

水分子团簇的弱侵扰原子力显微成像

程志海

Citation: [科学通报](#) ; doi: 10.1360/N972018-00096

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972018-00096>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[脉冲电场作用下合金熔体原子团簇尺度变化模型](#)

中国科学E辑: 技术科学 **38**, 1050 (2008);

[应用ABEEM/MM模型研究水分子团簇\(\$\text{H}_2\text{O}\$ \) \$_n\$ \(\$n=7\sim 10\$ \)的性质](#)

中国科学B辑: 化学 **36**, 284 (2006);

[I₂分子团簇的制备及它的漫反射谱](#)

科学通报 **42**, 1727 (1997);

[Si₄+Si₃与Si₅+Si₃团簇碰撞分子动力学](#)

科学通报 **39**, 1672 (1994);

[Ag与O, S, Se成簇能力比较](#)

科学通报 **45**, 2259 (2000);

水分子团簇的弱侵扰原子力显微成像

程志海

中国人民大学物理系, 北京市光电功能材料与微纳器件重点实验室, 北京 100872

E-mail: zhahaicheng@ruc.edu.cn

在实空间解析界面水的氢键构型对于理解水-固界面很多奇特的物理和化学性质十分关键。目前, 由于具有极高的空间分辨能力, 扫描探针显微镜(包括扫描隧道显微镜^[1-7]和原子力显微镜^[8-12])成为研究固体表面上水的微观结构和动力学的有力工具。在过去几年, 北京大学量子材料科学中心江颖教授^[4-7]所领导的课题组及其合作者, 利用扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)及其谱学技术, 针对表面水分子团簇的氢键结构、电子态、质子转移动力学以及氢核的核量子效应等开展了深入的研究, 取得了一系列重大进展。他们在进一步的研究工作中注意到, 相对于一般的分子结构和材料体系, 基于氢键弱相互作用的水分子团簇易受到探针的强烈影响而发生

结构扰动。这些扰动, 可能来自于隧道电子的激发或者针尖-水分子之间的力相互作用等, 实验中如何实现水的弱侵扰式探测是水科学领域的一个难题。2018年1月9号, 江颖课题组及其合作者^[13]在*Nature Communications*上发表了题为“Weakly perturbative imaging of interfacial water with submolecular resolution by atomic force microscopy”的研究论文, 首次利用基于qPlus原子力传感器的非接触原子力显微镜(non-contact atomic force microscope, NC-AFM), 实现了吸附在氯化钠薄膜表面上的水纳米团簇的亚分子级分辨弱侵扰式成像, 并揭示了弱键合的水分子团簇及其亚稳态结构。

通常来说, 在针尖-分子距离比较大时, 针尖和分子

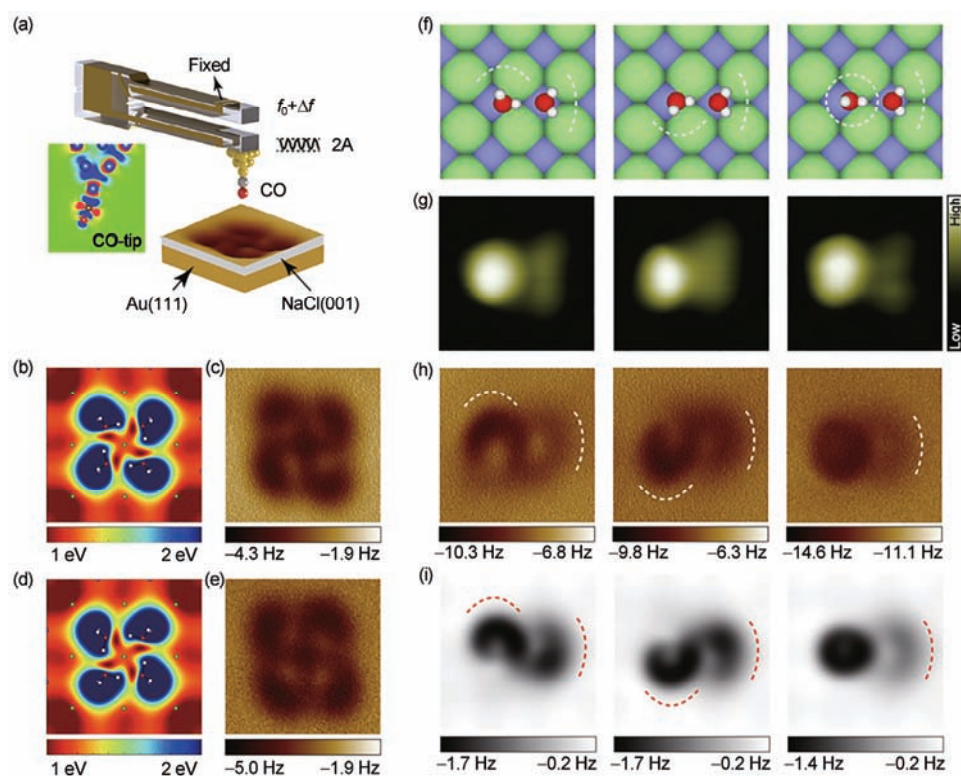


图1 (网络版彩色)用一氧化碳针尖得到的弱侵扰高分辨水分子团簇成像。(a) 实验装置示意图。插图为一氧化碳针尖的电场分布; 两种手性的水分子四聚体的静电势分布图(b), (d)和原子力图像(c), (e); 3种不同吸附构型的水分子二聚体的原子模型图(f)、扫描隧道显微镜图(g)、原子力图像(h)和原子力模拟图(i)^[13]

