

水合离子的微观结构和输运动力学研究新进展

马旭村

Citation: [科学通报](#) ; doi: 10.1360/N972018-00574

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972018-00574>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[低维气体水合物的理论研究](#)

中国科学: 物理学 力学 天文学 **46**, 057002 (2016);

[纳米尺度下表界面水行为的多尺度分子动力学模拟](#)

中国科学: 物理学 力学 天文学 **46**, 057006 (2016);

[粉土中二氧化碳水合物分解过程的核磁试验研究-可燃冰专题](#)

中国科学: 物理学 力学 天文学, ;

[天然气水合物地层岩石物理模型构建](#)

中国科学: 地球科学, ;

[天然气水合物地层岩石物理模型构建](#)

中国科学: 地球科学, ;

水合离子的微观结构和输运动力学研究新进展

马旭村

清华大学物理系低维量子物理国家重点实验室, 100084 北京

E-mail: xucunma@mail.tsinghua.edu.cn

界面处的离子水合和传输行为既是被物理、化学、生物等多学科所关注的一个基础科学问题, 也在盐的溶解、生命体内的离子转移、大气污染、海水淡化等方面具有潜在的应用。2018年5月14日 *Nature* 在线发表了以“The effect of hydration number on the interfacial transport of sodium ions”为题的文章^[1], 报道了水与NaCl相互作用后生成的钠离子水合物的原子级分辨结构, 并发现了这种水合离子输运的幻数效应。该工作由北京大学量子材料科学中心江颖研究组及其合作者完成。2018年6月5日 *Nature Reviews Chemistry* 又以“Ions surf across salt surface”为题对如上文章专门撰写了评述文章^[2], 认为“盐表面上含水的复合物在盐的分解和水的淡化等重要过程中起到重要作用”。该文“利用扫描隧道显微镜和原子力显微镜第一次对单个的含水复合物的结构和动力学提供了实空间的数据”^[1]。

水是自然界中最丰富的一种物质, 是生命之源。但是“水的结构如何”是一个至今没有明确答案的问题, 故而被 *Science* 列为21世纪125个最具挑战性的科学问题之一^[3]。近些年, 水科学相关问题的研究得到了更多科学家的关注^[4-6]。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^[7]。对于普通材料体系, 由于原子核的质量远大于电子质量, 一般只需要考虑电子的量子化, 原子核则被当作经典粒子来处理。但是, 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。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。

与此同时, 水与其他物质的相互作用也是水科学研究中的重要内容。水是强极性分子, 它作为溶剂能使很多盐发生溶解, 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, 形成的离子水合团簇称为离子水合物。离子水合与众多物理、化学、生物过程相关, 关于离子水合物的微观结构和动力学性质却一直是学术界争论的焦点。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100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、决定水合离子输运性质的微观因素等诸多问题, 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。究其原因, 关键在于缺乏单原子、单分子尺度的表征和调控手段, 以及精准可靠的计算模拟方法。

在这样的研究背景下, 为了研究水以及水合离子的微观结构, 北京大学江颖研究组首先发展了原子水平上的高分辨扫描探针技术, 尤其是对于原子核量子态敏感的扫描探针技术, 突破了传统扫描隧道显微镜只局限于探测电子量子态的瓶颈, 可以对表面水体系中氢核的量子效应进行原子尺度的实验表征。同时, 他们又与合作者一起发展了针对轻元素体系的全量子化计算方法, 通过实验和理论的深度融合, 已实现了实空间中水分子的亚分子级分辨图像^[8], 研究了水团簇分子间结合的氢键取向及质子的协同量子隧穿^[9], 并观测到单个氢键的强度及核量子效应的影响等^[10]。最近, 他们又成功地研究了离子水合物的微观结构及其动力学行为^[1]。

具体地讲, 他们首先利用基于扫描隧道显微镜的离子操控技术, 在NaCl薄膜表面可控地制备了包含不同水分子数目的单个Na离子水合物。由于离子水合物属于弱键合体系, 扫描探针的针尖很容易扰动离子水合物, 从而无法得到稳定的高分辨图像。为此, 他们利用一氧化碳针尖修饰的非侵入式原子力显微镜成像技术, 依靠极其微弱的高阶静电力来扫描成像^[11]。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1)。图1中可以看到, 不仅是水分子和离子的吸附位置可以精确确定, 就连水分子取向的微小变化都可以被直接识别。这些在实空间下离子水合物的原子分辨的微观结构的确定, 为进一步研究其动力学性质打下了重要基础。

接下来, 他们利用带电的氯修饰针尖作为电极, 通过非弹性电子激发控制单个水合离子在NaCl表面上的定向输运, 发现了一种有趣的幻数效应: 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。结合第一性原理计算和经典分子动力学模拟, 他们发现这种幻数效应来源于离子水合物与表面晶格的对称性匹配程度。如图2所示, 包含1, 2, 4, 5个水分子的离子水合物总能通过调整找到与NaCl衬底的四方对称性晶格匹配的结果。

