

光解水的原子尺度机理和量子动力学

申钰田 孟胜

Water photosplitting: Atomistic mechanism and quantum dynamics

Shen Yu-Tian Meng Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 018202 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181312

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181312>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[掺杂对金属-MoS₂界面性质调制的第一性原理研究](#)

First principles investigation of the tuning in metal-MoS₂ interface induced by doping

物理学报.2017, 66(11): 118201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.118201>

[金纳米棒三聚体中的等离激元诱导透明](#)

Plasmon induced transparency in the trimer of gold nanorods

物理学报.2016, 65(21): 217801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217801>

[银纳米颗粒及阵列光传输性质的理论研究](#)

Theoretical study on the optical response features of silver nanoparticles and arrays

物理学报.2016, 65(20): 207802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.207802>

[B,P单掺杂和共掺杂石墨烯对O, O₂, OH和OOH吸附特性的密度泛函研究](#)

Density functional study on the adsorption characteristics of O, O₂, OH, and OOH of B-, P-doped, and B, P codoped graphenes

物理学报.2016, 65(1): 018201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.018201>

[Ag-Au二元纳米微粒吸收谱的计算](#)

Calculation of absorption spectrum of silver-gold bimetallic nanoparticles

物理学报.2014, 63(11): 117802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117802>

专题: 水科学重大关切问题研究

编者按 水是世界中最重要也是最为奇特的物质. 由于水的性质都具有反常的特点, 水的理论和实验研究自身都极具挑战性, 水参与各种物理、地质、化学、生命等过程, 水的科学利用关系着人类的命运, 水科学研究的重大意义是显而易见的. 过去十年来, 中国科学院组织相关研究所投入了可观的人力、物力全方位开展水科学研究, 取得了一批国际水平的研究成果. 本期“水科学重大关切问题研究专辑”收录了中国科学院物理所、化学所、上海应用物理所、国家纳米中心和中国科学技术大学等课题组在最近一段时期的研究论文共 8 篇, 内容涵盖光解水机理、界面水与水中的催化、结合水的定义与量化、限域结构中水与水中物质的运输、生物分子结合水的结构与动力学、水对土壤的调节机制、水合物的结构与利用, 以及用于微观水结构研究的探针显微技术等具有重大关切的课题. 我们希望通过本期水科学专辑的发表引起我国科学界和政府部门对水科学研究的重视, 吸引更多的研究人员开展水科学的研究, 促进水科学研究的蓬勃发展.

(客座编辑: 中国科学院物理研究所 杨国桢)

光解水的原子尺度机理和量子动力学*

申钰田¹⁾ 孟胜^{1)2)†}

1)(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2)(量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

(2018年7月6日收到; 2018年9月30日收到修改稿)

利用阳光直接将水分解为不含碳的氢气燃料和氧气是面向全球能源危机环保且低成本的解决方案. 得益于电子结构理论和量子模拟方法的进步, 人们已经能够直接研究在纳米颗粒上等离激元诱导光解水过程在原子尺度上的反应机理和超快动力学. 本文简述近年来的相关工作进展. 吸附在氧化物薄膜上的金纳米颗粒很有希望成为水分解的高效新型光催化剂. 在光激发条件下, 水分解反应速率和光强、热电子转移之间有强相关性. 水分解速率不仅取决于光吸收强度, 还受到等离激元量子振动模式的调控. 这对于太阳能光解水器件中纳米颗粒的设计有借鉴意义. 我们发现液态水在金团簇等离激元催化下 100 fs 内就能产生氢气. 超快量子动力学模拟表明, 该过程中场增强起主导作用, 从金属到水反键态的超快电荷转移也扮演着重要角色. 综合这些原子尺度上的量子动力学研究, 我们提出受激水分子中氢原子高速碰撞(速度远远超出其热速度)合成氢分子的“链式反应”机理.

关键词: 光解水, 金纳米颗粒, 量子选择性, 量子动力学

PACS: 82.65.+r, 78.67.Bf, 68.43.Bc, 42.50.Ct

DOI: 10.7498/aps.68.20181312

1 引言

当前人类发展面临严峻的能源危机. 化石燃料作为目前最主要的能源, 其数量有限, 预计会在本世纪内被更加清洁、便宜、可循环的新能源所代

替. 人们迫切期望在数十年内实现 100% 可再生的能源利用. 太阳能取之不尽, 成为未来最具前景的能源选项之一. 只含有氢、氧元素的水在地球上大量存在, 水被光解产生的氢气在燃烧利用后又会产生水, 不仅避免了化石燃料的碳污染, 而且可以循环利用. 若可以实现高效率、低成本、安全、稳定的

* 国家科技重大专项(批准号: 2016YFA0300902, 2015CB921001)、国家自然科学基金(批准号: 11474328, 11290164, 11774396)和中国科学院先导专项(批准号: XDB070301)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: smeng@iphy.ac.cn

光催化分解水产氢,即实现“人工光合作用”,人们就获得了可持续发展的理想能源形式。

光解水催化剂首先要有强的光吸收以俘获光能,随后载流子要有效地分离,使激发态电子被水吸收解离出氢原子以生成氢气.这需要催化剂吸光后的激发态电子能量高于水还原出氢离子/氢气的能量;若对应空穴能量低于水氧化出氧气的能量则还能同时产生氧气.为了制取氢气,吸附在衬底上的金属结构由于其吸光性好、具有等离激元效应而被广泛关注.结合氧化物半导体和可产生等离激元的金属纳米颗粒进行共催化的研究如火如荼^[1,2],

其中半导体的选择要使其能隙匹配太阳光谱^[3].

这种光解水制氢电池的工作流程如下:

1) 金属纳米颗粒吸光,其中电子受周期电场激发集体振荡产生极化场,其量子化的描述即等离激元极化子;

2) 部分等离激元通过衰减产生电子-空穴对^[4],电子受极化电场作用从占据态跃迁至非占据态,内部热弛豫成为热电子,在1 ps内通过电子-电子散射分布到更低能的轨道,通过电子-声子作用与晶格达到热平衡;

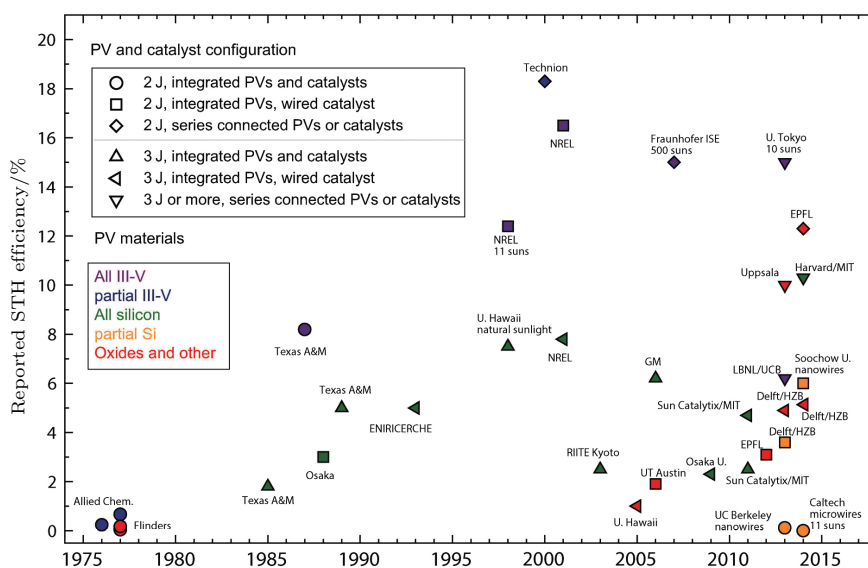


图1 目前报道的利用太阳能制氢的光电化学电池能量效率^[5]

Fig. 1. Reported solar-to-hydrogen (STH) efficiencies in multijunction photoelectrochemical cells^[5].

3) 能量匹配的热电子进入半导体的导带,再转入水分子的反键轨道使得氢原子逸散。

这种方法的问题在于只有能量足以跨越肖特基势垒方可到达半导体的导带,这严重制约了反应效率.目前这种光解水制氢电池通过选取催化材料、制作多节器件构型等方法能够获得效率的进一步改进,最高效率^[5]约20%,如图1.此外还存在制作成本高、稳定性差、不可大面积制备、材料有毒性等严重问题。

最近, Robotjazi等^[6]观察到了源于金纳米颗粒的热电子直接注入分子,能够使光解反应直接发生.在光激发产生等离激元的金属纳米结构上直接分解水,电子不需要经过半导体转移,有望大幅提升催化效率.但目前的实验实现的效率还比较低,其关键在于要提高光吸收和载流子分离率.理论计算表明金属纳米颗粒的尺寸和形状对光催化活性

有影响^[7,8],但这种光解水的微观机理,尤其是原子尺度的超快动力学过程还需要研究,此即为我们的专注点。

二氧化钛上的金纳米颗粒在紫外、可见和近红外光照下都表现出有效的光催化活性^[9,10].一般来说,小的金纳米颗粒在水中很稳定,适宜于催化,如四面体结构^[11]的Au₂₀,它的能隙1.77 eV,位于可见光范围内,且比表面积大、低配位数的分子吸附位点多.纳米金催化光解水的巨大潜力吸引我们进行探究。

催化剂首先要吸附反应物——水.我们首先讨论吸附在衬底上的金纳米颗粒的水吸附轨道的选择性;随后基于光激发下金团簇电子状态给出催化活性位点及水分解后氢原子的吸附位点,进一步得到氢气合成的反应路径.我们还给出了金纳米球在光场激发下分解水的量子模式选择性和热电子

能量与水反键轨道匹配对反应速率的影响, 这对于太阳能光解水器件中纳米颗粒的设计有借鉴意义. 我们实现了对浸泡在液态水的 Au_{20} 在光激发下产生氢气过程的直接模拟, 发现场增强起主要作用, 从金到水反键态的超快电荷转移也扮演重要角色. 综合这些原子尺度的量子动力学研究, 我们提出了一种源于多个水分子的氢原子受激发高速碰撞(其速度远远超出热速度)合成氢分子的“链式反应”新机理.

2 金纳米颗粒上水吸附的轨道选择性

2.1 衬底上的金纳米颗粒

利用原位扫描隧道显微镜 (*in-situ* STM), 可直接观察吸附于沉积在金属衬底上的氧化物薄膜上的纳米金团簇的原子构型、电子结构等信息. 在 MgO 双层 (2 monolayers, 2 ML)/Ag(001) 衬底上, 实验发现^[12], 稳定的金纳米小团簇为平面结构, 其含有的金原子数目为一系列的幻数, 如 Au_8 , Au_{14}

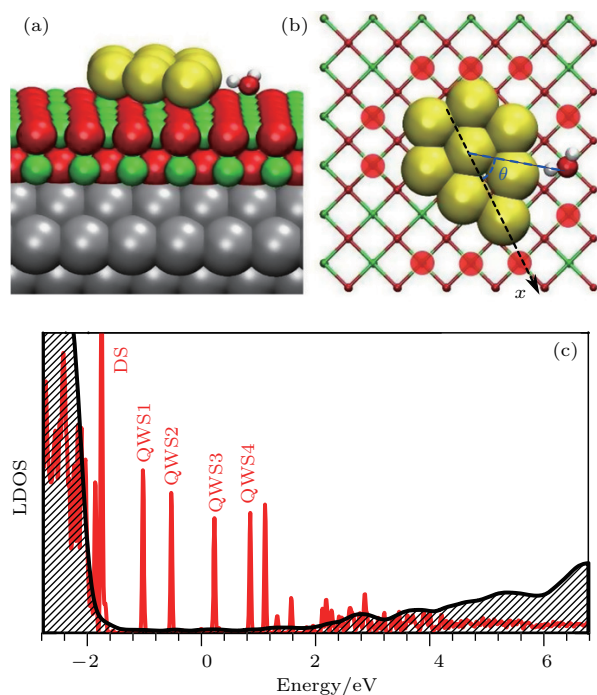


图2 MgO (2 ML)/Ag(001) 上 Au_8 纳米团簇的 (a) 侧视图, (b) 俯视图及可能的吸附位点 (红点), (c) Au_8 纳米团簇 (红线) 及衬底 MgO (黑线) 的局域电子态密度; DS 为 5d 轨道能级, QWS1—QWS4 为量子阱态.

Fig. 2. (a) Side and (b) top views of the planar Au_8 nanoparticle on MgO (2 ML)/Ag(001), together with potential sites for water molecular adsorption (red dots); (c) the electronic local density of states (LDOS) for the Au_8 on MgO (2 ML)/Ag(001).

和 Au_{18} . 对真空中金团簇的模拟也表明 Au_8 相较于 Au_7 和 Au_9 更加稳定. 在完美的 MgO 薄膜上的 Au_8 团簇和真空中最稳定的构型一致, 为平面结构, 团簇中心的金原子吸附在衬底 O 原子的顶位上^[13], 如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 图中还展示了水分子的吸附构型及可能的吸附位点 (红点).

由于纳米尺度的空间限制, 金团簇中的电子会形成量子阱. Au_8 团簇除了 5d 轨道能级 (d orbital states, DS) 外还存在由 s 和 p 电子形成的量子阱态. 图 2(c) 为金团簇和衬底 MgO 的局域电子态密度. 按照能量上升方向, 落入 MgO 能隙中的金团簇的量子阱态, 依次被标记为 QWS1, QWS2, QWS3, QWS4. 对于真空中或体相 MgO 上的 Au_8 团簇, 其 QWS1 会被两个电子占据. 在 $\text{Au}_8@2$ ML MgO/Ag(001) 中, 由于有约 2 个电子从银衬底转移到金团簇, QWS2 也会被占据.

2.2 水分子吸附的轨道选择性

水分子吸附在 Au_8 周围的 MgO 格点上最为稳定, 该位点吸附能高达 600—800 meV. 在离 Au_8 远一点的 MgO 上吸附能比较小, 完美的 MgO 上则只有 360 meV. 在 Au_8 上方的吸附极不可能发生, 这是因为金原子上方水吸附能为 80—140 meV, 中心金原子上仅为 86 meV, 和完整 Au(111) 上水 110 meV 的吸附能相近^[14].

进一步地, 我们发现稳定位点上水吸附能对量子阱态 QWS2 电荷密度具有强烈的正相关性, 如图 3 所示. 它们的角分布 (极坐标如图 2(b)) 大致一致. 自由空间中 Au_8 上的水吸附结果类似, 表明 MgO 衬底的影响起次要作用. 实际上 11 个吸附位点上水分子到镁原子的距离高度约为 2.12—2.14 Å, 几乎没有变化. 这里 Au_8 上的最外层电子填充轨道即 QWS2, 其电子密度呈四瓣结构, 波腹和波节交替. 波腹处高密度的电荷和水的电子云耦合强烈, 故而吸附能高, 波节处反之. 由于分子轨道杂化深受对称性匹配的影响, 波腹处的耦合由水分子的最低未占据分子轨道 (LUMO) 态 (4a1) 主导, 杂化之后反键态能量高于杂化前的 LUMO 态且无电子占据, 体系能量降低, 所以吸附能与 QWS2 能量线性相关. 波节处的耦合则由水分子已占据的最高占据分子轨道 (HOMO) 态 (1b1) 主导, 杂化形成的反键态能量较低, 且已被电子占据, 所以电子占据了成键态和反键态, 体系

能量高于杂化前, 吸附失稳吸附能与 QWS2 能量反线性相关^[13]. 水的吸附构型值得注意: 由于和量子阱态的耦合, 吸附水的 OH 指向带负电的金原子, 使 OH 键长从 0.97 Å 增大到 1.02 Å, 同时缩短 H—Au 距离至 2.27 Å, 有利于被吸附水的分解.

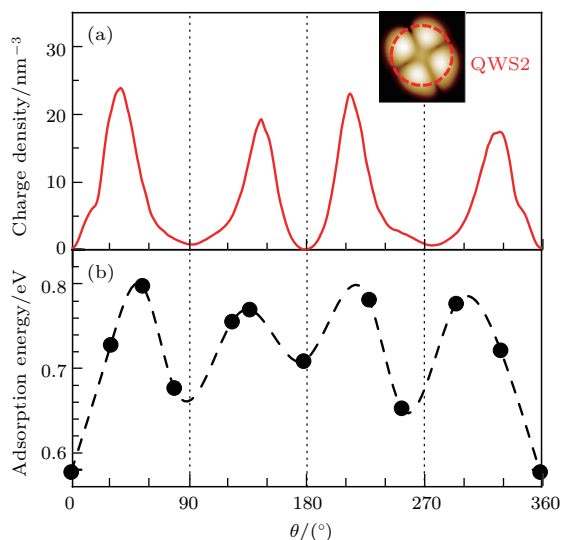


图3 (a) Au_8 团簇的量子阱态 2 在边缘 (红虚线) 处的电荷密度角分布; (b) 水分子吸附能的方向依赖性
Fig. 3. (a) The charge density distribution from the quantum well state 2 at the periphery of Au_8 cluster; (b) orientation dependence of water adsorption energies.

3 原子尺度上水分解产生氢气光解水的步骤

在光照下, Au_8 中产生等离子激元. 通过对 Au_8 光吸收谱的分析, 电子从 DS 带到 QWS3 态的集体激发贡献了第一个主要吸收峰的大部分, 如 Au_8^{2-} 的情况下高达 60.8%. 等离子激元集体振荡阻尼衰减, 产生的热电子大部分分布在 QWS3, 可参与水分解反应. 其中由于水分解过程中又有约 0.6—1.4 e 的电子从银衬底转移到金团簇, 所以反应过程中 QWS3 被填充. 实际上, 氢原子和 QWS3 的结合能高达 2.7 eV, 远大于水与 QWS2 吸附能, 且与水分解的势垒反线性相关^[13]. 在最佳水吸附位点, 处于激发态的金团簇分解水的势垒仅为 170 meV, 低于水分子中不对称 O—H 键振动模式的零点能 (224 meV), 我们推测在光激发条件下水分子能够自发分解.

水分解反应的末态是氢原子吸附在 Au_8 上, OH 离开 Au_8 , 但仍吸附在 MgO 上. 基于 Bader 分析, 产物中氢原子电荷为 -0.04—0.12 e, 近乎中

性, 称为活性氢原子; OH 电荷为 -0.85 e, 为阴离子^[15]. 要得到氢气还需要: 1) 两个氢原子能靠近结合; 2) 不同反应位点对氢原子的不断产生和收集、氢气的收集不能互相干扰; 3) 反应的副产物 OH 也不可以阻碍反应进行.

首先, 因为 Au_8 的催化活性仅取决于量子阱态的局域电荷密度, 已经有一个 H 吸附的位点上还可以再产生第二个 H. 如已经吸附的一个 H 的 S1 位点上, 分解第二个水分子的势垒仅从 1.05 eV 变到 1.06 eV, 几乎没有变化. 甚至与 Au_8 上吸附水形成氢键的相邻水分子也可以被有效地分解, 产生的 H 可以传输到 Au_8 . 在体相 MgO 上这种反应势垒^[16,17] 是 1.07 eV, 势垒与 Au_8 催化的情况类似. 所以同一反应位点上可以实现多个 H 的产生和收集, 有助于氢原子靠近、结合生成氢气.

其次, 活性氢原子在不同吸附位点间可以迁移, 势垒低至 140 meV, 源自不同位点的 H 也易于聚集成氢气. 进一步地, 由于 Au_8 的催化活性、对氢原子的吸附能高度局域, 各位点上持续的水分解反应、氢原子收集互不干扰. 另外, 对反应副产物 OH 在两个水分子间扩散的模拟表明, 扩散的过程中有质子和水及 OH 间快速传输, 类似质子在水二聚体中的转移^[18]. 由于水分子间氢键的助力, 势垒仅有 240 meV, 所以 OH 可以非常容易地扩散、远离反应位点, 不会阻碍后续的水分解. 作为对比, 无氢键的情况下 OH 扩散势垒高达 600 meV.

最后, Au_8 受光激发在 DS 带上产生的空穴由于和 MgO 价带能量匹配, 可以有效地转移到 MgO 中, 再氧化 OH 生成 H_2O_2 或 O_2 . 实际上 MgO 是良好的空穴导体和常规的氧储存材料. 这样电子可以通过 MgO 从 OH 不断地补充到 Au_8 上催化水分解, 实现光解水的完整电荷循环. 至此, 我们确认了在 Au_8 上可以产生并聚集多个活性氢原子, 且活性氢原子易于在各反应位点间迁移.

基于光解水的初步产物, 我们设计了三类反应物 (R), 如图 4:

- 1) 无金团簇的 MgO 表面上两个聚集的 OH;
- 2) Au_8 上吸附在相邻位置的两个活性氢原子;
- 3) Au_8 上吸附在同一位置的单个水分子和活性氢原子^[15].

进而用微调弹性带方法 (nudged elastic band, NEB) 计算中间态 (T) 设计了合成氢气的三种反应路径:

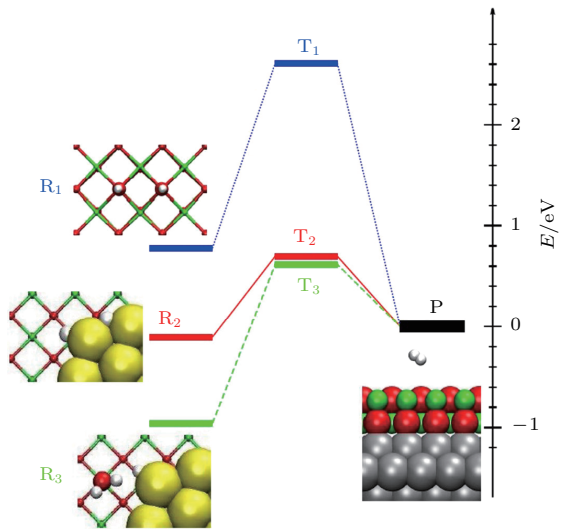


图4 在MgO(2 ML)/Ag(001)上无/有金团簇的情况下产生氢气的反应能级示意图

Fig. 4. Reaction energy profiles for H₂ generation on MgO(2 ML)/Ag(001) without/with the gold cluster.

- 1) 氢原子从氢氧根上断裂、结合成氢分子, 势垒高达1.83 eV, 极不可能发生;
- 2) 一个活性氢原子沿金团簇边缘迁移、与另一个结合成氢分子, 势垒约0.8 eV, 又由于活性氢原子状态接近氢分子, 反应末态仅比初态高0.1 eV, 极有可能发生;
- 3) 水分解出一个氢原子, 与同位点上活性氢原

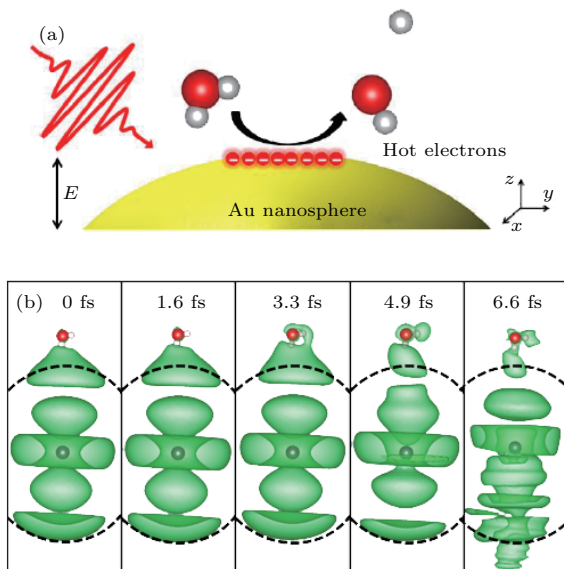


图5 (a) 金纳米球(直径1.9 nm)在沿 z 极化方向的激光场中, 等离激元诱导水分解的示意图; (b) 费米能级处的电荷密度随时间的演化, 灰点和虚线分别标记纳米颗粒的中心和表面; (c) 外加激光场和 (d) 水的构成原子在 z 方向与金表面的距离随时间的演化

Fig. 5. (a) The schematic showing plasmon-induced water splitting on Au nanosphere ($D = 1.9$ nm) under the laser field polarized in the z direction; (b) snapshots of the simulated time evolution of charge density at the Fermi level, where the grey dot denotes the center of the NP, and the dashed line indicates the NP surface; (c) time evolution of the applied field and (d) atomic distance d of water along the z direction to the Au surface.

子结合生成氢气, 势垒高达1.58 eV, 另外由于初态比末态能量低0.96 eV、更稳定, 反应较难发生.

综上, Au₈光解水产生的氢气可由相邻位点上活性氢原子迁移、结合得到.

4 金纳米颗粒催化下光诱导水分解产生氢气的量子动力学

为了在以上静态计算的基础上更直接地研究光解水微观反应过程, 我们使用含时密度泛函的方法研究了金纳米颗粒催化光解水合成氢气的量子动力学过程. 虽然MgO衬底可以降低水分解的势垒, 由于其能隙 > 6 eV而无法有效吸收太阳光或参与太阳光驱动的反应, 我们为简化和降低计算量不再模拟MgO衬底. 首先探索了球形金纳米颗粒在超快激光作用下如何催化水分解过程^[19], 如图5(a). 其中金纳米球直径1.9 nm, 合理地采用正负电荷平均分布的凝胶模型^[20]. 在初始时刻, 水分子距离纳米颗粒约3.7 Å, 一个氢原子指向纳米颗粒. 激光场采用电场为 z 方向(即水分子和金颗粒中心的连线方向)的高斯波包, 如图5(c). 设纳米金球的中心处为 $z = 0$. 采用的激光频率 $h\omega = 2.62$ eV, 能够匹配纳米金球的主要光吸收峰.

此频率和实验上埋在铝中平均粒径为1.9 nm的金纳米颗粒具有2.60 eV的吸收峰相符合^[7]. 水在金纳米球上对激光场的响应过程如图5(d)中所描述^[19]. 在模拟的30 fs内, 氧原子几乎静止不动, 而指向金的氢原子以约10 fs的周期振动. 另一氢原子的高度则在振动10 fs后逐渐从3.7 Å升高到33 fs的6.4 Å, 对应的OH距离从1.12 Å升至2.84 Å, 意味着水在30 fs内分解为H和OH. 作为对照, 无金纳米球的情况下, 激光场只能使水中两个OH间持续振动而无分解现象发生. 若激光强度低于临界值, 亦无水分解.

为研究光激发过程的本质, 我们给出了系统在费米能级处电荷密度随时间的演化, 如图5(b). 在0 fs, 水分子上几乎没有电荷分布, 3.3 fs后一小部分电荷自金纳米球逐渐转移到水分子, 表明金纳米球和水分子轨道开始杂化混合. 至此, 我们直接证明了金纳米颗粒上的光解水由光激发导致. 具体来说, 光激发金纳米颗粒诱导等离激元, 随后等离激元衰减产生热电子, 能量匹配的热电子注入水的反键轨道促使水分解.

为研究金纳米颗粒光解水产生氢气的动力学,

我们升级计算模型, 以可合成、高稳定性、正四面体结构的Au₂₀纳米颗粒^[11,21]环绕吸附52个水分子来模拟液态水环境. 初始构型由300 K下分子动力学模拟得到. 外加激光场频率为2.81 eV, 可匹配此体系在见光范围内的吸收峰. 水分解需要光强高于阈值, 且在0.24 J/cm²的模拟光强范围内分解速率几乎与光强成线性关系, 说明水分解是单光子过程. 水分解速率对光频的依赖与体系光吸收谱大致符合, 说明水分解由Au₈等离激元主导, 与之前的实验符合^[22-24].

激光场诱导等离激元极化场, 由于表面上有电荷富集, 金团簇附近局域电场大大增强. 其在外电场同向尖角处最大, 可高达外电场的7.0倍. 此尖角附近吸附的水分子在电场的强烈震荡下可放出一个H. 对于所在吸附位置电场震荡稍逊的水分子, 若自金颗粒到水分子的反键轨道上有热电子转入, 亦可以分解. 在不同强度的激光场下, 我们都观察到了氢气的合成^[25], 如图6(a)所示. 峰值电场强度 $E_{\max} = 2.90 \text{ V/\AA}$ 的情况下, 有3个氢分子生成.

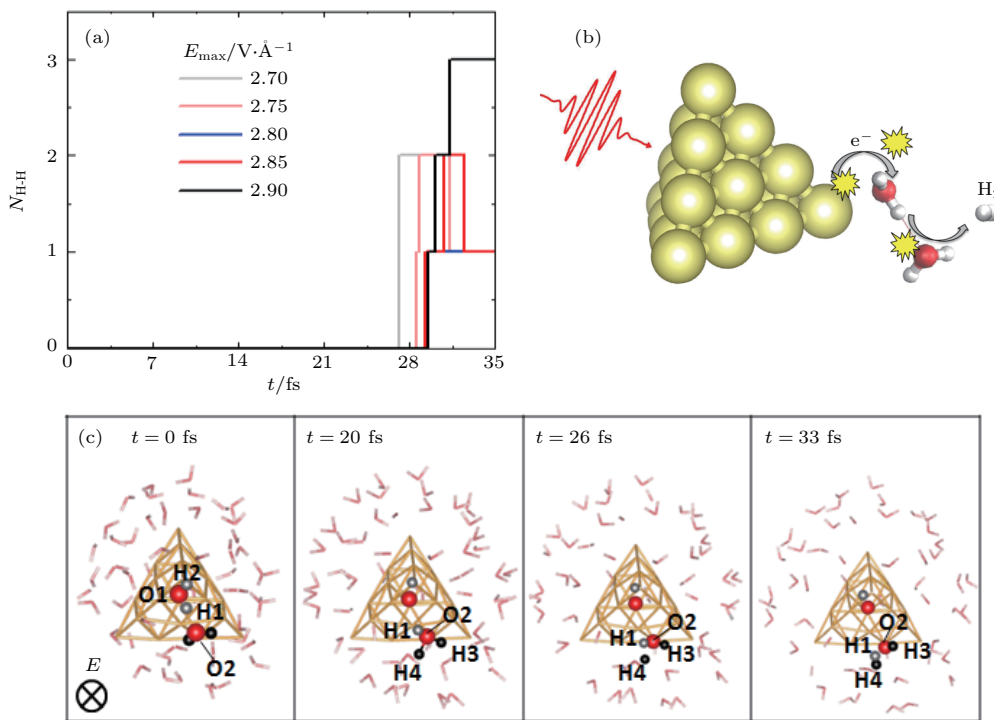


图6 (a) 在不同强度的激光照射下, 产生氢气分子个数的时间演化; (b) 金团簇等离激元诱导的水分解产生氢气的“链式反应”示意图; (c) 在 $t = 0, 20, 26, 33$ fs 时体系的原子组态

Fig. 6. (a) Time evolution of the number of hydrogen molecules with varied laser intensity; (b) schematics of “chain-reactions” in plasmon-induced water photolysis and H_2 generation; (c) atomic configurations at time $t = 0, 20, 26, \text{ and } 33$ fs.

氢气合成的过程如图 6(c) 所示. 两个吸附的水分子以 O1—H1:O2 形成氢键, $d_{\text{O2—H1}} = 1.72 \text{ \AA}$. 20 fs 时, $d_{\text{O2—H1}}$ 减小至 1.55 \AA , O1—H1 距离增至 2.45 \AA 断裂放出 H1; 同时 H1 靠近 H4, $d_{\text{H1—H4}} = 1.89 \text{ \AA}$; H4 离开 O2, $d_{\text{O2—H4}} = 1.51 \text{ \AA}$. 26 fs 时, $d_{\text{O2—H4}}$ 增至 1.91 \AA , O2—H4 键断裂. 33 fs 时, $d_{\text{H1—H4}}$ 降至 0.86 \AA , 形成氢分子. 以上制氢过程可以用“链式反应”机理描述, 如图 6(b) 所示:

1) Au₂₀ 等离激元衰减产生的热电子高速碰撞水分子, 活化 OH 键, 使 H 从水分子中分离;

2) 活化的 H 在电场作用下获得强大的动能, 其动能约为 300 K 下热动能的 10 倍;

3) 在热电子协助下另一个水分子上的 H 受到前一个 H 的猛烈撞击而分解, 产生两个 H, 一起合成氢分子.

5 结束语

太阳能制氢电池的前景美好, 但现今面临着巨大挑战, 如成本高、效率和稳定性低. 为了在原子尺度上理解光解水制氢的机理, 我们着眼于太阳能制氢电池中原子尺度上水的吸附和分解的电子动力学过程, 进行了一系列的第一性原理模拟探索. 我们发现金纳米颗粒上的水吸附具有强烈的轨道选择性, 倾向于波腹而非波节处. 我们还模拟得到了水分解的步骤, 计算了反应势垒, 且用 NEB 方法给出了反应路径, 讨论了 O-H 的扩散和氢气形成的可行性. 发现源于两个水分子的氢原子易于靠近、结合产生氢分子. 进一步以基于含时密度泛函的激发态分子动力学方法研究金纳米颗粒催化下光解水的量子动力学, 得到了一些原子尺度上的超快信息. 首先, 等离激元的量子振动模式影响水的分解速率, 能量匹配的净余热电子会注入水的反键态, 促使水分解. 然后, 金团簇水吸附位点处场增强主导水分解, 电荷转移也起重要作用. 最终, 我们提出等离激元诱导水分解产生氢气的“链式反应”机理: 等离激元衰减产生的热电子注入水反键轨道, 使一个氢原子在电场作用下逃逸; 它以可观的动量撞击另一水分子, 使之也放出一个氢原子; 两个氢原子结合为氢分子, 一起远离金纳米颗粒的表面. 我们希望以上对光解水的微观超快机理的研究能帮助优化光化学水分解电池的设计, 比如调整纳米颗粒尺寸

及形状以符合太阳光频率分布, 使得表面激发电子与水反键态能量匹配, 形成合适的水吸附位点等.

感谢与中国科学院物理研究所表面实验室的博士生游佩桅、关梦雪、徐纪玉和张一民的有益讨论.

参考文献

- [1] Linic S, Christopher P, Ingram D B 2011 *Nat. Publ. Gr.* **10** 911
- [2] Mukherjee S, Zhou L, Goodman A M, Large N, Ayala-Orozco C, Zhang Y, Nordlander P, Halas N J 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 64
- [3] Kudo A, Miseki Y 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 253
- [4] Li X, Xiao D, Zhang Z 2013 *New J. Phys.* **15** 23011
- [5] Ager J W, Shaner M R, Walczak K A, Sharp I D, Ardo S 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2811
- [6] Robotjazi H, Bahauddin S M, Doiron C, Thomann I 2015 *Nano Lett.* **15** 6155
- [7] Cottancin E, Celep G, Lermé J, Pellarin M, Huntzinger J R, Vialle J L, Broyer M 2006 *Theor. Chem. Acc.* **116** 514
- [8] Murray W A, Barnes W L 2007 *Adv. Mater.* **19** 3771
- [9] Awate S V, Deshpande S S, Rakesh K, Dhanasekaran P, Gupta N M 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 11329
- [10] Liu Z, Hou W, Pavaskar P, Aykol M, Cronin S B 2011 *Nano Lett.* **11** 1111
- [11] Li J, Li X, Zhai H J, Wang L S 2003 *Science* **299** 864
- [12] Lin X, Nilius N, Freund H J, Walter M, Frondelius P, Honkala K, Hakkinen H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 206801
- [13] Ding Z, Gao S, Meng S 2015 *New J. Phys.* **17** 13023
- [14] Meng S, Wang E G, Gao S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 195404
- [15] Ding Z, Yan L, Li Z, Ma W, Lu G, Meng S 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 45404
- [16] Shin H J, Jung J, Motobayashi K, Yanagisawa S, Morikawa Y, Kim Y, Kawai M 2010 *Nat. Mater.* **9** 442
- [17] Jung J, Shin H J, Kim Y, Kawai M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 85413
- [18] Hu X L, Klimeš J, Michaelides A 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 3953
- [19] Yan L, Wang F, Meng S 2016 *ACS Nano* **10** 5452
- [20] Zheng J, Zhang C, Dickson R M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 77402
- [21] Zhao L, Jensen L, Schatz G C 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2911
- [22] Christopher P, Xin H, Marimuthu A, Linic S 2012 *Nat. Mater.* **11** 1044
- [23] Shi Y, Wang J, Wang C, Zhai T T, Bao W J, Xu J J, Xia X H, Chen H Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7365
- [24] Ingram D B, Linic S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 5202
- [25] Yan L, Xu J, Wang F, Meng S 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 63

SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

Water photosplitting: Atomistic mechanism and quantum dynamics*

Shen Yu-Tian¹⁾ Meng Sheng^{1)2)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China*)

(Received 6 July 2018; revised manuscript received 30 September 2018)

Abstract

Directly splitting water into carbon-free H₂ fuel and O₂ gases by sunlight is one of the most environmentally-friendly and potentially low cost approaches to solving the grand global energy challenge. Recent progress of electronic structure theory and quantum simulations allow us to directly explore the atomistic mechanism and ultrafast dynamics of water photosplitting on plasmonic nanoparticles. Here in this paper, we briefly introduce the relevant researches in our group. First we propose that the supported gold nanoparticles on oxide thin film/mental should be able to potentially serve as efficient photocatalysts for water splitting. Then, under the light illumination, we identify a strong correlation among light intensity, hot electron transfer rate, and water splitting reaction rate. The rate of water splitting is dependent not only on respective optical absorption strength, but also on the quantum oscillation mode of plasmonic excitation, which can help to design nanoparticles in water photosplitting cells. Finally, we simulate the ultrafast electron-nuclear quantum dynamics of H₂ generation with plasmonic gold cluster on a time scale of ~100 fs in liquid water. We identify that the water splitting is dominated by field enhancement effect and associated with charge transfer from gold to antibonding orbital of water molecule. Based on all atomistic mechanism and quantum dynamics above, we present a “chain-reaction” H₂ production mechanism via high-speed (much higher than their thermal velocity) collision of two hydrogen atoms from different water molecules under light illumination.

Keywords: water photosplitting, gold nanoparticles, quantum selectivity, quantum dynamics

PACS: 82.65.+r, 78.67.Bf, 68.43.Bc, 42.50.Ct

DOI: [10.7498/aps.68.20181312](https://doi.org/10.7498/aps.68.20181312)

* Project supported by the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant Nos. 2016YFA0300902, 2015CB921001), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474328, 11290164, 11774396), and the “Strategic Priority Research Program B” of the Chinese Academy of Science (Grant No. XDB070301).

† Corresponding author. E-mail: smeng@iphy.ac.cn

界面水与催化

胡钧 高巍

Interfacial water and catalysis

Hu Jun Gao Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 016803 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182180

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20182180>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ni 与钇稳定的氧化锆 \(111\) 表面相互作用以及界面活性的第一性原理研究](#)

The first-principles study on the interaction of Ni with the yttria-stabilized zirconia and the activity of the interface

物理学报.2016, 65(6): 068201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.068201>

[限位液滴瞬时失重自激振荡](#)

Self-excited oscillation of droplets on confined substrate with instantaneous weightlessness

物理学报.2015, 64(19): 196801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196801>

[高生长速度条件下的“层片 ↔ 棒状”共晶转变机理研究](#)

“Lamellar ↔ rod” transition mechanism under high growth velocity condition

物理学报.2013, 62(21): 216801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.216801>

[多台阶器件结构深层表面光刻工艺优化](#)

The optimization of lithography process on the deep multi-stepped surface

物理学报.2012, 61(20): 206801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206801>

[Ag 反点阵列修饰 TiO₂ 薄膜的制备及光催化性能研究](#)

Ag antidot array modified TiO₂ film and its photocatalysis performance

物理学报.2012, 61(22): 228201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.228201>

专题: 水科学重大关切问题研究

界面水与催化*

胡钧^{1)2)†} 高崑^{1)2)‡}

1) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

2) (中国科学院上海高等研究院, 上海 201210)

(2018年12月11日收到; 2018年12月29日收到修改稿)

水的催化反应在界面进行, 对新能源开发和环境保护等领域具有至关重要的作用. 理解催化反应中材料界面水分子的结构、物性和分子机制, 对于解决清洁能源、污水处理等关系国计民生的重大问题具有关键意义. 由于水的复杂性, 对于水分子在催化反应中的作用至今仍存在很大争议. 界面水分子在催化反应中作为反应物、催化剂、溶剂, 或是兼而有之, 一直是科学界争论的热点话题. 近年来, 随着原位实验技术和计算机能力的快速提高, 人们已经能够在原子尺度对催化反应中的界面水分子行为进行实时观测和理论模拟, 为解析水在催化反应中的作用提供了实验依据和理论基础. 本文简述当前催化反应中界面水研究面临的巨大机遇和挑战, 以及现有实验和理论方法的最新进展和所遇到的困难, 为设计优化与水应用相关的高效催化剂提供可行的思路.

关键词: 界面水, 催化, 原位实验, 理论模拟**PACS:** 68.08.-p, 82.45.Jn, 82.47.-a**DOI:** 10.7498/aps.68.20182180

1 引言

水是生命之源, 和生命相关的物理和化学过程大多都在水溶液中进行. 近年来, 随着工业发展和人们生活水平的提高, 能源短缺和工业污染已成为人类社会可持续发展的最大威胁^[1-4]. 如何有效利用以水为原料的清洁能源, 以及如何降低空气和饮用水的化学污染, 是新能源开发和环境保护的首要问题, 而催化反应则是当前解决这些问题最有效的手段之一.

与催化反应相关的水可分为以下几类. 1) 水作为反应物, 直接参与反应, 如光解水、电解水、水煤气变换、甲烷重整等^[5-8]. 这类反应多与能源相关, 常见催化剂有金属(如Pt, Pd等)、金属氧化物(TiO₂, CeO₂等)、生物酶(PSII等)、低维材料(碳纳米管、石墨烯等). 2) 水作为催化剂, 促进反应进

行. 如实验发现少量水汽参与可加速CO在金团簇表面的氧化^[9,10], 同时理论研究表明水分子作为催化剂可显著降低反应能垒^[11]. 又如近年中国雾霾经常同时发生, 且雾常会促进霾的形成, 表明水团簇有可能催化了污染物的生成^[12-14]. 这类反应有部分实验证据支持, 但是水催化的机理和路径目前知之甚少. 3) 水作为溶剂协助催化反应发生. 可溶性分子反应基本都借助于水作为溶剂, 如何增加分子的可溶性是一个重要的研究课题^[15,16]. 4) 水中有机物分子的催化降解^[17-20]. 这类反应与废水处理及饮用水安全相关, 常见手段有光催化和化学催化等.

与上述催化反应相关的界面主要包含水-固界面和气-固界面. 要完全理解这些界面的催化机理, 就必须对上述界面进行原子尺度的表征、解析和理论模拟. 近年来, 实验和计算机技术的快速发展为人们利用最新的原位表征和理论手段解决这类基

* 国家自然科学基金(批准号: 11574340)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hujun@sinap.ac.cn‡ 通信作者. E-mail: gaoyi@sinap.ac.cn

础问题提供了基本条件. 本文简述能源与环境热点问题中的与催化相关的界面水研究现状及所遇到的问题、目前的实验手段和理论方法以及未来可能面临的挑战, 为有志于解决这些问题的研究者提供参考.

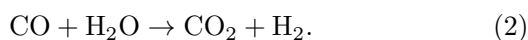
2 界面水与催化的基本问题

2.1 能源利用中的水与催化

水作为一种清洁能源, 核心问题包括两步: 1) 如何以水为原料, 高效生成氢气(或生成高附加值的化学品); 2) 如何有效地结合氢气和氧气生成水, 并把化学能转化为电能. 将两步结合起来, 就能够实现从水到水的能量循环, 避免生成其他污染物. 由于第二步反应中水只是产物而不直接参与反应, 所以在本文中略去讨论.

2.1.1 水分解制氢

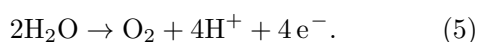
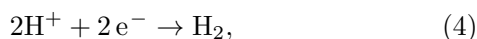
水分解制氢, 工业上通常采用天然气(碳氢化合物)的蒸汽重整反应在高温下实现, 化学方程式如下:



该方法需要依赖石油天然气, 同时产生的 CO_2 也是温室气体的主要成分, 所以并不是未来制备氢气的理想方法. 同样, 甲醇蒸汽重整法(化学方程式(3))也会产生 CO_2 , 所以也不是最理想的氢气制备方法.



近年来, 通过直接利用太阳能分解水产生氢气从而能够实现 CO_2 的零排放, 成为发展清洁能源的一个热门课题. 相关化学方程式如下:



常用的方法有光电化学法和光催化法. 光电化学法是 20 世纪 70 年代开始发展的技术(图 1), 尽管该技术得到了快速的发展, 但是其材料易被腐蚀(一步法)和功率损耗大(二步法), 依然是目前难以克服的问题.

随着纳米技术的发展, 人们发现可以利用纳米材料或纳米颗粒来直接实现上述的光催化水解

氢气反应(图 2). 在这个催化体系中, 水的氧化反应和还原反应在同一种材料上进行(化学方程式(4), (5)), 从而可以很好地降低成本和提高效率. 目前的研究热点集中在如何找到合适的纳米电极材料, 常用的纳米材料有金属氧化物(如 CeO_2 , ZnO , Fe_3O_4 等)、金属(铂、钯、铑、钌、金、银等)、合金(镍-钴、镍-锰、镍-钼等)以及硅基半导体材料^[21-29]等. 其中, 铂系金属材料(钌、铑、钯、钨、铂)到目前为止在所有材料中具有最高的反应活性和稳定性, 但是其高昂的价格以及极其有限的储量使其在工业方面的应用受到极大限制. 为了降低成本, 常采用镍合金等廉价金属来替代贵金属作为电极材料^[21]. 为了提高这些材料的活性, 人们采用了增大催化剂表面积、更换不同的合金材料以及增加催化剂的使用量等方法. 如美国阿贡国家实验室的 Markovic 研究组^[30]在《科学》杂志上报道了使用 $Li^+ - Ni(OH)_2 - Pt$ 的复合材料可以提高 H—OH 键解离率 10 倍. 尽管这些方法能够部分地提高廉价金属电极的活性, 但是这类催化剂极易在催化的间歇

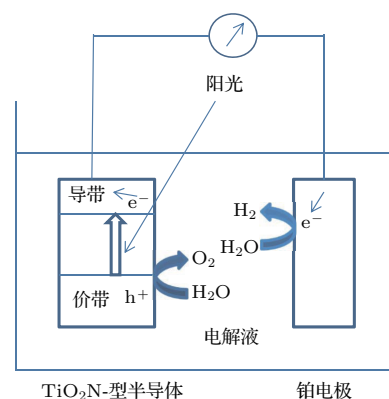


图 1 TiO_2 光电极水解氢气原理

Fig. 1. Hydrolysis of hydrogen by TiO_2 photoelectrode.

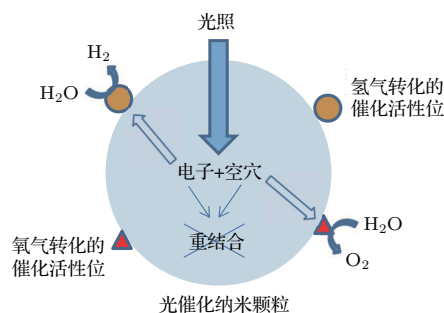


图 2 纳米颗粒光催化水解氢气反应的主要过程

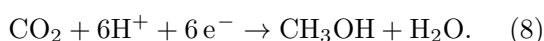
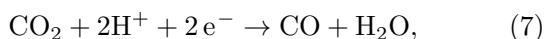
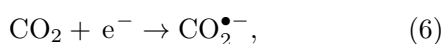
Fig. 2. The main process of photocatalytic hydrolysis of hydrogen by nanoparticles.

过程中形成氢化物或者被氧化从而降低催化活性^[21]. 另一方面, 尽管铂系金属在水解过程中对于析氢反应(hydrogen evolution reaction)过程中的氢吸附和吸附的氢结合生成氢气并脱附这两步反应具有较高的催化活性, 但是对于H—OH键断裂这一步则催化活性不高. 而金属氧化物(如TiO₂等)则正好相反, 其对于O—OH键断裂这一步催化效率很高, 而对于氢气生成及解离这一步催化效率较低. 所以找到能够同时实现促进H—OH键断裂和氢离子生成氢气的廉价催化体系是当务之急.

结合上述两方面的问题, 目前的研究热点也可以分为两部分: 1) 发展具有高催化活性的廉价金属材料, 如美国特拉华大学的Chen等^[31]最近报道的Pt单分子层覆盖的W₂C纳米颗粒具有很好的稳定性和氢生成活性; 2) 将金属氧化物和贵金属一起做成混合催化剂, 如Au(Pt)/CeO₂等^[32], CeO_x(TiO_x)/Au^[33]已经被发现在水气变换反应中(water-gas shift)具有良好的催化性能. 需要指出的是, 尽管人们在该领域做了大量的研究工作, 但是正如美国麻省理工大学催化中心主任Nørskov教授在综述中指出“Unfortunately, a material suitable to work as an efficient photo-anode has to meet specific requirements...have not yet been met by any candidate^[34]”(“不幸的是, 还没有找到任何能够有效的用于光阳极并且符合特殊要求的候选材料”).

2.1.2 CO₂ 还原

CO₂ 排放造成的温室效应已成为当今社会共同关心的焦点问题, 如何把空气中的CO₂ 分子直接还原成CO 或者具有高附加值的工业化学品是其中的关键问题. 最常用方法是利用水解过程中产生的H⁺ 和CO₂ 反应, 通常产生CO(或其他碳氢化合物). 相关化学反应如下:



由于CO₂ 单电子还原(方程式6)在中性水溶液中的静电势差很大(1.90 V), 实际电催化过程中多采用酸性条件以降低静电势进行多电子还原, 直接生成CO等. 但该催化过程通常需要较大的过电位, 能量损失大, 同时电流效率差, 材料稳定性差, 产

量低且选择性差. 2010年以来, 人们在寻找新的催化剂方面取得了一定进展, 如美国伊利诺斯大学的Asadi等^[35]利用MoS₂及其同系物在较低过电位的情况下实现了CO₂ 电催化还原的较高转化率; 荷兰雷顿大学的Angamuthu等^[36]成功利用铜配合物分子作为催化剂还原CO₂ 成为草酸盐. 但是, 寻找兼具低过电位、高活性、高选择性、高稳定性的材料仍是目前主要的研究方向.

另一方面, 光催化材料也是人们努力的方向. 尽管20世纪70年代Halmann^[37]已经实现了在水溶液中把CO₂ 光还原为甲酸, 但由于目前常用半导体材料(如GaP, CdTe, Si, GaAs, LnP等)的水-固界面反应速率很低, 需要很高的过电位. 近年来人们发展了一系列新型复合材料, 如哈佛大学的Nocera教授与合作者^[38-40]设计了一系列无机/生物体复合物, 实现了高效的水解和CO₂ 还原的复合功能. 美国加州大学伯克利分校的Niu等^[41]利用Ni/有机复合多孔材料实现了CO₂ 到CO近乎100%转化. 但是, 如何提高材料表面的稳定性和水-固界面的反应速率仍然是目前急待解决的问题.

2.2 环境保护中的水与催化

将废水纯化为洁净水, 是解决人类饮用水问题的关键步骤. 目前常见的废水处理方法包括: 沉淀过滤、絮凝、离心分离、蒸馏、挥发、溶剂萃取、微滤、超滤、离子交换、氧化、正向和反向渗透、有氧和无氧处理、电催化和电渗析、光催化等. 近年来随着纳米技术的发展, 由于纳米材料具备超大比表面积、催化活性强、快速溶解、强吸附、局域表面等离子体共振等特点, 被广泛应用于废水处理. 废水处理具有量大、成本低、使用周期长等特点, 对材料和工艺的成本及稳定性具有较高要求.

针对废水中常见的化学污染物(如溴酸盐、氯酸盐、氰化物和有机污染物等), 基于金属氧化物的光催化是目前最为有效的手段. 但是, 这些材料有以下缺点: 1) 能带带隙太宽, 通常在紫外区域, 吸收可见光效率不高; 2) 金属氧化物活性位多为亲水位点, 不吸附疏水的有机物分子; 3) 催化剂容易聚集, 不利于活性位点的暴露和对入射光的吸收; 4) 催化剂多为粉末状, 不利于回收. 为了克服上述问题, 人们采取了一系列方法, 譬如在金属氧化物中掺入其他元素^[42-44], 或把其他窄带半导体和金

属氧化物做成复合材料等^[45,46]用于调节带隙并增加量子效率. 也有把金属氧化物掺入碳管和石墨烯^[47-49]或者对其进行修饰等^[50,51]以提高催化剂活性. 但是, 这些材料在实际应用中受到pH值、温度、催化剂浓度、污染物种类及浓度等多种因素的影响, 要找到能够在紫外-可见-红外区都可用且能有效处理不同水质中各类污染物的光催化剂仍具挑战.

对于某些可溶性有机化合物(如草酸、苯胺等)的降解, 常利用臭氧的强氧化性和金属氧化物的催化能力, 通过光催化进行^[52,53]. 对于氮磷等无机物污染, 则多采用Pt, Pd合金等金属催化剂^[54,55].

2.3 界面水与催化的关键问题

我们知道, 与能源和环境相关的催化基本都发生在水-固/气-固界面, 催化剂为半导体材料(如金属氧化物、钙钛矿)、金属、碳基和硅基材料以及上述材料的复合物等. 但是目前研究主要集中在催化剂材料的自身性质, 对水和催化剂界面的研究并不多. 水和催化剂界面不仅包括界面水分子、水团簇或者水层, 也包括催化剂界面、反应物分子、电解质离子、表面活性剂分子, 催化反应过程中的中间产物和生成物分子、和电化学过程中可能产生的纳米气泡等. 所以, 要完整理解水-催化剂界面, 首先要解析界面水分子和水层结构, 以及与水接触的催化剂表面形貌、元素组成、表面结构, 也包括水-催化剂界面电解质离子和表面分子的位置、分布、取向, 并进一步理解各组分之间的相互作用. 近年来大量实验证据表明, 催化剂形貌、元素组成、表面结构等在催化过程中并非一成不变, 而是随着反应环境(如温度、压力、溶质、溶剂、pH值等)的变化而变化, 随之可能造成催化剂表面的界面水分子结构取向、水层结构、氢键网络、催化剂表面的亲疏水性、反应物(中间体、生成物)分子的界面吸附脱附都有可能变化, 从而导致催化路径和机理的变化. 这就要求我们在催化反应过程中对界面水和催化剂自身进行原子尺度的界面原位表征并对其进行定量化描述, 从动态角度来理解和设计催化剂.

催化过程中界面水相关的基本科学问题如下:

1) 界面水分子构型、取向、成团情况、水层结构及氢键网络、亲疏水性、界面离子吸附/脱附构型;

2) 水溶液(或水汽)环境中催化剂形貌和表面元素构成; 光照、电流、温度、压力、pH值、溶质等因

素如何影响催化剂表面形貌和元素组成;

3) 在催化反应过程中, 催化剂形貌、表面元素、界面水分子及水层结构如何作用和变化, 这些变化是否影响以及何影响反应物分子、电解液中离子、表面活性分子、纳米气泡等在催化剂表面的吸附、脱附、反应及迁移;

4) 催化反应循环如何影响催化剂形貌和表面元素构成; 界面水结构和性质在循环中如何变化.

要解决上述问题, 必须发展最先进的原位表征技术, 对整个催化过程的水-固(气-固)界面进行原子尺度、实时原位监控和表征, 并且借助于理论模型对催化反应进行全过程定量模拟.

2.3.1 界面水结构的测量和表征

电极(催化剂)表面水结构是电催化和多相催化的核心问题之一. 在20世纪60—70年代, 人们在双电层模型的基础上, 通过电极表面水分子的静态偶极取向, 发展了一系列模型来描述界面水层的极化分布^[56-58], 但是当时通过实验取得界面水分子结构取向的直接证据还非常困难. 到80年代初, Bewick等^[59-61]利用原位红外反射吸收谱研究了Au, Pt电极在电化学调制过程中界面水的结构. 他们在0.1 M HClO₄溶液和多晶金电极表面观察到OH的特征振动峰(3580 cm⁻¹), 并将此归结为吸附在电极表面的双分子水^[62]. 随后, 傅里叶变换红外反射吸收谱^[63]、表面增强红外反射吸收谱等技术也被用于研究界面水^[64]. 与此同时, 沈元壤教授在20世纪80年代末提出的振动和频光谱能够精确测量表层水分子构型, 成为研究电极界面水的重要手段^[65,66]. 自2000年以后, 基于表面增强的等离子增强拉曼技术开始被广泛应用到界面表征和小分子探测^[67], 并发展出了针尖增强拉曼光谱^[68-71], 壳层分离纳米颗粒增强拉曼光谱等^[72]全新的表征方法. 最近, Shpigel等^[73]发展了原位流动光谱技术专门用于研究电极的界面水和材料结构. 需要指出的是, 表面光谱技术得到的是界面水层内分子的平均构型和性质, 想要直接获得表面特定局域位置的水分子构型仍具挑战.

自2000年以来, 隧道扫描显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等技术也开始被应用于界面水结构, 用于研究一个到几个水分子在界面的构型、运动和反应行为. 如英国伦敦大学学院的Thornton等^[74]应用STM技术确定了金红石(110)表面

氧缺陷能够分解单个水分子生成OH. 美国威斯康辛大学的Mavrikakis等^[75]用高速STM捕捉到氧化物表面通过水分子调节的质子迁移过程. 江颖和王恩哥团队结合STM和非接触AFM表征了NaCl界面的水分子和水团簇结构, 及其和离子的相互作用^[76-78]. 但是, 目前原子表征技术多用于表征高真空或极低压下的界面水分子结构, 解析界面的液态水结构仍很困难.

2.3.2 水环境中催化剂界面结构的测量和表征

催化剂尺寸、形状、表面结构形貌直接决定其性能. 近年来研究发现, 气体环境(包括水汽)可以显著改变催化剂的形貌和表面元素构成. 2002年, Hansen等^[79]通过原位环境透射电子显微镜观察Cu/ZnO体系, 首先报道了Cu纳米团簇形貌在水汽环境下的可逆变化. 随后的一系列原位扫描透射电子显微镜、STM、近常压X射线光电子能谱(XPS)等实验证实, 不仅氧化和还原气氛能够造成纳米团簇和金属的形貌变化、表面重构和元素偏析^[80-82], 甚至惰性气氛(如N₂)也可能改变材料结构^[83]. 但是, 水汽如何在反应条件下影响纳米催化剂的结构和形貌的研究目前仍是空白.

另一方面, 为了观察液态水中材料表面的变化, 液体原位池在电子显微技术中得到广泛应用, 如纳米颗粒在水中的成核生长过程^[84-86]、材料在水中的结晶、相变和腐蚀等^[87-89]. Loh等^[90]报道了在水溶液中金纳米团簇聚合过程中形成的金-水复合物协助结晶过程. 但是, 电子束辐照对水的影响(如pH值、气泡等)以及水中的低图像解析度是目前急待解决的问题.

2.3.3 界面水的理论模拟

随着计算机能力的大幅提高, 近年来人们开始能够模拟水分子和水团簇在材料表面的吸附和相互作用, 也可以模拟催化剂界面的水层结构、催化、腐蚀等复杂化学过程^[91-93]. 目前常用方法包括: 从头计算方法、密度泛函理论、分子动力学模拟、从头算分子动力学等. 自1990年代开始, Parrinello与合作者^[94,95]通过从头算分子动力学方法模拟了水中水合质子和水合氢氧根离子的动力学行为. Vittadini等^[96]利用密度泛函方法计算了TiO₂锐钛矿(101)和(001)表面不同覆盖度下水分子的吸附构型. 2002年, Meng等^[97]利用第一性

原理分子动力学模拟了Pt(111)表面的双层水有序结构. 2010年前后, Fang等^[98,99]利用经典分子动力学模拟预言了常温下材料表面疏水水滴(水层)的存在. 这些方法结合上述原位表征可以更好地解析实验结果, 从而在原子尺度上理解界面水层和材料表面在催化反应中的结构和性质变化.

但是, 现有的理论方法在尺寸、时间和模拟体系上有很大限制. 量子方法目前最多计算数百个原子的体系, 所以只能构建小尺寸的模型体系, 而不能处理真实实验中纳米颗粒及表(界)面体系. 量子动力学方法只能模拟皮秒级的物理化学过程, 不能模拟电极表面重构、纳米团簇结晶融合等长时间过程以及多步反应和高能垒反应等复杂过程. 经典动力学方法可以模拟数十万原子的纳秒级过程, 如水的相变、蛋白质分子的折叠等, 但不能描述化学键(如水的OH键)的生成和断裂等化学过程, 故也很难模拟界面水在催化过程中的真实情况. 所以, 发展能够模拟真实反应环境中水-催化剂界面形貌、性质变化的理论方法成为当务之急.

2.4 发展方向

综上所述, 单一实验方法能够解析和表征水-催化剂在特定界面、特定时间的特定性质, 不能同时得到催化剂的表面原子组分、表面结构和形貌、活性位点、界面水结构、构型取向、反应物分子吸附构型等信息. 同时由于反应环境的引入, 使得体系更为复杂, 对现有表征手段的空间和时间分辨提出了更高的要求. 所以, 必须借助于多种实验表征手段对同一体系同时进行原位表征, 如结合基于同步辐射的原位红外、原位扩展X射线吸收精细结构、原位近常压XPS等手段就有可能在相同的实验条件下同时得到界面水结构、催化剂表面形貌和组分等信息, 为完整揭示催化反应机理提供基本的实验证据. 同时, 最新的理论模型已经能够准确地描述实验环境中的催化剂形貌和表面结构^[100,101]. 如何将模型方法应用到催化过程中水-催化剂界面的结构形貌和性质的描述是未来理论发展的关键. 另一方面, 现有实验方法和理论模型已经为水-催化剂界面的研究提供了丰富的实验证据和理论预测. 如何通过已有实验结果进一步理解界面水的结构和催化机理, 以及通过实验验证理论预言, 对于进一步的实验和理论发展至关重要.

应当注意的是, 目前对于水-催化剂界面的理解仍有很多不足. 譬如实验证据表明在光催化过程中会产生纳米气泡^[102], 这些纳米气泡在催化剂表面的吸附、在水中的转移及其存在时间都有可能对催化反应速率、光量子效率等产生重要影响. 但是目前在该方向上的研究仍非常匮乏. 又如电解质离子(分子)壳层水结构对于其在材料表面的吸脱附和电极反应有着重要意义^[91,103]. 但目前的实验和理论对于水溶液中以及水-固界面附近的离子壳层水的结构和行为的研究手段仍然有限, 很难进行精确表征和模拟. 如何发展更为有效的实验方法和理论模拟来准确描述水-催化剂的界面性质成为目前实验研究的主要瓶颈.

3 总 结

水是能源应用和环境保护的关键. 不论是水解制氢和CO₂还原等清洁能源利用过程, 或者是石油、页岩气等传统能源开采, 以及人们的日常生活和工业生产, 都需要大量的洁净水, 同时也会带来洁净水的污染. 如何利用催化反应来尽量减少能源利用中的水消耗, 并能够有效地减少水污染, 需要研究者设计出更为高效节能的催化剂, 这取决于对于水-催化剂界面结构、行为和机理在原子尺度的理解. 原位表征和理论模拟方法的快速发展为我们提供了精确表征催化过程中水-催化剂界面的可能, 对于指导催化剂的设计、合成和优化起到积极作用.

