

Probing surface water at submolecular level with scanning probe microscopy

彭金波, 郭静 and 江颖

Citation: 中国科学: 化学; doi: 10.1360/N032018-00184

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032018-00184>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[Nanoscale structural and electronic evolution for increased efficiency in polymer solar cells monitored by electric scanning probe microscopy](#)

Chinese Science Bulletin **59**, 360 (2014);

[Progress of electrode/electrolyte interfacial investigation of Li-ion batteries via in situ scanning probe microscopy](#)

Science Bulletin **60**, 839 (2015);

[Observation of Radiation Damage of Energetic Heavy Ions Impacts on MoS Surface by Scanning Tunneling Microscopy](#)

Science in China Series A-Mathematics, Physics, Astronomy & Technological Science **36**, 715 (1993);

[In situ scanning FTIR microscopy and IR imaging of Pt electrode surface towards CO adsorption](#)

Science in China Series B-Chemistry **42**, 261 (1999);

[Optoelectronic investigation of \$\text{Cu}_2\text{ZnSn}\(\text{S,Se}\)_4\$ thin-films & \$\text{Cu}_2\text{ZnSn}\(\text{S,Se}\)_4/\text{CdS}\$ interface with scanning probe microscopy](#)

SCIENCE CHINA Chemistry **59**, 231 (2016);



表面水的亚分子级分辨扫描探针技术研究

彭金波¹, 郭静¹, 江颖^{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

*通讯作者, E-mail: yjiang@pku.edu.cn

收稿日期: 2018-08-16; 接受日期: 2018-10-17; 网络版发表日期: 2019-01-18

国家重点研发计划(编号: 2016YFA0300901, 2017YFA0205003)、国家自然科学基金重点项目(编号: 11634001)、国家杰出青年科学基金(编号: 21725302)和国家自然科学基金重大项目(编号: 11290162/A040106)资助

摘要 水-固界面在很多科学领域和技术过程中扮演着重要的角色, 如溶解、润滑、腐蚀、电化学和异质催化等. 水的各种奇特物理和化学性质与水分子之间的氢键相互作用紧密相关, 如何在原子/分子水平上理解固体表面水的氢键结构和相关动力学过程是水科学领域的关键科学问题之一. 扫描探针技术由于具有原子级的空间分辨能力, 成为研究水-固界面的强有力工具. 本文重点介绍了本课题组近些年利用亚分子级分辨的扫描探针成像和谱学技术在水-固界面研究中取得的重要进展, 包括氢键网络构型的高分辨表征、质子转移动力学、核量子效应对氢键强度的影响以及原子尺度上水与离子相互作用的研究等. 最后, 展望了水-固界面研究的未来方向和面临的挑战.

关键词 水-固界面, 扫描隧道显微镜, 原子力显微镜, 氢键, 单分子

1 引言

水是地球上最常见和最重要的物质之一, 在很多方面扮演着重要的角色. 例如, 其参与新陈代谢、体温调节、物质输送等很多生命反应过程; 影响降雨、结霜、下雪等天气和气候变化; 具有洗涤、润滑、腐蚀、催化等广泛的工业用途. 水分子(H₂O)是最简单的化合物分子之一, 由一个氧原子和两个氢原子构成, 其中O和H形成共价键(图1(a)). 看似分子结构简单的水却具有很多独特的物理和化学性质, 如很强的溶解能力、极高的比热、较大的表面张力、结冰时体积膨胀. 水的奇特性质与水的微观结构密切相关, 尤其是水

分子之间的氢键(图1(b))扮演着核心的角色. 2011年, 国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐了氢键的新定义^[1], 但是关于氢键作用的本质这一问题的研究远没有结束. 人们通常认为氢键主要源于经典的静电相互作用, 然而, 近年来大家逐渐意识到共价相互作用和氢原子核的量子效应对理解氢键的本质有着不可忽视的作用. 由于氢键相互作用的复杂性, 至今水仍然是自然界最神秘的物质之一. 在庆祝*Science*创刊125周年之际, 该刊公布了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个关键化学问题(位列第4).

引用格式: Peng J, Guo J, Jiang Y. Probing surface water at submolecular level with scanning probe microscopy. *Sci Sin Chim*, 2019, 62: fpage-lpage, doi: 10.1360/N032018-00184

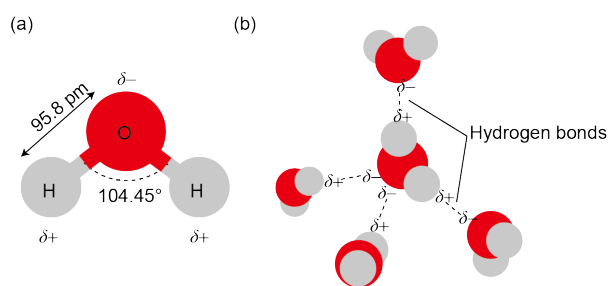


图 1 水分子的原子结构和水分子之间的氢键示意图. (a) 水分子的原子构成和电荷分布; (b) 水分子之间的氢键相互作用(网络版彩图)

Figure 1 Schematics of the atomic structure of water molecule and the hydrogen bonds between water molecules. (a) Atomic structure and charge distribution of water molecule; (b) hydrogen bonds between water molecules (color online).

水与外界的相互作用是通过“表面”接触实现的,因此水-固界面是很多物理和化学过程发生的重要场所,如溶解、润滑、腐蚀、电化学和异质催化等^[2-5].水-固体界面不仅涉及水-水相互作用,还涉及水-固体相互作用,这两种相互作用的竞争结果,决定了水-固界面的很多独特性质,如界面水的氢键网络构型、质子转移动力学、水分子分解、受限水的反常输运等.解析这些问题,往往需要深入到水分子内部获取氢核的自由度信息,如H的位置、O-H键的取向、O-H的振动.此外,由于氢核质量较小,其量子特性往往不可忽略,氢核的量子隧穿和量子涨落可以影响水的氢键强度、氢键网络构型和质子转移等动力学,甚至对水的宏观性质产生巨大的影响^[6-8].核量子效应的精确探测和描述对于理解水的各种奇特的物理和化学性质至关重要.

界面水的常规研究手段主要是谱学和衍射技术,包括核磁共振^[9]、氦原子散射^[10,11]、X射线衍射^[12]、低能电子衍射^[13]、红外吸收谱^[14]、中子衍射和散射谱^[15]、光谱^[16]和转动谱^[17].这些技术的局限性在于空间分辨率较低(通常几百纳米到微米的量级),或者需要周期性的结构(各种衍射技术).另外,谱学和衍射手段得到的是很多分子的平均效应,而表面结构通常具有纳米甚至原子尺度的不均匀性,因此对结果的分析 and 归因往往很困难,一般需要结合复杂的理论计算和模拟.扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)和原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)由于具有原子级的空间分辨率,被广泛应用于表/界面上水体系氢键构型的实空间探测,已取得了许多重要

的进展,大大加深了人们对界面水的认识^[18].然而,由于氢原子质量小、尺寸小,人们对水分子的成像研究长期局限在单分子尺度,一直无法对水分子进行亚分子级的空间成像,获取水分子内部的信息.

近几年,本课题组利用STM和AFM(统称为扫描探针技术)首次获得了水分子的亚分子级分辨成像,成功实现了对表面水中氢原子的实空间定位,同时利用针尖增强的非弹性隧道谱技术探测水分子的各种振动模式,从而在能量空间获取了氢原子自由度的信息,为原子尺度上界面水的研究打开了新的大门.本文将以前课题组近年来在界面水研究中的相关工作为主,首先介绍在实空间和能量空间探测氢原子/氢核的实验技术,然后对利用扫描探针技术表征表面水/冰的微观结构、水分子团簇中的质子动力学、核量子效应对氢键的影响以及水与离子相互作用等研究结果进行综述,并评述水-固体界面研究的未来研究方向和面临的挑战,以期引起更多研究者的兴趣,推动表面水科学和技术的发展.

2 获取氢核自由度的成像和谱学技术

2.1 亚分子级的轨道成像技术

获取亚分子级的信息,一个常见的手段是对分子进行轨道成像.由于水分子的分子轨道与水分子的几何结构锁定在一起,通过对水分子的轨道成像理论上可以确定水分子的OH取向和吸附构型.虽然在实验上,STM已经被证实可以对分子的轨道进行选择性地成像^[19],然而经过很长时间的努力,人们仍然很难实现对水分子进行亚分子级轨道成像.所得到的单个水分子的STM图像只是一个亮的突起,没有内部分辨^[20-22].实验上长期无法对水分子的轨道进行成像,主要有以下两个原因:第一,为了保证衬底的导电性,以前大部分STM实验都集中在金属衬底上,因此需要在较大偏压下通过共振隧穿成像,这很容易激发水分子运动甚至分解而无法成像.直到2014年,本课题组^[23]利用双层NaCl绝缘薄膜使水分子和金属衬底之间电子态去耦合,同时利用针尖和水分子之间的耦合,使水分子的前沿轨道移动到费米能附近,从而实现了在小偏压下对水分子的最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)的亚分子级高分辨成像(图2(a, b)).正偏压下,水分子呈现等大的双瓣结构(图2(c)),对应于直立吸附

结构的HOMO. 负偏压下, 双瓣结构消失, STM中呈现上尖下宽的鸡蛋形状的单瓣结构(图2(d)), 对应于水分子的LUMO, 由此可以分辨出平面内的OH键指向NaCl表面的[010]方向. 因此, 基于亚分子级的轨道成像技术, 我们可以在实验中直接识别单个水分子的吸附构型、空间取向(图2(e, f)), 甚至水分子四聚体内部的氢键方向性(图2(g~j)). 该亚分子级的轨道成像技术为原子尺度上研究冰的微观结构和质子转移动力学等奠定了基础.

2.2 亚分子级的原子力成像技术

亚分子级的轨道成像虽然可以用于判断水分子的取向和氢原子的位置信息, 但由于电子轨道的复杂性, 很难与水分子的几何结构建立直接联系, 加大了对氢核定位的难度, 因而需要一种更为简单和直接的手段.

考虑到水分子具有很强的极性, 氧原子和氢原子分别带有显著的负电荷和正电荷. 利用带电的AFM针尖, 理论上可以通过探测针尖与水分子之间的静电相互作用, 将不同电性的氧原子和氢原子在实空间区分开来, 从而达到探测氢核自由度的目的. 但这种方法最大的问题是, 静电作用力一般是长程作用力, 对针尖高度不敏感, 很难得到很高的空间分辨. 解决这一问题的一个途径是探测高阶的静电作用力, 越高阶的静电力对针尖高度的依赖越灵敏, 但是作用力强度也越小.

最近, 本课题组^[24]利用基于qPlus力传感器的非接触型AFM, 通过对针尖进行化学修饰, 调控针尖末端的电荷分布, 探测到了针尖与水分子之间的微弱高阶静电力, 最终实现了对氢核的空间成像(图3). 当用CO修饰的针尖对水分子四聚体进行远距离AFM成像时, 出现了明显的内部特征, 这些特征与水分子四聚体

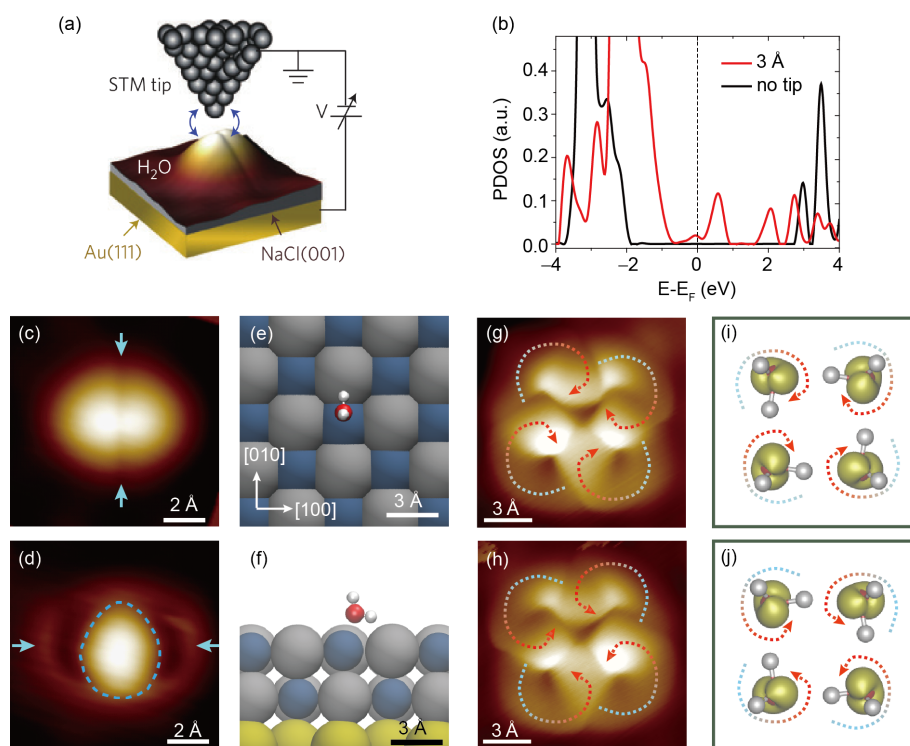


图 2 NaCl(001)表面上单个水分子以及水分子四聚体的STM图像. (a) 实验装置示意图(其中蓝色双箭头表示针尖与分子之间的耦合作用); (b) 考虑针尖和不考虑针尖时计算得到的NaCl(001)表面单个水分子的投影态密度; (c, d) 单个水分子的HOMO和LUMO轨道STM图像; (e, f) 单个水分子在NaCl(001)表面的吸附俯视图和侧视图; (g, h) 两种具有不同氢键手性的水分子四聚体的HOMO轨道STM图像; (i, j) 由第一性原理计算(密度泛函理论DFT)得到的与(g)和(h)相对应的轨道图像^[23](网络版彩图)

Figure 2 STM images of water monomer and tetramer on NaCl(001). (a) Schematic of the experimental setup (the blue double arrows represent the coupling between the tip and water molecule); (b) projected density of states of water on NaCl(001) with and without the tip; (c, d) STM images of HOMO and LUMO of water, respectively; (e, f) top and side views of water adsorbed on NaCl(001) surface, respectively; (g, h) STM images (HOMO) of water tetramers with different chiralities, respectively. (i, j) orbital images by DFT which correspond to (g) and (h), respectively^[23] (color online).

