

编者按:水无处不在,其重要性众所周知.虽然人类很早就对水有了认识,但对水的真正了解还相当缺乏.在本期发表的“水的结构与性质专题”文稿中,作者在分子尺度上对水和金属表面的相互作用给出了理论探讨,对水在金属氧化物表面的吸附和解离的实验发现进行了简要的综述,对受水通道和离子通道启发的仿生智能纳米通道系统的研究做了简要的评述,对纳米水通道内水的流动特性进行了分析.有关水的研究涉及面极广,在本专题中不可能全面提及,本刊今后将会陆续组织文章进行介绍.

分子尺度上水和金属表面的相互作用

孟 胜^{1,†} 王恩哥^{2,1}

(1 中国科学院物理研究所 北京 100190)

(2 北京大学物理学院 北京 100871)

摘 要 虽然水普遍存在,但人们在分子尺度上对水与固体表面的相互作用的理解却仍然处在初始阶段.文章简述了 20 年来人们对水在贵金属表面的吸附和浸润过程进行微观尺度上研究的进展,分析和讨论了水和表面作用的一般规律和所获得的经验教训,特别着重讨论了对上世纪 80 年代人们提出的经典双层冰模型的修正.

关键词 水,金属表面,双层冰,密度泛函理论

Molecular interactions between water and metal surfaces

MENG Sheng^{1,†} WANG En-Ge^{2,1}

(1 *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(2 *School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract Water exists everywhere; despite this fact the molecular picture of water interaction with solid-state surfaces is poorly understood. Here we review the significant advances during the last two decades in our understanding at the microscopic level of water adsorption and wetting on the surfaces of precious metals. The microscopic behavior of water-surface interaction is analyzed and the lessons we have learned are discussed, with emphasis on the modifications to the ideal "ice bilayer" model originally proposed in the 1980s.

Keywords water, metal surface, ice bilayer, density functional theory

水是生命三大要素之一,人们已司空见惯,还有什么神秘之处吗?实际上,由于水的无所不在和极端重要性,人们对水的研究在不断进行,对水的结构与性质的认识在不断深化.然而人们对水的结构及其与其他物质相互作用的认识是永无止境的,从这个意义上我们可以说,今天人们对水的了解还十分粗浅,尤其是在分子尺度上对水的基本特性的了解更是比较缺乏.本文以水和最常见的金属表面相互作用为例,阐述人们当前对界面水的研究、理解和认识,介绍界面水的实际应用.

1 引言

诺贝尔奖获得者 Richard Smalley 逝世前曾列出了人类未来 50 年所面临的十大挑战问题(详见图 1),其中“水”紧跟在“能源”之后,名列第二.但是考

* 中国科学院百人计划、中国科学院知识创新工程、国家自然科学基金(批准号:11074287)资助项目

2010-09-27 收到

† 通讯联系人. Email: smeng@iphy. ac. cn

考虑到自然界光合作用中的能源是通过分解水而产生的,而“水/半导体”也是人工模拟生产 H_2 能源的重要体系,水的研究是解决能源问题的重要方面之一,而食品和环境又都离不开水污染的治理,由此可见,水的研究(包含水的分解机制和净化处理的研究)是人类未来面临的挑战中的核心问题。

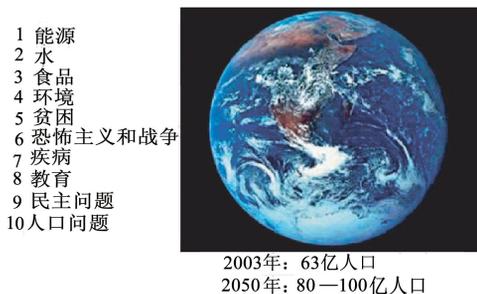


图1 Richard Smalley 列出的人类未来 50 年所面临的十大挑战

在这些方面,研究水和界面特别是固体表面的相互作用^[1-3]是解决问题的重要途径.因为水的光分解和净化都是通过表面和界面来实现和控制的.理解水的一个重要方面就是理解水和以固体表面为代表的自然界物质之间的相互关系.固体表面也是研究水和其他复杂体系(比如蛋白质)作用的模型体系^[4].在固体表面中,金属表面结构相对简单,对水的吸附作用稍强,并且在催化方面有重要应用(比如催化水气转换反应: $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$),因而被研究得最为广泛^[1-3].

30 年来,随着扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)、原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)、同步辐射光源等现代实验技术的迅猛发展,配合较传统的表面分析手段(如低能电子衍射谱(low energy electron diffraction, LEED)、紫外光电子能谱等),人们对于界面水这个最常见的基本物质体系在分子尺度上的微观细节了解愈来愈多.例如 Cerda 等人利用 STM 观察到水在 Pd(111) 表面上形成的“雪花”细微形貌^[5],这是一种由只有几十个水分子组成的带状和玫瑰花瓣状的六角环编织结构,如图 2 所示.

