l'interaction de deux molécules entre elles, de choisir un nombre convenable de molécules disposées d'une

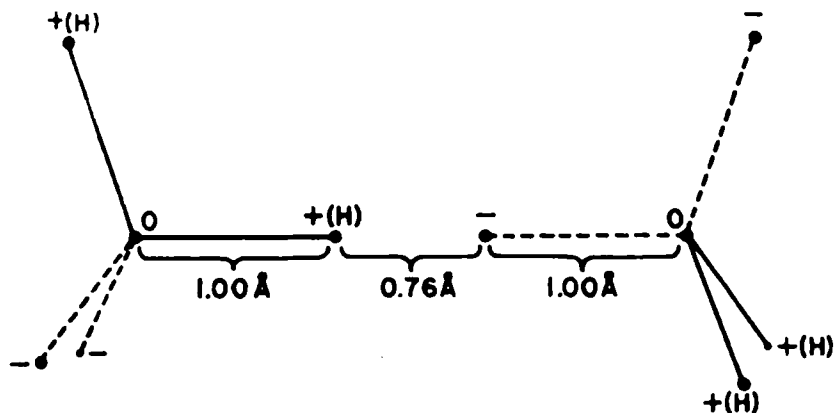


FIGURE 9 Configuration d'énergie minimum pour 2 molécules d'eau<sup>112</sup> avec indication des répartitions de charge. Chaque atome d'oxygène est symétriquement entouré par 4 charges ponctuelles de  $\pm 0.19 e$ . Les valeurs positives représentent des protons dont les charges se trouvent ainsi abaissées par suite d'un effet d'écran, les valeurs négatives les électrons non liants de l'oxygène.

façon ordonnée et auxquelles est imprimée une vitesse initiale. Au début du calcul, donc, les molécules ne possèdent qu'une énergie cinétique, mais sous l'action de la force (dont l'expression analytique a été introduite dans l'ordinateur) elles vont acquérir une énergie potentielle. L'énergie cinétique initiale se transformera donc partiellement en énergie potentielle. Après "équilibre", l'énergie cinétique restante déterminera, a posteriori, la température de l'"expérience." Outre l'évolution des énergies potentielles et cinétiques en fonction du temps, l'ordinateur "sort" aussi les configurations des molécules à chaque instant.

Rahman et Stillinger<sup>112</sup> ont considéré un ensemble de 216 molécules, c'est-à-dire un cube de 18,62 Å de côté† (comportant 6 molécules le long de chaque axe) maintenu à un volume constant dont la valeur choisie correspond à une densité de 1 g/cm<sup>3</sup>. L'interaction entre les molécules est décrite par le potentiel de Ben Naim et Stillinger<sup>134</sup> et comporte un terme à symétrie sphérique faisant intervenir les constantes de l'équation de Lennard Jones valables pour le néon (molécule isoélectronique de l'eau). Il s'y ajoute un terme dépendant de l'orientation et basé sur l'ensemble de quatre charges représentées sur la Figure 9. Ce modèle ne tient pas compte de la non additivité des liaisons —H.<sup>37</sup> L'incrément de temps pour l'intégration des équations différentielles couplées a été de  $\Delta t = 4,355 \cdot 10^{-16}$  sec. Le système a été étudié

† Cette distance est supérieure au double de la distance maximum de corrélation de positions des atomes d'oxygène dans l'eau déduite de la diffraction des rayons X.

pour trois températures  $T_1 = 7,7^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 52,8^\circ\text{C}$  et  $T_3 = 350,1^\circ\text{C}$  (températures corrigées). La durée de l'expérience était de  $1,742 \cdot 10^{-12}$  sec à  $T_1$ , de  $2,178 \cdot 10^{-12}$  sec à  $T_2$  et de  $1,036 \cdot 10^{-12}$  sec à  $T_3$ . On n'a pas tenu compte des vibrations intramoléculaires.

Plusieurs objections pouvant être formulées, il ne faut pas s'attendre à obtenir par ce calcul plus qu'un tableau général du comportement des molécules d'eau et qu'un accord semi-quantitatif avec les données expérimentales.

En effet :

- 1) Le modèle de la molécule d'eau est trop directionnel et ne tient pas compte de la coopérativité ;
- 2) le nombre de molécules utilisées pour le calcul est trop faible ;
- 3) la durée de l'expérience est trop courte.

Les deux dernières limitations proviennent de la durée du calcul et une amélioration sensible pourra être apportée grâce à de nouvelles générations d'ordinateurs.

Pour indiquer le degré d'approximation auquel on aboutit, disons que le calcul donne 5,2 comme nombre de voisins premiers à  $7,7^\circ\text{C}$ , tandis que la valeur expérimentale est de 4,5.

On trouve évidemment que l'augmentation de la température à volume constant diminue la corrélation locale entre les molécules (ou la ressemblance avec la glace). Pour  $T > T_3$ , elle devrait disparaître complètement.†

L'accord avec l'expérience est assez satisfaisant pour toute une série de phénomènes cinétiques : les groupements OH liés par des liaisons —H et ceux qui ne les sont pas (dangling) persistent en tant que tels pendant des temps longs par rapport aux fréquences de libration. On peut donc calculer celles-ci avec une assez bonne approximation ( $64 \text{ cm}^{-1}$  et  $191 \text{ cm}^{-1}$ , à comparer avec 60 et 170 cm trouvés expérimentalement).

L'accord est excellent pour la constante de diffusion :  $D_{\text{calc}}^{52,8^\circ\text{C}} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $D_{\text{expt}}^{52,8^\circ\text{C}} = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ .

Le facteur de corrélation de Kirkwood est déterminé par ce calcul à  $g_{\text{calc}} = 2,72$ , tandis que la valeur expérimentale est de 2,5–2,6 pour le même domaine de température. La relaxation diélectrique reflète des mouvements réorientationnels s'effectuant par sauts stochastiques finis dans un champ de force en continue évolution. Le temps de relaxation calculé est du bon ordre de grandeur ainsi que l'énergie potentielle moyenne d'une molécule.

Par contre, la chaleur spécifique configurationnelle déterminée entre  $7,7$  et  $53,2^\circ\text{C}$  est trop élevée : on trouve, en effet,  $21,4 \text{ cal/mole}$  degré au lieu de

† Toutefois, Heger<sup>135</sup> a constaté expérimentalement l'existence de corrélations dans la région supercritique.

11 cal/mole degré. Ceci tient au fait que la liaison —H telle qu'elle est définie par les auteurs, est trop "directionnelle": elle paraît donc "rompue" pour de trop faibles écarts de la liaison par rapport à la liaison idéale O—H—O rectiligne.

Il semble donc que le calcul de Rahman et Stillinger est susceptible d'être amélioré sur un certain nombre de points. Toutefois, tel quel, il représente suffisamment bien la réalité pour qu'on puisse adopter les conclusions que les auteurs tirent de l'examen des clichés stéréo réalisés par les Laboratoires Bell, d'après les données fournies par l'ordinateur et qui sont les suivantes:

1) Les molécules ont une tendance très nette à prendre une orientation correspondante à des liaisons —H tétraédriques, mais le degré de déviation de la linéarité de O—H—O est considérable.

2) Il n'y a pas d'agglomérats ("clusters") impliquant plus de quelques molécules.

3) Il n'y a pas de structures ressemblant à la glace ou aux clathrates, sauf occasionnellement des polygones de 4, 5, 6, 7 (ou plus) molécules, mais avec une tendance à la distorsion angulaire des liaisons —H.

4) Des molécules dont une liaison OH est libre existent et persistent pour des temps plus longs que les périodes des vibrations intermoléculaires. Elles peuvent éventuellement expliquer l'aspect des bandes IR et Raman.

5) Il n'y a aucun indice permettant de conclure à la séparation de molécules en deux catégories, les unes formant le "réseau" et les autres étant interstitielles.

6) Il n'y a, en outre, aucune indication d'interpénétration de réseaux, par exemple ceux des glaces VII et VIII.

7) Dans le cas de liaisons —H assez peu déformées, tous les angles de rotation des molécules autour de l'axe de liaison sont fréquemment représentés.

## IX CONCLUSION

Cet ensemble de résultats exclut pratiquement toutes les structures de l'eau proposées, à part le modèle de Pople, qui, après discussion des résultats expérimentaux nous a déjà paru proche de la réalité. Les molécules d'eau ont donc tendance à adopter une disposition tétraédrique mais avec des angles de liaison assez déformés et une distribution assez large des distances entre molécules voisines.

Tel est le modèle que nous proposons comme base aux discussions de ce Congrès.