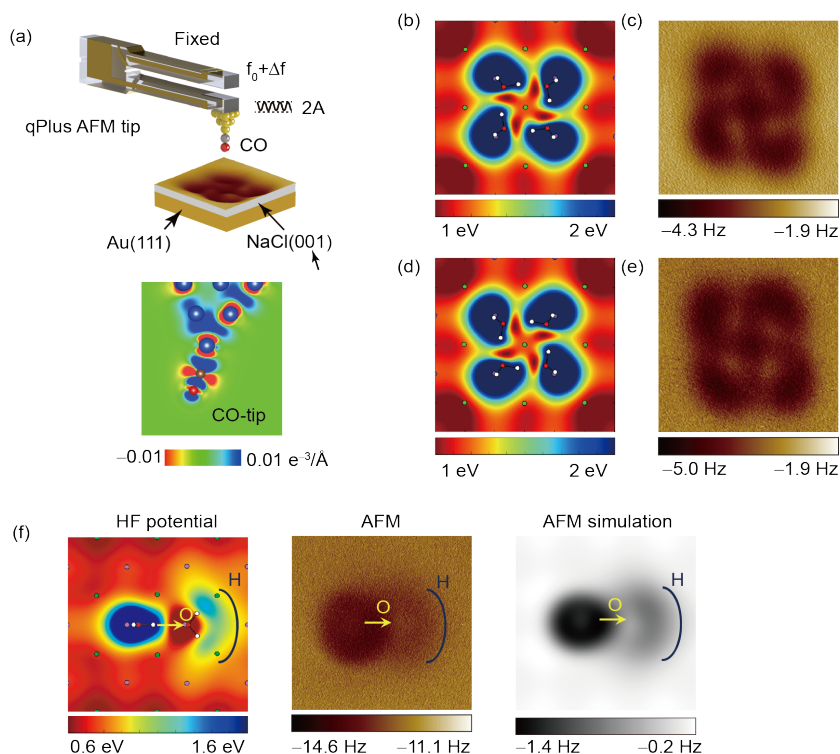


图 3 水分子四聚体的非接触式原子力图像。(a) qPlus型原子力传感器的结构图。底部: CO针尖的电荷密度分布图。(b, c)和(d, e)分别是两种不同手性的水分子四聚体的静电势分布图和AFM图像。(f) 水分子二聚体的静电势分布、AFM图和AFM模拟图。黄色箭头和黑色圆弧分别标记出水分子中O原子和H原子的位置^[24] (网络版彩图)

Figure 3 Noncontact AFM images of water tetramer. (a) Schematic of qPlus AFM sensor. Bottom: charge distribution of the CO-tip. (b, c) and (d, e) are the electrostatic potential images and AFM images of two water tetramers with different chiralities, respectively. (f) The electrostatic potential images, AFM images and simulated AFM images of the water dimer, respectively. The positions of O and H atoms are indicated by the yellow arrows and black curves, respectively [24] (color online).

的静电势分布非常相似。与理论模拟对比, 我们发现这种远距离的高分辨成像起源于类似电四极子的CO针尖(图3(a))和强极性水分子之间的短程的高阶静电力。基于这种高阶静电力成像, 我们可以清晰地分辨水分子中氧原子和氢原子的位置(图3(f))。此外, 由于CO针尖和水分子之间的高阶静电力相当弱, 可以在没有任何扰动的情况下对很多弱键合的水分子团簇及其亚稳态进行成像(详见3.1.2节)。

这种非侵扰式静电力成像技术打破了长期以来用扫描探针技术研究表面水的局限, 为在原子尺度上研究表面水或者冰、离子水合物及生物水的内秉结构提供了可能性。用CO针尖得到的亚分子级的高分辨AFM图像不仅提供了静电力的空间信息, 而且使我们能够确定氢键结构的拓扑细节包括H原子核的位置, 这对理解水分子的氢键相互作用和动力学非常关键。此外, 这些结果为AFM高分辨成像提供了新的机制,

突出了针尖复杂的电荷分布对极性分子的成像扮演的关键角色。原则上, 通过对针尖电荷特性的功能化, 这种非破坏性的静电力成像技术可以很容易推广到其他极性分子体系。值得指出的是, 日本Yoshiaki Sugimoto课题组^[25]也利用CO修饰的针尖对Cu(110)表面的水链获得了高分辨成像, 但是这种近距离的成像易对边角处弱吸附的水分子造成扰动。

2.3 针尖增强的非弹性隧道谱技术

振动谱是从能量空间获取分子内部自由度信息的一种重要手段, 通过特征的振动峰可以获得分子取向、成键、局域环境、化学成分等信息。通常光学手段获取的振动谱空间分辨率特别差, 而基于STM的非弹性隧道谱(inelastic electron tunneling spectroscopy, IETS)技术, 可以探测单个分子的振动, 而且具备亚埃量级的空间分辨和单键振动测量的灵敏度^[26-29]。然而,

传统的IETS信号通常非常弱^[30,31], 这是因为非弹性散射过程中电子振动耦合对于弹性散射过程只是很小的微扰, 因此仅导致很小电导变化(<10%). 尤其对于闭壳层的水分子来说, 其前沿轨道离费米面很远^[32], STM的低能隧穿电子很难与水分子发生相互作用, 故非弹性隧穿的概率异常低, 所以很难用传统的IETS技术探测水分子的振动信号. 有理论表明, 如果能将分子的前沿轨道通过某种方式(如gating)调控到费米能级附近, 这时候隧穿电子与分子的振动将发生强烈的耦合, 非弹性电子隧穿过程将有可能被共振增强, 从而大大提高IETS的信噪比^[33]. 基于此, 本课题组发展了针尖

增强的IETS技术.

我们利用单个Cl原子修饰针尖尖端(图4(a)), 通过控制针尖与水分子的距离和耦合强度, 调控水分子的轨道态密度在费米能级附近的分布(图4(b)), 从而实现了非弹性隧穿过程的共振增强, 获得了单个水分子的高分辨振动谱(图4(c)). 当针尖距离水分子比较远时, 水分子的 dI/dV 和 d^2I/dV^2 谱线(蓝色曲线)与NaCl衬底信号(灰色曲线)完全一致, 并没有出现任何水分子特征振动信号^[34]. 当Cl针尖靠近水分子0.8 Å时, 非弹性隧穿过程被共振增强, 水分子的 dI/dV 谱线(红色曲线)中出现明显的台阶, 在相应的 d^2I/dV^2 谱线中, 这些台阶信

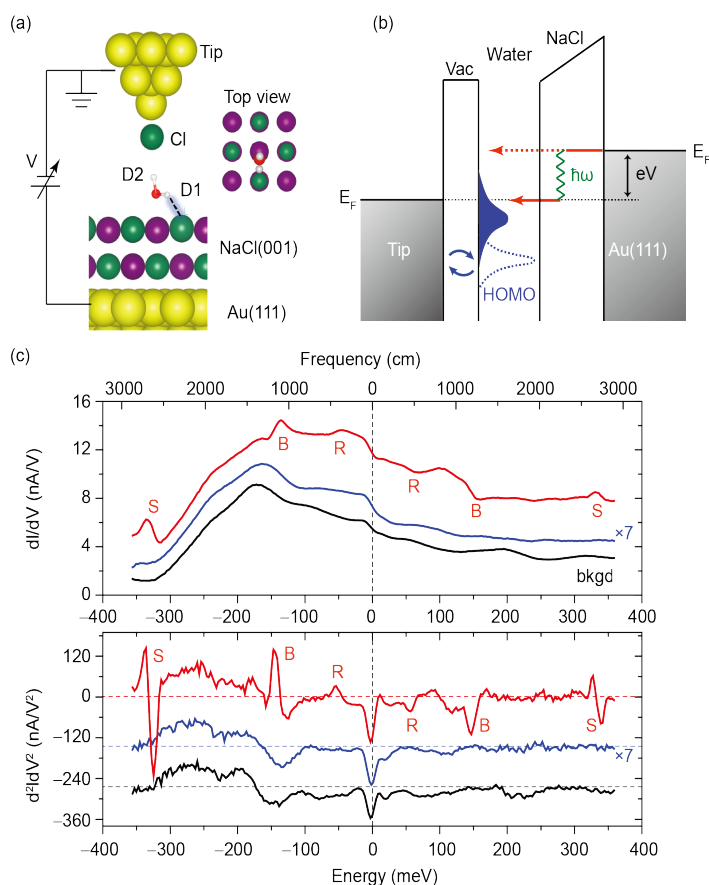


图 4 单个水分子针尖增强的非弹性隧道谱. (a) 实验体系示意图. 单个水分子(D_2O)竖直吸附在NaCl(001)/Au(111)衬底上. 红色、白色、金色、绿色、紫色小球分别代表O、D、Au、 Cl^- 和 Na^+ . (b) 针尖增强的IETS信号的原理示意图. (c) 单个水分子的 dI/dV 及对应的 d^2I/dV^2 谱线. 灰色曲线表示Cl针尖高度为-1.2 Å时NaCl表面的信号; 蓝色曲线是Cl针尖高度为-0.4 Å时水分子上的信号; 红色曲线是Cl针尖高度为-1.2 Å时水分子上的信号. 谱线上出现的水分子的特征振动信号分别表示: R, 旋转(rotational); B, 弯曲(bending); S 拉伸(stretching)^[34] (网络版彩图)

Figure 4 Tip enhanced IETS of single water molecule. (a) Schematic of the experiment setup. Single water (D_2O) adsorbs vertically on the NaCl(001)/Au(111). O, D, Au, Cl^- , and Na^+ are denoted by red, white, golden, green, and purple spheres, respectively. (b) Schematic of the tip enhanced IETS. (c) dI/dV and d^2I/dV^2 spectra taken at different tip heights. Red (-1.2 Å) and blue (-0.4 Å) curves were taken on the D_2O monomer. Gray curves (-1.2 Å) were acquired on the NaCl surface (denoted as “bkgd”). The vibrational IET features are denoted as “R” (rotational), “B” (bending), and “S” (stretching)^[34] (color online).

号会被放大而呈现出明显的峰和谷, 并且相对于零偏压点对称, 这是IETS的典型特征. 经过与密度泛函理论(DFT)计算结果对比, 我们发现这些特征峰分别对应于水分子的旋转(R)、弯曲(B)以及拉伸(S)振动模式.

这种针尖增强的非弹性电子隧穿谱技术, 突破了传统非弹性电子隧穿谱技术在信噪比和分辨率方面的限制, 探测到的电导变化高达30%, 比传统技术提高了约一个量级, 使得氢键强度的测量精度可优于2 meV. 该技术还可以用作核量子运动的灵敏探针, 为原子尺度上核量子效应的精确表征奠定了基础(见3.3节). 此外, 非弹性电子隧穿谱技术在各种元激发的探测、化学元素识别、化学结构成像、催化反应等方面也有着广泛的应用.