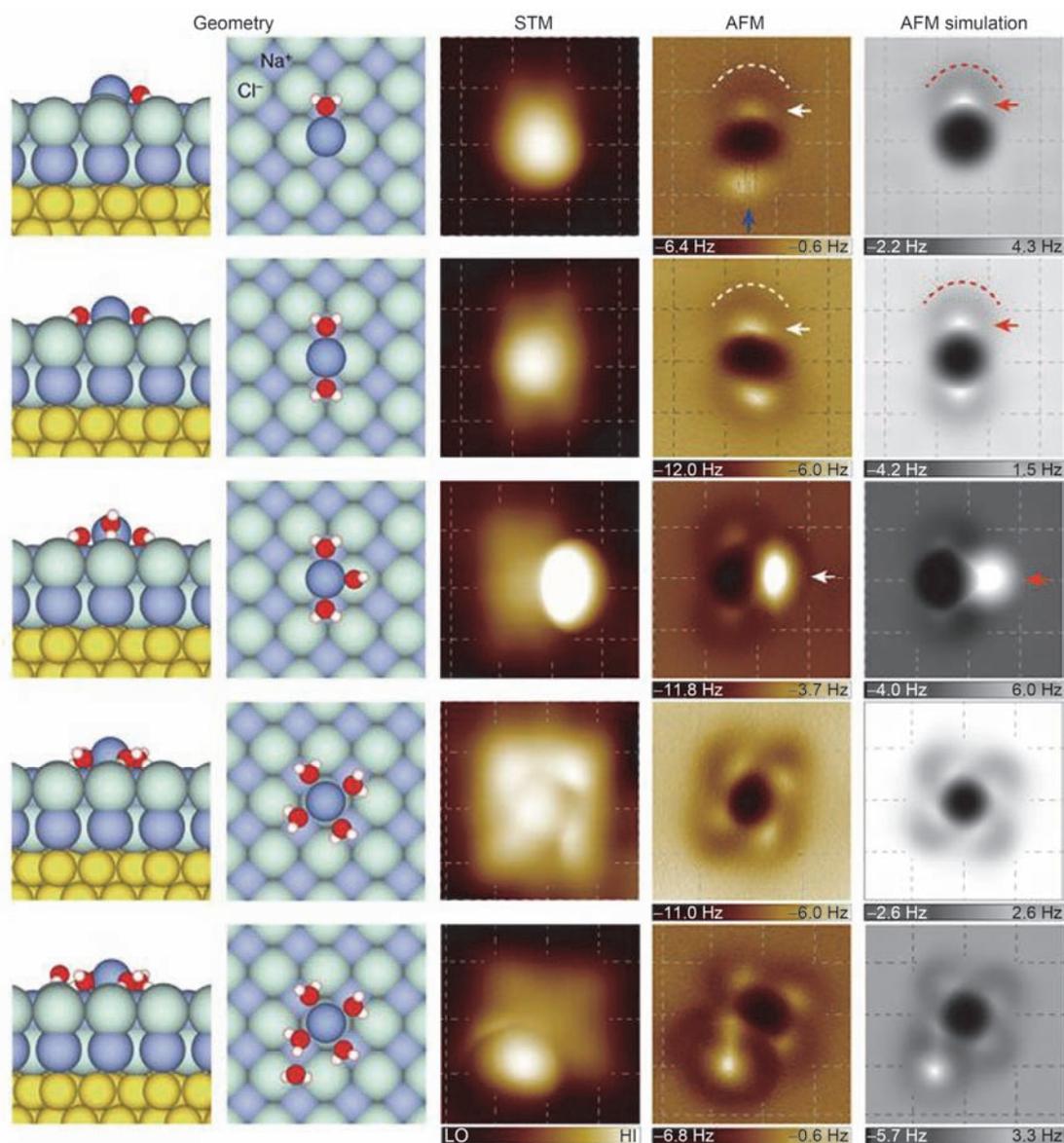


图1 (网络版彩色)钠离子水合物的亚分子级分辨成像. 从左至右依次为5种离子水合物的原子结构图、扫描隧道显微镜(STM)图、原子力显微镜(AFM)图和原子力成像模拟图. 图像尺寸: $1.5 \text{ nm} \times 1.5 \text{ nm}$ ^[1]

构, 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, 因此会在表面形成很多亚稳态结构, 再加上水分子很容易围绕钠离子集体旋转(图2(b)), 使得离子水合物的扩散势垒大大降低(图2(a)), 迁移率显著提高. 分子动力学模拟结果表明, 该幻数效应可以在很大的温度范围内存在(包括室温)(图2(c)). 此外, 他们还发现这种动力学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.

