

在石英界面处液态水的冲击结构相变*

王军国¹⁾ 刘福生^{1)†} 李永宏²⁾ 张明建¹⁾ 张宁超¹⁾ 薛学东¹⁾

1) (西南交通大学高压科学与技术实验室, 成都 610031)

2) (运城学院物理与电子工程系, 运城 044000)

(2011年12月22日收到; 2012年3月22日收到修改稿)

利用轻气炮加载技术和光透射测量技术, 观测了冲击加载过程中水/石英界面处的水结构变化. 实验发现, 冲击条件 (0.5—2 GPa, 335—375 K) 下水在液相区内能够发生结构改变且起始于水/石英界面, 结构改变的速率和程度与石英界面的特性有关. 证实了在固/液相边界一定区域内的液态水, 在经历高温高压状态的变化中表现出特殊的相转变现象. 同时, 研究表明液态水结构转变的过程区分为明显的四个动力学阶段.

关键词: 冲击, 水, 相变, 界面

PACS: 62.50.Ef, 64.70.dg

1 引言

水作为一种化学、生物、天体物理以及地球物理等领域广泛关注的物质^[1], 某些性质依然还不为人们所认识, 例如水的结构相变^[2], 水与某些物质界面之间的作用机理等^[3-10]. 尽管已有大量的理论研究关注水分子与各种物质材料表面的作用机理, 但在实验上, 由于技术手段的限制, 使得人们难以探测到物质界面处水结构有效的真实信息^[11].

近些年中, 表面增强拉曼散射 (SERS)^[12,13], 表面红外光谱 (surface infrared spectroscopy)^[14] 和 X 射线衍射 (X-ray diffraction)^[15] 技术被用来研究在其他物质界面处水的微观结构问题. 尤其是 sum frequency generation spectroscopy (SFG) 技术的应用表明, 它在揭示表面水分子层结构方面十分有效. 自从 Shen 小组应用此技术获得空气/水界面处水结构的信息后, 界面处水分子由于界面电荷的存在而呈现有序化的现象被逐渐证实^[3,4,16,17]. 随后, 利用 SFG 技术研究水/石英界面的工作取得了一些更加深入的认识, 发现处于碱性环境中界面处氢键的 SFG 振动光谱的强度比在中性和酸性环境下明

显增强^[18,19]. 实验研究^[6] 和计算模拟^[5,7] 一致认为: 1) 石英表面在 $\text{pH} < 2$ 环境中保持中性; 2) 在 $\text{pH} > 10$ 的条件下表面完全电离; 3) 介于两者之间的环境下, 石英表面部分电离^[6,7]; 4) 由于石英表面的水合力与电场力竞争的结果, 导致不同的 pH 环境下界面处水的有序化程度不同^[3]. 但是, 以上对界面处水结构的探索都是在常压条件下进行的.

Dolan 利用冲击压缩技术以及光反射 - 透射技术对石英、蓝宝石等材料与水的界面进行过高压研究^[20-23], 发现当水被冲击压缩到过冷状态时, 在固液相边界附近, 窗口界面处的水可以快速结晶, 但结晶速度与窗口的材料性质相关. 融石英和 z 切石英界面处都出现晶化过程, 而不含 Si 元素的蓝宝石则未观察到结构变化. 李永宏^[24] 利用光透射技术对水/石英界面水结构进行了更为细致的研究, 发现未跨过固液相边界时水在石英界面已经发生结构变化, 当 P 、 T 状态跨越水的固/液相边界时, 界面水的结构变化速率和趋势未发生明显改变. 这一结论否定了 Dolan 基于传统相图给出的水过冷结晶的解释, 李永宏和 Dolan 推测石英的存在可能在一定程度上改变了水发生液固相变的条件. 但以上两组研究对冲击状态下界面处水结构变化的

* 国家自然科学基金 (批准号: 10874141, 10974160) 资助的课题.

† E-mail: fusheng.J@sohu.com

微观机理未给出较深入的解释. 他们认为界面处水结构相变可能归因于石英表面电荷作用, 但是有研究指出界面处受影响的水分子仅有几个分子层, 而光散射观察反映出光学非均匀区域尺度达到 $0.1\text{--}0.2\ \mu\text{m}$ 量级, 可见体积效应不能完全排除. 本文利用冲击压缩技术及光透射技术, 通过改变界面处水的酸碱环境而影响石英表面特性, 试图对水/石英界面处结构变化现象进行更深入的研究.