3 表面水/冰的亚分子级分辨研究

3.1 表面水/冰的微观结构

随着新技术的发展, 尤其是STM技术的出现, 人们可以直接“看”到水的局域微观结构. 20世纪90年代, STM开始被广泛用来研究固体(尤其是金属)表面水的微观结构. 多个课题组对Ag、Cu、Pt和Ru等不同金属表面吸附的水分子团簇和覆盖层(overlay)进行了系统研究, 发现不同金属表面上出现多种多样的氢键构型^[35-39]. 进一步, 日本Aruga课题组^[40]和英国Hodgson课题组^[41]先后在Cu(110)表面发现了一种完全由五元环构成的一维水分子链. 美国Thurmer课题组^[42]发现, Pt(111)表面上水的浸润层由五元环、六元环和七元环交替拼接而成, 这完全背离了传统的双层冰模型(bilayer model). 这些研究表明, 由于水与界面的相互作用, 界面上水/冰的结构与体相结构存在巨大差异. 固体表面水的STM研究加深了我们对界面和受限水微观结构的认识, 但是依旧无法分辨水分子内部结构, 以及在实验上确定氢核的空间位置, 这大大增加了结构解析的不确定性. 本课题组发展的亚分子级STM和AFM成像技术, 为精确确定水团簇和冰层的氢键拓扑构型提供了可能.

3.1.1 水分子团簇在盐表面的吸附构型

由于STM对样品导电性的要求, 过去关于界面上的水分子吸附研究主要集中在金属衬底上. 然而, 研

究绝缘体(如盐)表面的水分子吸附也对很多领域至关重要, 如大气、环境、化学以及生物领域^[2,43-45]. 为了研究水分子在盐表面的吸附, 同时保证导电性的要求, 我们在Au(111)衬底上生长双层NaCl薄膜, 使得隧穿电子仍然有足够的概率透过薄膜.

在77 K温度下, 我们发现NaCl表面吸附的大部分水分子团簇呈现4种类型(I、II、III和IV)^[46], 如图5所示. 类型I水团簇是水分子四聚体, 它形成环状氢键网络结构, 其中一个水分子作为氢键供体, 另一个相邻水分子作为氢键受体; 另外四个自由的OH键指向斜上方. 四聚体中心在NaCl衬底的Cl⁻上, 其中每个水分子吸附在Na⁺上. 前面已经提到, 利用亚分子级的轨道成像技术, 我们还可以区分水分子四聚体的手性(氢键网络取向). 其余三种类型(II、III和IV)水分子团簇呈现的是双层结构, 它们分别由两个、三个、四个四聚体组成. 其中连接四聚体的桥位水分子中自由的OH键倾斜斜向上指向真空, 因此在STM中是较亮的突起; 另一个OH键中H原子与衬底相邻Cl原子形成氢键(O-H...Cl). 类型III水分子团簇构型与类型II水团簇类似, 形成一维链状结构. 类型IV水分子团簇是一种二维冰结构, 由四个四聚体以及六个桥位水分子组成. 非常有趣的是, 位于中心的两个桥位水分子由于H原子之间的相互排斥作用不会完全朝向对方, 这种相邻氧原子之间存在两个质子的缺陷结构称为Bjerrum-D型缺陷. 我们利用亚分子级高分辨成像技术, 在实验上直接确定了NaCl表面水团簇的吸附构型, 它与之前许多谱学、衍射实验以及理论预言的结果^[47-50]极为不同.

3.1.2 弱键合的水分子团簇及其亚稳态的结构

虽然77 K下, NaCl表面的水分子团簇主要为水分子四聚体或者以之为基本单元, 但在4 K低温下, 还存在水分子二聚体和三聚体. 对这些弱键合的水分子团簇进行高分辨成像更具有挑战性, 因为前面提到的基于针尖-水分子强耦合的轨道成像技术很容易扰动它们. 但是, 我们可以用基于qPlus的非侵入AFM成像技术(见2.2节), 通过探测针尖上CO分子与水分子之间的高阶长程静电相互作用力, 来对这些弱键合的水分子团簇甚至其亚稳态进行高分辨成像(图6). 这些亚分子级的高分辨AFM图像不仅提供了静电力的空间信息, 而且使我们能够确定氢键结构的细节包括H原子的位置(由于H和O原子分别带正电和负电, 因此H原子与最

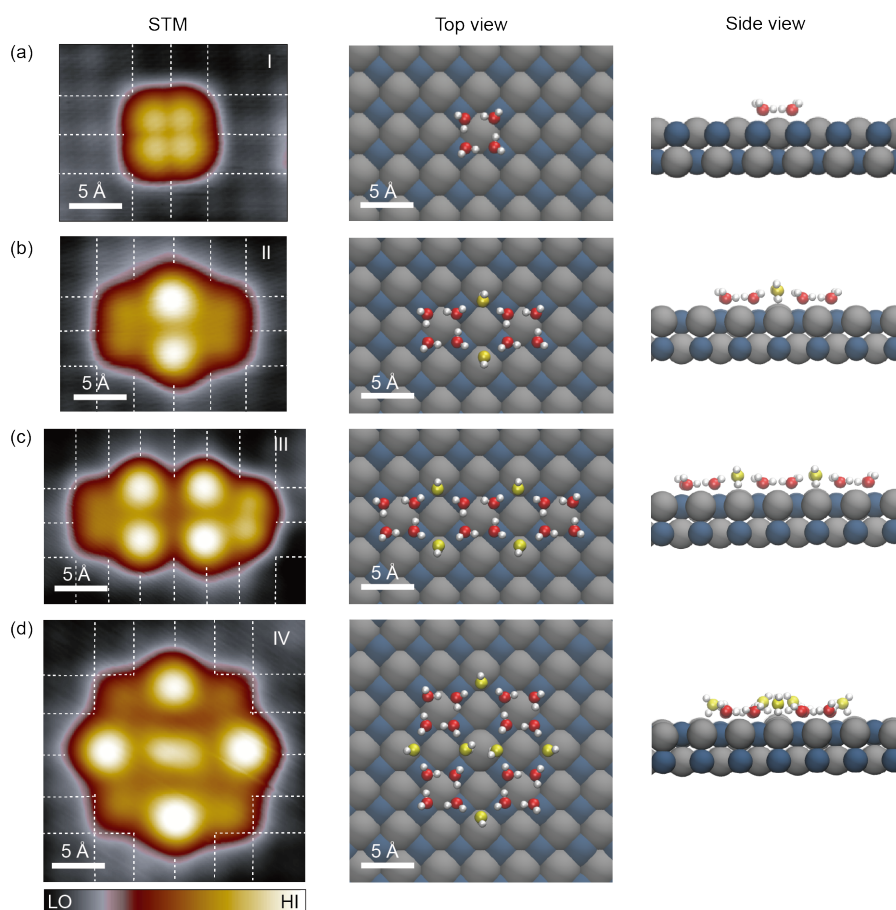


图 5 四种特征水分子团簇的STM图及理论计算的吸附构型。(a) 类型I, 四聚体; (b) 类型II, 双四聚体; (c) 类型III, 三四聚体; (d) 类型IV, 四四聚体。第一列是STM图, 扫描条件: $T=5$ K; (a) $V=20$ mV, $I=50$ pA; (b) $V=7$ mV, $I=550$ pA; (c) $V=6$ mV, $I=400$ pA; (d) $V=5$ mV, $I=120$ pA。第二列、第三列是理论计算的吸附构型的顶视图与侧视图^[46] (网络版彩图)

Figure 5 Imaging and models of four types of water clusters. (a) Type-I, tetramer; (b) type-II, double tetramer; (c) type-III, triple tetramer; (d) type-IV, quadruple tetramer. Left: STM topographies of the water nanoclusters acquired at 5 K. Set points are: (a) $V=20$ mV, $I=50$ pA; (b) $V=7$ mV, $I=550$ pA; (c) $V=6$ mV, $I=400$ pA; (d) $V=5$ mV, $I=120$ pA. Middle and right: top and side views, respectively, of the calculated adsorption configurations of the water clusters ^[46] (color online).

尖端带负电的CO针尖的静电吸引力更大, 在AFM图中更暗, 见图6中虚线), 从而可以识别不同OH取向的水分子团簇。值得注意的是, STM图中无法分辨出H原子核的位置。确定亚稳态的水团簇结构对于理解冰的成核和初期生长至关重要。

3.1.3 新奇的二维冰结构

固体表面冰的形成是自然界中最普遍最重要的问题之一。一直以来, 传统的六角双层冰模型是人们描述固体表面冰结构的基本出发点, 然而由于水与固体表面相互作用的复杂性, 这种简单的模型受到越来越多的挑战。当NaCl表面水分子的覆盖度增加时, 会形成

大面积的二维冰(图7)。图7(b)是放大的二维冰结构的高分辨STM图, 图中出现成对亮的突起。这种奇特的二维冰结构是一种四角的双层冰结构, 底层是四聚体排列的二维阵列, 他们由上层的单个水分子连接起来。因此, 图7(b)中亮的突起是有序排列的Bjerrum-D型缺陷, 而下层的四聚体在STM图中不会呈现出来。类似于类型IV水团簇, 在二维冰中的Bjerrum-D型缺陷也具备两种正交的取向, 即STM中成对出现的突起有水平和竖直两个方向的分布。英国Hodgson课题组^[51]在Cu(110)表面的冰层中也发现了这种缺陷。

这种冰结构的表面存在着高密度周期性排列的缺陷与不饱和氢键(这些不饱和氢键可以成为活性位点,

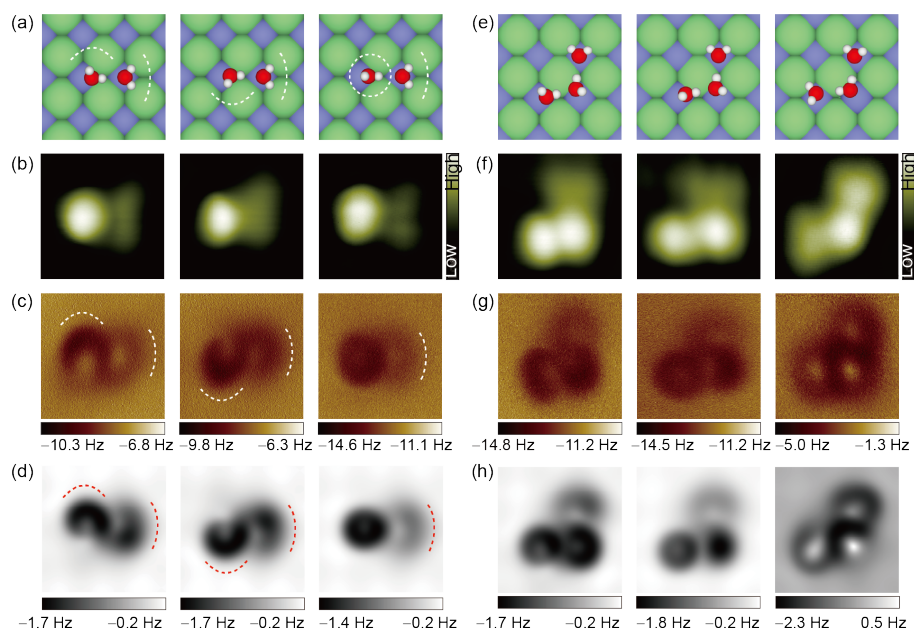


图 6 弱键合的水分子二聚体(a~d)和三聚体(e~h)的亚分子级分辨AFM成像。从上到下依次是原子结构图、STM图、AFM图和AFM模拟图^[24] (网络版彩图)

Figure 6 Submolecular AFM images of weakly bonded water dimers (a~d) and trimers (e~h). From top to bottom: atomic models, STM images, AFM images and simulated AFM images [24] (color online).

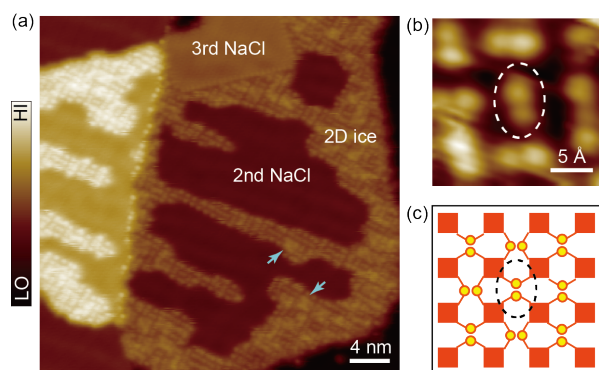


图 7 NaCl(001)表面生长的二维冰结构。(a) NaCl(001)表面生长的二维冰的STM图。扫描条件: $T=77\text{ K}$, $V=400\text{ mV}$, $I=10\text{ pA}$ 。(b) 放大的二维冰结构的高分辨STM图。扫描条件: $T=77\text{ K}$, $V=350\text{ mV}$, $I=10\text{ pA}$ 。(c) 图(b)相对应的二维冰结构的模型图。红色方框代表水分子四聚体, 黄色圆球代表将水分子四聚体连接的桥位水分子^[46] (网络版彩图)

Figure 7 2D ice grown on NaCl(001). (a) STM image of 2D ice grown on NaCl(001). Scanning conditions: $T=77\text{ K}$, $V=400\text{ mV}$, $I=10\text{ pA}$. (b) Zoom-in STM image of 2D ice. Scanning conditions: $T=77\text{ K}$, $V=350\text{ mV}$, $I=10\text{ pA}$. (c) Schematic model of the 2D tetragonal bilayer ice, corresponding to (b). The red solid squares denote the water tetramers and the yellow spheres denote the bridging water molecules [46] (color online).

