

首次“看见”离子水合物的原子结构并揭示离子运输的幻数效应

彭金波¹ 江颖^{1,2,†} 王恩哥^{1,2}

(1 北京大学物理学院量子材料科学中心 北京 100871)

(2 量子物质协同创新中心 北京 100871)

2018-06-25收到

† email: yjiang@pku.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20181008

水是自然界中最丰富、人们最为熟悉，同时也是最不了解的一种物质。*Science*在创刊125周年之际，公布了本世纪125个最具挑战性的科学问题，其中就包括：水的结构如何？2015年，《德国应用化学》也将水的相关问题列入未来24个关键问题之一(排第四)。水可以说是“soft in nature, hard in science”。虽然水分子的结构简单，但相关问题是复杂的，其中一个很重要的原因在于水的核量子效应。水中含有大量的氢原子，而氢原子核的质量很小，其量子效应(隧穿和零点运动)会异常显著^[1, 2]。氢核的量子效应对水的结构和动力学到底有多大影响？这被认为是揭开水的奥秘所需要回答的关键问题之一。

水与其他物质的相互作用使得水的结构变得更加复杂和具有挑战性。水是强极性分子，它作为溶剂能使很多盐溶解，而且能与溶解的离子结合在一起形成团簇，此过程称为离子水合(ion hydration)，形成的离子水合团簇称为离子水合物(ion hydrate)。离子水合是自然界最为常见的现象之一，在很多物理、化学、生物过程中扮演着重要的角色。由于离子与水之间的相互作用，离子会影响水的氢键网络构型和水分子的振动、转动、扩散、质子转移等各种动力学性质。反过来，水分子在离子周围形成水合壳层，会对离子的电场产生屏蔽，并影响离子的运输和传导等动

力学性质。尤其是在受限体系(比如纳米流体)中，由于尺寸效应，这种影响尤为明显^[3-5]。

早在19世纪末，人们就意识到离子水合的存在并开始了系统的研究。虽然经过了一百多年的努力，离子的水合壳层数、各个水合层中水分子的数目和构型、水合离子对水氢键结构的影响、决定水合离子运输性质的微观因素等诸多问题，一直是学术界争论的焦点，至今仍没有定论。尤其是对于界面和受限体系，由于表面的不均匀性和晶格的多样性，水分子、离子和表面三者之间的相互作用使得这个问题更加复杂。实验上，关键在于如何实现单原子、单分子尺度的表征，并能对其结构和动力学进行原子级调控。传统使用的各种谱学技术空间分辨能力较差，只能得到平均效应，无法探测局域环境的影响，实验数据的解释异常困难，因此受到很大的限制^[6-8]。

以扫描隧道显微镜(Scanning tunneling microscope, STM)和原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)为代表的扫描探针技术，具有原子级的空间分辨本领，最近对界面水分子实现了单分子甚至亚分子级的高分辨成像^[9-14]，因此，有望在原子尺度上研究离子水合物的结构和动力学。然而，要用STM和AFM在原子、分子尺度上研究离子水合物的微观结构和输运行为仍然存在着巨大的困难。

如何在实验上获得单个离子水合物？这是我们面临的第一个重大挑战。基于STM的原子/分子操控技术^[15]，我们发展出

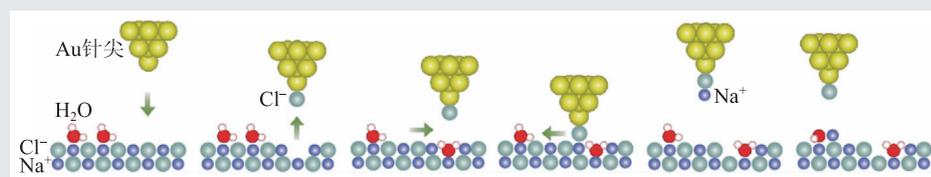


图1 在NaCl表面人工制备单个钠离子水合物的方法(摘自文献[16])