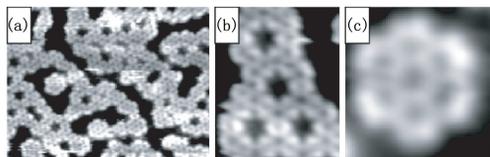


图2 温度为 100K 时水分子吸附在 Pd(111)表面上形成的“雪花”结构形貌.这些 STM 图片所对应的实际尺寸为:(a) 17.5nm × 13.5 nm; (b) 4.1nm × 5.3nm; (c) 2 nm × 2nm(引自文献[5])

但是这些实验手段也存在着一些固有的缺陷:(1)实验探测技术(离子束、电子束、电流等)对水分子具有破坏性;(2)缺乏只对界面敏感的探测技术;(3)实验手段具有有限的空间分辨率和时间分辨率等.特别是由于水分子体系的特殊“脆弱性”(连接水的氢键强度为一般化学键强度的 1/10 到 1/5)和复杂性(水有超过 15 种的体相和众多的“纳米相”),利用现有的纯实验技术研究水和表面作用的基础问题仍遇到很大的困难.正如知名德国科学家 D. Menzel 感慨地说:任何关于水结构微观形貌的发现和见解都具有极大的争论性和模糊性^[6].因此要求在理论上,特别是利用现代强大的计算模拟技术和量子力学知识从分子尺度上研究、模拟水分子的行为,与相关实验研究一起为人类解决光分解水制造氢气(或糖分),处理水污染,研究界面与水与生物分子相互作用等重大科学问题作贡献.目前在使用基于密度泛函理论或量子蒙特卡罗方法的第一性原理计算,来研究水的微观结构和水与表面相互作用及其规律方面,已经取得了很大的进展^[3].

2 水在金属表面上的吸附

由于在催化方面的重大应用(催化效应就是通过研究水发现的:1823 年法国科学家 Doebereiner 发现了 Pt 表面上 H_2 和 O_2 在常温下就生成了水^[7]),自 20 世纪 70 年代现代表面科学诞生以来,人们就对水在金属表面的吸附开展了大量研究.下面大致介绍一下人们观察到的金属表面上水的各种微观结构及其研究进展.

2.1 二维层状吸附结构

20 世纪 80 年代,人们通过 LEED 首次观察到水分子在贵金属密排表面 Ru(0001), Pt(111), Rh(111)等形成 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 的结构^[8],也即沿着与最近邻表面层原子成 30° 方向,每 3 个金属原子成一周期,吸附 2 个水分子,对应的覆盖度为 $(2/3)$ ML (1ML=1 单分子层,对应于每个表面原子有一个吸附物的覆盖度).对比于体态冰 I_h 的晶格结构(0.451nm × 0.451nm × 0.735nm),人们普遍认为,水在金属表面形成双层冰结构(水双分子层)时,水分子通过氢键与周围 3 个水分子相连,形成褶皱的六角形排列^[8],见图 3.总结初步实验结果,类比体态冰的 BFP 规则(即水结构的四面体规则),人们提出了下列表面水吸附规则^[1]:

(1)水通过氧原子的孤对电子与金属表面键合.

(2)即使在二维团簇或不完整的冰层中,水分子仍然保持四面体的结合构型。

(3)每个水分子至少形成两个键(包括氧与表面的成键和水分子间的氢键)。

(4)所有自由的孤对电子被限制在基本和金属衬底垂直的方向上。

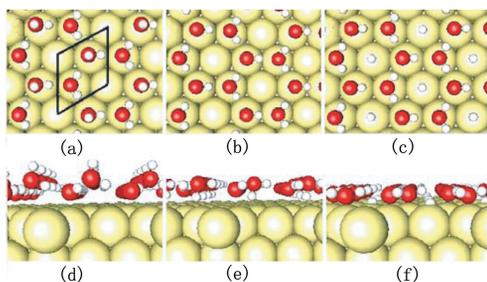


图3 贵金属密排面上水层结构模型(a)和(b)为较传统的水双层结构,其中包括未成氢键的OH朝上指的H向上水层(a)和朝下指的H向下水层(b);(c)为半分解结构;(d),(e),(f)为相应的侧视图。图(a)中黑线圈住的部分表示 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 的原胞