促进异质催化), 完全违背了人们普遍接受的“冰规则”(Bernal-Fowler-Pauling ice rules), 修正了人们从前

对固体表面冰结构的微观认识。盐颗粒作为大气中一种重要的气溶胶, 是形成云滴和冰晶的凝结核, 澄清盐表面冰层的结构对于理解大气中的异质催化反应和解决大气污染问题具有重要的意义。

3.2 水的氢键网络中的质子转移动力学

水中的质子是最轻的原子核, 在热、局域电场等扰动下, 它可以摆脱氧原子的共价键束缚发生转移, 这使得水的结构变得更加复杂多变。质子沿着氢键转移在很多物理、化学和生物过程中扮演着重要的角色^[6,52,53]。质子动力学容易受到量子隧穿效应的影响, 而且经常同时涉及多个氢键, 从而导致相互关联的多体隧穿现象^[54-56], 然而一直缺乏氢核多体协同隧穿的直接的实验证据。此外, 由于需要质子间的相位相关性, 质子的多体关联隧穿对原子尺度上的环境耦合非常敏感。然而, 由于空间分辨率的限制, 被广泛使用的谱学技术无法提供这样局域的信息^[52,54,55]。最近, STM被证明是单分子尺度上探测分子内部和分子之间质子动力学的理想工具^[57-60]。然而大部分研究集中在质子以跨越势垒的经典方式发生转移, 基于量子隧穿的转移还很少被研究。

最近, 本课题组^[61]利用STM直接观察了水分子四聚体内部四个质子协同隧穿现象. 水分子四聚体吸附在Au衬底上NaCl(001)薄膜表面, 通过在第2节所述的亚分子级分辨成像技术, 我们可以直接识别两种不同氢键取向的水分子四聚体. 为了诱导水分子四聚体中的质子转移, 我们将STM针尖用单个Cl⁻离子功能化(得到Cl-tip), 然后将Cl-tip置于水分子四聚体略偏离中心的地方, 降低Cl-tip的高度, 可以观察到隧道电流的高低态之间来回切换(图8). 抬起Cl-tip则水分子四聚体停留在末态, 我们通过亚分子级的轨道成像技术^[23], 可以判断这两种电流状态分别对应水分子四聚体的两种不同的手性和氢键取向. 进一步, 通过研究手性转换

速率与电压、针尖高度的依赖关系, 以及DFT计算, 我们推断这种手性转换来源于水分子四聚体中的质子的协同隧穿转移.

为了进一步证实这种质子转移的量子特性, 我们进行了同位素替换实验^[62]. 将水分子四聚体中的一个H₂O分子换成D₂O分子, 我们发现5 K下四聚体的手性转换速率大大降低, 这表明水分子手性的切换确实是质子协同隧穿的结果. 为了可控地研究原子尺度的环境对隧穿过程的影响, 我们以皮米的精度调节Cl⁻和质子之间的电耦合强度以及耦合的对称性. 实验发现, Cl⁻与四个质子之间的对称性耦合使隧穿电流显著增大, 而不对称耦合会破坏量子相干性和四个质子之间

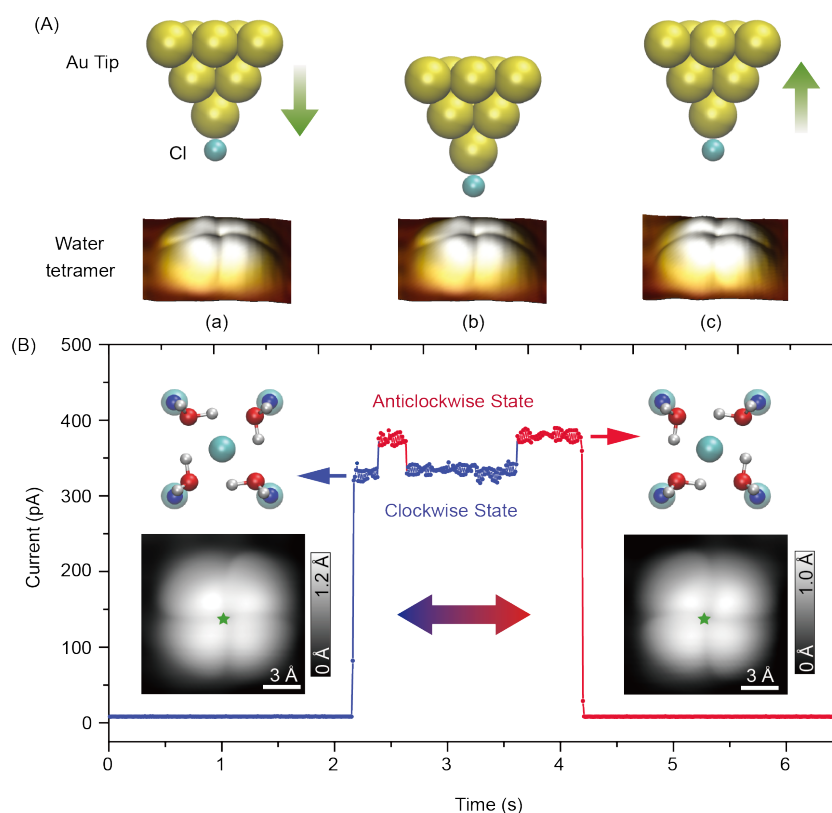


图 8 水分子四聚体手性的转换. (A) Cl⁻针尖操纵四聚体手性的转换示意图. (a) 水分子四聚体处于顺时针(CS)的手性态, 此时针尖距离分子比较远(5 mV, 5 pA); (b) 将针尖靠近水分子230 pm; (c) 当水分子四聚体处于逆时针(AS)的手性态时, 将针尖退回到初始高度. (B) 在对水分子四聚体进行手性转换操纵的过程中隧道电流随着时间的变化. 其中高的电流值对应AS态, 低的电流值对应CS态. 插图作为AS和CS四聚体的几何构型图和STM高分辨图($V=20$ mV, $I=150$ pA). 绿色五角星代表针尖放置的位置^[61] (网络版彩图)

Figure 8 Chirality switching of a H₂O tetramer. (A) Schematic showing manipulation of the chirality of the tetramer by a Cl⁻ terminated tip. (a) The tetramer stays in the clockwise state (CS) when the tip is far away from the tetramer (gap set with $V=5$ mV and $I=5$ pA); (b) reducing the tip height by 230 pm leads to chirality switching; (c) lifting the tip back to the initial height leaves the tetramer in the anticlockwise state (AS). (B) Tunneling current trace recorded during the chirality manipulation shown in (A). The low and high current levels correspond to CS and AS, respectively. Insets: adsorption configuration (upper) and STM images (lower) of CS (left) and AS (right) tetramers, respectively. Parameters for the STM images: $V=20$ mV and $I=150$ pA. The green stars in the STM images denote the tip position where the current trace is acquired [61] (color online).

的协同性, 导致协同隧穿的快速完结. 从而实现对这种多体量子态的原子尺度操控. 该工作表明, 多体关联量子行为在水的氢键动力学过程中扮演着不可忽视的角色. 实验中观察到的质子协同隧穿, 远比单粒子隧穿容易发生, 很有可能广泛存在于氢键体系, 这对于理解冰和有机铁电材料的相变过程以及生物体系的信号传递过程有重要的意义. 另外, 该工作为实验上精确、定量描述甚至调控氢键体系的核量子效应提供了可能. 2015年, 中国科学院合肥物质科学研究院的研究人员利用介电弛豫测量等技术观测到了体相冰中的氢核协同隧穿过程^[63]. 2016年, Althorpe课题组^[64]利用转动光谱在气相水分子六聚体团簇中, 发现两个水分子以协同转动的方式通过量子隧穿来同时打破两个氢键. 这表明多体核量子效应在实际的水体系中也广泛存在.

3.3 核量子效应对氢键强度的影响

水的氢键相互作用之所以比较复杂, 一个重要的原因是氢核的量子效应. 氢核的量子涨落会对氢键网络体系的结构、动力学甚至宏观性质等产生重要的影响^[3,6,7,65-67]. 氢核的非简谐量子涨落会改变水分子OH键的长度和氢键角度, 从而改变氢键的键能和构型. 虽然已经有很多理论工作研究氢核的量子涨落问题^[26,28,54,68-71], 但是氢核的量子效应对氢键相互作用到底有多大影响? 或者说氢键的量子成分究竟有多大? 从实验上精确、定量地回答这个科学问题仍然具有很大的挑战性. 这是因为核量子效应很容易受到局域环境的影响, 常规谱学手段对于水的核量子效应研究的空间分辨能力较差, 得到的信息往往是众多不同取向的氢键叠加后的平均效应. 空间上的不均一性以及氢键之间的耦合作用会导致谱学信号的展宽, 极易导致核量子效应对氢键强度的影响被抹掉, 并且研究周围局域环境对于核量子效应在氢键相互作用中的影响变得非常困难.

2.3节提到, 利用针尖增强的非弹性隧道谱技术, 可以得到单个水分子的高分辨振动谱, 从中我们可以清楚地地区分形成氢键和悬挂的OD (图9(a, b)). 通过成键OD振动峰的频率移动, 利用经验公式 $\Delta H = 1.3 \times \sqrt{\Delta\nu}$ ^[72] (ΔH 是氢键能量, 单位为kJ/mol; $\Delta\nu$ 是OH伸展模式的频率红移量, 单位为 cm^{-1}), 可以得到下方D原子与衬底氯离子之间的氢键强度. 通过可控的同位素替换实验(图9(c, d)), 我们发现核量子效应会

弱化较弱氢键, 强化较强氢键. 令人惊奇的是, 氢键的量子成分可以高达14%, 甚至大于室温下的热能, 因此足以对水的结构和性质产生显著的影响. 进一步分析表明, 氢核的非简谐零点运动会弱化弱氢键, 强化强氢键; 然而, 当氢键与表面上的带电离子发生强耦合时, 这个趋势又会反转(图9). 此外, 对比不同的水分子数据, 核量子效应反转的行为依旧可见, 但是反转点各不相同, 表明核量子效应非常依赖于局域环境, 揭示出在单键尺度上探测氢键强度对于准确提取核量子效应的影响至关重要, 同时也解释了长期以来传统谱学手段不能获得氢键量子成分的原因. 本研究不仅加深了人们对氢核的量子特性的理解, 而且也为人从单键水平上研究氢键网络体系开辟了一条新的路径. 此外, 英国Michaelides课题组^[73]系统计算了核量子效应对不同氢键体系中氢键强度的影响, 也发现氢核的量子效应会弱化弱氢键, 而强化强氢键, 说明该物理图像具有一定的普适性. 该工作从原子尺度上验证了早在20世纪50年代人们就观察发现的Ubbelohde效应^[74], 即在氢键系统中, 如果把H替换成D, 分子间的相互作用(即氢键)强弱可以发生改变. 其宏观体现上即为同位素效应, 如重水D₂O的熔点(沸点)相对于H₂O高3.82 K (1.45 K), 而重水D₂O的三相点相对于H₂O低3.25 K. 原子尺度上水的核量子效应研究也为理解水的新奇物性和同位素效应提供了全新的思路.