参考文献

- [1] Eizember T R 2010 *EIA 2010 Energy Conference: Short-Term Stresses, Long-Term Change* Washington, DC, USA, April 6–7, 2010
- [2] Malyshkina N, Niemeier D 2010 *Environ. Sci. Technol.* **44** 9134
- [3] Sustainability and Energy 2007 *Science* **315** 721
- [4] Whitesides G M, Crabtree G W 2007 *Science* **315** 796
- [5] Satterfield C 1996 *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice* (2nd Ed.) (Malabar, FL: Krieger Publishing Company)
- [6] Kanan M W, Nocera D G 2008 *Science* **321** 1072
- [7] Kudo A, Miseki Y 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 253
- [8] Meyer T J 2008 *Nature* **451** 778
- [9] Daté M, Okumura M, Tsubota S, Haruta M 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2129
- [10] Bond G C, Thompson D T 2000 *Gold Bull.* **33** 41
- [11] Gao Y, Zeng X C 2012 *ACS Catalysis* **2** 2614
- [12] Cheng Y, Zheng G, Wei C, Mu Q, Zheng B, Wang Z, Gao M, Zhang Q, He K, Carmichael G 2016 *Sci. Adv.* **2** e1601530
- [13] Zhang L, Liu L, Zhao Y, Gong S, Zhang X, Henze D K, Capps S L, Fu T M, Zhang Q, Wang Y 2015 *Environ. Res. Lett.* **10** 084011
- [14] Xue J, Yuan Z, Griffith S M, Yu X, Lau A K, Yu J Z 2016 *Environ. Sci. Technol.* **50** 7325
- [15] Percastegui E G, Mosquera J, Nitschke J R 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 9136
- [16] Egorova K S, Ananikov V P 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 12150
- [17] Lee K M, Lai C W, Ngai K S, Juan J C 2016 *Water. Res.* **88** 428
- [18] Varshney G, Kanel S R, Kempisty D M, Varshney V, Agrawal A, Sahle-Demessie E, Varma R S, Nadagouda M N 2016 *Coord. Chem. Rev.* **306** 43
- [19] Qu Y, Duan X 2013 *Chem. Soc. Rev.* **422** 568
- [20] Herrmann J M 1999 *Catal. Today* **53** 115
- [21] Lasia A 2003 *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications* (Vol. 2) (Chichester, UK: Wiley) p416
- [22] Primo A, Marino T, Corma T, Molinari R, Garcia H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 6930
- [23] Yang X Y, Wolcott A, Wang G M, Sobo A, Fitzmorris R C, Qian F, Zhang J Z, Li Y 2009 *Nano Lett.* **9** 2331
- [24] Parkinson G S, Novotny Z, Jacobson P, Schmid M, Diebold U 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 12650
- [25] Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, Nielsen J H, Horch S, Chorkendorff L 2007 *Science* **317** 100
- [26] Greeley J, Jaramillo T F, Bonde J, Chorkendorff I, Norskov J K 2006 *Nature Mater.* **5** 909
- [27] Kaneko H, Miura T, Fuse A, Ishihara H, Taku S, Fukuzumi H, Naganuma Y, Tamaura Y 2007 *Energy & Fuels* **21** 2287
- [28] Dinca M, Surendranath Y, Nocera D G 2010 *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **107** 10337
- [29] Reece S Y, Hamel J A, Sung K, Jarvi T, Esswein A J, Pijpers J J H, Nocera D G 2011 *Science* **334** 645
- [30] Subbaraman R, Tripkovic D, Strmcnik D, Chang K C, Uchimura M, Paulikas A P, Stamenkovic V, Markovic N M 2011 *Science* **334** 1256
- [31] Esposito D V, Hunt S T, Kimmel Y C, Chen J G 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3025
- [32] Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M 2003 *Science* **301** 935
- [33] Rodriguez J A, Ma S, Liu P, Hrbek J, Evans J, Pérez M 2007 *Science* **318** 1757
- [34] Valdés Á, Brillet J, Grätzel M, Gudmundsdóttir H, Hansen H A, Jónsson H, Klüpfel P, Kroes G J, Formal F L, Man I C, Martins R S, Nørskov J K, Rossmeisl J, Sivula K, Vojvodic A, Zäch M 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 49
- [35] Asadi M, Kim K, Liu C, Addepalli A V, Abbasi P, Yasaei P, Phillips P, Behranginia A, Cerrato J M, Haasch R, Zapol P, Kumar B, Klie R F, Abiade J, Curtiss L A, Salehi-Khojin A 2016 *Science* **353** 467

- [36] Angamuthu R, Byers P, Lutz M, Spek A L, Bouwman E 2010 *Science* **327** 313
- [37] Halmann M 1978 *Nature* **275** 115
- [38] Kanan M W, Nocera D G 2008 *Science* **321** 1072
- [39] Reece S Y, Hamel J A, Sung K, Jarvi T, Esswein A J, Pijpers J J H, Nocera D G 2011 *Science* **334** 645
- [40] Liu C, Colón B C, Ziesack M, Silver P A, Nocera D G 2016 *Science* **352** 1210
- [41] Niu K, Xu Y, Wang H, Ye R, Xin H L, Lin F, Tian C, Lum Y, Bustillo K C, Doeff M M, Koper M T M, Ager J, Xu R, Zheng H 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700921
- [42] Zhang X, Qin J, Hao R, Wang L, Shen X, Yu R, Limpantart S, Ma M, Liu R 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 20544
- [43] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [44] Etacheri V, Di Valentin C, Schneider J, Bahnemann D, Pillai S C 2015 *J. Photochem. Photobiol. C* **25** 1
- [45] Di J, Xia J, Ji M, Wang B, Yin S, Zhang Q, Chen Z, Li H 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 20111
- [46] Jia X, Cao J, Lin H, Chen Y, Fu W, Chen S 2015 *J. Mol. Catal. A: Chem.* **409** 94
- [47] Benjwal P, Kar K K 2015 *J. Environ. Chem. Eng.* **3** 2076
- [48] Wang H, Dong S, Chang Y, Faria J L 2012 *J. Hazard. Mater.* **235** 230
- [49] Hamid S B A, Das R, Ali M E 2014 *Adv. Mater. Res.* **925** 48
- [50] Chen X, Liu L, Peter Y Y, Mao S S 2011 *Science* **331** 746
- [51] Wang G, Wang H, Ling Y, Tang Y, Yang X, Fitzmorris R C, Wang C, Zhang J Z, Li Y 2011 *Nano Lett.* **11** 3026
- [52] Li Y H, Cheng S W, Yuan C S, Lai T F, Hung C H 2018 *Chemosphere* **208** 808
- [53] Cheng W, Quan X J, Li R H, Wu J, Zhao Q H 2018 *Ozone Sci. Eng.* **40** 173
- [54] Liu Y H, Lin H, Dong Y B, Li B, Wang L, Chu S Y, Luo M K, Liu J F 2018 *Chem. Eng. J.* **347** 669
- [55] Duca M, Koper M T M 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 9726
- [56] Mott N F, Watts-Tobin R J 1961 *Electrochim. Acta* **4** 79
- [57] Bockris J O'M, Habib M A 1975 *J. Electroanal. Chem.* **65** 473
- [58] Bockris J O'M, Khan S U M 1993 *Surface Electrochemistry* (New York: Plenum Press) Ch. 2 and references therein
- [59] Bewick A, Kunimatsu K, Robinson J, Russell J W 1981 *J. Electroanal. Chem.* **276** 175
- [60] Bewick A 1983 *J. Electroanal. Chem.* **150** 481
- [61] Bewick A, Kunimatsu K 1980 *Surface Sci.* **101** 131
- [62] Kunimatsu K, Bewick A 1986 *Indian J. Tech.* **24** 407
- [63] Shingaya Y, Hirota K, Ogasawara H, Ito M 1986 *J. Electroanal. Chem.* **409** 103
- [64] Ataka K, Yostuyanagi T, Osawa M 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 10664
- [65] Shen Y R 1989 *Nature* **337** 519
- [66] Liu W T, Shen Y R 2014 *Proc. Natl. Acad. Soc. U.S.A.* **111** 1293
- [67] Ding S Y, Yi J, Li J F, Ren B, Wu D Y, Panneerselvam R, Tian Z Q 2016 *Nature Rev. Mater.* **1** 16021
- [68] Stöckle R M, Shu Y D, Deckert V, Zenobi R 2000 *Chem. Phys. Lett.* **318** 131
- [69] Anderson M S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3130
- [70] Hayazawa N, Inouye Y, Sekkat Z, Kawata S 2000 *Opt. Commun.* **183** 333
- [71] Pettinger B, Picardi G, Schuster R, Ertl G 2000 *Electrochemistry* **68** 942
- [72] Li J F, Huang Y F, Ding Y, Yang Z L, Li S B, Zhou X S, Fan F R, Zhang W, Zhou Z Y, Wu D Y, Ren B, Wang Z L, Tian Z Q 2010 *Nature* **464** 392
- [73] Shpigel N, Levi M D, Sigalov S, Girshevitz O, Aurbach D, Daikhin L, Pikma P, Marandi M, Jänes A, Lust E, Jäckel N, Presser V 2016 *Nature Mater.* **15** 570
- [74] Bikondoa O, Pang C L, Ithnin R, Muryn C A, Onishi H, Thornton G 2006 *Nature Mater.* **5** 189
- [75] Merte L R, Peng G W, Bechstein R, Rieboldt F, Farberow C A, Grabow L C, Kudernatsch W, Wendt S, Laegsgaard E, Mavrikakis M, Besenbacher F 2012 *Science* **336** 889
- [76] Guo J, Meng X Z, Chen J, Peng J B, Sheng J M, Li X Z, Xu L M, Shi J R, Wang E G, Jiang Y 2014 *Nature Mater.* **13** 184
- [77] Guo J, Lu J T, Feng Y X, Chen J, Peng J B, Lin Z R, Meng X Z, Wang Z C, Li X Z, Wang E G, Jiang Y 2016 *Science* **352** 321
- [78] Peng J B, Cao D Y, He Z L, Guo J, Hapala P, Ma R Z, Cheng B W, Chen J, Xie W J, Li X Z, Jelinek P, Xu L M, Gao Y Q, Wang E G, Jiang Y 2018 *Nature* **557** 701
- [79] Hansen P L, Wagner J B, Helveg S, Rostrup-Nielsen J R, Clausen B S, Topsøe H 2002 *Science* **295** 2053
- [80] Nolte P, Stierle A, Jin-Phillipp N Y, Kasper N, Schull T U, Dosch H 2008 *Science* **321** 1654
- [81] Tao F, Dag S, Wang L W, Liu Z, Butcher D R, Bluhm H, Salmeron M, Somorjai G A 2010 *Science* **327** 850
- [82] Tao F, Grass M E, Zhang Y, Butcher D R, Renzas J R, Liu Z, Chung J Y, Mun B S, Salmeron M, Somorjai G A 2008 *Science* **322** 932
- [83] Zhang X, Meng J, Zhu B, Yuan W, Yang H, Zhang Z, Gao Y, Wang Y 2018 *Chem. Comm.* **54** 8587
- [84] Zheng H M, Smith R K, Jun Y W, Kisielowski, C, Dahmen U, Alivisatos, A P 2009 *Science* **324** 1309
- [85] Liao H G, Cui L K, Whitelam S, Zheng H M 2012 *Science* **336** 1011
- [86] Liao H G, Zherebetsky D, Xin H L, Czarnik C, Ercius P, Elmlund H, Pan M, Wang L W, Zheng H M 2014 *Science* **345** 916
- [87] Mirsaidov U, Mokkapatil V R S S, Bhattacharya D, Andersen H, Bosman M, Ozyilmaz B, Matsudaira P 2013 *Lab Chip* **13** 2874
- [88] Smeets P J M, Cho K R, Kempen R G E, Sommerdijk N A J M, de Yoreo J J 2015 *Nat. Mater.* **14** 394
- [89] Chee S W, Pratt S H, Hattar K, Duquette D, Ross F M, Hull R 2015 *Chem. Comm.* **51** 168

- [90] Loh N D, Sen S, Bosman M, Tan S F, Zhong J, Nijhuis C A, Král P, Matsudaira P, Mirsaidov U 2017 *Nature Chem.* **9** 77
- [91] Pham T A, Govoni M, Seidel R, Bradforth S E, Schwegler E, Galli G 2017 *Sci. Adv.* **3** e1603210
- [92] Zeng Z H, Chang K C, Kubal J, Markovic N M, Greeley J 2017 *Nature Energy* **2** 17070
- [93] Luo L L, Su M, Yan P F, Zou L F, Schreiber D K, Baer D R, Zhu Z H, Zhou G W, Wang Y T, Bruemmer S M, Xu Z J, Wang C M 2018 *Nature Mater.* **17** 514
- [94] Tuckerman M, Laasonen K, Sprik M, Parrinello M 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 150
- [95] Marx D, Tuckerman M E, Hutter J, Parrinello M 1999 *Nature* **397** 601
- [96] Vittadini A, Selloni A, Rotzinger F P, Gratzel M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 2954
- [97] Meng S, Xu L F, Wang E G, Gao S W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 176104
- [98] Wang C L, Lu H J, Wang Z G, Xiu P, Zhou B, Zuo G H, Wang R Z, Hu J Z, Fang H P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 137801
- [99] Guo P, Tu Y S, Yang J R, Wang C L, Sheng N, Fang H P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 186101
- [100] Zhu B, Xu Z, Wang C L, Gao Y 2016 *Nano Lett.* **16** 2628.
- [101] Duan M, Yu J, Meng J, Zhu B, Wang Y, Gao Y 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 6464
- [102] Lohse D, Zhang X H 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 981
- [103] Smith W, Lam R K, Shih O, Rizzuto A M, Prendergast D, Saykally R J 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 084503

SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

Interfacial water and catalysis*

Hu Jun^{1)2)†} Gao Yi^{1)2)‡}

1) (*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

2) (*Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China*)

(Received 11 December 2018; revised manuscript received 29 December 2018)

Abstract

Catalysis of water, normally occurring at the interface, is crucial for the development of renewable energy and the environmental protection. Understanding the structures and chemical/physical properties of interfacial water during catalysis is of paramount importance for the sustainable development of human society, such as clean energy, wastewater treatment, and etc. However, owing to its complexity structure and mysterious property, the effect of water during catalysis is still an open question. The role of water during reactions, as reactant, catalyst, solvent, or both, has not been resolved. Recently, with the fast-development of *in-situ* experimental techniques and the computational capacity, the scientists started to investigate the behaviors of interfacial water using the real-time characterization and theoretical modeling at the atomic level, which provides the evidences and pictures to understand the effects of interfacial water. This paper will briefly introduce the current opportunities and challenges in studying the interfacial water, and the latest development and facing difficulty in experiment and theory, which will be beneficial for the future design of efficient catalysts for their applications in water.

Keywords: interfacial water, catalysis, *in-situ* experimental techniques, heoretical modeling

PACS: 68.08.-p, 82.45.Jn, 82.47.-a

DOI: [10.7498/aps.68.20182180](https://doi.org/10.7498/aps.68.20182180)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574340).

† Corresponding author. E-mail: hujun@sinap.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: gaoyi@sinap.ac.cn

水溶液中结合水的定义与量化

王强 曹则贤

Definition and quantification of hydration water in aqueous solutions

Wang Qiang Cao Ze-Xian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 015101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181742

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181742>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[定向凝固单晶冰的取向确定与选晶](#)

Orientation determination and manipulation of single ice crystal via unidirectional solidification

物理学报.2018, 67(19): 196401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180700>

[Bi 在固液混合相区的冲击参数测量及声速软化特性](#)

Softening of sound velocity and Hugoniot parameter measurement for shocked bismuth in the solid-liquid mixing pressure zone

物理学报.2018, 67(4): 046401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172166>

[深过冷条件下 \$\text{Co}_7\text{Mo}_6\$ 金属间化合物的枝晶生长和维氏硬度研究](#)

Dendrite growth and Vickers microhardness of Co_7Mo_6 intermetallic compound under large undercooling condition

物理学报.2018, 67(4): 046402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172156>

[聚乙烯醇水溶液二维定向凝固的微观组织演化](#)

Microstructure evolution of polyvinyl alcohol aqueous solution solidated in two-dimensional direction

物理学报.2017, 66(19): 196402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.196402>

[过冷 Ni-P 合金的凝固行为](#)

Solidification behaviors of undercooled Ni-P alloys

物理学报.2012, 61(16): 166401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.166401>

专题: 水科学重大关切问题研究

水溶液中结合水的定义与量化*

王强[†] 曹则贤

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2018年9月20日收到; 2018年11月13日收到修改稿)

水溶液中溶质的结合水具有不同于远离溶质的自由水的结构和性质. 结合水的存在对水和溶质结构和动力学性质均具有显著甚至决定性的影响. 然而, 对结合水动力学和热力学性质的定量理解在诸多方面一直存在争议甚至严重分歧, 其中重点包括如何定义和量化结合水, 如何表征结合水和自由水的动力学差别, 结合水如何参与生物大分子各种生物功能过程, 以及溶质或界面影响结合水结构与性质的途径等. 给出结合水定义的物理学依据和量化方法, 是深入理解上述问题的第一步. 本文简述了各种不同谱学方法定义结合水的基本原理及量化的困难, 强调具有不同时间和空间响应尺度的测试方法所得结合水数不必完全可比. 此外, 系列水溶液物性随浓度升高会明显改变其浓度依赖关系, 相应拐点浓度常被用于量化稀溶液中的溶质结合水数. 我们近期研究的水溶液玻璃化转变温度-浓度关系, 为结合水的定义、量化和水溶液的三区划分提供了物理依据, 同时揭示了上述利用性质-浓度关系拐点浓度量化结合水方法的不足.

关键词: 水溶液, 结合水, 自由水, 玻璃化

PACS: 51.30.+i, 64.70.D-, 65.20.-w

DOI: 10.7498/aps.68.20181742

1 引言

水几乎是一种万能溶剂, 因此自然界里的水通常是以水溶液的形式存在. 水溶液中溶质近邻水分子具有不同于远离溶质的自由水的结构和性质. 这些明显受溶质影响的水分子通常被称为结合水. 有研究表明: 结合水的存在明显影响有机大分子的几何构型和生物动力学过程, 包括蛋白质和DNA等有机大分子的折叠、偏聚以及生物酶活性的表现^[1-5]. 结合水影响混合溶质中小分子或离子与大分子相互作用的方式^[6], 如结合水在尿素或氧化三甲胺等小分子改变或稳定蛋白质构型过程中扮演着重要角色^[7,8]. 结合水影响水溶液中电解质的诸多动力学过程, 例如涉及能量传递的质子传导^[9-11]. 在描述溶质扩散系数和溶液黏度温度依赖关系的Stokes-Einstein公式中^[12,13], 溶质大小

采用的是水合溶质半径. 在描述水溶液诸多热力学性质时同样要考虑结合水效应, 如早有观点认为在计算水溶液活度时, 不应把结合水视为溶剂, 而应考虑去除结合水后水溶液的有效浓度^[14-16].

定性而言, 水溶液中存在结合水、其不同于自由水的结构和性质以及其对水溶液热力学和动力学行为具有不可忽略的影响等方面, 目前均已达成共识. 但是, 溶质结合水数目^[17-20]、结合水与自由水在各种动力学过程中特征弛豫时间的差别^[17,21,22]、结合水与生物大分子在动力学方面是否存在耦合以及结合水如何参与大分子各种生物过程^[23-27]、界面的存在和界面性质对结合水结构和性质影响的关系等诸多方面均存在较大争议^[17,28]. 本文关注第一个争议点, 即如何定义和量化溶质结合水数.

传统观点认为含水量较高的稀溶液中只存在结合水和自由水两类水分子, 且不考虑两者之间是

* 国家自然科学基金(批准号: 11474325, 11474335, 511290161)和中国科学院水科学研究知识创新工程项目(批准号: KJZD-EW-M03)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: qwang@iphy.ac.cn

否存在过渡层. 而过渡层的概念在固-液界面双电层模型、近期热议的水溶液中冰晶胚形成区与周围溶液界面的模型中均得到足够的重视^[29-32]. 相对于自由水或体相水, 结合水具有较高的密度和黏度^[33-35]、较低的扩散和压缩系数^[36]、较长的驻留时间和分子取向弛豫时间^[17,18,36,37]、较快的自旋-晶格弛豫和分子振动过程^[22,38]、明显强于体相水的玻璃化形成能力^[39-41]等. 上述诸多性质反映的是结合水和自由水在不同时间尺度、分子间或分子内不同空间尺度的结构和性质的差别. 这也是对同一溶质在相近浓度和相同温度条件下、不同测试方法所得结合水数不同的主要原因之一. 从另一方面讲, 基于不同性质所定义的结合水的数目并不一定完全相同. 此外, 无序体系各种谱学拟合结果的不唯一性是所报道结合水数分散的另一主要原因.

在方法学上, 结合水的量化主要存在两类方式: 一是直接测量稀溶液的结构和性质, 然后基于结合水和自由水混合模型对所测结果进行拟合; 二是通过研究水或溶质性质与浓度的关系推测结合水数. 部分实验结果已表明, 水和溶质的诸多物理性质在特定浓度点会改变其浓度依赖关系, 即水溶液物性-浓度曲线存在拐点^[42-49]. 相关文献认为, 对于浓度高于该拐点浓度的水溶液, 自由水消失而只残留溶质周围的结合水. 该拐点浓度因而被用于量化稀溶液中溶质的结合水数. 本文在简要介绍不同量化结合水方法各自的特点后, 将在后半部分讨论第二种实验方案的不足和改进办法.

2 结合水的不同定义和量化方法

2.1 差示扫描量热法(DSC)

DSC方法视降温过程不晶化的水分子为结合水, 而降温晶化的那部分水分子为自由水. 传统方法通过测量水溶液中冰的熔化焓或晶化焓并直接与体相水在273.15 K的熔化焓相比(6.0 kJ/mol)^[50-54], 利用所得自由水的量间接得到结合水数. 需要强调的是, 水溶液中水自由能随溶质的加入而降低, 但冰的自由能与溶质无关. 因此, 水溶液中冰熔化温度或水晶化温度均低于体相水. 传统方法忽略了冰晶化焓或熔化焓的温度依赖性. 后续方法对作为参比的体相冰的熔化焓进行了温度修正^[55-57]. 固液相变焓是固、液两相比热差对温度的积分, 而过冷水比热的温度依赖性尤其明

显^[58,59]. 上述修正仍存不足, 这是因为水溶液中水的活度系数小于1. 等量水分子在水溶液和体相水中的晶化焓或熔化焓并不相同. 因此, 应另加活度修正^[14,60]. 但是, 深过冷水溶液活度的测量非常困难, 鲜有可靠数据报道. 最后, 需明确的是, DSC方法不能识别阴、阳离子各自的结合水数.

2.2 核磁共振(NMR)

NMR法视近邻结构、分子自旋-晶格弛豫或自旋-自旋弛豫不同于自由水的水分子为结合水. 结合水和自由水近邻配位结构不同, 核的电子屏蔽效应不同,¹⁷O或¹H化学位移会有明显不同^[61]. 不过, 结合水和自由水间的快速交换^[62,63]使NMR方法只适用于部分水溶液体系. 其适用的溶质对象包括Al³⁺, Ga³⁺, Mg²⁺, Be²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺等高价阳离子的电解质、含有与水分子存在强氢键官能团的部分有机分子. 上述溶质结合水长驻留时间为NMR分辨结合水和自由水提供了条件^[36,64]. 阴离子因其与水分子间只存在较弱的静电相互作用而不会明显改变其近邻水分子的驻留时间. 这个条件促成了NMR方法可单独量化部分阳离子的结合水数.

为降低结合水与自由水的交换速度, 常用的方法包括测量¹⁷O谱而非¹H谱、降低样品温度. 低温条件下, 结合水和自由水的交换过程变缓. 此外, 变温措施的采用是利用自由水和结合水动力学弛豫过程具有不同的温度依赖关系^[65]. 为避免降温过程水的晶化, 少量有机分子会被加入待测水溶液以进一步降低水的晶化温度, 得到结合水和自由水弛豫时间分开所需的低温条件. 另外, 水分子的自旋-晶格、自旋-自旋弛豫时间的浓度依赖关系也常被用于区分和量化结合水与自由水^[66-68]. NMR方法所得阳离子结合水数与结构测量所得第一配位水合层的水分子数相近.

2.3 活度

活度方法视挥发性可忽略的水分子为结合水. 活度为水溶液中水的偏吉布斯自由能, 是水溶液水的蒸汽压与纯水在相同温度下饱和蒸汽压之比. 对于溶质-水分子相互作用等同于水分子-水分子相互作用的理想水溶液, 活度具有依数性, 其值正比于水的摩尔分数. 但对于非理想水溶液, 溶质-水

分子相互作用不同于水分子-水分子相互作用. 绝大多数水溶液为非理想水溶液, 其中的水分子有结合水和自由水之分. 在考虑非理想水溶液活度时, 部分做法是只将自由水视为溶剂, 即假定水溶液水的蒸汽压只与自由水有关, 考虑溶质的有效浓度^[14-16]. 调整结合水数至水溶液的活度与自由水摩尔分数成线性关系, 然后据此量化结合水数. 上述方法视水合溶质与自由水组成理想水溶液, 进而依数性成立. 另外, 利用离子强度、价电子数等参量表征活度系数的Debye-Huckel公式或Stokes-Robinson公式同样涉及结合水数^[69], 但其中的结合水数为可调参量. 上述方法通常假定低价阴离子的结合水数为零. 该假设目前仍被部分研究者采用. 这明显不同于‘Hofmeister’序列所强调的内容, 即电解质主要通过阴离子直接或借助其结合水间接影响有机分子的可溶性和其空间结构的论断^[6,70]. 有别于NMR, 活度方法量化的阳离子结合水往往包含第二水合配位层内的水分子.

2.4 拉曼与红外吸收、超快红外泵浦探测方法

振动光谱视分子振动模式或偶极子取向弛豫时间不同于体相水的水分子为结合水.

方法一 关注低于 800 cm^{-1} (约 24 THz)低频范围. 该频段对应水分子间氢键或 $X-H-O$ ($X = F^{-1}, Cl^{-1}, Br^{-1}, NO_3^{-1}, ClO_4^{-1}$ 等)的收缩或弯曲振动模式的谱线^[71-75]. 配合分子动力学模拟量化结合水数^[76].

方法二 拉曼或红外探测水溶液或体相水的振动谱均在 $2800-3800\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现一个宽峰^[77-81]. 虽然水分子的对称伸缩、非对称伸缩和弯曲振动倍频、水分子振动以及氢键低频振动间的Feimi共振等均位于该范围内, 但人们通常还是认为该宽峰可有效反映不同近邻结构对水分子振动的影响. 3200 cm^{-1} 的振动峰主要对应于接近四配位、强氢键、低密度的近邻结构^[78,82,83], 而 3400 cm^{-1} 的水分子振动模式对应弱氢键、高密度的局域配位类型^[78,82,83]. 研究发现, 水分子的上述两个特征峰位往往在水溶液的某个特定浓度点改变其浓度依赖关系^[84]. 不单是水分子, 部分有机分子溶质的C-H振动峰位也具有上述特点^[44]. 基于溶质浓度高于该临界点、水溶液中自由水完全消失的假设, 该拐点浓度处单摩尔溶质的水分子数

往往被定义为结合水数. 其合理性将在2.10小节详述.

方法三 飞秒泵浦探测技术的探测时间短于结合水和自由水的交换时间. 由于结合水和自由水表现出不同的振动特性, 该方法可以选择性地泵浦探测结合水或自由水分子, 进而研究它们各自的取向弛豫特征^[20,24,85-88]. 该方法的优势主要在于分辨结合水与自由水在分子振动和取向弛豫动力学的差别. 但在量化结合水方面, 该方法难以单独给出明确的结果. 为了同时在动力学性质和数量两个方面综合分析结合水, 往往参考其他方法给出的结合水数. 这时应十分注意, 比如, 有文献在分析飞秒泵浦探测技术所得结合水动力学性质时, 参考了利用水合溶质扩散系数所得的水合离子半径推导出的结合水数^[20]. 这明显属于两种具有不同时间尺度方法的组合. 其结果会影响对离子或有机分子对近邻水分子集体动力学行为影响距离的分析和理解^[36].

2.5 太赫兹光谱

多分子集体动力学弛豫行为不同于体相水或自由水的水分子被定义为结合水. 红外吸收或拉曼散射常被用来探测高波数水分子振动模式随外界条件的变化, 相关谱学是间接反映溶质-水分子相互作用强度或水分子间氢键数量、距离的变化. 而在直接揭示溶质影响水分子氢键网络结构方面, 太赫兹谱(THz谱)具有独特的优势. 水分子间氢键的弯曲、伸缩振动恰位于THz频率范围内^[21]. THz时域光谱技术近年来已较为成熟. 该技术可以给出THz频域的介电谱. 而MHz-THz的宽频介电谱会同时提高GHz和THz频率段介电谱的拟合精度^[85,89]. 这是因为类体相的自由水分子的转动对THz谱的低频部分亦有贡献^[90]. 溶质的存在致使结合水的转动及其氢键的相关动力学的特征频率发生红移. 目前, 人们认为结合水氢键振动频率的红移致使其对THz介电谱的影响可以忽略. 因此, 部分文献利用溶质所引起的水介电强度的变化与自由水介电强度的比值来量化结合水数^[89,91,92].

另一方面, THz吸收系数也常被用于量化结合水. 该方法是首先得到固定频率下水溶液的吸收系数与溶质浓度的关系; 然后假设水溶液吸收是溶质、自由水和结合水三者吸收的线性叠加; 通过拟合得到结合水体积分数进而推导出结合水数^[93,94].

需强调的是, THz 技术分析认为有机分子极性官能团对近邻水分子的影响要明显远于第一水合层^[94,95]. 而飞秒红外泵浦探测测试结果认为有机分子甚至高价阳离子对近邻水环境的影响仅限于第一水合层^[20]. 上述矛盾可能来自 THz 技术对氢键网络的变化更为敏感. 当然, 人们对上述红外测试结果的合理性一直存疑^[36].

2.6 介电谱

该方法视水分子偶极子取向时间不同于自由水或体相水的水分子为结合水. 结合水和自由水的偶极子转动取向对外加交变电场的响应不同. 宽频介电谱能够区分它们的取向弛豫时间, 同时得到分别的介电强度 $\Delta\epsilon$ ^[96-99]. 依据 Kirkwood-Fröhlich 理论, $\Delta\epsilon$ 正比于偶极子的数密度、偶极矩平方, 以及表征水分子的取向受其他水分子影响程度的 Kirkwood-Fröhlich 相关因子, 即 g 因子^[100]. 上述三个因素的量化均较为困难. 比如, 气态水分子偶极矩为 1.86 Debye. 但对于液态水, 由于其内部自洽电场对水分子的极化, 水分子的偶极矩会高达约 3.0 Debye^[101,102]. 结合水的局域近邻结构更为复杂, 致使结合水偶极矩的量化也更为困难. 其次是 g 因子, 对于体相水, $g = 2.7$, 而对于 Na^+ 的结合水, $g = 1.6$, 对于 Cs^+ 的结合水, $g = 1$. 该因子量化的难度在于如何区分离子近邻结合水因取向导致的静态去极化和动态去极化. 后者指的是因水合离子移动所改变的外加电场中部分水分子偶极子的取向^[103]. 利用 $\Delta\epsilon$ 量化结合水的方法同样也被用于有机分子, 但更为困难^[104]. 只有个别体系的有机分子, 结合水、自由水的分子取向表现出明确不同的弛豫时间或频率. 但对于大多数有机分子水溶液, 结合水和有机分子特别是其侧链表现出非常相近的取向弛豫特征. 同时, 结合水和有机分子均匀混合状态下各自偶极矩的量化也需深入研究.

2.7 超声

该方法视压缩系数为零或接近于冰压缩系数的水分子为结合水. 依据所测水溶液的声速和密度, 通过 Laplace 公式导出水溶液的绝热压缩系数^[105]. 由于先验地假设结合水不具压缩性^[106], 水溶液和体相水压缩系数的比值可直接被用于量化自由水, 进而间接确定溶质的结合水数. 后

续改进之处在于假设结合水与冰具有相近的压缩系数^[107]. 离子结合水的不可压缩性较好理解, 比如 Na^+ , 距其中心 0.1 nm 处的电场强度约为 13.8×10^{10} V/m. 强电场中的 Na^+ 第一水合层水分子等效于被施加了约 13 GPa 的压力, 而压缩系数是随压力的增大而减小的. 但对于有机分子水溶液, 溶质的压缩系数不可忽略. 鉴于此, Yasunaga 等^[108,109] 发展了一个间接方法. 该方法表现为, 对于部分有机分子-水相互作用较弱的二元体系, 比如乙醇-水体系, 其压缩系数在低浓度处存在极大值. 该极大值所在的浓度会随外加待测有机分子而降低. 该特征浓度的降低被归因于外加待测溶质的水合进一步降低了乙醇-水体系内自由水的含量. 其局限性在于该间接方法主要适用于乙醇-水体系可溶的待测有机分子.

2.8 扩散系数和黏度的测量

该方法视驻留时间长、随溶质一起扩散的水分子为结合水. 测量水溶液黏度和离子扩散系数, 利用 Stokes-Einstein 公式推导出水合离子半径^[12,110]. 水合层体积与水分子体积的比值被用于量化结合水. 该方法主要适用于离子对形成概率低的稀溶液^[111-113]. 另外, 结合水数的精度依赖于结合水的密度或摩尔体积的精确量化^[34].

2.9 X 射线与中子衍射, X 射线吸收精细谱

结构测量方法定义第一配位水合层内的水分子为结合水. 衍射方法可以通过结构因子得到径向分布函数, 进而得到水分子的第一配位甚至第二配位层内的水分子数, 以及相应的配位距离^[114-118]. 衍射结果来自结合水和自由水两者的贡献. 基于结构测量, 离子对水结构的影响被认为等同于压力^[114,119]. 判据之一是离子的加入和压力均会减小水分子第二配位层的距离^[120]. 离子和压力对水结构长程影响的观点也被用于理解两者对水诸多热力学性质影响的等效性, 比如对活度的影响^[60]. 近期, 在对水晶化影响方面, 溶质和压力被等效于均通过增加类结合水而强化了水的不均匀性^[121]. 对于中子衍射, 同位素替代中子衍射可以得到 $g_{\text{H-H}}(r)$ 偏偶分布函数, 具有其他方法无可比拟的优势. 2017 年 8 月, 位于广东东莞的中国散裂中子源首次打靶成功并获得中子束流, 未来该平台将极大地促进国内水科学的研究.

X射线吸收精细谱方法是获取无序体系近邻结构的强有力手段^[122–124]. 该方法主要得到第一水合层内的水分子, 特别是水分子中O的配位数、配位距离以及Debye-Waller因子.

结构信息和其他方法所得结合水数的比较会帮助我们理解溶质对近邻水分子的影响距离. 比如, 无论X射线衍射、中子衍射还是X射线吸收精细谱, 其结果均认为对于含1, 2, 3价不同阳离子的电解质水溶液, 其中的 Cl^- 离子第一配位水合层内的水分子数均为 6 ± 1 , 其他如 Br^- 为 5 ± 1 , SCN^- 为 $1.2–2.1$, NO_3^- 为 $3–4.3$, ClO_4^- 为 $4–5$, CrO_4^{2-} 为 12 , WO_4^{2-} 为 12 ^[64,125]. 上述离子周围肯定有水分子存在, 但这些水分子是否应被定义为结合水, 取决于进一步验证上述离子近邻水分子的性质和结构与自由水或体相水相比的异同或变化幅度. 再者, 在水/盐摩尔比位于 $12–280$ 的范围内(文献报道的实验条件绝大多数为 30 左右), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Rh^{3+} 等阳离子的第一水合层对应的水配位数均为 6 ± 1 , 而对于 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} 等阳离子, 其第一水合配位层内的水分子为 9 ± 1 ^[64,125]. 上述不同离子第一水合层内水分子数的差别不是主要来自离子-水分子间的静电相互作用强弱的不同, 而主要与离子半径的几何条件有关. 如果其他实验确定上述阳离子结合水数大于第一水合层内的水分子数, 这说明离子对水结构和性质的影响会超过第一水合配位层. 离子对水结构和性质的影响是否超过第一配位层一直饱受争议.

2.10 水或溶质物理性质与浓度关系量化结合水

在众多的量化结合水的方法之中, 还有一类被广泛采用的方法, 即研究水或溶质的结构或性质与水溶液浓度的关系. 部分研究结果表明, 水溶液诸多物性往往会随浓度升高在个别浓度点改变其浓度依赖关系, 即物性-浓度曲线上存在拐点. 传统观点认为, 当水溶液浓度高于该拐点浓度, 水溶液中自由水消失而只存在于结合水. 该拐点浓度处水与溶质的摩尔比被视为低浓度水溶液中溶质的结合水数.

例如, 线性聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 分子是纯化蛋白质的沉淀剂, 并在化学、生

物、医药、商业和加工业等领域有着广泛的应用^[126]. 另外, 高分子量PEG分子的弯曲与折叠研究有助于对复杂蛋白质分子的折叠动力学的理解. PEG分子的应用离不开水环境. 鉴于该分子水溶液的重要性, 包括核磁共振^[42]、布里渊散射^[127]、介电弛豫^[48]、准弹性中子散射^[128]、拉曼散射^[44]以及黏度和压缩系数^[129]测量均被用于量化不同分子量PEG分子的结合水数. 其中包括利用物性-浓度关系拐点的方法. 下面重点介绍我们近期发展的、依据水溶液玻璃化转变温度 T_g 的浓度依赖关系量化结合水数的方法. 该方法可以澄清利用物性-浓度关系拐点处水质量分数去量化PEG结合水数的不合理性.

降温易玻璃化普遍存在于除部分碱金属离子外的绝大多数电解质和有机分子水溶液^[39,40,121,130–133]. 前期人们更为关注水溶液玻璃化转变行为, 研究目的包括通过外推讨论体相水的玻璃化转变特征^[134]; 关注深过冷水的结构和性质^[135]; 开发更为有效的冰晶抑制剂^[136–138]以在尽量增加水含量的前提下抑制深过冷水溶液中冰的形核和长大. 近期, 水溶液浓度依赖的晶化和玻璃化行为被成功用于溶质结合水数的量化^[121,130,132].

如图1(a)所示, 如同绝大多数电解质或有机分子水溶液, 水质量分数 $X_{\text{aqu}} = 0.47$ 的PEG 20000 (分子量平均为20000的PEG分子) 水溶液降温完全玻璃化^[139]. 而对于 $X_{\text{aqu}} = 0.78$ 的PEG水溶液, 降温过程首先出现水的晶化, 然后被浓缩的液相在进一步的降温过程中玻璃化(图1(b)). 在整个浓度范围内, 自接近纯溶质开始, 增加 X_{aqu} 直至临界浓度 X_{aqu}^c 过程中, 水溶液均易整体玻璃化, 且 T_g 随 X_{aqu} 的增加而降低(图1(c)). 而对于 $X_{\text{aqu}} > X_{\text{aqu}}^c$ 的水溶液, 水溶液的降温均伴随着冰晶的析出. 重要的是, 冰晶析出后浓缩相的玻璃化转变温度与水溶液原始浓度基本无关, 图1(c)将其标记为 T_g' . $T_g'-X_{\text{aqu}}$ 关系延长线和高浓度水溶液 T_g-X_{aqu} 曲线相交, 其交点处水质量分数被定义为 X_{aqu}' . 我们有理由认为, 图1(c)中具有相同玻璃化转变温度的水溶液具有相同浓度, 或相同水质量分数. 因此, X_{aqu}' 处水与溶质的摩尔比即为 $X_{\text{aqu}} > X_{\text{aqu}}^c$ 的稀水溶液中溶质的结合水数. 图1所定义的结合水数反映的是溶质因改变其近邻水分子结构和性质, 进而抑制它们晶化而促进其玻璃

化的能力 [121,130,131].

需要指出的是, 水溶液玻璃化转变温度本身并不是一个本征的物理参量. T_g 值会随变温速度和压力等外部条件的变化而改变. 图1中所示的量化结合水的方法并不是关注浓缩相 T_g' 绝对值, 而是以 T_g' 为中间参考项得到稀溶液中浓缩相浓度, 即 X'_{aqu} . 我们已经证明变温速度的变化会引起 T_g 和 T_g' 的变化, 但其整体上下移动不会影响 X'_{aqu} 点 [121].

更为普适性的是, 多数电解质或有机分子甚至两者混合的水溶液均可被特征浓度 X'_{aqu} 和 X^c_{aqu} 分为三个浓度区间, 见图1(c). 其划分结果是: 1) 水含量高于 X^c_{aqu} 的低浓度 III 区, 其中水溶液中溶质与溶质相距较远, 溶液中只存在结合水和远离溶质的自由水; 2) 位于 X^c_{aqu} 和 X'_{aqu} 之间的中等浓度的 II 区, 其中水合溶质密堆积, 溶液中存在结合水和位于水合溶质间的受限水, 受限水降温同样易玻璃化, 但在随后升温过程中易晶化, 即发生冷

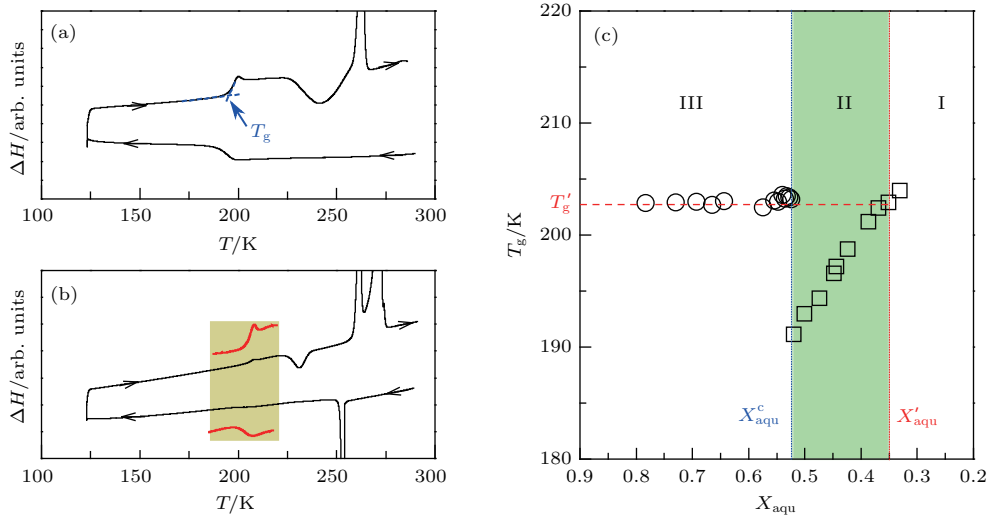


图1 (a) 水质量分数 X_{aqu} 为 0.47 的 PEG 20000 水溶液 DSC 降温/升温曲线. 变温速度 20 K/min. 样品降温完全玻璃化, 在随后升温的玻璃-液体转变后出现水结晶现象, 即发生冷结晶; (b) $X_{\text{aqu}} = 0.78$ 的低浓度 PEG 20000 水溶液 DSC 降温/升温曲线. 降温过程样品中首先出现水的晶化, 冰完全析出后剩余浓缩相在低温发生玻璃化转变. 升温过程中, 浓缩相首先发生玻璃-液体转变, 随后冷结晶. 在高温处, 浓缩相和冰依次熔化; (c) 降温过程水结晶现象出现在 X_{aqu} 大于临界水含量 X^c_{aqu} 的 III 区. 冰晶化后, 浓缩相的玻璃化转变温度被定义为 T'_g , T'_g 与 III 区水溶液 X_{aqu} 基本无关. $X_{\text{aqu}}-T'_g$ 关系的延长线与高浓度区 $X_{\text{aqu}}-T_g$ 数据关系拟合线交于 X'_{aqu} . 该浓度处水分子与溶质的摩尔比即为 III 区内溶质的结合水数. X^c_{aqu} 和 X'_{aqu} 两个特征点将水溶液划分为三个浓度区间. I 区内水分子均为结合水; II 区内水分子含有结合水和位于水合溶质中的受限水; III 区内水分子有结合水和远离溶质的自由水. 有趣的是对于系列电解质和有机大分子水溶液, X^c_{aqu} 和 X'_{aqu} 处单摩尔溶质所对应的水分子数高度相关, 其比值约为 1.7. 该值与电解质类型无关. 换言之, 发生冷结晶水分子数的最大值与溶质结合水数高度相关 [131,139]

Fig. 1. (a) DSC cooling and heating thermograms of the aqueous solution of PEG 20000 with a mass fraction of water $X_{\text{aqu}} = 0.47$. The sample becomes totally vitrified upon cooling, and cold-crystallization of water appears upon heating the devitrified sample. Cooling/heating rate: 20 K/min. (b) Data for the sample with $X_{\text{aqu}} = 0.78$. Upon cooling, crystallization of water occurs first, which is accompanied by the vitrification of freeze-concentrated solution. In the subsequent reheating process, the devitrified freeze-concentrated phase undergoes cold-crystallization, and then the crystallized freeze-concentrated phase and ice melt in turn at higher temperatures. (c) Crystallization of water during cooling process can appear in all solutions with X_{aqu} higher than a critical point defined as X^c_{aqu} . This concentration range is called zone III herein. If the onset temperature of devitrified freeze-concentrated solution is defined as T'_g , interestingly, it's value hardly depends on the initial concentration of solutions. The extension of T'_g - X_{aqu} can intersect the fitting curve of T_g - X_{aqu} for concentrated solutions at a feature point, defined as X'_{aqu} . The molar ratio of water to solute at X'_{aqu} just corresponds to the hydration number of solute in solutions of zone III. Moreover, solutions can then be divided into three concentration zones based on X^c_{aqu} and X'_{aqu} . Water in solutions comprises only hydration water for solutions within zone I, hydration water and confined water among hydrated solute for solutions within zone II, and hydration water and bulk-like free water for solutions within zone III. Additionally, we also observed that the molar ratios of water to solute at X^c_{aqu} and X'_{aqu} strongly correlate with each other. The ratio between these two molar ratios is about 1.7, which is sensitive to the types of electrolytes and organic molecules with higher molar weights. In other words, the maximum amount of water molecules occurring cold-crystallization upon heating the devitrified solutions is strongly correlated with the hydration number of solute. The figures are reproduced from Refs. [131,139].

表 1 不同方法量化 PEG 分子水合数的比较 [139]

Table 1. Comparison of hydration numbers for PEG obtained with different methods [139].

溶质类型	实验方法	性质	水合数 n_h^a	水合数 n_h^b
PEG 2000, 6000, 20000, 200000	NMR	$T_1, T_2,$		1[68,141,142]
PEG 400	NMR	δ		3[143]
PEG 6000, 3000000	RS	$\Delta\omega$		3[144]
PEG 300, 400, 1500, 3000, 7500	BDS	τ	3.7[145]	
PEG 100, 150, 400, 600	BS	v_s, κ_s		1.8[146–148]
PEG 200, 400, 600, 1000, 2000, 2300, 6000	QENS	D	2–5[149]	1[150], 2.3[151]
PEG 400, 1000, 4000		v_s, κ_s, v_m		2.2–2.4[152,153]
PEG 200, 300, 400, 1000, 1540, 1550, 2000, 4000, 6000, 70000	DSC	ΔH_m	0.9[154], 2[155], 2.4[156], 1.7–3.3[157,158], 2.7[159]	4[160]
PEG 240, 440, 560, 950, 1400, 3700, 5700, 6000		P		3[161,162]
PEG 200, 300, 400, 600, 35000		B, η	2–28[163,164]	
PEG880	MD	PDF	2[165]	
PEG 200, 300, 400, 600, 1000, 2000, 3000, 4000, 6000, 10000, 20000	DSC	T_g	1–1.6[139]	2.7[139]
PEG 200, 400, 4000, 10000	RS	$\Delta\omega$		2.7[139]

NMR, 核磁共振; BS, 布里渊散射; BDS, 宽频介电谱; QENS, 准弹性中子散射; RS, 拉曼散射; DSC, 差示扫描量热; MD, 分子动力学模拟; T_1 , 自旋-晶格弛豫时间; T_2 , 自旋-自旋弛豫时间; δ , 化学位移; v_s , 声速; κ_s , 绝热压缩系数; τ , 介电弛豫时间; D , 扩散系数; η , 动力学黏度; B , 动力学黏度系数; $\Delta\omega$, 拉曼位移频率; v_m , 偏摩尔体积; P , 偏蒸汽压; ΔH_m , 熔化焓; PDF, 偏径向分布函数; T_g , 玻璃-液体转变开始温度; n_h^a , 水合数, 量化自对稀溶液中溶质或溶剂如下性质的测量, 其中包括水合溶质扩散系数、溶质水合半径、结合水介电弛豫性质、水溶液黏度、或来自对水溶液降温过程不参与晶化水分子的量化; n_h^b , 水合数, 量化自对水溶液部分物性与浓度关系的拐点浓度。

结晶 [130,132]; 研究发现, 如果将水溶液用 $M \cdot R'H_2O$ 表示, 其中 M 代表溶质, X'_{aqu} 处水溶液可表示为 $M \cdot R'H_2O$, 那么参与冷结晶水分子数为 $R-R'$. 在 II 区, 冷结晶会随 X_{aqu} 的减小而变得越来越困难; 3) 水含量低于 X'_{aqu} 的高浓度 I 区, 其中的溶液内只存在结合水, 且结合水层发生交叠, 该区域中的水溶液在降温/升温循环中只表现出玻璃化转变行为。

对于 PEG 20000 和其他分子量的 PEG 分子, 利用 X'_{aqu} 量化 PEG 分子每个循环单元的结合水数得到的结果约为 1 (PEG 200)—1.6 (PEG 20000). 但在 X_{aqu}^c 处, 水分子与 PEG 循环单元数的比值约为 2.7. 后面这个值与部分已报道的、利用水溶液诸多物性与浓度关系的拐点而定义的结合水数非常接近, 见表 1 中的 n_h^b . 这说明所谓拐点浓度并不对应传统观点认为的自由水 + 结合水到结合水的转变, 而是对应由 III 区的自由水 + 结合水到 II 区的受限水 + 结合水的转变. 因此, 利用水溶

液物性-浓度关系拐点的浓度所量化的结合水数包含一部分水合溶质间的受限水. 在 III 区内, 溶质相距较远, 受限条件并不存在。

另外, 水溶液部分物性在图 1 (c) 所标记 X_{aqu}^c 浓度处改变其与浓度依赖关系不单单在上述 PEG 分子水溶液中被发现, 部分电解质水溶液也呈现出类似的现象. 同样, 该浓度点也被误用于量化电解质溶质的结合水数 [140].

3 结 论

结合水的结构和性质及其与溶质间的相互作用是深入理解水溶液的重要研究内容. 在不同的时间和空间尺度上, 结合水会呈现出不同的特征, 这是人们对结合水尚没有达成统一定义的主要原因. 目前, 人们对水溶液和结合水的理解主要依据对稀溶液的研究. 稀溶液中溶质相距较远, 因此水和溶质相互间的作用通常可被忽略. 然而在类似生命体

中细胞内水溶液这样相对拥挤的环境中^[166,167], 溶质周围结合水相互交叠, 显然其中发生的各种过程明显有别于稀溶液的情形. 再者, 用于生物细胞和组织低温冷藏的保护液的浓度同样主要是位于II区. 对处于这个区域内的水溶液结构、性质及相关的冷结晶机理均需深入研究. 其中结合水和受限水的角色研究仍是重中之重. 所有这些都要求我们对III区内水溶液中的自由水和结合水有清晰的物理图像认识. 相关积累是深入认识II区水溶液性质的前提.

参考文献

- [1] Bellissent-Funel M C, Hassanali A, Havenith M, Henchman R, Pohl P, Sterpone F, van der Spoel D, Xu Y, Garcia A E 2016 *Chem. Rev.* **116** 7673
- [2] Chaplin M 2006 *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.* **7** 861
- [3] McIntyre G I 2006 *Med. Hypotheses* **66** 518
- [4] Abramczyk H, Brozek-Pluska B, Krzesniak M, Kopec M, Morawiec-Sztandera A 2014 *Spectrochim. Acta A* **129** 609
- [5] Rupley J A, Careri G 1991 *Adv. Protein Chem.* **41** 37
- [6] Zhang Y J, Cremer P S 2006 *Curr. Opin. Chem. Biol.* **10** 658
- [7] Zou Q, Bennion B J, Daggett V, Murphy K P 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 1192
- [8] Smolin N, Voloshin V P, Anikeenko A V, Geiger A, Winter R, Medvedev N N 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 6345
- [9] Marx D, Tuckerman M E, Hutter J, Parrinello M 1999 *Nature* **397** 601
- [10] Headrick J M, Diken E G, Walters R S, Hammer N I, Christie R A, Cui J, Myshakin E M, Duncan M A, Johnson M A, Jordan K D 2005 *Science* **308** 1765
- [11] Day T J F, Schmitt U W, Voth G A 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 12027
- [12] Edward J T 1970 *J. Chem. Educ.* **47** 261
- [13] Macchioni A, Ciancaleoni G, Zuccaccia C, Zuccaccia D 2008 *Chem. Soc. Rev.* **37** 479
- [14] Blandamer M J, Engberts J B F N, Gleeson P T, Reis J C R 2005 *Chem. Soc. Rev.* **34** 440
- [15] Zavitsas A A 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 7805
- [16] Zavitsas A A 2010 *Chem.-Eur. J.* **16** 5942
- [17] Laage D, Elsaesser T, Hynes J T 2017 *Chem. Rev.* **117** 10694
- [18] Otting G, Liepinsh E, Wuthrich K 1991 *Science* **254** 974
- [19] Shalit A, Ahmed S, Savolainen J, Hamm P 2017 *Nat. Chem.* **9** 273
- [20] Omta A W, Kropman M F, Woutersen S, Bakker H J 2003 *Science* **301** 347
- [21] Nibali V C, Havenith M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12800
- [22] Bakker H J 2008 *Chem. Rev.* **108** 1456
- [23] Frauenfelder H, Fenimore P W, McMahon B H 2002 *Bio-phys. Chem.* **98** 35
- [24] King J T, Kubarych K J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 18705
- [25] Wood K, Plazanet M, Gabel F, Kessler B, Oesterhel D, Tobias D J, Zaccai G, Weik M 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 18049
- [26] Chen S H, Liu L, Fratini E, Baglioni P, Faraone A, Mamontov E 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 9012
- [27] Jansson H, Bergman R, Swenson J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 017802
- [28] Ji M B, Odelius M, Gaffney K J 2010 *Science* **328** 1003
- [29] Russo J, Romano F, Tanaka H 2014 *Nat. Mater.* **13** 733
- [30] Vekilov P G 2010 *Nanoscale* **2** 2346
- [31] Gebauer D, Colfen H 2011 *Nano. Today* **6** 564
- [32] Dey A, Bomans P H H, Muller F A, Will J, Frederik P M, de With G, Sommerdijk N A J M 2010 *Nat. Mater.* **9** 1010
- [33] Svergun D I, Richard S, Koch M H J, Sayers Z, Kuprin S, Zaccai G 1998 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95** 2267
- [34] Merzel F, Smith J C 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** 5378
- [35] Jenkins H D B, Marcus Y 1995 *Chem. Rev.* **95** 2695
- [36] Marcus Y 2009 *Chem. Rev.* **109** 1346
- [37] Fayer M D 2012 *Accounts Chem. Res.* **45** 3
- [38] Mathurdevre R 1981 *Period. Biol.* **83** 51
- [39] Angell C A, Sare E I 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 1058
- [40] Angell C A 2002 *Chem. Rev.* **102** 2627
- [41] Angell C A, Tucker J C 1980 *J. Phys. Chem.-Us* **84** 268
- [42] Lusse S, Arnold K 1996 *Macromolecules* **29** 4251
- [43] Pochylski M, Aliotta F, Blaszcak Z, Gapinski J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 20533
- [44] Maxfield J, Shepherd I W 1975 *Polymer* **16** 505
- [45] Jora M Z, Cardoso M V C, Sabadini E 2016 *J. Mol. Liq.* **222** 94
- [46] Okouchi S, Ashida T, Sakaguchi S, Tsuchida K, Ishihara Y, Uedaira H 2002 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** 59
- [47] Ogiwara Y, Kubota H, Hayashi S, Mitomo N 1969 *J. Appl. Polym. Sci.* **13** 1689
- [48] Shikata T, Takahashi R, Sakamoto A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 8941
- [49] Maconnachie A, Vasudevan P, Allen G 1978 *Polymer* **19** 33
- [50] Ping Z H, Nguyen Q T, Chen S M, Zhou J Q, Ding Y D 2001 *Polymer* **42** 8461
- [51] Tirosh O, Barenholz Y, Katzhendler J, Prieve A 1998 *Biophys. J.* **74** 1371
- [52] Nakamura K, Hatakeyama T, Hatakeyama H 1981 *Text Res. J.* **51** 607
- [53] Hatakeyama T, Nakamura K, Hatakeyama H 1988 *Thermochim. Acta* **123** 153
- [54] Devringer T, Joosten J G H, Junginger H E 1986 *Colloid. Polym. Sci.* **264** 623
- [55] Tahmasebi A, Yu J L, Su H X, Han Y N, Lucas J, Zheng H L, Wall T 2014 *Fuel* **135** 243
- [56] Hager S L, Macrury T B 1980 *J. Appl. Polym. Sci.* **25** 1559
- [57] Hey M J, Ilett S M 1991 *J. Chem. Soc. Faraday T.* **87** 3671

- [58] Angell C A, Oguni M, Sichina W J 1982 *J. Phys. Chem.-Us* **86** 998
- [59] Tombari E, Ferrari C, Salvetti G 1999 *Chem. Phys. Lett.* **300** 749
- [60] Koop T, Luo B P, Tsias A, Peter T 2000 *Nature* **406** 611
- [61] Holz M 1986 *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* **18** 327
- [62] Raviv U, Klein J 2002 *Science* **297** 1540
- [63] Raschke T M 2006 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **16** 152
- [64] Ohtaki H, Radnai T 1993 *Chem. Rev.* **93** 1157
- [65] Malinowski E R, Knapp P S, Feuer B 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 4274
- [66] Chizhik V I 1997 *Mol. Phys.* **90** 653
- [67] Wu J, Lin W F, Wang Z, Chen S F, Chang Y 2012 *Langmuir* **28** 7436
- [68] Wu J, Chen S F 2012 *Langmuir* **28** 2137
- [69] Stokes R H, Robinson R A 1948 *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1870
- [70] He Z Y, Xie W J, Liu Z Q, Liu G M, Wang Z W, Gao Y Q, Wang J J 2016 *Sci. Adv.* **2** e1600345
- [71] Ebbinghaus S, Kim S J, Heyden M, Yu X, Heugen U, Gruebele M, Leitner D M, Havenith M 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 20749
- [72] Funkner S, Niehues G, Schmidt D A, Heyden M, Schwaab G, Callahan K M, Tobias D J, Havenith M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 1030
- [73] Sharma V, Bohm F, Schwaab G, Havenith M 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 25101
- [74] Heisler I A, Meech S R 2010 *Science* **327** 857
- [75] Kanno H, Yamaguchi T, Ohtaki H 1989 *J. Phys. Chem.-Us* **93** 1695
- [76] Baul U, Vemparala S 2015 *Phys. Rev. E* **91** 012114
- [77] Falk M, Ford T A 1966 *Can. J. Chem.* **44** 1699
- [78] Choe C, Lademann J, Darwin M E 2016 *Analyst* **141** 6329
- [79] Uchida T, Hirano T, Ebinuma T, Narita H, Gohara K, Mae S, Matsumoto R 1999 *Aiche. J.* **45** 2641
- [80] Kitano H, Sudo K, Ichikawa K, Ide M, Ishihara K 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 11425
- [81] Perakis F, de Marco L, Shalit A, Tang F J, Kann Z R, Kuhne T D, Torre R, Bonn M, Nagata Y 2016 *Chem. Rev.* **116** 7590
- [82] Mallamace F, Branca C, Broccio M, Corsaro C, Mou C Y, Chen S H 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 18387
- [83] Max J J, Larouche P, Chapados C 2017 *J. Mol. Struct.* **1149** 457
- [84] Tao N J, Lindsay S M 1989 *Biopolymers* **28** 1019
- [85] Tielrooij K J, Garcia-Araez N, Bonn M, Bakker H J 2010 *Science* **328** 1006
- [86] Rezus Y L A, Bakker H J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 148301
- [87] Moilanen D E, Levinger N E, Spry D B, Fayer M D 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 14311
- [88] Zheng J R 2009 *Physics* **39** 162 (in Chinese) [郑俊荣 2009 物理 **39** 162]
- [89] Tielrooij K J, Timmer R L, Bakker H J, Bonn M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 198303
- [90] Ronne C, Astrand P O, Keiding S R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2888
- [91] Tielrooij K J, Paparo D, Piatkowski L, Bakker H J, Bonn M 2009 *Biophys. J.* **97** 2484
- [92] Shiraga K, Ogawa Y, Kondo N, Irisawa A, Imamura M 2013 *Food Chem.* **140** 315
- [93] Heugen U, Schwaab G, Brundermann E, Heyden M, Yu X, Leitner D M, Havenith M 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 12301
- [94] Heyden M, Brundermann E, Heugen U, Niehues G, Leitner D M, Havenith M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5773
- [95] Xu Y, Havenith M 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 170901
- [96] Agieienko V, Buchner R 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 2597
- [97] Shinyashiki N, Miyara M, Nakano S, Yamamoto W, Ueshima M, Imoto D, Sasaki K, Kita R, Yagihara S 2013 *J. Mol. Liq.* **181** 110
- [98] Mashimo S, Kuwabara S, Yagihara S, Higasi K 1987 *J. Phys. Chem.-Us* **91** 6337
- [99] Kaatze U 1997 *J. Solution Chem.* **26** 1049
- [100] Magallanes C, Vericat F, Catenaccio A 2005 *Chem. Phys. Lett.* **402** 428
- [101] Silvestrelli P L, Parrinello M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3308
- [102] Gregory J K, Clary D C, Liu K, Brown M G, Saykally R J 1997 *Science* **275** 814
- [103] Ben Ishai P, Talary M S, Caduff A, Levy E, Feldman Y 2013 *Meas. Sci. Technol.* **24** 102001
- [104] Ngai K L, Paluch M 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 857
- [105] Burakowski A, Gliniski J 2012 *Chem. Rev.* **112** 2059
- [106] Passynski A 1938 *Acta Physicochim. URSS* **8** 385
- [107] Shii H, Ogawa T, Yoshihashi H 1955 *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4980
- [108] Yasunaga T, Hirata Y, Kawano Y, Miura M 1964 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37** 867
- [109] Yasunaga T, Usui I, Iwata K, Miura M 1964 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37** 1658
- [110] Impey R W, Madden P A, McDonald I R 1983 *J. Phys. Chem.-Us* **87** 5071
- [111] Marcus Y, Hefter G 2006 *Chem. Rev.* **106** 4585
- [112] van der Vegt N F A, Haldrup K, Roke S, Zheng J R, Lund M, Bakker H J 2016 *Chem. Rev.* **116** 7626
- [113] Kraus C A 1956 *J. Phys. Chem.* **60** 129
- [114] Leberman R, Soper A K 1995 *Nature* **378** 364
- [115] Dixit S, Crain J, Poon W C K, Finney J L, Soper A K 2002 *Nature* **416** 829
- [116] Vaneck C L V, Mendel H, Boog W 1957 *Discuss. Faraday Soc.* **24** 200
- [117] Neilson G W 2005 *Abstr. Pap. Am. Chem. S* **230** U2825
- [118] Korsunskii V I, Naberukhin Y I 1977 *J. Struct. Chem.* **18** 470
- [119] Lenton S, Rhys N H, Towey J J, Soper A K, Dougan L 2017 *Nat. Commun.* **8** 919
- [120] Towey J J, Soper A K, Dougan L 2013 *Faraday Discuss.* **167** 159
- [121] Wang Q, Zhao L S, Li C X, Cao Z X 2016 *Sci. Rep.* **6** 26831

- [122] Migliorati V, Mancini G, Tatoli S, Zitolo A, Filipponi A, de Panfilis S, Di Cicco A, D'Angelo P 2013 *Inorg. Chem.* **52** 1141
- [123] Yamaguchi T, Lindqvist O, Boyce J B, Claeson T 1984 *Acta Chem. Scand. A* **38** 423
- [124] Wang Q, Huang X F, Li C X, Pan L Q, Wu Z H, Hu T D, Jiang Z, Huang Y Y, Cao Z X, Sun G, Lu K Q 2012 *AIP Adv.* **2** 022107
- [125] Marcus Y 1988 *Chem. Rev.* **88** 1475
- [126] Knop K, Hoogenboom R, Fischer D, Schubert U S 2010 *Angew. Chem. Int. Edit* **49** 6288
- [127] Pochylski M, Aliotta F, Ponterio R C, Saija F, Gapinski J 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 1614
- [128] Borodin O, Trouw F, Bedrov D, Smith G D 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5184
- [129] Kushare S K, Terdale S S, Dagade D H, Patil K J 2007 *J. Chem. Thermodyn.* **39** 1125
- [130] Zhao L S, Cao Z X, Wang Q 2015 *Sci. Rep.* **5** 15714
- [131] Zhao L S, Pan L Q, Cao Z X, Wang Q 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 13112
- [132] Zhao L S, Pan L Q, Ji A L, Cao Z X, Wang Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 075101
- [133] Yu T X, Zhao L S, Wang Q A, Cao Z X 2017 *Chem. Phys. Lett.* **677** 172
- [134] Capaccioli S, Ngai K L 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 104504
- [135] Cervený S, Mallamace F, Swenson J, Vogel M, Xu L M 2016 *Chem. Rev.* **116** 7608
- [136] Elliott G D, Wang S P, Fuller B J 2017 *Cryobiology* **76** 74
- [137] Biggs C I, Bailey T L, Graham B, Stubbs C, Fayter A, Gibson M I 2017 *Nat. Commun.* **8** 1546
- [138] Lü J Y, Song Y L, Jiang L, Wang J J 2014 *ACS Nano* **8** 3152
- [139] Guo W, Zhao L S, Gao X, Cao Z X, Wang Q 2018 *Chin. Phys. B* **27** 055101
- [140] Burikov S A, Dolenko T A, Fadeev V V, Vlasov I I 2007 *Laser Phys.* **17** 1255
- [141] Wu J, Lin W, Wang Z, Chen S, Chang Y 2012 *Langmuir* **28** 7436
- [142] Lüsse S, Arnold K 1996 *Macromolecules* **29** 4251
- [143] Liu K J, Parsons J L 1969 *Macromolecules* **2** 529
- [144] Maxfield J, Shepherd I 1975 *Polymer* **16** 505
- [145] Shikata T, Takahashi R, Sakamoto A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 8941
- [146] Pochylski M, Aliotta F, Blaszcak Z, Gapiński J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 20533
- [147] Matsuura H, Fukuhara K 1986 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** 763
- [148] Pochylski M, Aliotta F, Ponterio R, Saija F, Gapinski J 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 1614
- [149] Branca C, Magazu S, Maisano G, Migliardo F, Migliardo P, Romeo G 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 10272
- [150] Maconnachie A, Vasudevan P, Allen G 1978 *Polymer* **19** 33
- [151] Borodin O, Trouw F, Bedrov D, Smith G D 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5184
- [152] Kushare S, Terdale S, Dagade D, Patil K 2007 *J. Chem. Thermodyn.* **39** 1125
- [153] Burakowski A, Gliniski J 2011 *Chem. Rev.* **112** 2059
- [154] Hey M J, Ilett S M 1991 *J. Chem. Soc. Faraday T.* **87** 3671
- [155] de Vringer T, Joosten J, Junginger H 1986 *Colloid Polym. Sci.* **264** 623
- [156] Shibukawa M, Ichikawa R, Baba T, Sakamoto R, Saito S, Oguma K 2008 *Polymer* **49** 4168
- [157] Hillgren A, Aldén M 2004 *J. Appl. Polym. Sci.* **91** 1626
- [158] Huang L, Nishinari K 2001 *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **39** 496
- [159] Hager S, Macrury T 1980 *J. Appl. Polym. Sci.* **25** 1559
- [160] Hatakeyama T, Kasuga H, Tanaka M, Hatakeyama H 2007 *Thermochim. Acta* **465** 59
- [161] Graham N, Nwachuku N, Walsh D 1982 *Polymer* **23** 1345
- [162] Graham N, Zulfiqar M, Nwachuku N, Rashid A 1989 *Polymer* **30** 528
- [163] Kirinčić S, Klofutar C 1999 *Fluid Phase Equilib.* **155** 311
- [164] Jora M Z, Cardoso M V, Sabadini E 2016 *J. Mol. Liq.* **222** 94
- [165] Tasaki K 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 8459
- [166] Rivas G, Minton A P 2016 *Trends Biochem. Sci.* **41** 970
- [167] Ellis R J 2001 *Trends Biochem. Sci.* **26** 597

SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

Definition and quantification of hydration water in aqueous solutions*

Wang Qiang[†] Cao Ze-Xian

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

(Received 20 September 2018; revised manuscript received 13 November 2018)

Abstract

Water molecules in the very proximity to the solute differ a lot from those in the far and the bulk water in both structure and property, they are usually referred to as hydration water or bound water. There is no doubt about the effect of hydration water on the property and structure of solute in solution, in particular when biological macromolecules are of concern. However, by far, there are even significant controversies over the understanding of hydration water, including the accurate definition and quantification of hydration water, the quantitative evaluation of the difference in the properties between the hydration water and free water, and how the hydration water is involved in the various biological processes, etc. For resolving the aforementioned issues, it would be of essential importance to formulate a quantification scheme for the hydration water on a sound footing. In the present article, the principles of various spectrometric techniques for determining hydration water are briefly examined, and the main deficiency in quantification of hydration water for the individual techniques is analyzed. Those techniques based on the inflection point of the concentration dependence of some physical properties of the solution are also scrutinized. Finally, we present in detail a quantification scheme for hydration water based on the concentration dependence of glass transition temperature, which leads to quite a universal categorization of an aqueous solution into three distinct zones. Also the crystallization dynamics thus revealed might be helpful for understanding the water-involved processes in other circumstances.

Keywords: aqueous solution, hydration water, free water, vitrification

PACS: 51.30.+i, 64.70.D-, 65.20.-w

DOI: 10.7498/aps.68.20181742

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474325, 11474335, 511290161) and the Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences on Water Science Research (Grant No. KJZD-EW-M03).

[†] Corresponding author. E-mail: qwang@iphy.ac.cn

低维限域结构中水与物质的运输

张锡奇 闻利平 江雷

Water and mass transport in low-dimensional confined structures

Zhang Xi-Qi Wen Li-Ping Jiang Lei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 018801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182131

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20182131>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[螺旋上升对自激发锯齿型双壁碳纳米管振荡行为的影响](#)

Influence of helical rise on the self-excited oscillation behavior of zigzag @ zigzag double-wall carbon nanotubes

物理学报.2016, 65(14): 148802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.148802>

[铜基碳纳米管薄膜的制备及其强流脉冲发射特性研究](#)

Synthesis of CNT film on Cu and its intense pulsed emission characteristics

物理学报.2013, 62(15): 158801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.158801>

[石墨表面熔融硅的润湿行为研究](#)

Wetting behaviors of the molten silicon on graphite surface

物理学报.2017, 66(3): 036801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036801>

[溅射 Al 对 AlN 的“润湿”与钎焊](#)

“Wetting” and brazing of AlN by sputtered Al

物理学报.2016, 65(8): 086801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.086801>

[固体表面液滴铺展与润湿接触线的移动分析](#)

Analyses of droplet spreading and the movement of wetting line on a solid surface

物理学报.2016, 65(1): 016801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.016801>

专题: 水科学重大关切问题研究

低维限域结构中水与物质的输运*

张锡奇¹⁾ 闻利平^{1)2)†} 江雷^{1)2)3)‡}

1)(中国科学院理化技术研究所, 仿生材料与界面科学重点实验室, 北京 100190)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

3)(北京航空航天大学化学学院, 仿生智能界面材料科学与技术教育部重点实验室, 北京 100191)

(2018年12月4日收到; 2018年12月20日收到修改稿)

低维限域结构中水与物质的输运研究, 对于解决界面化学和流体力学中的遗留问题十分关键. 近年来, 研究人员采用分子动力学模拟和实验手段研究低维限域结构中水与物质的输运, 并将其应用于物质输运、纳米限域化学反应、纳米材料制备等领域. 本文从理论和实验的角度总结一维和二维纳米通道的水与物质输运, 介绍了本课题组提出的“量子限域超流体”概念, 并用于解释纳米通道中超快物质的输运现象; 在此基础上概述了一维纳米通道中的分子动力学模拟和水浸润性, 以及外部环境(如温度和电压)对限域结构中水浸润性的调控, 同时阐述了低维限域结构中的液体输运; 对二维纳米通道中的分子动力学模拟、液体浸润性以及液体输运进行了综述; 讨论了纳米通道限域结构在物质输运、纳米限域化学反应和纳米材料制备等领域的应用; 对低维限域结构中水与物质输运面临的挑战和前景进行了展望.

关键词: 低维限域结构, 纳米通道, 物质输运

PACS: 88.30.rh, 68.08.Bc, 89.40.Cc, 81.07.De

DOI: 10.7498/aps.68.20182131

1 引言

低维限域结构中水及物质的输运普遍存在于生命体系中, 比如, 树干中水的传递^[1]、植物的光合作用^[2]、生物水通道^[3]和离子通道^[4]、电鳗放电^[5]等. 低维限域结构中水与物质输运的研究, 对于解决界面化学和流体力学中遗留的众多具有挑战性的问题至关重要, 并广泛应用于物质输运^[6,7]、纳米限域化学反应^[8-15]、纳米材料制备^[16-18]等领域(见图1). 研究者们已经从实验研究和分子动力学模拟上对低维限域结构中水与物质的输运进行了研究^[19-25]. 尽管当前实验技术发展迅速, 但仍然难以精确地操纵纳米限域流体^[26,27]. 与此同时, 分子动力学模拟在理论上为研究纳米限域流体提供了可能, 甚至已经揭示出一些新的物理现象^[28-30].

用于限域结构中水与物质输运研究的低维纳

米通道包括一维的碳纳米管^[31-34]、氮化硼纳米管^[35,36]、聚合物纳米通道^[37,38]、氧化铝纳米通道^[39-42]、氮化硅纳米通道^[43], 以及二维的石墨烯^[44-47]、云母^[46-51]、金^[46]、氧化石墨烯^[52,53]、还原氧化石墨烯^[54,55]纳米通道. 碳纳米管由于其优异的化学稳定性, 使其成为一维纳米通道中水与物质输运的理想研究对象^[56,57]. 碳纳米管的尺寸是影响液体浸润性和物质输运性能的关键因素^[58,59]. 一方面, 人们非常关注直径仅为几个纳米的通道内的液体流动, 这为观察限域效应引起的非连续流体行为提供了机会^[60]. 对于碳纳米管中限域水而言, 在10 nm以下, 光滑的气-液界面被破坏, 连续的流体力学消失; 同时在直径为1—7 nm的碳纳米管中观察到水的反常现象^[22,23]. 另一方面, 更多研究者利用直径大于10 nm的碳纳米管来提供更大的限域空间, 由于不经历非连续流体行为, 这些较大尺寸的碳纳米管被应用于液体输运和限域

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2017YFA0206900)和国家自然科学基金(批准号: 21625303, 51603211)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wen@mail.ipc.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: jianglei@iccas.ac.cn

纳米材料制备 [61–65], 其中包括金属氧化物 [66–68]、金属盐 [69,70]、聚合物 [39–42] 和离子液体 [71,72] 等纳米材料的制备. 此外, 碳纳米管纳米通道的表面化学性质与微观结构可以很容易地进行修饰, 从而调控液体在通道表面的浸润性以及液体与碳纳米管内壁之间的相互作用 [73,74]. 在表面能和拉普拉斯压的共同影响下, 液体在可浸润的纳米通道中快速铺展, 相比而言, 液体在非浸润的纳米通道中倾向于收缩 [75].

经过二十多年的发展, 低维限域结构中水与物质运输的研究取得了巨大的进步, 但是在低维限域结构中流体行为方面仍存在许多挑战 [26,27], 其中最大的挑战是探索液体限域在纳米通道中非连续流体的物理来源 [59]. 随着纳米材料表征技术的进步, 例如原子力显微镜、表面力仪、超高分辨率光学显微镜、和频振动光谱仪等的出现, 将为理解低维限域结构中水与物质运输的机理提供有力的实验证据 [76–78]. 同时, 分子动力学等理论模拟的不断改进, 也将从理论上对实验结果提供支持 [79].