2 实验装置及工作原理

2.1 实验装置

实验装置如图 1 所示, 飞片置于弹丸前端由一级轻气炮发射, 样靶由基板和后窗口组合而成, 具有一定酸碱度的水样品处于基板和后窗口中间, 透射光由透镜收集通过光纤导入光电转换分析器, 信号被示波器记录. 飞片、基板和后窗口均为石英材料, 光源置于弹托内, 与飞片一起运动冲击基板. 光源为单脉冲小型半导体激光器, 在飞片与基板相碰撞之前触发, 工作电压为 $4.5\ \text{V}$ 、波长是 $650 \pm 10\ \text{nm}$, 在实验观测时间段内光强恒定. 热电偶监控实验过程中飞片碰撞靶之前样品的温度变化. 在实验过程中样品水处于与外界恒温水浴动态循环交换状态, 保证冲击之前温度恒定. 样品的厚度为 $0.58 \pm 0.02\ \text{mm}$. 在实验过程中, 除部分信号接收分析装置处于常温常压中, 其他实验装置都处于近零压环境中, 密封性极为重要. 在本组实验中主要关注基板/样品界面以及样品/后窗口界面处水的结构变化.

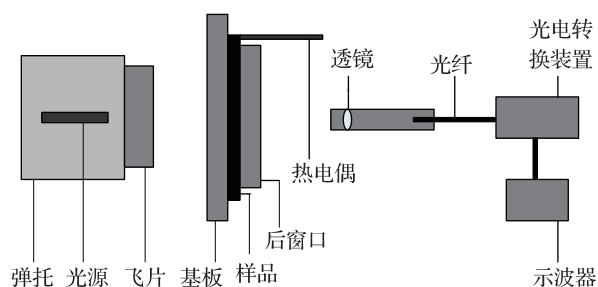


图 1 实验装置示意图

2.2 实验原理

飞片冲击基板之前约 $200\ \text{ns}$ 时光源开始工作并在随后几个微秒内保持恒定光强. 飞片碰撞基

板之后, 冲击波透过基板进入样品, 将样品水的冲击加载到高温高压状态, 随着冲击波在样品内反射, 压力和温度呈台阶式上升^[25]. 如果界面处样品水在相应的状态下有结构相变发生, 那么通过界面的光束强度会降低 (如图 2(a) 中 C, Exp100326^[24]), 否则保持恒定光强 (如图 2(a) 中 B, Exp100330^[24]). 图 2(a) 中信号 A (Exp091112^[24]) 为无样品水时的冲击基板的信号^[26]. 图 2(b) 是样品为有机玻璃的信号曲线. 由于有机玻璃前后界面的空气间隙在冲击波作用下被消除, 有机玻璃与融石英窗口完全接触, 所以 HI 较 EF 段透射率增强. EFHI 的平台状态代表了融石英窗口在冲击应力下透明性良好. 利用图 2(a) 中信号 A 的装置还获得了压力分别为 $1.6\ \text{GPa}$, $3.0\ \text{GPa}$, $3.6\ \text{GPa}$ 的三次试验信号, 结果与信号 A 的信号曲线表现相同, 表明在压力低于信号 A 的状态下石英窗口透明性良好. 故我们认为在试验有效观测时间内, 试验中透射光强下降均代表水结构发生改变——结构相变.

