

Is superfluidity possible in a solid? If so, how?

受限水的超流特性

王奉超¹, 孙长庆^{2,3}, 吴恒安^{1*}

1. 中国科学技术大学近代力学系, 中国科学院材料力学行为和设计重点实验室, 合肥 230027;
 2. 长江师范学院机械与电气工程学院, 重庆市超常配位键工程与先进材料技术实验室, 重庆 408100;
 3. School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore
- * 联系人, E-mail: wuha@ustc.edu.cn

2016-11-10 收稿, 2016-11-16 修回, 2016-11-16 接受, 2017-03-07 网络版发表
国家自然科学基金(11525211, 11572307)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB22040402)资助

摘要 超流是一种物质与其他物质界面不黏连、无阻力下的相对快速运动状态。譬如纳米通道中水的流速要比经典流体力学理论预测值高几个数量级。基于近期的实验和理论模拟结果, 我们讨论了液态水在微纳通道内表现出超流的特性, 并指出水在常温条件下的受限超流起源于水的低配位水分子间的氢键弛豫和因弛豫而引起的表皮超固态的高弹性和极化。

关键词 超流体, 水, 氢键, 受限, 超固态

众所周知, 物质一般可以分为3种最基本形态: 固体、流体和气体。除此之外, 根据组成物质的不同分子之间的相互作用分类, 还可以存在其他的物质状态, 例如高能状态下的等离子体, 常温状态下的液晶体, 还有低温状态下的超流体、超固体等。

超流动性(superfluidity)是指一种物质状态和属性, 其典型特征是物质没有黏性, 不存在与容器壁面的摩擦力, 能够以无阻力的状态在通道内传输。氦-4(Helium-4)在低于2.17 K(-270.98℃)时便会变成超流体。此时液态氦的流量与驱动压力无关, 无法从实验数据中计算出其有意义的黏度系数。超流体的液氦甚至可以爬上容器壁, 能从容器中向上“溢”出。这一现象最早由前苏联的科学家彼得·卡皮察(Pyotr Kapitza)^[1]于1937年观察到, 称为超流体。根据2016年获得诺贝尔物理学奖的拓扑相理论^[2], 液氦超流源于表面拓扑态涡流效应; 或低配位原子间的键收缩和相应的电荷局域致密钉扎以及自旋分辨极化所致^[3]。

与超流体相对应的是超固体。超固体(supersolid)是指物质具有空间有序的结构, 但同时还具有超流

动性。也就是说, 超固体同时具备固体和流体的特点。2004年, 美国宾夕法尼亚州立大学的物理学家莫瑟斯·陈(Moses Chan)研究组^[4]将固态氦冷却到特别低的温度下, 并使其在不同的速度下振荡。结果发现, 此时的部分固态氦表现出无摩擦流动的现象, 就像发生在液氦的超流动性类似, 这成为首次报道固体中存在超流动的重要证据。此外, 西班牙加泰罗尼亚理工大学的雅洛斯拉夫·路特斯希恩(Yaroslav Lutshyn)和同事在2010年的研究中也提出了超固态存在的进一步证据^[5]。超固态间的无摩擦运动的前提是接触界面的高弹性和库仑排斥^[6]。

关于超流体和超固体的研究引起了物理学家们的广泛关注, 然而上述关于超流体和超固体的研究都是集中于极端条件下(超低温, 高压等)。那么, 在常规条件下的某些物质, 是否也可能显现超流和超固态现象呢? 接下来我们将介绍和讨论液态水在常温下形成类固态结构并在微纳通道中表现出“超流特性”。

水是人们日常生活中最常见的物质, 是一切生

引用格式: 王奉超, 孙长庆, 吴恒安. 受限水的超流特性. 科学通报, 2017, 62: 1111-1114

Wang F C, Sun C Q, Wu H A. Superfluidity of the confined water (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 1111-1114, doi: 10.1360/N972016-01259

命的源泉. 水的3种物质状态: 冰、液态水、水蒸汽及其相互之间的转变, 人们也是司空见惯. 然而, 我们对水的了解, 似乎并没有那么清楚, 研究表明, 水和冰至少存在64种反常物性^[6]. 如何在分子水平上确定水的结构是科学研究的关键科学问题之一. “水的结构如何”本身就是*Science*杂志公布的125个最具挑战性的科学前沿问题之一.

水中氢氧原子之间会形成氢键, 通常是指一个水分子中电负性较强的氧原子与另外一个水分子中的氢原子之间形成的一种非键相互作用, 其强度介于共价键和范德华力之间. 虽然其键能比共价键小, 但却广泛存在于水中. 非键的形成或破坏的条件也比较灵活, 是影响水的性质的重要因素, 水的各种奇特物理和化学性质都与氢键紧密相关.