理解和控制纳米通道中物质运输和限域对于理论研究和实际应用均具有重要意义 [80,81]. 超流体现象首先由 Kapitsa 和 Allen 发现, 当温度低于 2.17 K 时, 液氦超流体形成 [82,83]. Kapitsa [82] 通过距离为 500 nm 的两个玻璃片间隙测量了液氦超流体的黏度, 表明其黏度比常压下降了 1500 倍, 比氢气的黏度小 10^4 倍. Allen 和 Misener [84] 通过研究液氦超流体通过不同内径的一维纳米通道, 发现流速随通道尺寸的减小而迅速增加. 当内径小于 100 nm 时, 流体的流速与压力和通道长度无关, 仅

依赖于温度 (见图 2 (a)). 这种具有零黏度的超流体以有序排列的氦分子进行运输, 而没有动能损耗. 一维限域条件下液氦超流体的起始温度随着纳米通道直径的减小而增加 [85] (见图 2 (b)).

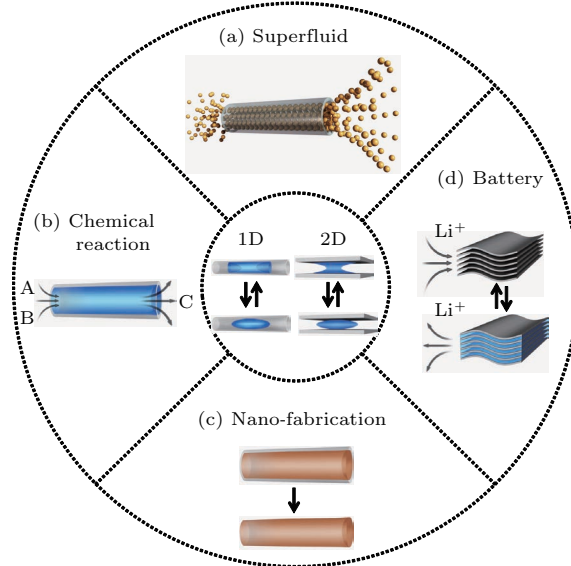


图 1 一维和二维限域结构中水与物质的运输及应用示意图 (a) 超快物质运输和分离; (b) 纳米限域化学反应; (c) 限域制备纳米材料; (d) 限域制备能源材料; 中间示意图为一维和二维限域结构中浸润性转变

Fig. 1. Schematic representation of mass transport and applications of 1D and 2D nanochannels: (a) Superfluid for ultrafast mass transport and separation; (b) nanoconfined chemical reaction; (c) fabrication of nanomaterials via confinement strategy; (d) 2D nanoconfined battery materials. The central schematic diagram represents non-wettable and wettable switch in 1D and 2D nanochannels.

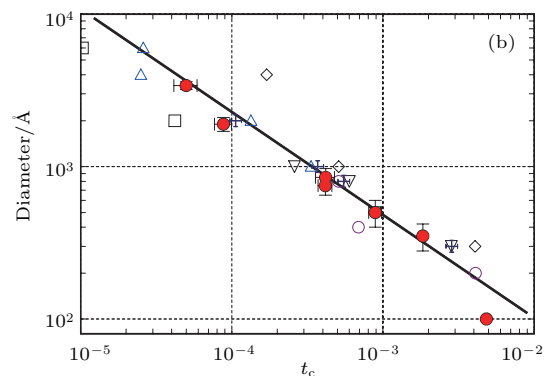
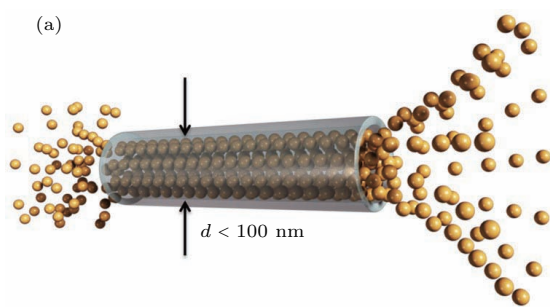


图 2 一维限域结构中的超流现象 (a) 直径小于 100 nm 的通道中, 液氦分子以有序的方式排列, 液氦流速与压力和通道长度无关, 仅依赖于温度; (b) 一维限域液氦超流体的起始温度变化, 表明其起始温度随着纳米通道直径的减小而增加

Fig. 2. Superfluid in 1D nanochannels: (a) Schematice representation of ^4He superfluid transport through a channel with ordered ^4He molecules stacking, in a channel with an intrinsic diameter below 100 nm, the ^4He superfluid velocity is completely independent of the channel length and pressure, but is only dependent on the temperature; (b) the temperature shift of ^4He superfluid onset for 1D confinements, indicating that the superfluid onset temperature increases as the diameter of nanochannels decreases.

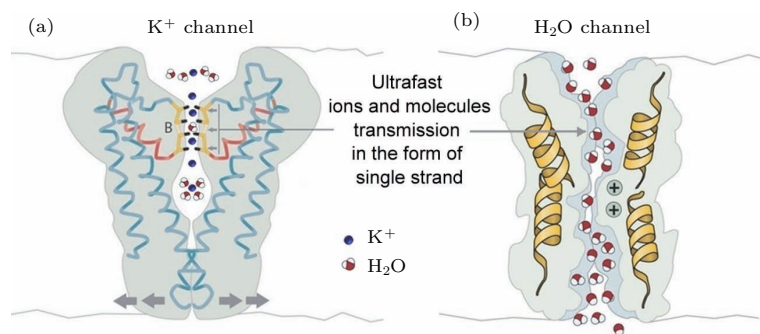


图3 在生物通道中存在超快的离子和水运输 (a) 生物K⁺通道每次通过两个K⁺离子, 中间含一个水分子; (b) 生物水通道以有序分子链方式运输水分子, 表现出QSF特征

Fig. 3. Existence of ultrafast ions and water transport in both biological and artificial ionic channels: (a) A biological K⁺ channel contains two K⁺ ions with a water molecule in the middle; (b) biological water channel comprises a strand of ordered water molecules, demonstrating the ultrafast transport is in a quantum way as QSF.

物质超快运输现象同样存在于生物离子通道中, 如每个离子通道在一秒钟内允许10⁷个离子的超快运输[86]. 从经典热力学理论来看, 通过具有离子选择性纳米通道的运输速度将非常缓慢, 这可以根据Hagen-Poiseuille方程进行预测[87]. 然而, 在生命体系中, 离子和分子的快速运输处于超流状态, 这是由精确量子化的流动引起的. 例如, 青链霉菌的K⁺纳米通道每次可通过两个距离为7.5 Å的K⁺离子, 中间包含一个H₂O分子(见图3(a))[88,89]; NaK非选择性纳米通道每次仅允许一个水合Na⁺离子通过[90], 而在钙调蛋白中, 每个Ca²⁺通道同时结合两个Ca²⁺离子[91]; 另外, 水通道以有序分子链的方式运输水分子(见图3(b)). 这些现象表明物质超快运输是以单一离子或分子链的量子方式进行, 因此我们将生物纳米通道中离子和分子以单链的量子方式快速传输, 定义为“量子限域超流体(QSF)”[92,93]. 除了生物离子通道以外, QSF现象也存在于人工离子通道中[94-99], 如增大临界圆柱区域可提高离子通道的整流性能[100]; 直径为2 nm的亲水性纳米通道中质子迁移率比体相值提高4个数量级[101]. 在电化学储能中, 限域空间的超快离子运输使其可以快速充放电[102-105]; 在氧化石墨烯膜的纳米通道中离子的超快运输, 其速率比通过扩散运输的速率快数千倍[106], 均表现出离子的QSF特征.

Wu等[107]研究了在不同浸润性和尺寸下纳米通道中的水流速, 并对文献中53个分子动力学模拟和实验数据进行分析, 结果表明纳米通道界面区域的黏度与接触角成反比, 亲水纳米通道中的水黏度较大, 而疏水纳米通道中的水黏度较小. 他们同时证明了与体相水相比, 亲水纳米通道中水流速

可减小1个数量级, 而在疏水纳米通道中水流速可增加7个数量级(见图4(a)). 亲、疏水纳米通道水

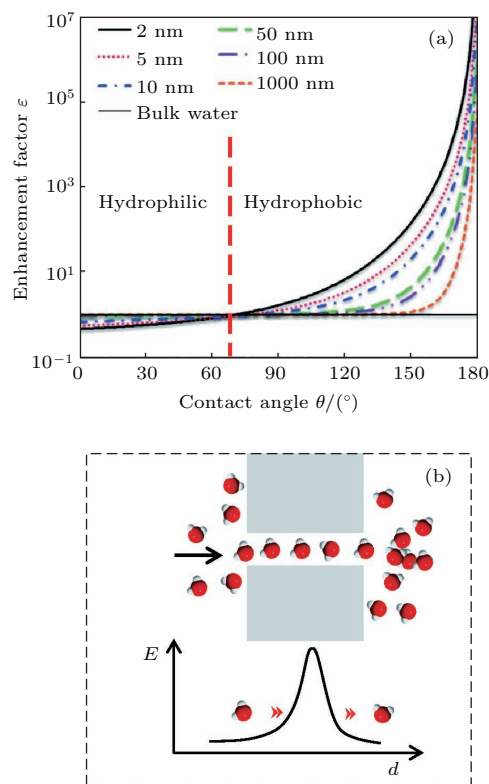


图4 人工一维限域结构中的超快水运输及“量子隧道流体效应” (a) 不同纳米通道直径的水流速增加系数与接触角的关系; (b) 水分子以有序分子链方式在通道中超快运输示意图, 以及由此提出的“量子隧穿流体效应”

Fig. 4. Ultrafast water transmission in artificial 1D nanochannels and the proposed “quantum tunneling fluid effect”: (a) The dependence of water flow enhancement factor of diverse nanochannel diameters on contact angle; (b) schematic representation of ultrafast water transport through the nanochannel with an ordered water molecular strand, and the proposed “quantum tunneling fluid effect”.

流量的巨大差异是由于水与纳米通道内壁相互作用强度的差异所造成, 相互作用越强, 受限水的分子运动所需的活化能就越大. 值得注意的是, 分析结果揭示了亲、疏水表面的界限为 65° , 这与本研究组之前报道的水浸润性本征值相一致^[108,109]. 此外, 纳米通道尺寸的微小变化将对通道内部的水流速产生巨大影响, 尤其是直径小于10 nm的通道.

QSF概念可以进一步解释平行排列碳纳米管膜的超快水运输, 其运输速度比传统流体力学理论计算值高出4—5个数量级^[87]. 应该注意的是, 碳纳米管具有允许水流进入的亲水端, 这在本研究组之前报导的理论模拟中已得到证实^[110]. 同时, 从分子动力学模拟的角度来看, 疏水碳纳米管自发和连续填充水的行为被证明其具有一维有序水分子链结构(包含约五个水分子), 并且出现脉冲状水流^[23], 进一步为QSF概念提供了理论依据. 限域孔道内离子和分子的有序超流被视为“量子隧穿效应”, 该“量子隧穿效应”与“量子限域超流体”的周期相一致, 即“隧穿距离”(见图4(b)). 对于水通道, 隧穿距离的长度是水分子链. 对于 K^+ 通道, 隧穿距离的长度是两个 K^+ 离子, 中间含有一个水分子. 此外, 间距为1 nm的氧化石墨烯膜纳米通道中也存在水和有机溶剂的超快运输现象^[111], 表明二维氧化石墨烯纳米通道中的液体运输也存在QSF特征. 本研究组进一步通过二维超双亲的硅表面证明了QSF概念^[112], 在超双亲硅片表面存在亲水和疏水相间的纳米畴, 油(己烷)和水在其表面均实现超铺展. 量子限域超流体与纳米通道之间为零摩擦、无动能损耗状态, 如果流体与纳米通道相互作用较强、存在动能损耗时, 则难以形成超流体状态, 故量子限域超流体不能适用于所有的限域条件. 一般认为, 比较适用的限域尺寸为100 nm以内.

综上, 我们从实验研究和理论模拟上简要地介绍了低维限域结构中水与物质运输的研究以及面临的挑战性问题, 然后介绍了我们提出的量子限域超流体(QSF)的概念. 下文着重从以下几个方面介绍低维限域结构中水与物质的运输: 从分子动力学模拟出发讨论低维限域结构中水与物质的运输, 并总结一维限域结构中水与物质的运输的工作, 包括一维限域结构中水浸润性的温度和电压响应行为, 讨论一维限域结构中水与物质的运输, 以及二维限域结构中水与物质的运输; 综述低维限域结构在物质运输、化学反应和纳米材料制备等领域的应用; 结合QSF概念, 对低维限域结构中水与物质输

运和非连续流体行为的深入理解, 以及将QSF概念引入到化学和生物学领域做出展望.

2 一维限域结构中水与物质的运输

分子动力学模拟是研究一定数量“虚拟”原子或分子的运动和相互作用, 其准确度接近实验, 并且更容易在纳米尺度上进行^[22]. 水在纳米尺度上的限域可在水分子之间形成强氢键, 并使液体在体相表面形成蒸气层^[113]. Hummer等^[23]利用分子动力学模拟研究疏水碳纳米管通过一维有序水分子链的方式自发和连续地填充水, 同时观察到水以脉冲状的方式进行运输. 碳纳米管内部形成紧密的氢键网络, 导致水流突然流动并引起周围水密度的波动. 尽管碳纳米管中氢键数量减少, 但纳米通道中仍具有显著的水流量, 在1.34 nm长的单壁碳纳米管中, 大约占据5个水分子(见图5(a)). 水和碳纳米管之间相互作用的微小变化将导致通道中水占有率的显著变化, 导致在纳秒级别上出现空和填充两种状态的转换. Hummer等^[114]进一步通过分子动力学模拟研究渗透驱动的水分子通过六角形排列碳纳米管膜的运输行为. 模拟装置使用半透膜将纯水和盐溶液分隔在两个区间, 通过渗透作用将水流从水驱动到盐溶液区间. 他们揭示了纳米限域流体的几个独特性质. 例如, 观察到显著的纳米级热波动, 并导致随机水流; 在纳米通道入口和出口处的限域作用下出现无摩擦水流; 流体的超快流动, 每纳秒每根碳纳米管大约通过5个水分子, 与生物水通道相当. 这些现象无法通过传统流体力学预测, 因此被认为是具有QSF特征.

实验观察到的疏水碳纳米管中水自发填充与理论模拟的结果不一致, 这是由于通常限域作用会降低熵和键合能. Jung等^[115]利用分子动力学模拟研究直径为0.8—2.7 nm的碳纳米管限域水的体系, 并从中提取熵、焓和自由能的数据. 尽管随着碳纳米管直径的改变, 限域效应发生了巨大变化, 但是纳米通道中水比体相中的水更为稳定. 结果分为三种情况: 较小直径的碳纳米管(0.8—1.0 nm)具有类似水蒸气的相态和最大的熵增; 中等直径的碳纳米管(1.1—1.2 nm)具有较低熵的冰相态; 较大直径的碳纳米管(> 1.4 nm)为体相水状态, 平移熵增加. 理论模拟进一步揭示了液态水的四面体结构, 这项工作提供了一种更好地理解碳纳米管中水浸润性和水运输的方法. 通过纳米通道的限域效应可以定性改变水的运动和取向. Mashl等^[116]

利用分子动力学模拟发现在具有临界直径的碳纳米管限域作用下, 尽管氢键作用与体相水类似, 但是通道中水可以转变为冰的状态. 在直径 $\leq 8.6 \text{ \AA}$ 的碳纳米管限域作用下, 水分子自发排列成有序的结构(见图 5(b)). 限域水处在一种固体和流体的中间状态, 同时有序水结构可能是通过氢键网络并以“质子线”的方式调控质子传导, 暗示了一种纳米级半导体开关的可能机理. 与此同时, Chaban 和 Prezhdo^[117] 通过分子动力学模拟发现, 碳纳米管限域水大大增加了其沸点, 并且沸点以上温度的微小增长显著提高了碳管内部的压力. 直径为 2 nm 的碳纳米管中水沸点的增加, 可以通过毛细管理论解释, 但在更小直径的碳纳米管中, 毛细管理论的解释则存在较大的偏差. 在直径为 0.82 nm 的碳纳米管中, 限域水在相变温度以下形成冰状结构. 即使在相变温度以上, 仍然保留了大量有序度, 并从冰状相转变为准气相. 此外, Prezhdo 等^[118] 在更

大温度范围内对直径为 1.49—4.20 nm 的碳纳米管中的水滴进行分子动力学模拟. 与体相水的行为相反, 限域水在较低温度下分解, 并产生很小的蒸气压. 分解温度以上的加热使得碳纳米管中蒸气压快速增长. 体相水和限域水在蒸发机理上的差异可以通过碳纳米管和水的相互作用进行解释. 首先, 水滴转变成吸附在碳管壁上的水分子膜, 该过程中的温度与碳管直径无关. 其次, 水在较高温度下突然产生巨大的蒸气压, 该温度取决于碳管的直径. 与 Hummer 等^[114] 和 Jung 等^[115] 报道的结果相反, Werder 等^[24] 通过平行分子动力学模拟研究原始碳纳米管中限域水的行为, 发现碳管在室温下对水为非浸润性. 当碳管直径范围为 2.5—7.5 nm 时, 通过径向密度分布、径向氢键分布和接触角研究表明水滴最多包含 4632 个水分子, 不同直径碳管内壁的接触角为 103° — 109° . 碳管与水的相互作用能 $\pm 20\%$ 的波动不会改变界面的非浸润行为.

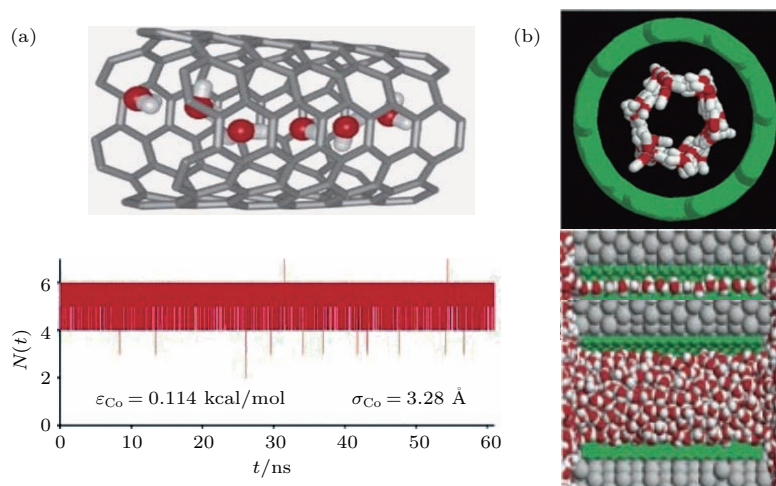


图 5 一维限域结构中的水运输的分子动力学模拟 (a) 碳纳米管内有有序水分子链结构; 碳纳米管通道内的水分子数与时间的关系, 每根碳管每纳秒占据 5 个水分子; (b) 直径为 8.6 \AA 的碳管中水的横截面图; 直径为 3.1 \AA 和 18.1 \AA 的碳管中水分子的分布, 在小直径碳管中水分子以单链方式排列, 在大直径碳管中水分子无序排列

Fig. 5. Molecular dynamic simulations of water transport in 1D nanochannels: (a) Structure of the ordered hydrogen-bonded water chain within the carbon nanotube (CNT); water molecules number inside the CNT nanochannels dependent on time. The CNT is immediately filled by water, and maintains occupied by ca. five water molecules; (b) cross-sectional view of water confined in an 8.6- \AA -diameter CNT with multicolumnar water structures (top); CNTs of different diameters of 3.1 \AA and 18.1 \AA filled with water molecules (down); in narrow CNTs, water shows a single-file arrangement, but in wider CNTs, it changes to disordered way similar to the bulk water.

在分子动力学模拟中, 通常通过改变 Lennard-Jones (LJ) 势能参数, 即势能阱深度和两物体间的距离, 来计算物理性质的改变. Mittal 等^[119] 通过分子动力学模拟研究管径为 1.6 nm 的碳纳米管中碳原子和水中氧原子之间的相互作用, 发现中间区域存在一个狭窄过渡区, 碳纳米管内水流量随着相互作用强度的增加而急剧增加. 在此狭窄过

渡区, 水流运输从低水流量的疏水状态变成高水流量的亲水状态, 而随着相互作用增强, 碳纳米管变得更加亲水, 导致水流量下降. 由于水分子与碳纳米管内壁之间存在较强的相互作用, 直径较大的碳纳米管表现出更大的水流量变化. 此外, 水通量和平均水流量与平均停留时间的比值存在比例关系, 而与长度、直径或 LJ 参数无关. Majumder

等^[87]和Holt等^[120]将碳纳米管中水的超快输运归因于碳管内表面的光滑度. Joseph和Aluru^[121]利用分子动力学模拟研究了直径为2.18 nm的碳纳米管中的水流,发现在Hagen-Poiseuille流量之上的水流速增加,来自于碳纳米管和水界面耗尽层的速度“跳跃”,界面处氢键和水取向显著影响水的流速. 对于同样具有光滑内壁结构但更为亲水的硅纳米管和氮化硼纳米管,水流量的增加程度大大降低. 这是因为与碳纳米管相比,它们没有指向内壁的游离O—H键,这将减少耗尽层的氢键数量,而管壁的粗糙度引起氢键网络增强并且导致没有显著的水流量增加. 在另一项工作中,Thomas和McGaughey^[122]通过分子动力学模拟测定了压力驱动下直径为1.66—4.99 nm的碳纳米管中的水流速度,发现碳管的水流速度均大于体相的水流速度,随着碳管直径的增加,水流速度增加的倍数逐渐降低(433—47倍),水流速度的增加程度小于Holt等^[120]和Majumder等^[87]报道的实验结果(560—100000倍). 他们通过连续流体力学对此进行了解释,将其归因于流动面积的误差和存在不可控的外部驱动力(例如电场). 此外,Qiao等^[123]使用非平衡分子动力学模拟研究了碳纳米管内水分子的输运行为. 由于纳米限域效应,碳纳米管内壁与水分子之间的剪切应力不仅与碳管直径有关,而且还强烈依赖于流体速度. 因此,随着碳管直径减小,限域水的黏度迅速减小,水流速随之增大. 并通过甘油中的纳米多孔碳压力诱导渗透实验验证了上述结果. Jiang等^[110]通过分子动力学模拟设计了一种基于单壁碳纳米管的高效水过滤器,直径分别为0.81, 1.09, 1.36和1.63 nm. 其中碳管一端修饰亲水基团(—COOH),另一端修饰疏水基团(—CF₃). 由于碳管中水分子偶极取向的改变,在纯水和电解质水溶液中均观察到直径为0.81 nm的碳管疏水段出现水密度的增加,直径为0.81和1.09 nm的碳管端口在离子渗透中具有较高的能垒. 这项工作表明碳管的不对称浸润性在水输运和分离领域具有极大的潜力.

纳米通道用于门控需要满足在不浸润和可浸润状态之间的可逆转换. 纳米通道内的中央疏水屏障区可以通过电浸润作用实现电压依赖的门控,利用电场作用改变纳米通道表面的浸润性. Sansom等^[124]利用“计算电生理学”模拟证明了含有疏水门控的仿生纳米通道的电浸润行为,结果表明 β -桶状纳米通道模型中的疏水门控可以通过在电场下

的电浸润打开,而不造成脂质双层的电穿孔. 电浸润使纳米通道的疏水端在电压诱导下发生水偶极子整齐排列,在离子进入纳米通道前,水分子优先打开并进入纳米通道. 如果允许跨双层电位的离子浓度梯度获得消散,则电浸润行为可逆,水将被排出,纳米通道恢复为去浸润状态. 电浸润过程可以通过纳米通道的半径和疏水门控的边界进行调控. 在极性溶剂例如水中,表面电荷的引入或电场的施加通常可以提高纳米通道的浸润性,这种现象在宏观体系中较好理解. 为此,Bratko等^[125]通过分子动力学模拟研究了电场诱导烃类纳米孔填充水的热力学,并证明电场方向和极性对表面浸润性具有显著影响. 结果表明在模拟类烃平面限域中发生电场诱导的疏水到亲水的转变,亲、疏水交叉区域可通过液体限域铺展的表面自由能进行量化. 当在垂直方向施加电场时,界面水分子定向极化和角度偏好之间的竞争导致不对称的浸润性. 为了深入理解带电碳纳米管中单列水分子的输运行为,Lu^[126]通过分子动力学模拟研究了带正电或负电的碳纳米管,发现与原始碳纳米管相比,带电碳管由于静电相互作用更有利于水的填充和输运. 带电碳管内的水分子链表现出双极性质,水偶极子平行于 z 轴,并且指向带负电的碳管中心,同时远离带正电的碳管中心. 水偶极子仅在碳管中间区域发生翻转,从而促进水的流动. 带负电的单壁碳管通过提高碳管内部水分子间的氢键作用,将单列水分子链转换成“连续”模式,使水输运加快.

限域制备纳米材料是纳米通道的重要应用之一,纳米限域作用同时改变了纳米通道和客体分子的物理和化学性质. 离子液体和非极性碳纳米管是截然不同的材料,Chaban和Prezhdo^[127]借助分子动力学模拟研究了在363 K及更高温度下,高黏度的离子液体可自发地快速穿过直径为1.36—2.98 nm的碳纳米管. 即使限域的离子液体中包含专有离子,碳纳米管中的高黏度离子液体的离子扩散速度依然增加了5倍,相比而言,乙腈的扩散速度降低,水的扩散速度稍微增加. 填充过程中的温度效应表明熵起到至关重要的作用. 由于外部压力在填充过程中不起重要作用,因此填充过程取决于内部能量. 尽管碳纳米管内部的能量增加,但在限域条件下的离子扩散速度仍然超过了体相中的离子扩散速度. Schebarchov和Hendy^[128]则提出一个简单的模型,证明了拉普拉斯压力和液滴表面张力可能导致碳纳米管对非浸润性的熔融金

属纳米粒子的毛细吸收. 当接触角小于 130° 时, 熔融金属纳米粒子几乎被立即吸收; 当接触角约等于 132° 时, 熔融金属纳米粒子表现出略微延迟的毛细吸收以及弯月面的波动; 而当接触角大于等于 133° 时则没有发生液滴的毛细吸收. 该结果对于理解金属催化剂粒子在碳纳米管中的生长具有重要意义, 并且为制备金属/碳纳米管复合材料提供了新方法.

环境扫描电子显微镜 (ESEM) 可原位动态地研究碳纳米管内部水的冷凝、蒸发和输运等过程, 并可直接观察化学气相沉积制备的碳纳米管中液体的弯月面. Gogotsi 等^[129] 通过接触角的测量证明化学气相沉积制备的碳纳米管是亲水的, 接触角范围在 5° — 20° . 图 6(a)—(e) 的 ESEM 照片描述了在 4°C 的恒定温度下随压力变化的弯月面形状和尺寸的变化情况, 表明碳纳米管内的弯月面是不对称的. 碳纳米管中纯水的动态流体实验表明, 界面动力学和弯月面的复杂形状主要受纳米通道直径控制, 而与内壁结构、流体成分和压力无关. 在 ESEM 中观察到的碳纳米管中水界面与水热法制备的碳纳米管 (内径为 50 — 100 nm) 中液体界面类似, 其中液体为高压 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{CH}_4$ 流体 (见图 6(f)). Gogotsi 等^[130] 利用透射电镜 (TEM)、电子能量损失谱 (EELS)、能量色散谱 (EDS) 观察到在 2 — 5 nm 直径的封闭多壁碳纳米管内的限域水的动力学行为, 并通过温度控制观测了限域尺度内的液-气相转换. 实验结果同时表明, 限域在类似碳纳米管的超细纳米通道中的水, 其液体迁移率与宏观状态下的水相比具有更大的阻碍. Ohba^[131] 利用 X 射线衍射 (XRD) 技术观测尺寸依赖的碳纳米管内的水结构, 证明在 2 — 3 nm 的限域空间中形成了类冰团簇. Kolesnikov 等^[132] 利用中子散射技术对嵌在单壁碳纳米管内的准一维水分子进行研究, 指出纳米管内的水具有柔性氢键、非谐性分子间势和大的运动振幅等特征. 众所周知, 由于流体分子和纳米通道中原子之间的强相互作用, 纳米限域的流体与体相中的流体表现极为不同. 最近, Takahashi 等^[133] 利用 TEM 将水限域在直径为数十纳米的亲水性开口碳纳米管内, 并观察到在碳管内表面上黏附着 1 — 7 nm 厚的水膜, 即使在高真空下也保持稳定. 该水膜的超稳定性归因于碳管曲率、纳米级粗糙度和限域效应, 导致水的蒸汽压较低并抑制其蒸发. 有趣的是, 由于延伸的水弯液面的分子相互作用, 研究者发现在碳纳米管内保持稳定的厚度为 3 — 20 nm 的悬浮超薄水膜, 该膜

厚度比先前文献报导的临界膜厚度 (约 40 nm) 小了一个数量级^[134]. 为了研究碳纳米管中水的浸润性, Lindsay 等^[32] 构建了一个单壁碳纳米管场效应晶体管作为连接两个流体容器的纳米流体通道, 通过测量碳纳米管的电学信号来判断分析物质是否浸润碳纳米管. 当水浸润碳管内部纳米通道时晶体管导通, 而外表面的浸润却不使其导通. 结果表明, 碳管内部水产生大的偶极电场, 引起碳管和金属电极的电荷极化, 并使碳管的价带发生偏移. 这项工作提供了一种使用碳管纳米通道作为传感表面来研究纳米级的水行为, 甚至分析单个分子的新方法.

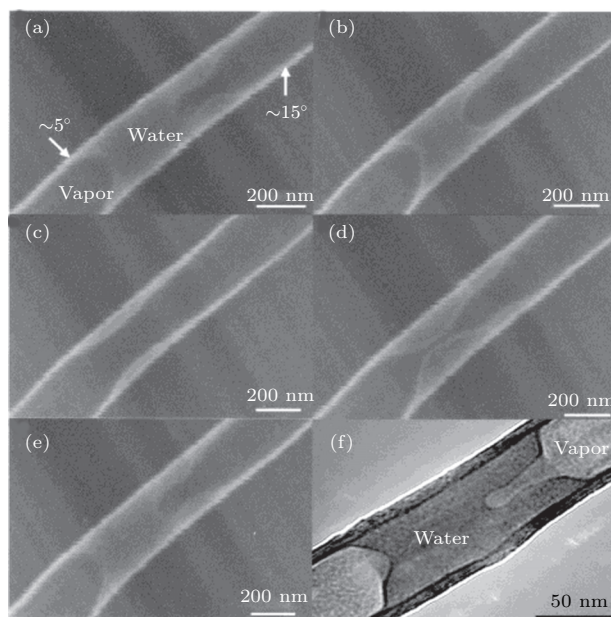


图 6 碳纳米管通道中水在不同蒸汽压下的弯月面 ESEM 照片 (a) 5.5 Torr; (b) 5.8 Torr; (c) 6.0 Torr; (d) 5.8 Torr; (e) 5.7 Torr, 水接触角为 5° — 20° , 表明碳管内部为亲水性; (f) 封口碳管中水在一定蒸汽压下的液面形状

Fig. 6. ESEM images illustrate the dynamic water behavior inside the carbon nanotube, the meniscus shape changes when the water vapor pressure in the channel is varied (a) 5.5 Torr, (b) 5.8 Torr, (c) 6.0 Torr, (d) 5.8 Torr, and (e) 5.7 Torr, indicating the inner channel is hydrophilic with water contact angles of 5° — 20° ; (f) TEM image represents similar water tap shape in a CNT with closed ends under pressure.

碳纳米管的疏水内表面是研究纳米限域界面水浸润性变化的理想体系. 通常, 升高温度可导致纳米通道中水的浸润性从亲水向疏水状态转变. Wu 等^[20] 研究了温度从 22°C 降低到 8°C 时的疏水向亲水转变, 并通过核磁共振证明单壁碳纳米管中的水吸附. 他们发现碳管中水的分子重新取向减慢, 并证明疏水性纳米通道界面水的疏水-亲水

转变敏感地依赖于温度. 由于限域界面水在离子通道等生物系统中普遍存在, 因此温度诱导的水浸润性变化可能与生物体系中的一些现象有关. 另外, Gogotsi 等^[33]报道了一维纳米通道中温度诱导水浸润性的变化, 他们通过 TEM 对水热法制备的多壁封口碳纳米管进行纳米限域水的原位观察, 发现碳管纳米通道的可浸润性及通道中的水流动性. 当限域水足够大时, 通过电子束持续加热可观察到复杂的液体浸润行为. 加热过程导致限域水从体积收缩转变成界面变形及沿管轴线的液体膨胀, 随加

热温度进一步升高, 水滴的两个尖端悬浮于碳管中间; 当温度高于临界点时, 限域水滴发生破裂并形成薄膜在通道内壁铺展开 (见图 7). 通过晶格边缘成像发现碳管内壁和相邻液体之间的相互作用极强. Maniwa 等^[135]利用变温核磁共振光谱 (NMR) 技术观测在碳纳米管中的 H_2O 和 D_2O 的动力学行为, 结果表明在 220 K 以上, 水表现出常规的液态; 低于 220 K, 水表现出长程有序行为; 当温度降到 120 K, 几乎所有的质子被固定在其原子位点, 即所谓的冰纳米管长程有序结构.

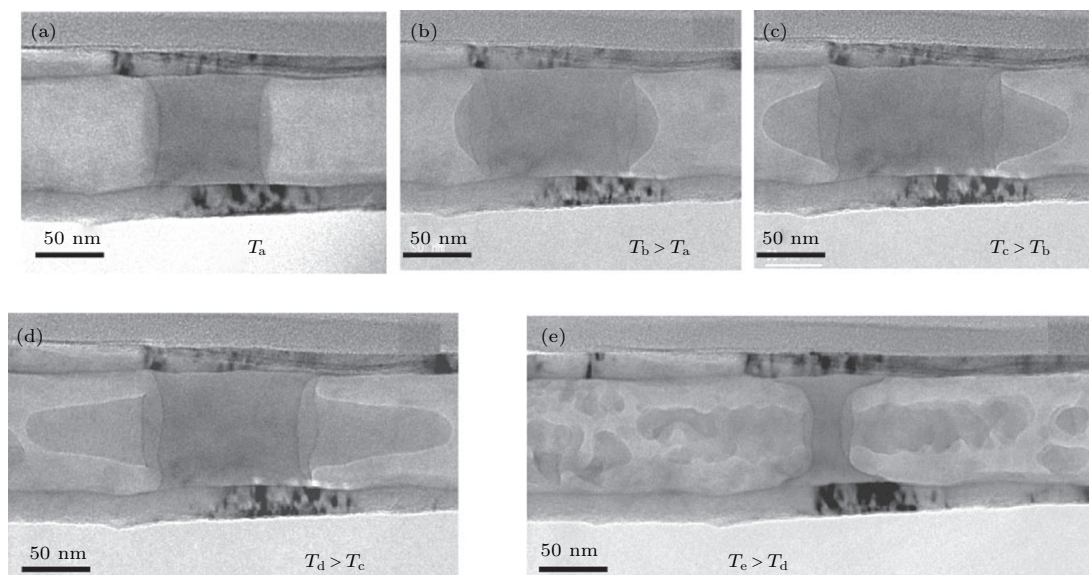


图 7 碳纳米管中水在电子束加热下的状态 (a) 初始亲水状态; (b), (c) 水膨胀为疏水状态, 同时气体在高压下溶解到液体中; (d) 轴线方向水被拉长; (e) 水滴破裂并形成薄膜

Fig. 7. Complex behaviors of water in CNT by heating with an electron beam: (a) Initial hydrophilic state; (b), (c) water expansion to hydrophobic state along with gas dissolution into the liquid at high pressures; (d) generation of two water tip ends along the axis; (e) water disintegration and generation of a thin water film.

调控疏水纳米限域结构水浸润性的另一种方式是改变电压. 迄今为止, 仅有少数关于调控疏水性纳米通道水运输的报道, 而且均使用疏水分子进行修饰^[38,136]. 相比而言, 通过静电荷调控纳米通道水浸润性更为简单有效. 通常, 增加电压可导致纳米通道中的水浸润性从疏水向亲水状态转变. Jiang 等^[37]报道了直径小于 10 nm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 纳米通道在静电作用下的水浸润性转变 (见图 8 (a)). 他们通过调控表面电荷密度和外部电场, 产生汽相和液相转变, 实现从浸润的导电状态到非浸润的绝缘状态的可逆变化 (见图 8 (b)). 图 8 (c) 为直径小于 10 nm 的单个 PET 纳米通道的扫描电子显微镜 (SEM) 照片. 在不同 pH 值下 PET 纳米通道表现出电压诱导的可逆浸润性开关特性, 在 pH = 7 时, 纳米通道处于临界

状态, 改变电压可实现亲水和疏水状态的可逆切换 (图 8 (d)). 这项工作表明, 电压调控在海水淡化、液体门控和药物输送领域具有潜在应用. 具有疏水内壁的纳米通道可以作为水、离子和其他中性物质的门控体系. Siwy 等^[38]研究了单个疏水性 PET 纳米通道可通过跨膜电势实现可逆的浸润性转变. 疏水性纳米通道通过 (三甲基甲硅烷基) 重氮甲烷进行修饰, 当在 PET 膜上施加电压时, 纳米通道被水浸润并引起离子运输, 处于导电状态; 当去掉电压后, 纳米通道转变成非浸润状态. Wen 等^[137]进一步设计了由偶氮苯衍生物改性的功能化疏水 PET 纳米通道, 通过光和电场对离子运输进行调控, 并成功控制纳米通道的浸润性转变. 施加可见光和 β -环糊精的共同作用可获得亲水纳米通道, 而施加 UV 光释放 β -环糊精后可获得疏水纳米通道. 当施

加的电场高于临界电压时, 水的弯月面由于静电相互作用而弯曲, 并导致纳米通道转变为亲水状态, 而通过干燥纳米通道后可恢复到疏水状态. 这项工作进一步验证了水的本征浸润接触角为 65° , 这与之之前文献报道的数值一致^[108,109], 并为研究纳米限域水和调控水行为提供了新方法. Smirnov等^[43]则构建了一种基于氮化硅膜的新型纳米通道, 并证明纳米通道在疏水修饰后可用作电压门控离子通道. 施加电压引起纳米通道的浸润性转变, 其中电导率发生3个数量级的变化, 从而使水和其他电解

质通过通道. 当施加适当的电压, 纳米通道可实现亲疏水转变, 但是施加电压过大, 将导致浸润性的不可逆转变. 此外, Giapis等^[21]将碳纳米管中水的电浸润拓展到单壁碳纳米管中汞的电浸润. 在施加电压后, 汞表面同性电荷的相互排斥降低了表面张力, 当施加电压达到临界值时, 汞浸润并填充碳纳米管形成连续的金属纳米线. 分子动力学模拟进一步证实了汞在碳纳米管中的电浸润过程. 这项工作表明, 碳纳米管中的电浸润为研究纳米流体输运和低熔点金属纳米线的制备提供了机会.

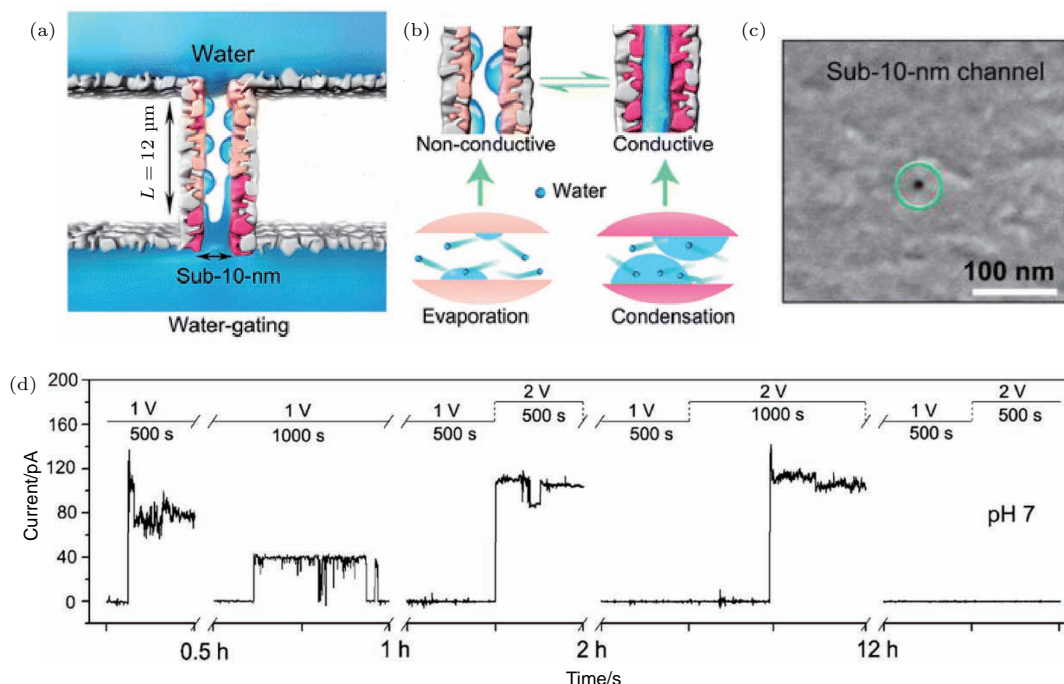


图8 一维限域结构中水状态的调控 (a) PET纳米通道通过表面电荷密度智能调控水开关侧视图; (b) 导电和绝缘状态下的水蒸发和冷凝机理示意图; (c) 直径小于10 nm的PET通道SEM照片; (d) 当 $\text{pH} = 7$, 带负电荷的纳米通道可通过电压调控疏水和亲水状态的转变

Fig. 8. Voltage-induced water wettability change in 1D nanochannels: (a) Lateral view of the smart water gating schematic diagram, which can control the surface charge density in the PET nanochannel; (b) schematic representation of conductive and non-conductive states, water evaporation and condensation mechanism; (c) SEM image of a PET nanochannel with diameter of sub-10 nm; (d) At $\text{pH} = 7$, the negatively charged nanochannel with a low density can be reversibly switched between hydrophobic and hydrophilic states by the voltage.

分子动力学模拟表明, 由于接近无摩擦的碳管界面, 液体以极高的速度进行输运^[23,121-123,126,127], 这些结果引起了人们对碳纳米管膜极大的研究兴趣, 并用于纳米过滤和能量收集^[106,138-140]等. 尽管如此, 纳米限域液体运输的确切机理尚不清楚, 已报道的实验结果并没有给出令人满意的解释^[141,142]. 为实现液体的高速输运, Majumder等^[87]制备出一种聚苯乙烯包覆平行排列的直径约为7 nm的多壁碳管薄膜, 并测量在常压下通过该薄膜的水和各种溶剂的流速. 他们发

现所测量的流速比传统流体穿过直径为7 nm的孔的速度快4—5个数量级. 与传统流体动力学的预测相反, 流速不随黏度增加而降低, 而是随着流体亲水性的增加而增加. 他们将流体高速流动归因于碳管内壁的内摩擦表面. 随后, Holt等^[120]制备了氮化硅包覆平行排列的直径小于2 nm的碳管薄膜, 发现所测量的水流速比传统流体动力学模型的计算值超出3个数量级, 并且与分子动力学模拟相一致. 他们解释超快水流速是由于在碳纳米管内的限域空间中形成了有序的水纳米线. 但目前还

不清楚分子动力学提出的机理是否可以解释在更大直径碳纳米管中观察到的水高速流动, 而且不能简单通过碳管内壁的无摩擦表面来解释水流速的增加. 尽管孔径较小, 但这些碳管薄膜的水渗透性比商业化的聚碳酸酯膜要高出几个数量级. 为了准确测量单根碳纳米管的水渗透性, Bocquet 等^[26]通过使用直径为 15—50 nm 的碳管插入玻璃毛细管后进行密封, 来构建纳米流体实验装置并研究其流体动力学. 玻璃毛细管尖端的碳纳米管连接两个流体容器, 然后施加压力 ΔP 到毛细管上, 并在显微镜下通过示踪粒子的运动确定水流速(见图 9(a)). 这种通过单根碳纳米管测定水流速的方法具有极高的灵敏度, 揭示了碳管中极大半径依赖的表面滑移, 而在氮化硼纳米管中则没有滑移(见图 9(b) 和图 9(c)), 这表明固-液界面的原子尺度的细微差别将导致水流速的巨大差异. 这一实验结果可以解决先前报道的限域水流速存在巨大差异的争论^[87,120,143], 并证明碳管中水流速随直径的增大而减小. Quirke 等^[144]报道了气相沉积法制备的无

定型碳纳米管限域水流速增大的现象. 碳纳米管具有较大的内径 ($43 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$), 与理论预测相比, 水、乙醇和癸烷的流速增强了 45 倍. 他们将水流速的增大归因于纳米通道的内壁结构, 以及流体分子与通道内部碳表面之间的相互作用. 纳米通道内壁包含 H, OH 和 COOH 等化学结构, 可能影响流体的行为. 随着通道直径减小到纳米尺度, 碳管内壁和流体分子之间的相互作用占主导地位. 此外, Liu 等^[145]测量了单根超长碳纳米管中水的输运速度, 发现对于直径为 0.81—1.59 nm 的碳管, 水流速增加倍数为 882—51. 虽然水流速增加倍数明显小于 Majumder 等^[87] 和 Holt 等^[120] 报道的结果, 但在纳米尺度下, 增大的水流速仍然明显高于传统流体. 他们将水流速的增加归因于通道内壁的原子级平滑度、水和通道内壁的弱相互作用以及碳管限域的单列水分子输运, 同时发现随着碳管直径的减小, 水流速并没有单调增加, 而是在 0.98—1.10 nm 附近存在水流不连续区域, 可能由于限域作用导致的氢键网络结构变化所引起.

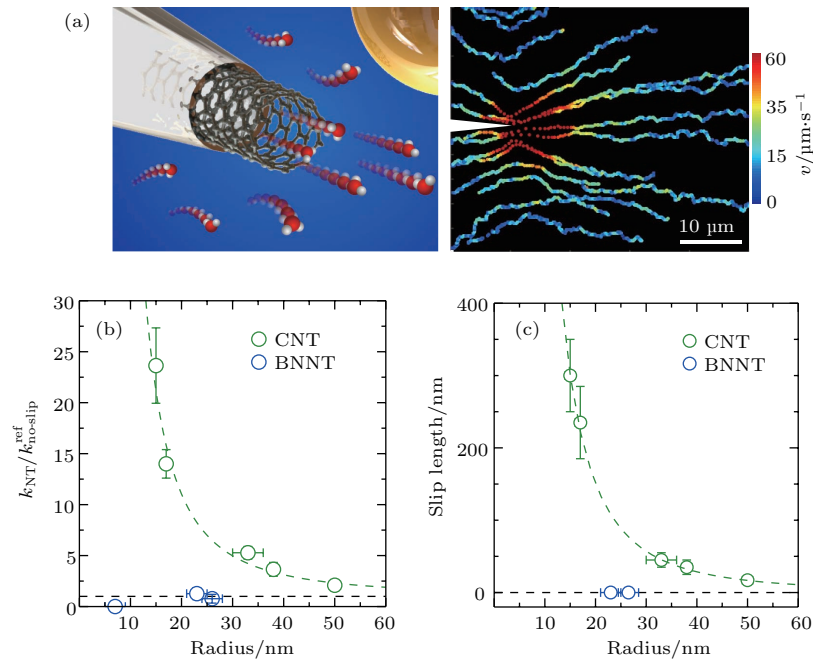


图 9 一维限域结构中水运输 (a) 碳纳米管插入玻璃毛细管示意图, 以及通过示踪粒子显示从碳管流出的水流轨迹; (b) 单根碳纳米管和氮化硼纳米管中水渗透速度与纳米管半径的关系; (c) 单根碳纳米管和氮化硼纳米管中水滑移长度与纳米管半径的关系

Fig. 9. Water transport in 1D nanochannels: (a) Schematic representation of a CNT protruding from a glass channel inlet, the water molecules flow emerging from the CNT is traced by the particles; (b) water infiltration and (c) slip length of single BNNT and CNT, revealing particularly large water infiltration and radius-dependent slip length in CNT, but no slippage in BNNT.

在生物体内, 离子输运在细胞过程中起着重要的作用, 可以通过限域孔道调控离子输运行为. Wen 等^[146]报道了基于 Na^+ 和 K^+ 离子的仿生纳

米通道用于离子输运, 当离子通道结合特定的碱金属阳离子时形成带正电荷的配合物, 由此产生的表面电荷、浸润性和有效孔径的变化, 使得仿生纳

通道可实现可逆开关. Wen等^[147]进一步制备出一种同时具有离子门控和离子整流的智能纳米流体二极管,其开关特性可以通过碳酸盐离子调控通道的浸润性和电荷分布,器件开关比高达5000,整流比高达27. Noy等^[148]报道了直径为0.8 nm的碳纳米管孔蛋白通道的水透过率比生物水通道或直径为1.5 nm的碳纳米管高出一个数量级,同时碳纳米管孔蛋白通道可以阻止高于海水盐度下的阴离子传输,并且可以调控其离子选择性作为可逆切换的离子二极管,这些性质使其成为具有前景的膜分离材料. Pennathur和Santiago^[149]则使用荧光显微镜及高速CCD观察在纳米通道内中性和带电荧光分子的电动传输规律. Hou等^[150]制备了一类新型的人工合成单分子通道用于质子传输,通道可以

在弱酸性环境下工作,同时具有六亚甲基连接体的两个二聚通道表现出比天然质子通道更高的通道活性.

3 二维限域结构中水与物质的输运

二维纳米通道在润滑、纳米流体、生物体系和化学反应等领域具有重要应用并且备受关注^[151-155]. 当液体被限域在二维纳米通道中,有效剪切黏度增加,弛豫时间延长,在较低剪切速率下出现非线性响应,这些性质不同于体相液体的性质^[156]. 而且,二维纳米通道中的限域水(≈ 2)表现出比体相水(≈ 80)小得多的介电常数^[157].

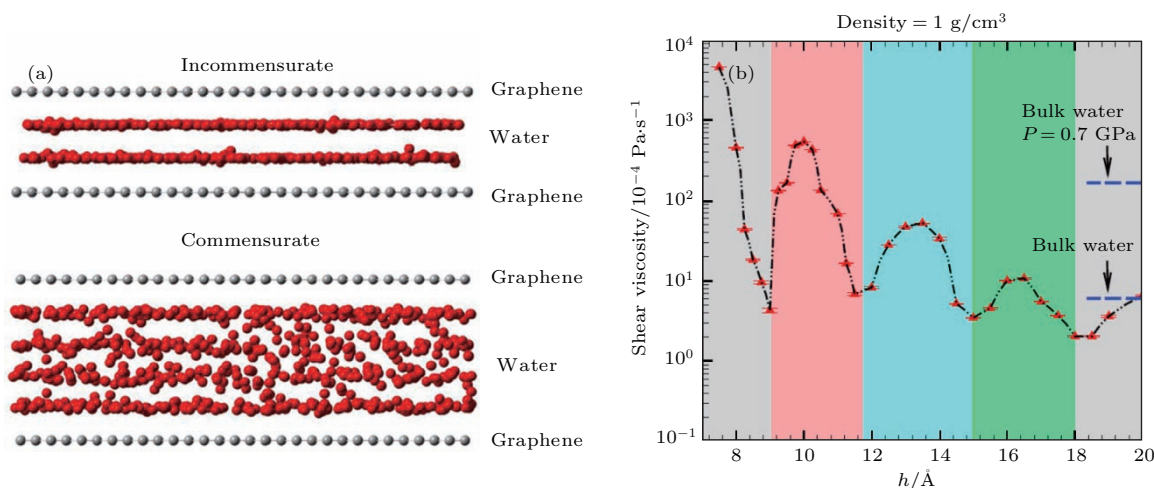


图10 二维限域结构中水输运的分子动力学模拟 (a) 双层石墨烯限域水的侧视图; (b) 双层石墨烯纳米通道中限域水的剪切黏度与距离 h 的关系,当 h 减小时,剪切黏度不仅迅速增强,而且表现出明显的振荡

Fig. 10. Molecular dynamic simulations of water transport in 2D nanochannels: (a) Side view images of confined water between two graphene layers; (b) shear viscosity variation of confined water in the nanochannels between two graphene layers at a distance of h ; when the h decreases, shear viscosity not only rapidly enhances under confinement, but also displays large oscillations.

通过疏水纳米通道的水流速增加,通常被描述为具有较大的滑移长度,对应于水的黏度. Neek-Amal等^[44]利用反作用力场势和平衡态分子动力学模拟研究了两个石墨烯层之间的水结构和剪切黏度对通道尺寸的依赖性(见图10(a)),发现水黏度和流速明显受到纳米通道中限域水的层状结构的影响,其中通道尺寸为2 nm. 值得注意的是,水的剪切黏度随限域平面之间距离的变化而发生振荡(见图10(b)),其原因在于水分子的相互作用、限域表面的疏水性和氢键作用. 这种黏度和滑移长度的振荡在二维纳米通道的研究和应用中具有重要意义. Li等^[45]通过分子动力学模拟,研究了限

域在两个石墨烯平面之间Cu液滴的浸润性和自发合并行为. 在石墨烯限域下的Cu液滴表现出三种状态:未脱离、半脱离和完全脱离,取决于通道的高度. 接触角范围在125°—177°,接触面积半径为12—80 Å. 随着通道高度的增加,接触角增大,液固界面处的接触面积相应减小. 例如,在两层石墨烯限域下,当通道高度为10 Å时,接触角为125°,而高度增加至55 Å时,接触角随之增加至147°,表明限域空间的浸润性和高度之间存在密切关系. 分离的Cu液滴的移动时间与通道高度呈线性关系. 在石墨烯限域两个Cu液滴的情况下,液滴自发地合并成更大的液滴,液滴合并时间和最终位置受到石

墨烯表面结构和通道高度的影响. 这项工作揭示了液滴浸润性调控的可能性以及在金属液滴喷雾、液滴反应器和喷墨打印中的潜在应用^[158,159]. 此外, Leng 和 Cummings^[50] 利用分子动力学模拟研究了在一个大气压和 298 K 下两个云母表面之间水化层的限域和流动性, 测定限域距离为 0.92—2.44 nm 的几种水化层的剪切黏度的牛顿平台, 表明在距离为 2.44, 1.65, 0.92 nm 时, 剪切黏度与体相水黏度的比值分别为 2, 3, 84. 限域水化层的形成与限域作用下水分子的旋转动力学和快速平移扩散有关. 理论模拟表明没有黏性滑移不稳定性, 并且没有束缚水化层来维持有限的剪切应力. 此外, Fang 等^[160] 通过原子分子动力学模拟研究了限域在两个疏水石墨层之间的离子液体 (1, 3-二甲基咪唑氯化物) 双分子层的液-固转变, 发现离子液体在约 1.1 nm 的限域距离下出现明显和剧烈的相变, 形成具有不同氢键网络的固体相, 使熔点温度比块状晶体提高了 400 K 以上. 在新的相态中, 每个阳离子被三个相邻的阴离子包围, 并且在阳离子之间存在强烈的 π - π 相互作用.

理解二维纳米通道中的水浸润性和流动性对于设计锂离子电池的纳米级复合电极以及提高其效率和寿命具有重要意义. Moeremans 等^[46] 利用表面力仪定量地研究了锂离子电池电解质对云母-石墨烯、云母-云母和云母-金的纳米通道的初始浸润行为. 在云母-云母和云母-金体系中, 纳米通道不能被电解质浸润. 而云母-石墨烯表面之间迅速形成 1.3 nm 厚的界面液膜, 证明电解质快速浸润石墨烯表面, 这归因于石墨烯层和电解质分子之间的物理化学相互作用. 该工作同时揭示了电解质分子层状结构的存在, 而水的存在会阻碍电解质的移动. Klein 等^[48] 研究了弯曲云母表面之间的水限域, 并观察到在限域通道的尺寸为 $3.5 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ 至 $0 \text{ nm} \pm 0.4 \text{ nm}$ 范围内, 水的有效黏度与其体相值接近. 而有机溶剂的行为与水明显不同, 当限域通道小于 5—8 个分子层的特定距离时, 其黏度显著增加. 有机溶剂和水具有不同的固化机理. 对于有机溶剂, 随着限域程度的增加, 它们在热力学上趋向于凝聚成具有类固体的有序相. 对于水, 限域作用抑制了高度取向的氢键网络形成, 防止其形成固体相而保持体相水的状态. Klein 等^[49] 进一步研究了在仿生压力和盐浓度下云母表面之间盐水溶液的剪切力, 发现限域水分子保持了体相水的剪切流动性特征, 即使在限域纳米通道尺寸降低至

$1.0 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$ 时也是如此. 他们将这种体相水流动性归因于限域效应和流动水分子与水化层的分子交换. 在仿生压力和盐浓度下的水流动性对于在生物体系中限域条件下的电解质行为具有显著影响.

二维纳米通道的快速水输运对于过滤和分离材料的设计尤为重要, 这归因于在分子尺度的限域下的超快流动性. 对于氧化石墨烯分离膜, 水分子的渗透通道主要是由于氧化石墨烯薄片的 sp^2 区域之间相互堆叠, 从而形成光滑的二维纳米通道网络, 而片层中间和边缘的氧化区域却由于与水分子之间的氢键作用趋于形成团簇, 不利于水分子的渗透. 氧化石墨烯凭借其本征的可供水分子低摩擦流动的二维纳米通道和丰富的可供客体分子修饰或复合的含氧官能团网络, 能够对溶液中的分子和离子及气体混合物表现出优异的选择性. Geim 等^[52] 利用亚微米厚氧化石墨烯膜用于超快水输运, 而对其他液体, 蒸汽和气体完全不渗透. 他们通过 Hummer 方法将氧化石墨烯在超声下分散在水中形成稳定的微晶悬浮液, 然后通过喷涂或旋涂获得氧化石墨烯膜 (见图 11 (a)). SEM 照片表明氧化石墨烯膜具有明显的层状结构 (见图 11 (b)). X 射线结果表明氧化石墨烯膜中纳米通道约为 1 nm. 通过测量由 1 mm 厚氧化石墨烯膜覆盖金属容器的蒸发速率来确定膜的渗透性, 发现通过氧化石墨烯膜的水渗透性比氦高 10 个数量级 (见图 11 (c)). 分子动力学模拟表明水在石墨烯限域空间内形成高度有序的单分子层, 石墨烯纳米通道中的超快水输运归因于通道中单层水的低摩擦流动. 这项工作是本研究组提出的 QSF 概念的另一个重要证据^[92]. 对多孔膜二维纳米通道物质运输的智能调控是提高膜应用性能的重要手段. Zhao 等^[53] 制备了一种具有负温度响应纳米通道门控的氧化石墨烯膜, 用于水门控和分子分离. 氧化石墨烯薄膜的纳米通道通过自由基聚合共价修饰上聚 (N-异丙基丙烯酰胺) 赋予其温度响应性能. 通过改变温度, 实现可逆地调控氧化石墨烯膜的水渗透性, 同时可通过简单的逐步调控温度实现梯度的小/中/大分子分离. 这项工作显示出二维纳米通道在智能流体输运和分子分离中的应用潜力. Jin 等^[161] 报道了亲水聚合物通道与石墨烯通道协同作用实现水/有机溶剂混合溶液的高效分离, 所制备的石墨烯复合膜表现出高选择性水渗透, 水通量超过 $10000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 同时超过了用于现有丁醇脱水膜的性能上限. Peng

等^[162]制备了以氢氧化铜纳米线为模板,经模板刻蚀后得到层间具有纳米凹槽的氧化石墨烯薄膜,其水通量高达 $695 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$,是原始的氧化石墨烯分离膜的水通量的10倍,对有机染料分子和金纳米粒子具有优异的截留能力. Gao等^[163]制备了23—50 nm厚度的微孔基底支持的氧化石墨烯纳滤膜,对于纯水的水流速度可以达到 $21.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$,并在压力驱动下对有机染料分子具有完全的截留能力.

二维纳米通道的离子输运广泛应用于分子吸附/分离、水净化、电化学电容储能,催化剂和燃料电池^[102]等. Li等报道了层间距可调的石墨烯膜纳米通道用于离子输运,并揭示了膜的结构缺陷对离子输运的显著影响,特别是通道尺寸从10 nm到亚纳米的扩散和电动离子输运行为. Mi^[164]提

出通过控制氧化石墨烯膜层间距实现离子和分子的选择性传输,并应用于脱盐、水或物质纯化、生物医药分离等. Mahurin等^[165]制备出单层多孔石墨烯膜用于脱盐,他们通过氧等离子体蚀刻工艺在石墨烯单层中制备可尺寸调控的纳米孔道,石墨烯膜表现出接近100%的排盐率和快速的水输运. 在 40°C ,以压力差为驱动力可获得高达 $10^6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 的水通量,而以渗透压为驱动力的水通量不超过 $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$. Zhang等^[166]利用氢碘酸蒸气和水辅助分层方法,制备出厚度低至17 nm的自支撑的还原石墨烯膜作为二维水通道体系用于水的纯化,与传统渗透膜相比,所制备的还原石墨烯膜具有更高的渗透压力,以及更为高效的水纯化性能.

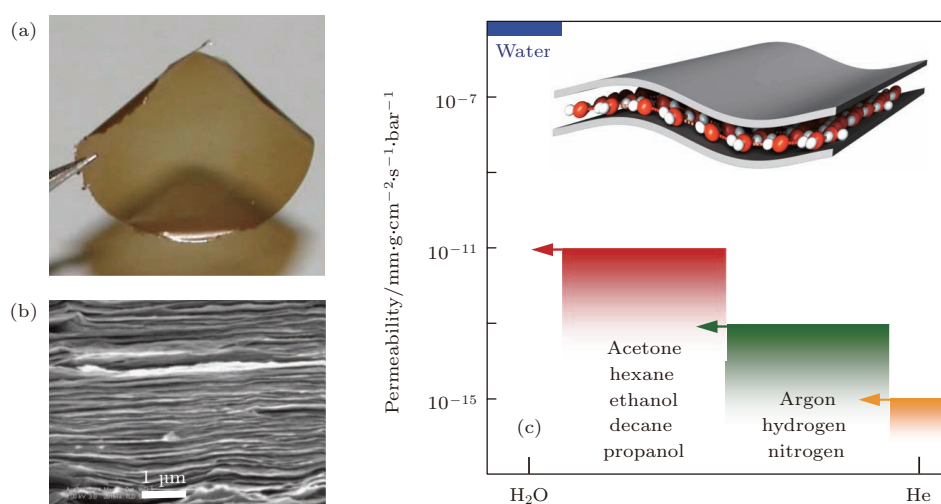


图 11 二维限域结构中物质运输 (a) 从 Cu 箔上剥离的氧化石墨烯膜照片; (b) 氧化石墨烯膜横截面 SEM 照片; (c) 氧化石墨烯膜用于水和其他物质运输,证明氧化石墨烯膜允许超快水输运,而对气体、蒸汽和其他液体完全不可渗透,插图为石墨烯纳米通道中的单层水结构

Fig. 11. Liquid transport in 2D nanochannels: (a) Photo of a 1-mm-thick graphene oxide membrane peeled off from a Cu foil; (b) SEM image of the cross section of the graphene oxide membrane; (c) mass transport of graphene oxide membrane for water and diverse small molecules, demonstrating graphene oxide films are completely impermeable to gases, vapors and liquids, but allow ultrafast water transport. Inset represents the monolayer structure of water molecules inside the confined graphene nanochannels.

4 应 用

纳米技术的进步有助于更深入地了解纳米通道浸润性和物质运输的机理,纳米通道的限域作用使其在物质运输、纳米限域化学反应和纳米材料制备等领域得到广泛应用.

在物质运输和分离领域,低维纳米通道可以择性地分离小分子、药物和有机染料. 在一维纳米通道方面, Martin 等^[6]构建了包含一系列直径小于

1 nm 单分散金纳米管的聚碳酸酯膜,可根据分子尺寸分离出小分子. 此类基于金纳米管的分子过滤膜表现出优异的分选性能,可从甲基紫罗碱氯化物和三(2, 2'-联吡啶)氯化钨混合物中分离出甲基紫罗碱氯化物,从吡啶和奎宁混合物中分离出吡啶,从氯化苯胺和罗丹明 B 氯化物混合物中分离出氯化苯胺. 这种超快分子分离可认为是具有 QSF 特征的分选. 此外, Martin 等^[7]制备了生物抗体修饰的纳米管薄膜可选择性地输运和分离药物对映

体. 通过在阳极氧化铝(AAO)膜内部通道修饰二氧化硅纳米管, 再修饰上抗体, 通过二甲基亚砷调控抗体结合的亲和力, 同时调控二氧化硅纳米管直径改变对映体的选择性系数.

在纳米限域化学反应领域中, 多种催化剂如 Rh, Fe, Pt, Pd, Ni, Co, 二茂钛, 甲基铝氧烷, Ti, Fe-Co, PtRu 和 Cu 已被报道用于纳米通道的限域催化反应并获得了优异的催化性能. 在限域化学反应过程中, 反应物分子可以按一定顺序排列, 反应能垒将极大地降低, 并实现高效和选择性的化学合成, 此类反应可认为是 QSF 型催化反应. Bao 等^[8]研究了碳纳米管限域 Rh 催化剂将 CO 和 H₂ 转化为乙醇, 其催化活性显著增强, 可视为 QSF 型费托合成(见图 12(a)). 尽管碳纳米管内部通道比管外更难接触, 但碳纳米管内部的乙醇的生成速率比管外高出一个数量级. Bao 等^[167]进一步研究了碳纳米管限域 Fe 催化剂的费托合成, 发现限域在碳纳米管中的 Fe 催化剂趋向于以还原态存在, 且具有更高的费托合成效率. 限域 Fe 催化剂的烃产率

是非限域的两倍, 是活性炭负载 Fe 催化剂的 6 倍以上. Li 等^[9]将碳纳米管内部修饰上金鸡纳碱, 并通过填充 Pt 纳米催化剂用于限域催化, 实现了 α -酮酯的高效对映选择性氢化. 他们认为碳纳米管的限域效应使得金鸡纳碱和反应物更加容易富集, 从而提高了催化活性. Li 等^[168]进一步研究了碳纳米管限域 Pd 纳米粒子催化 α, β -不饱和酸的对映选择性氢化反应, 获得比碳纳米管外部更高的活性和对映选择性(92%). Qin 等^[169]报道了一种多重限域的 Ni 基纳米催化剂, 其中 Ni 纳米粒子不仅限域在 Al₂O₃ 纳米管中, 而且还嵌入 Al₂O₃ 内壁的空腔中. 与负载在 Al₂O₃ 纳米管外表面上的 Ni 基催化剂相比, 多重限域催化剂实现了催化活性和氢化反应稳定性的显著提高. Qin 等^[170]进一步制备了一种新型串联催化剂, 其中 Ni 纳米粒子负载在内部 Al₂O₃ 纳米管的外表面上, Pt 纳米粒子附着在外部 TiO₂ 纳米管的内表面上, 在硝基苯加氢反应中实现了高催化效率(见图 12(b)). Qin 等^[171]还构建了一种新型 CoO_x/TiO₂/Pt 光催化剂, 其 Pt 和 CoO_x 分别

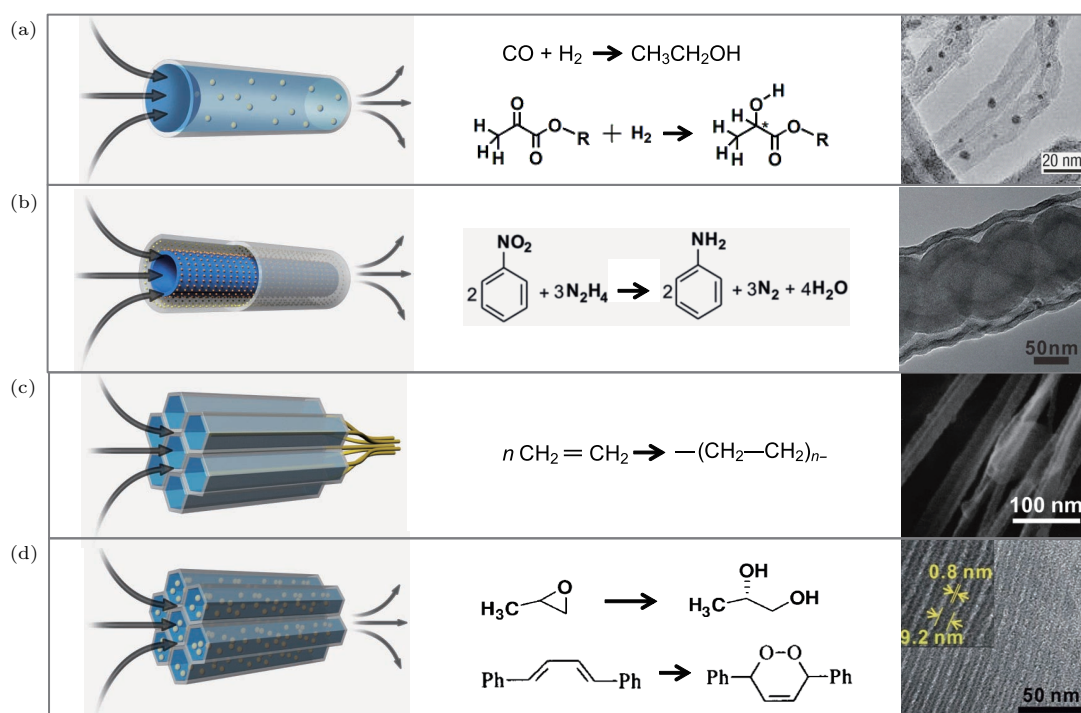


图 12 QSF 型催化反应 (a) 一维碳纳米管通道中限域催化及碳管中催化剂粒子的 TEM 照片; (b) 在 TiO₂ 纳米管与内部 Al₂O₃ 纳米管之间的限域催化反应及 TEM 照片; (c) 介孔二氧化硅纳米通道中的乙烯聚合及所制备纳米聚乙烯纤维 SEM 照片; (d) 介孔二氧化硅纳米通道中限域催化及 SBA-15 分子筛填充催化剂粒子 TEM 照片

Fig. 12. QSF-like catalysis: (a) Confined catalysis in 1D CNTs nanochannels and TEM image of CNTs filled with catalytic nanoparticles; (b) confined catalysis in 1D TiO₂ nanotube containing an inner Al₂O₃ nanotube and TEM image of TiO₂ nanotube containing an inner Al₂O₃ nanotube filled with catalytic nanoparticles; (c) ethylene polymerization in 1D mesoporous silica nanochannels and SEM image of PE nanofibers; (d) confined catalysis in 1D mesoporous silica nanochannels and TEM image of SBA-15 filled with catalytic nanoparticles.