但是这些观念很快受到了挑战。1994年,Held和Menzel首先根据测量得到的LEED $I-V$ 曲线,拟合了Ru(0001)表面上水 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 结构的分子构型^[9]。他们发现与双层结构不同,上下水层氧原子位置的垂直距离不是0.096nm,而是很小,约为0.010nm^[9]。这意味着所谓的水“双层”结构,其实非常接近于所有氧原子在同一个平面上的单层结构。但是他们仍倾向于认为,这个接近于平面的水六角网格是由未分解的水分子组成的。2002年,Feibelman提出一种新的解释^[10]:认为只有把水层结构中一半水分子分解掉,形成OH根和H离子,这样OH根就吸附在表面Ru原子的顶位上,与原来没有分解的水分子形成氢键,从而导致两者在同一个平面内。由于OH吸附能力较强,得到的结构也比未分解的水层较稳定,这就是水的“半分解”结构,如图3所示。这个结论得到了第一性原理计算的支持,计算结果表明,OH层和未分解水层的高度差仅为0.005nm,而且分解后水层在表面的吸附能增加0.2eV,高于三维体态冰的结合能,能够解释实验观察到的浸润现象^[10]。

半分解水层模型的提出,引起了人们很多的争论^[11-14]。一方面它改变了人们通常认为的贵金属表面水不分解的印象,另一方面并没有很多证据表明表面上的水是分解状态(即使是揭示了Ru表面水层平面结构的LEED实验^[9])。随后孟胜等的第一性原理计算表明,这一结论在Pt(111)表面并不成

立——该表面上半分解水层比未分解水层处于更不稳定的状态,吸附能降低0.2—0.3eV/H₂O^[11];Ogasawara等也通过X射线吸收谱(XAS)实验证实了这一点^[12]。在Ru表面上,计算得到的未分解水层的振动谱反而更接近于实验测量得到的红外吸收谱,这也使人们对这一模型是否真正对应于实验中的真实结构产生了疑问^[13]。经过过去几年的细致研究和争论,现在人们基本倾向于我们提出的一个统一的新图像:半分解水层确实存在,不过它是由于测量中电子束或高能光子对水分子的破坏而形成的,所以这是一个受激发的过程^[14,15]。特别是对于重水(D₂O)的水层,温度升高时,D₂O在分解之前就已经从表面脱附了^[15]。由于H的量子效应,H₂O水层在高温下部分分解。这就解释了多个实验中看似互相矛盾的观测,也缓和了理论和实验结果的冲突。这是物理学中通过理论和实验紧密结合推动一个科学新发现的极好例子。如同量子力学中的经典实验,它也是一个由于观测手段的介入导致被观测的事物发生改变的真实案例。

有趣的是,这个例子几乎在另外一个重要表面上重复出现。在Cu(110)表面上,人们对形成的 $c(2 \times 2)$ 和 (7×8) 水层结构中的水分子是否分解争论不休;现有的观测数据有的支持水分子的分解吸附,有的支持水分子吸附(即非分解)^[16]。任俊和孟胜通过计算发现,上述两种结构在能量上非常接近,这也导致该表面是最靠近水分子分解和水分子吸附边界的系统之一^[17]。但是水层中水分子分解也是一个受激发后才能发生的过程,计算得到的势垒(0.62eV)^[17]非常接近于实验测量的结果(0.57eV)^[16],这都表明水的吸附最初是呈分子状态;在高温或束流照射下,水受激分解形成半分解的水层。但与Ru(0001)不同的是,最新结果表明,分解的水层比未分解的水层结构稍不稳定^[18];分解后的氢离子通过 $[110]$ 方向的沟槽快速扩散,否则就可能回到未分解时的稳定结构。

金属表面上存在着很多其他周期结构的水层。其中较重要的是1997年利用氦原子散射发现的Pt(111)表面上在130—140K温度下生长的另外两种复杂的周期结构: $\sqrt{37} \times \sqrt{37}R25.3^\circ$ (简称为RT37)和 $\sqrt{39} \times \sqrt{39}R16.1^\circ$ (简称为RT39)相^[19]。前者在亚单层覆盖度时短暂存在,并在满覆盖度时转化为后者。最近,对以上两种结构进行STM图像观测,结果表明它们均呈现出三角形陷坑结构,从而

给出了该类水层结构中可能存在着水的五元环和七元环缺陷的证据^[20]. 氩分子表面脱附谱实验证实, RT39 的水层浸润金属表面, 但它本身却不是水的浸润表面, 即该水层上不能生长出均匀的单层水分子^[21]. 这是在微观尺度上的浸润现象不同于宏观尺度的有趣的例子. LEED 实验证实, 在电子束辐照下, 或当生长层数超过 5 个双层时, RT39 的结构会整体扭转方向, 转变为按 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 排列的岛^[22]. 目前这种转变的微观机理并不清楚. 即使对于最简单的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 的双层结构中 H 的指向, 不同文献中的作者仍有争论. 我们发现不形成氢键的 OH 根向上(H 向上)和向下(H 向下)的水层结构的能量接近, 其转化势垒很小, 在实际中 OH 根向上和向下的两种结构都有可能存在^[11].

