

冲击加载下液态水的结构相变*

王文鹏 刘福生† 张宁超

(西南交通大学高温高压物理研究所, 成都 610031)

(2013年12月25日收到; 2014年2月25日收到修改稿)

在一级轻气炮上, 利用冲击波加载技术结合光透射测量技术获得了水在1—1.6 GPa压力范围内的透射光谱. 结果表明, 透射光变化是由于在冲击压缩过程中, 液态水结构在 $P = 0.9$ GPa左右存在的不连续引起的, 与文献报道结果一致. 结合热力学计算结果和水的相图表明, 该变化可能是压力导致液态水由低密度到高密度态的转变所致. 实验为在线研究液态水和其他分子液体的结构相变提供了新的途径和方法.

关键词: 水, 冲击加载, 透射, 液-液相变

PACS: 62.50.Ef, 64.70.Ja

DOI: 10.7498/aps.63.126201

1 引言

物质的微观动力学行为是凝聚态学科领域研究的热点课题之一, 冲击波加载技术因其加载速率快等优点, 近年来成为研究物质微观动力学问题的有效手段. 在动态加载过程中, 实时在线观测物质微观结构的变化对于研究物质的各种性质有重要的意义^[1,2]. 对纳秒时间尺度的冲击波加载实验而言, 发展相关时间分辨的光谱实验技术来研究极端条件下材料物性是非常必要的. 目前来看, 主要有拉曼光谱技术^[3,4]、光反射^[5]和光透射测量技术^[6-8]; 但是由于冲击波实验设备和测试手段等的限制, 以上测试技术仍处于初步发展阶段. 在以上实验技术中, 拉曼光谱技术能够较好地对冲击加载过程中分子结构变化情况进行实时在线监测; 但是对于水这一特殊的物质而言, 因其分子之间存在氢键, 其产生的耦合作用使水分子形成一种振动平均结构, 对外显示出的共同振动频率导致拉曼峰宽化^[9]. 然而, 目前对于水的拉曼研究, 通常是拟合出几个高斯谱峰, 并没有一个定论, 这对本来测试技术难度较大的冲击波实验带来了困难, 因此在冲击条件下水的拉曼光谱研究鲜见报道. 光透射测试技术是一种能够在线反映样品结构变化随时间和

空间的积累效应的测试手段, 因其实验技术稳定、可控性好等优点, 近年来被用于相变动力学问题的研究.

水作为地球上最重要的物质之一, 因其特殊的性质, 一直是物理、生物、地球等科学研究者关注的焦点^[9-13]. 有关水在静压条件下的研究较多, 对其在高压条件下的结构变化有着较为全面的认识. 近年来, 相关理论和实验提出液态水分子之间由于氢键构型的改变, 会引起由一种液相到另一种液相的结构转变. Soper 和 Ricci^[14] 在实验上发现, 在 -5 °C, 0.02—0.4 GPa的压力范围内, 液态水结构逐渐由低密度向高密度态转变, 经典分子动力模拟也证实了该转变的存在. 随后, 通过布里渊散射^[15]和拉曼光谱^[16]对其进行了较为深入的研究. 但是, 在动高压实验中, 利用光谱技术研究液体水的相关报道较少. 2003年, Dolan等^[6-8]采用气炮加载方法, 通过透射光强度的变化研究了水的结晶相变问题. 他们发现沿着等熵线加载到2 GPa以上(即过冷条件下), 水能够发生结晶相变; 但是局限于石英窗口, 而夹于蓝宝石窗口中的水在5 GPa的范围内没有发现结晶. 随后在2007年^[17], 他们报道了在压力高达7 GPa时, 水在几个纳秒内完成了结冰, 并且和窗口材料无关. 这也是首次在纳秒尺度内

* 国家自然科学基金(批准号: 10874141, 10974160)和中央高校基本科研业务费(批准号: SWJTU112T23)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: fusheng_l@sohu.com

观测到了水的相变及其动力学过程. 2011年, 李永宏^[18]采用气炮加载方法结合光透射测量技术, 在4.5 GPa压力范围内对石英的透明性以及其对水的结晶相变问题进行了研究. 证实窗口材料影响水的结晶相变, 但对于Dolan等在石英作用下水的结晶完全归于过冷的结论提出质疑.