了一套行之有效的办法，人工制备单个离子水合物。具体方法如下(图1): 首先用非常尖锐的金属针尖在 NaCl 薄膜表面吸取一个氯离子，这样便得到氯离子修饰的针尖和氯离子缺陷。然后用氯离子针尖将一个水分子拉入到氯离子缺陷中，再将针尖靠近缺陷最近邻的钠离子，水平拉动钠离子，将钠离子拔出吸附在针尖上。最后用带有钠离子的针尖扫描水分子，从而使钠离子脱离针尖，与水分子形成含有一个水分子的钠离子水合物。通过拖动其他水分子与此水合物结合，即可依次制备含有不同水分子数目的钠离子水合物。其中氯离子缺陷和水分子的作用非常关键，前者使钠离子与晶格的结合大大减弱，后者协助针尖一起促进钠离子的脱附。

制备出的单个离子水合物团簇后，需要通过高分辨成像来确定其几何吸附构型。然而，对离子水合物进行高分辨成像也面临着巨大的挑战。虽然我们组在2014年就利用STM获得了水分子和水分子四聚体亚分子级分辨的图像^[10]，但这种技术要求针尖与水分子有较强的相互作用。离子水合物属于弱键合体系，比水分子团簇更加脆弱，因此针尖很容易扰动离子水合物，无法稳定图像。为了克服上述困难，我们发展了基于一氧化碳针尖修饰的非侵扰式原子力显微镜成像技术^[12]，可以依靠一氧化碳针尖和样品之间极其微弱的高阶静电力来扫描成像，同时还能得到亚分子级的空间分辨率，确定水分子中氢原子的位置。利用此技术，我们在国际上首次获得了离子水合物的原子级分辨成像，并结合第一性原理计算和原子力图像模拟，成功确定了其原子吸附构型(图2)。值得一提的是，AFM成像比STM成像的分辨率高得多，不仅可以精确确定水分子和离子的吸附位置，还可以识别水分子取向的微小变化。这也是水合离子的概念提出一百多年来，

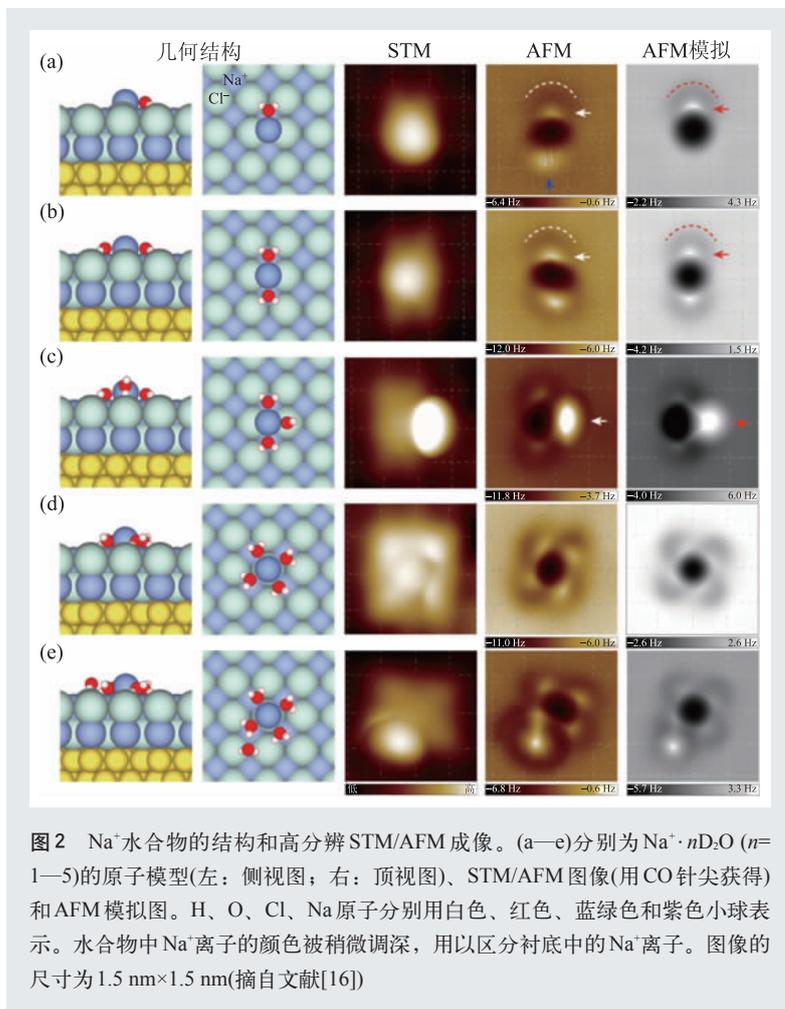


图2 Na⁺水合物的结构和高分辨STM/AFM成像。(a—e)分别为Na⁺·nD₂O (n=1—5)的原子模型(左:侧视图;右:顶视图)、STM/AFM图像(用CO针尖获得)和AFM模拟图。H、O、Cl、Na原子分别用白色、红色、蓝绿色和紫色小球表示。水合物中Na⁺离子的颜色被稍微调深,用以区分衬底中的Na⁺离子。图像的尺寸为1.5 nm×1.5 nm(摘自文献[16])