2.2 一维链状结构

除了常见的大面积二维(或准二维)的单分子层、多分子层的薄层状结构外, 水分子在金属表面上还会形成其他有趣的结构, 例如一维的链状结构. 下面举出几个著名的例子:

(1)早在 1995 年, Held 和 Menzel 就观察到水分子在 Ru(0001) 表面形成了基于 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 基本单元的宽度为 6.5 个表面原子周期的条纹状结构^[23]. 这种一维带状结构在重水水层中却没观测到, 因而呈现出水的同位素效应. 但对该表面这种一维条纹结构的后续研究尚不多见.

(2)在 Pt(111) 表面的台阶上, 水分子选择吸附形成了接近单分子层的一维水链^[24]. 孟胜等通过计算发现, 在 Pt 台阶上水分子的吸附能增加 80meV, 说明水分子倾向于选择台阶吸附而形成链状结构^[25].

(3)在 78K 的 Cu(110) 表面上, Yamada 等人用 STM 观察到了大量的一维水分子链的形成^[26], 链的方向沿着表面 [100] 方向, 宽度约为 0.6nm, 长度超过 100nm. 细致分析表明, 水分子链成锯齿状结构, 锯齿周期为 0.72nm. 同时他们发现, 这些分子链之间彼此排斥, 形成了接近等间距(平均约 5nm) 的分布. Carrasco 等人的 STM 图像确认了这些发现; 更重要的是, 通过比较实验观测图像和第一性原理模拟得到的图像, 他们发现, 这些水分子的链状结构并非由水分子六元环组成, 而是由五元环交错组成^[27], 如图 4 所示. 这是个令人惊异的结果, 它彻底改变了人们通常认为的水必须形成六角形的结构才能稳定的概念(例如雪花的结构通常具有六角对称

性, 如图 2 所示). 实际上, 几年前就有人提出用四角形或八角形的冰层结构来解释水分子在 SiO_2 表面和食盐表面上的吸附^[28]. 这也表明了微观尺度上水分子的结构多样性.

(4)在 Cu(110) 表面上, 还有多种一维链状结构, 形成 (2×1) 等重构, 链的方向却是沿 [110] 方向, 这些通常都是由于大量 OH 根参与吸附的结果^[29].

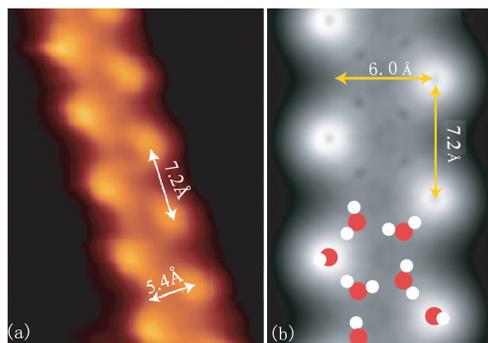


图 4 Cu(110) 表面上由水五元环组成的链状结构图像 (a) 实验 STM 图像; (b) 理论模拟图像及分子结构(引自文献^[27])

2.3 水的团簇吸附

从一个到数个水分子形成的小团簇在金属表面上的吸附也引起了人们的广泛关注. 通常认为单个水分子在金属表面上只在极低的温度下 ($< 20\text{K}$) 才稳定存在, 它们很容易扩散(势垒为 0.1—0.3eV)而形成团簇. Mitsui 等人用 STM 在 Pd(111) 上直接观察到了这种快速扩散的过程^[30]. 在 40K 时, 单个水分子迅速扩散、碰撞而形成水分子二聚体或三聚体等. 令人感到吃惊的是, 形成的水的二聚体会以比单分子快 4 个量级的速率在 Pd(111) 上扩散^[30]. 在 2002 年, 孟胜等就计算了水分子二聚体在金属表面的吸附结构^[11, 25]: 水分子都处于顶位; 二聚体中的一个分子位置较低, 构型接近于吸附的单分子, 另一个较高, 接受一氢键与前者相连. 势垒计算表明, 如果采用简单的水分子从原子顶位跳跃到下一顶位的扩散模型, 水的二聚体和单体具有相近的势垒 150meV, 不足以解释观测到的现象. 为解释这一现象, Ranea 等人提出 H 的量子行为起了关键的影响^[31], 即二聚体扩散通过上分子旋转、上下分子交换、新的上分子旋转三个步骤来实现(见图 5), 且旋转过程的势垒很小, 约为 5meV. 而对于第二个过程上下分子交换主要涉及 H 的位置变化, 如考虑到 H 的量子效应, 隧穿通过该交换势垒 (220meV), 则二聚体扩散可以很快进行, 在低温下, 要比热扩散快若干量级. 这是一个解释表面水吸附动态必须考虑 H 的量子效应极好的例子.