纳米通道内的受限水或与表面相接触的界面水, 具有与体相水截然不同的分子结构和动态特性, 近年来也得到学术界的重视. 2012年, 英国曼彻斯特大学安德烈·海姆(Andre Geim)与中国科学技术大学吴恒安等人合作, 在实验中制备了氧化石墨烯薄膜, 并发现其中存在1 nm左右的毛细通道. 进一步实验研究发现, 水蒸气几乎无障碍通过氧化石墨烯薄膜纳米通道, 而其他液体以及绝大部分气体都无法逃逸出来. 结合该实验结果, 分子动力学模拟从理论上预测了水分子在氧化石墨烯纳米通道自发形成二维方形类固态结构, 该结构被认为是水分子快速通过氧化石墨烯纳米通道的原因^[7]. 之后, 分子模拟结果表明, 常温下受限于石墨烯片之间的水会整齐排列成规则的二维方形结构, 这是常温下水的一种全新存在形式, 突破了长久以来人们对冰的已有认识, 该研究发现对于解释低维空间内水的快速输运具有重要意义^[8]. 模拟结果显示, 石墨烯片之间的范德华力相互作用对受限水施加1.0 GPa左右的横向压强(类毛细压), 受限水中的氢键网络从层间向面内转变从而形成有序的方形晶体结构. 模拟结果还预测, 该二维方形冰结构在受限空间内是普遍存在的, 在非石墨烯片及多种不同表面性质的毛细通道内也可能观察到该特殊方形冰结构的形成. 最新的研究成果表明, 在由石墨烯制备形成的纳米通道中, 水的输运几乎无障碍和没有摩擦, 可以达到1 m/s的流速^[9]. 水在石墨烯纳米通道中的高效输运机理, 一方面是光滑的石墨烯壁面使水的滑移长度比较大; 另一方面, 在如此

小尺度的受限空间内, 氢键网络使水形成了有序结构, 进一步增大了水的输运效率.

不仅在上述石墨烯纳米通道中, 在碳纳米管中, 也存在类似的现象. 实验和分子动力学模拟都表明, 碳纳米管中的水, 由于固液界面处的摩擦力很小, 其中的水传输可以实现高速流动, 流量比经典流体力学模型高几个数量级. 研究表明, 碳纳米管中水传输的摩擦系数与管道曲率半径正相关, 即碳纳米管半径越小, 摩擦系数越小, 相应的流动增强系数就越大^[10,11]. 然而对于氮化硼纳米管, 虽然具有跟碳纳米管类似的结构, 但是由于表面电学性质的差异, 并没有发现明显的流动增强现象.

最近研究发现^[6], 由于氢键两段比热的差异, 在液态和固态之间存在一个具有冷胀热缩的准固态. 准固态的相边界, 通常在-15~4℃, 通过压缩或者降低分子配位数目可调. 深入研究表明, 在块体和纳米尺度水滴的表面, 分子的配位数降低使分子内的H-O共价键从1.00 Å自发收缩到0.95 Å; 由于近邻氧离子间的静电排斥, O:H间距从1.70 Å增大到1.95 Å, 并伴随强极化而在表面形成高密度偶极子. 相应地, 氢键两段的振动频率分别从200/3200移动到80/3450 cm^{-1} . H-O的收缩和刚度增加使准固态的上边界(近熔点)从0℃提高到室温以上, 而O:H非键的伸长和软化使准固态的结冰温度从-15℃降到更低的温度. 氢键的强极化在提高液体的弹性和黏滞特性时, 也提高表面的电荷密度. 所以水和冰的表面是一种低密度、高熔点、高弹性的超固态而不是液态. 这种超固态决定冰表面的超滑和水表皮的高弹性和疏水行为.

水在常温条件下的受限超流与液氮超低温超流既有共性又有个性. 共性是原子或分子的低配位导致的局域应变的量子钉扎和极化; 个性是自旋分辨极化自驱动液氮的超低温超流, 而在微纳通道中水的超流仍需要微弱的外力.

水在常温条件下的超流具有很多用途. 近年来实验手段和计算机能力不断提升, 不仅对纳米尺度下水输运机理的理解和认知产生重大影响, 而且能够为常规条件下普通物质的超流动性研究提供重要参考意义. 通过本文的介绍, 期待能够激发更多学者对超流动性这一基础科学问题的兴趣, 进一步增强对该问题的深入理解并且把宏观的超流、超润滑、超疏水和超固态结合起来会更有意义.