首次在实验中直接“看到”水合离子的原子级图像。

为了进一步研究离子水合物的动力学输运性质，我们利用非弹性电子隧穿技术^[17]，控制单个水合离子在NaCl表面上的输运(图3(a))，发现了一种新奇的“幻数”现象：包含有特定数目水分子的钠离子水合物具有异常高的扩散能力，迁移率比其他水合物要高1—2个量级，甚至远高于体相离子的迁移率(图3(b))。为了弄清其物理机制，我们结合第一性原理计算，发现这种现象来源于离子水合物与表面晶格的对称性匹配程度。具体来说，包含1、2、4、5个水分子的离子水合物与NaCl衬底的四方对称性晶格更加匹配，因此与衬底束缚很紧，不容易运动；而含有3个水分子的离子水合物，却很难与四方对称性的NaCl衬底匹配，因此会在NaCl表面形成很多亚稳态结

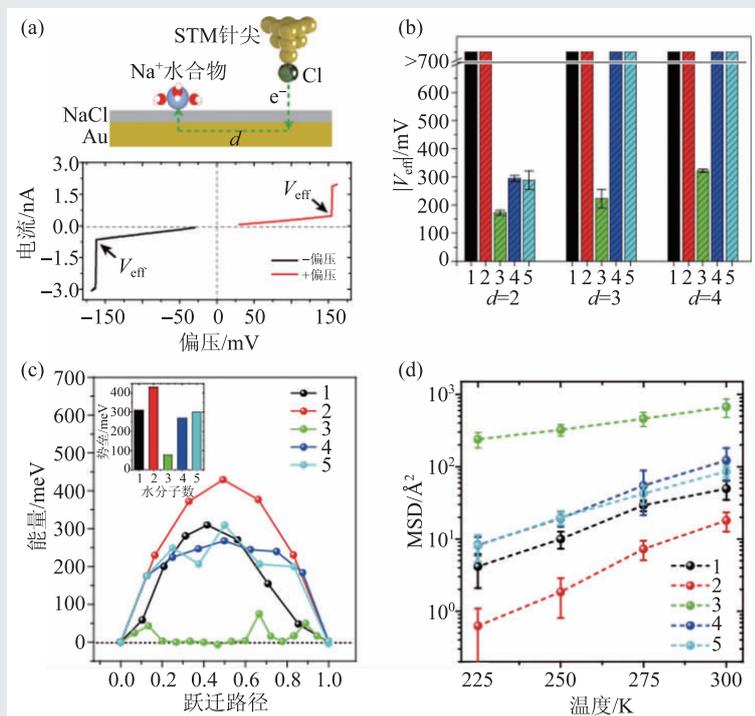


图3 水分子数目对钠离子水合物在NaCl表面运输的影响 (a)非弹性电子诱导的钠离子水合物扩散的示意图和对应的电流曲线；(b)不同离子水合物在不同针尖横向距离($d=2, 3, 4$ 个NaCl晶格)下的扩散难易程度 V_{eff} 的比较；(c)DFT计算得到的不同离子水合物 $\text{Na}^+ \cdot n\text{D}_2\text{O}$ ($n=1-5$) 在NaCl表面扩散的势垒；(d)分子动力学模拟得到的不同离子水合物在225—300 K下1 ns时间内扩散的均方位移(摘自文献[16])

构, 再加上水分子很容易围绕钠离子集体旋转, 使得离子水合物的扩散势垒大大降低(图3(c)), 迁移率显著提高。分子动力学模拟的结果进一步表明, 这一新奇的现象可以在很大一个温度范围内