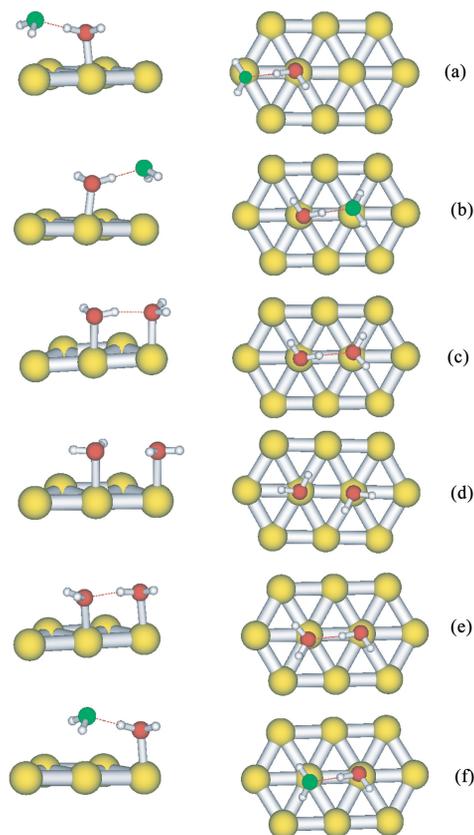


图5 Pd(111)表面上水扩散的量子行为(引自文献[31]。水二聚体的扩散通过3个步骤来实现:(1)上分子旋转;(2)上下分子交换;(3)新的上分子旋转,其中第2个步骤(从(b)到(f))主要涉及H的运动,在低温下主要通过量子隧穿来实现。)

另有一种有趣的团簇结构是水的六聚体,它被称为“最小”的冰块。Morgenstern和Nieminen首先在Ag(111)表面上用STM观测到该团簇,发现其中氢键的键长更接近于衬底键长^[32]。Michaelides和Morgenstern仔细研究了Cu(111)表面上水的小团簇,主要是六聚体的结构。通过和密度泛函理论数据的比较和细致分析,他们总结了不同金属表面对该团簇厚度和键长影响的规律^[33]。孟胜等人通过理论计算研究了更大团簇(H_2O)₂₉等在金属表面的吸附,可以作为表面上水三维团簇结构的模型^[34]。

3 水在金属表面吸附的一般规律

根据以上的讨论,近十年对水分子在金属表面吸附的细致研究特别是直接的STM成像和密度泛函理论的大量应用,极大地改变了人们20世纪80年代中期总结的表面水分子吸附的4项规则^[8](见第2.1节)。如今这4条规则仅具有模糊的指导意义,每一条都必须修改。例如第一条:人们发现水分子不仅通过氧原子的孤对电子,而且通过向下指的

氢原子与金属表面结合^[11,12]。第二条,水分子不仅形成了接近平面的二维层状结构^[10],而且还形成五边形的链状结构^[27],都不是标准的四面体构型。由于有分解的水分子存在,第三和第四条的使用范围受到限制,而且在小团簇(例如水分子二聚体)的情况下也并不适用。这些都要求我们在新形势下重新总结水分子在金属表面吸附的普遍规律,并利用这些新的规律来指导我们进一步的实验和理论研究工作。

3.1 原子结构

孟胜等通过计算研究分析了水分子在Pt, Ru, Rh, Pd, Au等过渡金属和贵金属密排面的吸附和相互作用的普遍规律^[25]。决定吸附水分子的结构和稳定性的基本因素有两个:(1)水分子与表面的键合强度;(2)水分子间的氢键强度。在金属表面上二者强度相近,它们的竞争导致了多样的水层结构。

首先通过单个分子吸附研究了水和金属的键合作用。在这些表面,水分子吸附在顶位,高度为0.23 nm(Ru)—0.27 nm(Au),与表面夹角为 6° — 24° 。吸附造成OH键长增加(0.0004—0.001 nm),HOH键角加宽(1°)。这表明,从氧的孤对电子轨道到金属表面发生了电荷转移^[25]。水分子在Ru和Rh表面吸附能最大(0.41 eV),作用最强;在Pd(0.30 eV)和Pt(0.29 eV)表面的吸附能次之;在Au表面的吸附能最弱(0.11 eV)。这表明水分子与金属的耦合强度从大到小排列次序为:Ru>Rh>Pd>Pt>Au。有趣的是,水分子与金属原子的距离(d_{OM})、夹角 θ 和HOH键角也呈现同样的次序^[25](所有数据都是基于PW91交换关联形式,下同)。