之间的长程范德瓦尔斯力和静电力占主导,因此,成像分辨率很低。只有针尖距离比较近,进入短程的泡利排斥力范围,才能获取超高的空间分辨^[8,14-18]。然而,对于强极性的水分子来说,情形就极为不同。江颖课题组^[13]用一氧化碳修饰的针尖,在远距离对水分子四聚体进行原子力显微成像,发现图像表现出明显的分子内部特征,这与水分子四聚体的静电势分布极为相似(图1(b)~(e))。由此可以区分两种水分子四聚体的手性和氢键取向。

为了解这种高分辨成像的起源,江颖教授^[13]的合作者——北京大学王恩哥院士以及捷克科学院物理研究所的Pavel教授课题组进行了AFM图像的理论模拟。通过对比实验与理论模拟的结果,发现上述高分辨成像来源于具有电四极矩的一氧化碳针尖(图1(a)插图)与强极性水分子之间的高阶静电力。相对于点电荷-点电荷、点电荷-电偶极等之间的低阶静电力而言,水分子(电偶极)与一氧化碳针尖(电四极)之间的高阶静电力具有更小的衰减长度,因此具有更高的空间分辨率。为了进一步验证高阶静电力的关键作用,他们利用类似单极(点电荷)的氯针尖来对水分子四聚体远距离成像,发现成像分辨率要差得多,无法区分四聚体的手性。因为氯针尖的电荷分布不同,它与水分子之间的静电相互作用力具有较大的衰减长度。可见,在对

强极性分子进行AFM成像时,必须考虑针尖的微观电荷分布。此外,一氧化碳针尖与水分子之间的高阶静电相互作用非常微弱。他们还可以在几乎不产生扰动的前提下,获得弱键合的水分子二聚体(图1(f)~(i))、三聚体甚至亚稳态结构的亚分子级分辨成像,并精确地确定水分子团簇的吸附构型和氢键取向。这是以前扫描探针实验无法做到的。

此项工作中发展的弱侵扰高分辨原子力显微成像技术,突破了长期以来扫描探针显微镜对表面水研究中容易产生扰动的巨大限制,开辟了在原子尺度上研究表面水或冰的本征结构、离子水合物以及生物水的新道路。用一氧化碳针尖得到的水分子的亚分子级分辨图像不仅可以提供电荷分布的空间信息,而且可以确定细致的氢键拓扑构型(包括氢原子的位置),这对理解水分子之间的氢键相互作用和相关动力学十分关键。虽然这一技术对环境的要求还比较苛刻(低温、超高真空等),对于研究大气或液体环境中水的结构和动力学仍然面临着技术挑战,但是江颖课题组的这一工作朝着更具挑战性的水体系更进了一步。期待能有更多的课题组可以利用这一弱侵扰高分辨成像技术,对其他弱键合体系,如软物质、离子液体以及生物大分子等开展研究,通过“seeing is believing”来促进相关领域的研究进展。

参考文献

- 1 Michaelides A, Morgenstern K. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. *Nat Mater*, 2007, 6: 597–601
- 2 Guo J, Li X Z, Peng J, et al. Atomic-scale investigation of nuclear quantum effects of surface water: Experiments and theory. *Prog Surf Sci*, 2017, 92: 203–239
- 3 Guo J, Bian K, Lin Z, et al. Perspective: Structure and dynamics of water at surfaces probed by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *J Chem Phys*, 2016, 145: 160901
- 4 Guo J, Lü J T, Feng Y, et al. Nuclear quantum effects of hydrogen bonds probed by tip-enhanced inelastic electron tunneling. *Science*, 2016, 352: 321–325
- 5 Meng X, Guo J, Peng J, et al. Direct visualization of concerted proton tunnelling in a water nanocluster. *Nat Phys*, 2015, 11: 235–239
- 6 Guo J, Meng X Z, Chen J, et al. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nat Mater*, 2014, 13: 184–189
- 7 Chen J, Guo J, Meng X, et al. An unconventional bilayer ice structure on a NaCl(001) film. *Nat Commun*, 2014, 5: 4056
- 8 Shiotari A, Sugimoto Y. Ultrahigh-resolution imaging of water networks by atomic force microscopy. *Nat Commun*, 2017, 8: 14313
- 9 Kimura K, Ido S, Oyabu N, et al. Visualizing water molecule distribution by atomic force microscopy. *J Chem Phys*, 2010, 132: 194705
- 10 Fukuma T, Ueda Y, Yoshioka S, et al. Atomic-scale distribution of water molecules at the mica-water interface visualized by three-dimensional scanning force microscopy. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 016101
- 11 Pang C L, Sasahara A, Onishi H, et al. Noncontact atomic force microscopy imaging of water dissociation products on TiO₂(110). *Phys Rev B*, 2006, 74: 073411
- 12 Hu J, Xiao X D, Ogletree D F, et al. Imaging the condensation and evaporation of molecularly thin films of water with nanometer resolution. *Science*, 1995, 268: 267–269
- 13 Peng J, Guo J, Hapala P, et al. Weakly perturbative imaging of interfacial water with submolecular resolution by atomic force microscopy. *Nat Commun*, 2018, 9: 122
- 14 Gross L, Mohn F, Moll N, et al. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, 2009, 325: 1110–1114
- 15 Hapala P, Kichin G, Wagner C, et al. Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips. *Phys Rev B*, 2014, 90: 085421
- 16 Gross L, Mohn F, Moll N, et al. Bond-order discrimination by atomic force microscopy. *Science*, 2012, 337: 1326–1329
- 17 Zhang J, Chen P, Yuan B, et al. Real-space identification of intermolecular bonding with atomic force microscopy. *Science*, 2013, 342: 611–614
- 18 Emmrich M, Huber F, Pielmeier F, et al. Subatomic resolution force microscopy reveals internal structure and adsorption sites of small iron clusters. *Science*, 2015, 348: 308–311