## References

1. H. Whiting, *Theory of Cohesion*, Thèse, Harvard 1884.
2. H. S. Frank et M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).
3. W. K. Roentgen, *Ann. Phys. Chem. (Wied)*, **45**, 91 (1892).
4. H. M. Vernon, *Phil. Mag.*, **31**, 387 (1891).
5. G. B. Sutherland, *Phil. Mag. (V)*, **50**, 460 (1901).
6. Fielding, *Chem. News*, **122**, 13 (1921).
7. J. Duclaux, *Comptes Rendus*, **152**, 1387 (1911).
8. Bonsfield et Lowry, *Faraday Soc. Disc.*, **6**, (1910).
9. W. Nernst, *Faraday Soc. Disc.*, **6**, (1910).
10. P. Debye et P. Scherrer, *Nachr. Gesell. Wissenschaften Göttingen* 1916, p. 16.
11. C. W. Hewlett, *Phys. Rev.*, **20**, 688 (1922).
12. Kesom et de Smedt, *Proc. Roy. Acad. Sc. Amsterdam*, **25**, 118 (1922); **26**, 112 (1923); *J. Phys. Rad.*, **4**, 144 (1923).
13. W. H. Bragg, *Proc. Phys. Soc. London*, **34**, 98 (1922); *J. Chem. Soc.*, **121**, 2766 (1922).
14. D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, **17**, 20 (1921).
15. W. M. Latimer et W. H. Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 1431 (1920).
16. H. H. Meyer, *Ann. d. Physik*, **5**, 701 (1930).
17. G. W. Stewart, *Phys. Rev.*, **37**, 9 (1931); **35**, 1426 (1930).
18. E. Amaldi, *Phys. Zeits.*, **32**, 914 (1931).
19. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848 (1917).
20. J. D. Bernal et R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).
21. P. Debye et Menke, *Phys. Z.*, **31**, 799 (1930) et Prins, *Zs. f. Physik.*, **56**, 617 (1929).
22. B. T. Darling et D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, **57**, 128 (1940).
23. W. S. Benedict, N. Gailar et E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1301 (1953); *J. Chem. Phys.*, **24**, 1139 (1956).
24. R. Mecke et Baumann, *Phys. Z.*, **33**, 833 (1932).
25. R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **41**, 756 (1932).
26. M. Magat, *Ann. de Physique*, **6(11)** 108 (1936).
27. J. Verwey, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas.*, **60**, 887 (1941).
28. J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 163 (1951) aussi p. 151 avec Lennard Jones.
29. J. S. Rowlinson, *Trans. Far. Soc.*, **47**, 120 (1951).
30. N. Bjerrum, *K. danske Vidensk. Selsk. Skr.*, **27**, 1 (1951).
31. E. S. Cambell, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1411 (1952).
32. N. V. Cohan, M. Cotti, J. V. Iribarne et M. Weissmann, *Trans. Far. Soc.*, **58**, 490 (1962).
33. C. A. Coulson et D. Eisenberg, *Proc. Roy. Soc. A* **291**, 445, 454 (1966).
34. S. W. Peterson et H. A. Levy, *Acta Cryst.*, **10**, 70 (1957).
35. R. Chidambaram, *Acta Cryst.*, **14**, 467 (1961).
36. D. Hankins, J. W. Moskowitz, et F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4544 (1970).
37. H. Rubens et E. Ladenburg, *Verh. d. Deutsch. Physik. Ges.*, **11**, 16 (1909).
38. G. Bolla, *Nuovo Cimento*, **10**, 101 (1933).
39. M. Magat, *C.R.*, **196**, 1981 (1933); *J. Phys.*, **5**, 347 (1934); voir aussi 27.
40. A. R. Ananthkrishnan, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **2**, 291 (1935); **3**, 201 (1936).
41. E. Bauer et M. Magat, *C.R.*, **201**, 667 (1935).
42. D. Eisenberg et W. Kauzman, *The Structure and Properties of Water*, Oxford, Clarendon Press 1969, p. 150.
43. I. Z. Fisher, *Statistical Theory of Liquids*, Moscou 1961, trad. angl. The University of Chicago Press, Chicago and London 1964, p. 90.
44. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, trad. Oxford University Press, 1955.
45. K. Dressler et O. Schnepf, *J. Chem. Phys.*, **33**, 270 (1960).
46. G. J. Brealy et M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4462 (1955).
47. D. P. Stevenson, *Structural Chemistry and Biology*, Freeman and Co. (1968) p. 490.
48. P. Stevenson, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2145 (1965).
49. T. T. Wall et D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2079 (1965).

55. H. A. Lindner, *Thèse*, Karlsruhe (1970).
56. P. C. Cross, J. Burnham et P. A. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1134 (1937).
57. G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, **47**, 114 (1967).
58. G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, **48**, 244 (1968).
59. W. A. Senior et R. E. Verral, *J. Phys. Chem.*, **73**, 4242 (1969).
60. Voir par exemple M. Magat, *J. Chim. Phys.*, **45**, 93 (1948).
61. E. Bauer et M. Magat, *J. de Phys. Rad.*, **9**, 319 (1938).
62. B. Curnutte et J. Bandekar, *J. Mol. Spectroscopy*, **41**, 500 (1972).
63. A. Rahman et F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **57**, 1281, 1972.
64. M. Magat, *Ann. de Phys.*, **6**, 108 (1936).
76. A. Gerschel, I. Darmon, et C. Brot, *Mol. Phys.*, **23**, 317 (1970).
77. D. E. O'Reilly, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2924 (1972).
78. W. Bridgman, *J. Chem. Phys.*, **5**, 964 (1937).
79. G. J. Wilson, R. K. Chan, D. W. Davidson, et E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2384 (1965).
80. E. Bauer, *Cahiers de Phys.*, n°20, 1 (1944) et n°21, 21 (1944).
81. M. Magat, *J. Chim. Phys.*, **45**, 93 (1948).
82. L. Pauling, *Nature of the Chem. Bond*, Cornell Univ. Press (1948).
83. G. H. Haggis, J. B. Hasted, et T. J. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1452 (1952).
84. M. Falk et T. A. Ford, *Can. J. Chem.*, **44**, 1699 (1966).
85. S. H. Glarum, *J. Chem. Phys.*, **33**, 639 (1960).
86. D. J. Denney et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1767 (1955).
87. A. P. Minton, *Nat. Phys. Sc.*, **234**, 165 (1971).
88. E. Whalley, in *Adv. high Press. Res* 1, Ac Pr. (1966), 166.
89. D. Buckingham, *Disc. Far. Soc.*, **43**, 238 (1967).
90. A. E. Stanevich et N. G. Yaroslavski, *Opt. and Spectros.*, **10**, 278 (1961).
91. D. A. Draeger, N. W. B. Stone, B. Curnutte, et D. Williams, *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, 64 (1966).
92. J. E. Chamberlain, G. W. Chantry, H. A. Gebbie, N. W. B. Stone, T. B. Taylor, et G. Wyllie, *Nat.*, **210**, 790 (1966).
93. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **7**, 911 (1939).
94. C. G. Malmberg et A. A. Maryott, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **56**, 1 (1956).
95. J. Vervey, *Rec. Trav. Chim.*, **60**, 887 (1941).
96. L. Onsager et M. Dupuis, *Rendicont. S.I.F. X Corso*, p. 294 (1960).
97. G. T. Hollins, *Proc. Phys. Soc.*, **84**, 1001 (1964).
98. C. A. Coulson et D. Eisenberg, *Proc. Roy. Soc.*, **291 A**, 445 (1966).
99. A. Minton, *Chem. Phys. Let.*, **7**, 606 (1970).
100. J. C. Hindman, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4582 (1966).
101. J. G. Powles, M. Rhodes, et J. H. Strange, *Mol. Phys.*, **11**, 515 (1966).
102. K. E. Larson, dans *Thermal neutron scattering* (ed. P. A. Egelstaff) New York, 1965.
103. G. J. Safford, A. W. Naumann, et P. C. Schaffer, A neutron scattering study of water and ionic solutions, *Rapp. Union Carbide Corporation* 1967.
104. N. J. Trappeniers, C. J. Gerritsman, et P. H. Osting, *Phys. Let.*, **18**, 256 (1965).
105. J. H. Wang, C. V. Robinson et I. S. Edelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 466 (1953).
106. J. H. Wang, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4412 (1965).
107. M. D. Danford et H. A. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3965 (1962).
108. A. H. Narten, M. D. Danford, et H. A. Levy, ORNL-3997, Sept. 1966.
109. A. H. Narten, M. D. Danford, et H. A. Levy, *Disc. Far. Soc.*, **44**, 97 (1967).
110. L. Pauling, dans *Hydrogen Bonding* (D. Hadzi et H. W. Thompson Ed. Londres 1959).
111. J. Morgan et B. E. Warren, *J. Chem. Phys.*, **6**, 666, (1938).
112. A. Rahman et F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **55**, 3336 (1971).
113. B. H. Brockhouse, *Nuovo cimento suppl.*, **9**, 45 (1958).
114. T. Springer et coll., *Proc. 3rd Int. Conf., Peaceful uses At. Energ.* Genève (1964).
115. D. J. Page et J. G. Powles, *Mol. Phys.*, **21**, 901 (1971).
116. A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5681 (1972).
117. F. H. Stillinger, A. Rahmem, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1281 (1972).

118. A. Ben Naim, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2864 (1972) et **57**, 3605 (1972).
132. H. S. Frank et W. Y. Wen, *Disc. Far. Soc.*, **24**, 133 (1957).
133. C. M. Davis Jr et J. Jarzynski, *Adv. Mol. relaxation processes*, **1**, 155 (1967-68).
134. A. Ben Naim et F. H. Stillinger, dans "Structure and Transport processes in water and aqueous solutions" R. A. Horne Ed., New York (1972).
135. K. Heger, Thèse Karlsruhe (1969).