孟胜等还计算了这些表面上 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 模型水层结构,以研究水分子与表面的作用以及水分子之间的氢键作用的竞争。这些表面上的冰层也是由褶皱的六角环排列起来的。下层水分子的吸附高度 Z_{OMI} 按Ru, Rh, Pd, Pt, Au的次序逐渐增加(0.246—0.290 nm);而上层水分子的高度基本保持水平,即在H向上的结构中,保持在0.34 nm,在H向下的结构中,保持在0.32 nm。所以两个氧原子之间的垂直距离(Z_{OO})也按此顺序递减,这些关系示于图6中。金属表面上水分子的结构规律性与元素的化学活性符合很好。在元素周期表中,Ru, Rh, Pd同属第五行元素,且从左向右相邻排列;Pt, Au在第六行中也是从左向右相邻的,且Pt和Pd属于同一列。所以它们的活性次序也是Ru>Rh>Pd>Pt>Au,同水分子层结构规律一致。这些普遍规律表明,金属和水分子的作用

是相当局域的,基本上限制于底层水分子,而上层分子几乎不受影响。

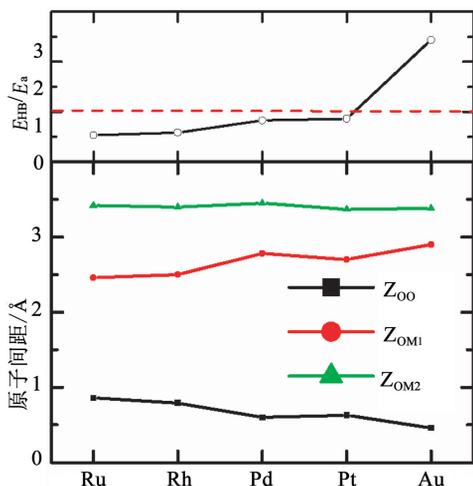


图6 金属表面上水双层(H向上)的结构参数和浸润能力(E_{HB}/E_a)比较(其中 Z_{OO} 是水双层的厚度(即两个氧原子之间的垂直距离), Z_{OM} 是氧原子和金属原子之间的垂直距离, E_a 为吸附能, E_{HB} 为氢键能)

3.2 电子结构

我们分析了水吸附前后电荷密度的变化.在Pt(111)表面上,吸附水分子的Pt原子附近极化电荷的分布都呈现 d_{xz} 和 d_{z^2} 的特征.这表明d电子带,特别是 d_{xz} 和 d_{z^2} 带,参与了水分子与Pt原子的作用,造成从水分子到表面大约0.02个电子的转移^[11].前面所观察到的HOH键角的扩大和OH键长的伸长都是由于氧原子上电子减少了的缘故.在不同金属表面上,吸附规律和元素的d电子能带占据是一致的.根据元素周期表,d带填充的顺序即是 $Ru < Rh < Pd = Pt < Au$.d带填充会影响氧、氢等原子的吸附,乃至影响金属表面的一般活性.在双分子吸附和双层吸附时,极化电荷主要分布在底层水分子和与之直接接触的衬底原子上^[25].在双层结构中,上层水分子和表面原子耦合很小.下层水分子的 $1b_1$ 能级明显低于上层水分子,也表明只有下层水分子与表面耦合较强.而在半分解的结构中,由于两个分子(H_2O 和OH)都与表面直接接触,它们都与表面有较强的耦合.由此可以得出以下的结论:金属表面上的水结构通过氧的孤对电子和衬底电子(特别是表面态电子)形成化学键;这种水分子和表面的作用是相当局域的,主要集中在与表面直接成键的底层水分子中.虽然水分子与各个表面的作用强度大小有差异,这种水分子与表面相互作用的图像却是普遍适用的。

3.3 亲水和疏水的微观判据

亲水和疏水是日常最常见的现象之一.水分子和表面接触时,有些表面粘附水分子,称为亲水表面;有些表面排斥水分子,则称为疏水(或憎水)表面.从宏观上讲,亲水性的差别可以用浸润角 θ 表示, θ 是液滴切面与表面所成的角. $\theta < 90^\circ$ 时称亲水表面, $\theta > 90^\circ$ 时称疏水表面.但这种图像是宏观的,而且只适合于液体.如何从分子尺度上来理解表面亲水性和疏水性的差别呢?