3.4 水与离子相互作用

水的结构本来就非常复杂, 加上离子电场的影响, 其结构变得更加复杂. 由于离子与水之间的相互作用, 离子不仅会影响水的氢键网络构型, 而且会影响水分子的振动、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, 并影响离子的动力学性质, 如离子的输运和传导. 尤其是在受限体系(如纳米流体)中, 由于尺寸效应, 这种影响尤为明显^[75-77]. 水与离子的相互作用在很多自然过程和技术领域中扮演着极其重要的角色, 如盐的溶解、生物离子通道中的离子传输、金属腐蚀、气溶胶的形核生长、海水淡化等^[78-82]. 在原子尺度上研究水与离子的相互作用对于理解这些过程具有重要的意义. 下面将介绍本课题组^[83]利用STM和AFM在原子尺度下揭示离子水合物的微观结构及其在NaCl表面输运的动力学幻数现象, 并研究盐的溶

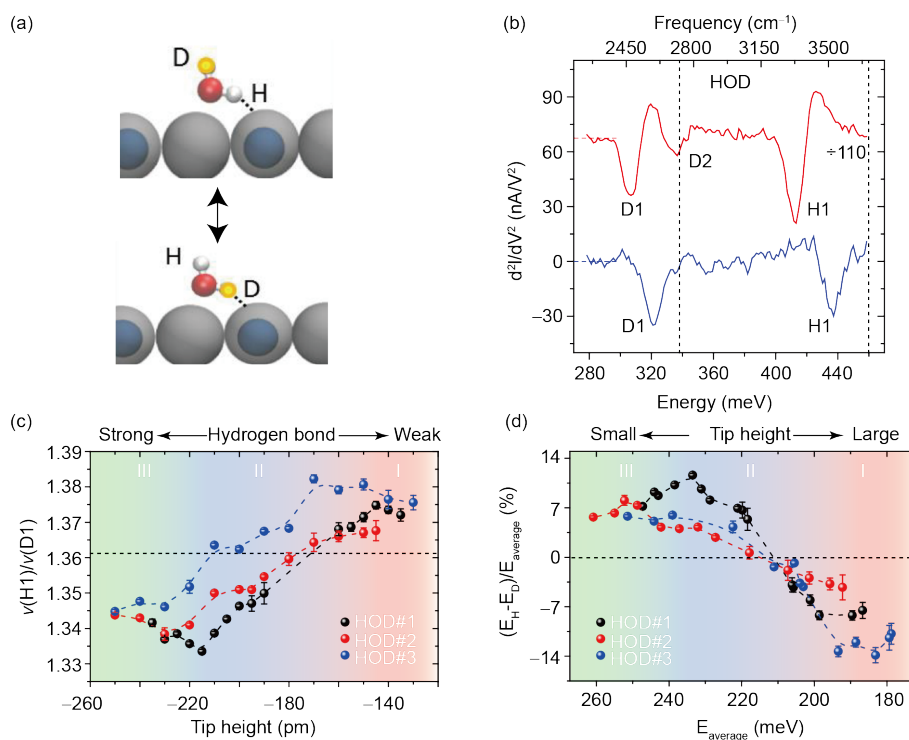


图 9 核量子效应对HOD与Cl离子之间氢键强度的影响. (a) HOD水分子在NaCl表面的吸附结构示意图. 高能量的隧道电子会激发HOD上下快速翻转, 因此OD和OH会交替与衬底Cl原子形成氢键(虚线). (b) HOD分子伸缩振动模式的高分辨IETS谱线. (c) H1和D1振动模式的频率之比与针尖高度的关系: 随针尖高度的降低先增加(区域I), 后降低(区域II)直到出现反转(区域III). OH和OD自由伸展模式的频率之比(1.361)用水平虚线标记出. (d) O-H \cdots Cl (E_H)和O-D \cdots Cl (E_D)的氢键能量相对差异与二者氢键能量的平均值之间的关系. 不同颜色(红、蓝、黑)的数据点代表从不同的HOD分子上采集的数值, 其趋势相似^[34](网络版彩图)

Figure 9 Nuclear quantum effects on H-bonding strength between HOD monomers and Cl⁻. (a) Schematic of the water (HOD) adsorbed on NaCl. (b) High-resolution IETS showing the stretching mode of HOD. (c) Ratio between the frequency (ν) of H1 and D1 as a function of tip height for three different HOD monomers. The ratio increases in area I, decreases in area II and finally reverses in area III. The ratio (1.361) between the frequency of the free OH and OD stretching modes is denoted by a horizontal dashed line. (d) Relative difference between H-bond energies of O-H \cdots Cl (E_H) and O-D \cdots Cl (E_D) as a function of their average. Red, blue and black data points which are from three different HOD molecules show the same tendency ^[34] (color online).

解过程.

3.4.1 离子水合物的微观结构和输运动力学中的幻数效应

离子水合作用在很多应用领域和自然过程中扮演着重要的角色, 然而离子水合物的微观结构和动力学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. 虽然经过了一百多年的努力, 关于离子水合的诸多问题(如离子的水合壳层数、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)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上述问题更加复杂. 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. 前面已经提到, 传统的谱学技术空间分辨能力较差, 只能得到平均效应, 实验数据的归因异常困难, 因此受到很大的限制. 分子模拟虽然成为在原子尺度上研究水合性质的强大工具, 但是结果的可靠性严重依赖于很多因素, 如所采用的相互作用势、对长程相互作用合理的处置, 以及模拟的时间和尺度等^[84]. 因此, 仍然缺乏一个普遍的物理图像来描述水合作用对离子在界面上输运的影响, 而且离子水合物的原子结构和输运行为之间的关联仍然有待建立.

本课题组^[83]使用STM和AFM的联合系统, 通过原

子分子操纵技术, 在NaCl表面可控地制备出Na⁺离子水合物团簇(包含1~5个水分子), 并且结合STM、AFM、DFT计算以及AFM模拟, 在实空间精确地确定了NaCl表面的各种Na⁺离子水合物的原子构型(图10). 值得指出的是, 前面发展的非侵扰的AFM成像技术^[24]扮演着重要的角色. 一方面, 它可以给出比STM图像更高分辨的细节信息. 例如, AFM图像中最暗的位点来

源于带正电的Na⁺离子, 其最近邻的亮点来源于带负电的氧原子(图10中白色箭头所示), 而弧线所指示的暗环来源于水分子中的H原子. 因此, 这种亚分子级的成像技术能极大地帮助确定离子水合物的构型. 另一方面, 它可以有效地避免针尖对离子水合物的扰动. 离子水合物不是特别稳定, 甚至存在一些亚稳态结构, 近距离的成像很容易扰动离子水合物.

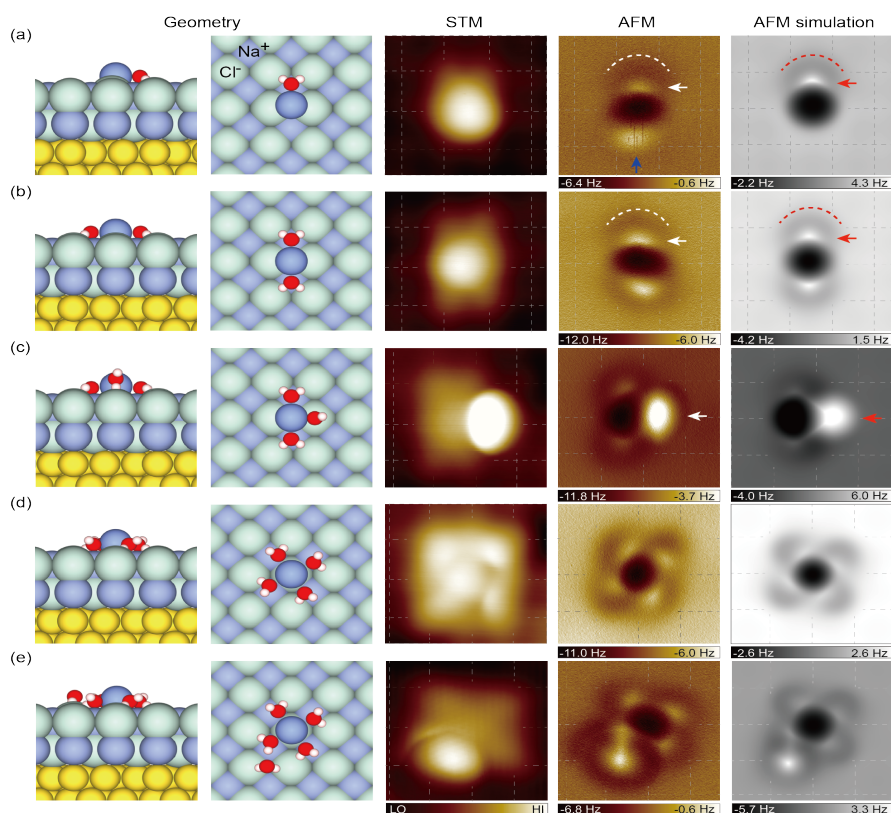


图 10 Na⁺水合物的结构和高分辨STM/AFM成像. (a~e) Na⁺·nD₂O ($n=1\sim 5$)的原子模型(左, 侧视图; 右: 顶视图)、STM、AFM图(用CO针尖获得)和AFM模拟图. H、O、Cl、Na原子分别用白色、红色、蓝绿色和紫色小球表示. 水合物中Na⁺离子的颜色被稍微调深, 用以区分衬底中的Na⁺离子. 扫描条件: (a) $V=100$ mV, $I=20$ pA; (b) $V=150$ mV, $I=30$ pA; (c) $V=100$ mV, $I=30$ pA; (d) $V=100$ mV, $I=50$ pA; (e) $V=100$ mV, $I=15$ pA. 所有的模拟图都是用四极针尖($k=0.75$ N/m, $Q=-0.2e$)模拟的. 图像的尺寸为: $1.5\text{ nm}\times 1.5\text{ nm}$ ^[83] (网络版彩图)

Figure 10 Geometries and high-resolution STM/AFM images of Na⁺ hydrates. (a~e) The atomic models (the first column shows the side view; the second column shows the top view), STM and AFM images (acquired with a CO tip) and AFM simulations of Na⁺·nD₂O clusters ($n=1\sim 5$), respectively. H, O, Cl, Na and Au atoms are denoted as white, red, green, purple and yellow spheres, respectively. The color of Na⁺ in the hydrates is adjusted darker to distinguish with Na⁺ in the substrate. The set points of the STM images are: (a) $V=100$ mV, $I=20$ pA; (b) $V=150$ mV, $I=30$ pA; (c) $V=100$ mV, $I=30$ pA; (d) $V=100$ mV, $I=50$ pA; (e) $V=100$ mV, $I=15$ pA, respectively. All the AFM simulations were done with a quadrupole tip ($k=0.75$ N/m, $Q=-0.2e$). The sizes of images are $1.5\text{ nm}\times 1.5\text{ nm}$ [83] (color online).

为了进一步在低温下研究离子水合物在NaCl表面上的动力学输运性质, 我们利用非弹性电子隧穿技术, 注入“热电子”激发单个离子水合物在NaCl表面上的扩散(图11(a)). 对比各个离子水合物扩散的难易程度, 我们发现了一种有趣的幻数效应(图11(b)): 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, 其迁移率比其他水合物高1~2个量级, 甚至远高于体相离子的迁移率. 结合DFT计算, 我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. 具体来说, 包含一个、两个、四个、五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, 因此在衬底上束缚很紧, 不容易运动; 而含有三个水分

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, 再加上三个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(仅~80 meV, 图11(c)), 因此迁移率显著提高. 由于生活中的离子运输过程大多数发生在室温下, 为了研究这种幻数效应是否在室温下依旧存在, 我们进行了分子动力学模拟. 结果表明, 此幻数效应在很大温度范围内存在(包括室温) (图11(d)). 此外, 值得一提的是, 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, 尽管“幻数”值随体系的的不同而存在差异.