负载在多孔TiO₂纳米管的内外表面上,用于光催化制氢. 此类光催化剂具有极高的光催化效率(275.9 mmol/h),是原始TiO₂纳米管(56.5 mmol/h)的五倍. Aida等^[172]通过介孔二氧化硅限域二茂钛和甲基铝氧烷催化乙烯聚合,获得超高分子量($M_V = 6200000$)和高密度(1.01 g/cm³)聚乙烯(见图12(c)),此类反应可视为QSF型聚合反应. 最近, Qin等^[10]将Co和Ti催化剂限域在SBA-15, SBA-16和MCM-41等分子筛的纳米通道中,分别在环氧化物水解动力学拆分和羰基化合物的不对称硅腈化反应中实现了优异的催化活性和可重复使用性(见图12(d)). Wu和Zhao等^[173]利用有机Pt配合物限域在(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷改性的分子筛SBA-15的通道中,用于在氧气下光化学氧化烯烃,获得了比均相溶液中反应高出8倍的产率. Su等^[63]在碳纳米管通道内合成Fe-Co合金纳米粒子,并首次证明合金粒子在催化反应中的协同效应,实现了NH₃分解产氢的高活性. Serp等^[11]报道了一种碳纳米管限域PtRu纳米粒子的方法,实现了肉桂醛的选择性氢化的优异催化性能. Dalai等^[174]通过碳纳米管限域Co催化剂用于费托合成,随着Co负载量从15 wt%增加到30 wt%,CO转化率从48%增加到86%,C₅₊烃选择性从70%增加到77%. Gong等^[175]则利用Cu-页硅酸盐纳米管限域Cu纳米粒子用于草酸二甲酯的氢解反应,实现了高反应性(乙醇产率为91%)和高稳定(在553 K时为4300 h). 在二维纳米通道限域催化剂粒子方面, Bao等^[176]研究了限域在Pt和石墨烯表面之间的CO氧化反应,在室温条件下直接观察到CO渗透到石墨烯/Pt界面,而CO同时可以在超高真空下从Pt表面解吸.

除了限域催化反应之外,多种化学反应包括光敏氧化、溶剂热合成、氢气还原、金属盐分解、聚合、化学沉积和溶胶-凝胶模板合成等均已被用于限域化学反应,此类反应也被认为是QSF型化学反应. Tung等^[177]研究了Na-ZSM-5沸石纳米通道限域烯烃的光敏氧化,发现所得产物为单线态氧化产物而非来自超氧自由基阴离子的产物. Xie等^[178]报道了一种二维石墨烯纳米通道限域的溶剂热合成,制备单层氧化钒骨架的超晶格纳米片,材料具有高对称性和优异的磁热效应. Tung等^[179]通过NaY沸石纳米通道限域二芳基化合物的分子内光环加成,获得了高产率的蒽和萘交叉光共聚衍生物,而这种衍生物在均相反应中无法

得到. Tung和Guan^[180]进一步证明Nafion膜纳米通道的限域效应提高了烯烃光敏氧化的产物选择性. Green等^[13]研究了碳纳米管限域氢气还原反应, Ni, Co和Fe的氧化物在400 °C下氢气还原12 h得到金属Ni, Co和Fe. Wai等^[61]则使用多壁碳纳米管作为模板,超临界二氧化碳作为反应介质合成Pd, Ni和Cu纳米线. Bao等^[167]利用碳纳米管限域铁氧化物在氢气还原下获得Fe催化剂,作为高效费托合成催化剂. Su等^[63]将Fe和Co硝酸盐溶液浸润碳纳米管,然后干燥、煅烧和氢气还原制备Fe-Co合金纳米粒子催化剂. Su等^[62]进一步研究了多壁碳纳米管限域氢气还原反应制备Ni纳米粒子. Baaziz等^[64]利用硬脂酸钴溶液填充碳纳米管,限域热分解和氢气还原制备金属Co催化剂. Zettl等^[36]将金属盐(H₂PtCl₆, AuCl₃, PdCl₂, AgNO₃, In(NO₃)₃和Co(NO₃)₂)液体浸润氮化硼纳米管并氢气还原,制备纳米管限域金属纳米粒子. Ugarte等^[69]则研究了碳纳米管的熔融浸润填充AgNO₃,随后热分解制备Ag纳米粒子. Green等^[181]利用AgNO₃或AuCl₃溶液浸润碳纳米管,然后限域热分解制备Ag或Au纳米粒子. 此外, Fu等^[182]通过真空辅助溶液浸润方法将AgNO₃溶液限域在介孔TiO₂的纳米通道中,然后热分解制备Ag填充的介孔TiO₂. Bao等^[14]使用碳纳米管原位限域还原制备Fe纳米粒子,反应温度为600 °C,比碳纳米管外表面的反应温度降低了200 °C. 在限域聚合反应方面, Martin^[12]利用具有均匀圆柱形孔的聚碳酸酯膜或AAO模板,实现了吡咯、3-甲基噻吩和苯胺的限域氧化聚合或电化学聚合. 同时, Martin等^[6]通过直径为30 nm的聚碳酸酯薄膜,限域化学沉积制备直径小于1 nm的单分散Au纳米管用于分子过滤. You等^[183]报道了在介孔二氧化硅纳米通道中的限域化学沉积,制备Ag纳米线、AuAg合金、Au纳米颗粒超晶格、3D介孔Au和Pt网络. 此外, Martin等^[7]利用溶胶-凝胶模板合成,在AAO薄膜的纳米通道中修饰二氧化硅纳米管和含有醛基的硅烷,然后进一步与蛋白质上的游离氨基反应.

在纳米材料制备领域,溶液浸润和熔体浸润两种策略被用于制备各种聚合物纳米材料. 在溶液浸润策略方面, Cepak和Martin^[39]利用AAO和聚酯薄膜作为模板,制备直径为30 nm的多种聚合物纳米管和纳米纤维,包括聚苯乙烯、聚(乳酸)、聚偏二氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚(双酚

A 碳酸酯) 和聚(2, 6-二甲基-1, 4-苯醚). García-Gutiérrez 等^[17]通过 AAO 模板制备聚偏二氟乙烯纳米棒, 获得 γ 相极性铁电体材料. Cauda 等^[184]使用 AAO 模板制备具有增强压电性能的聚偏二氟乙烯纳米线. Jin 等^[41]通过 AAO 模板制备多种聚(苯乙烯-b-2-乙基吡啶)纳米材料. Chen 等^[185]使用 AAO 模板制备聚甲基丙烯酸甲酯纳米材料. Steinhart 等^[40]利用 AAO 模板制备聚甲基丙烯酸甲酯/液晶纳米管复合材料. 在熔体浸润策略方面, Russell 等^[42]采用 AAO 模板制备一维聚苯乙烯纳米棒和纳米管. Russell 等^[42]还通过 AAO 模板制备聚偏二氟乙烯-三氟乙烯的铁电和压电纳米材料. García-Gutiérrez 等^[186]则研究了 AAO 模板纳米通道限域下的聚偏二氟乙烯-三氟乙烯纳米材料的结晶行为. Cui 等^[54]报道了层状还原氧化石墨烯限域金属 Li 作为阳极, 在电化学循环过程中表现出低尺寸变化 ($\sim 20\%$)、良好柔性, 高比容量 ($\sim 3390 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 和低过电位 ($\sim 80 \text{ mV}$, 3 mA/cm^2). Liu 等^[187]则研究了氮掺杂多孔碳和多壁碳纳米管限域多硫化物用于锂硫电池, 材料具有高面积容量 ($\sim 2.5 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$), 在 100 次循环中容量保持率为 81.6%.

5 结 论

低维纳米限域水流黏度随着接触角的减小而增加, 而限域水流速随着接触角的增加而增加. 纳米通道尺寸的微小变化对限域水流具有极大影响, 特别是对于直径小于 10 nm 的通道. 较小直径(小于 10 nm)的纳米通道中超快物质运输的现象十分普遍, 例如, 生物和人工离子通道中超快离子运输; 平行排列的碳纳米管膜的超快水运输; 氧化石墨烯膜的超快水运输. 从经典流体力学来看, 在生物和人工体系中如此小的通道中的穿透能垒是巨大的, 这与实际现象相矛盾. 因此, 本研究组提出了 QSF 概念, 并用于解释纳米通道中超快流体输运行为. 一维碳纳米管通道(直径为 0.81 nm)和二维石墨烯纳米通道(两个石墨烯层距离小于 2 nm)水运输的分子动力学模拟表明存在有序的水分子链和脉冲状的水, 进一步证明了 QSF 概念. 通过外部条件(温度和电压)可调控纳米通道中水浸润性的可逆变化, 升高温度导致水浸润性从亲水状态转变为疏水状态, 而增加电压引起水浸润性从疏水状态变为亲水状态. 超快的液体输运性能有利于纳米

通道在分离中的应用. 液体的表面张力上限约为 180 mN/m , 低于该上限时, 碳纳米管通道可以被浸润. 最后本文总结了低维限域结构在催化、化学反应、纳米制备和能源材料等领域的应用.

经过二十多年的发展, 低维限域结构中水与物质运输的研究仍面临许多挑战, 其中最大的挑战是探索限域结构中非连续流体的物理来源. 为此, QSF 概念将为限域结构中流体输运和非连续流体研究提供了新思路, QSF 概念的引入将引发一场量子限域化学的革命^[92]. 通过模拟酶合成, 反应物分子可以按一定顺序排列, 反应能垒将极大减少, 可实现高效和选择性的化学合成. 同时, 随着纳米材料表征技术的进步, 如表面力仪、原子力显微镜及和频振动光谱, 将为理解低维限域结构中水与物质运输的机理提供有力的实验证据, 并拓展低维限域结构的应用领域.

参考文献

- [1] Meinzer F C, Clearwater M J, Goldstein G 2001 *Environ. Exp. Bot.* **45** 239
- [2] von Caemmerer S, Farquhar G D 1981 *Planta* **153** 376
- [3] Preston G M, Carroll T P, Guggino W B, Agre P 1992 *Science* **256** 385
- [4] MacKinnon R 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 4265
- [5] Keynes R D, Martins-Ferreira H 1953 *J. Physiol.* **119** 315
- [6] Jirage K B, Hulteen J C, Martin C R 1997 *Science* **278** 655
- [7] Lee S B, Mitchell D T, Trofin L, Nevanen T K, Söderlund H, Martin C R 2002 *Science* **296** 2198
- [8] Pan X, Fan Z, Chen W, Ding Y, Luo H, Bao X 2007 *Nat. Mater.* **6** 507
- [9] Chen Z, Guan Z, Li M, Yang Q, Li C 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 4913
- [10] Zhang S, Zhang B, Liang H, Liu Y, Qiao Y, Qin Y 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 1091
- [11] Castillejos E, Debouttière P J, Roiban L, Solhy A, Martinez V, Kihn Y, Ersen O, Philippot K, Chaudret B, Serp P 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 2529
- [12] Martin C R 1994 *Science* **266** 1961
- [13] Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, Green M L H 1994 *Nature* **372** 159
- [14] Chen W, Pan X, Willinger M G, Su D S, Bao X 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3136
- [15] Miners S A, Rance G A, Khlobystov A N 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 4727
- [16] Martin C R 1996 *Chem. Mater.* **8** 1739
- [17] García-Gutiérrez M C, Linares A, Hernández J J, Rueda D R, Ezquerro T A, Poza P, Davies R J 2010 *Nano Lett.* **10** 1472

- [18] Jongh P E D, Eggenhuisen T M 2013 *Adv. Mater.* **25** 6672
- [19] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H, Tanigaki K 1994 *Science* **265** 1850
- [20] Wang H J, Xi X K, Kleinhammes A, Wu Y 2008 *Science* **322** 80
- [21] Chen J Y, Kutana A, Collier C P, Giapis K P 2005 *Science* **310** 1480
- [22] Alexiadis A, Kassinos S 2008 *Chem. Rev.* **108** 5014
- [23] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P 2001 *Nature* **414** 188
- [24] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Noca F, Koumoutsakos P 2001 *Nano Lett.* **1** 697
- [25] Whitby M, Quirke N 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 87
- [26] Secchi E, Marbach S, Niguès A, Stein D, Siria A, Bocquet L 2016 *Nature* **537** 210
- [27] Zeng H, Wu K, Cui X, Chen Z 2017 *Nano Today* **16** 7
- [28] Huang D M, Sendner C, Horinek D, Netz R R, Bocquet L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 226101
- [29] Thomas J A, McGaughey A J H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 184502
- [30] Yuan Q, Zhao Y P 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6374
- [31] Barber A H, Cohen S R, Wagner H D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 186103
- [32] Cao D, Pang P, He J, Luo T, Park J H, Krstic P, Nuckolls C, Tang J, Lindsay S 2011 *ACS Nano* **5** 3113
- [33] Gogotsi Y, Libera J A, Güveng-Yazicioglu A, Megaridis C M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1021
- [34] Monthieux M 2002 *Carbon* **40** 1809
- [35] Siria A, Poncharal P, Bianco A L, Fulcrand R, Blase X, Purcell S T, Bocquet L 2013 *Nature* **494** 455
- [36] Pham T, Fathalizadeh A, Shevitski B, Turner S, Aloni S, Zettl A 2016 *Nano Lett.* **16** 320
- [37] Xiao K, Zhou Y, Kong X Y, Xie G, Li P, Zhang Z, Wen L, Jiang L 2016 *ACS Nano* **10** 9703
- [38] Powell M R, Cleary L, Davenport M, Shea K J, Siwy Z S 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 798
- [39] Cepak V M, Martin C R 1999 *Chem. Mater.* **11** 1363
- [40] Steinhart M, Murano S, Schaper A K, Ogawa T, Tsuji M, Gösele U, Weder C, Wendorff J H 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1656
- [41] Mei S, Feng X, Jin Z 2011 *Macromolecules* **44** 1615
- [42] Zhang M, Dobriyal P, Chen J T, Russell T P, Olmo J, Merry A 2006 *Nano Lett.* **6** 1075
- [43] Smirnov S N, Vlassioug I V, Lavrik N V 2011 *ACS Nano* **5** 7453
- [44] Neek-Amal M, Peeters F M, Grigorieva I V, Geim A K 2016 *ACS Nano* **10** 3685
- [45] Li X, Ren H, Wu W, Li H, Wang L, He Y, Wang J, Zhou Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 15190
- [46] Moeremans B, Cheng H W, Hu Q, Garces H F, Padture N P, Renner F U, Valtiner M 2016 *Nat. Commun.* **7** 12693
- [47] Bampoulis P, Witteveen J P, Kooij E S, Lohse D, Poelsema B, Zandvliet H J W 2016 *ACS Nano* **10** 6762
- [48] Raviv U, Laurat P, Klein J 2001 *Nature* **413** 51
- [49] Raviv U, Klein J 2002 *Science* **297** 1540
- [50] Leng Y, Cummings P T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 026101
- [51] Verdaguer A, Sacha G M, Bluhm H, Salmeron M 2006 *Chem. Rev.* **106** 1478
- [52] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, Grigorieva I V, Geim A K 2012 *Science* **335** 442
- [53] Liu J, Wang N, Yu L J, Karton A, Li W, Zhang W, Guo F, Hou L, Cheng Q, Jiang L, Weitz D A, Zhao Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 2011
- [54] Lin D, Liu Y, Liang Z, Lee H W, Sun J, Wang H, Yan K, Xie J, Cui Y 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 626
- [55] Lin D, Liu Y, Cui Y 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 194
- [56] Soldano C 2015 *Prog. Mater. Sci.* **69** 183
- [57] Liu Q, Zou R, Bando Y, Golberg D, Hu J 2015 *Prog. Mater. Sci.* **70** 1
- [58] Zhou Y, Guo W, Jiang L 2014 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **57** 836
- [59] Holt J K 2009 *Adv. Mater.* **21** 3542
- [60] Mattia D, Gogotsi Y 2008 *Microfluid. Nanofluid.* **5** 289
- [61] Ye X R, Lin Y, Wang C, Wai C M 2003 *Adv. Mater.* **15** 316
- [62] Tessonnier J P, Ersen O, Weinberg G, Pham-Huu C, Su D S, Schlögl R 2009 *ACS Nano* **3** 2081
- [63] Zhang J, Müller J O, Zheng W, Wang D, Su D, Schlögl R 2008 *Nano Lett.* **8** 2738
- [64] Baaziz W, Florea I, Moldovan S, Papaefthimiou V, Zafeiratos S, Begin-Colin S, Begin D, Ersen O, Pham-Huu C 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 11203
- [65] Serp P, Castillejos E 2010 *ChemCatChem* **2** 41
- [66] Liu X, Marangon I, Melinte G, Wilhelm C, Ménard-Moyon C, Pichon B P, Ersen O, Aubertin K, Baaziz W, Pham-Huu C, Bégin-Colin S, Bianco A, Gazeau F, Bégin D 2014 *ACS Nano* **8** 11290
- [67] Korneva G, Ye H, Gogotsi Y, Halverson D, Friedman G, Bradley J C, Kornev K G 2005 *Nano Lett.* **5** 879
- [68] Tuček J, Kemp K C, Kim K S, Zbořil R 2014 *ACS Nano* **8** 7571
- [69] Ugarte D, Châtelain A, de Heer W A 1996 *Science* **274** 1897
- [70] Sloan J, Novotny M C, Bailey S R, Brown G, Xu C, Williams V C, Friedrichs S, Flahaut E, Callender R L, York A P E, Coleman K S, Green M L H, Dunin-Borkowski R E, Hutchison J L 2000 *Chem. Phys. Lett.* **329** 61
- [71] Chen S, Wu G, Sha M, Huang S 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 2416
- [72] Yamada Y, Takahashi K, Takata Y, Sefiane K 2016 *Langmuir* **32** 7064
- [73] Mattia D, Bau H H, Gogotsi Y 2006 *Langmuir* **22** 1789
- [74] Mattia D, Rossi M P, Kim B M, Korneva G, Bau H H, Gogotsi Y 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 9850
- [75] Zhu Z, Zheng S, Peng S, Zhao Y, Tian Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703120
- [76] Ross F M 2015 *Science* 350 aaa9886
- [77] Israelachvili J, Min Y, Akbulut M, Alig A, Carver G, Greene W, Kristiansen K, Meyer E, Pesika N, Rosenberg K, Zeng H 2010 *Rep. Prog. Phys.* **73** 036601
- [78] Schäffel D, Koynov K, Vollmer D, Butt H J, Schönecker C 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 134501

- [79] Kondrat S, Wu P, Qiao R, Kornyshev A A 2014 *Nat. Mater.* **13** 387
- [80] Liu M, Wang S, Jiang L 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17036
- [81] Fang R, Liu M, Liu H, Jiang L 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1701176
- [82] Kapitza P 1938 *Nature* **141** 74
- [83] Allen J F, Misener A D 1938 *Nature* **141** 75
- [84] Allen J F, Misener A D 1939 *Proc. R. Soc. Lond. A* **172** 467
- [85] Gasparini F M, Kimball M O, Mooney K P, Diaz-Avila M 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 1009
- [86] Sansom M S P, Shrivastava I H, Bright J N, Tate J, Capener C E, Biggin P C 2002 *Biochim. Biophys. Acta: Biomembr.* **1565** 294
- [87] Majumder M, Chopra N, Andrews R, Hinds B J 2005 *Nature* **438** 44
- [88] Doyle D A, Cabral J M, Pfuetzner R A, Kuo A, Gulbis J M, Cohen S L, Chait B T, MacKinnon R 1998 *Science* **280** 69
- [89] MacKinnon R 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 4265
- [90] Shi C, He Y, Hendriks K, de Groot B L, Cai X, Tian C, Lange A, Sun H 2018 *Nat. Commun.* **9** 717
- [91] Tadross M R, Dick I E, Yue D T 2008 *Cell* **133** 1228
- [92] Wen L, Zhang X, Tian Y, Jiang L 2018 *Sci. China: Mater.* **61** 1027
- [93] Zhang X, Liu H, Jiang L 2018 *Adv. Mater.* **180** 4508
- [94] Chen S, Tang Y, Zhan K, Sun D, Hou X 2018 *Nano Today* **20** 84
- [95] Zhu Y, Zhan K, Hou X 2018 *ACS Nano* **12** 908
- [96] Hou X 2016 *Adv. Mater.* **28** 7049
- [97] Zhang H, Hou X, Hou J, Zeng L, Tian Y, Li L, Jiang L 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 1102
- [98] Zhang H, Tian Y, Hou J, Hou X, Hou G, Ou R, Wang H, Jiang L 2015 *ACS Nano* **9** 12264
- [99] Hou X, Zhang H, Jiang L 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 5296
- [100] Xiao K, Xie G, Zhang Z, Kong X Y, Liu Q, Li P, Wen L, Jiang L 2016 *Adv. Mater.* **28** 3345
- [101] Duan C, Majumdar A 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 848
- [102] Maier J 2005 *Nat. Mater.* **4** 805
- [103] Yang X, Cheng C, Wang Y, Qiu L, Li D 2013 *Science* **341** 534
- [104] Ji X, Lee K T, Nazar L F 2009 *Nat. Mater.* **8** 500
- [105] Pan Y, Zhou Y, Zhao Q, Dou Y, Chou S, Cheng F, Chen J, Liu H K, Jiang L, Dou S X 2017 *Nano Energy* **33** 205
- [106] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, Kravets V G, Su Y, Grigorieva I V, Wu H A, Geim A K, Nair R R 2014 *Science* **343** 752
- [107] Wu K, Chen Z, Li J, Li X, Xu J, Dong X 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **114** 3358
- [108] Tian Y, Jiang L 2013 *Nat. Mater.* **12** 291
- [109] Vogler E A 1998 *Adv. Colloid Interface Sci.* **74** 69
- [110] Chen Q, Meng L, Li Q, Wang D, Guo W, Shuai Z, Jiang L 2011 *Small* **7** 2225
- [111] Yang Q, Su Y, Chi C, Cherian C T, Huang K, Kravets V G, Wang F C, Zhang J C, Pratt A, Grigorenko A N, Guinea F, Geim A K, Nair R R 2017 *Nat. Mater.* **16** 1198
- [112] Zhu Z, Tian Y, Chen Y, Gu Z, Wang S, Jiang L 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **129** 5814
- [113] Bolhuis P G, Chandler D 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 8154
- [114] Kalra A, Garde S, Hummer G 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100** 10175
- [115] Pascal T A, Goddard W A, Jung Y 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108** 11794
- [116] Mashl R J, Joseph S, Aluru N R, Jakobsson E 2003 *Nano Lett.* **3** 589
- [117] Chaban V V, Prezhdo O V 2011 *ACS Nano* **5** 5647
- [118] Chaban V V, Prezhdo V V, Prezhdo O V 2012 *ACS Nano* **6** 2766
- [119] Melillo M, Zhu F, Snyder M A, Mittal J 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 2978
- [120] Holt J K, Park H G, Wang Y, Stadermann M, Artyukhin A B, Grigoropoulos C P, Noy A, Bakajin O 2006 *Science* **312** 1034
- [121] Joseph S, Aluru N R 2008 *Nano Lett.* **8** 452
- [122] Thomas J A, McGaughey A J H 2008 *Nano Lett.* **8** 2788
- [123] Chen X, Cao G, Han A, Punyamurtula V K, Liu L, Culligan P J, Kim T, Qiao Y 2008 *Nano Lett.* **8** 2988
- [124] Trick J L, Song C, Wallace E J, Sansom M S P 2017 *ACS Nano* **11** 1840
- [125] Bratko D, Daub C D, Leung K, Luzar A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 2504
- [126] Lu D 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 14447
- [127] Chaban V V, Prezhdo O V 2014 *ACS Nano* **8** 8190
- [128] Schebarchov D, Hendy S C 2008 *Nano Lett.* **8** 2253
- [129] Rossi M P, Ye H, Gogotsi Y, Babu S, Ndungu P, Bradley J C 2004 *Nano Lett.* **4** 989
- [130] Naguib N, Ye H, Gogotsi Y, Yazicioglu A G, Megaridis C M, Yoshimura M 2004 *Nano Lett.* **4** 2237
- [131] Ohba T 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 8032
- [132] Kolesnikov A I, Zanotti J M, Loong C K, Thiyagarajan P, Moravsky A P, Loutfy R O, Burnham C J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 035503
- [133] Tomo Y, Askounis A, Ikuta T, Takata Y, Sefiane K, Takahashi K 2018 *Nano Lett.* **18** 1869
- [134] Lech F J, Wierenga P A, Gruppen H, Meinders M B J 2015 *Langmuir* **31** 2777
- [135] Matsuda K, Hibi T, Kadowaki H, Kataura H, Maniwa Y 2006 *Phys. Rev. B* **74** 073415
- [136] Rant U 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 759
- [137] Xie G, Li P, Zhao Z, Zhu Z, Kong X Y, Zhang Z, Xiao K, Wen L, Jiang L 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 4552
- [138] Park H G, Jung Y 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 565
- [139] Liu H, He J, Tang J, Liu H, Pang P, Cao D, Krstic P, Joseph S, Lindsay S, Nuckolls C 2010 *Science* **327** 64
- [140] Geng J, Kim K, Zhang J, Escalada A, Tunuguntla R, Comolli L R, Allen F I, Shnyrova A V, Cho K R, Munoz D, Wang Y M, Grigoropoulos C P, Ajo-Franklin C M, Frolov V A, Noy A 2014 *Nature* **514** 612
- [141] Bocquet L, Charlaix E 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 1073
- [142] Guo S, Meshot E R, Kuykendall T, Cabrini S, Fornasiero F 2015 *Adv. Mater.* **27** 5726
- [143] Mattia D, Leese H, Lee K P 2015 *J. Membr. Sci.* **475** 266

- [144] Whitby M, Cagnon L, Thanou M, Quirke N 2008 *Nano Lett.* **8** 2632
- [145] Qin X, Yuan Q, Zhao Y, Xie S, Liu Z 2011 *Nano Lett.* **11** 2173
- [146] Liu Q, Xiao K, Wen L, Lu H, Liu Y, Kong X Y, Xie G, Zhang Z, Bo Z, Jiang L 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11976
- [147] Xie G, Xiao K, Zhang Z, Kong X Y, Liu Q, Li P, Wen L, Jiang L 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 13664
- [148] Tunuguntla R H, Henley R Y, Yao Y C, Pham T A, Wanunu M, Noy A 2017 *Science* **357** 792
- [149] Pennathur S, Santiago J G 2005 *Anal. Chem.* **77** 6772
- [150] Si W, Chen L, Hu X B, Tang G, Chen Z, Hou J L, Li Z T 2011 *Angew. Chem.* **123** 12772
- [151] Lee C, Li Q, Kalb W, Liu X Z, Berger H, Carpick R W, Hone J 2010 *Science* **328** 76
- [152] Prakash S, Piruska A, Gatimu E N, Bohn P W, Sweedler J V, Shannon M A 2008 *IEEE Sens. J.* **8** 441
- [153] Schneider G F, Kowalczyk S W, Calado V E, Pandraud G, Zandbergen H W, Vandersypen L M K, Dekker C 2010 *Nano Lett.* **10** 3163
- [154] Xiong W, Liu H, Zhou Y, Ding Y, Zhang X, Jiang L 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 12534
- [155] Zhang P, Zhang F, Zhao C, Wang S, Liu M, Jiang L 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **128** 3679
- [156] Granick S 1991 *Science* **253** 1374
- [157] Fumagalli L, Esfandiari A, Fabregas R, Hu S, Ares P, Jannardanan A, Yang Q, Radha B, Taniguchi T, Watanabe K, Gomila G, Novoselov K S, Geim A K 2018 *Science* **360** 1339
- [158] Jiang X, Gao H, Zhang X, Pang J, Li Y, Li K, Wu Y, Li S, Zhu J, Wei Y, Jiang L 2018 *Nat. Commun.* **9** 3799
- [159] Chang L, Zhang X, Ding Y, Liu H, Liu M, Jiang L 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 29010
- [160] Sha M, Wu G, Liu Y, Tang Z, Fang H 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4618
- [161] Huang K, Liu G, Shen J, Chu Z, Zhou H, Gu X, Jin W, Xu N 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 5809
- [162] Huang H, Song Z, Wei N, Shi L, Mao Y, Ying Y, Sun L, Xu Z, Peng X 2013 *Nat. Commun.* **4** 2979
- [163] Han Y, Xu Z, Gao C 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 3693
- [164] Mi B 2014 *Science* **343** 740
- [165] Surwade S P, Smirnov S N, Vlasiouk I V, Unocic R R, Veith G M, Dai S, Mahurin S M 2015 *Nat. Nanotech.* **10** 459
- [166] Liu H, Wang H, Zhang X 2015 *Adv. Mater.* **27** 249
- [167] Chen W, Fan Z, Pan X, Bao X 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 9414
- [168] Guan Z, Lu S, Li C 2014 *J. Catal.* **311** 1
- [169] Gao Z, Dong M, Wang G, Sheng P, Wu Z, Yang H, Zhang B, Wang G, Wang J, Qin Y 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 9006
- [170] Ge H, Zhang B, Gu X, Liang H, Yang H, Gao Z, Wang J, Qin Y 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 7081
- [171] Zhang J, Yu Z, Gao Z, Ge H, Zhao S, Chen C, Chen S, Tong X, Wang M, Zheng Z, Qin Y 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 816
- [172] Kageyama K, Tamazawa J I, Aida T 1999 *Science* **285** 2113
- [173] Feng K, Zhang R Y, Wu L Z, Tu B, Peng M L, Zhang L P, Zhao D, Tung C H 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 14685
- [174] Trépanier M, Tavasoli A, Dalai A K, Abatzoglou N 2009 *Appl. Catal. A* **353** 193
- [175] Yue H, Zhao Y, Zhao S, Wang B, Ma X, Gong J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2339
- [176] Mu R, Fu Q, Jin L, Yu L, Fang G, Tan D, Bao X 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 4856
- [177] Tung C H, Wang H, Ying Y M 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 5179
- [178] Zhu H, Xiao C, Cheng H, Grote F, Zhang X, Yao T, Li Z, Wang C, Wei S, Lei Y, Xie Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 3960
- [179] Tung C H, Wu L Z, Yuan Z Y, Su N 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 11594
- [180] Tung C H, Guan J Q 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 11874
- [181] Chu A, Cook J, Heesom R J R, Hutchison J L, Green M L H, Sloan J 1996 *Chem. Mater.* **8** 2751
- [182] Zhou W, Li T, Wang J, Qu Y, Pan K, Xie Y, Tian G, Wang L, Ren Z, Jiang B, Fu H 2014 *Nano Res.* **7** 731
- [183] Fang J, Zhang L, Li J, Lu L, Ma C, Cheng S, Li Z, Xiong Q, You H 2018 *Nat. Commun.* **9** 521
- [184] Cauda V, Stassi S, Bejtka K, Canavese G 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 6430
- [185] Lee C W, Wei T H, Chang C W, Chen J T 2012 *Macromol. Rapid Commun.* **33** 1381
- [186] Garcia-Gutierrez M C, Linares A, Martin-Fabiani I, Hernandez J J, Soccio M, Rueda D R, Ezquerro T A, Reynolds M 2013 *Nanoscale* **5** 6006
- [187] Chen J, Wu D, Walter E, Engelhard M, Bhattacharya P, Pan H, Shao Y, Gao F, Xiao J, Liu J 2015 *Nano Energy* **13** 267

SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

Water and mass transport in low-dimensional confined structures*

Zhang Xi-Qi¹⁾ Wen Li-Ping^{1)2)†} Jiang Lei^{1)2)3)‡}

1) (*Key Laboratory of Bio-inspired Materials and Interfacial Science, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Key Laboratory of Bio-inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China*)

(Received 4 December 2018; revised manuscript received 20 December 2018)

Abstract

Water and mass transport in low-dimensional confined structures is of great importance in solving many challenging problems in interface chemistry and fluid mechanics, and presents versatile applications including mass transport, catalysis, chemical reaction, and nanofabrication. Recent achievements of water and mass transport in low-dimensional confined structures are summarized. Water flow confined in nanochannels with different wettability reveals the viscosity in the interface region increases as the contact angle decreases, whereas the flow capacity of confined water increases as the contact angle increases. Small difference in the nanochannel size has a big effect on the confined water flow, especially for nanochannels with a diameter smaller than 10 nm. The phenomena of ultrafast mass transport are universal in the nanochannels with smaller diameter (<10 nm), e. g., ultrafast ionic transport across the biological and artificial ionic channel; ultrafast water flow through aligned carbon nanotube (CNT) membrane; ultrafast water permeation through GO membranes with hydrophilic end-group. From the classical hydrodynamics, the penetration barrier in such a small channel in both biological and artificial systems is huge, which is contradictory with the actual phenomena. Thus, we propose a concept of quantum-confined superfluid (QSF) to understand this ultrafast fluid transport in nanochannels. Molecular dynamic simulations of water confined in 1D nanochannel of CNTs (with diameter of 0.81 nm) and 2D nanochannel of graphene (two graphene layers distance <2 nm) demonstrate ordered chain of water molecules and pulse-like transmission of water through the channel, further provide proof for the QSF concept. Reversible switching of water wettability in the nanochannel via external stimuli (temperature and voltage) are presented, raising the temperature causes water wettability switching from hydrophilic to hydrophobic state, while increasing the voltage induces water wettability change from hydrophobic to hydrophilic state. The ultrafast liquid transport performance promotes the application of nanochannels in separation. There exist an upper limit for the surface tension of the liquid (≈ 180 mN/m) below which the nanochannels of CNTs can be wetting. Then, we summarized versatile applications of low-dimensional confined structures in catalysis, chemical reaction, nanofabrication, and battery. Despite considerable advances over the last few decades, many challenging issues on water and mass transport in low - dimensional confined structures are still unresolved. The biggest obstacle is focused on understanding the physical origin of the non-classical behavior of liquid

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0206900) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21625303, 51603211).

† Corresponding author. E-mail: wen@mail.ipc.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jianglei@iccas.ac.cn

under confinement. In this situation, our proposed QSF concept will provide new ideas for the fluidic behavior in the nanochannels, and the introduction of QSF concept might create QSF-based chemistry. By imitating enzyme synthesis, the reactant molecules can be arranged in a certain order, and the reaction barrier will be greatly reduced to achieve highly efficient and selective chemical synthesis. Some previous works including organic reaction and polymeric synthesis have approached the example of QSF-like chemical reactions. On the other hand, the advances in nanomechanical techniques such as surface forces apparatus, atomic force microscope, and sum-frequency vibrational spectroscopy will provide useful experimental approaches to understand the mechanism of water and mass transport in low-dimensional confined structures, and promote wider application of nanoconfined structures.

Keywords: low-dimensional confined structure, nanochannel, mass transport

PACS: 88.30.rh, 68.08.Bc, 89.40.Cc, 81.07.De

DOI: [10.7498/aps.68.20182131](https://doi.org/10.7498/aps.68.20182131)

生物分子结合水的结构与动力学研究进展

叶树集 李传召 张佳慧 谈军军 罗毅

Research progress of molecular structure and dynamics of biological water

Ye Shu-Ji Li Chuan-Zhao Zhang Jia-Hui Tan Jun-Jun Luo Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 013101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181273

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181273>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[多色双光子激发荧光显微技术实验研究](#)

Experimental study on multicolor two-photon excited fluorescence microscopy

物理学报.2015, 64(4): 048701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.048701>

[高精度实时主动轴向防漂移系统研究](#)

A real-time axial active anti-drift device with high-precision

物理学报.2015, 64(2): 028701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.028701>

专题: 水科学重大关切问题研究

生物分子结合水的结构与动力学研究进展*

叶树集[†] 李传召 张佳慧 谈军军 罗毅

(中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

(2018年7月2日收到; 2018年8月27日收到修改稿)

生物结合水在维护生物大分子的结构、稳定性以及调控动力学性质和生理功能等方面起着决定性的作用。从分子水平上理解生物结合水分子的结构与性质及其影响生物结构和功能的本质与规律, 是揭示生物大分子生理功能机理的关键。目前生物结合水的结构与动力学相关研究尚处于初步阶段。本文从三个方面介绍当前生物结合水的相关研究及其进展: 首先介绍结合水对蛋白质折叠、质子给予与迁移、配体结合与药物设计以及变构效应等生物结构和功能的影响; 然后介绍生物分子周围的水分子结构研究情况; 最后从时间尺度、动力学属性、生物分子与水分子之间的动力学耦合作用、蛋白质表面结合水次扩散运动等角度介绍生物分子水合动力学的研究进展, 并归纳出一些目前尚待进一步解决的科学问题。

关键词: 生物分子结构与功能, 结合水, 超快动力学

PACS: 31.70.Hq, 82.39.-k, 87.64.-t, 87.15.H-

DOI: 10.7498/aps.68.20181273

1 引言

生物分子结合水作为水的一种重要的存在状态, 是指受限于蛋白质、酶、DNA, RNA 或细胞膜等生物分子紧邻的溶剂化层内的水分子(见图 1)^[1-4]。自从 20 世纪 50 年代证实生物分子结合水存在以来^[5], 越来越多的证据表明生物结合水已经成为生命活动中不可或缺的有机组成部分, 其在维护生物大分子的结构、稳定性以及调控动力学性质和生理功能等方面起着决定性的作用^[4,6-9]。以蛋白质为例, 蛋白质作为生命体执行特定生理功能的分子机器, 其与水分子的相互作用直接控制着许多与蛋白质功能相关的过程。比如, 与蛋白质结合的水分子(简称结合水)的行为不仅直接影响到蛋白质折叠构象转变的途径与速率, 还调控着蛋白质玻璃化温度转变、离子通道开关、质子和能量转移、蛋白-蛋白识别、配体和药物结合、酶催化等关键过程^[7,10,11]。对于许多蛋白质而言, 水合作用必须达到一定程度, 其功能才能正常实现。此外,

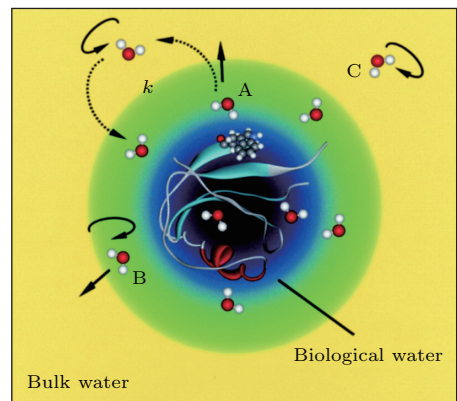


图 1 几种不同水合模式相关水分子示意图 A 对应着与表面结合的分子, 动力学交换用虚线箭头表示, 字母 k 表示的是交换速率, B 为水合层内的准自由水分子, C 则为体相水中的自由水分子^[3]

Fig. 1. Schematic depicting the existence of different types of water molecules associated with different hydration modes. Water type (A) corresponds to molecules bound to the surface. Their dynamical exchange is represented with dashed arrows, and k denotes the exchange rates. Water types (B and C) are quasi-free and free molecules, respectively^[3].

* 国家重点研发计划(批准号: 2017YFA0303500, 2018YFA0208700)、国家自然科学基金(批准号: 21873090, 21473177, 21633007, 21790350)、中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: WK2340000064)、中国科学院(批准号: 2016HSC-IU003)和安徽量子信息技术先导项目(批准号: AHY090000)资助的课题。

[†] 通信作者。E-mail: shujiye@ustc.edu.cn

细胞膜上的水分子为许多生化反应、离子传输、信息交换、基因调节、免疫应答、细胞组装等过程提供独特的环境,并影响着这些生物过程^[12,13].

虽然生物结合水很重要,但我们对其了解甚少,远远不及对液体水的了解.原因主要有两方面.一方面,水具有非常复杂的氢键网络结构,该网络结构每时每刻都在发生超快的断裂与再构过程,并与周围水分子产生协同作用,从而不仅影响形成氢键水分子的OH伸缩振动频率,而且影响近邻水分子以及远层分子的氢键形态^[14].纯水中氢键的协同形成和断裂过程发生在数十飞秒到几皮秒的时间尺度内^[15,16].氢键的这种超快可再构行为为实现蛋白质折叠、溶剂化作用等生物过程提供了可能.另一方面,生物分子与水分子之间的相互作用非常微妙,水合层内水分子必须与生物分子有足够强的相互作用来保证生物分子的稳定,但又不能太强,以至于阻碍表面位点或抑制生物分子结构变化,导致与特定功能相关联的自由活化能的增加^[17].与此同时,生物分子表面很复杂,与水作用的界面涉及许多组分,使得生物分子周围的水分子处于不同的环境中,而水氢键的结合能(约为1—50 kJ/mol)又取决于局部的几何构型以及氢键供给体之间相互作用的类型和强度^[18].理论上,极性基团倾向于直接与水分子作用,而非极性基团则会增强水分子之间的相互作用^[19].生物分子表面的这种非均质

化学特性,大大增加了生物分子与水分子之间相互作用的复杂性,使得生物结合水具有与体相水明显不同的动力学特性^[8,9,20,21]:相对于纯水,生物分子表面水分子的局域密度增加了25%^[22];蛋白质等生物分子与水分子之间的氢键结构取代了体相水中的水-水氢键结构,从而阻止了生物结合水的结冰^[23];在体相水中,氢键连接的水分子之间的极化增加了偶极矩和介电常数,而生物体系中观察不到水分子氢键极化^[21];介电弛豫研究表明蛋白质水合层处的水分子动力学明显存在三个区域,而水相中只存在一种区域^[2,24];水分子在水合层中的迁移率比体相水更低且移动方式有所区别.与纯水比较,水合层内的转动和平动均表现出反常的时间依赖性^[25,26],生物水动力学变慢很多,主要表现在水合层水分子之间氢键断裂的平均速率比体相水中的断裂速率要慢,例如,球蛋白或含亲水基团的胶束表面上的水分子动力学慢4—7倍,含较大亲水尾巴的胶束周围的水分子甚至变慢1—2个数量级^[27].

正是因为生物结合水的复杂性及其与液体水的差异,引起了人们对生物水研究的极大兴趣.目前,人们主要从三方面开展生物结合水的研究:一是研究结合水对生物结构和功能的影响;二是研究生物分子周围的水分子结构;三是研究生物分子水合动力学.目前已经有不少综述总结了生物结合水

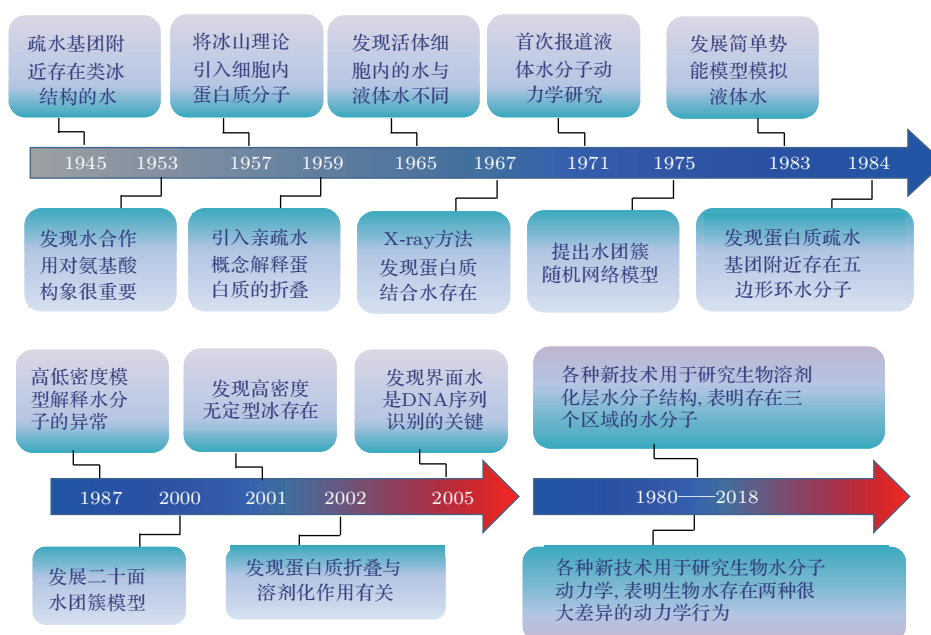


图2 生物结合水科学的研究简史

Fig. 2. A brief history of biological water science.

的相关研究进展^[10,28-30]. 例如, Chaplin^[10]列出了2006年前的生物水科学的简单历史(见图2)以及生物水在细胞生物学中的重要性; 2016年, Biedermandova和Schneider^[29]综述了蛋白质和核酸水合作用的实验和理论研究工作; 2016年, Garcia等^[11]综述了水对蛋白质结构和动力学的影响; 方海平等^[31]总结了生物分子表面水的生物功能研究进展; 2017年, Hynes等^[32,33]系统地总结了生物分子水合层内水分子结构与超快动力学的进展、存在的分歧和争议以及未来的展望.

为了更好地梳理生物结合水相关研究的关键科学问题, 让国内更多的学者了解生物结合水的研究, 本文从三方面介绍该领域的发展动态; 结合水对生物结构和功能的影响; 生物分子周围的水分子结构研究情况; 生物分子水合动力学的研究进展.

2 生物结合水对生物结构和功能的影响

水作为生命之源, 人们很早就宏观上认识到水对于生命的重要性, 例如《列子·汤问》中“缘水而居, 不耕不稼”这句话十分形象地概括了人类对水的依赖关系. 然而, 人们在微观上了解水对生物结构和功能的影响, 则是近百年来事情. 基于核磁共振(NMR)、介电弛豫(DR)、中子散射、X射线和超快光谱等技术, 人们了解到生物结合水不仅仅作为溶剂在发挥作用, 而且还是生物结构与功能的积极参与者, 在诸多生物和细胞过程中扮演核心角色, 包括促进蛋白质折叠、影响错误折叠进程, 作为结构的重要组成元素维持蛋白质结构的完整性, 为生理和细胞过程提供独特环境, 在生物信号传导中发挥离子通道的门控作用, 发挥质子和电子传递媒介作用, 调控分子识别和加速酶催化等. 正因为这样的重要性, Ball等^[30,34,35]甚至认为生物结合水是本身能够承载一定生物功能的特殊生物分子.

2.1 对蛋白质折叠和错误折叠的影响

蛋白质是以氨基酸为基本单元构成的生物高分子, 其一级结构指的是其氨基酸序列. 通过残基间的相互作用, 氨基酸序列能够迅速地形成立体的三级结构, 这个过程称为蛋白质折叠^[36-39]. 大多数蛋白质都能自然折叠为一个特定的三维结构, 这一特定结构被称为天然状态. 其折叠动力学主要是

分子内氢键形成和疏水相互作用两种因素的平衡结果, 并受蛋白质接触强度和分布的影响. 折叠的时间尺度从微秒到秒变化. 理论上蛋白质存在大量的可能构象, 以100个氨基酸残基组成的蛋白质为例, 每个氨基酸存在两种构象, 则该蛋白质的总构象数目多达 2^{100} . 倘若蛋白质寻找最低能态的构象一次耗时1 fs, 所有构象寻索一遍则需耗时4千万年, 显然与蛋白质折叠时间尺度严重不符. 这个悖论早在1968年就被Levinthal首次提出, 后人称之为Levinthal悖论^[40]. 该悖论表明蛋白质折叠遵循特异性途径, 也就是说折叠过程中只尝试有限数目的构象. 而蛋白质折叠要能遵循特异性途径, 其自由能面必须是一个只包含小能垒的多维漏斗式结构, 这样依赖热扰动就能很容易地克服这些小能垒的障碍, 见图3^[10]. 这需要一个同时具有灵活性、可交换和可拓展性的联动机理来实现蛋白质折叠过程. 而水分子调控的氢键结构则能满足这方面的需求. 正如图3所示, 低水合度条件下, 蛋白质势能面存在许多坑坑洼洼, 即存在很多局域的低能态, 这些低能态有可能将蛋白质陷在不活跃的三维分子亚稳态构型中, 从而使折叠无法顺利进行. 相比之下, 在足够高的水合度条件下, 势能面变得很光滑了, 这样就有利于蛋白质直接而快速地沿着某个特异性途径到达活跃的最低能态构象^[36-38,41]. 由此可见结合水对蛋白质折叠过程的重要性.

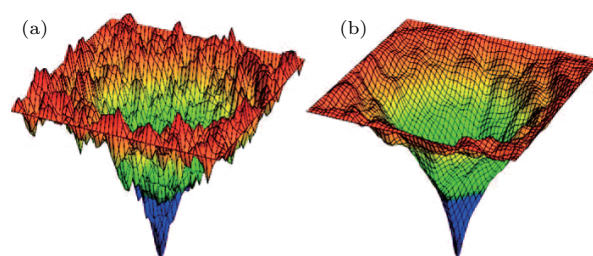


图3 蛋白质折叠自由能面示意图^[10] 未折叠的蛋白质处于较高能态(见红桔边缘), 折叠过程降低能量, 蛋白质沿着具有最低能态的结构转变(见深蓝的底端漏斗) 这些漏洞代表三维的能量形貌, 但实际的能量形貌是多维的; (a) 低水合程度情形; (b) 足够高的水合度

Fig. 3. Schematic potential-energy funnels for the folding of proteins^[10]. The rim (red-orange) represents the high energy of the unfolded protein, with folding lowering the energy towards a minimum-energy structure that is at the bottom of the funnel (dark blue). It should be noted that these funnels represent three-dimensional landscapes, whereas the actual energy landscapes are multidimensional. (a) The folding-energy landscape in the presence of low hydration; (b) a protein is sufficiently hydrated.

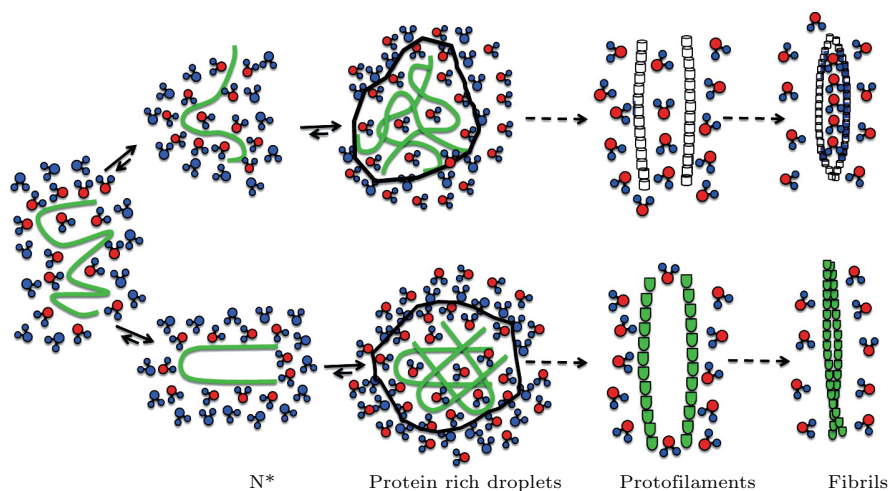


图4 蛋白质聚集形成多形态纤维机理示意图^[43] 左侧为溶剂化状态下的多肽; 水合层内水分子标记为红色, 体相水分子标记为蓝色; N^* 为有聚合倾向的单体; Protein rich droplets, 富含蛋白的液滴; Protofilaments, 纤维原丝; Fibrils, 成熟纤维

Fig. 4. Schematic of protein aggregation mechanisms leading to polymorphic fibrils^[43]. On the left are solvated peptides. Water in the hydration layer is in red and the bulk water is in blue.

此外, 结合水也在蛋白质的错误折叠过程中起到很关键的作用^[42,43]. 水分子除了通过水合作用来保护无规则的多肽链和帮助其折叠外, 还能促进蛋白质的错误折叠, 从而产生各种疾病. 如图4所示, 在蛋白质聚集形成多形态纤维的过程中, 由于多肽内疏水残基之间的相互作用, 即使是孤立的单体样品也呈现出倾向于形成表面附着具有不同数目水分子的聚合构象 N^* , 从而产生富含无规则蛋白质的液滴. 聚集过程的驱动力主要来自水分子从水合层向体相的释放. 这一释放过程对促进纤维的形成是熵有利的. 富含蛋白质的液滴进一步聚集成核, 形成原丝, 进而自组装形成各种成熟的、且禁锢有水分子的淀粉样纤维. 从这个角度来说, 水分子直接参与了蛋白质的错误折叠过程.

2.2 在质子给予和迁移中的作用

质子传输通道是生物结合水最常见的一种用途, 执行非常重要的生物功能. 例如, A型流感病毒跨膜M2蛋白的作用主要是引导质子进入病毒内部, 酸化病毒内部环境, 从而使病毒释放遗传物质至宿主细胞, 指导宿主细胞中病毒的复制^[44,45]. 质子传输主要有两种机理: Grotthuss跳跃机理和搬运机理^[46-48]. 跳跃机理能够在纯水中产生异常快速的质子传输速度^[46], 因而最常见. 传输过程中, 水分子的氢键链由支持质子迁入和穿过蛋白质的水线组成^[49]. 这种传输方式既能被动发生, 也能通过蛋白质运动来控制进行. 不过, 需要指出的是,

实际上质子的传递过程往往比Grotthuss机理复杂得多^[50]. 最近Kaila研究组在研究参与线粒体和细菌呼吸过程的生物能量转化酶复合体I的质子传输时发现^[51], 质子泵运依赖于烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(还原型辅酶NADH)和醌类之间电子传递耦合的氧化还原反应来驱动, 在三个类反向转运蛋白亚基的水合作用协同下, 形成复合物膜结构域中的瞬态质子传输水通道. 由此可见, 水门控转变可能为生物能量转化酶中质子泵送提供一个通用的机理. Goyal小组的研究则展示了水合作用如何调控和协助质子传递行为^[52]. 他们发现谷氨酸残基承担了临时质子供体的角色(图5), 其质子亲和力的强弱受到内部疏水腔中水合程度的调控. 相应地, 该水合作用又受到10 Å以外的血红素基团上取代基质子化程度的控制, 其质子化后可触发一段环结构的运动, 由此守卫着通道的入口. 最近, Bondar等^[53]发现光系统II(PSII)亚基PsbO蛋白表面附近有参与质子传递过程的低迁移率水分子, 并构成延伸水羧酸盐网络结构的一部分(图6). 其中一些水分子或许还会协助PsbO锚定到PSII络合物中. 这种络合物本身就拥有一层能够容纳不少于1300个水分子的水合层^[54]. 这些水分子有可能为质子传递提供多条氢键通道以及作光解之用. 总的来说, 蛋白质精心编排水合层水分子, 并用以控制质子化反应, 是生物体中相当普遍的一种现象.

水分子除了提供质子和协助质子转移外, 水合氢离子还能促进酸离子通道多肽分子跨越细胞

膜^[55], 还能调控病毒蛋白质的通道结构^[56]. 最近我们研究生物膜上 A 型流感病毒跨膜 M2 蛋白 pH 响应时发现, 取决于不同的膜环境, M2 蛋白可以通过解螺旋结构或旋转自身的螺旋轴来实现质子通道的开放^[56].

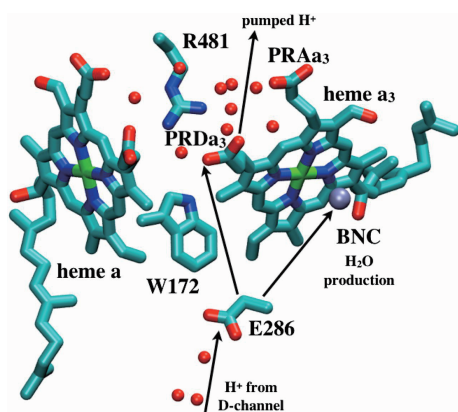


图5 细胞色素 c 氧化酶疏水腔附近的关键残基和从谷氨酸残基出发和到达的质子通道示意图^[52] 其中, 谷氨酸残基 E286 被认为在质子运输过程中扮演着关键性的角色; BNC (binuclear center) 为双核金属活性中心, 由高自旋的亚铁血红素 a₃ 与铜金属催化中心 (CuB) 组成; PRDa₃ (propionate D of heme a₃) 为高自旋的亚铁血红素 a₃ 丙酸 PRAa₃; heme a 为低自旋的亚铁血红素 a; heme a₃ 为高自旋的亚铁血红素 a₃; R481 和 W172 分别为第 481 位的精氨酸和 172 位的色氨酸

Fig. 5. Illustration of key residues near the hydrophobic cavity in cytochrome c oxidase and general proton path ways to and from Glu286^[52]. BNC is the abbreviation of binuclear center which comprises heme a₃ and CuB.

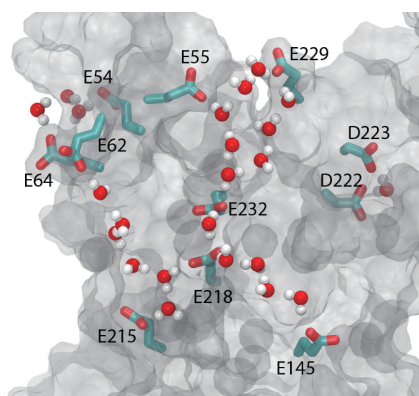


图6 光系统 II 亚基 PsbO 蛋白表面上特定羧酸盐/水连接桥示意图^[53] E 和 D 分别代表谷氨酸和天冬氨酸

Fig. 6. Illustration of selected carboxylate/water bridges on the surface of PsbO^[53].

2.3 在配体结合和药物设计中的作用

结合水在生物分子识别中的结构参与, 使得其在药物设计中展现出非常大的潜在价值. 一般

情况下, 水分子网络会因配体结合而发生重排/取代作用. 配体与生物分子结合的效率受到水合作用动力学的影响, 遵循受体和配体结合的焓熵补偿机理 (enthalpy/entropy compensation)^[30]. 例如, Krimmer 等^[57] 研究蛋白质-配体复合物的水合特性时发现, 优化覆盖嗜热菌蛋白酶疏水抑制剂的水层, 可以提升焓对自由结合能的贡献. 太赫兹光谱研究结果也表明^[58], 膜型基质金属蛋白酶 (membrane type 1-matrix metalloproteinase, MT1-MMP) 在底物靠近活性位点时可建立一个动力学梯度, 形成“补水漏斗”, 从而通过降低结合过程所需的熵来引导分子进行识别. 这里, 太赫兹光谱测量的是溶剂运动涉及的水分子集体振动模式, 其测量的动力学可以延展到距离蛋白表面至少 10 Å 处的蛋白水合外层. 需要指出的是, 配体与生物分子结合过程比较复杂, 目前尚难完全从热力学角度进行精确分析. 但在实际应用上, 利用水介导的相互作用来进行合理的配体与药物设计已经成为可能. 例如, 前面提到的 A 型流感病毒跨膜 M2 蛋白构成的离子通道中, 一些亲水的氨基酸残基面向通道内部, 使得通道内部的亲水性增大, 稳定通道中的结合水. 这些水分子网络把控着质子传导的大门^[49,59,60]. 一旦药物与 M2 蛋白质通道特定定位点结合, 将阻碍质子的流动, 从而无法形成病毒复制所必需的酸性环境. 最近, Giant 等^[61] 研究了抑制性药物如何与质子通道进行靶向作用. 他们的研究表明已知的抑制剂可以与通道结合, 从而破坏用于质子传输的水分子簇. 通过计算 M2 处于不同位点的孔阻滞剂的热力学参数, 他们发现有效的配体支架可模仿水分子簇的轮廓, 并具有水簇与蛋白质之间的相互作用效果. 通过分析 2000 多种水合与非水合的配体受体复合物的晶体结构 (包括许多药物), García-Sosa^[62] 发现, 水分子的桥接是实现紧密结合的有效靶点. Neidle 等^[63] 也发现 DNA 双序列 d(CGCGAATTCGCG)₂ 小沟附近存在一个由 11 个水分子组成的水团簇, 该团簇帮助三种不同的小分子配体与 DNA 小沟结合.

2.4 在变构效应中的作用

水分子不仅有助于蛋白-蛋白、蛋白-配体作用的识别与锚定, 也在蛋白质变构效应中发挥关键作用. 变构效应是寡聚蛋白与配基结合改变蛋白质构象, 导致蛋白质生物活性改变的现象, 其在调节生

命活动中起很重要的作用^[64]. 例如, 不等壳毛蚶这种软体动物的血红蛋白亚基界面含有17个排列规整的水分子, 氧合作用时会失去6个规整排列的界面水分子. 这些水分子作为一种传输单元, 在协同氧气结合、促进亚基间变构通讯过程中扮演着重要角色. 水分子簇能够帮助蛋白稳定在低亲和力的状态, 而缺少两个来自该水簇的氢键的突变体则倾向于采取具有高亲和力的构象. 因此, 由于氧气与其中一个野生型亚基结合而导致界面水分子减少, 有助于其过渡到另一个亚基的高亲和力构象^[65]. 又例如, 在六聚体多畴结构的谷氨酸脱氢酶中, 疏水口袋的开关伴随着袋子的干湿变化, 而在亲水的缝

隙中, 水分子的结合与解离则伴随着其长度的变化^[66]. 这两种水合作用的变化耦合在一起, 为大规模的构象变化制造了一种“液压”机构. Buchli等^[67]探测到变构模型物质PDZ蛋白质水合作用过程中变构效应的时间依赖性. 通过在蛋白质的结合沟中引入偶氮苯光开关, 蛋白质能够通过光诱导异构化来控制构象变化, 如同配体结合方式一样打开该结合沟. 快速红外光谱显示, 偶氮苯异构转变后, 光开关附近的水密度会立即发生变化, 并且通过水网络缓慢传播100 ns左右, 直到到达蛋白质的另一侧(图7). 在这传播过程中可能会引起蛋白质构象的远距离变构传输.

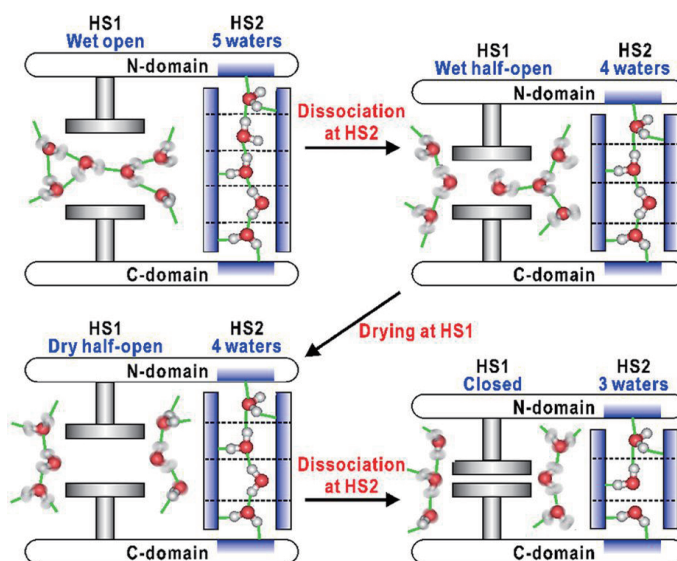


图7 水合作用调控谷氨酸脱氢酶(GDH)中结构域运动机理示意图 疏水和亲水表面分别用灰色和蓝色标出^[66], 每一个GDH的亚基都包含有一个核苷酸结合域(N域)与一个核心区域(C域), 以便六聚结构的形成, 两个结构域间有一个大裂缝, 它可以当作与底物结合的活性位点

Fig. 7. A schematic illustration explaining the mechanism of the hydration-regulated domain motion in glutamate dehydrogenase (GDH). The hydrophobic and hydrophilic surfaces are colored in grey and blue, respectively^[66]. Each subunit of GDH is composed of a nucleotide-binding domain (N-domain) and a core domain (C-domain) for hexamer formation. A large cleft between the two domains can work as a active site to which substrate binds.

2.5 其他影响

生物结合水可以通过多种方式来调节蛋白质的结构与功能. 除了上面提到的几种作用外, 结合水对生物结构与功能还有许多影响. 例如, 作为抗冻蛋白质结构的组成元素^[68]、参与生物酶催化^[69]、介导电子和离子转移过程^[70,71]、改变蛋白质环境和动力学过程等. 最近, 第一性原理模拟结果表明生物结合水可以在催化不同磷酸盐和硫酸盐基质水解中让碱性磷酸酶混杂. 水分子不同的

位置可导致碱性磷酸酶能够在同一活性位点支撑不同类型的过渡态^[72]. 另外, 嗜盐菌抽氯跨膜视网膜蛋白水合作用变化过程中, 随着氯离子的迁移, 发色团附近的水和离子发生细微的重排, 从而诱导发色团键长的变化, 并影响其吸收光谱^[73]. 此外, 生物分子水合程度也可对蛋白质分子局域能量传递速率产生影响. 我们利用飞秒抽运-探测技术研究了水合作用对血红蛋白分子的能量传递的过程, 发现能量传递速度在水合程度12.4%—16.5%和21.7%—23.5%处出现两个变化转折点^[74]. 第一

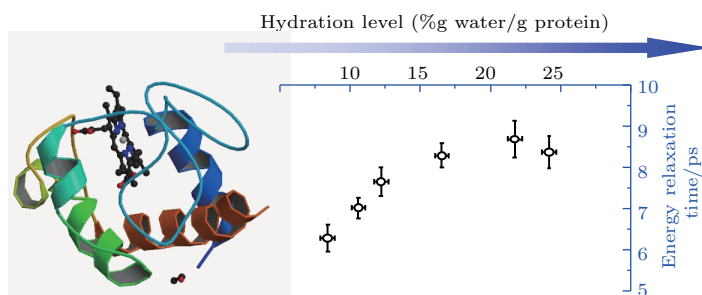


图8 水合程度对蛋白质分子能量传递速率的影响(400 nm 激发, 800 nm 探测)^[74]

Fig. 8. Hydration dependence of relaxation time probed at 800 nm after pumping solet band at 400 nm^[74].

个变化对应于蛋白质弹性增加的开始, 第二个变化对应于水合作用到达饱和水平. 在水合程度 $\leq 16.5\%$ 时, 随着水合程度的增加, 局域能量弛豫时间增加, 但当水合作用到达饱和水平时, 弛豫时间几乎保持不变, 并与溶液中的弛豫时间非常接近(图8).

3 生物结合水分子结构的研究

核磁共振、介电弛豫、中子散射、X射线和超快光谱等技术以及量子化学理论的迅速发展, 大大增强了人们研究水微观结构与性质的能力. 研究水分子结构的两种主要技术是X-射线衍射和中子散射实验. X-射线衍射是一种有效测定分子晶体结构的方法. 在早期的水科学研究中, 经常被用来获取水分子束缚结构的静态图像, 主要集中在研究水分子角度分布, 进而解释相邻水分子之间的关系. 例如, 1931年, Stewart等^[75]用X-射线衍射研究了水在2—98 °C的角强度的分布情况, 并提出解释模型. 随后, Katzoff等^[76]开始使用X-射线衍射方法定量分析和解释水分子, 提出水的四面体模型, 该模型认为液态水中的每个水分子以氢键的形式平均绑定4个其他水分子, 排列成正四面体结构, 并按此排列方式延展到整个液体中, 形成网络状结构^[77]. 但在2004年, Stanford大学的Nilsson研究组在《Science》上发表了一篇挑战“正四面体”水结构概念的文章^[78]. 他们用X射线吸收光谱技术研究液态水的氢键作用模式, 提出了氢键绑定的新模型: 在室温条件下, 液态水分子的两个OH基团形成不同的氢键结构, 80%水分子中一个OH基团形成强氢键, 另一个不形成氢键或仅形成弱氢键, 而剩余的20%的水分子则按四面体结构的方式形成

4个强氢键. 不过, 人们对“Nilsson”水结构概念质疑不断. 同年, UC Berkeley大学的Saykally研究组^[79]利用相同的实验方法研究液体水结构, 认为传统的四面体的排列方式仍是合理的. 此外, 基于第一性原理的理论计算结果也不支持Nilsson的水结构^[80]. 与Nilsson等把氢键分为强、弱两类处理方法不同, Tu和Fang^[81]将氢键按照从弱到强连续分布的粗粒化处理方式研究了液态水的结构. 他们的研究表明, 液态水中可能存在两种局域结构, 强弱氢键间的转换导致水局域结构之间的相互竞争, 从而引起水的异常行为. 目前, 除对水分子的平均氢键数目存在争论外, 有关水的整体结构也是热点争论. 例如, Huang等^[82]通过小角X射线散射实验认为水是由不同大小的团簇组成; 而Smith等^[83]通过自发拉曼光谱实验和理论计算认为水实际上是一个连续介质.

近年来, X-射线衍射和中子散射也被用于研究生物分子周围水分子的空间分布^[29,84]. X-射线衍射可以提供蛋白质或核酸相关原子在晶体中的平均位置信息, 从而可以实现生物分子结构分子模型的构建. 基于该技术获得的静态结构表明, 一个完整的溶剂化层包括非常有序的位点和弥散的、部分无序的溶剂化壳层^[85]. 在蛋白质中, 极化和带电荷的基团表面以及空腔内部观测到排列有序的水分子^[86]. 这些内部的水合位点经常保存于同一家族的蛋白质中^[87]. 在所有的表面水合位点中, 最稳定的是蛋白质和临近水分子的氢键结合体^[88]. 相比之下, 疏水和大分子无序结构区域往往观测到容易扩散的部分无序的溶剂结构存在. 与蛋白质相似, DNA水合位点可以形成依赖于DNA结构和碱基序列的网络结构^[89,90].

中子散射实验主要提供蛋白质中氢键的具体

性质, 包括氢键对酶功能的影响等信息^[91]. 早期的工作集中于水结构的研究, 如Bosio等^[92]使用中子散射实验研究了高密度无定型水的结构. 近年来, 由于中子散射技术的发展及其特殊的优点(对于较轻的元素有更精确的响应, 如氢、氮、氧等, 更适合研究生物水), 中子散射实验也被用来研究生物水的动力学性质. 如Smith等^[93]使用中子散射实验和分子动力学模拟方法研究了球蛋白动力学的三种运动方式, 即甲基基团的转动、附近区域扩散和无甲基的跳跃. 中子散射动力学实验显示水质子的均方位移时间发生在皮秒时间尺度^[94].