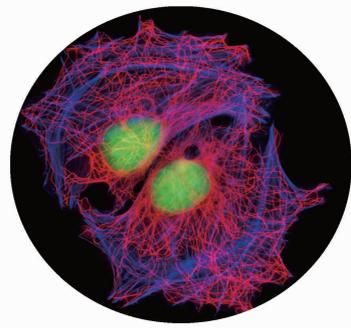
存在(包括室温)(图3(d))。此外, 我们还发现这种幻数效应具有一定的普适性, 适用于相当一部分盐离子体系。

该工作最近在 *Nature* (《自然》) 上发表^[16], *Nature Reviews* (《自然综述》) 对该工作进行了亮点报道^[18]。水溶液中的离子运输研究长期以来都是基于连续介质模型, 而忽略了离子与水相互作用以及离子水合物和界面相互作用的微观细节。该工作首次建立了离子水合物的微观结构和运输性质之间的直接关联, 刷新了人们对于受限体系中离子运输的传统认识。该项研究的结果表明, 可以通过改变表面晶格的对称性和周期性来控制受限环境或纳米流体中离子的运输, 从而达到选择性增强或减弱某种离子运输能力的目的, 这对很多相关的应用领域都具有重要的潜在意义, 比如: 离子电池、防腐蚀、盐溶解、电化学、

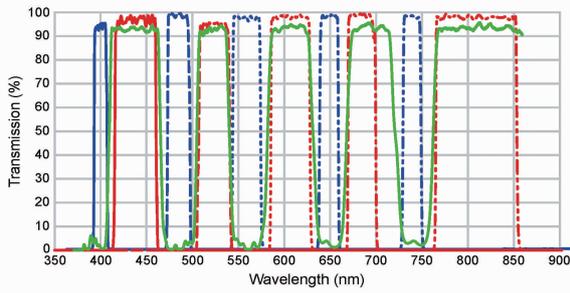
海水淡化、生物离子通道等等。此外, 该工作发展的实验技术也首次将水合相互作用的研究精度推向了原子层次, 未来有望应用到更多更广泛的水合物体系, 开辟全新的研究领域。

参考文献

- [1] Guo J, Li X Z, Peng J B *et al.* Prog. Surf. Sci., 2017, 92: 203
- [2] Guo J, Lü J T, Feng Y *et al.* Science, 2016, 352: 321
- [3] Schoch R B, Han J, Renaud P. Rev. Mod. Phys., 2008, 80: 839
- [4] Guo W, Tian Y, Jiang L. Acc. Chem. Res., 2013, 46: 2834
- [5] Whitby M, Quirke N. Nature Nanotechnol., 2007, 2: 87
- [6] Omta A W, Kropman M F, Woutersen S *et al.* Science, 2003, 301: 347
- [7] Heisler I A, Meech S R. Science, 2010, 327: 857
- [8] Tielrooij K J, Garcia-Araez N, Bonn M *et al.* Science, 2010, 328: 1006
- [9] Carrasco J, Hodgson A, Michaelides A. Nature Mater., 2012, 11: 667
- [10] Guo J, Meng X, Chen J *et al.* Nature Mater., 2014, 13: 184
- [11] Shiotari A, Sugimoto Y. Nat. Commun., 2017, 8: 14313
- [12] Peng J, Guo J, Hapala P *et al.* Nat. Commun., 2018, 9: 122
- [13] Meng X, Guo J, Peng J *et al.* Nature Phys., 2015, 11: 235
- [14] Guo J, Bian K, Lin Z *et al.* J. Chem. Phys., 2016, 145: 160901
- [15] Jiang Y, Huan Q, Fabris L *et al.* Nature Chem., 2013, 5: 36
- [16] Peng J, Cao D, He Z *et al.* Nature, 2018, 557: 701
- [17] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W. Science, 1998, 280: 1732
- [18] Schilter D. Nature Reviews Chemistry, 2018, doi:10.1038/s41570-018-0014-x