从微观上看,表面亲、疏水作用决定于是表面和水分子的作用占主导,还是水分子与水分子之间的作用占主导.更进一步,从电子作用的角度看,它们最终决定于局域的电荷转移和长程的电荷极化作用.我们定义了一个反映表面亲、疏水能力的微观量^[35], ω 是氢键能量与(单分子)吸附能的比值.后者较好地代表了水分子结构中表面与水分子结合的强度.定性地说, $\omega = 1$ 是亲水区域与疏水区域的粗略分界线.而且我们得到一个关于微观的 ω 和宏观的浸润角 θ 的大致关系^[36]: $\theta = 180^\circ - 108^\circ/\omega$.我们计算了Pt(111),Ru(0001),Rh(111),Pd(111),Au(111)表面的冰双层的 ω ,如图6所示. H_2O/Au 位于 $\omega \gg 1$ 的区域,表明Au(111)是疏水的.然而,其他表面对应的曲线(实线)位于 $\omega \leq 1$ 的区域,表明它们是亲水的.由图6可见, $\omega_{Ru} \leq \omega_{Rh} < \omega_{Pd} \leq \omega_{Pt} \leq \omega_{Au}$,表明表面浸润能力的次序是 $Ru > Rh > Pd > Pt > Au$.这与实验结果是一致的.表面浸润能力的差别主要来源于不同表面上单分子吸附能的差异,因为氢键能的变化是有限的.上述结果表明,从微观上讲,表面上的浸润能力(亲水性)决定于水分子—表面吸附作用和氢键作用的相互竞争,水分子—表面吸附作用强于氢键作用时,表面呈亲水性,而且水分子—表面吸附作用越强,表面的亲水性也越强;反之,水分子—表面吸附作用弱于氢键作用的表面为疏水表面。

4 水在金属表面吸附的应用

我们给出一个利用上述总结的水分子与表面作用规律进行材料设计的一个实例:设计一个超亲水的固体表面.所谓超亲水是指水的浸润角很小,一般小于 5° 或为 0° .这要求该表面具有很小的 ω .我们选取了金刚石C(111)面为衬底,因为它的表面晶格常数与冰匹配很好.但是C(111)面通常是H截止的,具有很小的水分子吸附能,或者有很大的 ω .实验上甚至发现它是非常疏水的表面.根据我们总结的规律,必须增加单层水分子在该表面的吸附能;受

水和金属表面的强相互作用启发,我们在表面上引入一价的金属离子(Na,K)等.它们和H一样,在适当的生长气氛中,能够使C(111)表面悬挂键饱和而形成稳定结构,同时这些离子和水分子的作用很强,具有很大的吸附能.水分子在这些经过改进的表面上,吸附能得到极大的提高(从0.03eV提高到0.7eV);所对应的 ω 也从 $\omega=10$ 变到0.5.计算表明,从1到8层的水分子层的吸附能均大于体态冰的结合能^[36],这意味着该表面水的分子总会形成二维的层状结构,对应于浸润角为 0° 的情形.该表面是基于金刚石衬底的超亲水的固体表面,它有可能在生物和医疗器件中得到应用.

5 目前存在的问题

虽然近年来关于水分子和金属表面相互作用的研究取得很大的进展,发现了诸如水平面层状结构、半分解现象、非六元环网络和水分子扩散中的量子行为,极大地丰富了人们对界面水分子尺度上的结构和行为的认识,但是我们认为,目前对于水分子在固体表面上的理论和实验研究还存在以下一些问题:

(1)在对水中氢的量子行为的实验研究和理论描述方面:

水分子中氢元素的作用非常神秘,它组成的氢键是水的各种特异性的来源,是保障地球生命活动出现的源泉,也是理解光合作用机制和操作人工光合系统的关键.但是通常把氢当作点粒子的处理是否合适,能否解释水分子的特殊现象?这是一个基本科学问题.近来的一些研究暗示氢元素的量子效应起着关键的作用^[31,37,38].这需要理论方法和实验技术方面的大幅度更新.

(2)缺乏简单有效的水分子的模型和大尺度的第一性原理方法:

此情况更表现在研究纳米尺度上和表面界面处的水分子结构中.目前水分子的模型可能太过繁复而使模拟计算量过大,而模型过于粗略又会使结果的精确性受到怀疑,或不能表达纳米尺度上水分子的基本特性.因而,建立和发展纳米尺度上的水分子的模型势在必行.这需要精确了解表面界面处、纳米尺度上水的行为,包括氢核的量子行为.