长期以来, 连续介质模型被广泛用来理解水溶液

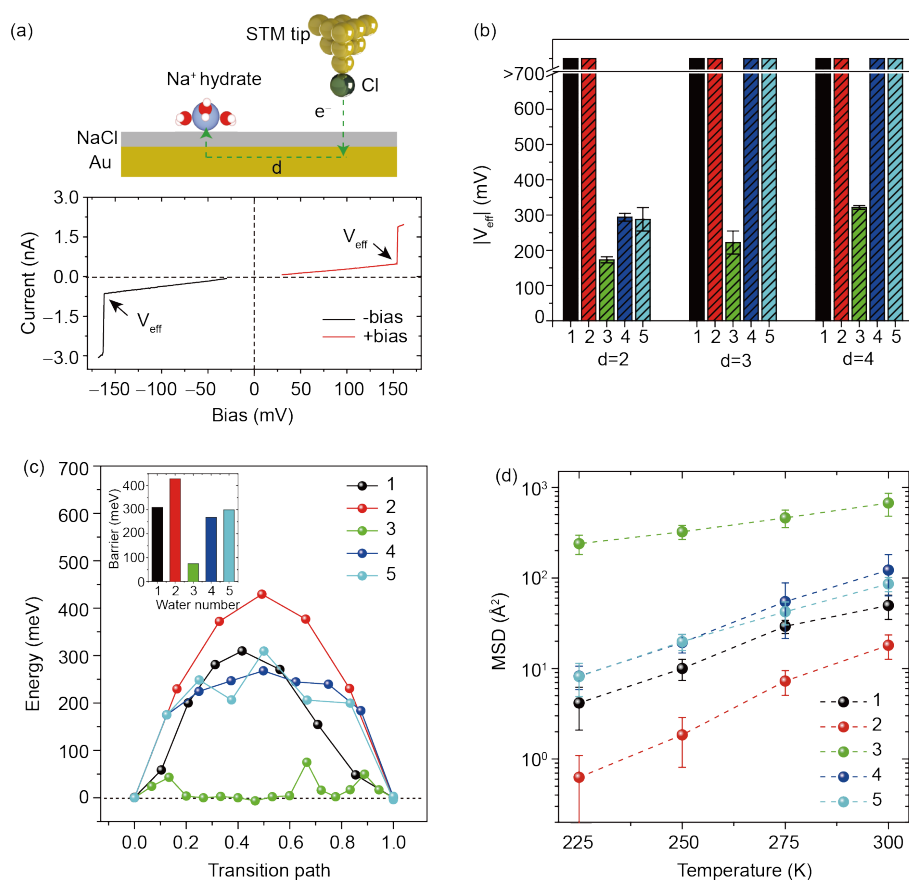


图 11 钠离子水合物在NaCl表面运输的幻数效应. (a) 非弹性电子诱导的钠离子水合物扩散的示意图和对应的电流曲线; (b) 不同离子水合物在不同针尖横向距离($d=2, 3, 4$ 个NaCl晶格)下的扩散难易程度 V_{eff} 的比较; (c) DFT计算得到的不同离子水合物 $\text{Na}^+ \cdot n\text{D}_2\text{O}$ ($n=1\sim 5$)在NaCl表面扩散的势垒; (d) 分子动力学模拟得到的不同离子水合物在225~300 K下1 ns时间内扩散的均方位移^[83] (网络版彩图)

Figure 11 Magic number effect on the Na⁺ ion transport on NaCl surface. (a) Schematic diagram of the inelastic electron excitation of the Na⁺ hydrates and the corresponding current curve; (b) comparison of V_{eff} of different ion hydrates at a lateral distance of $d \times$ the lattice constant of NaCl(001) ($d=2, 3, 4$); (c) calculated diffusion barrier of $\text{Na}^+ \cdot n\text{D}_2\text{O}$ ($n=1\sim 5$) by DFT; (d) mean-square displacements (MSD) in 1 ns of $\text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1\sim 5$) between 225 and 300 K by molecular dynamics simulation [83] (color online).

中的离子输运过程, 而忽略了离子、水和界面相互作用的微观细节. 此工作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. 研究表明, 有可能通过改变界面晶格的对称性和周期性来控制受限环境如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. 这对盐溶解、离子电池、电化学、防腐蚀、海水淡化等很多相关的应用领域都具有重要的潜在意义. 此工作发展的实验技术开辟了原子尺度上研究离子水合作用的新道路, 有望应用到更多的水合物体系, 如蛋白质的水合作用. 最近日本Shiotari等^[85]在Cu(110)表面也发现了类似的水分子影响Na原子扩散的现象.

3.4.2 盐在低温下的溶解

由于NaCl在大气化学、气象、生物和海水纯化等方面扮演着重要的角色^[86-90], 所以其溶解机制是一个重要的科学问题. 虽然人们在理论和实验方面都做了很多努力, 但是在微观上理解NaCl的溶解仍然处于初期, 这主要是因为缺乏原子尺度的认识. 此外, 考虑到大气条件下冰覆盖的NaCl气溶胶颗粒大量存在, 理解NaCl在冰点以下的溶解也具有重要意义.

本课题组^[91]利用低温STM, 在实空间以原子精度研究了覆盖有水分子的NaCl双层岛在低温下的溶解过程. 前面已经提到, 在77 K下NaCl岛表面被二维冰层完全覆盖(图12(a, b)). 系统性的升温实验表明, 冰层在145 K以下仍保持稳定. 但是145 K时冰层中开始出现许多“云”状特征(蓝色箭头, 图12(c)). 我们推测这些“云”状特征应该对应于NaCl溶解过程中的中间态. 继续升温到155 K导致冰层完全脱附(图12(d)). 而且, 双层NaCl岛部分分解, 在双层NaCl岛边缘和中间分别形成亮边和孔洞. 孔洞里面是Au(111)表面, 而亮边是水分子脱附后溶解的双层NaCl重新晶化形成三层NaCl(图12(e)). 双层NaCl岛在没有水分子时可以在室温下稳定, 而更高温度会使双层NaCl岛转化成三层岛, 这表明三层NaCl岛比双层NaCl岛热力学上更稳定(图12(f)), 双层NaCl岛的形成和稳定是一个纯的动力学效应. 水分子和NaCl之间的相互作用可以大大降低双层NaCl和三层NaCl之间的动力学势垒, 这促进了低温下双层NaCl向三层NaCl的转化. 此外, 由于二维冰中的大多数水分子吸附在Na⁺上方, 水分子与Na⁺之间的相

互作用比桥位水与Cl⁻之间的相互作用强得多^[92]. 因此, 在低温下, 水分子和NaCl中的Na⁺的相互作用应该是溶解NaCl的主要驱动力. 该工作从原子尺度上为低温下盐的溶解提供了清晰的物理图像. 考虑到室温下水分子特别容易运动, 没有形成类似二维冰那样非常有序的结构, 因此这个图像在室温下可能不成立. 考虑到含有三个水分子的钠离子水合物更容易扩散(见3.4.1节), 我们猜想也可能存在特定数目的水分子更利于单个钠离子或者氯离子从NaCl晶体表面解离脱附. 不过这还需要进一步的实验来进行探究.

3.5 表面水的催化分解

水在固体表面除了常见的物理吸附外, 还可能出现化学吸附, 甚至发生分解. 由于世界范围内的能源和环境问题, 水的催化分解制氢是一个极其重要的课题, 引起研究人员的广泛关注. 水在大多数金属表面不会发生分解(除了一些催化活性很强的材料, 如Ru和Ir等), 但是如果在表面存在化学吸附的氧原子, 则很容易与水反应, 使水分子分解产生OH. 这个反应即使在低于150 K的低温下的许多表面都可以轻易发生, 如Pt(111)^[93,94]、Cu(110)^[51,95]和Ru(0001)^[96,97]. 反应之后形成混合的OH-H₂O氢键网络. 然而, 由于大部分研究缺乏亚分子级分辨能力, 无法准确识别分解和未分解的水分子, 因此水分子、水团簇和水层在金属表面的分解吸附仍然存在很大的争论.

除了金属表面外, 水还可以在很多金属氧化物表面发生分解, 如TiO₂^[98]、铁氧化物^[59]、LaAlO₃/SrTiO₃界面^[99]等. 氧化物表面的缺陷往往被认为是重要的催化活性位点, 然而普通光学手段无法直接证明这一点, 尤其是当体系含有多种缺陷时, 鉴别哪种缺陷对催化起着关键作用更加具有挑战性. STM的原子尺度研究可以提供直接的实验证据, 对理解氧化物表面催化机理起到了重要的推动作用. TiO₂是一种非常重要的光催化材料, 水在TiO₂上的吸附、扩散和分解, 是一个研究热点. 在金红石TiO₂(110)表面, STM实验观测表明水分子吸附在Ti原子链上, 在氧缺陷处很容易发生分解, 变成OH^[100~102](图13). RuO₂(110)表面与TiO₂(110)表面的结构非常相似, 也被广泛用来光催化分解水^[103]. 此外, 水在相当一部分氧化物表面也可以直接分解, 而不需要缺陷的参与. 自然界的赤铁矿单晶 α -Fe₂O₃(0001)有多个不同的表面: Fe₂O₃(0001), FeO

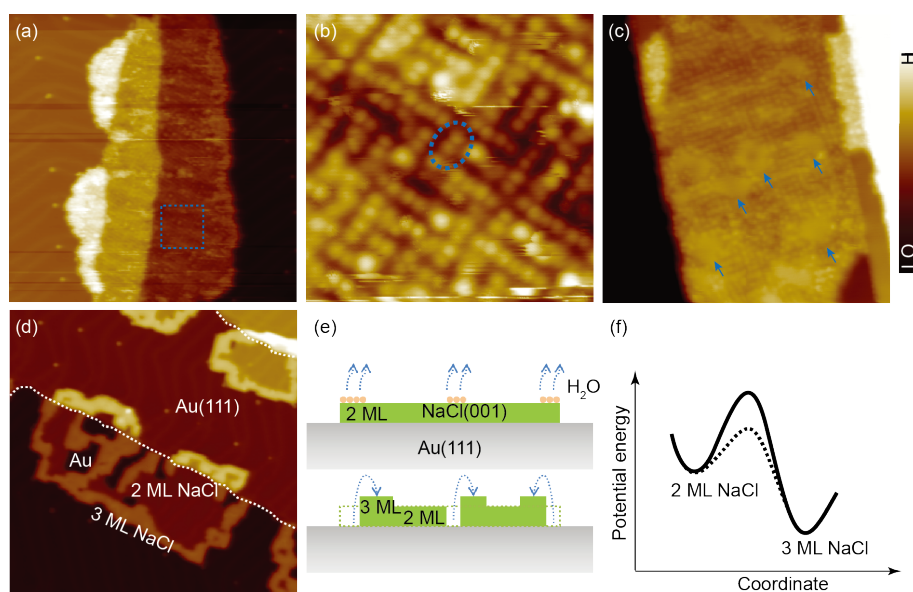


图 12 二维冰覆盖下的NaCl岛的初期溶解和分解. (a) 二维冰覆盖下的NaCl岛的STM图. (b) 图(a)中方框部分的放大STM图. 它展示出成对儿的亮点(其中一个用椭圆虚线标出)形成的规则阵列. (c) 加热到145 K持续20 min后的STM图. 箭头指示“云”状特征. (d) 加热到155 K持续20 min后在77 K下扫描得到的STM图. 金表面的台阶用白色虚线标出. (e) 伴随冰覆盖层脱附的NaCl分解示意图. (f) 有(虚线)无(实线)水分子两层和三层NaCl转换的势垒示意图. 扫描条件: (a) $V=200$ mV, $I=10$ pA; (b) $V=200$ mV, $I=10$ pA; (c) $V=100$ mV, $I=10$ pA; (d) $V=200$ mV, $I=10$ pA. 图像尺寸: (a) $52\text{ nm}\times 52\text{ nm}$; (b) $8\text{ nm}\times 8\text{ nm}$; (c) $31\text{ nm}\times 31\text{ nm}$; (d) $50\text{ nm}\times 50\text{ nm}$ ^[91] (网络版彩图)

Figure 12 The initial dissolution stage and decomposition of bilayer NaCl islands covered by a 2D ice overlayer. (a) STM image of a bilayer NaCl island covered by a 2D ice overlayer. (b) Zoom-in STM image of the region denoted by a blue dashed square in (a). It shows a regular array of paired protrusions (with one highlighted by a blue dotted ellipse). (c) STM image of the same sample after being heated to 145 K for 20 min. The arrows highlight the “cloud” features. (d) STM image scanned at 77 K after heating up the sample to 155 K for 20 min. The ice overlayer was completely desorbed, leading to the formation of the triple-layer NaCl and exposure of the bare Au substrate. Step edges of the Au (111) surface are highlighted by white dotted lines. (e) Schematic drawing of the NaCl decomposition upon the desorption of the ice overlayer. (f) Schematic potential energy landscape of the transition between bilayer and triple-layer NaCl without (solid) and with (dotted) water molecules. Set points are: (a) $V=200$ mV and $I=10$ pA; (b) $V=200$ mV and $I=10$ pA; (c) $V=100$ mV and $I=10$ pA; (d) $V=200$ mV and $I=10$ pA. The sizes are: (a) $52\text{ nm}\times 52\text{ nm}$; (b) $8\text{ nm}\times 8\text{ nm}$; (c) $31\text{ nm}\times 31\text{ nm}$; (d) $50\text{ nm}\times 50\text{ nm}$ ^[91] (color online).

(111)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. 温度高至235 K时, 水只能稳定吸附在Fe终止的 $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 表面, 在温度235~245 K之间时, 水在其表面分解产生 $\text{OH}^{[104]}$. 在 Sr_2RuO_4 表面形成的水单层, 是由水和水分解后的 OH 组成, 其中水吸附在Sr顶位, 而 OH 吸附在Sr-Sr桥位^[105]. 直到目前, 人们对于水在氧化物表面的吸附反应的机理仍然很不清楚, 理解也非常片面, 缺乏统一的图像, 需要进一步研究.