## Discussion on the Paper by M. Magat and L. Reinisch

S. A. Rice As Professor Magat has emphasized, there have been many models proposed to describe water. Indeed, it appears that many of the ideas we associate with the theories in current circulation have direct antecedents in models proposed fifty and more years ago. With the exception of the computer experiments of Rahman and Stillinger,<sup>1</sup> the model integral equation calculations of Ben-Naim,<sup>2</sup> and to a lesser extent the bond-bending model calculations of Pople,<sup>3</sup> now as then the theories proposed rely heavily on parameterization of some sort. In my opinion the parameterizations used in the currently circulated theories are such as to cast doubt on the assumptions underlying the models considered. Of course, the theoretical study of all but the simplest liquids has been and remains extremely difficult. For this reason there is still great value in working out the thermodynamic, dynamic and structural implications of simple models provided parameterization can be avoided.

Mr. Oleh Weres and I<sup>4</sup> have developed a simple model for liquid water using, directly, the intermolecular potential function proposed by Ben-Naim and Stillinger<sup>5</sup> and some simple and clearly defined structural assumptions. It is primarily a model of the cell theory of fluids tradition, but it also includes a fairly well-developed treatment of the structural entropy contributions. The key to our calculation is a model of local structure. We assume that the strong tetrahedral directionality of the intermolecular potential imposes, for small distances, a corresponding structure. The structure is, of course, not perfect. The calculations must, then, account for the deviations from what would be a perfect local structure.

A variety of arguments leads us to believe that a suitable local structure can be derived by examining the properties of a partially occupied Ice VIII lattice, which consists of two interpenetrating diamond-like lattices. The distribution

of molecules in the fully occupied Ice VIII lattice is of the body-centred cubic type. The fundamental lattice section which forms our basic cell is a regular octahedron in the Ice VIII lattice; this contains a central site and its fourteen nearest and next-nearest neighbour sites. In full Ice VIII occupancy it would contain a central molecule and four hydrogen bonded neighbours from one diamond-like sublattice and ten molecules from the other sublattice, four of which are first neighbours and six second neighbours of the central molecule. We vary the dimensions of the basic cell linearly with temperature so that the nearest neighbour distance changes from 2.82 Å (273°K) to 2.88 Å (373°K).<sup>6</sup> The model we use, since it describes molecular motion in a quasi-harmonic fashion, is unsuitable for studying thermal expansion, hence our assumption concerning the intermolecular distance. The basic cell described contains all neighbours of a central molecule within 4 Å. The local structures with which the model deals are the various possible distributions of the non central molecules over the sites of such basic cells.

The details of the calculations can be found elsewhere.<sup>4</sup> Here I wish to mention only the consistency of the model with data available, and the results of the calculations.

First, the model seems consistent with the available information concerning the radial distribution function.<sup>6</sup> In particular, the fact that the positions of molecular centres of mass are correlated out to  $\sim 8$  Å while correlation of the molecular orientations persists for only 4–5 Å<sup>7</sup> supports the idea that a very small local structure is of dominant importance in determining the properties of water. Second, the locations and breadth of the peaks in the radial distribution function for distances less than 4 Å are not inconsistent with the implications of the structural assumptions. It must be conceded, however, that our model is not designed to generate results that can be easily compared with the experimental radial distribution function.

We note that an objection to structures of the type used in starting our calculations has been raised by Rahman and Stillinger.<sup>1</sup> They present a decomposition of their calculated radial distribution function in solid angles in the coordinate system of the reference molecule. Their results indicate a fairly low density of neighbours in the regions in which our structure's non hydrogen bonded neighbours should lie. This objection is, we believe, invalid because their purely angular decomposition of space around the reference molecule is rather different from our decomposition into three dimensional neighbour positions (or volumes).

In our work we have used the Ben-Naim–Stillinger potential rescaled by 6% as suggested by Rahman and Stillinger. Our calculations indicate that this potential is too strongly directional. The librational component of the spectrum is strongly dependent on the angular dependence of the potential,

hence can be used as a sensitive indicator of its accuracy. The overemphasis of the angular component in the model potential is not surprising, since the real molecular charge distribution is spread out in space whereas the model distribution consists of four point charges. Improvements to the water-water intermolecular potential will have to take this fact into account. We have also found that the classical approximation to the basic cell partition function is inadequate. The reason for this is not hard to find: the frequencies of the torsional and translational spectrum are too large relative to  $k_B T$  to permit use of the classical limit, hence a quantum mechanical evaluation must be employed. Since the computer calculations are based on classical mechanics, this finding implies that they cannot be a fully adequate simulation of water.

The results of our calculations are shown in Figures II-1 and II-6. These show that the model gives primary thermodynamic functions with an accuracy of about 10–15%, but that the calculated heat capacity is in error by about 30%. Throughout the temperature range 273–373°K there is very little variation in the weights of the equilibrium basic cell probabilities. The four most important basic cell configurations (determined by minimizing the free energy) are shown in Figure II.7, along with their concentrations at 273°K and 373°K and, for reference, space lattice sections showing the geometric characteristics of the starting point in the model. We find that the number of hydrogen bonds per molecule, the fraction of filled and the average number of nearest neighbours are nearly constant at 1.35, 0.587 and 4.7 respectively.

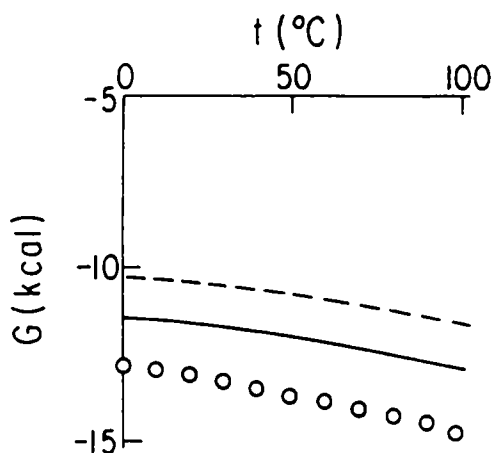


FIGURE II.1 Calculated and experimental free energies. The points indicate experimental values. The dashed line indicates unmodified BNS values and the solid line indicates librational curvature rescaled values.

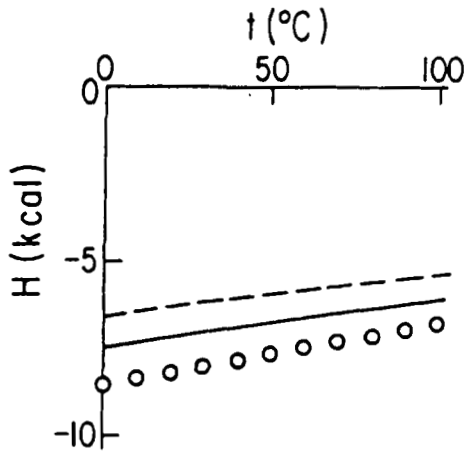


FIGURE II.2 Calculated and experimental enthalpies. Same representation as in Figure 1.

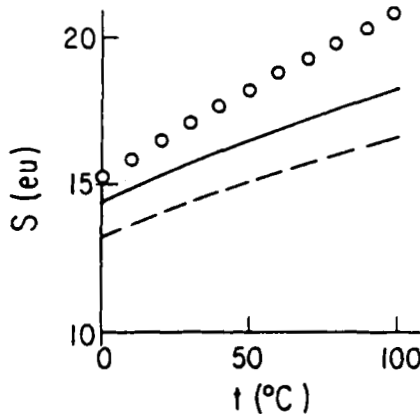


FIGURE II.3 Calculated and experimental entropies. Same representation as in Figures 1 and 2.

The last is in excellent agreement with the experimental value<sup>1</sup> of 4.5 and certainly well within the limit of error of the interpretation of the experimental data.

Upon examining the most probable basic cell configurations shown in Figure II.7, it is evident that our initial assumption of an Ice VIII-like space lattice has not at all constrained our resulting structure to resemble this substance. Of the four configurations shown, only the first appears to be part of an interpenetrated network structure and even here the continuation of the structure does not necessitate it. This makes our results consistent with the observation made by Rahman and Stillinger<sup>12</sup> that interpenetration does not

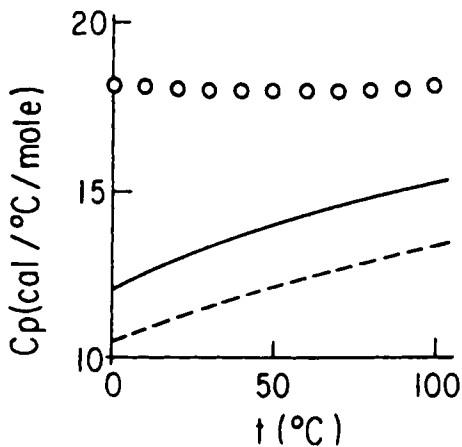


FIGURE II.4 Calculated and experimental heat capacities. Same representation as in Figures 1, 2 and 3.