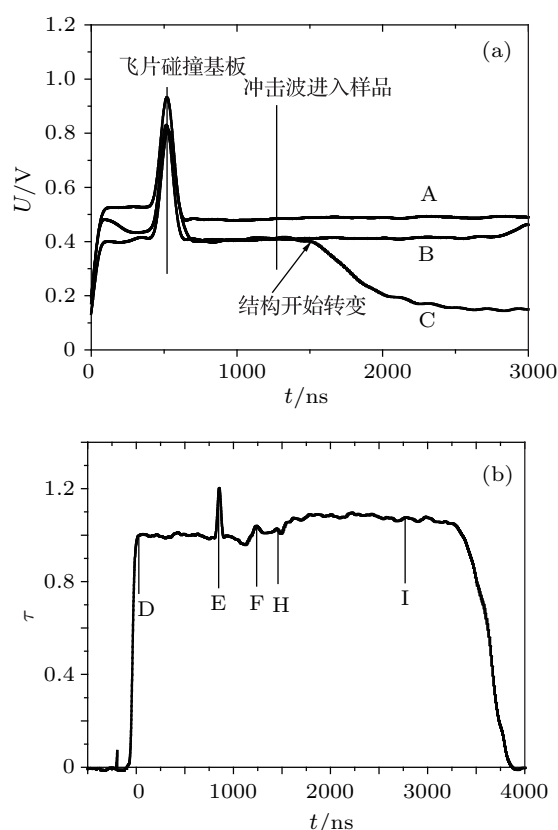


图 2 (a) 冲击信号特征曲线^[24] (A 为 $w = 672\ \text{m/s}$, 无样品水; B 为 $w = 505\ \text{m/s}$, 样品为 $\text{pH} = 7$ 水; C 为 $w = 518\ \text{m/s}$, 样品为 $\text{pH} = 7$ 水); (b) 有机玻璃信号曲线 ($w = 350\ \text{m/s}$, 样品为有机玻璃, D 输出稳定光信号, E 飞片与基板碰撞, F 冲击波到达基板/有机玻璃界面, H 冲击波到达有机玻璃/石英界面, I 有效观测终点)

3 实验结果及讨论

表 1 给出了几次实验的参数和不同状态点处压力温度的计算结果. pH 是界面处酸碱环境的指标, w 是飞片的速度, T_0 为水溶液样品的初始温度, 其中 τ 的定义如下: 光源稳定光束强度为 I_0 , 观测终态的光强为 I , 则 $\tau = I/I_0$. 即 $1 - \tau$ 代表光束通过界面后由于散射、反射等原因损失的强度比. 界面处结构相变的比例越高, τ 的值也就越小. 关于压力和温度的计算方法参考文献 [24]. 四次实验的样品厚度除 Exp0804 为 5 mm 外, 其他的样品厚度均为 0.58 mm. 图 3 中给出这四次实验的透光性信号图, 零时刻即为冲击波进入样品水的时刻. 在样品水中冲击加载的有效观测时间由靶的尺度决定, 本实验的有效观测时间是 1.6 μs . 图 4 给出的是实验状态点在水相图中的位置. Exp0804 的样品较厚, 在观测时间内压力温度保持在一个状态点 (实心圆

点), 其他三次实验厚度较薄, 样品水在 1.6 μs 内状态经历多次变化. 图中给出的是 Exp1122 的状态过程 (空心点), Exp0720 和 Exp0803 经历的状态比此过程要高. 通过图 4 可以看出, 所有的冲击状态变化都发生在液相区域, 即水的冲击结构相变都在液相区域完成.

在图 3 中对比 Exp1122、Exp0720 和 Exp0803 可以知道, 当压力温度相差不多时, 仅溶液的 pH 环境的改变就使得样品结构变化的速度和最终程度不同, 值得注意的是水在此状态下无界面时透明性质稳定 [27]. 结合现有研究结论 [8]: 不同的酸碱环境能够改变石英表面的性质, 且常态下观测到石英表面有几个水分子层的结构有序化, 并可以解释为电场效应 [3,6,8,28]. 所以, 我们认为引起透射光强减弱的水分子结构变化主要发生在水/石英界面处, 并且, 石英界面在晶化过程中有诱导的作用, 类似于结构相变的“种子”. 按照常态下石英表面水分子有序化的机理解释, 电场作用仅能覆盖几个分子层,

表 1 实验数据

实验序号	pH	$w/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	T_0/K	晶化初始点		观测终态点		
				P_1/GPa	T_1/K	P_2/GPa	T_2/K	$1 - \tau$
Exp1122	1	331	303	1.29	335	2.05	372	0.43
Exp0720	8.5	346	303	1.73	336	2.15	373	0.64
Exp0804	9.5	610	303	1.30	364	1.30	364	0.23
Exp0803	13	342	302	1.25	355	2.22	372	0.58
Exp100326	7	518	285	2.21	364	3.32	373	0.78
Exp100330	7	505	288			1	334	0
Exp091112	7	672	278					