标准的第一性原理计算方法最多能处理上百个水分子,分子动力学模拟时间长约10ps,这对于研究水分子的纳米团簇、表面上或生物分子中的水分

子还远远不够.如何发展密度泛函方法,使之用于处理大型体系,这对我们是一个挑战.一个有潜力的方向是发展 $O(N)$ 的第一性原理计算方法(N 是体系中的总电子数)^[39].

(3)在理论和实验数据的吻合方面:

虽然理论计算和大部分实验数据吻合得很好,两者结合清楚地揭示了水的分子行为,但还有一些数据极待理论上的解释和理解.比如在Pd(111)表面上,完全铺满的层状结构和有限的带状团簇结构相比,前者在理论上要更加稳定,吸附能大约高30—50meV^[40],但是实验上只观测到后者的存在^[5].这可能是由于现有的密度泛函交换关联形式不足以正确描述表面水分子结构的能量,还有可能是由于动力学过程的影响,抑或是我们尚未找到正确的原子结构模型,真正的原因尚不清楚.我们认为,部分的原因在于当前的密度泛函形式低估了水和金属的作用,而高估了水分子中的氢键作用^[18].这些都期待着更正确的理论方法和精良的实验技术的进一步发展和提高.

6 结束语

水和金属表面的作用虽然看起来似乎简单,但却已经呈现出许多异乎寻常的复杂结构(例如Pt上RT39相等)和奇特现象(例如Pd上水扩散的量子行为,Ru和Cu表面上水分解等).近20年来的细致研究,特别是由于STM技术和第一性原理计算的广泛应用,极大地改变了人们此前的关于水不能分解和形成厚度为0.1nm的双层以及六角排列的固有观念,而且阐明了分子尺度上表面浸润的奇特现象(Pt上第一层水本身并不浸润)和微观判据.我们有理由相信,这一领域的各种现象仍会不断地对于水微观结构和性质的理解提出挑战;随着实验技术和理论的新发展,人们对这一重要的模型系统的认识会更清晰和更深入.

参考文献

- [1] Theil P A, Madey T. Surf. Sci. Rep., 1987, 7: 211
- [2] Henderson M A. Surf. Sci. Rep., 2002, 46: 1
- [3] Hodgson A, Haq S. Surf. Sci. Rep., 2009, 64: 381
- [4] Kasemo B. Current Opinion in Solid State Materials Science, 1998, 3: 451
- [5] Cerda J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2004, 93: 116101
- [6] Menzel D. 个人交流, Cambridge, MA, USA 2008
- [7] Doebereiner J W. Schweigg. J., 1823, 39: 1
- [8] Doering D, Madey T E. Surf. Sci., 1982, 123: 305

- [9] Held G, Menzel D. *Surf. Sci.*, 1994, 316: 92
- [10] Feibelman P J. *Science*, 2002, 295: 99
- [11] Meng S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89: 176104
- [12] Ogasawara H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89: 276102
- [13] Denzler *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 376: 618
- [14] Andersson K *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93: 196101
- [15] Meng S *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 402: 384
- [16] Andersson K *et al.* *Surf. Sci.*, 2005, 585: L183
- [17] Ren J, Meng S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 9282
- [18] Meng S, 2011, submitted
- [19] Glebov A *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1997, 106: 9382
- [20] Nie S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 026102
- [21] Kimmel G A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95: 166102
- [22] Haq S, Harnett J, Hodgson A. *Surf. Sci.*, 2002, 505: 171
- [23] Held G, Menzel D. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 74: 4221
- [24] Morgenstern M, Michely T, Comsa G. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 703
- [25] Meng S *et al.* *Phys. Rev. B*, 2004, 69: 195404
- [26] Yamada S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96: 036105
- [27] Carrasco J *et al.* *Nature Materials*, 2009, 8: 427
- [28] Yang J J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 146102
- [29] Lee J *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 17672
- [30] Mitsui T *et al.* *Science*, 2002, 297: 1850
- [31] Ranea V A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 136104
- [32] Morgenstern K, Nieminen J. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: 066102
- [33] Michaelides A, Morgenstern K. *Nature Materials*, 2007, 6: 597
- [34] Meng S, Kaxiras E, Zhang Z Y. *J. Chem. Phys.*, 2007, 127: 244701
- [35] Meng S, Wang E G, Gao S. *J. Chem. Phys.*, 2003, 119: 7617
- [36] Meng S, Zhang Z Y, Kaxiras E. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97: 036107
- [37] Kumagai T *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 81: 045402
- [38] Zhang Q F, Wahnstron G, Bjorketun M E *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101: 215902
- [39] Soler J M *et al.* *J. Phys.: Condensed Matter*, 2002, 14: 2745
- [40] Feibelman P J. *Top. Catal.*, 2010, 53: 417