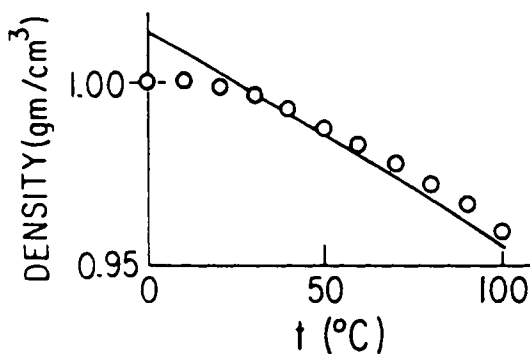


FIGURE II.5 Calculated and experimental densities. The points represent experimental values and the solid line represents librational curvature rescaled potential values. The unmodified BNS values differ from the latter only insignificantly and are not plotted.

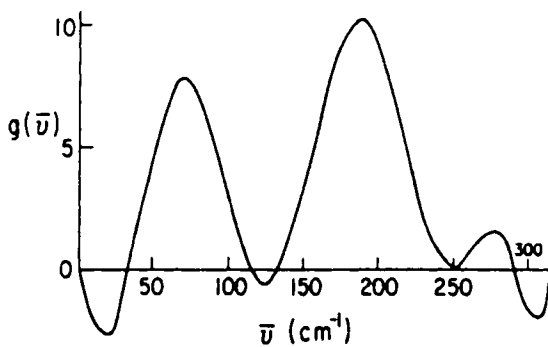


FIGURE II.6 Approximation to the translational frequency spectrum at  $S = 10$ .

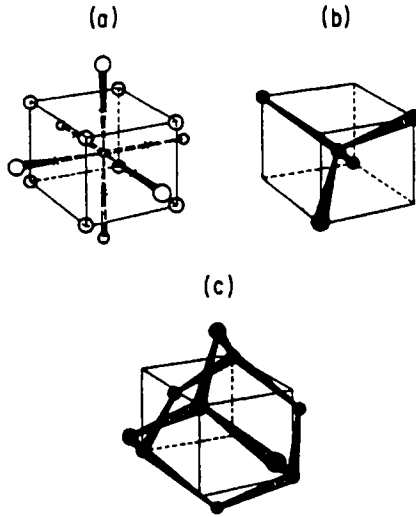


FIGURE II.7(a) Geometric characteristics of the model described.  
 (a) Space lattice section.  
 (b) First molecular framework.  
 (c) Second molecular framework.

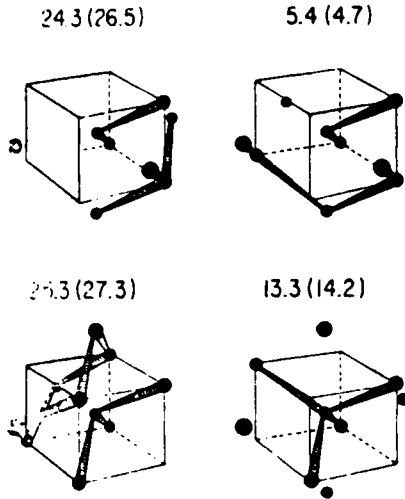


FIGURE II.7(b) The four most important basic cell configurations. The numbers represent the percentage concentration at  $T = 0$  and  $T = 100$  (the latter in parenthesis).



appear to be an important structural feature of their molecular dynamics generated sample structures. Interpenetration exists, but is of limited extent.

Our calculated value for the Kirkwood correlation factor<sup>8</sup> is 1.87 throughout the temperature range studied. This corresponds to  $\mu^2g = 8.82$ . The value of  $\mu^2g$  at 300°K reported by Harris *et al*<sup>9</sup> is 12.08. There are two possible sources of error which probably tend to lower the calculated value. First, our basic cells are fairly small. Second, our constrained cell structure tends to overweight lower  $g$  relative orientations which appear generally to be energetically less favourable.

The positions of the main peaks in the translational frequency spectrum approximation displayed in Figure 6 agree well with the infra red and inelastic neutron scattering data quoted by Eisenberg and Kauzmann.<sup>10</sup> The negative portions of the spectrum and its high end divergence are numerical artefacts arising from our technique for fitting the spectrum to moments. Note, this spectrum does not contain the acoustic mode contribution.

We believe that a goodly portion of the error in the entropy at the lower temperatures is due to the over-simplified treatment of the effects of the correlation of motions of neighbouring molecules. Although these results include an approximation to the effect of translational correlations, they completely ignore the correlations of librational motions both among themselves and with translational motions.

The analysis of the various molecular dynamics calculated momentum autocorrelation functions carried out by Rahman and Stillinger indicates little coupling between translational and librational motions. This deduction supports the use of a model which separates the two motions. Still, if residual intermolecular correlation affects the librational spectrum the same way that it affects the translational spectrum of most three dimensional systems, i.e., causes a considerable number of modes to appear at about one-third or one-half the Einstein frequency, this alone would be sufficient to explain most or all of the observed entropy error. Another related effect is that of possible anharmonicity in the vibrational modes at the lower end of the translational spectrum which would cause them to contribute more to the entropy than purely harmonic degrees of freedom would. This could be tested by measuring the temperature dependence of the  $70 \text{ cm}^{-1}$  spectral peak in ice. If a rapid rate of decrease of the maximum frequency with temperature were found at  $\hbar\omega/k_B T \sim 1$ , corresponding to closer spacing between higher levels, it would be evidence for the existence of such an anharmonicity effect. (This suggested use of low temperature ice data to study liquid water at normal temperatures is valid, because the information sought has to do with the intermolecular potential energy function which must be defined to be the same in both ice and water if the concept is to be meaningful).

If the above mentioned correlational effects were the only source of error

in the entropy calculation, one would expect that the error in the calculated entropy of water at the melting point would be about two-thirds that of ice, since our results indicate that about two-third of the hydrogen bonds remain intact in water. Actually, the observed ratio is only about one-third. This indicates the existence of a partially compensating error of about 0.8 eu/mole in one of the other entropy terms. The probable source of this discrepancy becomes evident when the calculated values of the enthalpies of water and ice at the melting point are examined. The calculated enthalpy of ice is in almost perfect agreement with experiment while the calculated enthalpy of water is about 1.2 kcal insufficiently negative. This enthalpy error is probably due largely to the averaging over orientations of the effects of non-hydrogen-bonded near neighbours which are assumed to be at the same lattice position and charge orientations relative to the central molecule in each cell regardless of the relative dipole orientation. In reality, the generally attractive non-hydrogen bonded neighbour pairs must be closer together than the generally repulsive pairs, leading to lower enthalpy and entropy contributions from the cell terms. Another error, probably of the same sign, is introduced into the values of the enthalpy and entropy generated by the rescaled curvature calculation by the use of the unmodified BNS potential and classical phase integrals in the evaluation of the contribution of non-hydrogen-bonded neighbours by perturbation theory. Assuming a total value of 0.8 eu/mole for these errors also accounts for the error in the calculated entropy change associated with melting.

We believe that the rapidly increasing entropy error at the higher temperatures studied is due largely to the gradual breakdown of the validity of our microstructure hypothesis with increasing temperature. This view is supported by the rapid breakdown of intermolecular correlation beyond the first neighbour distance evident in the experimental radial distribution function above about 70°C.<sup>6</sup> However, we feel that this deficiency should not hurt our model in its most important potential applications, those dealing with biological systems, since biological processes all take place well below this temperature.

A quick comparison of Figures 11.4 and 11.5 reveals that the calculated density and heat capacity errors lie most in the lower portion of the temperature range. We believe that these low temperature errors are due to the inapplicability of our configurational entropy expression to highly hydrogen-bonded structures. This inapplicability is indicated by the fact that the value of the configurational entropy of ice predicted by it is  $-1.38$  eu/mole instead of zero as it should be. Undoubtedly this error carries over to highly hydrogen-bonded water structures, causing them to appear unrealistically thermodynamically unstable relative to less highly hydrogen-bonded structures. The general opinion about the thermal expansion coefficient anomaly is that it is due to a decrease in the extent of the hydrogen bonding overcoming

normal thermal expansion. If this were the case such an error in the configurational entropy would tend to mask it, as does indeed happen in our calculations. (We wish to stress that the calculated basic cell configuration probabilities and all quantities derived from them depend on the error in the derivatives of the free energy expression near the minimum much more than on its values).

Before proceeding to an analysis of the calculated heat capacity it is necessary to discuss the much referred to but rarely scrutinized distinction between the configurational and vibrational components. In terms of the simple cell model, the vibrational contribution refers only to the portion of the heat capacity arising from the individual molecules "climbing the walls" of the potential surfaces of their cells with fixed basic cell structures and probabilities. We calculate it by using the quantum mechanical harmonic oscillator heat capacity expression and the various Einstein frequencies of translation and libration. These contributions cannot be greater than  $11.92 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$  ( $6R$ ). The remaining contributions all appear as part of the configurational heat capacity. They include the effects of both intramolecular and intermolecular zero-point energy changes, basic cell structural changes, basic cell configuration probability changes and, in the case of our calculation, the effect of long-range electrostatic interaction changes. In our calculations the sum of the contributions from all of these sources averaged over the temperature interval dealt with is  $2.97 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$ . Since the difference between the total average heat capacity of  $13.96 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$  and this quantity is  $11 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$ , very nearly the maximum possible value of the vibrational component, we are forced to conclude that most or all of the heat capacity error arises from the configurational component.