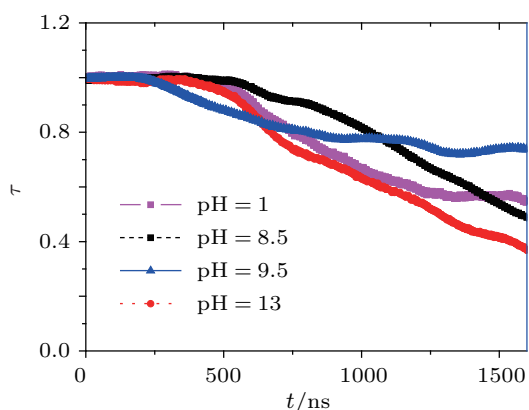


图 3 实验数据信号图

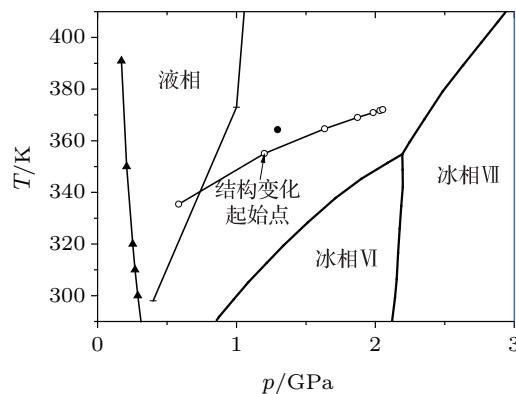


图 4 实验数据 P 、 T 在水相图中的位置

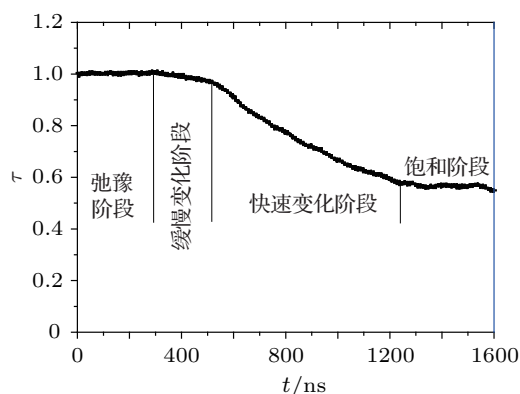


图5 结构改变的四个阶段

但是本组实验应用的单色光源波长为 650 nm, 几个分子层的结构变化并不能影响可见光的传播. 而引起 650 nm 波长光束强度降低的结构变化, 其尺度也需要接近几百纳米量级, 可见, 结晶效应的边界已经超出了界面电场的区域, 进入液体水内. 这就表明, 电场区域外的水是一种在外界“种子”的影响下能够自发结晶的水. 实验 Exp1122 就证明了一定状态下的水存在特殊性质: 文献 [5—7] 指出石英界面在 $\text{pH} < 2$ 的环境中呈现中性, 无电离过程发生, 不存在电场. Exp1122 结果表明即使没有电场作用, 石英界面的一定区域内仍然能够发生结构相变. Saitta 等 [29—32] 发现固液相边界外存在高密度水 (high-density water) 和低密度水 (low-density water), 即在图 4 中三角形和短横线分别为两条有争议的液液相边界. 模拟计算表明高密度水的局部结构与冰相 VI 或 VII 类似, 但是文献没有指明水更多的性质. 我们的实验结果说明, 在水的固液相边界外存在着不同于常态下水的性质的另外的一种液体水. 它在外界环境的诱导下可以发生结构变化. 至于变化后的结构如何, 是否是冰 VI 或是冰 VII

相的结构相同, 在我们的实验中无法确定. 在两条有争议的液液相变界内, 在我们的多次实验结果中并没有发现有透射率的改变 [24], 我们认为或者是我们的实验技术测不到液液相变的发生, 或者是液液相变没有发生, 假如是后者也就不支持 Saitta 计算的液液相边界.

在实验中, 我们多次观察到类似于 Exp1122 (如图 5 所示) 的变化过程: 弛豫阶段, 缓慢变化阶段, 快速变化阶段和变化饱和阶段. 这似乎与 Matsumoto 的计算结果相符合 [33]. 但是我们发现快速变化阶段的 τ 和时间 t 呈线性关系. 为揭示线性关系是否与多次压缩样品相关, 我们进行了在整个观测时间内 P, T 状态恒定的 Exp0804 实验. 结果显示在单次压缩下快速变化阶段仍然是线性的. 这就说明在类似于实验 Exp1122 中, 随着压力的增加结构改变的速度没有发生改变. 实验 Exp0720 和 Exp0803 在时刻 $1.6 \mu\text{s}$ 仍然是快速变化状态, 没有出现变化饱和阶段, 我们认为饱和状态是存在的, 只是由于我们的时间观测尺度有限而没有观测到.

4 结论

利用气炮压缩和光透射技术探索了不同酸碱环境下水/石英界面处水的结构变化, 发现水在液相区能够发生结构相变, 实验结果表明除了与石英表面的诱导效应有关以外, 还由于冲击加载状态下水的“特异”性从而增加了结构变化的尺度. 同时我们对界面水结构变化的过程进行了讨论. 目前我们肯定了实验中界面处水结构变化的存在, 但这种结构变化是液液相变还是固液相变尚需要进一步的证实. 我们的结果对研究水的结构相变提供了一个新的视野和方法.