在液态区, 由于数据点较少, 对于发生相变的热力学条件和原因没有统一的认识. 针对以上问题, 本文利用气炮加载技术结合光透射测量方法, 通过调控飞片的飞行速度(150—300 m/s范围内), 即在冲击压力为1—1.6 GPa的较低压力区域对液态水进行较深入的研究.

2 实验方法

图1为本实验透射谱测量原理示意图. 详细的实验装置与文献^[18]报道的类似, 飞片被安置于弹丸前端并由一级轻气炮发射, 其碰撞基板产生的冲击波对样品水进行冲击压缩. 用于透射光测量的光源直接安装于弹丸内部; 光源在碰撞基板前被提前触发出光, 用于观测样品水在压缩过程中的透光特性. 飞片速度由磁感应测试系统监测, 加载过程中样品水的透射信息经透镜收集进入光纤中, 然后传输至多通道瞬态高温计将其转化为电信号并由数字示波器记录.

本实验中, 薄样品水(0.5—0.8 mm)被封闭在前后石英窗口之间. 由于水的阻抗低于石英窗口, 因此冲击波将在样品内部来回反射, 对样品进行多次冲击加载, 直至达到平衡状态. 样品为去离子水, 初始密度 $\rho_0 = 0.998 \text{ g/cm}^3$, 雨贡纽关系^[18]为 $D = 1.44 + 2.16u - 0.19u^2$, 样品的冲击压力由阻抗匹配法^[19]计算得到. 因为在本实验中冲击到第5次时压力已趋于平衡, 所以取第5次冲击的压力为本文实验的终态压力. 为了方便统一描述, 取冲击波进入样品的时刻为零时刻. 本文通过透射率的变化来研究物质的结构变化, 如果被压缩的液态水没有发生结构变化, 其透光性不会发生明显变化; 相反地, 若存在结构变化, 那么可以通过透射谱的变化反映出来. 实验的相关参数和热力学计算结果如表1所示.

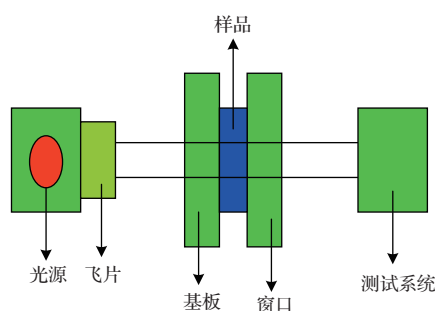


图1 实验透射谱测量原理图

表1 实验相关的热力学计算结果

实验	飞片速度/m·s ⁻¹	计算数据	冲击次数				
			1	2	3	4	5
T0	176	时间 <i>t</i> /ns	316	557	762	948	1124
		压力 <i>P</i> /GPa	0.27	0.53	0.73	0.86	0.94
		温度 <i>T</i> /K	305	318	326	331	334
T1	280	时间 <i>t</i> /ns	403	678	902	1103	1479
		压力 <i>P</i> /GPa	0.49	0.97	1.32	1.53	1.6
		温度 <i>T</i> /K	311	329	339	345	347
T2	253	时间 <i>t</i> /ns	285	485	650	798	938
		压力 <i>P</i> /GPa	0.42	0.83	1.14	1.33	1.44
		温度 <i>T</i> /K	321	338	347	353	356

3 实验结果与讨论

图2是冲击终态压力约为0.9 GPa时的实验信号, 横坐标为冲击波在样品中的传播时间*t*, 纵坐标为归一化后的相对光透射强度 τ . 信号所反映的是在透射光强度随冲击加载时间的变化情况, 可以看出, 从冲击波开始进入样品水到加载结束的