An immediate corollary which the reader could draw from the above conclusion is that our result of no variation of the extent of hydrogen bonding is seriously in error. However, we ask him to consider the following: The average heat capacity error of about  $4 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$  corresponds to an enthalpy change error over the hundred degree interval of about 400 cal. On the basis of our hydrogen bond energy and hydrogen-bond associated intermolecular zero point energy we estimate the enthalpy change associated with the formation of a mole of hydrogen bonds to be about  $-5 \text{ kcal}$ . This means that the heat capacity error indicates an error of only 0.08 hydrogen bond per molecule in the calculated numbers of hydrogen bonds at the boiling point relative to the melting point. This is only about 6% of the total. In fact, we believe that some part of the error arises from the artificially constrained basic cell structure employed and from a breakdown of the microstructure hypothesis. It is quite evident that the cell structure must change with temperature in ways other than simple thermal expansion. (This may also be treated as an effect of the anharmonicity of the intermolecular potential, from which it ultimately

arises). We do, however, believe that some change in the number of hydrogen bonds does occur as argued above in the discussion of the calculated low temperature heat capacity and density errors.

The neutron scattering data indicate a decrease of the peak librational frequency from  $580\text{ cm}^{-1}$  at the melting point to about  $400\text{ cm}^{-1}$  near the boiling point.<sup>10</sup> This also seems to contradict our result of very little structural change with temperature. However, we wish to argue against this interpretation. Part of this variation is undoubtedly due to the increasing contributions from "hot" state excitations, which can be expected to occur at lower energies due to anharmonicity effects. Another, and probably more important, origin is that the librational force field is related to the translational motions in the same way that the intramolecular vibrational force field is related to the various intermolecular motions.

A few last words. Bell<sup>11</sup> has recently published a related but much simpler model of water. Details of our analysis of his work can be found in Ref. 4. We feel that the major accomplishment of Bell's model is the demonstration that the body centred cubic lattice statistical model is capable of generating a density maximum and an isothermal compressibility minimum. The importance of this result is qualitative, since in the absence of any description of molecular motion no comparison with the properties of water is meaningful.

This research has been supported by the Directorate of Chemical Sciences, Air Force Office of Scientific Research. We have also benefitted from the use of facilities provided by the Advances Research Projects Agency for materials research at the University of Chicago.

## References

1. A. Rahman and F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **55**, 3336 (1971).
2. A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5331 (1970).
3. J. Pople, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A205**, 163 (1951).
4. O. Weres and S. A. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8983 (1972).
5. A. Ben-Naim and F. H. Stillinger, in *Water and Aqueous Solutions, Thermodynamics and Transport Processes*, ed. R. A. Horne, Wiley, New York (1972).
6. A. H. Narten, M. D. Danford, and H. A. Levy, *Disc. Faraday Soc.*, **43**, 97 (1967).
7. A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5681 (1972).
8. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **7**, 911 (1939).
9. F. E. Harris, E. W. Haycock, and B. J. Alder, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1943 (1953).
10. D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford Univ. Press, London (1969).
11. G. M. Bell, *J. Phys. C. (Solid State Physics)*, **5**, 889 (1972).

*M. Magat* Your results are very interesting; however you find 3 bands located at 65, 125 and  $275\text{ cm}^{-1}$ . The  $65\text{ cm}^{-1}$  is in very good agreement with the well known  $60\text{ cm}^{-1}$  band.  $125\text{ cm}^{-1}$  can correspond to the experi-

mental  $170\text{ cm}^{-1}$  band, although the agreement is less satisfactory. But I do not see to what experimental band would correspond your  $275\text{ cm}^{-1}$ ! The next experimental value is  $500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ , which is by a factor of 2 off.

*S. A. Rice* A particularly sensitive test of the model is the accuracy of the translational spectrum which is calculated. This, of course, depends on second derivatives of the potential energy function. More important, perhaps, it also depends on the average overall configurations, hence tests indirectly the adequacy of the representation of the distribution of centres of mass and orientations, and their correlation.

I have already mentioned scaling of the BNS potential. The original BNS potential leads to the prediction of an average Einstein librational frequency of  $990\text{ cm}^{-1}$  and a maximum Einstein librational frequency of  $1270\text{ cm}^{-1}$  for ice at the melting point, both of which are in gross disagreement with available experimental data. The IR absorption maximum in this region is at  $795\text{ cm}^{-1}$ . Leadbetter's detailed analysis (*Proc. Roy. Soc. (London) A* **287**, 403 (1965)) of the low temperature heat capacity of ice indicates a distribution centred at about  $650\text{ cm}^{-1}$ . Inelastic neutron scattering studies reveal a large peak at about  $660\text{ cm}^{-1}$ , and possibly another, smaller, one in the range  $800\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  (H. Prask, H. Boutin and S. Yip, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3367 (1968)). The numerical evaluation of the frequency spectrum of ice carried out by Shawyer and Dean (*Disc. Faraday Soc.*, **48**, 102 (1969)) indicates a distribution of frequencies over the range of  $430\text{ cm}^{-1}\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ . There is no evidence whatsoever for any significant librational density above  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Thus, it is difficult to reach any definite conclusions regarding the exact distribution of librational frequencies in ice, because of the apparent inconsistencies of the available data and the inevitable complexity of any theoretical analysis of coupled librational motions. We took the tack, in our model, of adjusting the potential curvature to minimize the conflict between the calculated and observed librational spectra of ice. This was done by adjusting the curvature by a factor of 0.458 so that the calculated average librational Einstein frequency of ice falls at  $650\text{ cm}^{-1}$ . This leads to agreement with the results of Leadbetter's thermodynamic analysis and Shawyer and Dean's calculated spectrum. The two lower Einstein frequencies fall in the range  $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  and are no more than  $120\text{ cm}^{-1}$  apart. We identify, tentatively, the major scattering peak at  $660\text{ cm}^{-1}$  with the excitation of modes composed mostly of the two lower frequency Einstein modes. The highest frequency Einstein mode falls in the range  $850\text{--}910\text{ cm}^{-1}$ , and thus may be identified with the IR maximum and the possible second peak in the neutron scattering spectrum of ice. We feel that the inevitable violation of the IR selection rules which occur in a disordered molecular crystal (ice) invalidates possible objections to our choice of a low average frequency on the grounds that the IR

peak is at a somewhat higher frequency.

Using the potential scaled as described we calculated the translational spectrum of water. The test of the model proposed, having already adjusted the curvature of the potential can only be in the comparison if the predicted and observed number and locations of the spectral peaks. The available data give translational bands at  $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$  (Raman and Neutron Spectroscopy) and at  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$  (IR, Raman and Neutron Spectroscopy). The calculated spectrum clearly predicts these locations accurately. The third peak predicted, at  $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ , is probably an anomaly of the calculational method. Note that the amplitude of the erroneous negative density and of this peak are about the same. We have confidence only in the first two peaks, and for these agreement between calculation and experiment is clearly encouraging.

*M. Magat* Don't you think that a charge distribution of the type proposed by Bernal and Fowler, with the centre of gravity of negative charges located between the oxygen nuclei and the two hydrogen nuclei would lead to less directionality?

*S. A. Rice* As indicated, the direction in which we find it necessary to change the BNS potential results in a reduction of the angular component of the intermolecular force. In my opinion any successor to the BNS potential must incorporate charge delocalization rather than use a tetrad of point charges. Since, in any event, we are forced to use numerical methods to evaluate interaction energies, partition functions, and so forth, the precise mathematical form the potential takes need not be picked on grounds of analytic simplicity. Of course, numerical analysis is not "all powerful" so some compromise between form and ease of computation must still be made, but not at the expense of omitting charge delocalization and/or its effects.

*A. R. Ubbelohde* Do you think the repulsion potential might have tetrahedral symmetry as well as the attraction or dispersion forces?

I am thinking of the proven role of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules as vibrational energy transfer catalysts. In this effect, possible rotation of the  $\text{H}_2\text{O}$  during a collision may play a significant part, for example during collisions with large flexible molecules such as n-hydrocarbons.

*S. A. Rice* Hartree-Fock and other calculations of the electronic structure of water lead to the conclusion that the "tail" of the electron density distribution has very nearly spherical symmetry about the O nucleus. Then, for repulsive interactions, involving only a few  $k_B T$  energy, the water molecule looks spherically symmetric. This is not the case for the strong directional

attractions, hence the superposition in the BNS potential of a Neon core potential and a directional electrostatic potential. In principle there must be some directionality to the repulsive interaction, but it seems likely not to be important at our current level of understanding, at least for the calculation of thermodynamic properties.

*A. R. Ubbelohde* When water aerosols are supercooled, does the spontaneous nucleation temperature  $T_N$  found with supercooled aerosols of pure water agree with the behaviour of "normal structure" fluids, for which where  $T_f$  is the freezing point, we find  $T_N = 0.8T_f$  (Buckle-Ubbelohde)? Is the relaxation temperature of your vapour-deposited "glassy" water below the temperature  $T_N$  of spontaneous crystallisation of supercooled droplets of pure water?