水溶液中的离子输运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输运性质之间的直接关联, 刷新了人们对于受限体系中离子输运的传统认识. 该项研究表明, 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输运, 从而达到选择性增强或减弱某种离子输运能力的目的, 这对许多相关的应用领域都具有重要的意义, 比如离子电池、防腐蚀、电化学反应、海水淡化、生物离子通道等. 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.

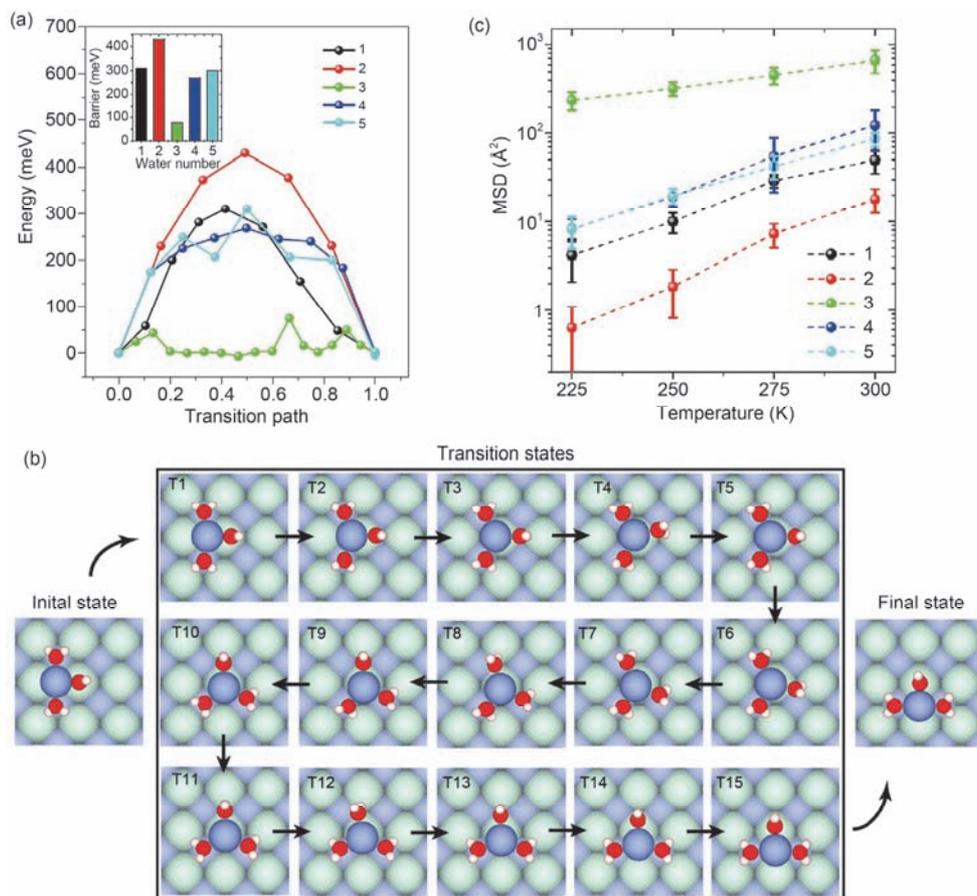


图2 (网络版彩色)钠离子水合物在NaCl表面运输的幻数效应. (a) 第一性原理计算得到的不同离子水合物扩散的势垒; (b) 第一性原理计算得到的含有3个水分子的钠离子水合物的扩散过程; (c) 分子动力学模拟得到的不同离子水合物在225–300 K, 1 ns内扩散的均方位移^[1]

参考文献

- Peng J, Cao D, He Z, et al. The effect of hydration number on the interfacial transport of sodium ions. *Nature*, 2018, 557: 701–705
- Schilter D. Ions surf across salt surface. *Nat Rev Chem*, 2018, doi:10.1038/s41570-018-0014-x
- Kennedy D, Norman C. What don't we know? *Science*, 2005, 309: 78–102
- Hodgson A, Haq S. Water adsorption and the wetting of metal surfaces. *Surf Sci Rep*, 2009, 64: 381–451
- Carrasco J, Hodgson A, Michaelides A. A molecular perspective of water at metal interfaces. *Nat Mater*, 2012, 11: 667–674
- 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
- Guo J, Li X Z, Peng J B, et al. Atomic-scale investigation of nuclear quantum effects of surface water: Experiments and theory. *Prog Surface Sci*, 2017, 92: 203–239
- Guo J, Meng X, Chen J, et al. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nat Mater*, 2014, 13: 184–189
- Meng X, Guo J, Peng J, et al. Direct visualization of concerted proton tunneling in a water nanoclusters. *Nat Phys*, 2015, 11: 235–239
- Guo J, Lu J T, Feng Y, et al. Nuclear quantum effects of hydrogen bonds probed by tip-enhanced inelastic electron tunneling. *Science*, 2016, 352: 321–325
- 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