时间范围内, 透射光强度并没有增强或减弱, 这说明液态水从初始状态到压缩至平衡终态没有发生结构变化. 该结果与Dolan和Gupta^[6]报道的结果一致, 说明该技术可靠, 可以将其用于冲击加载过程中水的相变研究. 为了探索液态水在不同压力下的相关性质, 本文通过调控飞片的速度, 在1—1.6 GPa范围内进行了实验, 典型的实验信号如图3和图4所示.

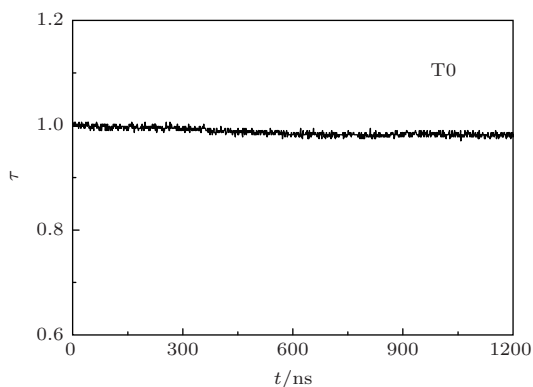


图2 冲击压力 $P = 0.94$ GPa 下水的透射光谱

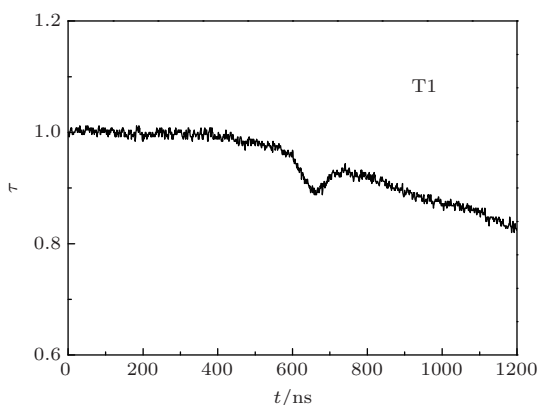


图3 冲击压力 $P = 1.6$ GPa 下水的透射光谱

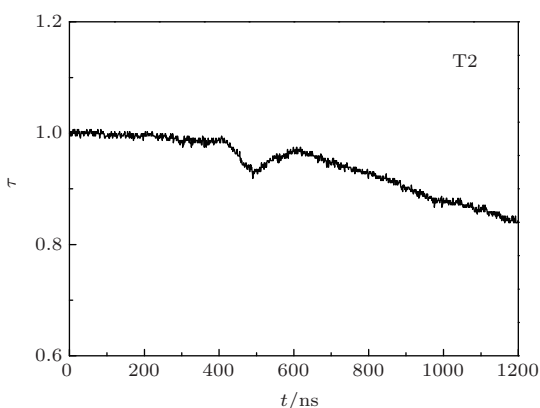


图4 冲击压力 $P = 1.44$ GPa 下水的透射光谱

T1和T2是终态压力为1.6和1.44 GPa的实验信号,可以看出,在冲击波开始进入样品到第一次压缩结束,透射光强度没有发生明显的变化,说明样品水结构没有发生变化;随着时间的演化,从窗口反射回来的冲击波开始第二次压缩,即达到一定热力学条件时,透射光强度发生了明显的跳跃变化,随后又恢复到一定程度后持续下降.结合计算的热力学结果,发现透射率变化都发生在冲击波对样品进行第二次压缩时,即冲击压力约为0.9 GPa.