*S. A. Rice*

a) There is an interesting "phase" of water that can be prepared by slow deposition of vapour on a very cold plate. Although discovered in 1935, there are only a handful of papers on what I prefer to call "solid amorphous water". We have undertaken an extensive series of investigations (preparation, neutron spectroscopy, infra-red and Raman spectroscopy) of this material in the hope that it is a metastable continuation of the liquid. If this proves to be the case it will be possible to study water in the absence of thermal excitations, and then sort out the several competing influences which complicate discussion of the structure-spectrum correlation.

The possibility that solid amorphous water is a metastable form of liquid water is supported by a preliminary infra-red spectrum (taken by D. Denley and C. G. Venkatesh at the University of Chicago), a preliminary neutron diffraction spectrum (taken by G. Wenzel at the Danish Atomic Energy Laboratory, Risø), and a preliminary x-ray spectrum reported by Bondot. A sample of each of these is shown below. (Figure II.8 and Figures II.9 a, b).

The temperature of the sample for which the IR spectrum is shown is not known precisely, but is about 100°K. Note the striking similarity of this spectrum to that of ordinary water. Together with the x-ray diffraction data of Bondot, these observations suggest that solid amorphous water may indeed be a metastable version of the ordinary liquid.

b) It does not seem possible to reach the solid amorphous state by supercooling. All the data with which I am familiar indicate that supercooled water (even in small drops) crystallizes at about 233°K. In contrast, we established (D. Olander and S. A. Rice, *Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.)*, **69**, 98 (1972)) that to make the amorphous solid with no contamination with crystalline ice required slow deposition on a plate held at or below 55°K. Some more recent

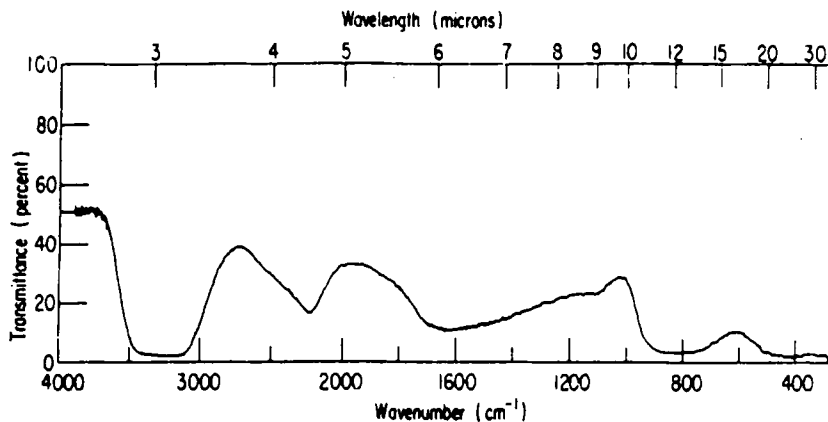


FIGURE II.8 Preliminary infra-red spectrum of amorphous solid water at about 100°K.

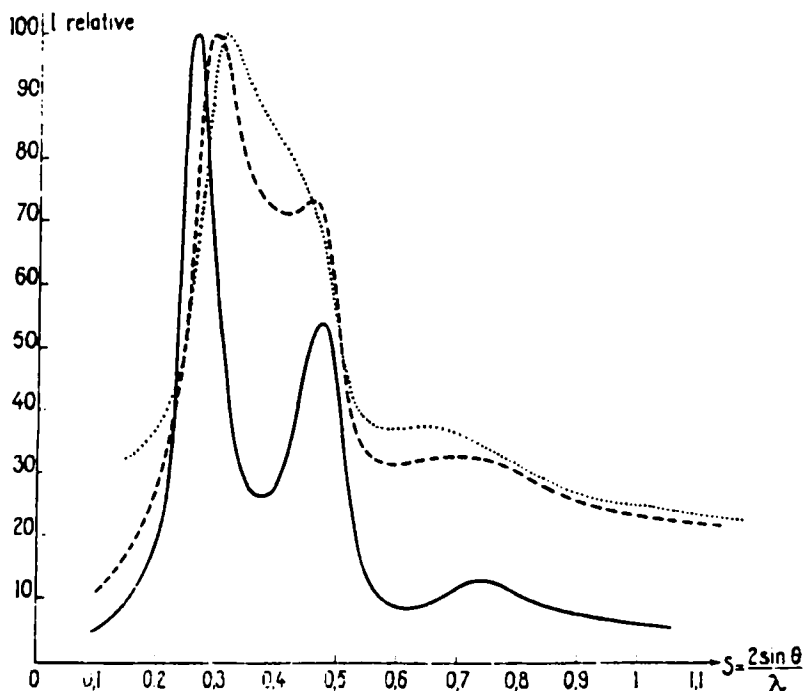


FIGURE II.9(a) X-ray scattering factors for amorphous solid water as reported by P. Bondot, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 265, 316 Series B (1967). The solid line is the scattering factor for amorphous solid water at an unspecified temperature. The dashed and dotted lines are the scattering factors of ordinary water at 1.5°C and 83°C respectively.



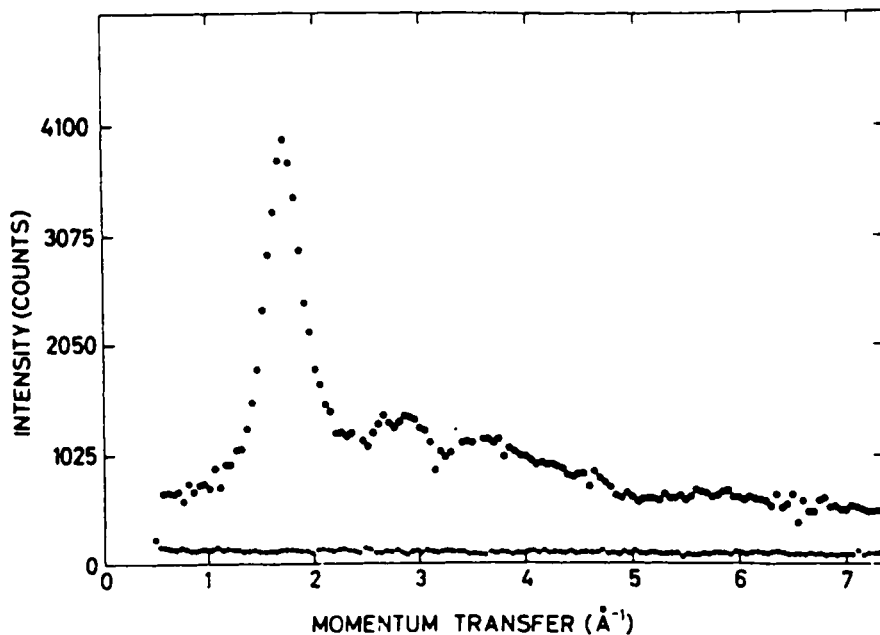


FIGURE II.9(b) Preliminary neutron diffraction intensity from solid amorphous water deposited at 5°K, data taken by Mr. Jack Wenzel.

work (J. Wenzel, private communication) suggests one can deposit at temperatures up to about 77°K without formation of crystalline ice. The amorphous state, if formed without crystalline ice, remains stable to about 135–140°K, at which temperature it transforms to ice  $I_c$ . This behaviour is found on Cu, Al and NaCl substrates (C. G. Venkatesh, private communication). These observations, and those few in the literature, are consistent with a nucleation model description of the transformation: solid amorphous water  $\rightarrow$  poly crystalline ice.

*A. Ben-Naim* I would like to comment on the distinction one usually makes regarding "Mixture Models" and "Continuous Models" for water. In my opinion, it is possible to reconcile between the two apparently different approaches, by a proper *definition* of the various species. The main question is whether the "Mixture Model" approach is really useful. Let us consider a very naive case of a "mixture model" approach (Figure II.10). Suppose we divide the vessel, containing our system (water or any other fluid) into two parts. We can *define* a molecule on the left hand side as "species no 1," and a molecule on the right hand side, as "species no 2." We thus have a "mixture model," and one can assign mole fractions  $x_1$ , and  $x_2$  corresponding to the two components. Such a "mixture model" will certainly not be useful.

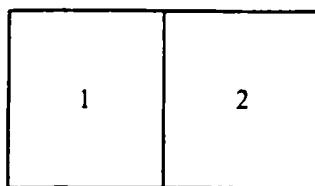


FIGURE II.10.

A more sophisticated way of classification of molecules into species is by using various local properties, such as the "coordination number," "Voronoi polyhedron," or the total "binding energy" of a given molecule. As a specific example, consider the "binding-energy" of say molecule number 1, defined by

$$B_1(\mathbf{X}^N) = \sum_i^N U_{1i}(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_i)$$

where  $\mathbf{X}_i$  is the total coordinates required to specify the configuration of the  $i$ th molecule. The distribution function corresponding to the "Binding energy" is

$$P(v)dv = dv \int \dots \int d\mathbf{X}^N P_N(\mathbf{X}^N) \delta[B_1(\mathbf{X}^N) - v]$$

where  $P_N(\mathbf{X}^N)$  is the probability density of observing a given configuration for the whole system  $\mathbf{X}^N$ .

$P(v)dv$  may be interpreted as the mole fraction of molecules having binding energy between  $v$  and  $v + dv$ . Once this distribution function has been defined, one may proceed to construct a "two structure model" by defining

$$x_1 = \int_{-\infty}^{v^*} P(v)dv$$

$$x_2 = 1 - x_1$$

where  $x_1$  is the mole fraction of molecules having binding energy less than some arbitrarily chosen value  $v^*$ .