此外, 红外、拉曼光谱等分子光谱技术作为现代分析技术的重要手段, 其在标定物质结构中发挥着其他手段无法代替的作用, 可以提供分子环境和运动行为的直接信息. 人们采用红外光谱、拉曼光谱等技术来研究无定形固体水结构, 从多层次角度理解了无定形固体水结构, 获得了其不同相间的相图, 并在高密度无定形固态水与低密度无定形固态水转换过程中观测到液态水的存在^[95]. 最近, 非线性和频光谱也被用于研究界面水分子的静态结构^[96,97]. 早在20多年前, 沈元壤教授首先用他自己开创的和频振动光谱技术研究了表界面水分子结构^[98], 目前和频光谱技术已经发展成一种研究表面/界面水结构与动力学的强有力手段. 沈元壤教授在此基础上发展了相位敏感的和频光谱技术,

该技术可以给出水分子在界面上的取向信息, 随后沈元壤研究组、Allen研究组和Tahara研究组利用该技术成功测出表面水以及磷脂分子附近的水分子结构^[99-101]. 研究表明, 水分子的取向由表面磷脂分子头部基团的电荷决定. 带正电荷和负电荷的磷脂分子界面上水分子分别采取氢朝下(H-down)和氢朝上(H-up)结构(图9). 但两性离子的磷脂分子表面则存在三种水分子结构: 与带负电荷的磷酸基团结合的水分子氢键较强, 采取氢朝上结构; 与带正电荷的胆碱基团结合的水分子氢键弱一些, 采取氢朝下结构; 与磷脂疏水区域有弱作用的水分子基本上采取氢朝上结构(图10).

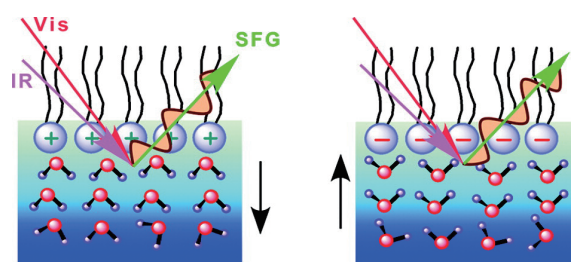


图9 带正电荷和负电荷的磷脂分子界面上水分子分别采取氢朝下(H-down)和氢朝上(H-up)结构^[100]

Fig. 9. At charged lipid/water interfaces, the orientation of interfacial water is governed by the net charge on the lipid headgroup; at an anionic lipid/water interface, water is in the hydrogen-up orientation, and at the cationic lipid/water interface, water is in the hydrogen-down orientation^[100].

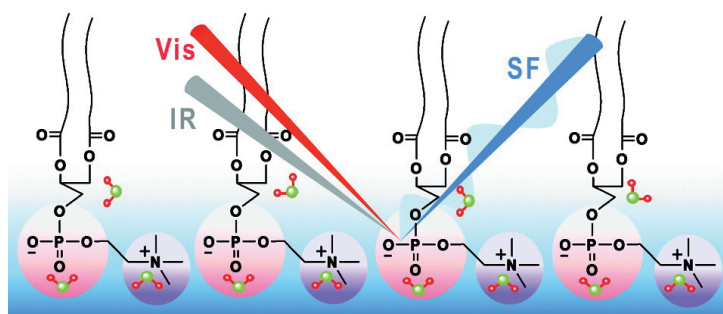


图10 两性离子的磷脂分子表面存在三种水分子结构^[101]

Fig. 10. Schematic representation of the three distinct waters at the zwitterionic lipid/water interface^[101].

4 生物结合水动力学研究

X-射线衍射和中子散射实验可以提供丰富的水结构信息, 但静态信息不足以描述生物与水分子行为. 许多生物过程涉及生物分子的电子和能

量传输和构象转变等复杂过程, 而这些过程通常在不同时间尺度内发生(图11)^[102]. 因此, 理解生物水本质的关键在于理解生物水的动力学状态及其对生物大分子活性的影响. 近年来, 人们利用各种方法研究了生物分子的水合动力学, 这些研究涉及的实验和理论方法多种多样, 包括中子

散射、介电弛豫、核磁共振、磁共振弥散、溶剂化动力学以及分子模拟^[28,30,103-106]等。每个方法均提供了不同的信息(图12)和重要的新见解。借助于这些技术,人们在不同时间和长度尺度上

对结合水的结构与动力学有了许多新的认识。比如,与纯水比较,结合水具有较高的局域密度^[22]、较低的结冰温度与极性^[21,23],以及较慢的动力学特性^[27]。

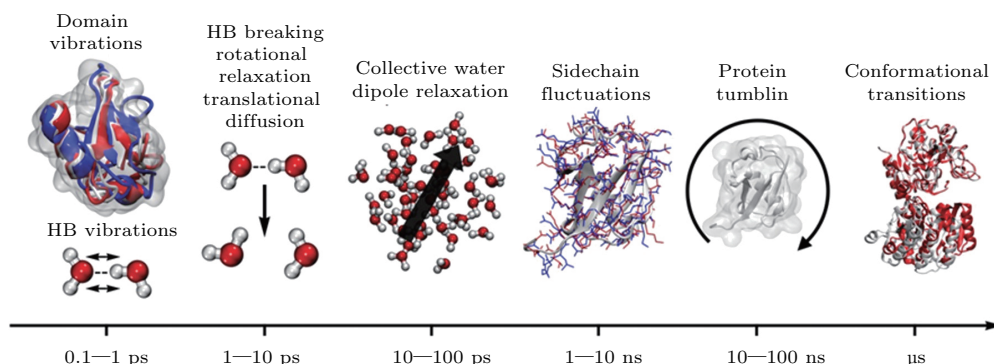


图11 蛋白质行为不同时间尺度层次示意图^[102] Domain vibrations, 域振动; HB vibrations, 氢键振动; HB breaking rotational relaxation translation diffusion, 氢键断裂-转动弛豫-平移扩散; collective water dipole relaxation, 集体水偶极弛豫; sidechain fluctuation, 侧链波动; protein tumbling, 蛋白质翻滚; conformational transitions, 构象转变
Fig. 11. The hierarchy of timescales for motion of proteins and their hydration environment^[102]. HB, hydrogen bond.

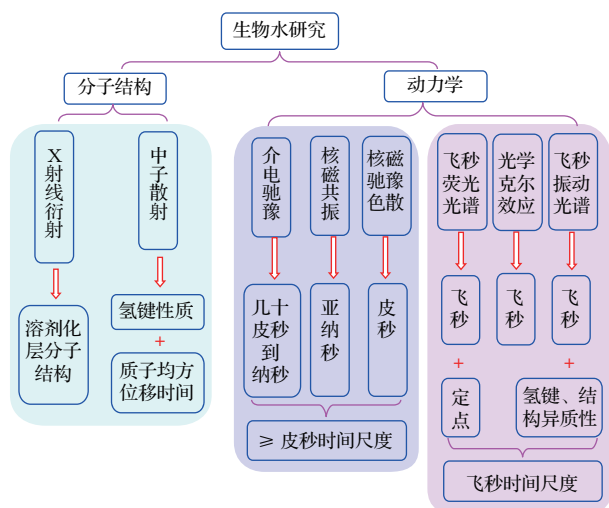


图12 生物水的主要研究技术
Fig. 12. The major techniques used for the study of biological water.

4.1 基于介电弛豫与核磁共振技术的动力学研究

Oncley等^[107,108]最早利用介电弛豫来测量蛋白质水系统的介电性能,并测出羧基血红蛋白分子旋转弛豫时间常数是84 ns。后来, Buchanan和 Haggis等^[109,110]在更高频率段进行测量,结果发现三分之一的水合球与水分子紧密结合,且

对介电色散没有贡献。Grant等^[111,112]则全面地表征了蛋白质结合水,指出与蛋白质结合的水展现出一系列弛豫时间常数,这些时间常数与蛋白质和大体积水的转动过程相关。随后, Schwan^[113], Takashima^[114]以及 Harvet和 Hoekstra等^[115]的研究成果也揭示了生物水明显的弛豫时间,并证实了Grant等的结论。Pethig等^[116]的研究进一步表明主要的水合层结合较紧密,微波介电质行为主要受热激活的第二层生物水影响。总体而言,介电弛豫研究观测到几十皮秒到纳秒时间尺度范围内的动力学行为^[117]。

核磁共振也是一种研究水分子动力学的有效方法,可以揭示停留时间在亚纳秒范围的水分子行为^[28]。例如,基于奥弗豪塞尔核效应(NOE)的NMR技术测出的蛋白质表面水的停留时间为亚纳秒(300—500 ps)^[118];利用水²H和¹⁷O核磁弛豫色散(NMRD)技术测出的表面水的弛豫时间,在1996年报道为10—50 ps^[119],而在2003年则变为3—7 ps^[120],利用NMRD¹H自旋点阵弛豫法测出的蛋白质表面水的平动时间为30—40 ps^[121]。表1给出了介电弛豫(DR)和NMR观测到生物水不同的弛豫时间。

表1 介电弛豫和核磁共振观测到生物水不同的弛豫时间 [24]

Table 1. Different relaxation time of biological water observed by dielectric relaxation (DR) and NMR.

生物分子	肌红蛋白溶液	溶菌酶粉末	脱铁转铁蛋白溶液	正铁肌红蛋白粉末	DNA 溶液	溶菌酶粉末	花菜蛋白粉末
方法	DR	DR	NMR	DR	DR	NMR	NMR
弛豫时间	~ 10 ns, ~ 40 ps	~ 1 μs, ~ 40 ps	~ 15 ns	~ 10 ns	~ 1 μs, ~ 10 ps	~ 1 μs, ~ 100 ps	~ 320 ps

4.2 基于荧光光谱技术的动力学属性研究

综上所述,介电弛豫和核磁共振等方法的研究结果存在明显的分歧和争议 [17,122],特别是关于水分子溶剂化层内的动力学以及动力学属性的细节方面.这些分歧和争议的根源在于所使用研究方法的时间分辨率的限制,例如核磁共振研究揭示的是停留时间在亚纳秒范围的水分子的行为 [28],介电弛豫研究则给出几十到几百皮秒的时间尺度 [117].因为时间分辨率的限制,这些方法无法获得飞秒和更长时间内的超快弛豫时间,以及真实的动力学时间响应.此外,这些技术报道的弛豫时间代表的是生物分子表面的平均行为,而不是特定位点的行为,因而不能反映出生物分子表面的非均质化学特性 [28].因此,要阐明生物水的本质,关键在于对生物分子表面水分子的动力学行为进行空间(分子)与时间分辨率级别(特别是从飞秒到皮秒尺度内的水分子动力学)上的认知.这需要发展能在分子水平和飞秒时间分辨尺度上的新技术.

飞秒光谱的发展,为生物水的研究打开了一个全新的窗口.加州理工大学 Zewail 教授和俄亥俄州立大学仲冬平教授研究组应用飞秒荧光光谱技术 [2,8,9,20,25,28,123-125],在该方面开展了大量的工作,并取得了突破性进展.例如, Zewail 等 [25] 利用定点诱导色氨酸的飞秒时间分辨荧光技术研究了枯草杆菌嘉士柏酶蛋白水合动力学,观察到了两个独立的动力学溶剂化时间 0.8 ps 和 38 ps,在体相水中,则观察到 180 fs 和 1.1 ps.他们还研究了距离约 7 Å 的共价键探针处的溶剂化过程,该过程在 1.5 ps 内完成,38 ps 成分几乎消失.随后,仲冬平研究组利用类似技术研究了蛋白质在原生和熔融球形状态下的周围水合动力学 [123-125],发现蛋白质水合层上存在几皮秒(1-8 ps)和几十到几百皮秒(20-200 ps)两种很大差异的水动力学,分别代表最初的局部弛豫和随后的集体网络重构(图 13).他们的研究还表明,这两个时间尺度与蛋白质的结

构和化学性质密切相关.这些结果均表明蛋白质结合水动力学过程存在两种轨迹.

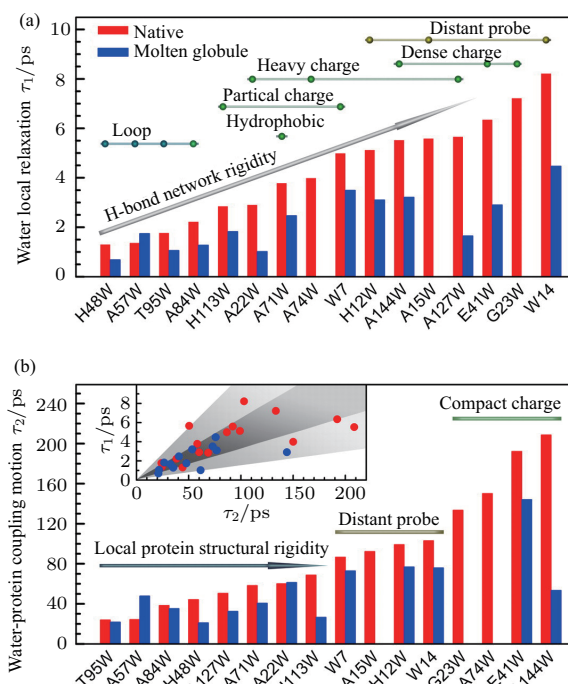


图 13 以各突变体原生状态下的时间尺度为顺序绘制出的水合动力学曲线 τ_1 (a) 及 τ_2 (b) (a) 在柱形条之上的小圆圈代表的是原生状态下的突变体,根据它们的探针位置(黄色),局部电荷分布(绿色)以及局部二级结构(蓝色)进行了分类;(b) 原生状态下的突变体被致密电荷面和远距离探针简单地分为两栏,箭头所指的方向代表着结构刚度的增加,其着色与图(a)中的小圆圈一致,(b)图中的插图也同样展现出这两个水合动力学之间的关联性 [124];弛豫时间 τ_1 超快动力学过程源于局部水分子的基本运动(主要包括平动及受阻转动),而 τ_2 水合动力学过程则是经历了最初快弛豫过程后随之而来的水分子网络重构过程 Fig. 13. The hydration dynamics, τ_1 (a) and τ_2 (b), of all mutants plotted according to the order of their time scales in the native state. (a) The beads above the bars represent the native-state mutants and are classified according to their probe positions (yellow), local charge distributions (green), and local secondary structures (blue). (b) The native-state mutants are simply grouped by two bars, dense charge surfaces and distant probe, and an arrow with the increased structural rigidity, colored with the same code for the beads in (a). (b) Inset also shows the correlation of two hydration dynamics [124].

4.3 生物分子与水分子之间动力学耦合作用研究

生物分子要维护其功能的正常运转, 必须处于水溶液环境之中. 生物分子构象的变化通常与其功能息息相关, 其过程会受到溶剂化层周围水分子的影响. 然而这种影响是双向的. 水分子绕着生物分子复杂表面“航行”时, 其运动亦受到限制. 事实

上, 分子动力学模拟在理论上已经预言了蛋白质和DNA等生物分子与其结合水之间耦合作用的存在和重要性, 并提出了该作用的理论模型. 例如, Frauenfelder等^[126]基于肌红蛋白配体相互作用的超低温研究, 提出了水驱动蛋白质涨落的从属模型. 然而, 目前如何理顺并区分生物分子与结合水两者的动力学, 并在实验上直接观测这种耦合作用还非常困难^[127,128]. 结合水动力学对蛋白质等生物

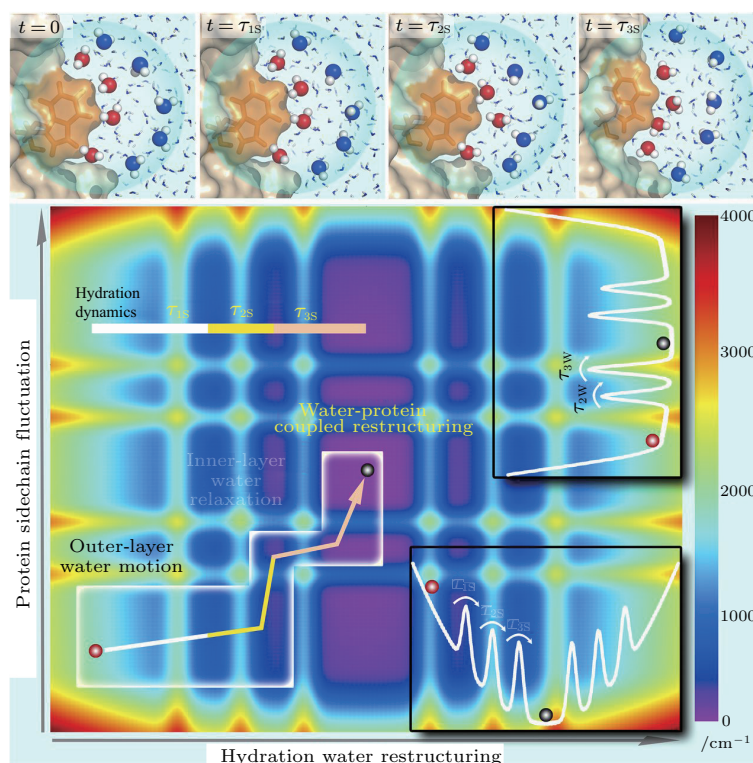


图 14 耦合的水-侧链在势能阱中的弛豫 上面 4 张图展示的是通过分子动力学模拟获得的几种典型的内层(红色)与外层(蓝色)水分子的快照, 其弛豫运动与观察到的溶剂化动力学相对应; 在 τ_{1S} (20 fs) 时, 仅有外层水分子发生局部弛豫; 在 τ_{2S} (130 fs) 时, 所有水分子都在进行明显的旋转运动, 但所有水分子都停留在各自的局部区域内, 蛋白质并没有发生显著的位移; 在 τ_{3S} (50 ps) 时, 所有水分子都参与显著的重排, 并与体相水进行交换; 与此同时, 蛋白质的表面拓扑也发生改变; 需要注意的是, τ_{1S} 与 τ_{2S} 的模拟值要比实验值小得多; 下图展示的是具有构象底物的处于势能阱中的水合水与耦合色氨酸侧链的三个弛豫过程, 白框里的箭头所指的束缚弛豫路径在开始没有与蛋白运动发生耦合, 展现出超快的外层弛豫 (τ_{1S}), 接着经历了两个受水驱动的水-侧链弛豫 (τ_{2S} 和 τ_{3S}), 后两个弛豫过程只通过能阱的一小部分区域; 插图表示用于构建能量图景轮廓的两条水合水与蛋白质侧链的势能曲线^[127]

Fig. 14. Coupled water/side-chain relaxations in a potential energy basin. (Upper) Four panels show the snapshots of MD simulations following several typical inner-layer (red) and outer-layer (blue) water molecules with the relaxation motion corresponding to the observed solvation dynamics. At time τ_{1S} (20 fs), only the outer-layer water molecules locally relax. At time τ_{2S} (130 fs), all water molecules proceed to significant rotational motion. However, all water molecules remain in the local positions, and the protein does not move significantly. At time τ_{3S} (50 ps), all water molecules have made significant rearrangements and also exchanged with bulk water. Meanwhile, the protein surface topology was also altered. Note that the simulated τ_{1S} and τ_{2S} times are significantly shorter than those observed in our experiments. (Lower) Shown are three relaxation processes of hydration water and coupled tryptophan side chain in a potential energy basin with conformational substrates. The arrow in the white box indicates the constrained relaxation pathway with the initial outer-layer ultrafast relaxation (τ_{1S}), which is not coupled to the protein motion, and two water-driven water/side-chain relaxations (τ_{2S} and τ_{3S}), which access only a limited region in the energy basin. (Insets) Two potential energy curves of hydration water and protein side chains used in construction of the contour energy landscape^[127].

分子结构涨落的最终影响基本上没有被挖掘出来。这主要是由于生理温度下结合水和生物分子运动的超快特性,特别是界面上结合水与蛋白质相互作用的超快集体弛豫均发生在皮秒时间尺度^[129]。特别值得一提的是,仲冬平研究组利用色氨酸扫描飞秒荧光光谱技术在该科学问题上做了许多卓越的工作。他们在系统研究蛋白质和DNA等生物分子结合水动力学基础上^[28,123-125],2016年以来开始研究结合水动力学与蛋白质侧链运动的耦合关系^[127-130]。通过测量葡萄球菌核酸酶等蛋白质结合水动力学和蛋白质侧链运动的温度依赖性,他们确定出三种结合水弛豫和两种蛋白质侧链运动。其中有两种水动力学与蛋白质侧链运动存在强耦合作用,分别是几个皮秒的集合水与蛋白质侧链再取向作用,和几十个皮秒的合作水与侧链再构作用。这两种作用的时间尺度与蛋白质结构和化学性质密切相关。他们还发现蛋白质侧链弛豫总是比结合水动力学慢,并有相同的能垒,表明两种弛豫的来源相同,水合层表面的涨落驱动蛋白质侧链在皮秒时间尺度内的运动(图14)^[127],从而在水与蛋白质耦合运动这个多年难题上取得了突破性进展。

4.4 基于飞秒非线性振动光谱的结构与动力学研究

红外、拉曼等分子振动光谱是一种直接探测分子基团振动的非介入性分析技术,可提供分子环境和运动行为的直接信息^[16,131]。因为水及其周围分子的振动光谱峰位置、宽度、强度、谱形及偏振特性等随分子间相互作用的不同而改变,因而其能洞悉分子局部相互作用和微观动力学,以及俘获氢键的局部激发状态。分子振动光谱技术已经发展成为研究氢键的重要工具。近年来,在红外、拉曼等线性光谱基础上发展的多维振动超快非线性光谱技术,因其不仅能对非均相环境中的分子提供选择性的光谱探测,而且还能提供飞秒时间尺度上的复杂凝聚相分子结构与动力学方面的详细信息^[132],成为研究水氢键网络结构及其超快动力学强有力的新手段^[133],备受重视。例如,Tokmakoff研究组^[134]利用二维红外光谱技术,通过研究水分子超快动力学过程的频率依赖特性,获得了与局域分子运动和分子重排相关的时间尺度分布信息。他们还采用三脉冲振动回波和偏振选择的抽运-探测技术,考察了体相水(HOD/D₂O)超快分子间动力学对O—H振

动的影响,获取了与振动弛豫、振动消相干、分子再取向等动力学过程相关的特征时间:在短时间尺度上,振动弛豫表现为约180 fs的欠阻尼氢键振荡,而观测到的长时间尺度行为则表明,氢键网络的集合结构重排时间约为1.4 ps;各向异性随时间的衰变测量给出了50 fs和3 ps两个时间参数,他们将分别归于低频摆动和转动弥散^[134]。利用相似的方法,Pshenichnikov研究组研究了四甲基尿素分子疏水基周围水分子O—H伸缩振动的氢键强弱的变化,获得了疏水溶质如何影响氢键网络结构与动力学的详细信息^[135]。Bagchi研究组采用二维红外研究了不同水溶液体系中的异质性。他们发现异质性是通过水动力学的显著改变体现出来的。在反胶束溶液中,研究发现增加体系的尺寸,不同层水分子的动力学行为改变很大。超临界水热力学诱导的异质性也能在二维红外频谱扩散响应中得以体现^[136]。Kubarych研究组利用二维红外光谱成功研究了蛋白质水合层与溶剂之间的耦合情况,发现水合层水分子与蛋白质耦合很强,但与溶剂耦合很弱^[137]。

值得一提的是,最近发展起来的振动态选择激发-和频光谱探测的飞秒时间分辨测量技术能有效提供界面水分子的超快动力学以及界面水非均质化学特性等重要信息^[138,139],为全面理解界面水的本质提供了新的条件。近两三年来,这些超快非线性振动光谱技术已经开始应用到生物膜表面等生物水动力学的研究中^[140-143],并取得了一些很好的进展。例如,Bonn研究组采用表面特异性二维和频光谱研究界面水结构,他们观察到水在水/空气界面与水/磷脂界面处的结构差异很大^[144];此外,他们采用和频光谱手段结合从头算分子动力学模拟研究了水与中性的PC磷脂分子界面、水与胺氮-氧化物表面活性剂单层水的结构和取向,结果发现因为水分子可以从体相到羰基基团形成连续的氢键网络^[145]。他们最近还研究了抗冻蛋白的水分子结构,发现水/细菌接触界面的氢键增强了邻近水网络结构的取向,丁香甲单孢菌的结冰活性位点通过独特的亲-疏水模式来增强冰成核^[143]。根据稳态和时间分辨的二维和频光谱研究结果,Bonn研究组提出了十二烷基硫酸钠表面活性剂和水之间、以及界面水分子之间的微观模型,即接近表面活性剂头部的水有独立的O—H键(局域化的O—H伸缩振动),而除此之外的都是非局域化的O—H伸缩

振动(共同的氢键). 且这两种情况是耦合的, 在它们之间存在亚皮秒级的能量转移, 这与空气/水界面的O—H键很不同. 他们的结果还表明, 与表面活性剂头部作用的水分子的氢键性质和那些与其他水分子作用的氢键性质不同^[146]. 最近我们成功利用具有特定能量的飞秒红外脉冲选择激发生物膜上蛋白质的N—H基团, 然后用飞秒和频光谱监控N—H基团和酰胺键C=O瞬态结构变化, 发现氢键强弱直接影响到N—H到C=O的振动能量传递的途径与速率^[147,148]. 因为该技术可直接探测水层界面的生物分子和结合水的振动, 提供界面生物分子和水分子的超快动力学等重要信息, 但不改变水合层分子结构, 因而有望发展成为阐明生物分子与其结合水之间耦合终极关系的强有力非介入性新技术.

4.5 蛋白质表面结合水次扩散运动研究

水分子在生物分子表面的扩散运动不仅有助于功能所需基本成分的运输, 而且为生物大分子提供实现其生理功能很关键的内在灵活性. 最近上海交通大学洪亮研究组结合中子散射和分子动力学(MD)模拟技术, 研究不同蛋白质表面结合水分数阶的次扩散运动^[149], 勾勒出表面水分子跳跃情形的清晰图像^[150], 为阐明蛋白质周围表面水分子的反常动力学行为提供了有力证据. 与体相水比较, 实验和理论研究结果均表明DNA和蛋白质表面的水合层上的水分子的扩散运动要滞后, 表现出异常的次扩散行为^[151,152]. 这种次扩散运动可以用原子均方位移时间的分数幂来描述((1)式). 目前对于结合水的次扩散机理存在两个貌似合理的物理图像^[153–155]: 一个是空间无序模型, 即生物大分子粗糙表面形成的分形渗透网状结构阻碍了水分子的扩散; 另一个是时间无序模型, 即水分子在生物大分子表面陷阱之间跳跃, 分子在下次跳跃之前需要在陷阱里停留, 停留时间服从较宽的幂律分布. 通过中子散射实验, 他们测量出水分子沿着细胞色素P450与绿色荧光蛋白两种不同蛋白质表面走过特定距离所花费的时间^[149]. 结果表明, 在约10—100 ps时间窗口内的结合水表现出次扩散行为, 他们测出的反常扩散指数 β 的值约为0.8. 此外, 他们通过分子动力学模拟发现在更宽的时间尺度范围内(10—10³ ps)还观察到这种次扩散行为. 不过, 进行长时间模拟时水的运动变得越来越扩

散, 约10⁵ ps时扩散指数 β 值接近于1, 也即由次扩散行为转变到扩散行为. 为解释实验与模拟中观察到的异常动力学行为, 他们提出了一个水分子在蛋白质表面小笼子(或是俘获位点)间跳跃的模型. 在该模型中, 他们假设一次一个陷阱只能容纳一个分子. 随着时间的流逝, 深的陷阱被填满了, 从而迫使水分子主要在浅陷阱间进行跳跃. 也就是说, 在较长时间尺度内, 处于蛋白质环境中的水可以分为两类: 一类是滞留在深陷阱内的无法动弹的分子, 另一类是在浅陷阱间跳跃着的移动分子. 通过分析蛋白质表面每个水分子的分子动力学轨迹, 他们确认了俘获事件的存在, 并表明连续跳跃前后两步之间没有关联; 换言之, 一个水分子上一次跳跃的距离与方向并不会对下一步跳跃造成任何影响. 这一结论与空间无序模型不符. 同时他们还发现分子在下次跳跃之前需要在陷阱里停留的时间具有较宽的幂律分布, 其中大多陷阱等待时间短, 非常少量的陷阱等待时间长. 这种“无标度”的等待时间分布与连续时间随机游走模型相符合. 他们的结果还表明, 多体体积的排斥效应使水分子在浅的囚禁位点上优先跳跃, 从而有效加速扩散. 水分子更大的流动性最终可以传递到周围蛋白质分子, 以获得蛋白质功能所需的灵活性, 从而解释了为什么酶需要一定的水合作用(约20%的重量)才能表现出明显的非谐性动力学和生物活性.

$$\langle X^2(\Delta t) \rangle \sim t^\beta, \quad \beta < 1. \quad (1)$$

5 结论与展望

生物结合水在维护生物大分子的结构、稳定性以及调控动力学性质和生理功能等方面起着决定性的作用. 本文介绍了当前生物结合水相关的三个方面的研究进展: 1) 结合水对生物结构和功能的影响; 2) 生物分子周围的水分子结构; 3) 生物分子水合动力学. 整体而言, 要阐明生物水的本质, 关键在于对生物分子表面水分子动力学行为进行空间(分子)与时间分辨率级别(特别是从飞秒到皮秒尺度内的水分子动力学)上的认知. 不过, 目前在飞秒时间尺度内的生物水研究尚处于起步阶段, 尚有许多问题有待进一步解决. 例如: 蛋白质与其环境受碰撞的影响有多大? 与蛋白质表面相关的水有几层? 当某个水分子被踢出表面层时它的替换过程是怎样的? 界面、界面几何形状、界面电荷、离子、生物

分子如何影响生物水的结构与动力学行为? 水分子的异质性和排列规整度如何影响生物分子功能? 生物分子表面是否存在“刚性”结构的水? 氢键在水中重排的机理是什么? 水分子在蛋白质、细胞和组织等大分子周围的效应与在小分子周围的效应有何不同, 是否为小分子周围效应的简单加和? 生物分子与其结合水是如何发生耦合作用的?

参考文献

- [1] Kropman M F, Bakker H J 2001 *Science* **291** 2118
- [2] Pal S K, Zewail A H 2004 *Chem. Rev.* **104** 2099
- [3] Peon J, Pal S K, Zewail A H 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99** 10964
- [4] Bagchi B 2005 *Chem. Rev.* **105** 3197
- [5] Watson J D, Crick F H C 1953 *Nature* **171** 737
- [6] Ferrand M, Dianoux A J, Petry W, Zaccai G 1993 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **90** 9668
- [7] Rupley J A, Careri G 1991 *Adv. Protein Chem.* **41** 37
- [8] Kamal J K A, Zhao L, Zewail A H 2004 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101** 13411
- [9] Pal S K, Peon J, Zewail A H 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99** 15297
- [10] Chaplin M 2006 *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **7** 861
- [11] Bellissent-Funel M C, Hassanali A, Havenith M, Henschman R, Pohl P, Sterpone F, van der Spoel D, Xu Y, Garcia A E 2016 *Chem. Rev.* **116** 7673
- [12] Nihonyanagi S, Yamaguchi S, Tahara T 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6867
- [13] Zhao W, Moilanen D E, Fenn E E, Fayer M D 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 13927
- [14] Auer B, Kumar R, Schmidt J R, Skinner J L 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104** 14215
- [15] Laage D, Hynes J T 2006 *Science* **311** 832
- [16] Fecko C J, Eaves J D, Loparo J J, Tokmakoff A, Geissler P L 2003 *Science* **301** 1698
- [17] Mazur K, Heisler I A, Meech S R 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 10684
- [18] Nibbering E T J, Elsaesser T 2004 *Chem. Rev.* **104** 1887
- [19] Raschke T M 2006 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **16** 152
- [20] Bhattacharyya S M, Wang Z G, Zewail A H 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13218
- [21] Bhattacharyya K 2008 *Chem. Commun.* **0** 2848
- [22] Levitt M, Sharon R 1988 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **85** 7557
- [23] Uda Y, Zepeda S, Kaneko F, Matsuura Y, Furukawa Y 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 14355
- [24] Nandi N, Bagchi B 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 10954
- [25] Pal S K, Peon J, Zewail A H 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99** 1763
- [26] Fenimore P W, Frauenfelder H, McMahon B H, Young R D 2004 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101** 14408
- [27] Jana B, Pal S, Bagchi B 2012 *J. Chem. Sci.* **124** 317
- [28] Zhong D P, Pal S K, Zewail A H 2011 *Chem. Phys. Lett.* **503** 1
- [29] Biedermannová L, Schneider B 2016 *Biochim. Biophys. Acta* **1860** 1821
- [30] Ball P 2008 *Chem. Rev.* **108** 74
- [31] Guo P, Tu Y S, Fang H P 2016 *Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron.* **46** 057009 (in Chinese) [郭盼, 涂育松, 方海平 2016 中国科学: 物理学 力学 天文学 46 057009]
- [32] Laage D, Elsaesser T, Hynes J T 2017 *Chem. Rev.* **117** 10694
- [33] Laage D, Elsaesser T, Hynes J T 2017 *Struct. Dyn.* **4** 044018
- [34] Ball P 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114** 13327
- [35] Ball P 2008 *ChemPhysChem* **9** 2677
- [36] Davis C M, Gruebele M, Sukenik S 2018 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **48** 23
- [37] Cheung M S, García A E, Onuchic J N 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99** 685
- [38] Vajda T, Perczel A 2014 *J. Pept. Sci.* **20** 747
- [39] Dill K A, MacCallum J L 2012 *Science* **338** 1042
- [40] Zwanzig R, Szabó A, Bagchi B 1992 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **89** 20
- [41] Levy Y, Onuchic J N 2006 *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **35** 389
- [42] Chong S H, Ham S 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 956
- [43] Thirumalai D, Reddy G, Straub J E 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 83
- [44] Hu F H, Luo W B, Hong M 2010 *Science* **330** 505
- [45] Hu F H, Schmidt-Rohr K, Hong M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3703
- [46] Agmon N 1995 *Chem. Phys. Lett.* **244** 456
- [47] Pinto L H, Dieckmann G R, Gandhi C S, Papworth C G, Braman J, Shaughnessy M A, Lear J D, Lamb R A, DeGrado W F 1997 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **94** 11301
- [48] Mould J A, Li H C, Dudlak C S, Lear J D, Pecosz A, Lamb R A, Pinto L H 2000 *J. Biol. Chem.* **275** 8592
- [49] Swanson J M J, Maupin C M, Chen H, Petersen M K, Xu J C, Wu Y J, Voth G A 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 4300
- [50] Hassanali A, Giberti F, Cuny J, Kühne T D, Parrinello M 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** 13723
- [51] Kaila V R I, Wikström M, Hummer G 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111** 6988
- [52] Goyal P, Lu J X, Yang S, Gunner M R, Cui Q 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** 18886
- [53] Lorch S, Capponi S, Pieront F, Bondar A N 2015 *J. Phys. Chem. B* **119** 12172
- [54] Umena Y, Kawakami K, Shen J R, Kamiya N 2011 *Nature* **473** 55
- [55] Hu X, Tan J J, Ye S J 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 15181
- [56] Liu Y, Tan J J, Zhang J H, Li C Z, Luo Y, Ye S J 2018 *Chem. Commun.* **54** 5903
- [57] Krimmer S G, Cramer J, Betz M, Fridh V, Karlsson R, Heine A, Klebe G 2016 *J. Med. Chem.* **59** 10530
- [58] Grossman M, Born B, Heyden M, Tworowski D, Fields G B, Sagi I, Havenith M 2011 *Nat. Struct. Mol. Biol.* **18** 1102

- [59] Ma C L, Polishchuk A L, Ohigashi Y, Stouffer A L, Schön A, Magavern E, Jing X H, Lear J D, Freire E, Lamb R A, DeGrado W F, Pinto L H 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 12283
- [60] Wu Y J, Voth G A 2005 *Biophys. J.* **89** 2402
- [61] Gianti E, Carnevale V, DeGrado W F, Klein M L, Fiorin G 2015 *J. Phys. Chem. B* **119** 1173
- [62] García-Sosa A T 2013 *J. Chem. Inf. Model* **53** 1388
- [63] Wei D G, Wilson W D, Neidle S 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1369
- [64] Sadovsky E, Yifrach O 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104** 19813
- [65] Gnanasekaran R, Xu Y, Leitner D M 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 16989
- [66] Oroguchi T, Nakasako M 2016 *Sci. Rep.* **6** 26302
- [67] Buchli B, Waldauer S A, Walser R, Donten M L, Pfister R, Blöchliger N, Steiner S, Cafilisch A, Zerbe O, Hamm P 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** 11725
- [68] Sun T J, Lin F H, Campbell R L, Allingham J S, Davies P L 2014 *Science* **343** 795
- [69] Lai W Z, Chen H, Matsui T, Omori K, Unno M, Ikeda-Saito M, Shaik S 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 12960
- [70] Wang Y, Hirao H, Chen H, Onaka H, Nagano S, Shaik S 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 7170
- [71] Weingarh M, van der Crujisen E A W, Ostmeyer J, Lievestro S, Roux B, Baldus M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 2000
- [72] Hou G H, Cui Q 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 10457
- [73] Pal R, Sekharan S, Batista V S 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 9624
- [74] Ye S J, Markelz A 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 15151
- [75] Stewart G W 1931 *Phys. Rev.* **37** 9
- [76] Katzoff S 1934 *J. Chem. Phys.* **2** 841
- [77] Eisenberg D, Kauzmann W 2005 *The Structure and Properties of Water* (New York: Oxford University Press) pp254–265
- [78] Wernet P, Nordlund D, Bergmann U, Cavalleri M, Odelius M, Ogasawara H, Naslund L Å, Hirsch T K, Ojamäe L, Glatzel P, Pettersson L G M, Nilsson A 2004 *Science* **304** 995
- [79] Smith J D, Cappa C D, Wilson K R, Messer B M, Cohen R C, Saykally R J 2004 *Science* **306** 851
- [80] Bukowski R, Szalewicz K, Groenenboom G C, van der Avoird A 2007 *Science* **315** 1249
- [81] Tu Y S, Fang H P 2009 *Phys. Rev. E* **79** 016707
- [82] Huang C, Wikfeldt K T, Tokushima T, Nordlund D, Harada Y, Bergmann U, Niebuhr M, Weiss T M, Horikawa Y, Leetmaa M, Ljungberg M P, Takahashi O, Lenz A, Ojamäe L, Lyubartsev A P, Shin S, Pettersson L G M, Nilsson A 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 15214
- [83] Smith J D, Cappa C D, Wilson K R, Cohen R C, Geissler P L, Saykally R J 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102** 14171
- [84] Nakasako M 2004 *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. B: Biol. Sci.* **359** 1191
- [85] Burling F T, Weis W I, Flaherty K M, Brünger A T 1996 *Science* **271** 72
- [86] Teeter M M 1984 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **81** 6014
- [87] Sanschagrin P C, Kuhn L A 1998 *Protein Sci.* **7** 2054
- [88] Kysilka J, Vondrášek J 2013 *J. Mol. Recognit.* **26** 479
- [89] Schneider B, Berman H M 1995 *Biophys. J.* **69** 2661
- [90] Schneider B, Patel K, Berman H M 1998 *Biophys. J.* **75** 2422
- [91] Niimura N, Podjarny A 2011 *Neutron Protein Crystallography: Hydrogen, Protons, and Hydration in Bio-Macromolecules* (Vol. 25) (Oxford: Oxford University Press) pp124–189
- [92] Bellissent-Funel M C, Teixeira J, Bosio L 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 2231
- [93] Hong L, Smolin N, Lindner B, Sokolov A P, Smith J C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 148102
- [94] Settles M, Doster W 1996 *Faraday Discuss.* **103** 269
- [95] Angell C A 2004 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 559
- [96] Du Q, Freysz E, Shen Y R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 238
- [97] Shen Y R, Ostroverkhov V 2006 *Chem. Rev.* **106** 1140
- [98] Du Q, Superfine R, Freysz E, Shen Y R 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2313
- [99] Chen X K, Hua W, Huang Z S, Allen H C 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 11336
- [100] Mondal J A, Nihonyanagi S, Yamaguchi S, Tahara T 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 10656
- [101] Mondal J A, Nihonyanagi S, Yamaguchi S, Tahara T 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 7842
- [102] Xu Y, Havenith M 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 170901
- [103] Papoian G A, Ulander J, Eastwood M P, Luthey-Schulten Z, Wolynes P G 2004 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101** 3352
- [104] Heugen U, Schwaab G, Bründermann E, Heyden M, Yu X, Leitner D M, Havenith M 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103** 12301
- [105] Qvist J, Halle B 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 10345
- [106] Born B, Weingärtner H, Bründermann E, Havenith M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3752
- [107] Oncley J L 1938 *J. Am. Chem. Soc.* **60** 1115
- [108] Oncley J L 1943 in: Cohn E J, Edsall J T ed. *Proteins, Amino Acids and Peptides as Ions and Dipolar Ions* (Chapter 22) (New York: Reinhold) p557
- [109] Buchanan T J, Haggis G H, Hasted J B, Robinson B G 1952 *Proc. R. Soc. London A* **213** 379
- [110] Haggis G H, Buchanan T J, Hasted J B 1951 *Nature* **167** 607
- [111] Grant E H 1965 *Ann. NY Acad. Sci.* **125** 418
- [112] Grant E H, Sheppard R J, South G P 1978 *Dielectric Behavior of Biological Molecules in Solutions* (Oxford: Clarendon) pp144–160
- [113] Schwan H P 1965 *Ann. NY Acad. Sci.* **125** 344
- [114] Takashima S 1967 *Adv. Chem. Ser.* **63** 232
- [115] Harvey S C, Hoekstra P 1972 *J. Phys. Chem.* **76** 2987
- [116] Pethig R 1995 in: Gregory R B ed. *Protein Solvent Interactions* (Chapter 4) (New York: Marcel Dekker Inc.) pp265–285

- [117] Murarka R K, Head-Gordon T 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 179
- [118] Otting G, Liepinsh E, Wuthrich K 1991 *Science* **254** 974
- [119] Denisov V P, Halle B 1996 *Faraday Discuss.* **103** 227
- [120] Modig K, Liepinsh E, Otting G, Halle B 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 102
- [121] Grebenkov D S, Goddard Y A, Diakova G, Korb J P, Bryant R G 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 13347
- [122] Bagchi B 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113** 8355
- [123] Qiu W H, Kao Y T, Zhang L Y, Yang Y, Wang L J, Stites W E, Zhong D P, Zewail A H 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103** 13979
- [124] Zhang L Y, Wang L J, Kao Y T, Qiu W H, Yang Y, Okobiah O, Zhong D P 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104** 18461
- [125] Zhang L Y, Yang Y, Kao Y T, Wang L J, Zhong D P 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 10677
- [126] Frauenfelder H, Chen G, Berendzen J, Fenimore P W, Jansson H, McMahon B H, Stroe I R, Swenson J, Young R D 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 5129
- [127] Qin Y Z, Wang L J, Zhong D P 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113** 8424
- [128] Qin Y Z, Yang Y, Wang L J, Zhong D P 2017 *Chem. Phys. Lett.* **683** 658
- [129] Qin Y Z, Jia M H, Yang J, Wang D H, Wang L J, Xu J H, Zhong D P 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4171
- [130] Yang J, Wang Y F, Wang L J, Zhong D P 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 4399
- [131] Bakker H J, Skinner J L 2010 *Chem. Rev.* **110** 1498
- [132] Wright J C 2011 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62** 209
- [133] Yagasaki T, Saito S 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1250
- [134] Roberts S T, Ramasesha K, Tokmakoff A 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1239
- [135] Bakulin A A, Liang C W, Jansen T L C, Wiersma D A, Bakker H J, Pshenichnikov M S 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1229
- [136] Ghosh R, Samanta T, Banaerjee S, Biswas R, Bagchi B 2015 *Faraday Discuss.* **177** 313
- [137] King J T, Kubarych K J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 18705
- [138] McGuire J A, Shen Y R 2006 *Science* **313** 1945
- [139] Zhang Z, Piatkowski L, Bakker H J, Bonn M 2011 *Nature Chem.* **3** 888
- [140] Kel O, Tamimi A, Thielges M C, Fayer M D 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 11063
- [141] Kundu A, Błasiak B, Lim J H, Kwak K, Cho M 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 741
- [142] Donovan M A, Yimer Y Y, Pfaendtner J, Backus E H G, Bonn M, Weidner T 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 5226
- [143] Pandey R, Usui K, Livingstone R A, Fischer S A, Pfaendtner J, Backus E H G, Nagata Y, Fröhlich-Nowoisky J, Schmäser L, Mauri S, Scheel J F, Knopf D A, Pöschl U, Bonn M, Weidner T 2016 *Sci. Adv.* **2** e1501630
- [144] Zhang Z, Piatkowski L, Bakker H J, Bonn M 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 021101
- [145] Ohto T, Backus E H G, Hsieh C S, Sulpizi M, Bonn M, Nagata Y 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4499
- [146] Livingstone R A, Nagata Y, Bonn M, Backus E H G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 14912
- [147] Tan J J, Zhang B X, Luo Y, Ye S J 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 12977
- [148] Tan J J, Luo Y, Ye S J 2017 *Chin. J. Chem. Phys.* **30** 671
- [149] Tan P, Liang Y H, Xu Q, Mamontov E, Li J L, Xing X J, Hong L 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 248101
- [150] Metzler R 2018 *Physics* **11** 59
- [151] Perticaroli S, Ehlers G, Stanley C B, Mamontov E, O'Neill H, Zhang Q, Cheng X L, Myles D A A, Katsaras J, Nickels J D 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 1098
- [152] von Hansen Y, Gekle S, Netz R R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 118103
- [153] Bizzarri A R, Cannistraro S 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 6617
- [154] Bizzarri A R, Rocchi C, Cannistraro S 1996 *Chem. Phys. Lett.* **263** 559
- [155] Pizzitutti F, Marchi M, Sterpone F, Rossky P J 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 7584

SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

Research progress of molecular structure and dynamics of biological water*

Ye Shu-Ji[†] Li Chuan-Zhao Zhang Jia-Hui Tan Jun-Jun Luo Yi

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 2 July 2018; revised manuscript received 27 August 2018)

Abstract

The specific water molecules that are confined within the solvation shell adjacent to the surface of biological macromolecules (including protein, enzyme, DNA, RNA, cell membrane, etc.) are called biological water molecules. Such water around the biomolecule surface plays a very important role in the structure, stability, dynamics, and function of biological macromolecules. A molecular-level understanding of the structure and dynamics of biological water, as well as the nature of its influence on biological structure and function is the key to revealing the mechanism of the biological functions. However, the researches in this field are still in the initial stage. Here in this paper, we review the relevant researches and recent progress of hydration water from three aspects. The first aspect is about the influence of hydration water on biological structure and function. It is evident that water actively participates in many biological processes such as protein folding, proton donation and migration, ligand binding and drug design, and allosteric effects. For example, water mediates the collapse of the chain and the search for the native topology through a funneled energy landscape. The second aspect is about the structure of water molecules around the biomolecules investigated by nuclear magnetic resonance (NMR), dielectric relaxation, neutron scattering, X-ray diffraction and ultrafast optical spectroscopy. The third aspect is about the dynamic behaviors of biological water, including the relaxation time scale, dynamic property, dynamic coupling between biomolecules and water molecules, and sub-diffusive motion of the water molecules along the protein surfaces. Different techniques measure different timescales for the motion of proteins and their hydration environment. While NMR and dielectric relaxation methods reveal the motion of biological water on a time scale from several tens of picoseconds to nanoseconds, ultrafast optical spectroscopy such as fluorescence and vibrational spectroscopy probes the hydrogen-bonding fluctuations of water on a time scale from the femtosecond to picosecond. It is therefore highly necessary to acquire a real and complete picture of the structure and dynamics of biological water by combining several different techniques. Finally, some unsolved scientific problems are also summarized in this review.

Keywords: biomolecule structure and function, hydration water, ultrafast dynamics

PACS: 31.70.Hq, 82.39.-k, 87.64.-t, 87.15.H-

DOI: [10.7498/aps.68.20181273](https://doi.org/10.7498/aps.68.20181273)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2017YFA0303500, 2018YFA0208700), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21873090, 21473177, 21633007, 21790350), Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. WK2340000064), Chinese Academy of Science (Grant No. 2016HSC-IU003), and Anhui Initiative in Quantum Information Technologies, China (Grant No. AHY090000).

[†] Corresponding author. E-mail: shujiye@ustc.edu.cn

基于加气水滴灌的土壤环境调节机理研究

杨海军 仵峰 方海平 胡钧 侯铮迟

Mechanism of soil environmental regulation by aerated drip irrigation

Yang Hai-Jun Wu Feng Fang Hai-Ping Hu Jun Hou Zheng-Chi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 019201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181357

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181357>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[我国北方不同类型下垫面地表反照率特征](#)

Study on land-surface albedo over different types of underlying surfaces in North China

物理学报.2014, 63(8): 089201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.089201>

[云和降水扰动对黄土高原半干旱草地辐射收支及能量分配的影响](#)

Effects of clouds and precipitation disturbance on the surface radiation budget and energy balance over loess plateau semi-arid grassland in China

物理学报.2013, 62(20): 209201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.209201>

[陇中黄土高原自然植被下垫面陆面过程及其参数对降水波动的气候响应](#)

Responses of the land-surface process and its parameters over the natural vegetation underlying surface of the middle of Gansu in loess plateau to precipitation fluctuation

物理学报.2013, 62(1): 019201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.019201>

[空气热储存、光合作用和土壤垂直水分运动对黄土高原地表能量平衡的影响](#)

The influences of air heat storage, plant photosynthesis and soil water movement on surface energy balance over the loess plateau

物理学报.2012, 61(15): 159201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.159201>

[青藏高原地区土壤湿度的模拟及订正](#)

The simulation and revision of soil moisture over Tibetan Plateau

物理学报.2012, 61(2): 029201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.029201>

专题: 水科学重大关切问题研究

基于加气水滴灌的土壤环境调节机理研究*

杨海军¹⁾ 仵峰^{2)†} 方海平^{1)‡} 胡钧¹⁾ 侯铮迟^{1)††}

1)(中国科学院上海应用物理研究所, 水科学与技术研究室, 中国科学院微观界面物理与探测重点实验室, 上海 201800)

2)(华北水利水电大学水利学院, 郑州 450046)

(2018年7月15日收到; 2018年12月26日收到修改稿)

土壤是粮食安全、水安全和更广泛的生态系统安全的基础. 我国水资源贫乏, 且分布不均. 传统农业采用大水漫灌方式用水量大, 还会破坏土壤团粒结构, 造成土壤板结、土地盐碱化等土壤退化现象. 地下滴灌技术节水效果明显, 水的有效利用率超过95%; 但也会在一定程度上破坏土壤结构. 研究表明, 使用加气水滴灌不但能增加作物产量, 还能提高作物品质. 本文综述了滴头埋深、加气滴灌频率、灌水量、植物生育期、加气方式与设备等几个因素对加气水滴灌效果的影响, 总结了加气水滴灌对土壤水环境、气环境、微生物环境、营养环境和矿物环境的影响规律, 并提出加气水滴灌对土壤环境的调节机理. 加气水滴灌会改变土壤结构, 其水、气、微生物、营养和矿物质等土壤环境的变化一方面是土壤结构变化的结果, 另一方面又会促进土壤结构的变化. 同步辐射X射线计算机断层扫描的原位实验结果也证实了加气水滴灌能改变土壤的结构.

关键词: 加气水, 滴灌, 土壤环境, 调节

PACS: 92.40.Xx, 89.60.-k

DOI: 10.7498/aps.68.20181357

1 引言

土壤是地球表面的一层疏松的物质, 由各种颗粒状矿物质、有机物质、水分、空气、土壤生物等组成. 土壤中的固(土壤颗粒)、液(土壤水)、气(土壤气体)三相构成了一个矛盾的统一体. 它们互相联系, 互相制约, 为作物提供必需的生活条件, 是土壤肥力的物质基础. 现在, 越来越多的有识之士认为: 土壤是粮食安全、水安全和更广泛的生态系统安全的基础^[1,2]. 因此, 联合国将每年的12月5日定为世界土壤日, 将2015年定为国际土壤年, 以期引起国际社会关注土壤问题.

我国水资源贫乏, 且分布不均. 农业是用水大户, 用水量约占经济社会用水总量的6%, 部分地区高达90%以上^[3]. 传统农业多采用大水漫灌方式

进行灌溉. 由于大部分水通过蒸发和深层渗漏等形式流失, 其用水量大, 亩次灌水量高达120多吨, 直接导致井灌区地下水储量减少, 华北平原因为超采造成的浅层地下水漏斗超过20000 km², 深层地下水漏斗70000 km², 已经成为世界上最大的地下水漏斗区^[4] (见图1(a)). 同时, 大水漫灌还会破坏土壤团粒结构, 造成土壤板结、土地盐碱化等土壤退化现象. 传统耕作采取多次耕翻耙耱, 为作物生长营造疏松的土壤耕层环境, 但不稳定的土壤结构极易被侵蚀, 导致土壤品质下降^[5]. 由于耕作改变了土地的原有状态, 也会破坏对地面的保护, 导致土壤风吹水蚀加剧, 使土壤失去活力. 耕作强度愈大, 自然本身的保护和营养恢复功能丧失得就愈多. 近几十年来, 我国机械耕作活动增强, 农产品产量大幅度上升, 但河流泛滥、沙尘暴狂飙、土壤退化、作业成本上升也是不争的事实^[6]. 以土壤退化

* 国家自然科学基金(批准号: U1632135, 11574339)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wufeng@ncwu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: fanghaiping@sinap.ac.cn

†† 通信作者. E-mail: houzhengchi@sinap.ac.cn

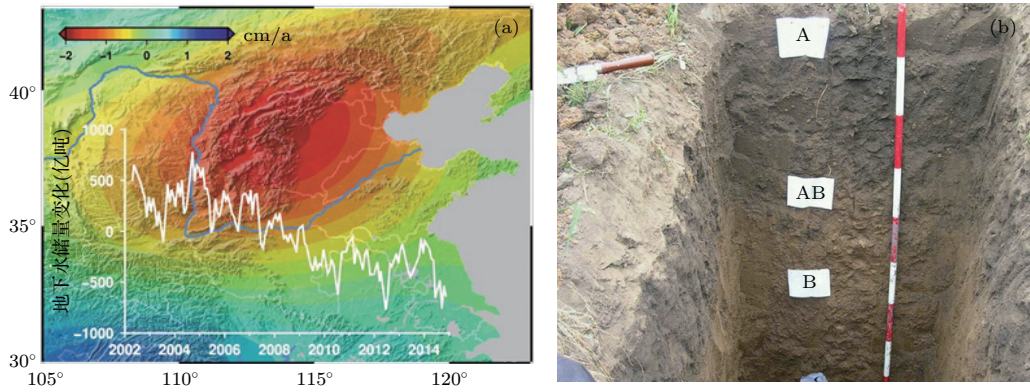


图1 (a) 利用 GRACE 卫星测量的华北地区地下水储量变化示意图^[10]和 (b) 退化中的东北黑土^[7]

Fig. 1. (a) Schematic map of groundwater reserves change in North China measured by GRACE satellite^[10]; (b) the degrading black soil in Northeast China^[7].

为例, 长期过度耕种导致支撑全国粮食产量 1/4 的东北黑土区以 1 cm/a 的速度持续退化, 土层厚度较开垦初期下降 60—70 cm^[7] (见图 1(b)); 不合理的大水漫灌措施导致黄淮海平原次生盐渍化严重; 中南地区红壤贫瘠、酸化等, 严重影响我国的粮食安全. 目前, 我国耕地退化面积占耕地总面积的 40% 以上^[8], 而且水资源已成为制约农业和国民经济发展的瓶颈, 寻求在当地水资源环境容量内的农业可持续发展之路已成为国人关注的焦点. 国务院先后颁布“水十条”和“土十条”应对我国日益严峻的环境问题. 要实现国家新增 5×10^{10} kg 粮食生产能力, 关键在水, 最根本的出路在于节水^[9]. 发展节水农业正成为国家战略^[3].

目前, 地下滴灌技术被认为是最节水的灌溉技术之一. 通过塑料管道和滴头将水直接输送到植物根部, 有效避免了漫灌中的无效水蒸发和过度灌溉的问题, 节水效果明显, 水的有效利用率超过 95%; 而且还能促进农作物生长; 节肥、省工. 该技术可以追溯到公元前 1 世纪 (西汉末年), 我国现存最早的一部农学专著《汜胜之书》记载用埋在土里的陶罐进行灌溉. 直到 1964 年, 以色列 Simcha Blass 父子采用塑料滴头进行灌溉, 现代滴灌系统基本成型. 采用滴灌技术以后, 以色列农业用水总量 30 年来一直稳定在 13×10^8 m³, 农业产出却翻了 5 番, 灌溉面积从 16.5×10^8 m² 增加到 $(22—25) \times 10^8$ m², 耕地从 16.5×10^8 m² 增加到 44×10^8 m²^[11]. 近 20 年来滴灌技术在全世界范围内以平均每年 33% 的速度增长, 总面积已达到 3.77×10^4 hm²^[12]. 我国滴灌面积现已达到近百万公顷, 增长速度已经位于世界前列, 主要分布在新

疆和内蒙古等缺水地区, 预计到 2020 年完全有可能达到或接近 16×10^5 hm²^[13].

以往人们认为地下滴灌能较好地保持土壤结构, 因此, 研究方向主要集中在滴头设计、毛管埋深与间距以及灌溉制度等技术方面^[14]. 但是越来越多的研究发现: 滴头附近的土壤会产生空穴、土壤强度 (抗穿透性) 增加以及通透性降低等现象^[15,16], 如图 2 所示. 这些土壤物理性质的变化会导致滴头附近产生水涝, 并限制作物根系进入滴灌湿球获取水和养分的能力, 影响作物生长^[16]. 这说明地下滴灌会改变土壤环境, 需要对其进行深入研究并改良, 以解决滴灌引起的土壤退化问题. 同时, 由于地下排布的滴灌管线的影响, 无法使用传统农业中的耕作方法疏松土壤结构. 因此, 如何原位修复地下滴灌引起的土壤退化是目前急需解决的问题之一.

在滴灌中使用加气水可能修复因滴灌引起的土壤退化. 当灌溉水中存在空气泡时, 土壤孔隙中部分水被空气代替, 从而改善土壤中的氧气水平, 抑制了土壤厌氧呼吸, 有利于作物根系生长和好氧土壤生物的繁殖. 此外, 由于空气的存在, 孔隙中的流体 (水和气) 平均密度降低, 有利于减小流体对孔隙周围土壤颗粒的扰动, 保持土壤原来的三相结构. 当灌溉水中有气泡时, 由于气泡的密度比水低, 灌溉时会从下到上移动, 促进水中溶解和分散的营养物质、微生物和土壤颗粒等物质和能量在垂直方向上的运动和交换, (部分) 消除普通滴灌中湿球边界处的土壤在干湿循环时因重力和毛细作用引起的密度和强度增加的现象, 大大增加了土壤的透气性^[17]. 加气水滴灌的好处更能在通透性不良 (碱化

土、重黏土等)的土壤中得以体现^[18]. 在盐碱土中, 加气水滴灌的西红柿产量增加了38%. 它还能调节农作物生长, 提高产量, 并改善作物品质. 例如, 加气水滴灌能使番茄的开花期提前, 产量是普通滴灌的1.5倍, 标准果率提升近一倍^[19]; 能使西瓜的产量增加40%, 而且西瓜中的维生素C的含量和蛋白质含量也分别提高了50%和20%^[20]; 能促使植物的根更快地吸收养分, 使洋葱的生长速度增加

27%^[21]. 这与加气水滴灌改善土壤中植物根系缺氧问题有关. 当土壤中的O₂水平相对低并且CO₂水平相对高时, 有氧呼吸被抑制, 从而对植物生长产生不利影响^[22,23]. 此外, 加气水滴灌下的土壤环境更适宜土壤微生物的生命活动, 细菌、真菌、放线菌的数量显著高于不加气滴灌. 而放线菌菌落数与土壤肥力和有机质转化相关. 因此, 加气水滴灌还有可能提高土壤肥力、促进有机质转化^[23].

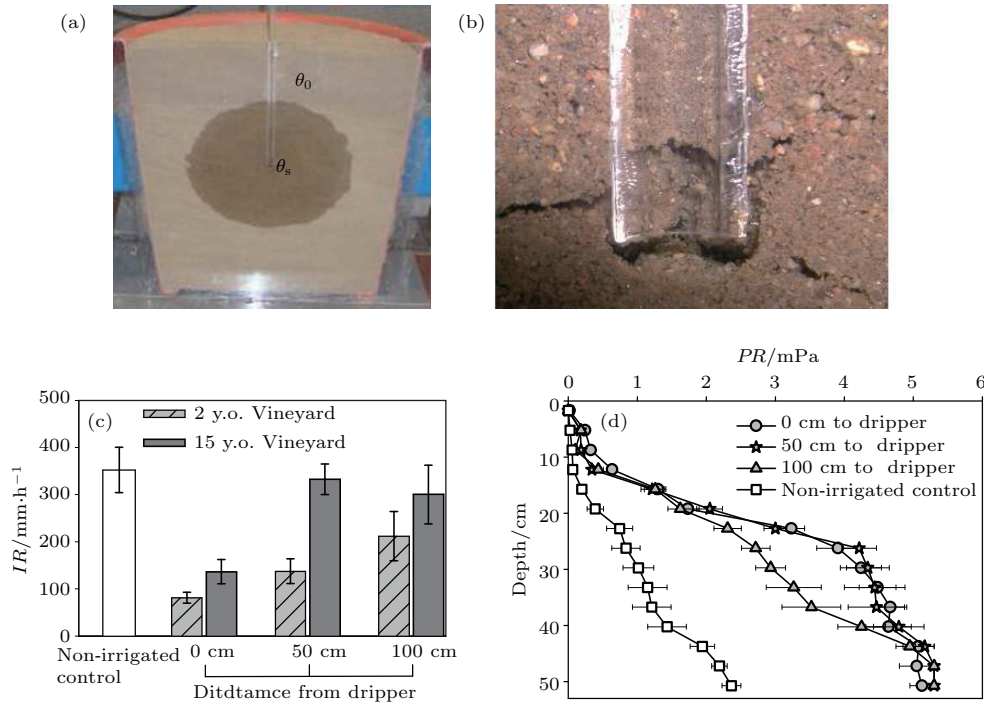


图2 滴灌产生的(a)湿球、(b)裂缝和空穴^[15]; 有无滴灌的土壤(c)地表稳态入渗速率和(d)抗穿透性能比较^[16]
 Fig. 2. (a) Wet balls, (b) cracks and holes produced by drip irrigation^[15]; comparison of soil surface steady infiltration rate (c) and penetration resistance (d) of drip irrigated Soil^[16].

2 影响加气滴灌效果的因素

2.1 滴头埋深

作为从普通滴灌发展起来的一种新技术, 滴头埋深等因素也同样影响加气滴灌的效果. 滴头埋深直接影响水分、养分在土壤中的运移, 而水分、养分在土壤中的分布状况可极大地影响植物根系的生长与分布及其对水分养分的吸收, 从而影响植物整体的生长发育, 最终影响到产量. 除此之外, 地下滴灌滴头的埋深, 直接影响水分在土壤深层渗漏, 并将养分淋移至深层土壤, 既造成损失, 又可能导致污染^[24].

滴头埋深通常由以下几个因素综合决定: 一是田间耕作深度, 避免因犁翻泥土造成损坏; 二是土

壤质地, 由于不同土壤质地对土壤水分吸力不同, 即使在灌溉定额相同的情况下, 水分在土壤中运动也不一样, 形成的湿润体形状也各有差异, 如沙性土壤中, 润湿体呈竖椭圆状, 黏性土壤中呈现扁平状, 这些不同的润湿体影响着滴灌带的埋深和间距; 三是作物根系的生长发育, 如果毛管埋深太大则不利于作物幼苗生长, 但埋深太小又会影响作物生育后期对水分的需求.

李元等^[25]发现, 在15和40 cm的埋深下, 标准加气量(49.4 L/m²)时, 2次测定大棚番茄的净光合速率平均较不加气处理升高21.4%和65.0%. 埋深为15 cm时, 叶绿素含量、干物质积累量及产量随加气量的升高呈先升高后降低的趋势, 标准加气量下较不加气处理分别提升38.0%, 55.4%和59.0%. 埋深为40 cm时, 叶绿素含量、干物质积累

量及产量随加气量的升高呈持续升高趋势, 1.5 倍标准加气量 (74.2 L/m^2) 处理较不加气处理分别提升 33.7%, 36.2% 和 105.4%。他们还研究了铝滴头埋深对大棚甜瓜(陕甜一号)果实形态、产量、品质的影响, 发现当埋深为 25 cm, 每天加气 1 次品质及果实形态指标最好, 产量最高^[26]。蔡焕杰等^[27,28]研究了滴头埋深对温室番茄生长、产量和品质的影响, 发现在灌水频率相同的情况下, 滴头埋深对番茄生长的影响不大。但相对而言, 15 cm 的滴头埋深更有利于提高作物的生长量、产量和品质。他们还研究了滴头埋深对番茄植株生长、产量和果实品质的影响, 发现埋深 15 cm 和 25 cm 对番茄株高、茎粗和叶面积的影响没有显著性差异 ($P < 0.05$)。

2.2 加气滴灌频率

滴灌水频率越低, 以滴头为中心形成的干燥范围越大, 根系受到水分胁迫时间越长。当土体中水分缺乏时, 可能会错过作物需水高峰, 从而影响到作物的生长和养分吸收。滴灌水频率越高, 滴头附近土壤中饱和水的区域越大, 可能导致淋洗渗漏, 一方面不利于节水, 另一方面导致土壤营养成分流失, 污染地下水源。因此, 滴灌频率需根据作物生长特点和土壤质地等因素加以调节。

蔡焕杰等在日光温室地下滴灌条件下, 采用相同的灌水量, 研究不同加气频率(1天1次、2天1次、4天1次)对西瓜全生育期生长发育和产量的影响。结果表明: 3种加气频率在产量上与对照组相比分别提高了 7.3%, 18.6%, 4.5%, 可溶性总糖和可溶性固形物含量提高显著; 从西瓜株高、叶面积、叶绿素、总生物量和产量等综合分析, 加气频率采用 2天1次最优^[29]。他们还采用温室小区对照试验, 比较加气灌水频率(3天1次、6天1次)对番茄植株生长及果实产量和品质的影响。发现: 6天1次加气灌溉番茄株高、茎粗、产量均大于3天1次加气灌溉处理^[27]。加气灌溉有利于温室番茄茎粗、株高的生长, 并且对番茄的产量和品质均有利。在相同的灌水量条件下, 6天1次较3天1次的加气灌水频率, 株高增加了 8.08%, 茎粗增加了 6.33%, 产量增加了 26.01%^[30]。乔建磊等^[31]发现加气滴灌可以提高蓝莓叶片 PSII 反应中心最大荧光产量 (F_m), 且不同加气频率对叶片最大荧光 F_m 值具有显著影响 ($P < 0.05$); 加气滴灌有利于提高蓝莓叶片 PSII 光能俘获效率 (F_v/F_m), 同时提高了叶片实际光

化学效率 (yield) 和光化学猝灭系数 (qP), 且加气频率不同, 叶片 PSII 电子传递活性表现出较大的差异。加气滴灌可以有效提高蓝莓叶片叶绿素 a 和叶绿素 b 的含量, 且加气频率不同其作用效果也有所不同; 但加气处理对蓝莓叶片中叶绿素 a 与叶绿素 b 含量的比值影响不大, 在整个试验期间均无显著差异 ($P > 0.05$)^[32]。姚帮松等^[33]发现, 在试验设计范围内, 水稻单穴最大分蘖数随增氧灌溉频率的降低而增加, 但是单穴有效穗数和成穗率却大致随着增氧灌溉频率的增加而提高。Wang 等^[34]在 2001 年和 2002 年的地表田间试验中, 研究了灌溉频率对土壤水分分布、马铃薯根系分布、马铃薯块茎产量和水分利用效率的影响。他们发现滴灌频率对土壤水分分布有一定的影响, 这取决于马铃薯生长阶段、土壤深度和灌水器距离。滴灌频率对马铃薯根系生长也有一定影响: 频率越高, 0—60 cm 土层根长密度越高, 0—10 cm 土层根长密度越低。另一方面, 即使在作物以最高频率灌溉时, 马铃薯根系也不受湿润土壤体积的限制。高频灌溉提高马铃薯块茎生长和水分利用效率。在 2001 年和 2002 年将灌溉频率从 1 天 1 次减少到 8 天 1 次, 分别显著导致 33.4% 和 29.1% 的减产量^[34]。

2.3 灌水量

灌水量对作物产量、品质及水分利用效率的影响不及加气频率和滴灌带埋深^[35]。研究表明, 对甜瓜的果实形态、品质及产量影响的大小顺序依次为加气频率、滴灌带埋深和灌水控制上限。灌水量控制在田间持水量的 80% 时, 果实可溶性固形物含量最高, 但灌水量为 70% 田间持水量时, 可溶性总糖、产量、水分利用效率最高^[26]。加气灌溉可以对番茄开花时间产生影响。如图 3 所示, 第一层花中, 高水加气处理 (T1) 平均比对照组提前 2 d 开花; 第二层花与第三层花的几种加气处理与对照组差别不大。在不同的灌溉水平下, 中水更利于提前开花时间; 如果灌水量过低, 反而延后开花时间^[36]。他们进一步系统考察了灌水量对温室番茄生长、产量及品质的影响, 发现 K_{cp} 为 1.0 的灌水量处理对番茄的生长、产量、水分利用效率和品质最优^[30]。

加气滴灌的灌水量还会影响土壤的 N_2O 和 CO_2 的排放^[37], 并影响土壤中的微生物^[38]。但它对土壤中细菌、放线菌数量以及过氧化氢酶和脲酶活性、真菌数量的影响也不及加气频率和滴灌带埋

深. 当灌水至田间持水量的80%, 过氧化氢酶活性最高, 放线菌数量最多; 灌水至田间持水量的90%, 脲酶活性最高, 细菌及真菌数量最多 [35].