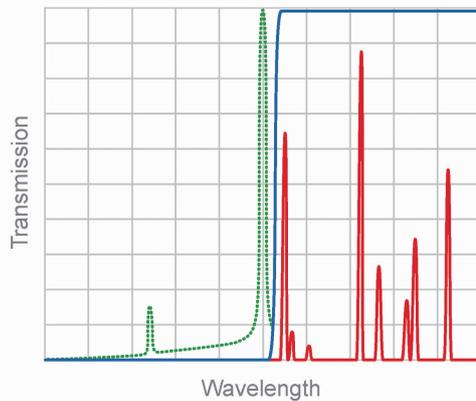
十年质保的荧光滤光片



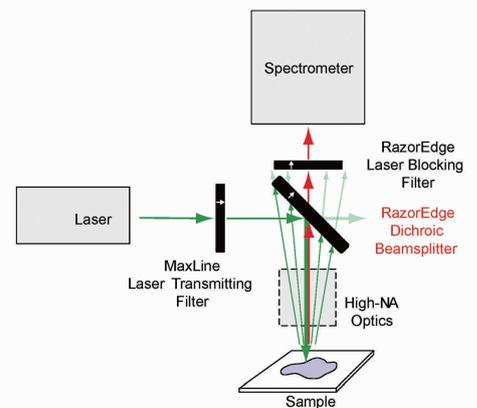
Actual Measured Data of DA/FI/TR/Cy5/Cy7-5X5M-B



LWP RazorEdge Filter



Laser-blocking steep edge filter for superior Stokes measurements



Imaging system with high-NA collection optics



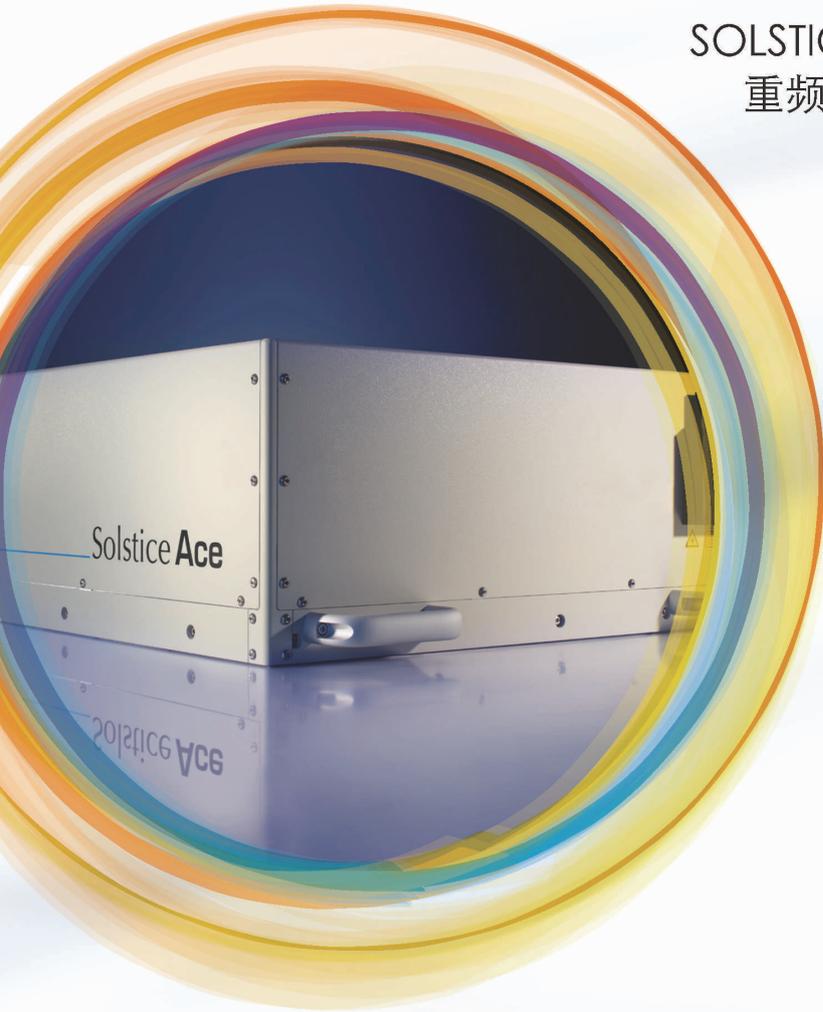
十年质保的拉曼滤光片



完美的一体化设计

SOLSTICE™ ACE™一体化超快激光放大器
重频、脉宽可调

- >7 mJ, >8 W
- 脉宽<35 fs到<120 fs间可任意指定
- 最大重频1 kHz-10 kHz可选



- 卓越的稳定性
- 最大可靠性
- 前所未有的灵活性

优化您的实验结果

现在就来选择适合您的 Solstice Ace 超快激光放大器吧！

请联系我们+86 10 6267 0065

info@spectra-physics.cn

或登录www.spectra-physics.cn