A possible form of the function  $P(v)$ , is shown in Figure (II.11). Using the Kirkwood-Buff theory of solution one may show that the dependence of, say  $x_1$ , on temperature, pressure, or solute concentration has the general form

$$\frac{\partial x_1}{\partial T} \frac{\partial x_1}{\partial P} \frac{\partial x_1}{\partial N_s} \propto \Delta q \cdot x_1 x_2$$

In order to get a large derivative, i.e. a large effect on  $x_1$ , one has to find a "two structure model" in such a way, that the property  $q$  (volume, energy, etc.) of the two component differ considerably. In addition the product  $x_1 x_2$  should

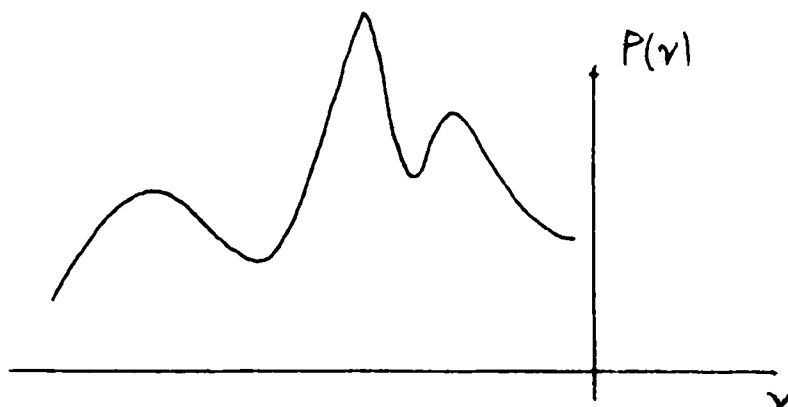


FIGURE II.11

not be negligibly small. A schematic demonstration of two cases is shown in the figure. For simple fluids the function  $P(v)$  may have a single peak, in which case any division into two components will lead to either two "similar" components where  $\Delta q$  will be small, or that the two components will be unsimilar but  $x_1 x_2$  will be small. Therefore a "two structure model" in this case would not be useful. On the other hand for water, the curve  $P(v)$ , may have two, or more, peaks.

In this case it is possible to define a two structure model in such a way that both  $\Delta q$  and  $x_1 x_2$  be relatively large. We have recently carried out some "Monte-Carlo" computations on a two dimensional system of "water-like" particles. We have found indeed that  $P(v)$  shows a few peaks (Figure II.11). If this is the case also for real water, then the split into two, or more, components may be a useful way of viewing liquid water.

*M. Magat* Let us assume a "continuous" distribution that shows maxima like in Figure II.11. Don't you think it may be useful to subdivide the population in more than two species or components, separating the different maxima? The calculations would of course be more complicated but probably closer to the reality.

*A. Ben-Naim* The figure I have shown for water is a purely hypothetical one. Of course if the real curve will show three or more peaks then it may be useful to split the system into three (or more) components. Indeed for the two dimensional model that I have mentioned before, we have particles which may form "bonds" along three directions and the curve  $P(v)$  shows essentially three peaks. (Figure II.12). In this case it may be useful to look at

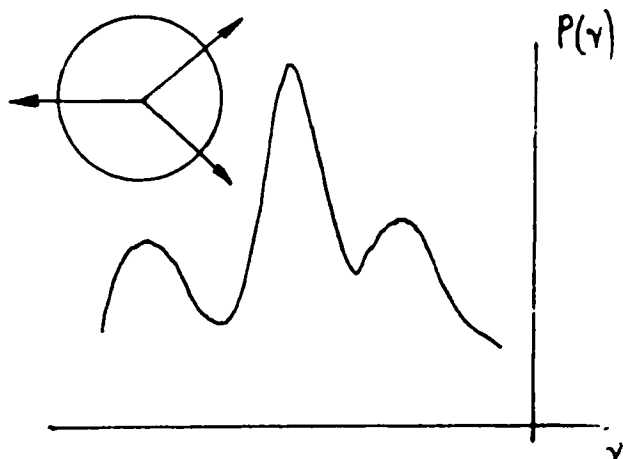


FIGURE II.12

this system as a three component system. The reasoning for such a split are very similar to the ones employed when considering rotational isomers in ethane or higher hydrocarbons.

*H. A. Resing* Prof. Rice, what was the method of extrapolation of the radial distribution curve to absolute zero?

*S. A. Rice* The extrapolation of x-ray data was not made by me. It is quoted in the review by N. Fletcher, *Repts. Prog. Phys.*, 34, 913 (1971).

*H. A. Resing* The reason I asked is that the volume temperature relations of most liquids are non-linear and show a change in slope at a glass temperature. I wondered if this non-linear phenomenon has been taken into account in the "straight-forward" extrapolation.

*G. Hertz* Why are the measurements so poor at zero frequency?

*S. A. Rice* The model described is not designed to provide an accurate spectrum in the very low frequency region. The point is that, as  $\omega \rightarrow 0$ , correlation in the motion of neighbouring molecules cannot be neglected. (That is what is meant by long wavelength cooperative motion.) The model does provide a good description of the high frequency end of the spectrum where, because of the short wavelength of the collective excitation, correlation effects do not extend much beyond the nearest neighbours.

*H. G. Hertz* What is the zero-frequency behaviour of your  $g(v)$ ? It seems that your model is not good for the description of zero-frequency transport properties.

*S. A. Rice* That is correct.

*M. Mandel* I would like to point out that the dielectric constant  $\epsilon$  is quite a difficult quantity to interpret. In fact, for a liquid consisting of polarizable dipoles the dielectric constant depends, in the lowest approximation of the polarizability  $\alpha$ , on both the reduced distribution function of two and three particles.<sup>1</sup> (Kirkwood used in his theory rigid dipoles and could therefore neglect the latter.) So a very detailed model is needed to calculate the dielectric constant.

However, qualitatively, the static dielectric properties of water are surprising. This can be seen as follows. The Lorentz function  $L = (\epsilon - 1)M/(\epsilon + 2)d$ , where  $M$  and  $d$  stand for molecular weight and density respectively, is, in a very good approximation, proportional to the sum of  $\alpha$  and the mean value of the permanent moment  $\bar{m}$ , averaged in the presence of the external field,  $E_v$ ,

$$L = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_0 \left[ \alpha + \left| \frac{\bar{m} \cdot E_v}{E_v^2} \right| \right]$$

(Of course, it is the evaluation of  $\bar{m}$  that is difficult.) It turns out that for water  $L$  is nearly constant as a function of temperature over the range  $0^\circ$ – $100^\circ\text{C}$ , which indicates that  $\bar{m}$  also is constant. Although this is very surprising and most probably due to compensation of effects, it is very typical that the rather large value of the permanent moment averaged in the presence of the field, is insensitive to temperature, a fact that could be very difficult to explain by any mixture theory.

## Reference

1. M. Mandel, *Physica*, **66**, 180 (1973).

*A. R. Ubbelohde* Does the well known density vs temperature anomaly of water disappear in the Lorentz refractivity expression? Or is this likewise anomalous?

*M. Mandel* No, the density singularity does not show up, in as far as I can remember.

Concerning the dielectric dispersion, not only is it surprising that there is only a *single* relaxation mechanism but the value of the relaxation time also is rather small, in fact smaller than the relaxation time p.e. of methanol. I

wonder if this can be explained by introducing the concept of *dangling molecules* as, in the case of the chainforming methanol, there will also be molecules *dangling* from the end of the chains. As for the large value of  $\epsilon_x$ , this suggests another dispersion region in the far IR where it may be mixed up with the inter-molecular vibrational absorption bands. It may be helpful to make measurements at different temperatures in this, experimentally rather difficult, region in order to separate the different effects; particularly measurements at very low temperatures for the supercooled liquid should be useful.

*H. G. Hertz* A simple and qualitative way of explaining the difference in the dielectric relaxation of  $H_2O$  and MeOH is as follows: the life-time of the H-bond in MeOH (and similar alcohols) is longer than in water. Among other reasons this may simply be due to the "dilution" of OH by the  $CH_3$  groups. If one finds a single dielectric relaxation time, this means that the time correlation function for the dipole moment is an exponential function. Now, if the molecule in question fluctuates among different binding states and if the residence time in a given state is much shorter than the reorientation time (i.e. the dielectric relaxation time), then it may be shown that the resulting time correlation function is again an exponential. This case is approximately valid for water. However, if the life-time is long as compared with the reorientation time (or comparable with it) one gets a complex form for the dipole-moment-time correlation function.

*M. Magat* There is some difference in the dielectric dispersions of water and of alcohols. If we plot the Cole and Cole diagram for water and for alcohols the situation looks like on the following figure.