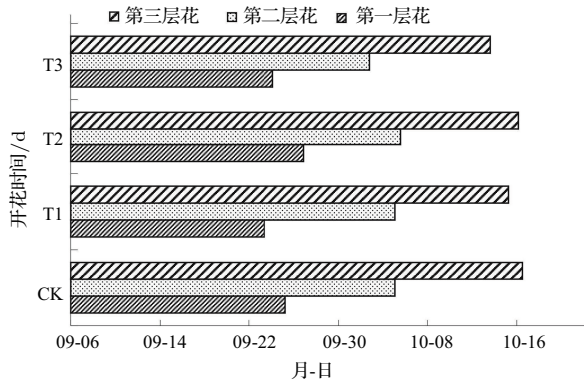


图3 加气滴灌对番茄开花时间的影响 T1, T2, T3 分别为高水、低水、中水加气处理, 其蒸发皿(作物皿)系数 K_{cp} 分别为 1.2, 1.0, 0.4; CK 为对照组, 其 K_{cp} 为 1.2 [36]

Fig. 3. Effect of drip irrigation on the blossom time of tomato. T1, T2 and T3 were respectively treated with high water, low water and medium water. The K_{cp} of evaporation dish (crop dish) was 1.2, 1.0 and 0.4 respectively. CK was the control group with its K_{cp} of 1.2 [36].

2.4 植物生育期

植物在不同的生育期对土壤水分的需求不同. 苗期需水量稍少, 随着作物的生长而增加, 到生长旺期需水量最大, 成熟期逐渐减少. 因此, 在不同的生育期进行加气滴灌的效果理应不同.

目前, 大部分研究是对植物的全生育期进行加气滴灌处理. 例如, 在日光温室地下滴灌条件下, 在西瓜全生育期内向温室小型西瓜根区加气, 3种加气频率(1天1次, 2天1次, 4天1次)在产量上与普通滴灌相比分别提高了7.3%, 18.6%, 4.5%, 可溶性总糖和可溶性固形物含量提高显著 [29]. 温室小区试验中, 番茄全生育期单株总灌水量为18.28 L的条件下, 加气滴灌对植株生长量及果实产量和品质的影响明显优于普通滴灌 [27]. 在番茄生长后期加气和整个生育期加气均能明显改善番茄的品质, 提高果实中的番茄红素、VC、有机酸和可溶性糖的含量, 降低硝酸盐的含量 [39].

蔡焕杰等 [40] 研究表明, 番茄在不同生育时期对根际加气的响应不同, 且加气效果不具有叠加性, 即单独生育时期加气效果较全生育时期加气处理明显. 苗期加气处理可提前首层开花时间; 全生育时期加气处理可以提高叶绿素含量11.1%; 开

花后加气处理也可提前二、三层开花时间, 并增高14.8%; 坐果期加气处理可以促进干物质累积, 提高根冠比(见表1), 增粗5.6%, 获得最大产量.

姚帮松等 [41] 研究发现, 在不同生育期对根区通气增氧处理可促进根系生长, 提高根系活力. 根区加气滴灌处理的杂交水稻根总长、根总体积、根总表面积、平均根系直径、根干重和根尖数等特征指标都明显优于对照组, 且表征根系活力的氯化三苯基四氮唑(TTC)还原强度随着增氧频率的降低而减弱.

表1 不同生育时期加气处理对番茄干物质积累量和根冠比的影响 [40]

Table 1. Effects of rhizosphere ventilation at different growth stages on dry matter weights and root/shoot ratio of tomato.

处理	地上部 鲜重/g	地上部 干重/g	地下部 鲜重/g	地下部 干重/g	根冠比/%
CK	489.4a	40.3a	48.8c	2.5c	5.1c
T1	617.7a	41.9a	62.0c	3.8c	6.1a
T2	629.8a	49.2b	74.0b	4.1b	5.6b
T3	643.0a	43.9a	78.4a	5.3a	6.7a
T4	590.9a	47.9a	68.4c	3.4c	5.0c
T5	577.5a	46.4a	77.4a	4.5b	5.8b

* 采用 Duncan's multiple range test 分析, 同列不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05, n = 3$).

By Duncan's multiple range test analysis, different small letters in the same column mean significant difference at 0.05 level.

2.5 加气方式与设备

加气方式与设备决定了灌溉水中氧气的存在形式和气泡大小及分布, 从而影响加气灌溉的效果. 研究表明, 文丘里、空气压缩机等加气设备均可用于微灌加气技术, 但不同的加气设备及其加气运行模式可产生不同效果 [42]. 机械加气滴灌和化学溶氧滴灌可在旺长期和现蕾期提高烟草根干重、总根数、主根数. 机械加气滴灌根冠比随着烟草的生长呈现接近并递增的趋势; 而化学溶氧加气滴灌和常规滴灌烟草根冠比随着烟草的发育呈现逐渐降低的趋势. 机械加气滴灌方式可使烟草根系活力达到最优, 根系体积扩大, 不定根及细根量增多, 根系活力增强 [43]. 机械加氧灌溉比化学加氧灌溉更有利于烟草根系的扎深, 化学加氧灌溉比机械加氧灌溉更有利于营养物质向地面植株的分配 [44]. 但化学溶氧滴灌方式总节水效果和增产效果均比机械

加气滴灌好. 机械加气滴灌可使烟草根系活力达到最优, 根系体积扩大, 不定根及细根量增多, 总耗水量增加; 而化学溶氧加气滴灌根系的发育要比冠部的发育慢, 可节约部分水^[45]. 加气灌溉能够明显提高温室番茄产量, 且文丘里加气法和水气分离加气法处理的温室番茄产量分别比未通气灌溉增加了30%和5%左右. 高水且采用文丘里加气的水分利用效率以及干物质累积量均最大. 温室番茄以高水且采用文丘里加气灌溉为宜^[46].

3 土壤环境调节机理

3.1 加气水滴灌与土壤水环境调节

水分既是植物光合作用形成碳水化合物不可或缺的物质, 也是构成植物体本身不可缺少的物质, 同时也是植物体内输送养分的载体, 是农作物生长发育的重要环境因子. 植物所需水分主要来自土壤水, 植物吸收土壤水受土壤水气状况的影响. 以棉花为例, 75%的田间持水量下棉花产量最高; 过高的土壤水分含量不利于棉花根系生长和棉花质量^[47].

滴灌最先需要解决的就是土壤缺水问题. 因此, 加气水滴灌对土壤的水环境调节至关重要. 与普通滴灌不同的是, 加气滴灌中, 水中加入的气体与土壤之间的相互作用会进一步提高水分利用率, 改善作物的产量和品质. 雷宏军等^[48]以温室番茄为研究对象, 研究循环曝气地下滴灌对番茄生理及品质的影响. 结果表明, 与普通地下滴灌相比, 曝气处理后番茄的水分利用效率提高了20.72%; 番茄最大根长增加了16.75%, 根冠质量之比提高了25.81%; 番茄果实前5次产量提高了29.15%; 维生素C含量提高了13.25%; 可溶性固形物含量提高了8.62%; 糖酸比提高了22.05%; 而总酸含量和硬度分别下降了15.50%和11.19%. 姚帮松等^[49]研究了加气水滴灌对盆栽马铃薯产量和水分利用效率的影响, 发现: 1天3次和1天1次的加气滴灌使马铃薯的产量分别增加了16.05%和11.23%; 株高平均增长了6.83%; 茎粗平均增长了12.78%; 水分利用效率分别提高了16.07%和11.22%.

3.2 加气水滴灌与土壤气环境调节

水、肥、气、热是保障土壤肥力的四大要素, 传统的灌溉方式往往忽视了气这一重要因素. 良好

的土壤通气性是作物正常生长发育的保证. 加气灌溉通过采用合理的方法改善土壤通气状况, 协调土壤四大要素之间的关系, 提高土壤肥力, 满足作物生长的需要; 可提高作物产量、改善作物品质^[50]. 氧是植物生命活动所必需的营养因子, 充足的氧供应才能满足植物正常生长发育的需求^[51]. 土壤氧气含量是影响土壤呼吸变化的重要因子. 研究表明, 加气灌溉下土壤含水率略有下降, 土壤呼吸速率和土壤氧气含量分别比对照提高了33.16%和16.61%. 而且加气灌溉明显改善了根区土壤环境, 减少了限制土壤呼吸的其他因素^[52]. 番茄生长前期, 土壤呼吸与充气孔隙度和氧气含量显著正相关; 番茄生长后期, 土壤和土壤微生物呼吸与土壤氧气含量显著负相关($P < 0.05$)^[53]. 加气灌溉条件下, 温室番茄根区土壤氧气含量、土壤呼吸、温度和植物根系呼吸均有所增大. 与不加气相比, 土壤和植物根系呼吸显著增大了25.5%和38.8% ($P < 0.05$), 加气滴灌促进了土壤、土壤微生物和植物根系呼吸, 有效改善了土壤通气性^[53].

以大棚立体种植油麦菜为例, 油麦菜株高、叶片数和茎粗与灌溉水中溶氧量正相关. 溶氧量为8 mg/L时, 单株鲜质量和干质量最大, 分别为56.25, 10.71 g; 溶氧量为1.2 mg/L时, 株鲜质量和干质量最小, 分别为42.64, 3.52 g^[54]. 土壤水溶解氧也能显著影响水稻的生长. 灌水后根区较高的土壤水溶解氧含量一般能够持续5天左右, 加气灌溉对0—20 cm土层土壤水溶解氧含量影响显著, 对深层土壤影响较小^[55]. 已有研究表明, 增氧可以提升棉花生长潜力. 持续性增氧的水培棉花的根体积、根系总吸收面积、根活性面积、根系生物量、株高、地上部生物量、氮和钾的吸收量的促进作用均达到显著水平, 分别比不增氧增加了194.62%, 261.89%, 301.73%, 57.15%, 22.76%, 38.03%, 35.27%, 84.78%, 间歇性增氧对根系生物量、株高、地上部分生物量的促进作用显著, 分别比不增氧高30.83%, 15.65%, 21.19%^[47].

加气灌溉引起的土壤中氧气含量改变势必会影响土壤微生物活动和作物根系生长, 进而影响土壤CO₂和N₂O的产生和排放. 其中, CO₂是大气中最重要的温室气体, 对全球变暖起到重要作用. 不同灌溉水平下, 夏玉米地土壤CO₂排放通量与土壤充水孔隙率呈指数正相关关系, 相关性达显著水平($P < 0.05$). 亏缺灌溉在一定程度上抑制了土壤

CO₂ 的排放, 土壤充水孔隙率低于 50% 时, CO₂ 排放通量维持在较低水平; 但当土壤充水孔隙率高于 50% 时, CO₂ 排放通量随着土壤充水孔隙率的增加而有大幅度增加^[56]. 温室小区试验中, 在番茄的整个生育期, 不同加气灌溉模式下土壤 CO₂ 排放通量随移植后天数增加总体呈现先增加后减小的趋势, 峰值均出现在番茄开花坐果期. 加气和充分灌溉处理较对应的不加气和亏缺灌溉处理增加了番茄整个生育期土壤 CO₂ 平均排放通量和排放量, 但差异不显著 ($P > 0.05$). 土壤 CO₂ 排放通量与土壤充水孔隙率呈负相关, 但相关性不显著 ($P > 0.05$)^[57]. 不同加气灌溉模式下, 加气和充分供水处理均增加了秋冬茬温室番茄整个生育期的土壤 N₂O 排放量, 以加气充分灌溉最大 (120.34 mg/m²), 分别是加气亏缺灌溉和不加气亏缺灌溉的 1.89 和 4.21 倍 ($P < 0.01$). 可见, 加气灌溉增加了温室番茄地土壤 N₂O 排放, 且在亏缺灌溉条件下, 加气灌溉对温室番茄地土壤 N₂O 排放的影响显著^[37]. 充分灌水温室芹菜地 N₂O 排放显著 ($P < 0.05$) 高于亏缺灌溉; 施氮显著 ($P < 0.05$) 增加了土壤 N₂O 排放, 施氮量 150, 200 和 250 kg/hm² 的 N₂O 累积排放量分别是不施氮的 2.30, 4.14 和 7.15 倍. 灌水和施氮提高芹菜产量的同时, 显著增强了土壤 N₂O 排放^[58].

3.3 加气水滴灌与土壤微生物环境调节

土壤微生物在土壤中进行氧化、硝化、氨化、固氮、硫化等过程, 促进土壤有机质的分解和养分的转化. 它们是土壤中物质转化的动力, 土壤酶与微生物细胞一起推动物质转化. 由于加气水滴灌改变了土壤的水、气、热等环境条件, 对土壤微生物的数量和菌落将产生无法避免的影响. 加气灌溉下的土壤环境更适宜土壤好氧微生物的生命活动. 番茄在各生育期加气时的根区土壤中细菌、真菌数量均明显提高; 高水水平和中水水平下加气灌溉处理的细菌、真菌、放线菌的数量也显著高于普通滴灌^[59].

在日光温室内, 加气滴灌增加了番茄全生育期的土壤硝化细菌数量, 平均增加了 2.1%; 同时降低了约 9.7% ($P > 0.05$) 的土壤反硝化细菌数量. 增加灌水量, 土壤硝化细菌和反硝化细菌数量均逐渐增加 ($P > 0.05$)^[38]. 牛文全等^[35] 发现, 加气灌溉对大棚甜瓜根系土壤酶活性、土壤微生物数量均有显著影响. 对细菌、放线菌数量的影响由大到小依次为加气频率、滴灌带埋深和灌水上限; 对过氧化

氢酶和脲酶活性、真菌数量的影响由大到小依次为滴灌带埋深、加气频率和灌水上限. 每天加气 1 次土壤脲酶活性最高, 细菌数量也最多; 每两天加气 1 次土壤过氧化氢酶活性最高, 真菌数量最多. 灌水至田间持水量的 80% 过氧化氢酶活性最高, 放线菌数量最多; 灌水至田间持水量的 90% 脲酶活性最高, 细菌及真菌数量最多.

于坤等^[60] 研究了单纯根际注气对土壤细菌群落结构的影响. 根际注气即可促进与硝化作用相关的亚硝化螺菌属, 磷钾代谢相关的假单胞菌属、芽孢杆菌属, 抑制与反硝化相关的罗尔斯通菌属, 表明加气灌溉能促进植株对氮磷钾的吸收与提高硝化作用、解磷解钾相关菌群数量有关. 根际注气可有效改变细菌群落丰度, 但对细菌群落多样性影响较小. 注气处理增加了放线菌门和硝化螺旋菌门的丰度, 其中在 40—50 cm 土层注气处理放线菌门和硝化螺旋菌门分别比未注气高 16.7% 与 22.7%, 达到极显著水平.

即便是普通滴灌也能恢复盐碱地土壤酶活性. Kang 等^[61] 研究发现, 滴灌条件下盐碱地土壤的碱性磷酸酶、脲酶和蔗糖酶活性随栽培年限的增加而增加, 分别为 4.5, 1.39, 19.39 和 20.25, 3.17, 61.33 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 碱性磷酸酶、脲酶和蔗糖酶活性均随滴头水平距离和垂直距离的增加而降低. 滴灌 3 年后, 土壤酶活性与土壤环境因子之间的相关性大于未垦地; 4—6 年后, 土壤酶活性应达到天然羊草草原的水平.

3.4 加气水滴灌与土壤营养环境调节

加气滴灌可以改善作物的根系生长环境, 从而促进根系对养分的吸收^[31]. 雷宏军等^[62] 研究发现, 循环曝气滴灌有效提高了作物氮、磷、钾的吸收效率. 其中, 郑州黏土和洛阳粉壤土氮素吸收量较常规滴灌分别显著提高了 23.68% 和 27.72% ($P < 0.05$). 不同土壤作物磷、钾吸收效率均有显著提高 ($P < 0.05$), 其中郑州黏土分别增加了 27.54% 和 62.81%, 洛阳粉壤土增加了 25.20% 和 63.26%, 驻马店砂壤土增加了 26.86% 和 23.97%. 于坤等^[63] 通过氮同位素示踪标记表明: 注气处理可显著促进葡萄新生部位对硝态氮的吸收, 抑制铵态氮的吸收利用. 但根际注气并未影响葡萄根系对硝态氮的偏好, 宜选择硝态氮作为氮肥来源.

3.5 加气水滴灌与土壤矿物环境调节

土壤矿物占土壤固相物质的绝大多数, 一般约占干土重的95%以上, 是土壤最基本的物质成分. 土壤矿物质是营养元素的重要来源, 构成了土壤的骨骼, 影响土壤的质地、孔隙、通气性、透水保水性、供肥保肥性等一系列肥力性状. 其中, 可溶性矿物在灌溉时能全部或部分溶解淋失, 影响电导率和pH分布, 从而影响滴灌局域的土壤矿物环境.

Kang等^[64]采用田间试验研究了我国东北松嫩平原盐碱地土壤滴灌对种子萌发和星星草生长的影响. 结果表明, 滴灌对土壤含水量、饱和土壤提取物的电导率(ECe)和pH分布有一定的影响, 抑制了根区盐分的积累, 使种子萌发. 整个土壤剖面的ECe和pH随着土壤基质势的增加而降低. 试验两年后, 分蘖数、株高、穗数、长度、地上生物量和覆盖度均显著增加, 土壤基质势为15—20 kPa的生长效果优于其他处理.

4 总结与展望

土壤是粮食安全、水安全和更广泛的生态系统安全的基础. 受水土资源的制约, 发展节水农业正成为国家战略. 传统农业采用大水漫灌方式进行灌溉, 用水量大. 而且不合理的灌溉和耕作会破坏土壤环境, 直接导致华北平原地下水漏斗、东北黑土区持续退化、黄淮平原次生盐渍化严重等问题. 地下滴灌技术是最节水的灌溉技术之一, 但是它在一定程度上也影响土壤环境. 加气水滴灌一方面能改善滴灌时作物根系缺氧情况, 另一方面能促进土壤微生物生长, 提高土壤肥力; 而且还能改善土壤结构, 修复土壤.

加气滴灌对作物生长、产量及品质的影响因素主要有: 滴头埋深、滴灌频率、灌水量、作物生育期以及加气设备和方式等. 其中, 灌水量对作物产量、品质及水分利用效率的影响不及加气频率和滴头埋深. 虽然目前大部分研究采用全生育期加气, 但是不同生育时期对加气的响应不同, 且加气效果不具有叠加性. 不同的加气设备及其加气运行模式可产生不同效果. 机械加气滴灌可使烟草根系活力达到最优; 化学溶氧加气滴灌根系的发育要比冠部的发育慢, 可节约部分用水. 而温室番茄以高水且采用文丘里加气灌溉为宜. 孙景生等^[65]研究发现,

地下渗灌较地下滴灌显著提高灌溉水生产效率, 且以地下渗灌加气灌溉的水分生产效率最高. 加气灌溉结合地下渗灌可以实现温室芹菜节水高产, 可能成为加气灌溉的一种新方式.

近年来, 微纳米气泡也被尝试用于加气滴灌中. 吕谋超等研究发现, 微纳米加气灌溉模式下番茄株高、茎粗、单株叶面积增长速度较常规灌溉得到显著提高, 表现为苗期、开花期、坐果期番茄生长优势明显. 微纳米加气灌溉可改变番茄的产量分布特征, 促进番茄提早成熟从而获得更大的经济效益. 微纳米加气灌溉对番茄VC量、可溶性固形物和蛋白质均有不同程度提高, 有机酸呈降低趋势, 对糖酸比的影响不大^[66]. 微纳米气泡加氧质量浓度对水培蔬菜的生长与品质指标影响差异显著. 油麦菜、小白菜、小油菜的干质量随加氧质量浓度的升高呈先增加后减少的趋势, 而根长随加氧质量浓度的升高呈递增趋势; 加氧质量浓度为10 mg/L时, 蔬菜VC量较高; 加氧质量浓度为15 mg/L时, 干质量和叶片长度均能达到较高水平; 加氧质量浓度为20 mg/L时, 蔬菜可溶性糖量较高; 加氧质量浓度为30 mg/L时, 蔬菜根系较发达^[67].

污水和微咸水也能用于加气水滴灌, 微咸水中的NaCl介质对氧总传质系数的增幅显著. Hassanli等在伊朗南部用城市污水进行了为期25个月的滴灌. 统计结果表明, 0, 30, 60和60—90 cm土层的盐分分别从8.2, 6.8和7 dS/m降低到1.07, 1.12和3.5 dS/m. 土壤pH值在0—30和30—60 cm土层中分别提高0.8和0.6. 25个月的污水灌溉导致土壤容重略有增加, 平均渗透率略有下降^[68]. 微咸水中NaCl的存在及活性剂添加对提高曝气灌溉的氧传质效率, 实现节能高效的灌溉有重要作用. 生物降解活性剂BS1000(醇烷氧基化物质量浓度、1, 2, 4 mg/L)的添加促进氧传质过程的发生, 提高了曝气水中的溶氧饱和度. 随着BS1000浓度增加, 氧总传质系数逐渐增加, 而溶氧饱和度呈现下降的趋势. BS1000质量浓度在2 mg/L及以上时, NaCl介质对氧总传质系数的增幅显著; NaCl介质对曝气水中的溶氧饱和度起到抑制作用. 添加活性剂BS1000可使氧总传质系数平均提高18.85%以上($P < 0.05$)^[69].

滴灌还是一种有效的盐碱地复垦方法. Kang等^[70]将滴灌技术用于盐碱地复垦中. 结果表明, 在玉米栽培和滴灌后, 土壤物理环境和养分状况均

得到改善,有利于微生物的活性和植物的生长.若能采用加气水滴灌,将有可能提高盐碱地土壤修复效率.

在加气水滴灌的土壤环境调节机理方面,研究人员大多考虑了加气水滴灌对土壤肥力的四大因素(水、肥、气、热)以及营养和矿物质等的影响,并认为,通气提高作物产量和品质的机理是促进作物地上部分光合作用及光合产物的积累运转、促进根系生长发育及对土壤矿质元素吸收和增加土壤微生物群落多样性及酶活性^[71].也有研究表明,加气水滴灌效果与土质有关,在黏壤土和粉质黏壤土中效果明显,而在砂壤土中效果不明显.在黏质型土壤中,0.1 MPa加气滴灌对作物生长有较好的促进作用^[72].甚至有人在温室小区试验中发现加气灌溉对试验中观测的土壤生境因子的影响不显著($p > 0.05$).但他们认为土壤生境因子的微小改变可能会大幅改变土壤的环境效应和作物产量及品质^[73].

我们认为,加气水滴灌能改善土壤结构.而土壤结构的改良会调节土壤的环境,它们相互促进,进一步提高土壤肥力.已有研究表明,灌溉时水分子自上而下渗流过程中,黄土层中微小颗粒、可溶物也随之下迁,形成坡顶至坡脚黄土颗粒粒度、结构特征、可溶物含量截然不同的特征^[74].短时间曝气能很快提高土壤的透气性^[69].曝气后10 min内棕壤林地土壤的透气性水平分别为3.7, 2和1.5倍,

娄土壤分别为3, 2.5和2倍^[75].滴头附近的土壤会产生空穴、土壤强度(抗穿透性)增加以及通透性降低等现象^[15,16].这些证据都表明(加气水)滴灌会改变土壤结构.

但由于实验条件的限制,目前绝大部分研究都聚焦在加气水滴灌的效果上,加气水滴灌对土壤结构的改变少有报道.显微成像技术,尤其是计算机断层扫描技术为研究土壤的内部结构提供了保障,它能分辨出土壤中的孔隙结构及其连通性^[76-79],甚至能分辨出土壤孔隙中空气、水和有机质的空间分布^[80,81].这些结构信息将为分析土壤的含水量及分布^[82-84]、孔隙率和透气性^[85-87]、土壤强度^[88,89]、土壤中营养物质与矿物质的流动^[90-92]、土壤微生物的活动^[93-97]提供有利的帮助^[98-100].近年来,随着研究条件的改善,国内越来越多的研究人员利用该方法研究了各种土壤结构以及长期耕种对土壤结构的影响^[101-108].

我们的前期研究结果也表明,加气水滴灌能改善土壤的结构.利用上海光源X射线成像线站,我们对土壤进行断层扫描并数字重构,原位研究加气水滴灌前后土壤的结构及其变化情况后发现:加气水滴灌后,大孔(红色)的数量明显变少;小孔(蓝色)的密度明显增加,土壤孔隙的连通性增加,如图4所示.这些结构变化将有利于增加土壤的透气性,促进植物的生长.

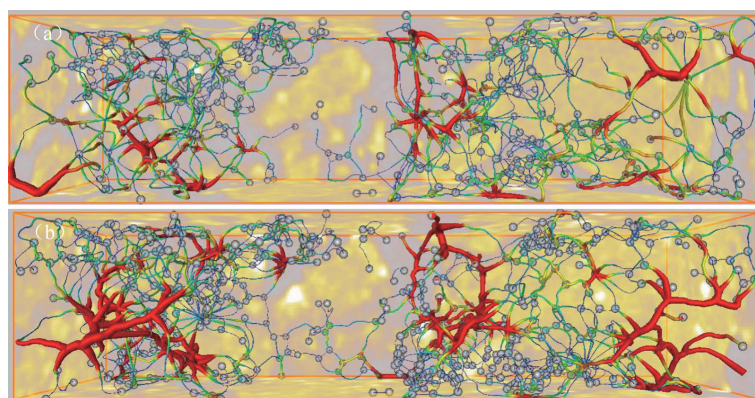


图4 加气滴灌前后土壤中孔隙的分布情况 (a) 加气滴灌前; (b) 加气滴灌后

Fig. 4. The connectivity of pores in soil before (a) and after (b) aerated drip irrigation.

我们也注意到,土壤的结构与功能的关系已经引起了土壤学界的关注.在今年的土壤科学领域国际知名期刊《Geoderma》上发表了一篇题为“*Soil structure as an indicator of soil functions: A review*”的综述文章详细讨论了各种土壤的性状与

土壤结构之间的关系^[109].正如文中指出,土壤的结构与功能之间的关系尚不明确.孔隙度、大孔隙度、孔隙距离和孔隙的连通性是几个相关土壤功能的主要指标.成像仪器似乎是最可靠的工具来表征它们,但是我们无法得出这些土壤结构指标与土壤

功能之间的确切关系的任何结论. 这需要研究大量不同土壤类型和管理实践, 以跨越这些性质的整个范围, 并得出可靠的结论; 应努力通过一个“土壤结构库”产生大量的土壤类型的知识, 以便表征和推导类似功能的土壤的关系. 作者认为, 应该大量采用原位成像的实验方法减少影响土壤结构的因素, 促进土壤结构与功能之间关系的研究.

因此, 基于加气水滴灌的土壤环境调节机理的研究应该立足于加气水滴灌对土壤结构的改变, 分析和总结出加气水滴灌改变土壤结构的规律, 在此基础上结合加气水对土壤微生物、土壤宏观性能以及农作物产量和质量的影响规律, 深入理解加气水滴灌时土壤中固、液、气三相之间的相互作用机理, 为确定固-液-气三相的最佳平衡点以及土壤环境调节和修复机理提供实验支持. 未来滴灌应用范围会更广阔^[110]. 加气水滴灌的土壤环境调节机理的研究将促进地下滴灌技术的发展, 有利于降低地下滴灌的成本并提高农作物的产量和质量, 为我国的节水农业的发展和推广、土壤的修复和改良提供有力的理论和实验指导, 推动我国农业可持续发展.

参考文献

- [1] Zhu Y G, Li G, Zhang G L, Fu B J 2015 *Acta Geogr Sin* **70** 1859 (in Chinese) [朱永官, 李刚, 张甘霖, 傅伯杰 2015 地理学报 **70** 1859]
- [2] <http://www.soilsforlife.org.au/world-soil-day>
- [3] 2012 国家农业节水纲要 (2012—2020 年)
- [4] 李晓明, 李凯 <http://scitech.people.com.cn/GB/10580061.html>
- [5] Chen Q, Sun T, Song C Y 2014 *Pratacult Sci* **31** 650 (in Chinese) [陈强, 孙涛, 宋春雨 2014 草业科学 **31** 650]
- [6] Zhao C Y 2009 *Technology and Life* **1** 3 (in Chinese) [赵春阳 2009 科技与生活 **1** 3]
- [7] <http://politics.people.com.cn/BIG5/n/2013/0822/c366035-22658099-2.html>
- [8] http://news.xinhuanet.com/politics/2014-11/06/c_127182973.htm
- [9] http://www.gov.cn/gzdt/2012-12/13/content_2289915.htm
- [10] 2018 重力卫星揭露华北地下水超采: 年均亏损 60—80 亿吨 <http://www.hahasou.com/a/32961.html>
- [11] <http://www.h2o-china.com/news/38088.html>
- [12] Li A 2011 *M.S. Thesis* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) [黎安 2011 硕士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [13] Zhang J 2015 *World Journal of Forestry* **4** 13
- [14] Cheng X J, Xu D, Zhang H 1999 *Water Saving Irrigation* **4** 13 (in Chinese) [程先军, 许迪, 张昊 1999 节水灌溉 **4** 13]
- [15] Sinobas L R, Rodríguez M G 2012 *A Review of Subsurface Drip Irrigation and Its Management* (InTech) p177 <https://www.intechopen.com/books/water-quality-soil-and-managing-irrigation-of-crops/a-review-of-subsurface-drip-irrigation-and-its-management>
- [16] Currie D R 2006 *Ph. D. Dissertation* (Adelaide: The University of Adelaide)
- [17] Niu W, Guo Q, Zhou X, Helmers M J 2011 *Soil Sci. Soc. Am. J.* **76** 815
- [18] Bhattarai S P, Pendergast L, Midmore D J 2006 *Sci. Hortic-Amsterdam* **108** 278
- [19] Lu Z H 2012 *M. S. Thesis* (Yangling: Northwest A&F University) (in Chinese) [卢泽华 2012 (杨凌: 西北农林科技大学)]
- [20] Liu J 2011 *M.S. Thesis* (Yangling: Northwest A&F University) (in Chinese) [刘杰 2011 (杨凌: 西北农林科技大学)]
- [21] Bagatur T 2014 *Arab J. Sci. Eng.* **39** 2525
- [22] Niu W Q, Guo C, Shao H B, Wu P T 2011 *Afr. J. Biotechnol.* **10** 949
- [23] Zhu Y, Cai H J, Chen H, Xu J T, Wang Y F 2016 *Water Saving Irrigation* (8) 65 (in Chinese) [朱艳, 蔡焕杰, 陈慧, 徐家屯, 王云霏 2016 节水灌溉 (8) 65]
- [24] Ren J, Wen X M, Wang Z H, An J B 2007 *Journal of Water Resources and Water Engineering* **18** 48 (in Chinese) [任杰, 温新明, 王振华, 安俊波 2007 水资源与水工程学报 **18** 48]
- [25] Li Y, Niu W Q, Lü W, Gu J, Zou X Y, Wang J W, Liu L, Zhang M Z, Xu J 2016 *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering* **32** 125 (in Chinese) [李元, 牛文全, 吕望, 古君, 邹小阳, 王京伟, 刘璐, 张明智, 许健 2016 农业工程学报 **32** 125]
- [26] Li Y, Niu W Q, Xu J, Zhang R C, Wang J W, Zhang M Z 2016 *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering* **32** 147 (in Chinese) [李元, 牛文全, 许健, 张若婵, 王京伟, 张明智 2016 农业工程学报 **32** 147]
- [27] Wen G J, Cai H J, Chen X M, Liu H Y 2013 *Journal of Northwest A&F University(Natural Science Edition)* **41** 113 (in Chinese) [温改娟, 蔡焕杰, 陈新明, 刘红英 2013 西北农林科技大学学报 (自然科学版) **41** 113]
- [28] Zhu Y, Cai H J, Song L B, Chen H 2017 *T. Chin. Soc. Agric. Mach.* **48** 199 (in Chinese) [朱艳, 蔡焕杰, 宋利兵, 陈慧 2017 农业机械学报 **32** 199]
- [29] Liu J, Cai H J, Zhang M, Chen X M, Wang J 2010 *Water Saving irrigation* 24 (in Chinese) [刘杰, 蔡焕杰, 张敏, 陈新明, 王健 2010 节水灌溉 24]
- [30] Wen G J, Cai H J, Chen X M, Wang J, Yu L Y 2014 *Agricultural Research in the Arid Areas* **32** 83 (in Chinese) [温改娟, 蔡焕杰, 陈新明, 王健, 虞连玉 2014 干旱地区农业研究 **32** 83]
- [31] Qiao J L, Zhang C, Xu J, Wang C H, Zhao Z Y, Xiao Y K 2017 *J. Irrig. Drain.* **36** 14 (in Chinese) [乔建磊, 张冲, 徐佳, 王程翰, 赵振影, 肖英奎 2017 灌溉排水学报 **36** 14]
- [32] Qiao J L, Zhang C, Xu J, Wang C H, Zhao Z Y, Xiao Y K 2017 *Journal of Chinese Agricultural Mechanization* **38** 89 (in Chinese) [乔建磊, 张冲, 徐佳, 王程翰, 赵振影, 肖英奎 2017 中国农机化学报 **38** 89]

- [33] Xiao W H, Liu Q, Yao B S, Li Z H, Peng P F 2015 *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis* **37** 774 (in Chinese) [肖卫华, 刘强, 姚帮松, 李子豪, 彭沛夫 2015 江西农业大学学报 **37** 774]
- [34] Wang F X, Kang Y H, Liu S P 2006 *Agr Water Manage* **79** 248
- [35] Li Y, Niu W Q, Zhang M Z, Xue L, Wang J W 2015 *T. Chin. Soc. Agric. Mach.* **46** 121 (in Chinese) [李元, 牛文全, 张明智, 薛璐, 王京伟 2015 农业机械学报 **46** 121]
- [36] Lu Z H, Cai H J, Wang J 2011 *Water Saving Irrigation* 67 (in Chinese) [卢泽华, 蔡焕杰, 王健 2011 节水灌溉 67]
- [37] Chen H, Hou H J, Cai H J, Zhu Y 2016 *T. Chin. Soc. Agric. Eng.* **32** 111 (in Chinese) [陈慧, 侯会静, 蔡焕杰, 朱艳 2016 农业工程学报 **32** 111]
- [38] Chen H, Li L, Cai H J, Zhu Y, Wang Y F, Xu J T 2018 *T. Chin. Soc. Agric. Mach.* **49** 303 (in Chinese) [陈慧, 李亮, 蔡焕杰, 朱艳, 王云霏, 徐家屯 2018 农业机械学报 **32** 303]
- [39] Zhu Y 2015 M.S. Thesis (Yangling: Northwest A&F University) (in Chinese) [朱艳 2015 硕士学位论文 (陕西杨凌: 西北农林科技大学)]
- [40] Lu Z H, Cai H J, Wang J, Li Z J 2012 *Scientia Agricultura Sinica* **45** 1330 (in Chinese) [卢泽华, 蔡焕杰, 王健, 李志军 2012 中国农业科学 **49** 1330]
- [41] Xiao W H, Yao B S, Zhang W P, Zhang L C, Huang W, Liu Z P 2016 *China Rural Water and Hydropower* 41 (in Chinese) [肖卫华, 姚帮松, 张文萍, 张立成, 黄蔚, 刘祝平 2016 中国农村水利水电 41]
- [42] Nan X, Huang X Q, Han Q B, Li W, Li H Y 2017 *China Rural Water and Hydropower* 10 (in Chinese) [南茜, 黄修桥, 韩启彪, 李文, 李宏燕 2017 中国农村水利水电 10]
- [43] Zhang W P, Yao B S, Xiao W H, Zou Y M 2012 *Mod. Agric. Sci. Technol.* 9 (in Chinese) [张文萍, 姚帮松, 肖卫华, 邹运梅 2012 现代农业科技 9]
- [44] Xiao W H, Yao B S, Zhang W P, Zhang L C 2014 *China Rural Water and Hydropower* 30 (in Chinese) [肖卫华, 姚帮松, 张文萍, 张立成 2014 中国农村水利水电 30]
- [45] Zhang W P, Yao B S, Xiao W H, Yang L J 2013 *J. Irrig. Drain.* **32** 142 (in Chinese) [张文萍, 姚帮松, 肖卫华, 杨良玖 2013 灌溉排水学报 **32** 142]
- [46] Yin X X, Cai H J 2014 *J. Irrig. Drain.* **33** 33 (in Chinese) [尹晓霞, 蔡焕杰 2014 灌溉排水学报 **33** 33]
- [47] Rao X J, Jiang P A, Fu Y B, Feng Y Z, Wang X Y, Wang Z G 2016 *Cotton Sci.* **28** 276 (in Chinese) [饶晓娟, 蒋平安, 付彦博, 冯耀祖, 王新勇, 王治国 2016 棉花学报 **28** 276]
- [48] Lei H J, Zang M, Zhang Z H, Liu X, Xu J X, Pan H W 2015 *J. Drain. Irrig. Mach. Eng.* **33** 253 (in Chinese) [雷宏军, 臧明, 张振华, 刘鑫, 徐建新, 潘红卫 2015 排灌机械工程学报 **33** 253]
- [49] Chen T, Yao B S, Xiao W H, Liu D D 2013 *China Rural Water and Hydropower* 70 (in Chinese) [陈涛, 姚帮松, 肖卫华, 刘朵朵 2013 中国农村水利水电 70]
- [50] Lei H J, Hu S G, Pan H W, Zang M, Liu X, Li K 2017 *Acta Pedol. Sin.* **54** 297 (in Chinese) [雷宏军, 胡世国, 潘红卫, 臧明, 刘鑫, 李轲 2017 土壤学报 **54** 297]
- [51] Zheng X L, Wang R J, Zhao Q F, Liu Y P, Wang Y Y, Sun Z Q 2017 *Chin. J. Plant Ecol.* **41** 805 (in Chinese) [郑小兰, 王瑞娇, 赵群法, 刘勇鹏, 王媛媛, 孙治强 2017 植物生态学报 **41** 805]
- [52] Zhu Y, Cai H J, Song L B, Hou H J, Chen H 2016 *T. Chin. Soc. Agric. Mach.* **47** 223 (in Chinese) [朱艳, 蔡焕杰, 宋利兵, 侯会静, 陈慧 2016 农业机械学报 **47** 223]
- [53] Zhu Y, Cai H J, Song L B, Chen H 2016 *T. Chin. Soc. Agric. Eng.* **32** 163 (in Chinese) [朱艳, 蔡焕杰, 宋利兵, 陈慧 2016 农业工程学报 **32** 163]
- [54] Ma J M, Tian J C, Zhang R W 2017 *J. Irrig. Drain.* **36** 60 (in Chinese) [马继梅, 田军仓, 张瑞弯 2017 灌溉排水学报 **36** 60]
- [55] Liu J T, Huang W Y, Yang S H, Xu J Z, Cui J, Liao L X 2015 *Jiangsu Agricultural Sciences* **43** 389 (in Chinese) [刘锦涛, 黄万勇, 杨士红, 徐俊增, 崔杰, 廖林仙 2015 江苏农业科学 **43** 389]
- [56] Yang F, Hou H J, Cai H J, Chen H, Wang X W 2017 *China Rural Water and Hydropower* 98 (in Chinese) [杨凡, 侯会静, 蔡焕杰, 陈慧, 王晓文 2017 中国农村水利水电 98]
- [57] Chen H, Hou H J, Cai H J, Zhu Y, Wang C 2016 *Scientia Agricultura Sinica* **49** 3380 (in Chinese) [陈慧, 侯会静, 蔡焕杰, 朱艳, 王超 2016 中国农业科学 **49** 3380]
- [58] Du Y D, Zhang Q, Cui B J, Gu X B, Niu W Q 2017 *T. Chin. Soc. Agric. Eng.* **33** 127 (in Chinese) [杜娅丹, 张倩, 崔冰晶, 谷晓博, 牛文全 2017 农业工程学报 **33** 127]
- [59] Zhu Y, Cai H J, Chen H, Xu J T, Wang Y F 2016 *Water Saving Irrigation* 65 (in Chinese) [朱艳, 蔡焕杰, 陈慧, 徐家屯, 王云霏 2016 节水灌溉 65]
- [60] Zhao F Y, Yang X, Dong M M, Jiang Y, Yu K, Yu S L 2017 *T. Chin. Soc. Agric. Eng.* **33** 119 (in Chinese) [赵丰云, 杨湘, 董明明, 蒋宇, 于坤, 郁松林 2017 农业工程学报 **33** 119]
- [61] Kang Y H, Liu S H, Wan S Q, Wang R S 2013 *Paddy Water Environ* **11** 87
- [62] Lei H J, Yang H G, Feng K, Zang M, Pan H W 2017 *J. Irrig. Drain.* **36** 13 (in Chinese) [雷宏军, 杨宏光, 冯凯, 臧明, 潘红卫 2017 灌溉排水学报 **36** 13]
- [63] Zhao F Y, Yu S L, Sun J L, Jiang Y, Liu H F, Yu K 2018 *T. Chin. Soc. Agric. Mech.* **49** 228 (in Chinese) [赵丰云, 郁松林, 孙军利, 蒋宇, 刘怀锋, 于坤 2018 农业机械学报 **49** 228]
- [64] Liu S H, Kang Y H, Wan S Q, Wang Z C, Liang Z W, Jiang S F, Wang R S 2012 *Agr Water Manage* **109** 127
- [65] Ma X J, Sun J S, Liu H, Gong X W, Li H H, Cui Y S 2018 *J. Irrig. Drain.* **37** 29 (in Chinese) [马筱建, 孙景生, 刘浩, 龚雪文, 李欢欢, 崔永生 2018 灌溉排水学报 **37** 29]
- [66] Zhang W Z, Zhai G L, Wang X S, Lv M C, Xu R, Deng Z 2017 *J. Irrig. Drain.* **36** 24 (in Chinese) [张文正, 翟国亮, 王晓森, 吕谋超, 许睿, 邓忠 2017 灌溉排水学报 **36** 24]
- [67] Zhou Y P, Xu F P, Liu X J, Wang K Y, Wang X R, Li Y K 2016 *J. Irrig. Drain.* **35** 98 (in Chinese) [周云鹏, 徐飞鹏, 刘秀娟, 王克远, 王昕然, 李云开 2016 灌溉排水学报 **35** 98]
- [68] Hassanli A M, Javan M, Saadat Y 2008 *Environ Monit Assess* **144** 151

- [69] Lei H J, Liu H, Zhang Z H, Surya B, Ron B 2017 *T. Chin. Soc. Agric. Eng.* **33** 96 (in Chinese) [雷宏军, 刘欢, 张振华, Surya B, Ron B 2017 农业工程学报 **33** 96]
- [70] Tan J L, Kang Y H 2009 *Agr Sci China* **8** 1228
- [71] Wang L L, Zhai G L 2016 *Chin. Agric. Bull.* **32** 90 (in Chinese) [王帘里, 翟国亮 2016 中国农学通报 **32** 90]
- [72] Lei H J, Zhang Q, Zhang Z H, Xu J X 2013 *Journal of North China University of Water Resources and Electric Power (Natural Science Edition)* **34** 29 (in Chinese) [雷宏军, 张倩, 张振华, 徐建新 2013 华北水利水电学院学报 **34** 29]
- [73] Hou H J, Chen H, Cai H J 2016 *Journal of Water Resources and Water Engineering* **27** 225 (in Chinese) [侯会静, 陈慧, 蔡焕杰 2016 水资源与水工程学报 **27** 225]
- [74] Wang J, Hou X Q, Li X Q, Yao Z X 2016 *Urban Roads Bridges & Flood Control* 208(in Chinese) [王健, 侯小强, 李小强, 姚正学 2016 城市道桥与防洪 208]
- [75] Niu W Q, Guo Q, Zhou X B, Helmers M J 2012 *Soil Sci Soc Am J* **76** 815
- [76] Phogat V K, Aylmore L A G 1989 *Aust J Soil Res* **27** 313
- [77] Grevers M C J, Dejong E 1994 *Sssa Spec Publ* 73
- [78] Hu Y B, Feng J, Yang T, Wang C 2014 *Hydrol Process* **28** 3419
- [79] Zhang J M, Xu Z M, Li F, Hou R J, Ren Z 2017 *J Mt Sci-Engl* **14** 474
- [80] Heijs A W J, Delange J, Schoute J F T, Bouma J 1995 *Geoderma* **64** 183
- [81] Finizola A, Aubert M, Revil A, Schutze C, Sortino F 2009 *J Volcanol Geoth Res* **183** 213
- [82] Hainsworth J M, Aylmore L A G 1983 *Aust J Soil Res* **21** 435
- [83] Anderson S H, Gantzer C J, Boone J M, Tully R J 1988 *Soil Sci Soc Am J* **52** 35
- [84] Hopmans J W, Vogel T, Koblik P D 1992 *Soil Sci Soc Am J* **56** 355
- [85] Beraldo J M G, Scannavino F D A, Cruvinel P E 2014 *Eng Agr-Jaboticabal* **34** 1162
- [86] Katuwal S, Arthur E, Tuller M, Moldrup P, de Jonge L W 2015 *Soil Sci Soc Am J* **79** 1577
- [87] Katuwal S, Norgaard T, Moldrup P, Lamande M, Wildenschild D, de Jonge L W 2015 *Geoderma* **237** 9
- [88] Peyton R L, Anderson S H, Gantzer C J, Wigger J W, Heinze D J, Wang H 1994 *Sssa Spec Publ* 59
- [89] Shi B, Murakami Y, Wu Z, Chen J, Inyang H 1999 *Eng Geol* **54** 321
- [90] Hanson J E, Binning L K, Drieslein R A, Stoltenberg D E, Gehring M A, Bonanno A M 1991 *Preferential Flow* 129
- [91] Comina C, Cosentini R M, Della Vecchia G, Foti S, Musso G 2011 *Acta Geotech* **6** 195
- [92] Marchuk A, Rengasamy P, McNeill A, Kumar A 2012 *Soil Res* **50** 638
- [93] Tollner E W, Verma B P, Cheshire J M 1987 *T Asae* **30** 1605
- [94] Tollner E W 1991 *Agr Ecosyst Environ* **34** 251
- [95] Thieme J, Schneider G, Knochel C 2003 *Micron* **34** 339
- [96] Fischer D, Pagenkemper S, Nellesen J, Peth S, Horn R, Schloter M 2013 *J Microbiol Meth* **93** 121
- [97] Rabot E, Lacoste M, Henault C, Cousin I 2015 *Vadose Zone J* **14**
- [98] Baveye P, Rogasik H, Wendroth O, Onasch I, Crawford J W 2002 *Meas Sci Technol* **13** 775
- [99] Sleutel S, Cnudde V, Masschaele B, Vlassenbroek J, Dierick M, Van Hoorebeke L, Jacobs P, De Neve S 2008 *Comput Geosci* **34** 931
- [100] Taina I A, Heck R J, Elliot T R 2008 *Can J Soil Sci* **88** 1
- [101] Zhou H, Peng X, Peth S, Xiao T Q 2012 *Soil Till Res* **124** 17
- [102] Zhao D, Xu M X, Liu G B, Yao X, Tuo D F, Zhang R R, Xiao T Q, Peng G Y 2017 *Soil Till Res* **165** 239
- [103] Wang Y, Li C H, Hu Y Z 2018 *Arab J Geosci* **11**199
- [104] Yang Y H, Wu J C, Zhao S W, Han Q Y, Pan X Y, He F, Chen C 2018 *Sci Rep* **8**695
- [105] Zhou H, Mooney S J, Peng X H 2017 *Soil Sci Soc Am J* **81** 1270
- [106] Yu X, Fu Y, Lu S 2017 *Eur J Soil Sci* **68** 66
- [107] Yao X L, Fang L L, Qi J L, Yu F 2017 *J Offshore Mech Arct* **139**021501
- [108] Wang J M, Guo L L, Bai Z K 2017 *Arch Agron Soil Sci* **63** 1685
- [109] Rabot E, Wiesmeier M, Schluter S, Vogel H J 2018 *Geoderma* **314** 122
- [110] Han Q B, Feng S Y, Cao L L, Huang X Q, Fan Y S, Li H 2015 *J. Drain Irrig. Mach. Eng.* **33** 1001 (in Chinese) [韩启彪, 冯绍元, 曹林来, 黄修桥, 范永申, 李浩 2015 排灌机械工程学报 **33** 1001]

SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

Mechanism of soil environmental regulation by aerated drip irrigation*

Yang Hai-Jun¹⁾ Wu Feng^{2)†} Fang Hai-Ping^{1)‡} Hu Jun¹⁾ Hou Zheng-Chi^{1)††}

1) (*Division of Interfacial Water & CAS Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

2) (*School of water conservancy, North China University of Water Resource and Electric Power, Zhengzhou 450046, China*)

(Received 15 July 2018; revised manuscript received 26 December 2018)

Abstract

Soil is the foundation of food security, water safety and wider ecosystem security. China's water resources is featured by its poverty and uneven distribution. Flood irrigation in traditional agriculture not only uses large amount of water, but also destroys soil aggregate structure, resulting in soil degradation, such as soil compaction and soil salinization. Underground drip irrigation have obvious water saving efficiency with the effective utilization rate of water larger than 95%, but it will also destroy the soil structure to a certain extent. It has been reported in many researches that using aerated water drip irrigation can not only increase crop yields, but also improve crop quality. The influence of several factors such as the burial depth of drop head, the frequency of dripping, the amount of irrigation, the growth period of plant, the mode of aerating and the equipment and so on, and the effects of the aerated drip irrigation on the water environment, the air environment, the microbial environment, the nutrient environment and the mineral environment of soil are summarized. And the regulation mechanism of soil environment by the aerated drip irrigation is put forward. The changes in water, gas, microorganism, nutrition and minerals are the result of the change of soil structure. The experimental results of in situ synchrotron radiation X-ray computed tomography confirmed that aerated drip irrigation can change the structure of soil.

Keywords: aerated, drip irrigation, soil environment, regulation

PACS: 92.40.Xx, 89.60.-k

DOI: 10.7498/aps.68.20181357

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1632135, 11574339).

† Corresponding author. E-mail: wufeng@ncwu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: fanghaiping@sinap.ac.cn

†† Corresponding author. E-mail: houzhenchi@sinap.ac.cn

水合物研制、结构与性能及其在能源环境中的应用

朱金龙 赵予生 靳常青

Structure and properties of nature clathrate and its application in energy and environmental science

Zhu Jin-Long Zhao Yu-Sheng Jin Chang-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 018203 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181639

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181639>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下锗化镁的金属化相变研究

Pressure-induced metallization transition in Mg_2Ge

物理学报.2017, 66(16): 166201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.166201>

基于二水草酸镁 ($MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$) 的无水碳酸镁 ($MgCO_3$) 的高压制备和表征

High pressure synthesis of anhydrous magnesium carbonate ($MgCO_3$) from magnesium oxalate dihydrate ($MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$) and its characterization

物理学报.2017, 66(3): 036202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036202>

同步辐射高压单晶衍射实验技术

High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique

物理学报.2017, 66(3): 036203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036203>

平板冲击下氧化铝陶瓷弹性前驱波衰减的细观机理

Mesomechanism of elastic precursor decay in alumina under plate impact loading

物理学报.2016, 65(16): 166201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.166201>

高密度氦相变的分子动力学研究

Molecular dynamics study on the phase transition of high density helium

物理学报.2015, 64(1): 016202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016202>

专题: 水科学重大关切问题研究

水合物研制、结构与性能及其在能源环境中的应用*

朱金龙¹⁾ 赵予生^{2)†} 靳常青^{3)‡}

1) (北京高压科学研究中心, 北京 100094)

2) (南方科技大学物理系, 深圳 518055)

3) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2018年9月3日收到; 2018年11月20日收到修改稿)

天然气水合物是与能源和环境相关的物质, 可以进行甲烷等能源气体的存储和提取, 也可以用于对二氧化碳等废气的封存. 天然气水合物主要分为三种结构: sI, sII 和 sH, 在本文中对其稳定性、水笼类型和大小以及可俘获气体进行了论述. 中子衍射技术是研究水合物的重要手段之一, 有着独特的优势. 如中子的穿透性可以研究在高压状态下压力腔体内的大块样品; 中子对于轻元素的敏感性可以很好地确定水合物当中的碳、氢、氧元素. 通过中子衍射和非弹散射可以得到水合物中 H/D 原子的位置、各向异性振动因子、不同温度压力下的客体分子的水笼占据率、客体分子在水笼中的无序分布、原子核密度分布(通过最大熵方法); 通过时间分辨中子, 可以检测水合物形成及分解过程的热力学和动力学过程. 而利用非弹中子可以得到气体分子平移和旋转振动模式以及分子的量子态转变. 通过二氧化碳气体注入对天然气水合物的开采可以实现能源气体甲烷的开采和废气二氧化碳的水合物封存, 在减小地质灾害和开采成本上有着独特的优势.

关键词: 水合物, 高压, 中子衍射, CO₂ 注入**PACS:** 82.75.-z, 62.50.-p, 83.85.Hf, 92.20.Xy**DOI:** 10.7498/aps.68.20181639

1 引言

天然气水合物又叫可燃冰, 储存在冻土层和 300—600 m 海底深处的沉积物中, 被认为是一种清洁的新型能源. 天然气水合物是由水分子通过氢键键合的多面体笼子和各种气体分子填充而形成的一种笼型结构, 结构类型取决于水合物所处的压力、温度以及分子气体的类型. 根据 Villard 规则^[1], 在常压下每个水笼只有一个气体分子填充的情况下, 气体分子和 H₂O 分子比例 (R) 约为 1/6. 天然气水合物在宇宙中普遍存在, 如在地球的冻土层中, 在海洋底层的沉积物中以及在外太阳系(木星、星云、气体巨型星的卫星等)中. 图 1 给出了在全世界范围内冻土层和海底沉积物中已经探明和

潜在的水合物矿藏区^[2-4]. 水合物当中的能源气体包括甲烷、乙烷、丙烷和一些长碳链的分子气体, 其中甲烷所占的比例达到了 99.9%, 是最常见的天然气水合物包裹气体和潜在的未来新型能源. 原则上讲, 在标准的温度和压力下, 1 m³ 甲烷水合物可以存储高达 164 m³ 的甲烷气体^[5]. 从能源角度来讲, 已探明的天然气水合物中存储的能源气体估计为 10¹⁹ m³, 其能量当量是目前包括天然气、石油、煤和森林木材在内的能源的两倍之多; 从环境角度来讲, 如果天然气水合物矿藏所处位置的温度压力由于地质活动或者人类开采而发生突变的话, 如压力突然减小或者温度突然升高, 会放出大量的甲烷气体到大气当中, 而甲烷气体的温室效应是二氧化碳的 26 倍之多, 因而会加速温室效应和导致全球变暖.

* 国家自然科学基金(批准号: 11775011)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaoy@sustc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jin@iphy.ac.cn

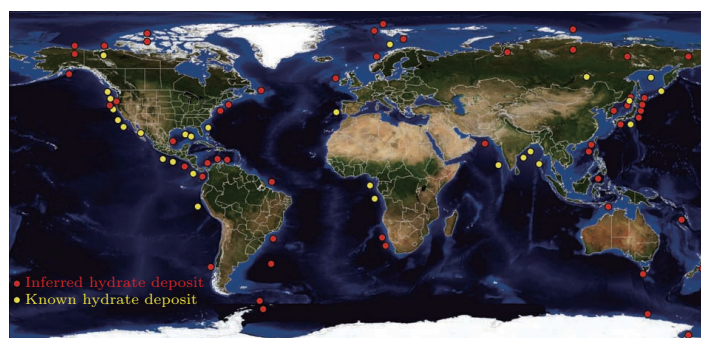


图1 全世界范围内天然气水合物的分布, 其中黄色的点是已探知的水合物矿藏, 红色的点是可能水合物的矿藏, 总共有90个归档的矿藏点 (数据来源于参考文献 [3, 4])

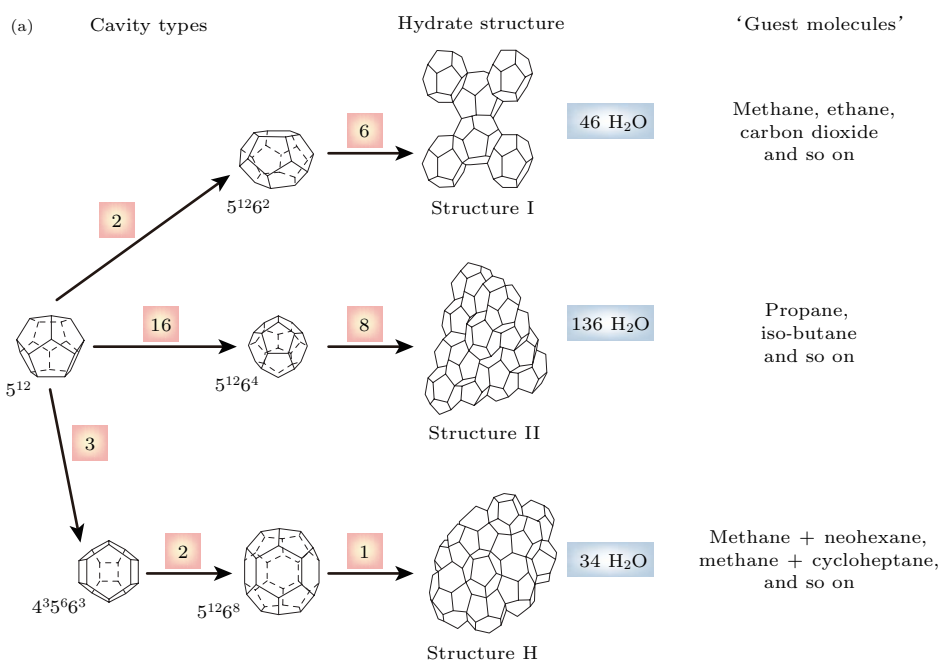
Fig. 1. The global distributions of natural clathrates worldwide (there are totally 90 documented locations, and the data are from Ref. [3, 4]).

经过十几年的勘探调查, 我国先后在南海、东海、青藏高原等地发现了储量可观的天然气水合物矿藏. 在全球油气工业面临资源劣化、环境复杂化和环保标准严格化的挑战下, 天然气水合物这一较清洁的能源类型, 正是技术创新需要攻克的主要难题. 随着日本、加拿大和美国等在北极地区及我国和日本在海域对天然气水合物实验开发的成功, 已经进入天然气水合物商业化开发研究阶段. 天然气水合物的开发是一项复杂的系统工程, 涉及地质、地球物理、化学、材料、生物、环境、机械工程等诸多领域. 全球已有30多个国家对天然气水合物进行了勘查研究, 美国、日本、韩国、印度等都制定了雄心勃勃的可燃冰开发计划. 美国计划到2020年左右实现小规模实验性开发 (2012年已在阿拉斯加进行了第一次试采), 到2050年达到每年280亿 m^3 的开发规模. 虽然我国在天然气水合物研究方面起步相对较晚, 但在天然气水合物的开采技术研究方面也已经进入试开发阶段, 2017年我国成功在南海神狐海域 (水深1266 m、海底以下203—277 m) 试采天然气水合物, 创造了持续产气时间最长、产气总量最大的世界纪录.

虽然天然气水合物在勘查和开发技术研究方面都取得了令人瞩目的成果, 但是天然气水合物的基础研究相对滞后于开发技术研究, 即使现在尚不能回答很多天然气水合物成藏和开发有关的基本问题. 这些问题包括天然气水合物在沉积物中的结晶和生长、在沉积物孔隙中的存在形式、水合物形成分解对沉积物物性 (渗透率、声波速度、热传导、导电等) 的影响、天然气水合物开发过程中水合物的分解机理、释放出的气体在孔隙中的行为、生产系统中的气液多相流、水合物在储层沉积物和生产管柱中的二次生成等. 这些问题在相当程度上制约

了天然气水合物勘查和生产技术研发. 围绕这些科学问题, 需要对天然气水合物在高压环境下进行压力 (P)-温度 (T)-应力 (σ) 等复杂环境下的模拟与研究. 而模拟该复杂渗流环境需要结合固体系统偏应力、液体围压压力、气体孔隙压力、高温/低温条件等, 同时, 需要在 P - T - σ 的环境中对水合物进行原位信号测量, 进而深入了解天然气水合物的结构与热动力学属性. 天然气水合物的研究, 特别是开采可行性方面的研究, 涵盖了力学、物理、化学、地质学等综合学科的交叉, 需要在反应动力学特别是分解动力学方面实现模拟验证性实验. 在物质结构的研究中, 中子不带电, 可以穿透物质而没有破坏性, 从而给出物质体相的内力场信息 (如应力); 中子与原子核的作用并不随原子序数发生有规律的变化, 从而可以通过中子散射或成像技术更好地分辨轻元素和相邻的元素; 中子衍射具有高的穿透性, 可以在特殊的实验环境如高压、低温、强场和不同环境下测试和研究, 不仅可用于探索物质的静态微观结构, 还可以用于物质动力学过程的研究. 因而中子本身特性, 对天然气水合物安全高效的开发有着独特的优势, 也是必不可少的重要和关键的手段.

通常来讲, 水合物中水笼的构型是两个水分子之间通过一个氢原子和氧原子形成氢键而构成的笼状结构; 而分子大小尺寸合适便可以装到笼子当中, 并在合适的温度和压力条件下完成气体分子的包覆过程. 取决于形成的水笼的构型和连接方式, 天然气水合物主要可以形成以下3种不同的晶体结构: 结构I (后面用sI表示, 空间群为 $Pm\bar{3}n$), 结构II (后面用sII表示, 空间群为 $Fd\bar{3}m$) 和结构H (后面用sH表示, 空间群为 $P6/mmm$), 如图2所示.



(b)

Hydrate crystal structure	I		II		H		
	Small	Large	Small	Large	Small	Medium	Large
Cavity	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Description							
Number of cavities per unit cell	2	6	16	8	3	2	1
Average cavity radius (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91 [†]	4.06 [†]	5.71 [†]
Coordination number*	20	24	20	28	20	20	36
Number of waters per unit cell	46		136		34		

*Number of oxygens at the periphery of each cavity.

[†]Estimates of structure H cavities from geometric models.

图2 水合物3种主要结构的示意图 5¹²代表12个五元环形成的水笼, 5¹²6²代表12个五元环和两个六元环组成的水笼 (图片来源于文献[6])

Fig. 2. Three main crystal structures of clathrate hydrates. 5¹² means the pentagonal dodecahedra cages and 5¹²6² (tetradecahedron) indicates a water cage composed of 12 pentagonal and 2 hexagonal faces. The numbers in squares indicate the number of cage types. The figure is cited from Ref. [6].

sI型水合物的空间群是 $Pm\bar{3}n$, 立方结构, 晶胞长度约为 12 Å, 体积约为 1700 Å³. 理想的单胞组成可以表示为 2D·6 T·46 H₂O, 其中D和T分别代表 5¹²和 5¹²6²笼子, 因而其理想的化学计量比分子式为 $X \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$ (X 为水笼中的气体分子). 在气体分子过大而不能装载进小水笼当中时, 理想的组分就会变成 $X \cdot 7.67 \text{ H}_2\text{O}$, 此时只有大水笼被占据. 可以形成sI型水合物气体分子的尺寸处于 4.3和 5.3 Å 之间, 如 CH₄, CO₂, H₂S和 Xe气体[1]. 在单胞里面的两个 5¹²水笼分别由 20个水分子构成, 笼子中心到面的距离为 4.2 Å [7]; 5¹²6²笼子之间通过六角面相互连接起来形成空间网状结构. 从晶体学角度来讲, 水分子中的氧原子分布在 3个非等价的位置, 氢原子占据 6个非等价的位置. 形成 5¹²

水笼的水分子的构型与自由水或者 Ih 六相冰稍微不同. 例如, 水笼当中 O-O-O的夹角和六方冰 Ih 的四面体夹角相差 1.5°, 和自由水当中的夹角相差 3.5° [8].

sII型水合物的晶体结构也是立方的, 但其空间群是 $Fd\bar{3}m$, 晶胞参数为 17 Å, 体积为 4900 Å³. 在一个单胞中有 136个水分子, 包含 16个 5¹²水笼和 8个 5¹²6⁴水笼[7]. 如果每个水笼被一个分子气体所占据, 那么其化学式就可以写成 $X \cdot 5.66 \text{ H}_2\text{O}$; 如果只有大笼子被单分子占据的话, 化学式为 $X \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$. 在sI和sII型中的 5¹²水笼构型上没有大的区别, 只是sI结构中的水笼平均半径为 3.95 Å, sII结构中的平均半径为 3.91 Å. 由于 5¹²水笼中氧原子处在 4个不同的晶体结构点位上, 因此 5¹²水

笼是水合物笼子中偏离球形最多的笼子, 呈椭球状. sII 结构中由 28 个水分子构成的 $5^{12}6^4$ 水笼由于包含着 4 个六角面, 因而其可以装下的分子可以达到 6.6 Å. 在 sII 型水合物的单胞里面, 5^{12} 水笼通过共享五边形面在 [110] 方向链状排布, 而大水笼的中心有着金刚石原子排布的构型. 大水笼之间按照这种排布方式共享六角面, 在大水笼之外的孔隙处形成 5^{12} 水笼.

如果考虑到外太空的水合物, 第三种水合物结构 sH [9,10] 就会进入到我们的视线. sH 水合物是空间群 $P6/mmm$ 的六方结构, 晶胞参数为 $a \approx 12.3$ Å, $c \approx 9.9$ Å, 体积 $V \approx 1300$ Å³. 每个单胞中

的 3 个 5^{12} 水笼的构型和 sI/sII 结构水合物当中的类似. sH 结构中的 $4^35^66^3$ 水笼会稍微复杂些, 具体如图 2 所示. 在该结构中, 最大的笼子为 $5^{12}6^8$ 笼子, 可以装下直径大于 7 Å 的气体分子. sH 结构最初被认为只有在大分子和小分子气体混合的情况下才能存在. 随着实验的进展, 特别是在 1 GPa 的压力上发现了 sH 结构水合物, 暗示在冰川当中会大量的存在. 当所有水笼被填满后, 理想的组分为 $X \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.

在 3 种水合物中, 水笼的大小可以从 3.9 Å 到大于 7 Å 分布, 因而有超过 130 种化合物可以和水形成水合物 [11]. 原则上讲, 分子尺寸小于 3.5 Å 或大于 7.5 Å 是进不到 sI 和 sII 的水笼当中的 [8]. 图 3 给出了不同尺寸的气体分子及对应形成的水合物结构. 客体分子种类可以是一个原子或者分子, 并且其大小是决定形成水合物的重要参数. 客体分子极性带来的偶极距的相互作用会对水合物的形成动力学产生微弱的影响. 客体分子和主体水笼之间通过范德瓦耳斯力相互作用形成稳定的水合物结构.

2 水合物的中子表征

由于水合物主要由 C, H, O 等轻元素组成, 并且要在一定的压力下稳定或者合成, 因而中子衍射是研究水合物热力学和动力学、确定氢原子位置以及客体分子在水笼中无序分布的有力手段, 被证明为研究水合物的理想技术. 通过中子衍射可以确定特定温度和压力下的水框架结构以及水笼中的分子占据率. 作为最轻的元素, 氢原子只有一个电子, 因而有着最弱的 X 光散射截面. 而中子的散射强弱不随着元素序数单向变化, 因而对于轻元素的位置更加敏感 (图 4), 是研究水合物的重要手段. 除此之外, 中子有着非常强的穿透性, 可以研究在高压腔体内的水合物样品, 表征水合物中能源气体分子的摄取和释放的过程, 并研究客体分子和水笼的相互作用 [11,12]. 下面将详细介绍水合物研究的实验站、样品环境以及数据处理方法.

2.1 中子衍射实验站

原则上讲, 中子线站只要有足够的空间和准直系统, 并且具备相应的高压环境, 就可以从事高压中子水合物的研究. 下面介绍原位做水合物

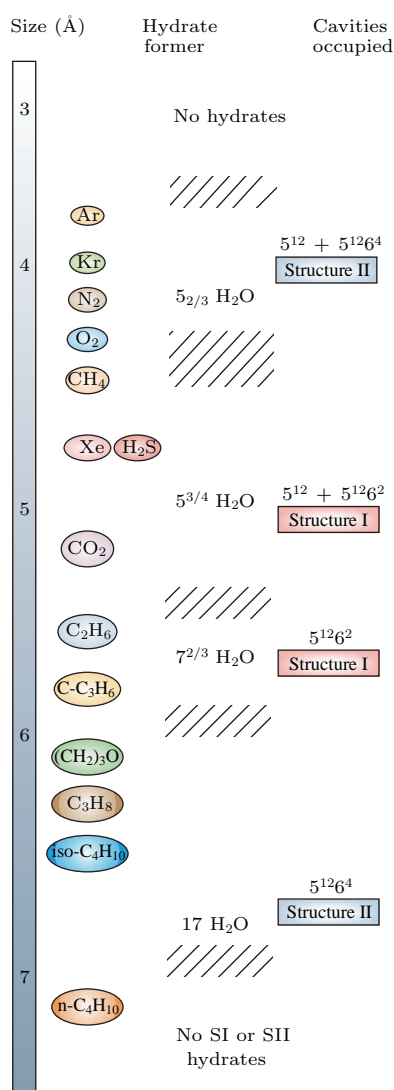


图 3 客体分子尺寸和包裹水笼大小之间的关系 (图引自文献 [6])

Fig. 3. Relationship of guest molecules versus cage size ranges. Along the line is the sizes (in Å) of the guest molecules in hydrates. The figure is cited from Ref. [6].

研究的几个代表性的中子线站. 如图5所示, 包括洛斯阿拉莫斯中子散射中心的HIPPO (high pressure, preferred orientation), 橡树岭国家实验室的

散裂中子中心的SNAP (spallation neutrons and pressure diffractometer) 和欧洲的Institute Laue-Langevin的高强度两轴谱仪D20等.