由于受水分子之间氢键的结合作用以及其中

氢原子的有无规则取向排列的影响,使水具有丰富的相图. Kawamoto等^[16]在静态压缩条件下研究了液态水的拉曼光谱,发现在O—H伸缩振动频率在1.0 GPa \pm 0.1 GPa附近,随着压力增加存在着不连续性,并且提出了一条可能的液-液相变界线;文献^[9, 12, 20]也通过红外光谱和拉曼光谱测试技术发现在0.6—0.9 GPa范围内存在不连续性.

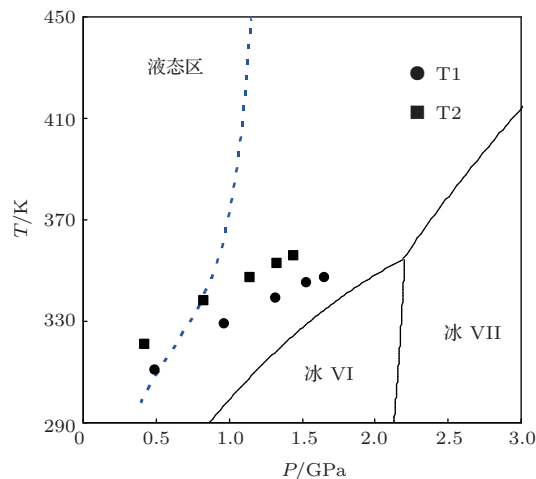


图5 实验加载路径和水的相图,图中点线为拉曼光谱技术测得的液-液相变界线^[16]

通过透射光谱结合计算结果发现:透射光谱发生“跳跃”变化的时刻都是在冲击波对样品进行第二次压缩时(此时压力约为0.9 GPa);结合水的相图和实验的加载路径(如图5所示)发现,透射谱发生变化的位置在低密度到高密度的相边界^[16]附近;同时相关文献^[9, 12, 16, 20]也报道了水在0.9 GPa附近存在结构不连续.再者,在本实验条件下窗口石英的透明性是不会发生变化的,因此,结合本文实验中透射光谱的变化特征,我们认为在冲击加载过程中液态水可能发生了由低密度水到高密度水的转变,而且发生相变的压力在0.9 GPa左右. Liebscher^[21]在总结相关水的性质时认为,在0.2—1 GPa范围内,温度对水的电解常数几乎没有影响,但是随着压力的增加而增加.另外,在本实验中初始温度T1低于T2,因此在冲击各阶段的温度相应地有所差异,但是光谱发生变化时刻的压力几乎是相同的,所以我们推测造成透射光谱发生变化的原因是压力导致液态水在0.9 GPa附近发生了由低密度态到高密度态的转变.由此推测,透射率在冲击波进入样品到第一次冲击结束没有发生变化是由于水的内部结构均匀性没有变化,或者单位体积内变化的结构还不足以引起光的散射;而随后从水/窗口界面反射来的冲击波对样品进行第二

次压缩时透射率开始变化,说明此时液态水达到了相变所需的热力学条件,并迅速完成了转变.众所周知,水分子之间存在氢键,单个水分子与周围相邻的四个水分子构成四面体形状,同时相邻的水分子通过氢键又和次外层相邻的水分子相连,这样使单位体积内的水形成层状结构[22].Canpolat等[23]利用分子动力学方法研究认为,随着压力的增加,相邻的四面体五水分子聚合体之间的连接方式发生变化,随着氢键作用的改变,导致液态水呈现出不同结构构型.在本实验中,随着冲击波在窗口和基板间来回反射导致样品的压力增加,单位体积内连接水分子层间的氢键被破坏,使次外层的水分子坍塌向内层靠近,从而使密度增加[14,22];随着时间的演化,液态水越来越难以压缩,导致液态水的内部结构不均匀程度增加,所以透射光在后期表现出下降的趋势.

4 结 论

在一级轻气炮上,采用多次冲击加载技术和光透射测量方法在1—1.6 GPa范围内首次观测到了液态水结构在0.9 GPa附近存在不连续.热力学计算结果结合水的相图表明:液态水结构的不连续可能是从低密度态到高密度态的转变所致,同时对液态水结构变化过程进行了讨论.实验结果支持静态压缩条件下液态水结构存在着不连续性的观点.