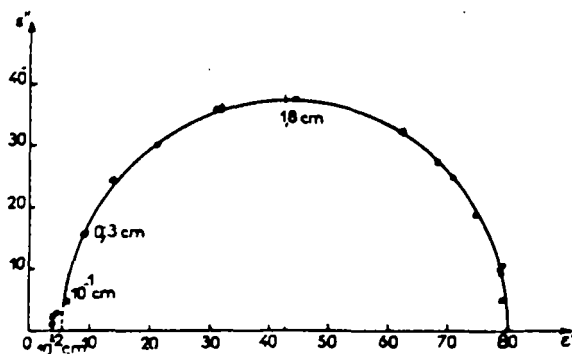


FIGURE II.13 Diagramme de Cole et Cole pour l'eau à 20°C (D'après R. W. Rampolla, R. C. Miller, et C. P. Smyth, *J. Chem. Phys.*, 30, 566 (1959), et J. E. Chamberlain, G. W. Chantry, H. A. Gebbie, N. W. B. Stone, T. B. Taylor, et G. W. Wyllie, *Nat.*, 210, 790 (1966).

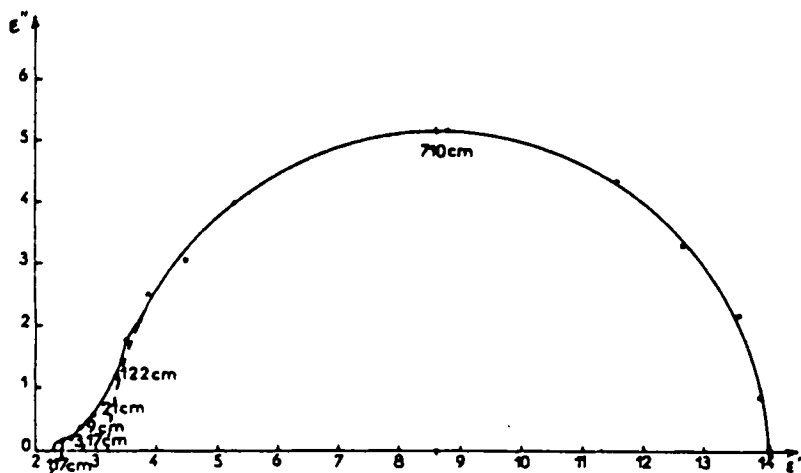


FIGURE 11.14 Diagramme de Cole et Cole de l'heptanol-n à 0°C. (D'après C. Brot, *Ann. de Phys.*, 13, 714 (1957).

For water one obtains a perfect half-circle extrapolating to 80 with a second region, which is a resonance and not a relaxation region around  $175\text{ cm}^{-1}$ .

"No further relaxation region was as yet observed in the infrared but the refractive index data have only recently become available."†

The situation is very different in alcohols where usually three relaxation regions were observed, the last one extrapolating to  $n^2$  (Figure 11.14). In the case of glasses the Cole and Cole plot looks differently again.

*M. Mandel* I have the feeling that one of the reasons why one does not see the different dispersion regions in water as in the alcohols could be that for the former all curves are displaced to higher frequencies regions. This means that the higher dispersion regions in water should appear in the far IR region and therefore may be hidden under the inter-molecular vibration bands. That is why I suggested to study the far IR spectrum at lower temperatures. Also we should not forget that measurements of  $\epsilon$  or  $n$  (refractive index) in the far IR are difficult and not always reliable.

*M. Magat* I agree that the relaxation times in alcohols, even in methanol, are much longer than in water. But the infra red spectrum of water is known well

† Refractive index of water in the infrared, M. R. Querry, B. Curnutte, and D. Williams, *J. Opt. Soc. Am.*, 59, 1299 (1969); Broadband complex refractive indices of ice and water, P. S. Ray, *Appl. Opt.*, 11, 1836 (1972).

enough except perhaps a very small region, and there is no other indication whatsoever of another relaxation region.

*M. Mandel* Measurements at different temperatures could perhaps reveal frequency shifts in some far IR bands which would indicate dipolar relaxation bands.

*M. Magat* The influence of temperature on the intermolecular bands of water is known. When the temperature increases, the intensity of the bands decreases, more rapidly in Raman spectra than in infrared, as stated in my report. No frequency shift was reported. But I agree that the bands being very broad, a small shift may have passed unnoticed.

*H. G. Hertz* I think the point of Prof. Ben-Naim's contribution is as follows: usually in Physics and Chemistry one does not give a rigorous definition of a molecule. But if one defines a new molecule built up of a number of "ordinary" water molecules—be it in configuration space, be it in phase space—then one can consider the pure liquid water to be a mixture of different molecules. Whether one adopts this approach or not, is entirely a matter of usefulness.

*F. W. de Wette* You mentioned that in the molecular dynamics calculations of Rahman and Stillinger there was no evidence of "icebergs," i.e. of local regions of solid structure; did I understand that correctly?

*M. Magat* Rahman and Stillinger visualised on stereoslides the results of their computing.

*F. W. de Wette* The total computation time in the Rahman-Stillinger experiment represented a real time of only  $2 \cdot 10^{-12}$  s. It seems to me that this time is much too short for any solid structure to show up, even locally.

We have attempted to perform a molecular dynamics calculation of solidification of liquid Argon, starting with a liquid configuration of Rahman. We found that the time required to obtain (3 dimensional) crystallization is much longer than can presently be done on a computer.

*M. Magat* I do agree with you that the computation time was very short. But an extension to some  $10^{-11}$  sec. that is desirable would increase the computer time and hence the expenses by a factor of 10.

*F. W. de Wette* So my point is that one really cannot draw any conclusion about crystallization, at this point.



*M. Magat* There is no indication of development. One could expect that you don't see yet that structures form, but you see the beginning.

*F. W. de Wette* These things are very difficult to analyze. We saw the beginning of amorphous structure, but the question is, what criterion does one use to determine structure. One can monitor the pair-correlation function or the structure factor during the calculation, but these criteria are very ambiguous in the early formation of structure. I think, for such short times, one really cannot say anything.

*M. Magat* I agree entirely that the Rahman-Stillinger paper is not the end, but the beginning of application of a new investigation method to the problem of water. But the qualitative agreement e.g. with the x-ray data on O---O distances and with neutron diffraction data of Narten on H---H distances, as well as the agreement concerning kinetic properties are good enough to consider that the general picture they give is correct. They insist that there is no tendency for formation of crystalline regions. There is a workshop now operating at the CECAM in Orsay and I hope they will come up with more precise results. I think Prof. Berendsen who is the head of the workshop may be able to give us additional information.

*S. A. Rice* I believe the evidence accumulated in many different molecular dynamics studies strongly suggest that the Rahman-Stillinger results are representative of the equilibrium states for the model defined by the potential they used. It is still amazing to me, but seemingly true, that the statistical properties of very small numbers of molecules investigated for times of the order of only  $10^{-12}$ - $10^{-11}$  sec., can reproduce the equilibrium properties of bulk matter. At least in the simple liquids, neglecting hydrodynamic-like modes of motion, time correlations seem to decay to their asymptotic limits in times of the order of magnitude of a few typical translations in a relaxing environment. I see no reason to expect the molecular dynamics simulation of water to be different.

*D. H. Everett* This may be a metastable equilibrium, not a stable equilibrium.

*F. W. de Wette* That is correct. In the Argon calculation, where we tried to obtain crystallisation by lowering the temperature we could lower and raise the temperature and go back and forth between various amorphous structures, but my point is that an amorphous structure is clearly not the structure of lowest energy. In my opinion it takes times much longer than  $10^{-12}$  sec. to obtain a real ordered equilibrium structure.

*S. A. Rice* If crystalline structure is to persist on the microsecond time scale, it must also be present on the picosecond time scale, and the Rahman-Stillinger simulations rule this out.

*J. E. Mayer* The question of the time required to show relatively permanent crystalline aggregates in a computer calculation is related to the starting configuration used. If one starts with a distribution having crystallites in the configuration of the computer calculation and if they melt in a given time, however short, it would indicate instability.

*R. Parsons* Is there any evidence that the final state in the computer calculations is independent of the initial state chosen?

*Berendsen* It is not likely that metastable configurations exist that have as yet not been discovered by molecular dynamics or Monte Carlo methods. Several runs have been tried with different starting configurations, such as ice that has been "heated" and then "cooled down," and close-packed structures in which a fraction of the molecules were removed. There have been no signs of development of particular structures. The single relaxation time of water indicates that no clearly distinct configurations exist for times longer than about  $10^{-11}$  seconds. This means that in a molecular dynamics run of  $10^{-12}$  seconds there should be signs of development of such states, which have not been found. By the way, one has to be careful with Monte Carlo methods, because in a typical run one may remain in a region of phase space determined by the starting configuration.

*A. R. Ubbelohde* May we have more precise characterisation of the role of the 0, 1 mole per cent of "free" water molecules? In statistical terms, and for equilibrium properties this concentration is only small, unless the proximity of a free molecule imposes structural modifications in the  $H_2O$  network immediately surrounding it. But in kinetic terms, free molecules may trigger a chain of hydrogen bond rearrangements, and thus have a much more important role in *rate* processes, than their small stoichiometric concentration might indicate.

*M. Magat* There are three indications for such a low figure for the free water molecules, they are in details in my manuscript. One is provided by NMR studies, the second stems from the comparison of U.V. absorption coefficients of water, ice and water vapour; the third is derived from an estimate of the fraction of molecules possessing at a given moment the energy of 4,5 Kcal/mole necessary to execute a rotation.