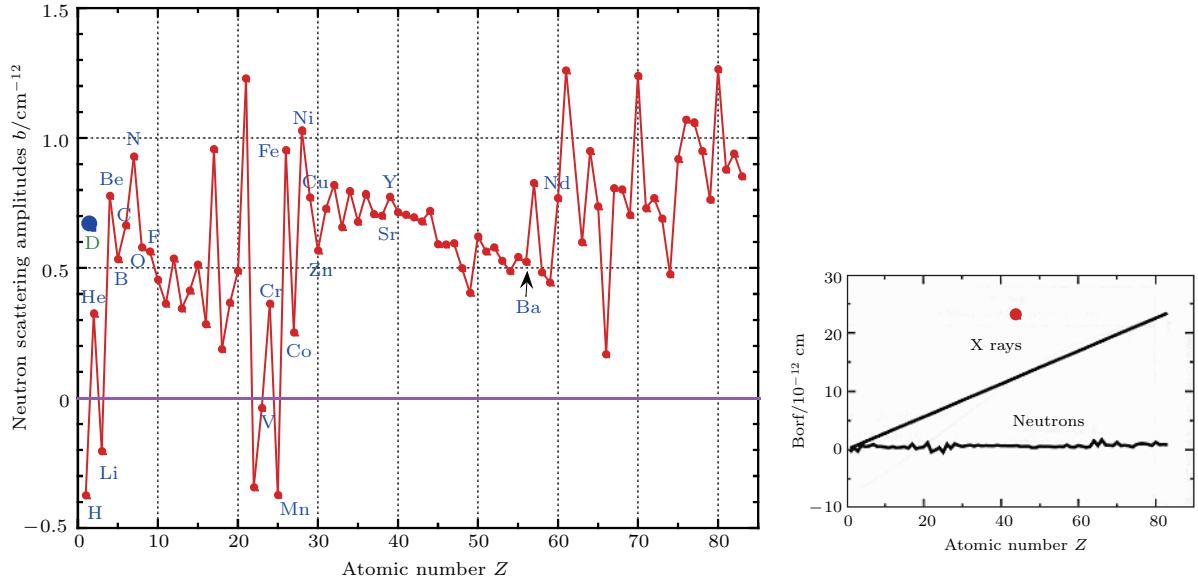


图4 原子序数和中子散射截面的关系, 右图给出的是中子与X光散射长度 b 的比较 (图引自文献 [11])
 Fig. 4. Atom number and the neutron scattering length amplitude relationship. Right figure shows the comparison of atomic number dependence vs. scattering length, b for X-rays and neutrons. The figure is cited from Ref. [11].

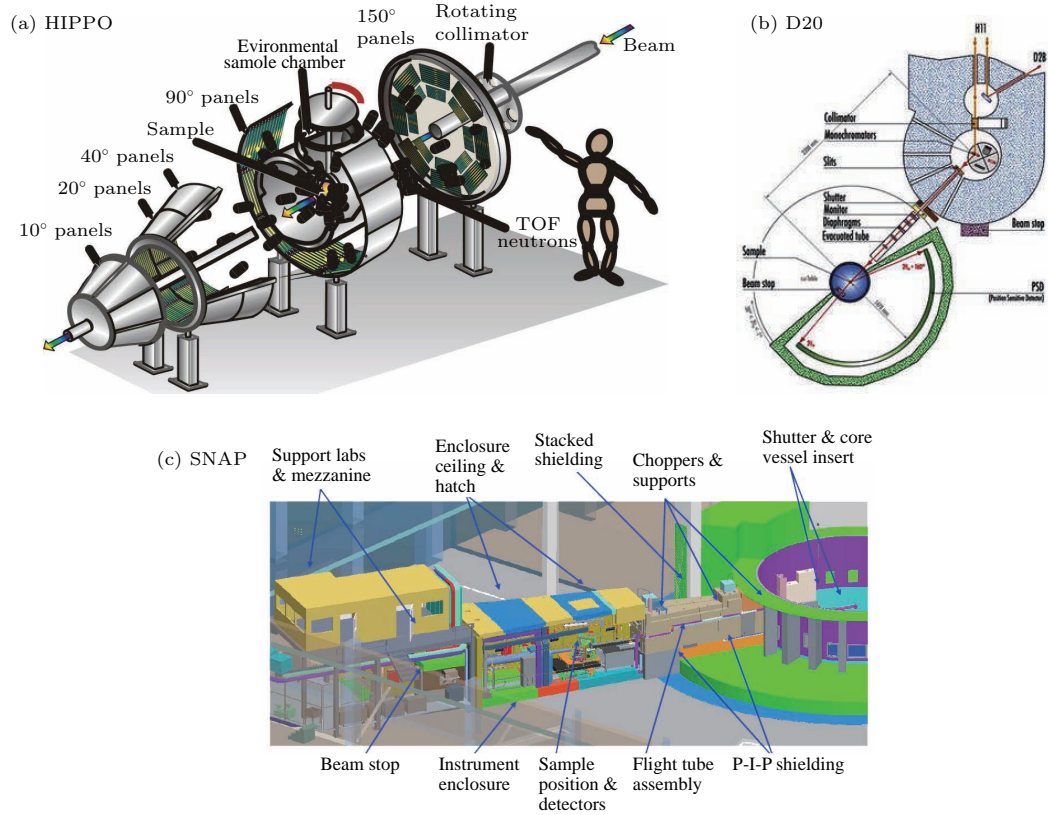


图5 HIPPO, D20 和 SNAP 中子线站的示意图 图片来源于洛斯阿拉莫斯中子中心, ILL 和橡树岭散裂中子源
 Fig. 5. Schematic draws of the HIPPO, D20, SNAP neutron beam lines (figures supplied by LANSCE-Lujan Center, ILL and SNS).

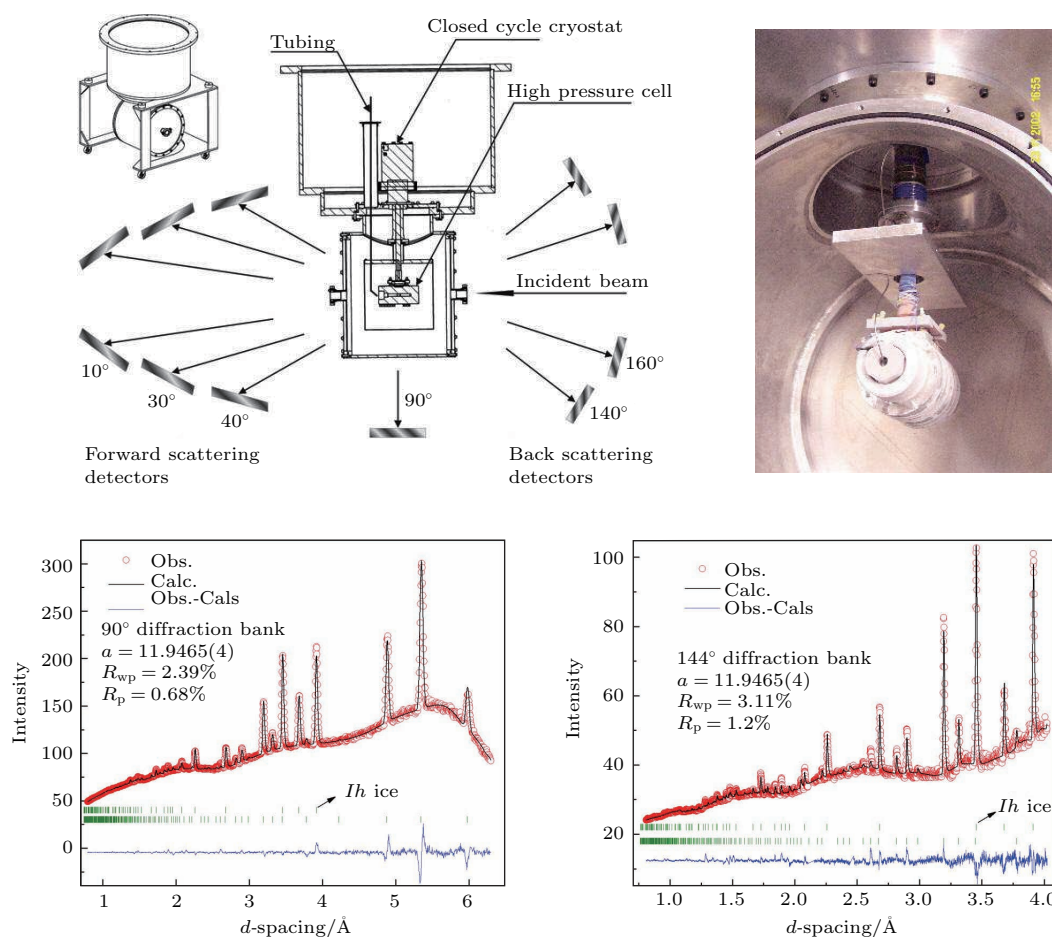


图6 HIPPO 实验站的高压低温水合物合成和衍射装置(左上), 高压样品腔在低温状态(右上)以及不同角度探测器得到的水合物样品的衍射图

Fig. 6. Schematic general view (top left corner) and the enlarged section view of the setup designed for high-pressure, low-temperature hydrostatic experiments at HIPPO, LANSCE [13]; top right panel is the photo of internal cell at liquid nitrogen temperatures attached to the closed cycle cryostat; lower panel are the representative neutron diffraction patterns of sI methane clathrate at 100 bar and 100 K ($2\theta = 90^\circ$, $\Delta d/d \sim 0.01$, and 144.45° , $\Delta d/d \sim 0.005$).

天然气水合物样品可以在低温状态(如液氮温度以下)保存在常压环境中. 为了研究水合物的形成、分解动力学和热力学过程以及水合物的相图, 必须要在高压的条件下做原位表征. 根据压力的不同, 水合物的高压腔体材料可以是金属钒 (200 bar, at HIPPO, NPDF of LANSCE-LC), 铝合金 (6000 bar at HIPPO, 4500 bar at ISIS) 以及钛锆合金 (1000 bar at NPDF of LANSCE-LC, 5600 bar at ISIS) [13,16]. 图6给出了HIPPO实验站进行水合物研究的设备和实验方案.

2.2 中子衍射水合物表征

一条高质量的水合物中子衍射谱, 除了可以提供晶体结构参数以外, 还可以给出以下信息: 确切的H/D原子的位置以及C, H, O的各向异性的温度因子; 不同温度压力下客体分子在各个水笼

中的占据率 [12–31]; 气体分子在水笼中的无序分布以及通过最大熵的方法 (maximum entropy model, MEM) [32,33] 测定原子的密度分布 [34–37]; 热力学及动力学过程 [38–43]. 在水合物中, 水笼的水分子由于无序的取向可以有6种可能的排列, 而水分子中的H/D原子位置一般采用Pauling的半氢占据模型 [44]. 图7给出了典型的 5^{12} 和 $5^{12}6^2$ 水笼在无序和有序下的示意图. D原子的各向异性位移是由于在不同氢键环境下横向和纵向振动 [24] 引起的水分子的无序引起的. 通过氢原子位置的确定可以得到氢氧的键长、键角以及不同水分子中氧原子和氢之间形成氢键的强弱, 进而可以评估形成水合物结构的稳定性. 例如, 形成氢键的氧和氢之间的距离会随着氢键的增强而变大, 可以用来确定水分子在不同分子纬度构型中的协同成键效应 [24,45].

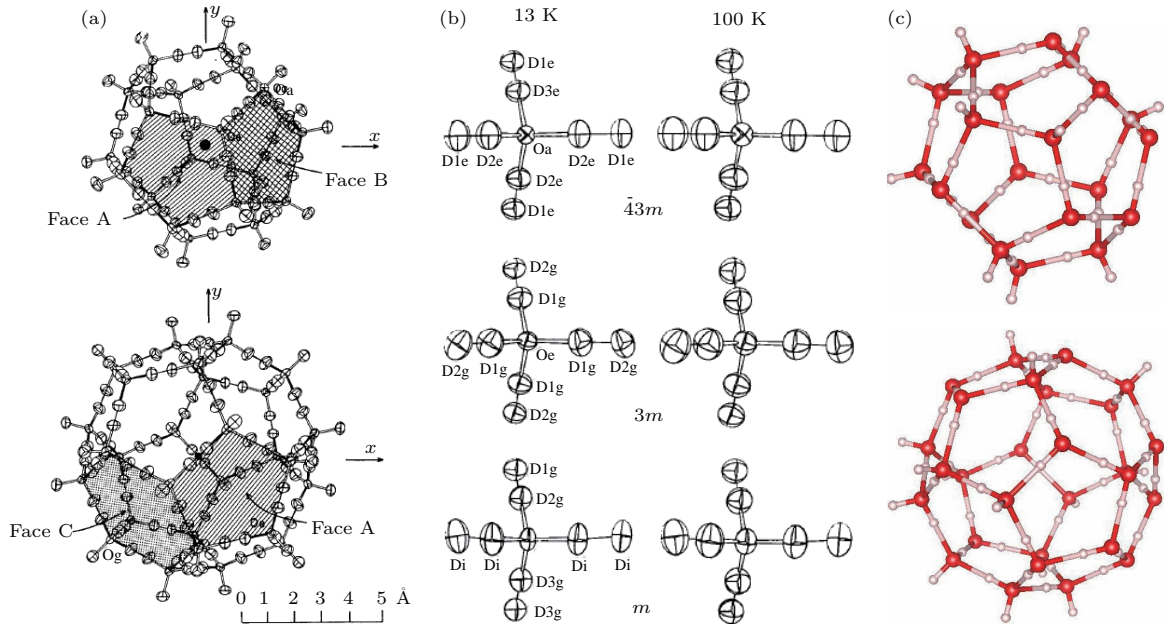


图7 (a) 5^{12} 和 5^{126^2} 水笼中 D 原子无序排列; (b) 3 个独特水分子的各向异性热振动椭球面; (c) 理论计算给出的 5^{12} 和 5^{126^2} 水笼中氢原子的有序排列 (图 7(a) 和 (b) 来源于文献 [24])

Fig. 7. (a) The 5^{12} and 5^{126^2} cages with D atoms in disordered positions; (b) the configurations of the three unique water molecules showing the anisotropic ellipsoid surface; (c) the ordered hydrogen position configuration of 5^{12} and 5^{126^2} cages in theoretical calculation for comparison. Figure (a) and (b) were from Ref. [24].

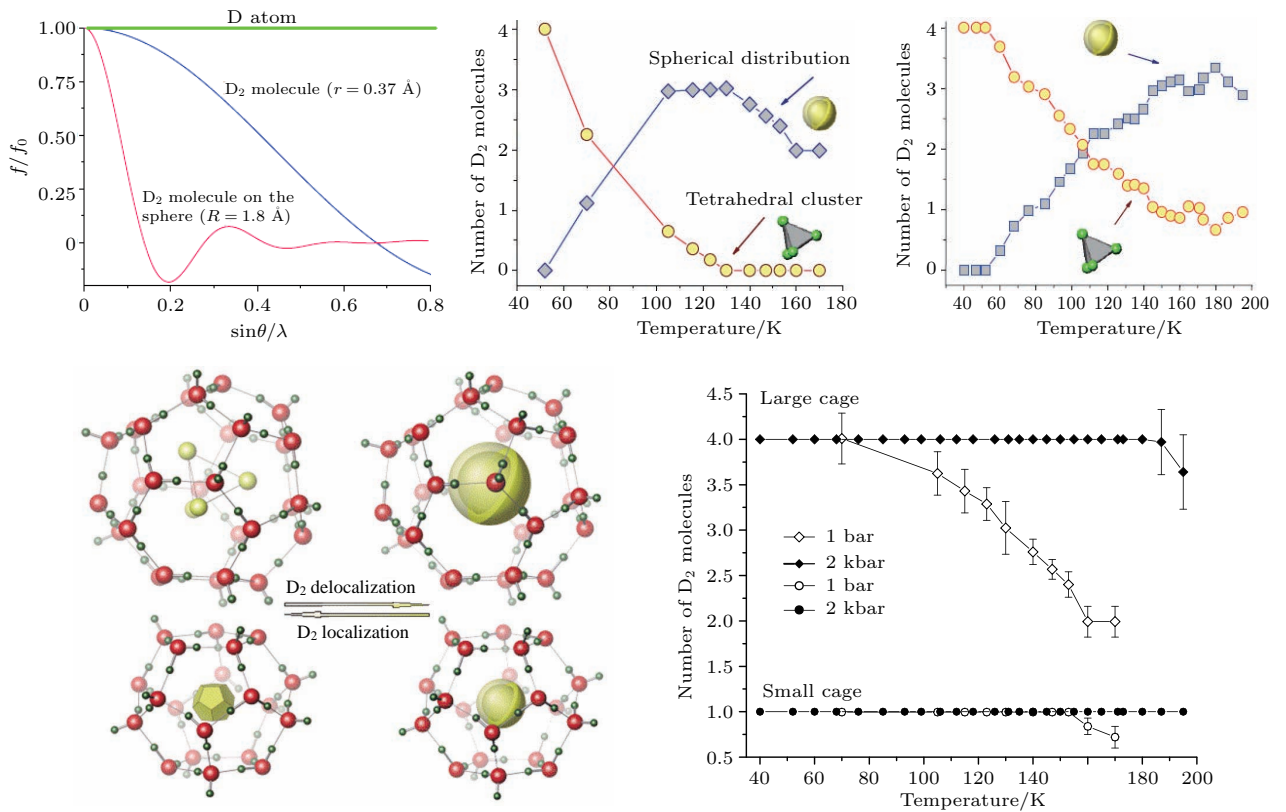


图8 氢气水合物的结构确定, 包括 D_2 分子的散射模型、氢分子在水笼中的位置、通过局域化和去局域化模型的线性组合得到在不同温压下的水笼占据率; 大水笼中的氢分子占据率在 2—4 个之间, 小水笼在 2 kbar 压力之前都是单分子占据 (图片来源于文献 [14])

Fig. 8. Hydrogen clathrate structural determination, including D_2 molecular scattering models, refinement of hydrogen molecules in cages, such as linear combination of localized and delocalized models in 5^{126^2} cages and variation of hydrogen occupancy in the clathrate as functions of temperature and pressure. The large cage occupancy varies between 2 and 4 hydrogen molecules and single occupancy of the small cage at pressure up to 2 kbar. Detailed information can be found in Ref. [14].

通过时间分辨的水笼在不同压力和温度下的占据率可以监测水合物形成和分解的动力学过程 [12-31,38-43]. 水合物研究的一个方向就是研究氢气水合物以及水合物储氢的能力. Wendy等 [18] 指出氢气水合物的水笼是多重占据的, 5^{12} 水笼可以容纳两个氢, $5^{12}6^2$ 水笼中可以放4个氢分子. 之后, Konstantin等 [14] 估算出水合物储氢能力能达到3.77 wt%. 通过中子衍射实验给出了氢气水合物的具体结构、温度压力下的水笼占据率, 特别给出了在不同温度下氢气在水笼中局域化和非局域化的具体模型(图8).

Kuhs研究组在水合物对不同气体分子的包覆方面做了大量系统的研究, 如甲烷水合物、氮气水合物、二氧化碳水合物、氧气水合物和空气水合物等 [19,23,29]. 这些水合物的水笼填充比率通过中子实验来表征, 并且和范德瓦耳斯/Platteeuw统计热力学理论以及蒙特卡罗分子动力学模拟来进行比

较印证. 可以预想, 高压下气体有着更高的渗透率, 因而会增加水笼的填充概率. 然而理论模拟 [46-49] 和实验结果符合得并不好, 暗示着实际情况更加复杂, 需要理论模型的进一步完善, 如考虑大水笼的双占据状态、实际样品的孔隙率等. 中子衍射有可能是探测和定性定量表征水合物相稳定或者亚稳性能的最好的方法 [19], 可提供精确的参数来改进理论模型.

通过时间分辨的中子衍射来监测水合物生成和分解过程, 可以清楚地理解在不同温度压力下水合物的形位变化, 为水合物实际开采提供有效的策略. 更为重要的是水合物所处的水文地质条件相当复杂, 并且经常是处在多相混合的状态, 因而其开采过程很难被预测. 而通过大块样品或者实际取样样品在模拟开采条件下进行中子实验有助于理解实际开采过程中的种种问题 [43]. 如图9所示,

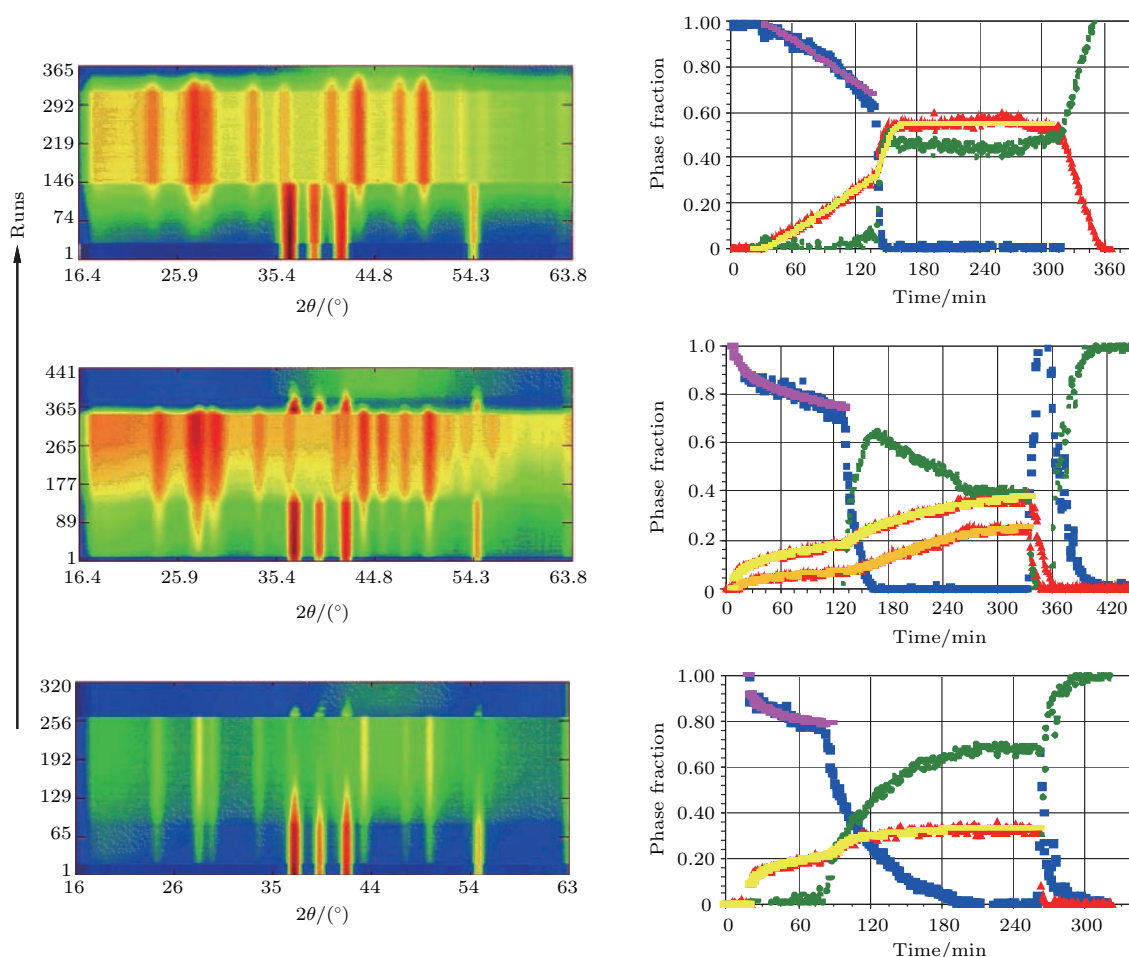


图9 水合物选定区域的2D衍射图谱(左)以及3个不同样品随着时间的变化不同相的比例变化: 氘代冰 (■), sII水合物 (▲), D₂O water 氘代水 (●) (图来自文献 [39])

Fig. 9. 2D diffraction patterns of selected region, and phase fraction versus time for three different samples. Symbols: D₂O ice (■), sII hydrate (▲), D₂O water (●). Graphs are from Ref. [39].

考虑到二氧化碳水合物和甲烷水合物的稳定区间, 可以使用二氧化碳气体注入开采甲烷水合物的方式来实现废气的存储和能源甲烷气体开采的双重目标, 这将在最后一个章节进行综合论述. Staykova 等 [41] 指出甲烷水合物和二氧化碳水合物会在气体和冰的界面处生长, 并通过时间分辨的中子实验验证了二氧化碳水合物比甲烷水合物的生长速度要快很多, 在二者气体有着相似的渗透率和相同的外压力下大概要快 3 倍, 图 10 给出了不同温度、压力和尺寸下甲烷和二氧化碳水合物的反应动

力学. 2012 年, 阿拉斯加的二氧化碳注入水合物开采计划利用原位实验来对开采过程中的参数进行了进一步的模拟. 尽管大多数水合物的热稳定相都被比较精确地表征, 但是水合物的亚稳定相的研究还是相对较少, 特别是在高应力下水合物亚稳相的形成有着特定的实际意义 [50–52]. 除此之外, 中子实验还可以追踪到水合物相变过程, 特别是水合物相变过程中的中间相, 这也是水合物研究的一个前沿科学问题. 该研究可以为水合物初步形成过程中的水笼生长和组合提供新的证据和观点.

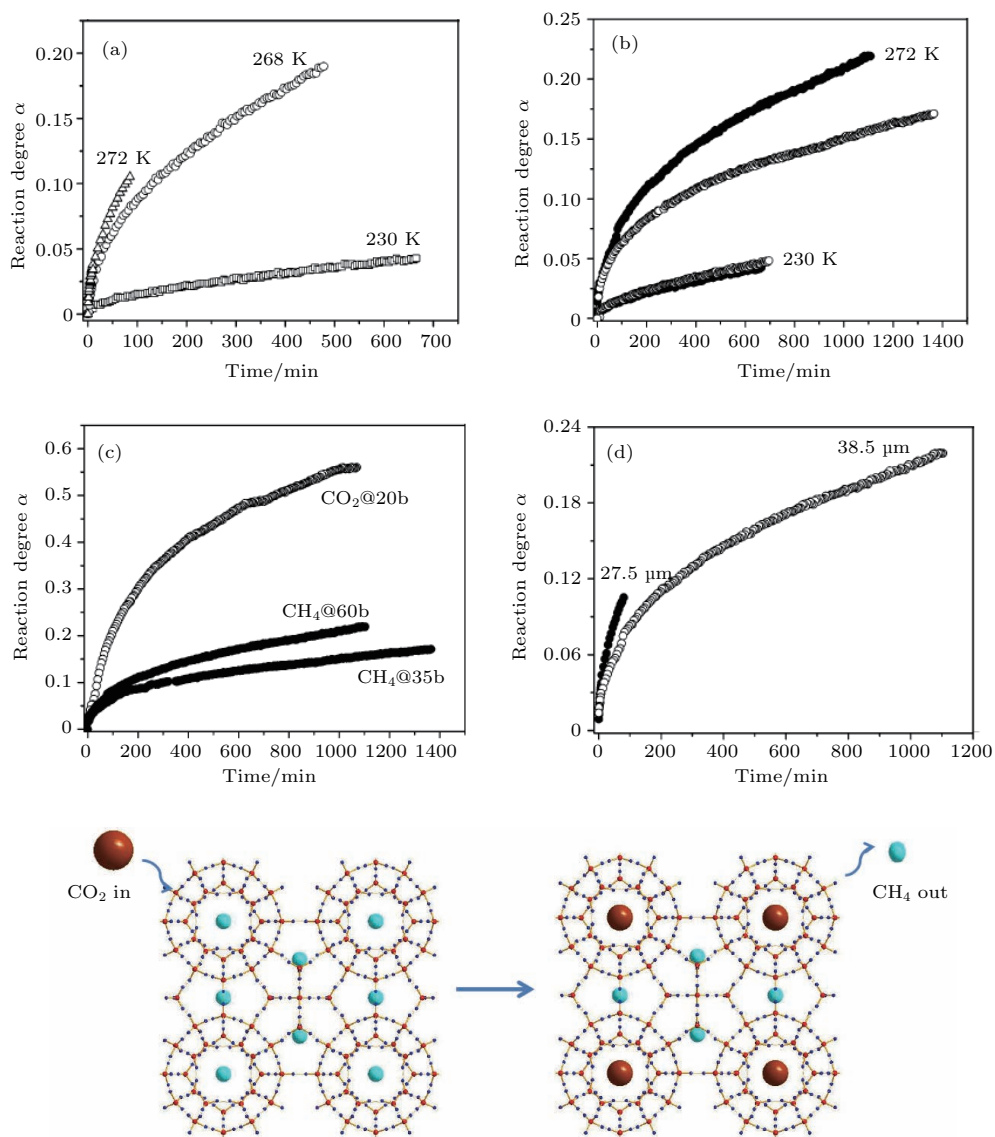


图 10 甲烷和二氧化碳水合物反应速率随着温度、压力和尺寸变化的关系; 通过示意图给出了 CO_2 取代水合物的过程 [41] (数据来自参考文献 [41])

Fig. 10. Up panel: temperature, pressure, and size dependency of the reaction kinetics of CH_4 and CO_2 clathrates; lower panel: schematic show of CH_4 substitution of CO_2 molecules in the clathrate. Data are from Ref. [41].

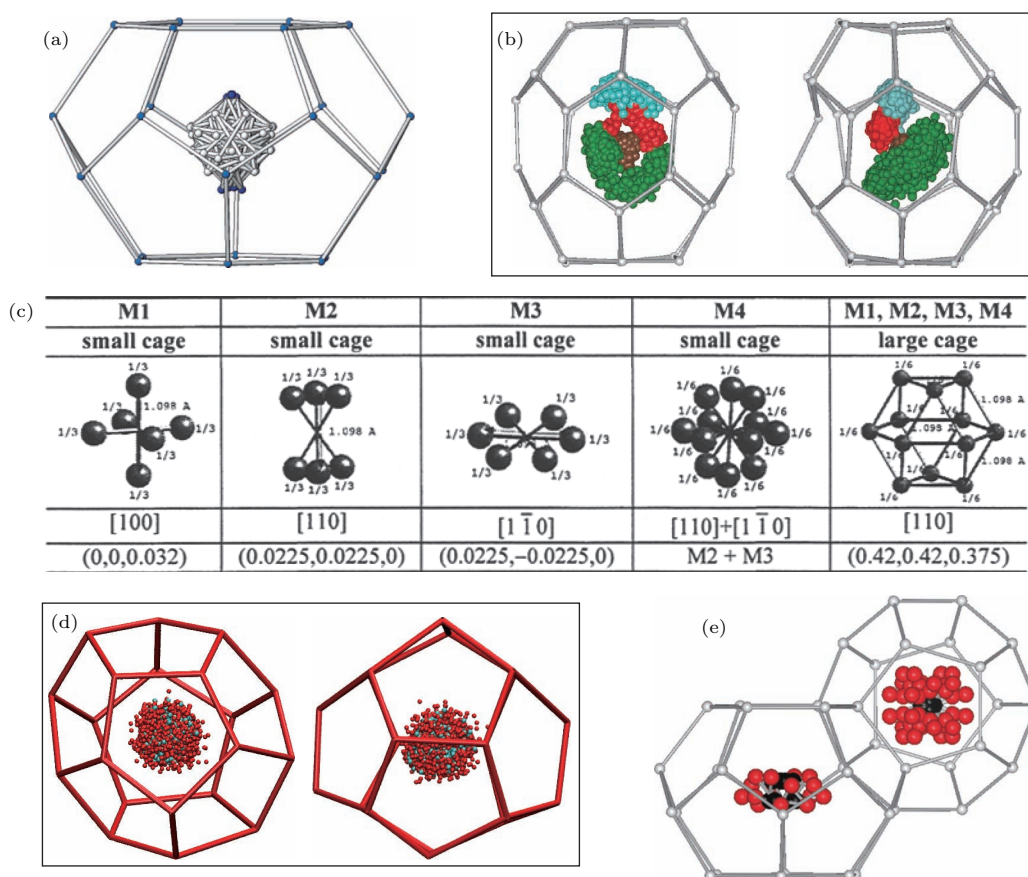


图 11 (a) TMO (trimethylene oxide) 分子在 sI 型水合物大笼子当中的所有可能位置, 温度为 173 K [53]; (b) NH (neohexane) 水合物在 sH 结构 $5^{12}6^8$ 水笼中的分布 [55]; (c) 通过不同的无序模型得到氮气水合物中子衍射图谱解析后的气体分布 [30]; (d) 通过分子动力学得到的一氧化碳分子在 5^{12} 水笼中的分布, 温度为 220 K [54]; (e) 在 sI 对称性限定下, 二氧化碳分子在 5^{12} 水笼和 $5^{12}6^2$ 水笼中的分布 [55]

Fig. 11. (a) Trimethylene oxide (TMO) molecule in the large cage of sI clathrate for all allowed positions at 173 K [53]; (b) view of hydrates of neohexane (NH) molecules in the structure H large ($5^{12}6^8$) cage [55]; (c) different molecule disordered models using convergence criteria of the refined neutron diffraction data of N_2 clathrate [30]; (d) the distribution of the CO molecule at different times in the 5^{12} cage of sI clathrate at 220 K from molecular dynamic simulation [54]; (e) CO_2 molecules distribution with full symmetry shown in 5^{12} cage and $5^{12}6^2$ cage of sI clathrate hydrate [55].

由于水合物的水笼和内部的包裹气体是通过弱的范德瓦耳斯力相互作用结合在一起, 因而气体分子在水笼中的分布处在一个无序的状态. 图 11 总结了在不同水合物笼子中气体的无序分布. 对水合物进行单晶样品的衍射是最理想的情况, 但实际上很难获得足够大的单晶样品进行中子实验, 小块单晶的 X 光衍射被认为是解决水合物晶体结构和客体分子有序度的第二好的方法 [53]. 例如氧杂环丁烷 (TMO) 和环氧乙烷 (EO) 的 sI 水合物晶体结构和动态信息可通过单晶 X 射线技术得到进一步的改善, 并且可以建立起和这些结构相关的动力学模型来解释 2H 的 NMR 数据. 而分子动力学是模拟客体分子在水笼中轨迹 [54] 的有效方式, 可

以验证 Rietveld 精修的结果. 例如结合分子动力学和中子衍射, Chazallon 等 [30] 通过这两种方式得到了水笼中氮气的分布并进行比较 (图 11 (c)). 对水笼中的气体分子无序的正确描述是得到不同压力下水笼填充比例、水合物形成及分解动力学热力学的基本前提.

对于主客体相互作用材料体系, 在这里是水合物体系 [55], 有效描述的另外一种方法是直接空间法 [56–58]. 直接空间法是确定气体分子分布的最有效的方法之一, 并且和气体在水笼中的初始位置无关. 而通过刚体方法对气体分子以及水分子进行限定可以减少精修的参数, 一定程度上克服数据质量不佳或者 X 光对轻原子不敏感等情形.

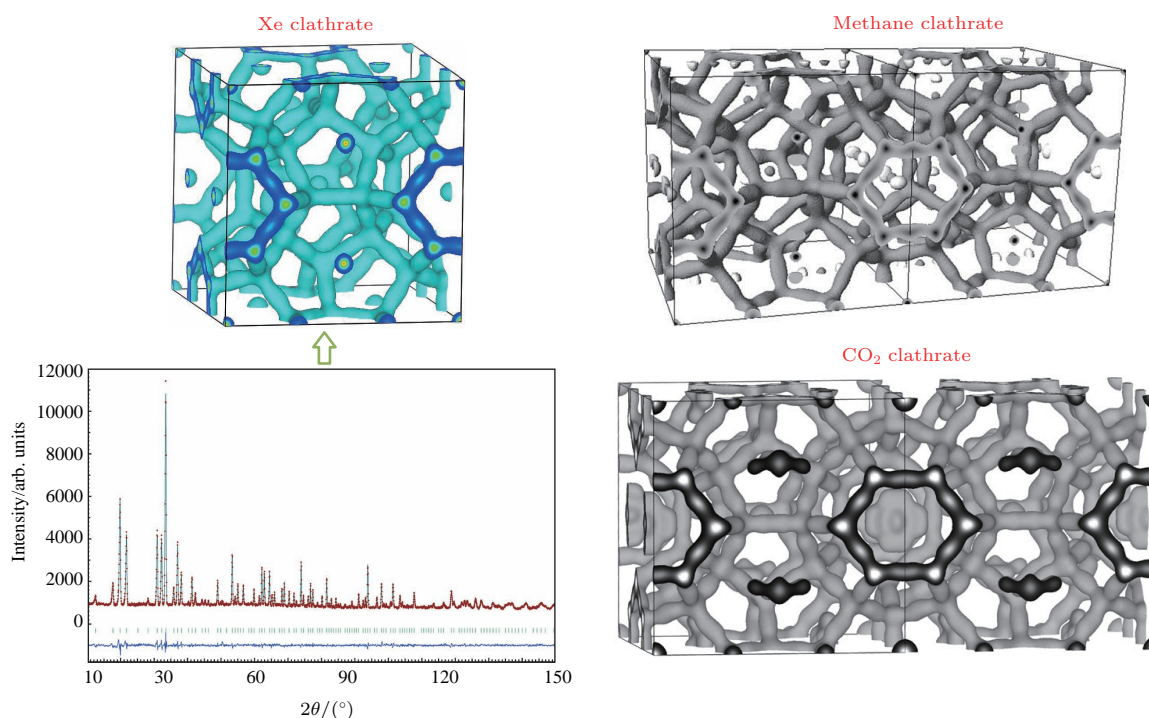


图 12 氙代 Xe 气水合物在 10 K 下的中子衍射图谱和核密度分布图 [37]; 右上是甲烷水合物 [34] 在 7 K 及右下二氧化碳水合物 [35] 在 10 K 下的核密度分布图

Fig. 12. Neutron diffraction pattern and nuclear density distribution map of Xe deuterium-hydrate at 10 K [37], nuclear density distribution map of methane clathrate [34] at 7 K and of CO₂ clathrate at 10 K [35].

由于中子衍射图谱采集在分钟和小时量级, 因此给出的是水合物在一定时间范围内分子的平均分布和无序状态, 因而是结构模型的一个最佳近似. 尽管如此, 通过高质量中子衍射数据的精修(大的 d 空间的覆盖以及高分辨)结合 MEM (最大熵方法) 可以给出水合物的核密度分布 [32–37], 如图 12 所示, 因此可以直观地给出客体分子在不同温度和压力下的 3D 分布图. 例如, 在洛斯阿拉莫斯中子中心的 HIPPO 实验站有着 5 个不同角度的中子探测器可以实现大的 d 空间的覆盖 (0.5—10.5 Å), 可以结合高角度衍射的高分辨率将一些靠近的峰给分辨出来. 通过这样的数据可以获得精确的傅里叶转换下的图, 再得到精确的初始原子位置, 进而获得准确的 3D 核密度分布图.

2.3 中子非弹散射水合物研究

通过非弹中子散射对水合物的研究 [59–67] 可以给出主客体之间的相互作用和低频动力学, 如分子动力学、非简谐振动、主客体振动的耦合、客体分子气体的高频拉伸振动以及水笼的稳定性 [59]. 但是非弹中子散射只能提供水合物晶格动力学等有限信息. 非弹中子散射的动量传输, 与中子的初始

和最终能量相关, 因此在小动量传输时只有少量的能量传输 [68]. 通过非弹中子研究的水合物包括甲烷、氢气、氮气、氧气、氩气、氦气水合物等.

3 水合物的开采

如上文所述, 天然气水合物处在特定的温度压力条件下, 其开采的方法可以通过改变水合物所处环境的温度、压力来打破水合物相平衡, 从而分解释放天然气, 达到开采的目的. 因而天然气水合物的开采主要分为热激发法、降压法、化学试剂法及 CO₂-CH₄ 置换法. 美国、日本、俄罗斯和中国都在水合物开采方面有着不同的进展. 去年中国首次海域天然气水合物(可燃冰)试采成功, 这标志着中国成为全球第一个实现了在海域可燃冰试开采中获得连续稳定产气的国家——连续产气 60 天, 累计 30 万立方米. 而试采成功只是万里长征迈出的关键一步, 要想实现商业化安全开采, 后续任务繁重——诸多关键基础科学问题亟需解决. 气体水合物通常处于极端复杂的水文地质环境中, 且分散存在于沉积物孔隙内. 可燃冰开发是一个高压渗流问题, 跨越微观、介观与宏观等多个尺度(图 13).

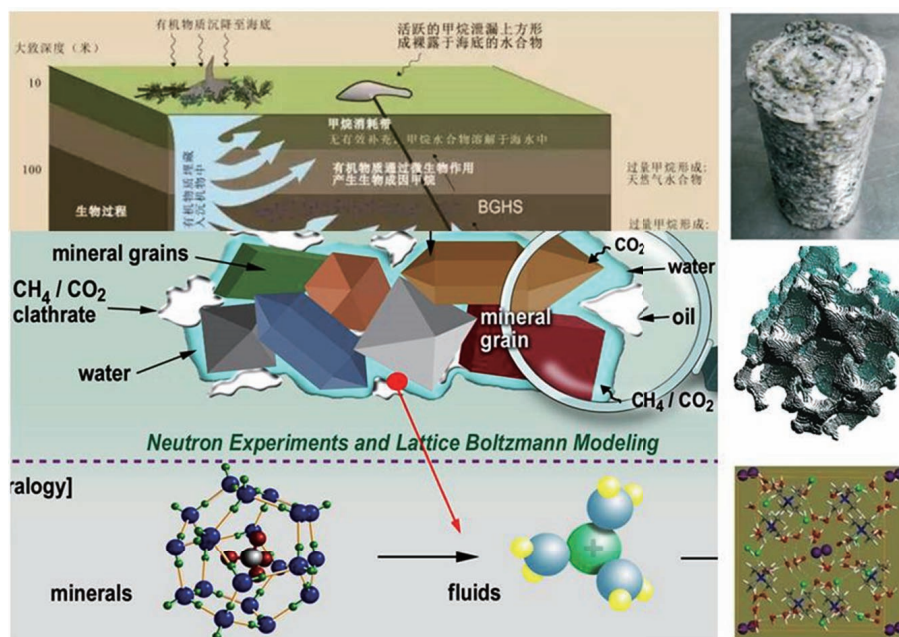


图 13 天然气水合物开采涉及的不同层面的问题, 从上到下为宏观-介观-微观

Fig. 13. Different scale of nature clathrate exploration, from continuum scale (10 cm–100 m) to pore scale (10 nm–10 cm), and down to nano-scale (< 10 nm).

如果开采不当, 也没有采取适当措施, 可能会诱发地层结构失稳, 探井坍塌, 甚至引起大规模海底滑坡; 大量甲烷的释放可以加速全球变暖, 因为温室效应方面甲烷远远高于二氧化碳; 如果大气中甲烷含量过高, 严重的可以引起生物群体灭绝(图 14).

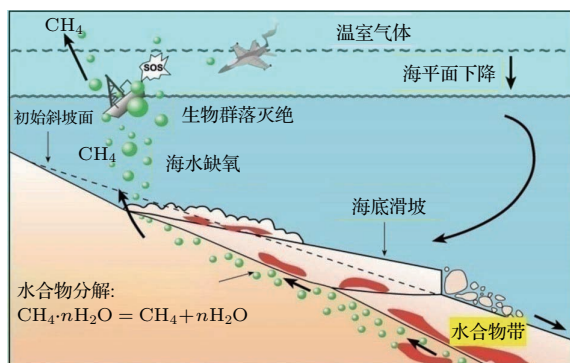


图 14 天然气水合物开采不当带来的危害

Fig. 14. Potential hazards of decomposition of natural clathrates.

在天然气水合物的开采方法中, 我们将详细介绍二氧化碳置换法水合物开采(图 15) [69]. 二氧化碳置换法可以实现能源甲烷气体的开采以及废气 CO₂ 的水合物封存两个目的, 而且实验和理论上证实, 该过程在热力学和动力学上是可以自发进行的. 在置换开采过程中, 由于形成二氧化碳水合

物, 不会导致大量天然气水合物的分解, 保持了地质力学稳定, 进而避免了山体滑坡、地震海啸等地质灾害.

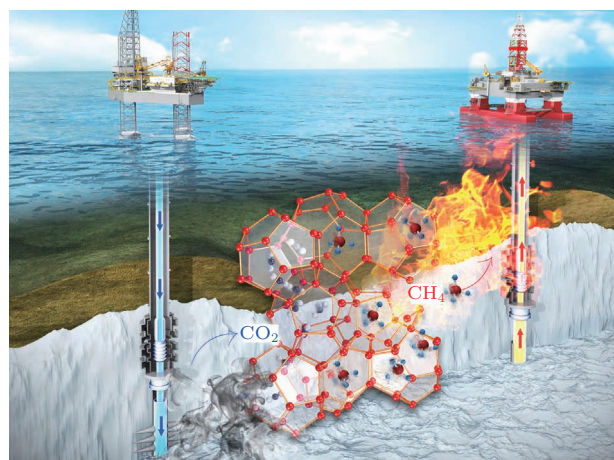


图 15 二氧化碳注入天然气水合物开采的示意图

Fig. 15. Schematic show of the concept of gas exchange in natural clathrates.

Ohgaki 等 [70] 第一次实验证实了水合物成藏中二氧化碳置换甲烷的可行性, 而对于实际开采, 在多孔介质中取代的可能性也进一步得到实验的证实 [71], 另外还需要考虑水合物中气体分子取代效率和速率问题. 在目前的实验中, 对二氧化碳甲烷水合物的取代大多是通过宏观物理量的测量来表征整个取代过程, 而对于取代的微观机理也大多

来自于理论上的模拟, 没有实验上的证据. 如通过 MRI (磁共振成像) 和气体渗透率等手段, Ersland 等 [72] 对砂岩介孔当中的水合物 CO_2 取代研究发现该过程的自发进行, 暗示在该过程中有甲烷水合物的分解; Jung 等 [73] 通过置换过程中电阻率和硬度的表征, 发现取代过程没有明显的硬度改变, 但是水合物是否分解没有明确的结论; Ota 等 [74] 通过拉曼光谱确定 CO_2 置换过程中的水合物分解, 并指出在取代过程中, CO_2 取代大水笼的速率要远远高于取代小水笼的速率; Stevens 等 [75] 通过 MRI 监测了甲烷水合物的生成, 并发现在 CO_2 替换过程中没有监测到自由水的生成, 但是也排除不了在 MRI 分辨极限外小范围内的水笼分解和水合物再生成.

对于 CO_2 取代甲烷水合物的普遍共识分为两个步骤: 第 1 步是 CO_2 气体和表面水合物直接接触进行取代, 该过程动力学比较快; 第 2 步是进一步的取代, 需要 CO_2 气体有一定的渗透率进入水合物的内部对深层的甲烷气体进行取代. 因而第 2 步是决定水合物最终取代效率和整体取代速率的关键步骤. 通过上面的工作陈述发现在取代过程中的微观机理并没有得到明确的证明. 特别是第 1 步

的过程中是否存在水合物的分解和再生成, 是否会改变表面水合物的形貌而阻止 CO_2 的进一步扩散, 进而阻止 CO_2 的进一步取代. Bai 等 [76] 通过分子动力学模拟认为在第二个阶段界面处的甲烷水合物首先是分解, 之后在表面处生成了非晶状态的 CO_2 水合物阻止了 CO_2 的进一步扩散, 而 Geng 等 [77] 也通过分子动力学给出了取代过程中的水合物的二次生成; Schicks 等 [78] 认为取代过程在分子层面上有水合物的分解和生成, 而 Ota 的进一步工作 [79] 也认为在取代过程中存在分解, 并且和水分子的重新排列相关联. 除此之外, 他们还进一步研究了饱和液体 CO_2 在分子层面与表面水合物的分解. Qi 等 [80] 通过分子动力学给出在取代过程中水合物并不发生分解而是水笼发生了瞬态的破裂; Tung 等 [81] 进一步给出了水合物中 CH_4 和 CO_2 单个水笼瞬态占据过程.

为了进一步提高 CO_2 的取代速率, 用 N_2/CO_2 混合气体来取代纯的 CO_2 气体进行注入是一个有效的办法. 前面提到 CO_2 更倾向于取代大水笼中的甲烷气体, 而 CO_2 气体进入小水笼的话需要 5^{12} 小水笼发生较大的扭曲, 因而需要较多的能量.

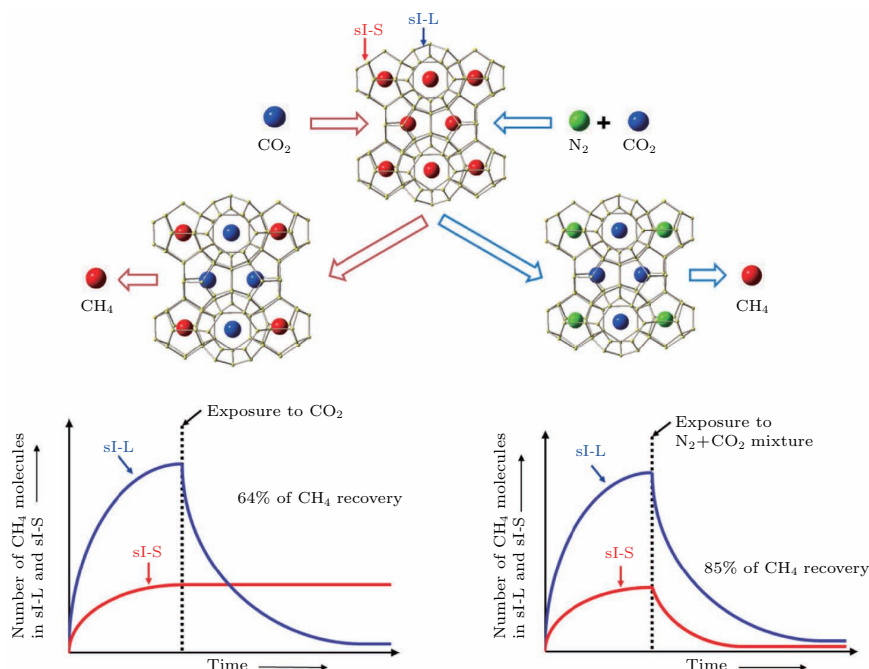


图 16 CO_2/N_2 混合气体注入提取甲烷 单独通过 CO_2 气体取代, 单独取代 sI 结构的大水笼, CH_4 气体的取代效率为 64%; 通过 CO_2/N_2 混合气体取代可以同时取代大水笼和小水笼, 因而可以大大提高取代效率

Fig. 16. Improvement in CH_4 recovery yield by using $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ mixture. When CO_2 is solely injected into CH_4 hydrate, a maximum 64% CH_4 recovery yield is anticipated because CH_4 molecules in $5^{12}6^2$ (sI-L) cages are mainly recoverable (left). On the other hand, when N_2 is added, the distinct roles of N_2 and CO_2 remarkably enhance CH_4 recovery yield (right).

而N₂气本身可以形成水合物,其分子大小和CH₄大小接近,因而可以相对容易地取代sI型水合物5¹²水笼中的甲烷气体.因此,在没有水合物分解的气体取代交换过程中,CO₂和N₂气体的相互补充作用可以大大提高甲烷的取代效率.在这个推论的基础上, Park等^[82]证明在无水条件下用CO₂和N₂混合气体取代甲烷水合物可以得到85%的取代效率(图16). Liu等^[83]进行了相关的实验,并证实N₂/CO₂混合气体确实可以提高取代速率,但是通过声波监测发现,无论是纯的CO₂取代还是N₂/CO₂混合气体取代,都会造成沉积层硬度的下降,特别是含有N₂气的混合气体.

除此之外,CO₂注入取代甲烷水合物也可以和减压法相结合,来进一步提高甲烷的产率. Zhao等^[84]结合了这两种方法.在CO₂注入的第1个阶段,CO₂气体和表面的水合物可以很快地反应;当进入到第二个阶段,由于表层水合物对CO₂气体传输路径的阻挡,降低CO₂的传输和扩散,因而大大降低了取代速率.而此时通过减压法可以使部分甲烷水合物得到分解,提供CO₂进一步扩散到内层水合物的路径,进而可以促进进一步的取代,提高甲烷的产率.

4 结论和展望

总而言之,可燃冰作为21世纪最具有价值的能源之一,受到世界各国的瞩目.通过分析可燃冰的结构、实验表征技术以及开采方法和困难,可以对水合物研究有一个整体的掌控.目前中国在可燃冰的开采上取得了长足的进步,对推动能源生产和消费革命具有重要而深远的影响.而我们需要建立大型的包括中子技术在内的实验平台和大科学装置,来全面深入系统地研究在不同水文地质条件下的水合物成藏稳定性和开采技术;通过大量的实验数据和理论模拟来为实际的勘查开采提供保障支持.向地球深部进军,依靠科技进步,保护海洋生态,促进天然气水合物勘查开采产业化进程.

感谢美国能源部支持的洛斯阿拉莫斯实验室的中子散射中心提供部分实验数据.

参考文献

[1] Sloan E D, Ann K C 2007 *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (3rd Ed.) (Chemical Industries Series: CRC

Press)

[2] Keith C H, Peter G B 2009 *Annu. Rev. Mar. Sci.* **1** 303

[3] Paull C K, Dillon W P 2001 *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. Geophys. Monogr. Ser.* (Vol 124) (Washington: Am. Geophys. Union) pp3-18

[4] Milkov A V 2005 *Org. Geochem.* **36** 681

[5] Kvenvolden K A 2000 *Ann. NY Acad. Sci.* **912** 17

[6] Sloan Jr E D 2003 *Nature* **426** 353

[7] Berez E, Balla-Achs M 1983 *Gas Hydrates* (New York: Elsevier Science Publishing Company Inc.)

[8] Sloan E D 1998 *Clathrate Hydrates of Natural Gases* Marcel Dekker (Inc.: New York)

[9] Khokhar A A, Gudmundsson J S, Sloan E D 1998 *Fluid Phase Equilibria* **150/151** 383

[10] Strobel T A, Koh C A, Sloan E D 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 1885

[11] Krawitz A D 2001 *Introduction to Diffraction in Materials Science and Engineering* (New York: John Wiley and Sons, Inc.)

[12] Zhao Y, Xu H, Daemen L L, Lokshin K, Tait K T, Mao W L, Luo H, Currier R P, Hickmott D D 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 5727

[13] Lokshin K A, Zhao Y 2005 *Rev. Sci. Instr.* **76** 063909

[14] Lokshin K A, Zhao Y, He D, Mao W L, Mao H K, Hemley R J, Lobanov M V, Greenblatt M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 125503

[15] Tait K T 2007 *Dissertation for Doctoral Degree* (Phoenix: Department of Geosciences, the University of Arizona)

[16] Kirichek O, Done R, Goodway C M, Kibble M G, Evans B, Bowden Z A 2012 *JPCS* **340** 012008

[17] Zhao Y, Zhang J, Xu H, Lokshin K A, He D, Qian J, Pantea C, Daemen L L, Vogel S C, Ding Y, Xu J 2010 *Appl. Phys. A* **99** 585

[18] Mao W L, Mao H K, Goncharov A F, Struzhkin V V, Guo Q, Hu J, Shu J, Hemley R J, Somayazulu M, Zhao Y 2002 *Science* **297** 2247

[19] Klapproth A, Goreschnik E, Staykova D, Klein H, Kuhs W F 2003 *Can. J. Phys.* **81** 503

[20] Kuhs W F, Chazallon B, Radaelli P G, Pauer F 1997 *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **29** 65

[21] Struzhkin V V, Militzer B, Mao W L, Mao H K, Hemley R J 2007 *Chem. Rev.* **107** 4133

[22] Mulder F M, Wagemaker M, van Eijck L, Kearley G J 2008 *Chem. Phys. Chem.* **9** 1331

[23] Chazallon B, Kuhs W F 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 308

[24] McMullan R K, Kwick A 1990 *Acta Cryst. B* **46** 390

[25] Tse J S, Handa Y P, Ratcliffe C I, Powell B M 1986 *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **4** 235

[26] Fortes A D, Brodholt J P, Wood I G, Vocadlo L, Jenkins H D B 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 10806

[27] Henning R W, Schultz A J, Thieu V, Halpern Y 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 5066

[28] Rondinone A J, Chakoumakos B C, Rawn C J, Ishii Yoshinobu 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 6046

- [29] Klapproth A, Chazallon B, Kuhs W F 1999 *Monte-Carlo sorption and neutron diffraction study of the filling isotherm in clathrate hydrates. AIP Conference Proceedings* **479** 70–73
- [30] Chazallon B, Klapproth A, Kuhs W F 1999 *Molecular-dynamics modeling and neutron powder diffraction study of the site disorder in air clathrate hydrates. AIP Conference Proceedings* **479** 74–77
- [31] Ikeda T, Yamamuro O, Matsuo T, Mori K, Torii S, Kamiyama T, Izumi F, Ikeda S, Mae S 1999 *J. Phys. Chem. Sol.* **60** 1527
- [32] Izumi F, Kawamura Y 2006 *Bunseki Kagaku* **55** 391
- [33] Izumi F, Momma K 2011 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **18** 022001
- [34] Hoshikawa A, Igawa N, Yamauchi H, Ishii Y 2005 *J. Phys. Chem. Sol.* **66** 1810
- [35] Igawa N, Taguchi T, Hoshikawa A, Fukazawa H, Yamauchi H, Ustumi W, Ishii Y 2010 *J. Phys. Chem. Sol.* **71** 899
- [36] Tulk C A, Klug D D, Chakoumakos B C, Yang L 2009 *Phys. Rev. B* **80** 052101
- [37] Igawa N, Taguchi T, Hoshikawa A, Yamauchi H, Birumachi A, Ishii Y 2011 *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **18** 022021
- [38] Murshed M M, Schmidt B C, Kuhs W F 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 247
- [39] Klapproth A, Piltz R O, Peterson V K, Kennedy S J 2011 *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates* Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17–21, 2011 pp17–21
- [40] Halpern Y, Thieu V, Henning W R, Wang X, Schultz A J 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 12826
- [41] Staykova D K, Hansen T, Salamatin A N, et al. 2002 *Proceeding of the Fourth International Conference on Gas hydrates* Yokohama, Japan, May 19–23, 2002
- [42] Staykova D K, Kuhs W F, Salamatin A N, Hansen T 2003 *Model. J. Phys. Chem. B* **107** 10299
- [43] Kuhs W F, Genov G, Staykova D K, Hansen T 2004 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 4917
- [44] Pauling L 1935 *J. Am. Chem. Soc.* **57** 2680
- [45] Wernet P, Nordlund D, Bergmann U, Cavalleri M, Odellius M, Ogasawara H, Naslund L A, Hirsch T K, Ojamae L, Glatzel P, Pettersson L G M, Nilsson A 2004 *Science* **304** 995
- [46] van der Waals J H, Platteeuw J C 1959 *Adv. Chem. Phys.* **2** 1
- [47] Parrish W R, Prausnitz J M 1972 *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **11** 26
- [48] Munck J, Skjold-Jorgensen S, Rasmussen P 1988 *Chem. Eng. Sci.* **43** 2661
- [49] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, Dinola A, Haak J R 1981 *Proceedings of the Fourteenth Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry* (Vol 4) Israel, Jerusalem, April 13–16, 1981 pp331–342
- [50] Grim R G, Kerkar P B, Shebowich M, Arias M, Sloan E D, Koh C A, Sum A K 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 18557
- [51] Walsh M R, Koh C A, Sloan E D, Sum A K, Wu D T 2009 *Science* **326** 1095
- [52] Walsh M R, Rainey J D, Lafond P G, Park D H, Beckham G T, Jones M D, Lee K H, Koh C A, Sloan E D, Wu D T, Sum A K 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 19951
- [53] Udachin K A, Ratcliffe C I, Ripmeester J A 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 11366
- [54] Manesh H M, Alavi S, Woo T K, Ashrafizaadeh M, Najafi B 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 8821
- [55] Takeya S, Udachin K A, Moudrakovski I L, Susilo R, Ripmeester J A 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 524
- [56] Harris K D M, Cheung E Y 2004 *Chem. Soc. Rev.* **33** 526
- [57] Favre-Nicolin V, Cerny R F O X 2002 *J. Appl. Crystallogr.* **35** 734
- [58] Cerny R, Favre-Nicolin V 2007 *Z. Kristallogr.* **222** 105–113
- [59] Schober H, Itoh H, Klapproth A, Chihai V, Kuhs W F 2003 *Eur. Phys. J. E* **12** 41
- [60] Tse J S, Klug D D, Zhao J Y, Sturhahn W, Alp E E, Baumert J, Gutt C, Johnson M R, Press W 2005 *Nat. Mat.* **4** 917
- [61] Itoh H, Chazallon B, Schober H, Kawamura K, Kuhs W F 2003 *Can. J. Phys.* **81** 493–501
- [62] Ulivi L, Celli M, Giannasi A, Ramirez-Cuesta A J 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 104242
- [63] Tait K T, Trouw F, Zhao Y 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 134505
- [64] Ikeda-Fukazawa T, Yamaguchi Y, Nagashima K, Kawamura K 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 224506
- [65] Celli M, Colognesi D, Ulivi L, Zoppi M, Ramirez-Cuesta A J 2012 *J. PCS* **340** 012051
- [66] Chazallon B, Itoh H, Koza M, Kuhs W F, Schober H 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 4809
- [67] Jones C Y, Peral I 2004 *Am. Mineral.* **89** 1176
- [68] Baumert J 2003 *Ph. D. Dissertaion* (Kiel, German: Christian-Albrechts-Universitat)
- [69] Koh D Y, Kang H, Lee J W, Park Y J, Kin S J, Lee J Y, Lee J Y, Lee H 2016 *Appl. Energy* **162** 114
- [70] Ohgaki K, Takano K, Sangawa H, Matsubara T, Nakano S 1996 *J. Chem. Eng. Jpn.* **29** 478
- [71] Smith D H, Seshadri K, Wilder J W 2001 *J. Energy Environ. Res.* **1** 101
- [72] Ersland G, Husebo J, Graue A, Kvamme B 2009 *Energy Procedia* **1** 3477
- [73] Jung J W, Santamarina J C 2010 *Geochem. Geophys. Geosy.* **11** Q0AA13
- [74] Ota M, Saito T, Aida T, Watanabe M, Sato Y, Smith Jr R L, Inomata H 2007 *AICHE J.* **53** 2715
- [75] Stevens J C, Howard J J, Baldwin B A, Ersland G, Husebo J, Graue A 2008 *The 6th International Conference on Gas Hydrates* Vancouver, British Columbia, July 6–20, 2008
- [76] Bai D, Zhang X, Chen G, Wang W 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 7033
- [77] Geng C Y, Wen H, Zhou H 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 5463

- [78] Schicks J M, Spangenberg E, Giese R, Steinhauer B, Klump J, Luzi M 2011 *Energies* **4** 151
- [79] Ota M, Abe Y, Watanabe M, Smith Jr R L, Inomata H 2005 *Fluid Phase Equilib.* **228/229** 553
- [80] Qi Y X, Ota M, Zhang H 2011 *Energy Convers. Manage.* **52** 2682
- [81] Tung Y T, Chen L J, Chen Y P, Lin S T 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 15295
- [82] Park Y, Kim D Y, Lee J W, Huh D G, Park K P, Lee J, Lee H 2006 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **103** 12690
- [83] Liu B, Pan H, Wang X H, Li F G, Sun C Y, Chen G G 2013 *Energies* **6** 6242
- [84] Zhao J F, Zhang L X, Chen X Q, Zhang Y, Liu Y, Song Y C 2016 *Energ. Explor. Exploit.* **34** 129

SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

Structure and properties of nature clathrate and its application in energy and environmental science*

Zhu Jin-Long¹⁾ Zhao Yu-Sheng^{2)†} Jin Chang-Qing^{3)‡}

1) (Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100094, China)

2) (Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

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

(Received 3 September 2018; revised manuscript received 20 November 2018)

Abstract

Clathrate hydrates are energy and environmental related materials for energy storage and extraction, as well as for waste gas sequestration. The three general structures of natural clathrates, structure I, structure II and structure H are reviewed in the aspects of stability, cage size, and preferred guest molecule encapsulation. Neutron scattering technique has its unique advantage of clathrate hydrates characterization, such as large bulk property determination, penetration of high pressure vessel and the clathrate sample inside, sensitive to light elements (clathrate hydrates mainly containing C, H, and O atoms). Neutron diffraction and inelastic neutron scattering of clathrate hydrates are covered on the abilities of H/D atoms positions and anisotropic thermal parameters, pressure-temperature-dependent guest molecule occupancy, the disordered distributions of guest molecules and the nuclear density distributions, the thermodynamic and kinetic process of formation and decomposition, the translational and rotational vibration models of guest molecules and their quantum state transitions. Using CO₂ to gently replace CH₄ in methane hydrate is one of the most attractive exploiting schemes for its benefits to both geologic hazard consideration and cost efficiency (energy extraction and CO₂ sequestration).

Keywords: clathrate hydrates, high pressure, neutron scattering, CO₂ injection

PACS: 82.75.-z, 62.50.-p, 83.85.Hf, 92.20.Xy

DOI: 10.7498/aps.68.20181639

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11775011).

† Corresponding author. E-mail: zhaoy@sustc.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jin@iphy.ac.cn

表/界面水的扫描探针技术研究进展

尤思凡 孙鲁晔 郭静 裘晓辉 江颖

Recent advances in probing surface/interfacial water by scanning probe microscopy

You Si-Fan Sun Lu-Ye Guo Jing Qiu Xiao-Hui Jiang Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 016802 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20182201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于 GaN 同质衬底的高迁移率 AlGaN/GaN HEMT 材料

Highmobility AlGaN/GaN high electronic mobility transistors on GaN homo-substrates

物理学报.2018, 67(7): 076801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172581>

多层纳米 AlGaIn 薄膜制备及其场发射性能

Preparations and field emission properties of multilayer AlGaIn nanofilm

物理学报.2016, 65(23): 236803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.236803>

基底表面纳米织构对非晶四面体碳膜结构和摩擦特性的影响研究

Effect of ion-beam surface modification technology on the variation of surface texture

物理学报.2015, 64(3): 036801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.036801>

高速率沉积磁控溅射技术制备 Ge 点的退火生长研究

Study on the annealing growth of Ge dots at high deposition rate by using magnetron sputtering technique

物理学报.2014, 63(15): 156802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.156802>

氢气引入对宽光谱 Mg 和 Ga 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜的特性影响

Influence of H₂ introduction on wide-spectrum Mg and Ga co-doped ZnO transparent conductive thin films

物理学报.2014, 63(3): 036801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.036801>

专题: 水科学重大关切问题研究

表/界面水的扫描探针技术研究进展*

尤思凡^{1) #} 孙鲁晔^{2)3) #} 郭静⁴⁾ 裘晓辉^{2)3) †} 江颖^{1)5)6) ‡}

1) (北京大学物理学院量子材料科学中心, 北京 100871)

2) (国家纳米科学中心, 北京 100190)

3) (中国科学院大学, 北京 100049)

4) (北京师范大学化学学院, 北京 100875)

5) (量子物质协同创新中心, 北京 100871)

6) (中国科学院大学拓扑量子计算卓越创新中心, 北京 100190)

(2018年12月14日收到; 2018年12月20日收到修改稿)

表面和界面水在自然界、人们的日常生活以及现代科技中无处不在. 它在物理、化学、环境学、材料学、生物学、地质学等诸多基础学科和应用领域起到至关重要的作用. 因此, 表面和界面水的功能与特性的研究, 是水基础科学的一项核心任务. 然而, 由于水分子之间氢键相互作用的复杂性, 及其与水-固界面相互作用的竞争, 使得表(界)面水对于局域环境的影响非常敏感, 往往需要深入到分子层次研究其微观结构和动力学过程. 近年来, 新型扫描探针技术的发展使得人们可以在单分子甚至亚分子尺度上对表(界)面水展开细致的实空间研究. 本文着重介绍几种代表性的扫描探针技术及其在表(界)面水体系中的应用, 包括: 超高真空扫描隧道显微术、单分子振动谱技术、电化学扫描隧道显微术和非接触式原子力显微术. 此外, 本文还将对表(界)面水扫描探针技术研究面临的挑战和未来发展方向进行了展望.

关键词: 表/界面水, 扫描隧道显微镜, 非接触式原子力显微镜, 单分子振动谱**PACS:** 68.35.Ja, 68.37.Ef, 68.37.Ps, 82.37.-j**DOI:** 10.7498/aps.68.20182201

1 引言

水作为人们赖以生存的资源一直备受关注. 火星上水的遗迹给了人们移民外星的可能; 南水北调工程则牵涉到数以千万国人的水源. 除了这样涉及人类福祉和未来的探索, 水也是科学界关注的焦点. 分子结构看似简单的水却具有很多独特的物理和化学性质. 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扮演着非常核心的角色. 由于氢键相互作用的复杂性, 至今水仍然是自然界最为神秘的物质之一. 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). 水与外界的相互作用是通过“表面和界面”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, 研究表(界)面水的微观结构和相关动力学过程对于理解和操控水的特性有着关键的作用. 表(界)面水的研究涉及到表面科学、催化、电化学、人工降雨、机翼防冻等从基础到应用诸多领域, 并在其中处于核心地位.

* 国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0300901, 2017YFA0205001, 2017YFA0205003)和国家自然科学基金(批准号: 11634001, 21725302, 21425310)资助的课题.

同等贡献作者

† 通信作者. E-mail: xhqi@nanoctr.cn

‡ 通信作者. E-mail: yjiang@pku.edu.cn

表(界)面水不仅涉及水-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,决定了表(界)面水的很多独特性质,比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.表(界)面水的常规研究实验手段是光谱、核磁共振、X射线晶体衍射、中子散射等谱学和衍射技术.然而,这些研究手段有一个共同的问题,就是空间分辨能力都局限在几百纳米到微米的量级,得到的信息往往是众多水分子叠加在一起之后的平均效应,无法得到单个氢键的本征特性和氢键构型的统计分布.而表面结构通常具有纳米甚至原子尺度的不均匀性,水分子受局域环境的影响会变得尤为明显,这导致对实验结果的分析 and 归因往往很困难,一般需要结合复杂的理论计算和模拟.因此,非常有必要深入到分子层次上对表(界)面水的微观结构和动力学过程进行高分辨探测,挖掘影响氢键相互作用的物理根源.