- [1] Abramson E H 2007 *Phys. Rev. E* **76** 051203
 [2] Bridgman P W 1935 *J. Chem. Phys.* **3** 597
 [3] Du Q, Freysz E, Shen Y R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 238
 [4] Du Q, Freysz E, Shen Y R 1994 *Sci.* **264** 826
 [5] Eftekhari-Bafrooei A, Borguet E 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 12034
 [6] Kim J, Kim G, Cremer P S 2001 *Langmuir* **17** 7255
 [7] Hassanali A A, Singer S J 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 11181
 [8] Ostroverkhov V, Waychunas G A, Shen Y R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 46102

- [9] Hass K C, Schneider W F, Curioni A, Andreoni W 1998 *Sci.* **282** 265
 [10] Ye S, Nihonyanagi S, Uosaki K 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 3463
 [11] Lipkowski J, Ross P N 1992 *Adsorption of molecules at metal electrodes* (1st Ed.) (New York: VCH) p224
 [12] Fleischmann M, Hendra P J, Hill I, Pemble M 1981 *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.* **117** 243
 [13] Pettinger B, Philpott M R, Gordon II J G 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 934

- [14] Ataka K, Yotsuyanagi T, Osawa M 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 10664
- [15] Toney M F, Howard J N, Richer J, Borges G L, Gordon J G, Melroy O R, Wiesler D G, Yee D, Sorensen L B 1995 *Surf. Sci.* **335** 326
- [16] Gragson D E, Richmond G L 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 3847
- [17] Gragson D E, McCarty B M, Richmond G L 1997 *J. Amer. Chem. Soc.* **119** 6144
- [18] Schnitzer C, Baldelli S, Campbell D J, Shultz M J 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 6383
- [19] Shultz M J, Schnitzer C, Simonelli D, Baldelli S 2000 *Int. Rev. Phys. Chem.* **19** 123
- [20] Dolan D H, Gupta Y M 2003 *Chem. Phys. Lett.* **374** 608
- [21] Dolan D H, Gupta Y M 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 9050
- [22] Dolan D H, Johnson J N, Gupta Y M 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 064702
- [23] Dolan D H, Knudson M D, Hall C A, Deeney C 2007 *Nat. Phys.* **3** 339
- [24] 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)]
- [25] 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 64 页]
- [26] Li Y H, Liu F S, Cheng X L, Zhang M J, Xue X D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 126202 (in Chinese) [李永宏, 刘福生, 程小理, 张明建, 薛学东 2011 物理学报 **60** 12202]
- [27] Goldman N, Reed E J, Kuo I F W, Fried L E, Mundy C J, Curioni A 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 124517
- [28] Ostroverkhov V, Waychunas G A, Shen Y R 2004 *Chem. Phys. Lett.* **386** 144
- [29] Saitta A M, Datchi F 2003 *Phys. Rev. E* **67** 020201
- [30] Canpolat M, Starr F W, Scala A, Sadr-Lahijany M R, Mishima O, Havlin S, Stanley H E 1998 *Chem. Phys. Lett.* **294** 9
- [31] Li F L, Cui Q L, He Z, Cui T, Zhang J, Zhou Q, Zou G T 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 174511
- [32] Kawamoto T, Ochiai S, Kagi H 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5867
- [33] Matsumoto M, Saito S, Ohmine I 2002 *Nat.* **416** 409

The structural transition of water at quartz/water interfaces under shock compression in phase region of liquid*

Wang Jun-Guo¹⁾ Liu Fu-Sheng^{1)†} Li Yong-Hong²⁾ Zhang Ming-Jian¹⁾
Zhang Ning-Chao¹⁾ Xue Xue-Dong¹⁾

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

2) (*Department of Physics and Electronic Engineering, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China*)

(Received 22 December 2011; revised manuscript received 22 March 2012)

Abstract

We investigate the structural transformations of water at the water/quartz interface under shock compression in ranges from 0.5 to 2 GPa and from 335 to 375 K by techniques of a gas-gun and light transmission tests. The results show that the structural transformation of water occurs in the region of liquid phase, which starts from water/quartz interface at high pressures and temperatures. The transformation rate is related to the property of quartz interface. This structural evolution indicates that a larger number of water molecules undergone transitions in equilibrium behavior. The kinetic process of liquid water structure can be divided into four stages while the structure continues growing to saturation. This new mechanism of structural transformation has immediate implications for water structure transformation in diverse natural environments.

Keywords: shock, water, phase transformation, interface

PACS: 62.50.Ef, 64.70.dg

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874141, 10974160).

† E-mail: fusheng_l@sohu.com