参考文献

- 1 Kapitza P. Viscosity of liquid helium below the λ -point. *Nature*, 1938, 141: 74
- 2 Kosterlitz J M, Thouless D J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *J Phys C: Solid State Phys*, 1973, 6: 1181–1203
- 3 Sun C Q. *Relaxation of the Chemical Bond*. Berlin: Springer, 2014
- 4 Kim E, Chan M H W. Probable observation of a supersolid helium phase. *Nature*, 2004, 427: 225–227
- 5 Lutsyshyn Y, Cazorla C, Astrakharchik G E, et al. Properties of vacancy formation in hcp ^4He crystals at zero temperature and fixed pressure. *Phys Rev B*, 2010, 82: 180506
- 6 Sun C Q, Sun Y. *The Attribute of Water: Single Notion, Multiple Myths*. Berlin: Springer, 2016
- 7 Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 2012, 335: 442–444
- 8 Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, et al. Square ice in graphene nanocapillaries. *Nature*, 2015, 519: 443–445
- 9 Radha B, Esfandiar A, Wang F C, et al. Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision. *Nature*, 2016, 538: 222–225
- 10 Secchi E, Marbach S, Niguès A, et al. Massive radius-dependent flow slippage in single carbon nanotubes. *Nature*, 2016, 537: 210–213
- 11 Falk K, Sedlmeier F, Joly L, et al. Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes. *Nano Lett*, 2010, 10: 4067–4073



吴恒安

1997年在中国科学技术大学获得理论与应用力学学士学位, 2002年获得固体力学博士学位. 2002~2004年在新加坡国立大学机械工程系任博士后研究员. 现任中国科学技术大学工程科学学院近代力学系教授, 博士生导师, 工程科学学院副院长, 中国科学院材料力学行为和设计重点实验室主任. 获2015年度国家杰出青年科学基金, 入选2015年度科技部创新人才推进计划中青年科技创新领军人才.

Summary for “受限水的超流特性”

Superfluidity of the confined water

WANG FengChao¹, SUN ChangQing^{2,3} & WU HengAn^{1*}

¹ Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

² Key Lab of Irregular Coordination Bond Engineering and Advanced Materials Technology, School of Mechanics and Electronic Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China;

³ School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore

* Corresponding author, E-mail: wuha@ustc.edu.cn

Superfluidity means non-sticky and frictionless when two bodies are set contacting motion. It seems that a substance can be transported in a channel with high velocity and negligible resistance. As a typical example, helium-4 below 2.17 K will become a superfluid. In this case, the flow rate of helium is independent of the driving pressure, and it is impossible to calculate the significant viscosity coefficient from the experimental data. The research on superfluid and supersolid has attracted considerable attention, which mainly focused on extreme conditions (ultra-low temperature, high pressure, etc.). One may ask that can certain substances show superfluid and supersolid behaviors under room temperature. We already know that the flow rate of water in nanometer channel is several orders of magnitude higher than that predicted by the classical theory of fluid mechanics. The molecular dynamics simulation predicts that the water molecules spontaneously form a two-dimensional solid-like square structure in graphene nanocapillaries. This is considered to be the reason for the rapid passage of water molecules through such nano-channels. Water transport in carbon nanotubes exhibit similar behaviours. The friction coefficient of water transport in carbon nanotubes is positively correlated with the curvature radius of the nanotubes. That is, the smaller the radius of carbon nanotubes, the smaller the friction coefficient, the greater the flow enhancement. However, for boron nitride nanotubes, although with a similar structure with the carbon nanotubes, it does not show significant flow enhancement because of the different electrical properties of walls. Based on the recent experimental and theoretical simulations, we discussed the superfluid of liquid water exhibits superfluidity in nanochannels, and pointed out that superfluidity of the confined water under room temperature originates from the hydrogen bond relaxation between the low coordination water molecules and the high elasticity and polarization at the interface. We also revealed that the superfluidity of water and liquid helium has both commonality and individuality. The commonality is the quantum pinning and polarization of the local strain induced by the low coordination of atoms or molecules; the individuality is that the superfluid of liquid helium at ultra-low temperature is driven by the spin-resolved polarization, while the superfluidity of the water in the nanochannels may still need some external forces. There are wide applications for the superfluidity of the confined water under room temperature. In recent years, the experimental facilities and the computer capacity have been improved continuously. It has a significant impact on the understanding and cognition of the water transport mechanism at the nanometer scale. Moreover, it can also provide important reference significance for the study of superfluidity of common substances under conventional conditions. Through this article, we hope to stimulate more scholars' interest in the basic scientific problem of superfluidity, further enhance the understanding of this problem and combine it with macroscopic superfluidity, super-lubrication, super-hydrophobic and super-solidity.

superfluidity, water, hydrogen bond, confinement, supersolidity

doi: 10.1360/N972016-01259