4 总结与展望

从20世纪90年代初, 扫描探针技术就开始用于界面(尤其是金属表面)水的研究, 并且取得了丰硕的成果, 大大加深了人们对于界面水的结构和性质的认识, 对表面浸润水层的传统双层冰模型提出了挑战. 近些

年, 人们逐渐将扫描探针技术扩展到更为复杂的绝缘体或者半导体表面, 揭示出界面水很多新奇的物理和化学现象. 在技术上, 扫描探针技术的空间分辨率从单个水分子水平逐渐推向了亚分子级水平, 使得在实空间和能量空间获取氢核的自由度成为可能, 进一步推动了表面水的微观研究. 本文主要总结了本课题组在水-盐界面上的最新研究进展, 包括: 稳态和亚稳态水团簇、新奇的二维冰结构、水分子团簇中质子的协同隧穿现象、核量子效应对氢键强度的影响、低温下盐的溶解、离子水合物的结构和动力学等, 此外, 也简要评述了各种氧化物表面水的催化分解研究.

到目前为止, 大部分扫描探针技术研究的界面水体系还比较简单和理想化, 主要集中在表面上的水团簇、亚单层和单层水, 如何将扫描探针技术应用于多层水的研究将是未来的一个重要课题. 最近发展起来

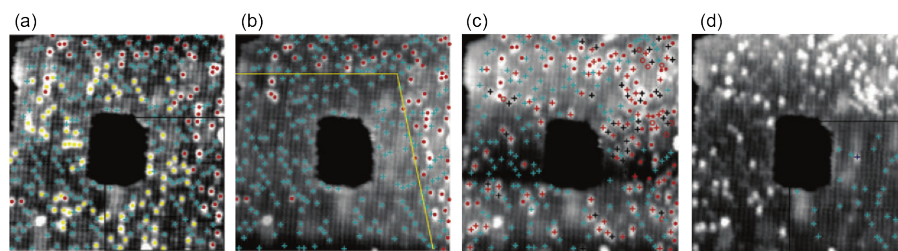


图 13 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的STM图. (a) 蓝色十字叉代表同时出现在(b)图中的 A_d 缺陷, 红色圆圈代表 A_b 缺陷, 黄色圆圈代表从(a)到(b)过程中移除的 A_b 缺陷. 黑色方框代表第二次高压扫描的区域. (b) 接下来的3 V扫描. 黄色线代表下方3 V电压扫描区域的近似边界. 蓝色十字叉和红色圆圈分别代表 A_d 和 A_b 缺陷. (c) 接下来生长0.1 L水. 蓝色十字叉和红色实心圆圈分别代表在(b)中出现过的 A_d 和 A_b 缺陷. 红色空心圆圈代表在(b)中出现而没有在(c)中出现的 A_b 缺陷位置. (d) 接下来的另一个3 V扫描. 方框代表第二个3 V扫描的区域. 蓝色和黑色十字叉分别代表 A_d 和 A_b 缺陷^[102] (网络版彩图)

Figure 13 STM images of $\text{TiO}_2(110)$ surface. (a) The blue crosses denote A_d defects that are also present in (b), the red circles denote A_b defects and the yellow circles denote A_b defects that are removed to form the image in (b). The black rectangle indicates the area where the second high-voltage scan will occur. (b) Following a 3 V scan. The yellow lines indicate the approximate boundaries beneath which the 3 V scan was applied. Blue crosses and red circles denote A_d and A_b defects, respectively. (c) Following exposure to 0.1 L water. Blue crosses and filled red circles denote A_d and A_b defects, respectively, which were present in (b). Open red circles indicate positions where A_b defects were present in (b) but not in (c). Red crosses denote new A_b species that reside where A_d defects were positioned in (b) and black crosses denote new A_b species appearing elsewhere. (d) Following another 3 V scan. The rectangle indicates the region of the second high-voltage scan. Blue and black crosses denote A_d and A_b defects, respectively ^[102] (color online).

的亚分子级分辨AFM成像技术显示出了很好的潜力, 有望在这个方向上发挥重要的作用. 高分辨AFM成像技术还可应用于研究绝缘或导电性差的功能氧化物表面水的微观结构以及催化分解行为, 从原子尺度探索催化反应的机制. 此外, AFM也有望实现体相冰表面氢键网络结构的高分辨表征, 澄清相转变以及预融化等过程的微观机制.

由于涉及几何尺寸效应的影响, 受限水表现出很多与体相水极为不同的奇特的结构和物性, 在材料科学、地质学、生物学、摩擦学和纳米科学等扮演着重要的角色. 例如, 疏水石墨烯夹层中的水形成四角晶格的二维冰结构^[106], 受限在纳米孔道中水的输运规律^[107]、相转变温度^[108]以及介电性质^[109]与体相水大为不同. 目前通过微加工以及化学合成等技术手段, 可以将水分子限域在二维材料薄膜^[110]、一维碳纳米管甚至零维富勒烯^[111,112]中, 这为扫描探针技术研究受限状态下的水提供了一个绝佳的平台. 此外, 我们也可以在金属表面上通过分子束外延自组织生长高分子聚合物材料^[113](共价有机框架和金属有机框架), 研究限制在其中的水团簇、一维水链、二维水岛和多层水的氢键构型, 及其随温度、压强和覆盖度变化而出现的相变过程, 揭示受限条件下核量子效应对水的微观结构和特性的影响. 进一步通过自组装技术, 可以精确调控共价有机框架和金属有机框架的限域尺寸, 探索几何尺寸效应的影响.

目前, 利用扫描探针技术研究水合相互作用还处于初级的阶段, 有很多科学问题需要澄清. 我们最近的工作展示了在原子尺度上研究水与盐离子的相互作用的可能性, 同时也留下很多亟待解决的问题, 包括: 正负离子的不对称性、离子半径和离子价态的影响、离子对水的氢键网络的局域扰动等. 此外, 水与各种生命活动密切相关, 微观上表征水与离子以及生物分子相互作用对于理解生物水的各种功能十分关键, 如蛋白质的折叠^[114,115]、酶功能^[116]、分子识别^[117]、生物离子通道^[82,118]和水通道^[118]等. 扫描探针技术有望进一步研究生物分子的水合作用, 探测生物分子水合物的微观结构和动力学. 最后, 气体水合物的研究也值得关注, 这对于理解可燃冰的形成、储存和开采具有重要的意义.

同时我们也应该意识到, 表面水的研究还面临着很多问题和挑战. 目前大多数高分辨的技术手段都需要超高真空和低温的极端环境, 这时候水的结构与常温常压下的液体水具有很大的差别, 理解液体水的物理和化学性质对于人类的日常生活和生命活动至关重要. 然而, 液体水的微观成像及动力学研究非常困难, 尤其是很难探测局域环境对水的结构和动力学的影响. 钻石中的氮-空位色心(NV center)是原子尺度上的固态量子探针, 具有稳定的量子态且易于对其进行相干操控. NV探针能够对样品进行非破坏式探测, 可以兼容液体和生物体系等多种体系, 并具备超高的磁探

测灵敏度(可探测单个核自旋产生的磁场). 将NV探针集成在扫描探针系统中^[119,120]可用于实现原子/分子级别的核自旋探测, 这项技术有望在大气和溶液环境中实现高灵敏度、高分辨率的表面或者受限水的微观结构研究. 另一方面, 水中很多动力学过程, 如质子转移、能量弛豫、氢键成键和断键等, 通常发生在超快的时间尺度(飞秒), 而扫描探针技术的时间分辨由于

电路带宽的限制只能到微秒. 为了提高扫描探针技术的时间分辨率, 其中一种比较可行的办法是将超快激光的泵浦-探测技术和扫描探针技术相结合^[121-123], 实时跟踪表面水的各种动力学过程, 同时实现原子级的空间分辨和飞秒级的时间分辨. 相信这些技术的发展将会打开水研究新的大门, 刷新人们对于界面水的认知, 给我们带来持续的惊喜.

参考文献

- 1 Arunan E, Desiraju GR, Klein RA, Sadlej J, Scheiner S, Alkorta I, Clary DC, Crabtree RH, Dannenberg JJ, Hobza P, Kjaergaard HG, Legon AC, Mennucci B, Nesbitt DJ. *Pure Appl Chem*, 2011, 83: 1637-1641
- 2 Henderson MA. *Surf Sci Rep*, 2002, 46: 1-308
- 3 Hodgson A, Haq S. *Surf Sci Rep*, 2009, 64: 381-451
- 4 Al-Abadleh HA, Grassian VH. *Surf Sci Rep*, 2003, 52: 63-161
- 5 Madey T. *Vacuum*, 1990, 40: 224
- 6 Benoit M, Marx D, Parrinello M. *Nature*, 1998, 392: 258-261
- 7 Soper AK, Benmore CJ. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 065502
- 8 Ceriotti M, Fang W, Kusalik PG, McKenzie RH, Michaelides A, Morales MA, Markland TE. *Chem Rev*, 2016, 116: 7529-7550
- 9 Ernst JA, Clubb RT, Zhou HX, Gronenborn AM, Marius Clore G. *Science*, 1995, 267: 1813-1817
- 10 Braun J, Glebov A, Graham AP, Menzel A, Toennies JP. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 2638-2641
- 11 Glebov AL, Graham AP, Menzel A. *Surf Sci*, 1999, 427-428: 22-26
- 12 Sun T, Lin FH, Campbell RL, Allingham JS, Davies PL. *Science*, 2014, 343: 795-798
- 13 Doering DL, Madey TE. *Surf Sci*, 1982, 123: 305-337
- 14 Nakamura M, Ito M. *Chem Phys Lett*, 2000, 325: 293-298
- 15 Tulk CA, Benmore CJ, Urquidí J, Klug DD, Neufeind J, Tomberli B, Egelstaff PA. *Science*, 2002, 297: 1320-1323
- 16 Nauta K, Miller RE. *Science*, 2000, 287: 293-295
- 17 Pérez C, Muckle MT, Zaleski DP, Seifert NA, Temelso B, Shields GC, Kisiel Z, Pate BH. *Science*, 2012, 336: 897-901
- 18 Carrasco J, Hodgson A, Michaelides A. *Nat Mater*, 2012, 11: 667-674
- 19 Repp J, Meyer G, Stojković SM, Gourdon A, Joachim C. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 026803
- 20 Michaelides A, Morgenstern K. *Nat Mater*, 2007, 6: 597-601
- 21 Mitsui T, Rose MK, Fomin E, Ogletree DF, Salmeron M. *Science*, 2002, 297: 1850-1852
- 22 Morgenstern K, Nieminen J. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 066102
- 23 Guo J, Meng X, Chen J, Peng J, Sheng J, Li XZ, Xu L, Shi JR, Wang E, Jiang Y. *Nat Mater*, 2014, 13: 184-189
- 24 Peng J, Guo J, Hapala P, Cao D, Ma R, Cheng B, Xu L, Ondráček M, Jelínek P, Wang E, Jiang Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 122
- 25 Shiotari A, Sugimoto Y. *Nat Commun*, 2017, 8: 14313
- 26 Stipe BC, Rezaei MA, Ho W. *Science*, 1998, 280: 1732-1735
- 27 Gawronski H, Mehlhorn M, Morgenstern K. *Science*, 2008, 319: 930-933
- 28 Kim Y, Komeda T, Kawai M. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 126104
- 29 Heinrich AJ, Lutz CP, Gupta JA, Eigler DM. *Science*, 2002, 298: 1381-1387
- 30 Lorente N, Persson M. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 2997-3000
- 31 Galperin M, Ratner MA, Nitzan A, Troisi A. *Science*, 2008, 319: 1056-1060
- 32 Morgenstern K. *Surf Sci*, 2002, 504: 293-300
- 33 Persson BNJ, Baratoff A. *Phys Rev Lett*, 1987, 59: 339-342
- 34 Guo J, Lü JT, Feng Y, Chen J, Peng J, Lin Z, Meng X, Wang Z, Li XZ, Wang EG, Jiang Y. *Science*, 2016, 352: 321-325