参考文献

[1] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, Holian B L 2002 *Science* **296** 1681

- [2] Bancroft D, Peterson E L, Minshall S 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 291
- [3] Pangilinan G, Gupta Y 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 4522
- [4] Root S, Gupta Y M 2007 *Chem. Phys. Lett.* **442** 293
- [5] Walsh J M, Rice M H 1957 *J. Chem. Phys.* **26** 815
- [6] Dolan D H, Gupta Y M 2003 *Chem. Phys. Lett.* **374** 608
- [7] Dolan D H, Gupta Y M 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 9050
- [8] Dolan D H, Johnson J N, Gupta Y M 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 064702
- [9] Sun Q, Zheng H F, Xu J A, Hinesc E 2003 *Chem. Phys. Lett.* **379** 427
- [10] Bastea M, Bastea S, Reaugh J E, Reisman D B 2007 *Phys. Rev. B* **75** 172104
- [11] Knudson M D, Desjarlais M P, Lemke R W, Mattsson T R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 091102
- [12] Zheng H F, Sun Q, Shen A, Zhang M 2004 *Spec. Spectr. Anal.* **24** 411 (in Chinese) [郑海飞, 孙楠, Shen A, Zhang M 2004 *光谱学与光谱分析* **24** 411]
- [13] Tu Y S, Fang H P 2010 *Physics* **39** 79 (in Chinese) [涂育松, 方海平 2010 *物理* **39** 79]
- [14] Soper A K, Ricci M A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2881
- [15] Li F F, Cui Q L, He Z, Cui T, Zhang J, Zhou Q, Zou G T 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 174511
- [16] Kawamoto T, Ochiai S, Kagi H 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5867
- [17] Dolan D H, Knudson M D, Hall C A, Deeney C 2007 *Nat. Phys.* **3** 339
- [18] Li Y H 2011 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [李永宏 2011 博士学位论文 (成都: 西南交通大学)]
- [19] Jing F Q 1999 *Introduction to Experimental Equation of State* (Beijing: Science Press) p224 (in Chinese) [经福谦 1999 *实验物态方程导引* (北京: 科学出版社) 第224页]
- [20] Yang Y P, Zheng H F, Sun Q 2009 *Spec. Spectr. Anal.* **29** 1573 (in Chinese) [杨玉萍, 郑海飞, 孙楠 2009 *光谱学与光谱分析* **29** 1573]
- [21] Liebscher A 2010 *Geofluids* **10** 3
- [22] Saitta A M, Datchi F 2003 *Phys. Rev. E* **67** 020201
- [23] Canpolat M, Starr F W, Scala A 1998 *Chem. Phys. Lett.* **294** 9

Structural transformation of liquid water under shock compression condition^{*}

Wang Wen-Peng Liu Fu-Sheng[†] Zhang Ning-Chao

(*Institute of High Pressure and High Temperature Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China*)

(Received 25 December 2013; revised manuscript received 25 February 2014)

Abstract

Using shock wave loading and real time optical transmission measurements, the transmission spectra of liquid water compressed between the quartz windows under pressures in a range of 1–1.6 GPa are obtained. A discontinuity of liquid water at nearly 0.9 GPa during the shock is observed. Combining the phase diagram of water with calculation results, it is suggested that the discontinuity of liquid water is due to a possible phase transition from low density water to high density water under the experimental conditions. The method can also be used to study other transparent molecular liquids in shock compression experiments.

Keywords: water, shock, light transmittance, liquid-liquid transition

PACS: 62.50.Ef, 64.70.Ja

DOI: [10.7498/aps.63.126201](https://doi.org/10.7498/aps.63.126201)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874141, 10974160) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. SWJTU112T23).

[†] Corresponding author. E-mail: fusheng_1@sohu.com