- 35 Gawronski H, Carrasco J, Michaelides A, Morgenstern K. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 136102
- 36 Mehlhorn M, Morgenstern K. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 246101
- 37 Thürmer K, Bartelt NC. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 186101
- 38 Salmeron M, Bluhm H, Tatarikhov M, Ketteler G, Shimizu TK, Mugarza A, Deng X, Herranz T, Yamamoto S, Nilsson A. *Faraday Discuss*, 2009, 141: 221–229
- 39 Tatarikhov M, Fomin E, Salmeron M, Andersson K, Ogasawara H, Pettersson LGM, Nilsson A, Cerdá JI. *J Chem Phys*, 2008, 129: 154109
- 40 Yamada T, Tamamori S, Okuyama H, Aruga T. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 036105
- 41 Carrasco J, Michaelides A, Forster M, Haq S, Raval R, Hodgson A. *Nat Mater*, 2009, 8: 427–431
- 42 Nie S, Feibelman PJ, Bartelt NC, Thürmer K. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 026102
- 43 Verdager A, Sacha GM, Bluhm H, Salmeron M. *Chem Rev*, 2006, 106: 1478–1510
- 44 Ewing GE. *Chem Rev*, 2006, 106: 1511–1526
- 45 Rossi MJ. *Chem Rev*, 2003, 103: 4823–4882
- 46 Chen J, Guo J, Meng X, Peng J, Sheng J, Xu L, Jiang Y, Li XZ, Wang EG. *Nat Commun*, 2014, 5: 4056
- 47 Fölsch S, Stock A, Henzler M. *Surf Sci*, 1992, 264: 65–72
- 48 Peters SJ, Ewing GE. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 10880–10886
- 49 Park JM, Cho JH, Kim KS. *Phys Rev B*, 2004, 69: 233403
- 50 Yang Y, Meng S, Wang EG. *Phys Rev B*, 2006, 74: 245409
- 51 Forster M, Raval R, Hodgson A, Carrasco J, Michaelides A. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 046103
- 52 Masgrau L. *Science*, 2006, 312: 1600–1600
- 53 Horiuchi S, Tokunaga Y, Giovannetti G, Picozzi S, Itoh H, Shimano R, Kumai R, Tokura Y. *Nature*, 2010, 463: 789–792
- 54 Brougham DF, Caciuffo R, Horsewill AJ. *Nature*, 1999, 397: 241–243
- 55 Bove LE, Klotz S, Paciaroni A, Sacchetti F. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 165901
- 56 Drechsel-Grau C, Marx D. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 148302
- 57 Kumagai T, Shiotari A, Okuyama H, Hatta S, Aruga T, Hamada I, Frederiksen T, Ueba H. *Nat Mater*, 2012, 11: 167–172
- 58 Liljeroth P, Repp J, Meyer G. *Science*, 2007, 317: 1203–1206
- 59 Merte LR, Peng G, Bechstein R, Rieboldt F, Farberow CA, Grabow LC, Kudernatsch W, Wendt S, Laegsgaard E, Mavrikakis M, Besenbacher F. *Science*, 2012, 336: 889–893
- 60 Auwärter W, Seufert K, Bischoff F, Ecija D, Vijayaraghavan S, Joshi S, Klappenberger F, Samudrala N, Barth JV. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 41–46
- 61 Meng X, Guo J, Peng J, Chen J, Wang Z, Shi JR, Li XZ, Wang EG, Jiang Y. *Nat Phys*, 2015, 11: 235–239
- 62 Feng Y, Wang Z, Guo J, Chen J, Wang EG, Jiang Y, Li XZ. *J Chem Phys*, 2018, 148: 102329
- 63 Yen F, Gao T. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 2822–2825
- 64 Richardson JO, Pérez C, Lobsiger S, Reid AA, Temelso B, Shields GC, Kisiel Z, Wales DJ, Pate BH, Althorpe SC. *Science*, 2016, 351: 1310–1313
- 65 Paesani F, Voth GA. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 5702–5719
- 66 Tuckerman ME. *Science*, 1997, 275: 817–820
- 67 Voth GA, Chandler D, Miller WH. *J Chem Phys*, 1989, 91: 7749–7760
- 68 Li XZ, Walker B, Michaelides A. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 6369–6373
- 69 Nagata Y, Pool RE, Backus EHG, Bonn M. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 226101
- 70 Morrone JA, Car R. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 017801
- 71 Harada Y, Tokushima T, Horikawa Y, Takahashi O, Niwa H, Kobayashi M, Oshima M, Senba Y, Ohashi H, Wikfeldt KT, Nilsson A, Pettersson LGM, Shin S. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 193001
- 72 Rozenberg M, Loewenschuss A, Marcus Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 2699–2702
- 73 Fang W, Chen J, Rossi M, Feng Y, Li XZ, Michaelides A. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 2125–2131
- 74 Ubbelohde AR, Gallagher KJ. *Acta Cryst*, 1955, 8: 71–83
- 75 Schoch RB, Han J, Renaud P. *Rev Mod Phys*, 2008, 80: 839–883

- 76 Guo W, Tian Y, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 2834–2846
- 77 Whitby M, Quirke N. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 87–94
- 78 Sipilä M, Sarnela N, Jokinen T, Henschel H, Junninen H, Kontkanen J, Richters S, Kangasluoma J, Franchin A, Peräkylä O, Rissanen MP, Ehn M, Vehkamäki H, Kurten T, Berndt T, Petäjä T, Worsnop D, Ceburnis D, Kerminen VM, Kulmala M, O'Dowd C. *Nature*, 2016, 537: 532–534
- 79 Klimeš J, Bowler DR, Michaelides A. *J Chem Phys*, 2013, 139: 234702
- 80 Cohen-Tanugi D, Grossman JC. *Nano Lett*, 2012, 12: 3602–3608
- 81 Payandeh J, Scheuer T, Zheng N, Catterall WA. *Nature*, 2011, 475: 353–358
- 82 Gouaux E, Mackinnon R. *Science*, 2005, 310: 1461–1465
- 83 Peng J, Cao D, He Z, Guo J, Hapala P, Ma R, Cheng B, Chen J, Xie WJ, Li XZ, Jelínek P, Xu LM, Gao YQ, Wang EG, Jiang Y. *Nature*, 2018, 557: 701–705
- 84 Carrillo-Tripp M, Saint-Martin H, Ortega-Blake I. *J Chem Phys*, 2003, 118: 7062–7073
- 85 Shiotari A, Okuyama H, Hatta S, Aruga T, Hamada I. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 12210–12216
- 86 Finlayson-Pitts BJ. *Chem Rev*, 2003, 103: 4801–4822
- 87 Finlayson-Pitts BJ, Hemminger JC. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 11463–11477
- 88 Simpson WR, von Glasow R, Riedel K, Anderson P, Ariya P, Bottenheim J, Burrows J, Carpenter LJ, Frieß U, Goodsite ME, Heard D, Hutterli M, Jacobi HW, Kaleschke L, Neff B, Plane J, Platt U, Richter A, Roscoe H, Sander R, Shepson P, Sodeau J, Steffen A, Wagner T, Wolff E. *Atmos Chem Phys*, 2007, 7: 4375–4418
- 89 Pegram LM, Wendorff T, Erdmann R, Shkel I, Bellissimo D, Felitsky DJ, Record Jr. MT. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 7716–7721
- 90 Nangia S, Garrison BJ. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9538–9546
- 91 Peng J, Guo J, Ma R, Meng X, Jiang Y. *J Phys-Condens Matter*, 2017, 29: 104001
- 92 Taylor DP, Hess WP, McCarthy MI. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 7455–7463
- 93 Fisher GB, Sexton BA. *Phys Rev Lett*, 1980, 44: 683–686
- 94 Nagasaka M, Kondoh H, Ohta T. *J Chem Phys*, 2005, 122: 204704
- 95 Forster M, Raval R, Carrasco J, Michaelides A, Hodgson A. *Chem Sci*, 2012, 3: 93–102
- 96 Clay C, Haq S, Hodgson A. *Chem Phys Lett*, 2004, 388: 89–93
- 97 Gladys MJ, Mikkelsen A, Andersen JN, Held G. *Chem Phys Lett*, 2005, 414: 311–315
- 98 Wendt S, Matthiesen J, Schaub R, Vestergaard EK, Laegsgaard E, Besenbacher F, Hammer B. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 066107
- 99 Adhikari S, Garcia-Castro AC, Romero AH, Lee H, Lee JW, Ryu S, Eom CB, Cen C. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 5453–5459
- 100 Brookes IM, Muryn CA, Thornton G. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 266103
- 101 Dohnálek Z, Lyubnitsky I, Rousseau R. *Prog Surf Sci*, 2010, 85: 161–205
- 102 Bikondoa O, Pang CL, Ithnin R, Muryn CA, Onishi H, Thornton G. *Nat Mater*, 2006, 5: 189–192
- 103 Mu R, Cantu DC, Lin X, Glezakou VA, Wang Z, Lyubnitsky I, Rousseau R, Dohnálek Z. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 3445–3450
- 104 Rim KT, Eom D, Chan SW, Flytzani-Stephanopoulos M, Flynn GW, Wen XD, Batista ER. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18979–18985
- 105 Halwidl D, Stöger B, Mayr-Schmölzer W, Pavelec J, Fobes D, Peng J, Mao Z, Parkinson GS, Schmid M, Mittendorfer F, Redinger J, Diebold U. *Nat Mater*, 2016, 15: 450–455
- 106 Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang FC, Nair RR, Kaiser U, Wu HA, Geim AK, Grigorieva IV. *Nature*, 2015, 519: 443–445
- 107 Radha B, Esfandiari A, Wang FC, Rooney AP, Gopinadhan K, Keerthi A, Mishchenko A, Janardanan A, Blake P, Fumagalli L, Lozada-Hidalgo M, Garaj S, Haigh SJ, Grigorieva IV, Wu HA, Geim AK. *Nature*, 2016, 538: 222–225
- 108 Mochizuki K, Koga K. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 8221–8226
- 109 Fumagalli L, Esfandiari A, Fabregas R, Hu S, Ares P, Janardanan A, Yang Q, Radha B, Taniguchi T, Watanabe K, Gomila G, Novoselov KS, Geim AK. *Science*, 2018, 360: 1339–1342
- 110 Xu K, Cao P, Heath JR. *Science*, 2010, 329: 1188–1191
- 111 Kurotobi K, Murata Y. *Science*, 2011, 333: 613–616
- 112 Zhang R, Murata M, Aharen T, Wakamiya A, Shimoaka T, Hasegawa T, Murata Y. *Nat Chem*, 2016, 8: 435–441
- 113 Walch H, Dienstmaier J, Eder G, Gutzler R, Schlogl S, Sirtl T, Das K, Schmittel M, Lackinger M. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 7909–7915
- 114 Gething MJ, Sambrook J. *Nature*, 1992, 355: 33–45

- 115 Dobson CM. *Nature*, 2003, 426: 884–890
- 116 Benkovic SJ, Hammes-Schiffer S. *Science*, 2003, 301: 1196–1202
- 117 Hinterdorfer P, Duf rene YF. *Nat Meth*, 2006, 3: 347–355
- 118 Knepper MA, Nielsen S. *J Am Soc Nephrol*, 2004, 15: 1093–1095
- 119 Grinolds MS, Maletinsky P, Hong S, Lukin MD, Walsworth RL, Yacoby A. *Nat Phys*, 2011, 7: 687–692
- 120 Maletinsky P, Hong S, Grinolds MS, Hausmann B, Lukin MD, Walsworth RL, Loncar M, Yacoby A. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 320–324
- 121 Yoshida S, Aizawa Y, Wang ZH, Oshima R, Mera Y, Matsuyama E, Oigawa H, Takeuchi O, Shigekawa H. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 588–593
- 122 Cocker TL, Jelic V, Gupta M, Molesky SJ, Burgess JAJ, Reyes GDL, Titova LV, Tsui YY, Freeman MR, Hegmann FA. *Nat Photon*, 2013, 7: 620–625
- 123 Cocker TL, Peller D, Yu P, Repp J, Huber R. *Nature*, 2016, 539: 263–267

Probing surface water at submolecular level with scanning probe microscopy

Jinbo Peng¹, Jing Guo¹, Ying Jiang^{1,2*}

¹ International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

² Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China

*Corresponding author (email: yjiang@pku.edu.cn)

Abstract: Water-solid interfaces play important roles in a wide range of scientific areas and technique processes such as the dissolution, lubrication, erosion, electrochemistry and heterogeneous catalysis. Many remarkable physical and chemical properties of water are related to the hydrogen-bonding interaction. Thus it is a key issue to understand the hydrogen-bonding network and relevant dynamics of interfacial water at single molecule or even submolecular level. Scanning probe microscope has become a powerful tool to study the water-solid interfaces due to its capability of imaging with atomic resolution. In this feature article we will introduce the recent progress of our group on the development of submolecular-resolution imaging and spectroscopic techniques, and their applications to address the microscopic structure of the hydrogen-bonded network of water, the dynamics of proton transfer, nuclear quantum effect on the strength of hydrogen bond and water-ion interaction. Finally, future directions and challenges about the study of water-solid interface are remarked.

Keywords: water-solid interface, scanning tunneling microscope, atomic force microscope, hydrogen bond, single molecule

doi: [10.1360/N032018-00184](https://doi.org/10.1360/N032018-00184)