近年来,新型扫描探针技术的发展使得人们可以在单分子甚至亚分子尺度上对表(界)面水展开细致的实空间研究,取得了许多重要的进展,大大加深了人们对于表(界)面水的认识.本文着重介绍几种具有代表性的扫描探针技术及其在表(界)面水体系中的应用,包括:超高真空扫描隧道显微术、单分子振动谱技术、电化学扫描隧道显微术和非接触式原子力显微术.此外,本文还对表(界)面水扫描探针技术研究的挑战和未来发展方向进行展望,以期引起更多研究者的兴趣,推动表(界)面水科学和技术的发展.

2 新型扫描探针技术的进展和应用

2.1 超高真空扫描隧道显微术

2.1.1 扫描隧道显微镜简介

1982年,IBM瑞士苏黎世实验室的科学家Binnig等^[1]发明了扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM),STM是利用针尖和样品之间的隧道电流对于样品表面进行表征的.由于隧道电流和针尖-样品间距离成指数依赖关系,因此STM对距离极其敏感,具有很高的空间分辨率.图1是STM的工作原理示意图,针尖由一个可以三维移动的压电陶瓷组控制实现针尖在平行于样品表面内的扫描,反馈回路可以测量电流的大小并且控制针尖和样品的距离.这就决定了STM具有恒流和恒高两种工作模式,恒流模式下得到的是

表面形貌的图像,恒高模式下得到的是隧穿电流大小的空间分布.两种模式之间是相互关联的,都可以给出样品表面结构的信息.

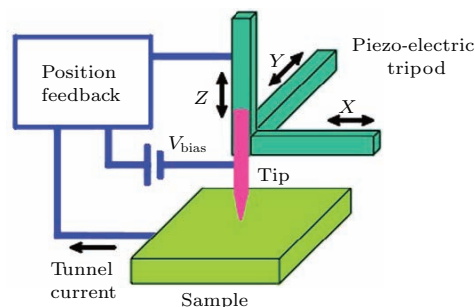


图1 STM工作原理示意图

Fig. 1. Working principle of an STM.

由于水-水相互作用与水-表面相互作用之间的微妙竞争关系,固体表面的水往往非常复杂,且对于表面的缺陷异常敏感.为了得到精细的氢键网络结构,原子尺度的表征往往更具有说服力.STM就是这样一种精密的仪器,可以对固体表面的吸附分子进行单分子甚至亚分子级别的成像.它主要利用针尖电子与分子轨道之间的隧穿来获得分子的电子结构信息,但是大气环境会使表面在原子尺度上不断地发生着各种各样的变化,这严重影响了STM的高分辨成像.获得更为“干净”表面的通常手段是在超高真空下进行实验.

2.1.2 超高真空扫描隧道显微术在水-固界面的应用

原子级空间分辨使得STM可以在实空间观察到单个水分子和复杂的氢键网络结构.因为STM实验需要导电的样品,所以过去二十年大部分工作集中在金属表面的水.单个水分子的STM图像通常表现为位于金属原子顶位的圆形突起,并且没有任何内部结构^[2,3].主要原因有两个:首先是水的前线轨道是远离费米能级的,其次是水和金属传导电子的杂化可能淹没了分子轨道的信息.水在金属表面的团簇化和浸润已经被一些综述文章很好地总结^[4-9].基本的共识是,固体表面的水层吸附并没有普适模型,通常获得的结构是水分子间氢键相互作用和水-金属成键相互作用的精细平衡,因而导致了各种各样的不同于传统“双层冰”模型的氢键网络结构,比如:Cu(110)^[11-13],Ag(111)^[14,15],Pd(111)^[16,17],Pt(111)^[18,19],Ru(0001)^[16,17,20]以及Ni(111)^[21].

近期, 金属表面多层水的研究开始受到广泛的关注. 但由于水是很好的绝缘体, 多层水的高分辨STM研究仅限于少层水(小于三层). Maier等^[10]发现在Ru(0001)和Pt(111)表面的第二层六角有序的水层可以诱导第一层无序的水层转变成有序的结构. 图2是晶化后的第一层和第二层水分子的原子分辨, 可以看到这两层水分子是相互匹配的六角结构, 而且水分子都是位于下面衬底的金属原子定位. Lechner等^[22]发现继续在Pt(111)表面的单层水上沉积NH₃分子会诱导水分子调整方向, 直到有一个OH和NH₃形成一个氢键, 密度泛函理论计算给出了这个过程不存在能量势垒.

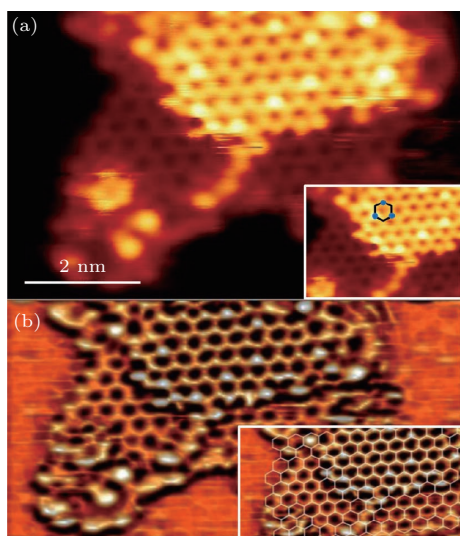


图2 Ru(0001)表面水团簇的原子结构图 (a) 晶化的两个水层的原子分辨, 团簇周围被裸露的钌环绕着, 插图中蓝色的点显示了第三层水分子吸附的位置; (b) 第一、二层水都和衬底原子对齐, 正如六角环能够准确地叠在它们上方, 此图是(a)图的拉普拉斯和低通滤波的图像; STM成像的参数是 -263 mV, 3.2 pA, 77 K (摘自文献^[10])

Fig. 2. Atomic structure of ice-clusters on Ru(0001). (a) Molecularly resolved crystalline cluster containing two water layers surrounded by exposed Ru. The blue dots in the inset show the preferred adsorption sites of third layer molecules within a hexagon. (b) The first and second layer are in registry with the underlying substrate, with the hexagonal rings precisely stacked above each other, as shown by the Laplace and low pass filtered image in (b). STM parameters: -263 mV, 3.2 pA, 77 K (Images are from Ref. ^[10]).

Nie等^[23]发现可以在高偏压和小电流(-6 V, 0.4 pA)的条件下对于多层冰进行无损伤的扫描隧道显微镜成像, 进而观察到 115 — 135 K温度下, 4 — 5 nm厚度的冰层上最表面的冰在第二层冰岛表面的扩散和长大. 日常生活中最常接触到的是六角相的冰, 例如雪花, 但低温下还存在着另一

个结构的冰——立方相的冰. Thumer和Nie^[25]在Pt(111)表面的多层冰的结构中发现螺旋位错的存在, 这些螺旋位错的特性决定了Pt表面冰的结构是立方相还是六角相. 但遗憾的是, 这些研究都无法得到分子层次的氢键结构.

虽然STM实验需要导电的衬底, 但是仍有两种办法可以利用STM研究绝缘体表面: 一是在金属衬底表面生长超薄的绝缘体薄膜, 这样来自针尖的电子仍然可以一定的概率透过绝缘体薄膜, 隧穿到金属衬底; 二是在绝缘体中进行掺杂, 诱导出自由载流子. 近年来, 利用STM研究绝缘衬底上的水分子引起了很大的关注, 主要集中在金属氧化物和碱金属卤化物^[26–31].

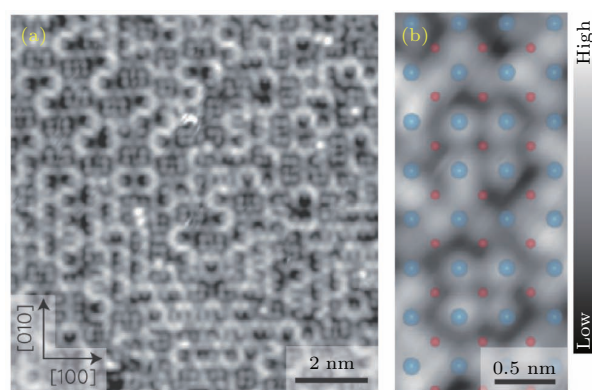


图3 (a) Sr₂RuO₄表面在 160 K下形成的单层水的STM图像; (b) 重叠了衬底原子的放大STM成像; 蓝色和红色的球分别表示Sr和O; 水层由分解的OH基团(绿色的虚线圆)和水分子(黑色的虚线圆); OH吸附在Sr—Sr的桥位, 但是水分子吸附在Sr的顶上; 参数 $V = 500$ mV, $I = 100$ pA (a); $V = 400$ mV, $I = 100$ pA (b) (摘自文献^[24])

Fig. 3. (a) STM image of monolayer water grown on Sr₂RuO₄ substrate at 160 K; (b) Zoom-in STM image with substrate atoms superimposed. Blue and red spheres denote Sr and O, respectively. The water overlayer is a mixture of dissociated OH groups (dashed green circle) and molecular H₂O (dashed black circle). The OH adsorbed at the Sr—Sr bridge site, while the H₂O was positioned on top of Sr. Set point: $V = 500$ mV and $I = 100$ pA (a); $V = 400$ mV and $I = 100$ pA (b) (Images are from Ref. ^[24]).

水吸附在金属氧化物表面比在金属表面更为复杂, 因为水分子除了与金属原子成键以外还会和氧原子成键, 这往往会导致水分子的分解. He等^[32]在催化活性较高的anatase TiO₂(101)表面吸附的单个水分子呈现“亮-暗-亮”的特征, 结合密度泛函理论(density functional theory, DFT)发现水分子中的氧原子会和表面的Ti_{5c}形成配位键,

氢原子会和近邻桥位的氧原子形成两个氢键。另一方面,在 rutile $\text{TiO}_2(110)$ 表面上,水一般会吸附在 Ti 链上,并且会在氧空位上发生分解^[33-35].在与 $\text{TiO}_2(110)$ 相似的 $\text{RuO}_2(110)$ 表面,水分子吸附在钌原子上,在 238 K 下沿着钌链扩散形成二聚体^[36,37].当进一步升高温度到 277 K,二聚体会进一步分解成 H_3O_2 和 OH. 在其他一些氧化物

体系中人们也发现了水的分解,如图 3 所示,单层水吸附在 Sr_2RuO_4 表面会形成一个网络,它由铷原子上的水分子和在桥位的 OH 组成^[24].水分子在 $\text{FeO/Pt}(111)$ 表面 130 K 退火会形成大范围的二维岛^[38],但是在羧基化的 FeO 表面,水分子在 110 K 倾向于和羧基形成氢键从而得到六角纳米团簇.

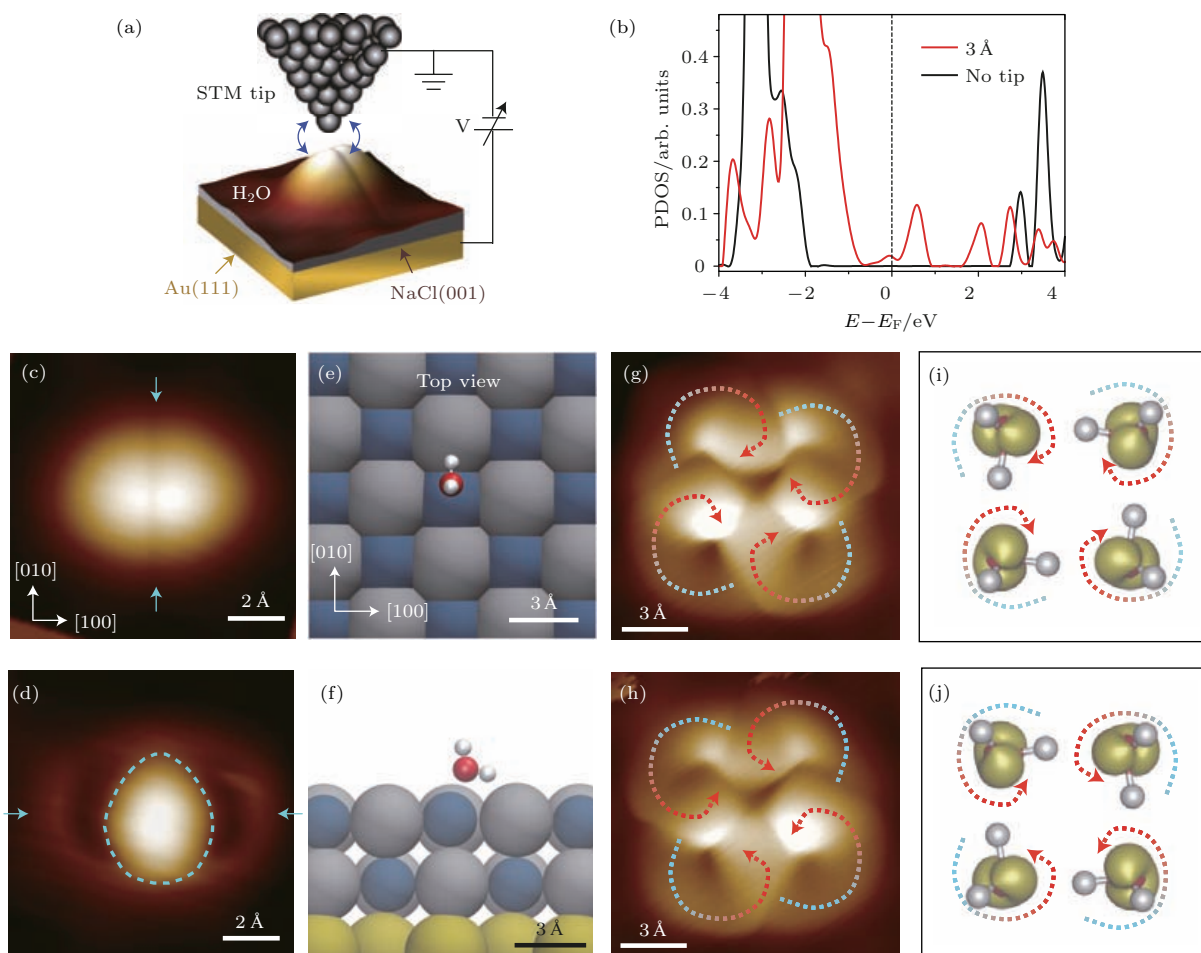


图4 NaCl(001)表面上单个水分子以及水分子四聚体的STM图像 (a) 实验装置示意图,其中蓝色双箭头表示针尖与分子之间的耦合作用;(b) 考虑针尖和不考虑针尖时计算得到的NaCl(001)表面单个水分子的投影态密度;(c), (d) 分别为单个水分子的HOMO和LUMO轨道STM图像;(e), (f) 单个水分子在NaCl(001)表面的吸附俯视图和侧视图;(g) 和(h) 两种具有不同氢键手性的水分子四聚体的HOMO轨道STM图像;(i), (j) 由DFT得到的与(g)和(h)相对应的轨道图像(图摘自文献^[28])

Fig. 4. 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) and (d) are the STM images of HOMO and LUMO of water, respectively; (e) and (f) are the top and side view of water adsorbed on NaCl(001) surface, respectively; (g) and (h) are the STM images (HOMO) of water tetramers with different chiralities, respectively; (i) and (j) are the orbital images by DFT which correspond to (g) and (h), respectively (Images are from Ref. ^[28]).

利用STM研究水分子的一个很大的限制是不能分辨水分子中的OH的指向,进而不能给出氢键网络的拓扑结构.近期,Guo等^[28]成功地实现了在NaCl(001)/Au(111)表面上单个水以及水的四聚体的亚分子级分辨成像.该技术的关键是通过

针尖-样品的相互作用来调控水分子的前线轨道,使得最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)往费米能级附近移动.这使得研究人员可以在零偏压附近对

于水分子进行高分辨轨道成像, 避免了高能隧穿电子对于分子的扰动. 基于以上的轨道成像方法, 单个水分子的空间取向可以确定下来, 进而提供了在团簇结构中分辨氢键方向的可能. 如图 4 所示, 实验上发现不同的氢键方向可以导致两种手性的水四聚体. STM 的超高空间分辨捕捉到了这两种结构转换, 进一步分析发现质子协同隧穿在氢键结构转变中扮演着重要角色 [39]. 此外, 这种四聚体是 NaCl(001) 表面上二维冰的组成基元 [40], 形成不同于传统六角 bilayer 冰的结构, 其中包含了高浓度的 Bjerrum D-type 缺陷.

2.2 非弹性电子隧道谱技术

除了氢键的空间几何构型, 水分子之间的氢键强度、氢键动力学、同位素效应等问题也是水科学领域研究的重点. 基于 STM 的非弹性电子隧道谱 (inelastic electron tunneling spectroscopy, IETS) 是研究这些问题的一个有效手段. 该技术的核心

思想是通过高度局域化电子的非弹性隧穿来激发单个水分子的振动, 从而获取单分子尺度上的振动模式信息.

2.2.1 IETS 技术简介

从隧穿电流中得到振动信号这个想法最早是由 Jaklevic 和 Lambe [42] 在金属-氧化物-金属隧穿结中实现的. Stipe 等 [43,44] 在 30 年以后将该技术应用到 STM 中, 首次获得了单分子级别的分子振动谱. IETS 的基本原理如图 5, 当隧穿电子的能量足以激发分子的振动时, 会打开新的非弹性隧穿通道, 这直接导致了电流的增大. 但是非弹性电流相较于弹性隧穿电流还是极其微弱的, 为了更精确地分离出非弹性电流的贡献, 通常要对总电流做偏压的二阶微分, 测量电流的二阶微分信号随偏压的变化, 就得到了 IETS. 由于非弹性激发只依赖于电子能量的大小而与电流的方向无关, 所以在正负偏压都会得到 IETS 信号, 从而形成关于原点中心对称的谱图, 这个特征往往被当作判断是否为非弹性激发的标准.

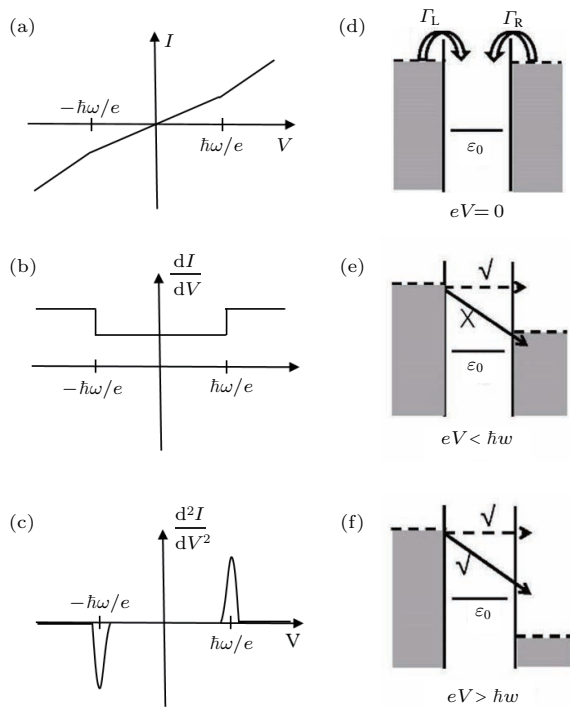


图 5 (a)–(c) $I-V$, dI/dV 和 d^2I/dV^2 的示例图, 非弹性电子隧穿的信号出现在阈值电压 $\hbar\omega/e$, ω 是振动的角频率; (d)–(f) 是非弹性过程的示意图 (图摘自文献 [41])
Fig. 5. (a)–(c) schematic spectra of $I-V$, dI/dV , and d^2I/dV^2 , respectively, showing the inelastic electron tunneling features at the threshold bias voltage $\hbar\omega/e$, ω is angular frequency of the vibration; (d)–(f) schematic diagram of the inelastic electron tunneling process (Images are from Ref. [41]).

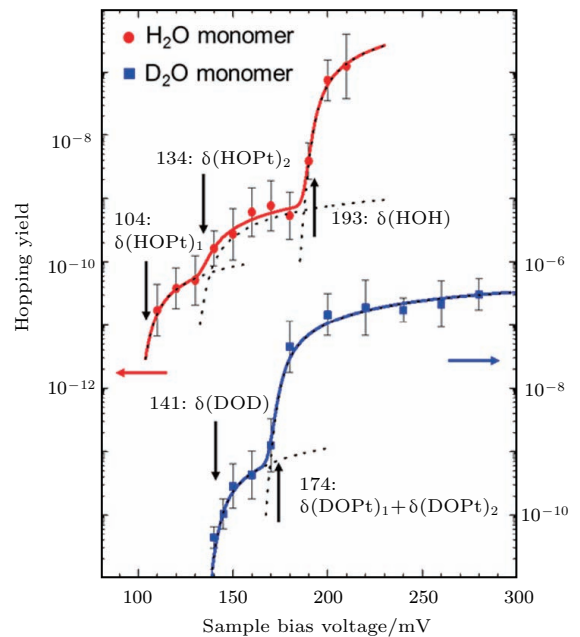


图 6 H_2O 和 D_2O 单个水分子在 Pt(111) 表面侧向跳跃的 STM-AS 谱线以及对应的谱图拟合. 红圈和蓝色方块分别代表 H_2O 和 D_2O 的实验结果, 粗实线代表最佳的拟合, 虚线代表分段拟合的部分 $Y(V)_{\text{tot}}$ (摘自文献 [45])
Fig. 6. STM-AS and spectral fit of the lateral hopping of H_2O and D_2O monomers on Pt(111). The red circles and blue squares represent the experimental results of STM-AS for H_2O and D_2O , respectively. The thick solid curves represent the best-fit spectra, and the broken curves represent the fraction of simulated $Y(V)_{\text{tot}}$ (Images are from Ref. [45]).

2.2.2 STM-IETS技术在水-固界面的应用

Morgenstern 和 Nieminen [46] 最早获得了在 77 K 下 Ag(111) 表面水的 IETS. 因为分子轨道都远离费米能级, 所以他们得到的是非共振 IETS, 信噪比非常低, 无法准确给出每个共振峰对应的振动

模式. 在另外一个实验中, Kumagai 等 [47] 可以测量 Cu(110) 表面上单个羧基分子以及团簇的 IETS. OH/OD 的弯曲模式和伸缩模式都可以清晰地从谱图中确定, 这些模式被进一步用来研究羧基分子的动力学. 但是非弹性激发导致羧基的结构发生变化, 进而使得 IETS 谱图过于复杂.

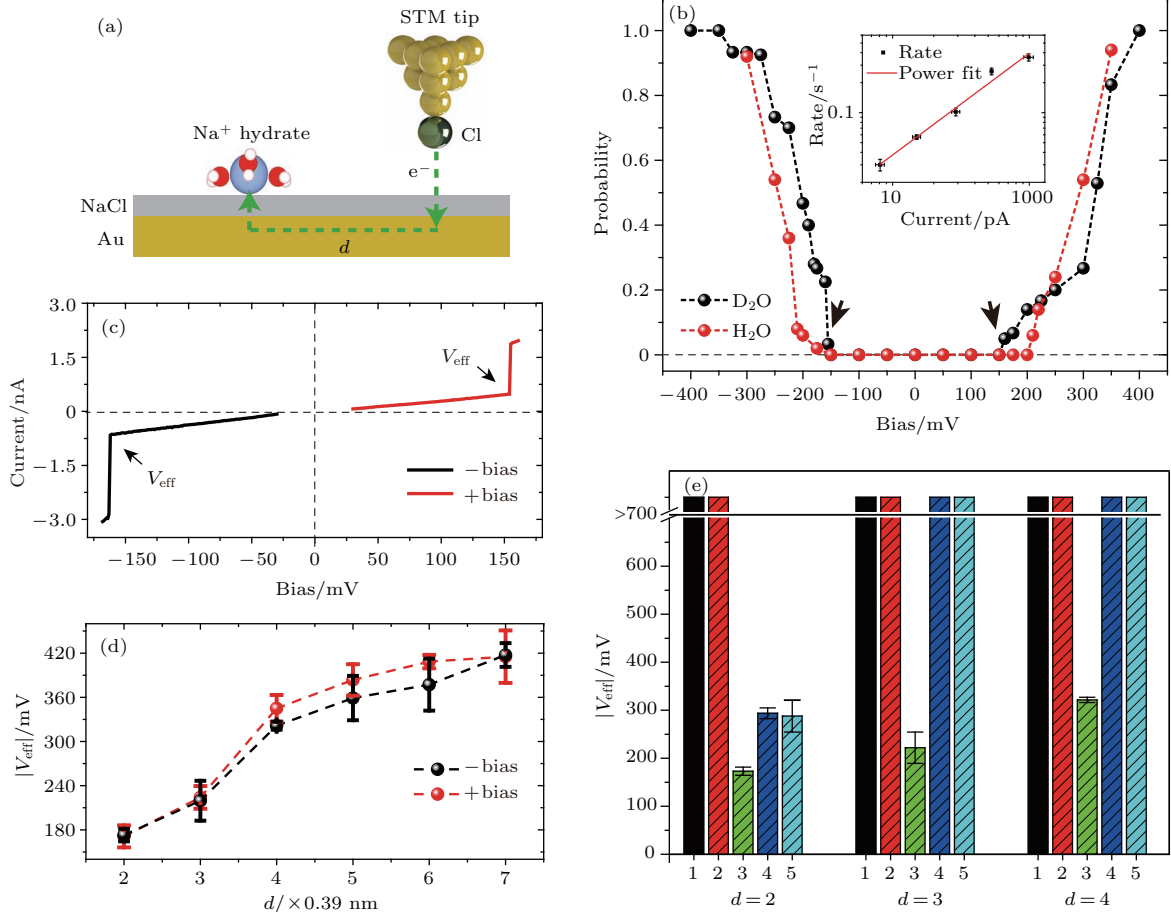


图 7 针尖诱导的 Na^+ 水合物的动力学过程 (a) STM 针尖诱导的在针尖距离为 $d \times \text{NaCl}(001)$ 晶格常数处的 Na^+ 水合物非弹性电子激发的示意图, 金衬底在其中作为媒介, $\text{NaCl}(001)$ 晶格常数为 0.39 nm ; (b) 在距离 CO 针尖 $d = 4$ 的条件下, $\text{Na}^+ \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的扩散概率与电压依赖关系, 电压的持续时间是 1.2 s , 且扩散的概率是从 50 个事件中统计得出, 插图展示了在 $d = 2$ 的条件下 CO 针尖 170 mV 电压下 $\text{Na}^+ \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ 的扩散概率随电流的依赖关系, 实线是对于数据用指数关系的最小二乘法拟合, $R \propto I^N$, 其中 $N = 1.02 \pm 0.08$, 可见是一个单电子激发; (c) $\text{Na}^+ \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ 在距离 Cl^- 针尖 $d = 2$ 的条件下的电压电流关系, 电流会在 V_{eff} 处有一个跳变; (d) 在 Cl^- 针尖的条件下, $\text{Na}^+ \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ 的正负偏压的 V_{eff} 对于距离依赖关系的一致性; (e) 在 $d = 2, 3, 4$ 条件下, 对于不同的 $\text{Na}^+ \cdot n\text{D}_2\text{O}$ ($n = 1-5$) 的 V_{eff} 的比较 (摘自文献 [48])

Fig. 7. Tip-induced diffusion dynamics of Na^+ hydrates. (a) Schematic diagram of the Au-mediated inelastic electron excitation of the Na^+ hydrates with the STM tip at a lateral distance of $d \times$ the lattice constant of $\text{NaCl}(001)$, which is 0.39 nm . (b) Bias dependence of the diffusion probability of $\text{Na}^+ \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ and $\text{Na}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with a CO tip at $d = 4$. The voltage pulse duration for each event is 1.2 s . The diffusion probability is a statistics from 50 events. The inset shows the current dependence of the diffusion rate of $\text{Na}^+ \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ with a CO tip at $d = 2$ under 170 mV . The solid line is the least-squares fit to the data with a power law, $R \propto I^N$, where $N = 1.02 \pm 0.08$, indicating a one-electron process. (c) Current-bias relationship of $\text{Na}^+ \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ with a Cl^- tip at $d = 2$, where the current jumps occur at V_{eff} . (d) Lateral distance dependence of the positive (red) and negative (black) V_{eff} for $\text{Na}^+ \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ with a Cl^- tip. (e) Comparison of V_{eff} for $\text{Na}^+ \cdot n\text{D}_2\text{O}$ ($n = 1-5$) at $d = 2, 3$ and 4 (Images are from Ref. [48]).

虽然非弹性激发导致的结构失稳使IETS谱图变得复杂,但是也给人们利用STM实现action spectroscopy (AS)提供了机会. 2004年, Kawai等[49]率先将光谱学中的AS引入到STM中. 在反应产额(例如: 扩散、转动、断键等)随偏压的关系图中, 与反应相关的振动激发和电子激发都会呈现对应的电压阈值[2,50–52], 如图6所示. 通常认为IETS谱会受限于Propensity rule[53–55], 也即特定的振动模式是否能被激发需要考虑到前沿轨道的对称性, 但是AS可以突破这个限制, 探测许多IETS中禁阻的振动模式. 此外, IETS会涉及到弹性隧穿通道与非弹性隧穿通道之间的竞争, 而AS谱图则不受弹性隧穿的影响, 其解释相较于IETS会容易许多.

作为一种与IETS-STM互补的手段, STM-AS已经被成功运用到许多水相关的体系中, 例如: 单个水分子的选择性分解[26]、氢键的辨别[45]、氢原子转移路径中的识别[56–58]. 近期, Peng等[48]利用AS发现了水合钠离子在NaCl(001)表面扩散的幻数效应. 如图7所示, 通过STM的非弹性激发可以诱导水合钠离子的横向扩散, 包含三个水分子的钠离子水合物对应的阈值偏压总是比其他钠离子水合物小. 通过详细的理论计算, 他们发现离子水合物与衬底表面的对称性匹配程度导致了三个水分子的水合物扩散势垒更低, 扩散速度更快, 对应于一种全新的动力学幻数效应.

另一方面, 通常的IETS信号只有百分之几的微分电导变化[41], 这对于STM系统的机械稳定性要求极高. 为了进一步提高信噪比, 提升水分子的非弹性散射截面, Guo等[59]发展了针尖增强的STM-IETS技术. 他们首先利用绝缘的NaCl薄层减少了水分子和金衬底的耦合, 使得电子可以在分子中停留更长的时间, 提高了电-声作用的概率. 其次, 他们利用氯原子吸附的STM针尖调节分子前线轨道与费米能级之间的能量差, 从而有效增加费米能级附近的电子态密度, 从而实现了水分子的近共振激发IETS. 从图8中可以看到针尖增强的IETS信噪比非常高, 相对电导变化接近30%, 比传统IETS提高了一个量级. 因此, 利用针尖增强IETS可以非常精确地识别水分子的不同振动模式(包括拉伸、弯曲、转动等). 得益于它的超高精度, 实验人员甚至可以从OH/OD伸缩模式的红移定量得到氢键的强度[60]. 值得一提的是, 他们进一步通过H/D的同位素替代实验给出了单键尺度上核

量子效应对氢键强度的影响, 澄清了氢键的量子本质[61].

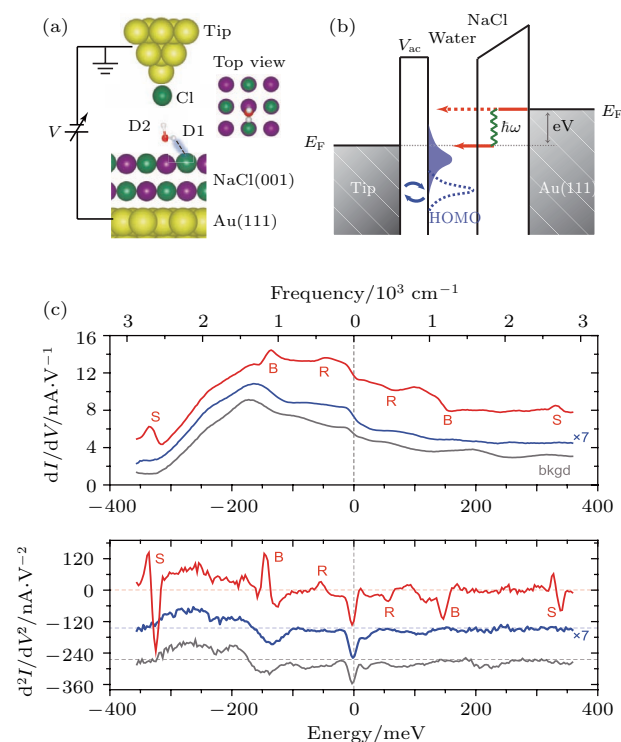


图8 单个水分子针尖增强的非弹性隧道谱 (a) 实验体系示意图, 单个水分子(D_2O) 竖直吸附在NaCl(001)/Au(111)衬底上; 红色、白色、金色、绿色、紫色小球分别代表O, D, Au, Cl^- 和 Na^+ ; (b) 针尖增强的IETS信号的原理示意图; (c) 单个水分子的 dI/dV 及对应的 d^2I/dV^2 谱线; 灰色曲线表示Cl针尖高度为 -1.2 \AA 时NaCl表面的信号; 蓝色曲线是Cl针尖高度为 -0.4 \AA 时水分子上的信号; 红色曲线是Cl针尖高度为 -1.2 \AA 时水分子上的信号; 谱线上的出现水分子的特征振动信号: “R” (rotational), “B” (bending), “S” (stretching) (摘自文献[59])

Fig. 8. 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 \AA) and blue (-0.4 \AA) curves were taken on the D_2O monomer. Gray curves (-1.2 \AA) were acquired on the NaCl surface (denoted as “bkgd”). The vibrational IET features are denoted as “R” (rotational), “B” (bending), and “S” (stretching) (Images are from Ref. [59]).

2.3 电化学扫描隧道显微镜

水和金属的相互作用在诸如多相催化、电化学中发挥着重要作用, 如电极表面水分解产生氢气和氧气的过程. 因此对水在金属表面的行为研究尤为重要. STM自发明以来, 由于其具有较高的原

子分辨率, 迅速成为了研究人员必备的纳米表征工具. STM 起初只是在真空条件下的固-气界面上应用, 但水的浸润过程和金属的腐蚀等许多有趣的实验现象和工业相关的现象发生在固-液界面上. 电化学扫描隧道显微镜 (electrochemical scanning tunneling microscopy, ECSTM) 的发明, 能够原位得到固-液两相的反应信息, 同时具有原子分辨的能力.

2.3.1 EC-STM 简介

EC-STM 能够在原子尺度上对电极表面进行原位实空间成像, 同时得到固-液界面的信息, 因此迅速成为解析电极表面结构和研究固-液界面上动力学过程的重要工具. 1986 年, Sonnenfeldh 和 Hansma^[62] 最早利用 STM 获得了水和水基电解液中石墨和金膜的结构信息. 然而早期实验只有两个电极 (针尖和样品电极), 无法控制电极电位. 由于针尖在装置中也起到电极的作用, 所以在尖端会有极化效应和电化学的电荷转移反应, 因此需要良好稳定的针尖环境. 1988 年, Siegenthaler 等^[63] 引入了参比电极 (例如 Ag/AgCl) 组成了三电极体系, 通过双恒电位同时控制两个电极电位. 后来许多研究组 (Wandlowski^[64], Weaver^[65]) 也做出了改进性的工作.

图 9 是 EC-STM 的工作原理图, 它由 STM 部分和电化学部分组成. 电化学部分由三电极系统组成, 分别是工作电极、参比电极、对电极, 三者置于电解池中. 通过双恒电位仪控制针尖和样品的电极电位, 从而发生电化学过程, 整个过程由 STM 记录下来. STM 部分中针尖也是另一个工作电极, 同时组成了第二个三电极系统. 通过前置放大器放大电流, 得到样品表面形貌信息.

通常在 EC-STM 中, 流过针尖的电流有几个分量: 1) STM 隧穿电流; 2) 针尖/电解液之间电化学反应的法拉第电流; 3) 针尖/电解液界面双电层之间发生的充放电电流. 法拉第电流和充放电电流要比隧道电流的设定值高 (隧道电流是 nA 数量级, 典型的法拉第电流是 mA 数量级), 如果不采取适当的措施, 二者将会以不同的方式影响 STM 的成像结果 (有时甚至不能成像) 以及 STM 图像的重复性, 而且还会使 STM 的实验数据难以解释.

因此, EC-STM 工作中要考虑的是设法抑制和隔离针尖上的法拉第电流和充放电电流, 目前解决这一问题的方法有两种: 一是利用探针封装技

术^[66], 可以做到将针尖金属侧面覆盖有机高聚物等绝缘体而只露出尽可能小的探针金属尖端, 这样可以产生隧道电流的同时又可以极大地抑制法拉第电流和充放电电流; 二是利用 Itaya 等^[67] 发展起来的四电极系统, 它相当大的程度上克服了 STM 在电化学研究上的困难.

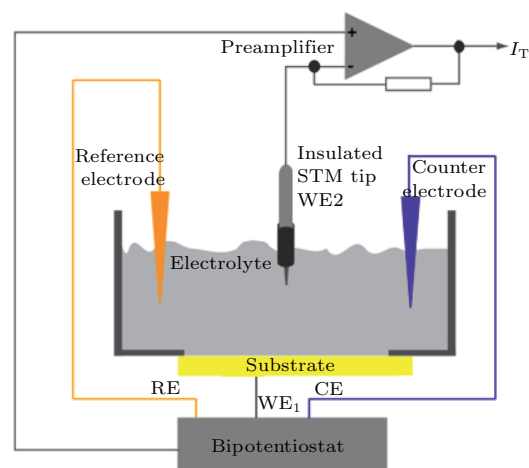


图 9 EC-STM 工作原理示意图, 双恒电位控制针尖和样品的电位

Fig. 9. EC-STM configuration, the bipotentiostat controls potential of tip and sample with respect to reference electrode.

电解液的隧穿机理现在还不是很清楚, 仍需要进一步进行研究. 与在真空中的隧穿过程不同, 在电解液中的隧穿势垒要比真空中低. 一方面的解释是金属表面由于吸附了水而功函降低; 另一方面原因是由于水分子的氢原子和氧原子的运动和分布, 金属表面势能出现二维网络极值的振荡, 而不再是常数^[68].

EC-STM 自发明以来, 在诸多领域发挥着不可替代的作用, 如: 研究电极表面结构、吸附质层的结构, 研究吸附动力学、生长机理和表面相转变等. 例如 EC-STM 在理解腐蚀、沉积、吸附等过程有着重要的作用. 腐蚀过程包括了表面溶解、形成钝化表面和缓蚀等. 利用 EC-STM 已经研究了许多材料在多种条件下的腐蚀, 包括 Cu, Ni, Fe 等金属. 通常钝化层的缺陷位或者金属边处氧化层比较薄, 这些可能是腐蚀的起始位置. 2012 年, Ye 等^[69] 研究了不锈钢局域腐蚀过程. 他们首次观察了腐蚀活性位点和惰性位点的垂直形貌, 并且讨论了产生这种差异的原因有可能和电场的分布、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的浓度有关.

2.3.2 EC-STM在水-金属界面探测的应用

固-液界面的研究在基础科学和工业应用等方面有着广泛的应用. 固-液界面分别由固体、吸附水层和双电层等部分组成. 构成固-液界面的材料可以是金属、合金、半导体等; 溶液中可以包含水分子、水合离子、有机分子等. 其中, 水-金属界面作为固-液界面的一种, 尤其是和产氢、储能和转化等燃料电池相关, 在电化学方面引起了广泛的关注. 当充电电极接触到水溶液时, 极性分子或者离子会被静电力吸引到电极表面, 于是两相处会产生电势差, 形成双电层. 双电层由电子、溶剂分子、溶剂化离子等组成.

人们对双电层的认识是一步步加深的. 1853年, Helmholtz [70] 提出双电层模型, 将双电层和平行板电容器类比, 认为吸附极性分子或者离子紧密排布在极板上. 该模型较适合于浓电解质的情况, 但是不适合随极板距离有电荷分布的情况. 随后经过许多人的不断改进, 1963年, Bockris, Devanathan 和 Müller 提出了新的双电层模型, 即目前最具代表性的BMD模型 [71].

图 10 是BMD模型的示意图. 如图所示, 在电解液中, 第一层水分子紧密定向排列在金属的表面, 形成内亥姆霍兹平面 (inner Helmholtz plane, IHP); 第二层水分子部分定向排列, 水分子和离子会形成溶剂化离子, 共同形成外亥姆霍兹平面 (outer Helmholtz plane, OHP). 继续向外是扩散层, 这里面有溶剂化离子, 此时和电极之间的相互作用仅仅是远程的静电力, 最外面是溶液本体.

金属电极表面水的吸附构型对理解催化过程有着重要的意义. H_2O 和 H_3O^+ 有助于稳定阴离子, 减小它们之间的静电排斥力; 同时有助于连接阴离子形成二维结构. 2000年, 德州农工大学的 Kim 等 [72] 利用 EC-STM 研究了硫酸溶液里面的 Pd(111) 表面阴离子吸附的稳定构型. 他们利用原子级尖锐的 STM 针尖得到了高质量的图像, 并且从原子尺度上分析表面高度致密的分子内和分子间结构. 如图 11 (a) 所示, H_3O^+ 和 H_2O 和 SO_4^{2-} 被明确的区分出来, 并且归属了 H_2O 层和 H_3O^+ 层.

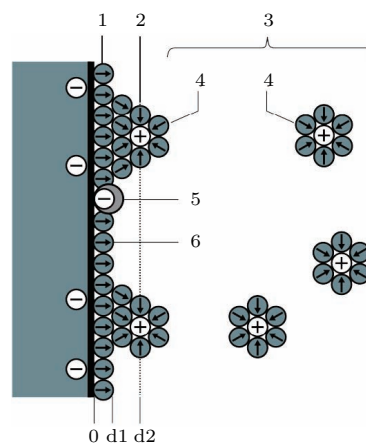


图 10 双电层模型 (BMD model) 1, 内亥姆霍兹平面; 2, 外亥姆霍兹平面; 3, 扩散层; 4, 溶剂化离子; 5, 特殊吸附离子; 6, 电解液溶剂分子

Fig. 10. Schematic representation of a double layer on an electrode (BMD model). 1, Inner Helmholtz plane (IHP); 2, outer Helmholtz plane (OHP); 3, diffuse layer; 4, solvated ions (cations); 5, specifically adsorbed ions (redox ion, which contributes to the pseudocapacitance); 6, molecules of the electrolyte solvent.

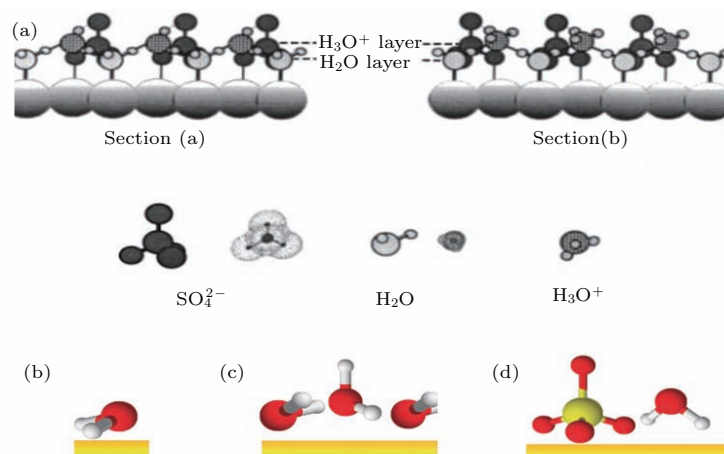


图 11 硫酸溶液中水分子离子吸附结构图 (a) Pd(111) 上 H_3O^+ , H_2O 和 SO_4^{2-} 吸附结构侧视图; (b)–(d) 金电极上水的吸附结构模型 (摘自文献 [72, 73])

Fig. 11. (a) Side view of structural model of the Pd(111) $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ on Pd(111); (b)–(d) proposed model structures of water adsorbed on gold electrodes (Images are from Refs. [72, 73]).

2011年, 莱顿大学的 Garcia-Araez 等^[73]研究了金电极表面受电势控制的硫酸水溶液中水吸附结构. 如图 11(b)—(d), 他们利用表面增强红外吸收谱(surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, SEIRAS)发现水吸附受到电极电势的影响. 在 $0 < E < 0.5$ V 时, 如图 11(b), 水分子中氢原子离金属表面更近, 同时氧原子的孤对电子和电极表面相互作用. 同时也有一些水合物的存在, 例如 H_5O_2^+ , H_7O_3^+ 和 H_9O_4^+ (图中未给出). 在 $0.5 < E < 0.8$ V 时, 如图 11(c), 水吸附构型呈现冰的形状. 密度泛函计算认为这是在 Au(111) 上最稳定的构型. 在 $E > 0.8$ V 时, 如图 11(d), 水分子开始和吸附的硫酸根离子配位, 特别是水分子通过氢键桥接临近的硫酸根阴离子.

理论计算对水-金属界面进行了大量的研究. 2006年, Schnur 和 Gross^[74]认为在六方对称的过

渡金属上水的吸附为双层结构, 这种结构类似于致密的冰. 在这种结构中, 如图 12(a)—(c), 第一层水分子和金属面平行, 它的氧在金属的 top 位上; 对于其他的分子, 有两种不同的取向, 分别是 H-up 和 H-down 结构, 它们的氢原子分别远离或者朝向金属面. 但是对于像钌、铑、镍等和水分子作用强烈的金属, 靠近金属的水分子会解离成 H 和 OH, 这种结构是更加稳定的. 有研究认为金属电极吸附水后功函数会减小^[75]. 作者同时发现吸附水构型的改变会对金属电极的功函数产生重要的影响. 例如, H-up 和 H-down 两种构型由于相反的偶极符号对功函数的响应不同. 从图 12(d) 中可以看出, H-up 和 H-down 两种构型对不同金属的功函数差大概均为 2 eV. 对于钌, 水的构型使用的是前述的水解离的结构.

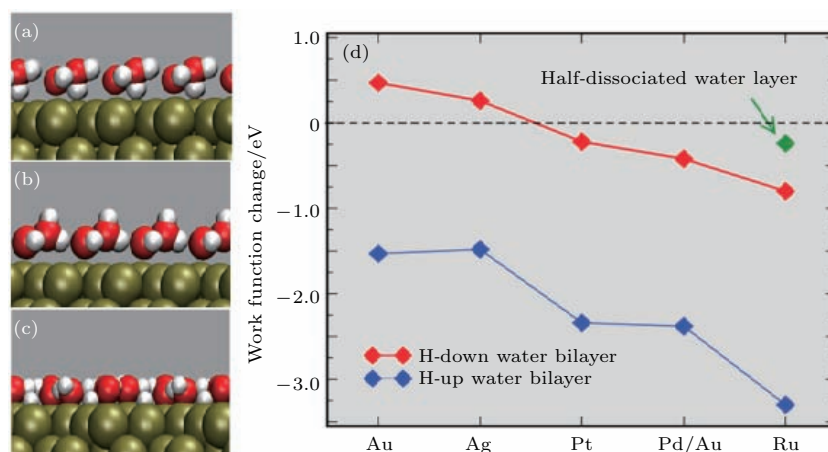


图 12 (a) H-down 双层结构; (b) H-up 双层结构; (c) 半解离的水-羟基双层结构; (d) H-down, H-up 和半解离结构在金属表面引起的功函数的变化 (图摘自文献^[74])

Fig. 12. (a) H-down bilayer; (b) H-up water bilayer; (c) half dissociated water-OH-bilayer with the additional hydrogen atoms at the center of the hexagonal rings; (d) calculated work function change induced by the presence of H-up H-down and half-dissociated water bilayers on metals (Images are from Ref.^[74]).

2007年, Sugino 等^[76]利用 effective screening medium (ESM) 研究了施加了负偏压的水-铂金属界面. 研究表明, 带电金属表面的水分子会形成严格的层状结构, 其中氢原子会指向表面, 从而增加屏蔽能力.

EC-STM 为 STM 提供了电化学的环境, 为在水溶液中研究电子隧穿过程创造了条件. 和真空中不同, 隧道结内填充着水而不是真空, 电子隧穿的势垒和隧穿距离会发生明显的变化. 1995年, 亚利桑那州立大学的 Vaught 等^[77]研究了在 Pt-Ir 针尖和 Au(111) 表面水层间距离和隧穿电阻的关系. 如

图 13(a) 所示, 隧穿电阻和距离呈现非指数依赖关系, 这和在高真空环境中观察到的现象呈现鲜明的对比. 他们猜测其中一个原因是在针尖靠近样品时水分子的构型发生了变化. 1998年, 浦项科技大学的 Hong 等^[78]研究表明, 隧穿势垒高度强烈的依赖于极性. 图 13(b) 表明在正的样品偏压和高电场的情况下, 样品表面第一层水分子被极化, 水分子中的氧朝下, 并且侧向方向压缩, 因此隧穿概率会减小. 随着偏压的增加, 氧原子密度会增加, 同时隧穿概率会进一步下降; 样品加负偏压, 表面的水层会反向极化, 这样隧穿会更加容易. 但是这种隧

穿的不对称并不能完全用水的取向改变去解释, 因为如果STM涉及到两个电极, 如果两个电极上水分子的行为相同, 那么隧穿始终是对称的. 隧穿的不对称有可能还和STM针尖的形状有关, 在针尖尖端, 水分子可能排列成了不同的形状.

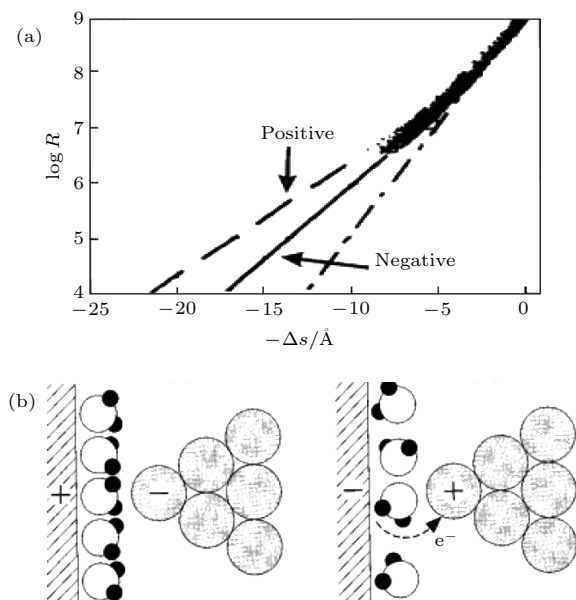


图 13 (a) 隧道电阻的对数 (Log10) 和针尖样品距离的关系; (b) 正负样品偏压时表面水层的排列, 正偏压侧向方向水层压缩, 负样品偏压水层结构开放 (摘自文献 [77])

Fig. 13. (a) Log (base 10) of the tunneling resistance plotted against the distance the tip moved from the position at which $R = 10^9$ V; (b) pictorial illustration of the water monolayer arrangement on a positively and negatively biased sample surface which will lateral compression or be more open structure (Images are from Ref. [77]).

EC-STM 在催化领域发挥着重要的作用, 其中析氢反应和氧还原反应由于在产氢、储能等方面的巨大的应用而受到广泛的关注. 2017年, Pfisterer 等 [79] 利用 EC-STM 研究了异质催化剂中活性位点的问题. 作者使用了单原子层 Pd 岛覆盖的 Au(111), 如图 14(a) 和图 14(b), 当 STM 针尖扫过台面时, 此时没有析氢反应发生, 隧道电流噪音水平近似一样; 当针尖越过台阶时, 析氢反应发生, 此时隧道电流上出现了明显不同的噪音. 图 14(c) 是大气条件下硫酸浓度为 0.1 M 时 Au/Pd 的边界, 调节电压在 Pd 上发生了析氢反应, 在活性较低的 Au 上不发生析氢反应. 从图 14(d) 中可以看出, 在边界处催化活性明显变化, 因此利用水的析氢反应证明了异相催化剂活性位点的问题.

EC-STM 兼具电化学环境和 STM 原子分辨的

优势, 在水科学研究中水吸附构型、水极化、水催化等领域具有重要应用, 也能进一步帮助解决水科学的基础研究和工业应用等方面问题.

2.4 非接触式原子力显微镜

STM 使得表面物理化学领域的研究达到了一个新的高度, 并且带动了例如 EC-STM 等检测工具的发展. STM 的原理是利用隧道电流, 其缺点是只适用于导电样品. 而且要想在原子尺度上研究水, STM 针尖逼近样品时, 会对水的微观结构造成微扰. 因此, 需要一种非侵扰式的工具来对水进一步研究. 1986年, Binnig, Quate 和 Gerber 三位科学家共同发明了原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) [80]. 它的原理是利用柔性悬臂梁感知针尖和样品之间的相互作用力. 进一步发明的动态非接触 AFM 模式 (non-contact AFM, NC-AFM), 使得 AFM 的分辨率进一步提升.

2.4.1 NC-AFM 简介

AFM 通过末端黏有尖锐针尖的悬臂梁扫过样品表面, 通过悬臂梁的弯曲来间接获得形貌信息. AFM 有两种不同的工作模式, 接触模式 (静态模式) 和非接触式模式 (动态模式), 即 NC-AFM [81]. NC-AFM 悬臂是由机械激励驱动其在共振频率 (f_0) 下振动, 它的振幅 (A) 一般在 10 nm 以下, 针尖可以在距离样品相对较近的情况下稳定工作, 且针尖不会撞到样品表面, 故不会对样品表面造成损害.

NC-AFM 分为振幅调制 (AM) 和频率调制 (FM) 两种 [82]. AM-AFM 中是以固定的频率和固定的振幅产生激励, 当针尖靠近样品时, 由于针尖和样品相互作用, 悬臂梁的振幅会发生变化. 因此, 振幅可以用来作为样品表面成像的反馈信号. 在 AM 模式中, 振幅响应时间 $\tau \approx 2Q/f_0$, 其中品质因子 Q 值代表振动的稳定性, Q 值越大, 每一次振动中能量损耗越小. 在真空中 Q 值达到 10^5 后, AM 模式信噪比有所提高, 但是扫描速度会非常慢. 所以 AM 模式在真空中不大适用. 而 FM-AFM 则解决了这个问题, 它的反馈维持振幅恒定, 测量针尖和样品之间作用力梯度引起的共振频率的偏移 (Δf). AM 模式主要在大气和液相中工作, 而 FM 模式应用于超高真空的环境中, 两种模式均为 NC-AFM 的发展做出了重要的贡献.

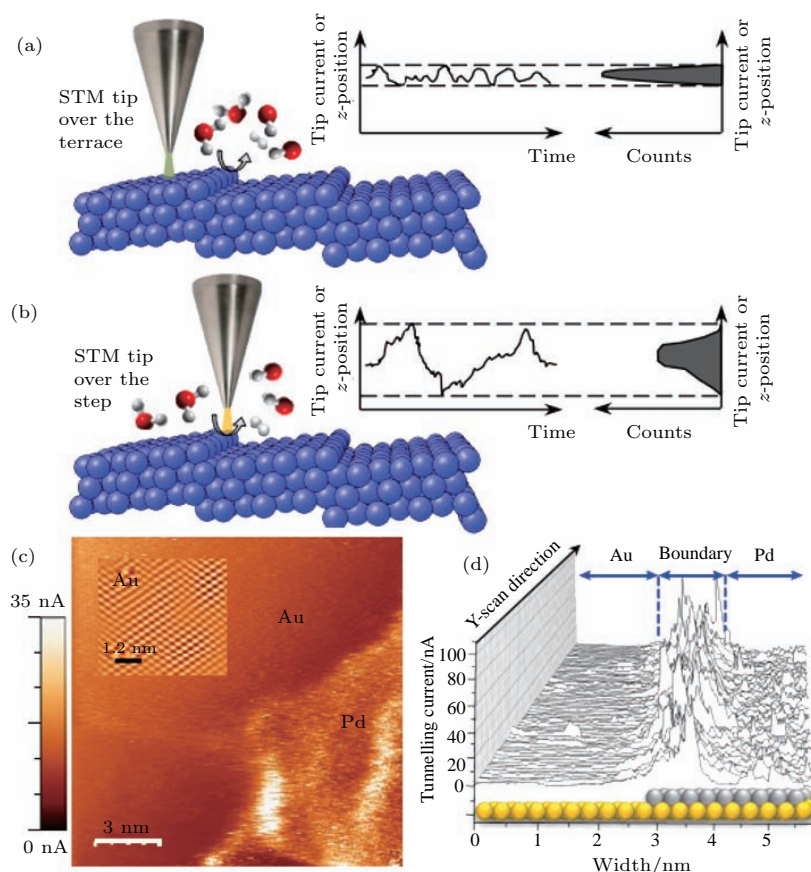


图 14 (a), (b) 检测活性位点的图示, 当针尖和样品的环境改变时, 如样品表面 (a) 台面 (b) 台阶时, 隧穿势垒随时间发生变化, 在这种情况下, 当针尖越过台阶时相对在台面上扫描时电流噪音更可能出现; (c) 0.1 M 硫酸条件下发生析氢反应时在 Au(111) Pd 岛的边界的 STM 图, 插图是 Au(111) 基底的原子分辨; (d) 是 (c) 图中每条线扫描的细节图 (摘自文献 [79])
 Fig. 14. (a), (b) A scheme explaining the concept. When the local environment between the STM tip and the sample changes (in this case, when the tip is over a terrace, (a) versus a step, (b) in the sample), the tunneling barrier also changes over time, in a way that is driven by the changes in approaching and departing reactants and products. In this scenario, increased tunneling-current noise is likely to appear when the tip is over a step edge, which is more active than the terrace sites. (c) An STM image of the boundary between a Pd island and the Au(111) substrate under HER conditions in 0.1 M sulfuric acid (constant-height mode). The inset shows an atomically resolved image of the Au(111) substrate. (d) Detailed STM line scans for the case shown in (c) (Images are from Ref. [79]).

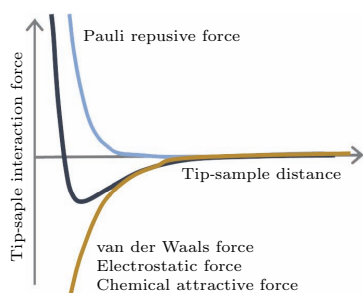


图 15 针尖和样品相互作用力随距离变化示意图
 Fig. 15. Total interaction force against distance between tip and sample.

NC-AFM 利用针尖和样品相互作用力来进行成像. 如图 15, 针尖和样品之间由吸引力和排斥力成分组成. 吸引力主要有范德瓦耳斯力、静电力和化学吸引力, 排斥力主要是 Pauli 排斥力. 范德瓦

耳斯力来源于原子和原子之间的局域瞬时偶极作用; 针尖和样品之间的电势差或功函差可以产生静电力, 这两者认为是长程力, 短程力有短程化学吸引力和 Pauli 排斥力. 一般认为, 长程力没有原子成像的能力, 只是成像的背景力, 要得到高分辨的成像必须要针尖逼近到被测样品的表面非常近的地方.

图 16 是 NC-AFM 的信号检测原理的框图 [83], 它由振幅控制模块和频率测量模块组成. 悬臂发生偏转后产生信号进入带通滤波器, 然后分别进入锁相环 (PLL)、相位调节器和交流直流转换器. 基于 PLL 的频率调制解调器测量频率偏移信号, 并将其转化为电压信号. 相位调节器调节悬臂振动激励信号和悬臂振动信号相位相差 $\pi/2$, 使激励信号最

小. 交流直流转换器将悬臂偏转振幅转化为直流信号, 与振幅设定值比较后提取能量耗散信号. 相位调节器和交流直流转换器共同组成振幅控制模块. NC-AFM 成像模式由频率偏移的反馈开与关可以分为恒频率偏移模式和恒高度模式. 恒频率偏移时, 反馈打开通过实时记录压电陶瓷管的高度得到表面形貌信息; 恒高度模式时, 反馈关闭后针尖和样品距离不变, 记录频率偏移信号得到恒定高度下频率偏移图.

1998年, 德国雷根斯堡大学的 Giessibl 发明了 qPlus 传感器. 它由具有压电自检测的石英音叉作为力传感器, 其中一个悬臂固定, 另一个悬臂处于自由状态, 末端黏有针尖提取隧道电流信息, 同时可以得到力的信号. 石英音叉弹性常数 k 一般为 $1800 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 共振频率为 $32\text{--}200 \text{ kHz}$. 相比于传统的激光检测的 Si 悬臂来说具有比较高的 Q 值, 并且石英音叉硬度相对较大, 针尖可以距离样品更近, 可以得到样品分子内或者分子间的信息.

qPlus 传感器在成像分辨率上具有极大的优势, 推动了 NC-AFM 在原子尺度上化学成像的发展. 2009年, 苏黎世 IBM 实验室的 Gross 等 [84] 利用 CO 修饰的针尖在 5 K 、恒高度模式下得到了并五苯分子的高分辨图像, 这是科学家第一次在实空

间得到分子的化学结构信息. 图 17 (a) 是并五苯分子的“球棍模型”, 图 17 (b) 和图 17 (c) 分别是吸附在 Cu(111) 上并五苯分子的 STM 和频率偏移图像. 从 AFM 图可以看出, 并五苯分子的每个六元环都清晰可见, 甚至能够对 C—H 键进行成像. 并五苯

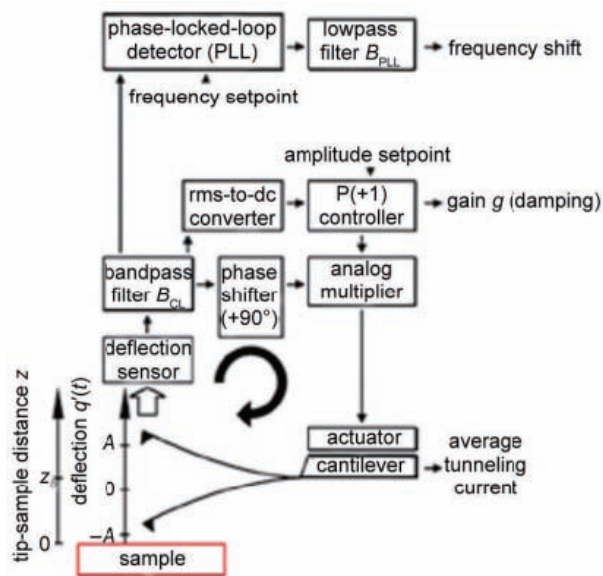


图 16 NC-AFM 的信号检测原理框图 (恒定振幅控制和频率偏移控制) (摘自文献 [83])

Fig. 16. Block diagram of the non-contact AFM feedback loop for constant amplitude control and frequency-shift measurement (Images are from Ref. [83]).

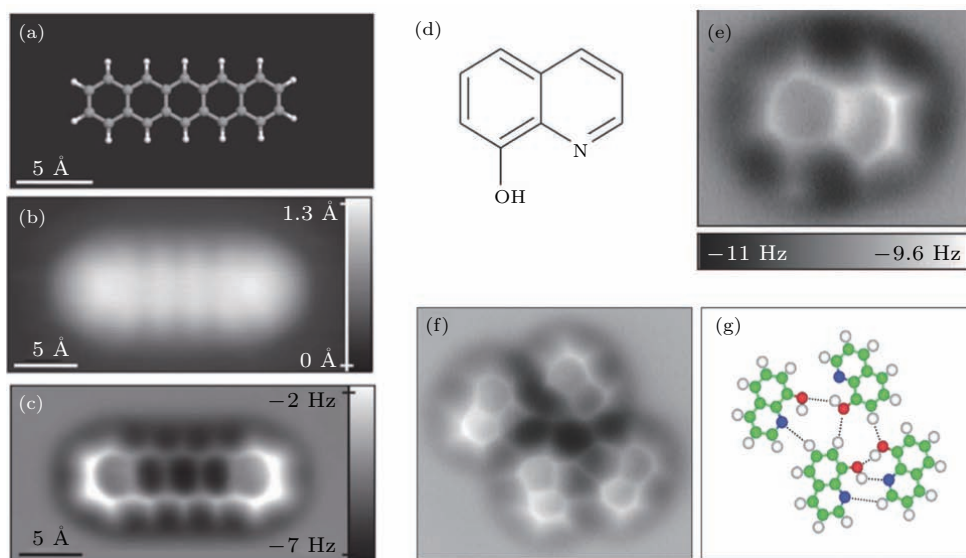


图 17 (a) 并五苯分子的球棍模型; (b) STM 恒流图像; (c) CO 修饰的针尖获得的并五苯分子恒高 AFM 图; (d) 8-羟基喹啉的化学结构; (e) 单个分子的恒高 AFM 图; (f) 四聚体的恒高 AFM 图; (g) 分子间类似氢键结构, 碳、氮、氧、氢分别为绿色、蓝色、红色、白色. (图摘自文献 [84])

Fig. 17. (a) Ball-and-stick model of the pentacene molecule; (b) constant-current STM; (c) constant-height AFM images of pentacene acquired with a CO-modified tip; (d) chemical structure of 8-hq; (e) constant-height AFM frequency shift images; (f) constant-height frequency shift images of typical molecule-assembled clusters and their corresponding structure models; (g) indicate likely H bonds between 8-hq molecules. Green, carbon; blue, nitrogen; red, oxygen; white, hydrogen (Images are from Ref. [84]).

分子一圈周围的黑色区域作者认为是范德瓦耳斯力的背景, 而亮色衬度是由于CO针尖和分子骨架产生的Pauli排斥力.

除了可以对分子骨架进行成像, NC-AFM还可以对分子间相互作用等弱相互作用力进行识别. 国家纳米科学中心的仇君等以8-羟基喹啉为研究体系, 得到了在Cu(111)上氢键连接的四聚体的高分辨图案. 如图17(d)—(g), 8-羟基喹啉在CO针尖下清晰成像出分子骨架, 同时形成的四聚体结构中, 利用NC-AFM可以对其分子间相互作用力进行成像, 他们认为氢键处电荷密度增大是成像的主要原因. 目前关于氢键成像存在着争议^[85,86]. 正是由于争议的存在, 使得人们对NC-AFM成像的机理愈发重视.

2.4.2 NC-AFM在表/界面水领域的新进展

NC-AFM的迅猛发展在水科学领域也发挥了重要的作用. NC-AFM为界面水提供了高的水平分辨率, 但是针尖靠近样品时, 要控制针尖对水层的微扰. 在室温大气环境下, 针尖靠近样品时, 针尖上的水和样品表面的相互作用, 会导致测量误差. 基于NC-AFM的静电力显微镜(scanning polarization force microscopy, SPFM)^[87,88], 利用静电的相互作用, 施加了偏压的针尖距离样品表面10—20 nm, 避免了针尖和样品之间的接触.

1995年, 胡钧等^[89]利用发明的SPFM研究了室温下云母片上水的凝聚和蒸发过程. 利用SPFM可以对两个过程进行直接成像. 凝聚过程中水相可以分为两种, 25%湿度时, 形成直径小于1000 Å的二维水团簇; 高于25%的湿度时, 形成大的二维岛状水层, 这个岛状水层和云母的晶格相关; 随着湿度的增加, 岛状生长会在湿度为45%时完成. 水的蒸发过程同样可以观测到. 如图18, 对于岛状的水层, 作者发现针尖和样品接触后会诱导接触点处水的凝聚. 针尖退回后, 通过SPFM可以对过量的水形成的分子层厚的岛进行成像. 水岛的边界经常是角度为120°的多边形, 通过比较云母片的晶格, 可以得到边界的方向和云母的晶体学方向相关. 因此作者得到了分子层厚的水层有着与冰类似结构的结论, 即“室温下的冰”.

2011年, Santos和Verdauer^[90]利用AM模式的AFM测量了水层的高度. 在研究中, 样品表面分为干燥和润湿区域. 作者考虑了三者相互作用的区域, Wnc, Wc和排斥力区域. Wnc对应于针尖和

样品的水层都没有被扰动; Wc定义为水层被扰动, 但是针尖和样品没有接触; 排斥力为针尖和样品接触. 通过实验和模拟在Wnc区域无论是干燥和润湿区域得到的是水层的真实高度.

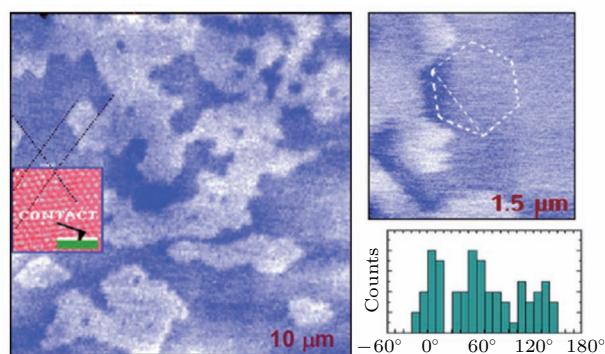


图18 云母上水结构的SPFM图 亮的区域对应着第二层水, 暗的区域为第一层水; 边界处趋向于五元环, 较小图案处为六边形, 它的方向和云母晶格相关 (摘自文献^[89])

Fig. 18. SPFM images of structures formed by water on mica. Bright areas correspond to a second water layer and dark areas to the first water layer. The boundaries tend to have polygonal shapes, as shown in the smaller image where a hexagon is drawn for visual reference. The directions are shown in the smaller image where a hexagon is drawn for visual reference. The directions are strongly correlated with the mica lattice (Images are from Ref. ^[89]).

2010年, Xu等^[91]利用石墨烯覆盖在云母片上的水层上, 研究了水吸附层的吸附高度. 结果表明, 第一层和第二层水的吸附高度为0.37 nm左右, 这和单层冰的高度相同, 得到室温下吸附在云母片上的第一、二水层为冰结构的结论. 石墨烯的作用是固定水的吸附层, 为在室温下探测表面水创造了条件. 如图19通常在接近0°时冰的层间距为 $c/2 = 0.369$ nm, 这个和观察到的大约0.37 nm的结果相近. 并且图19(f)中箭头所指的方向指明第一层水岛的边界大约为120°, 这证明了在云母上第一层水也有冰的性质, 是对前述利用SPFM研究水工作的进一步发展.

2010年, Kimura等^[92]利用AFM的FM模式原位研究了云母表面的特定晶体位点的水结构. 他们利用力谱逐点成像的方法, 得到了针尖与表面相互作用力的二维分布. 图20(a)和图20(b)分别是云母表面结构模型和AFM图. 图20(c)是FM模式测得的表面水结构. 从图中可以看出, 在水和云母的边界处, 水分子渗透到了云母六元环的中心; 同时可以从图中区分出云母表面的三层水的位置.

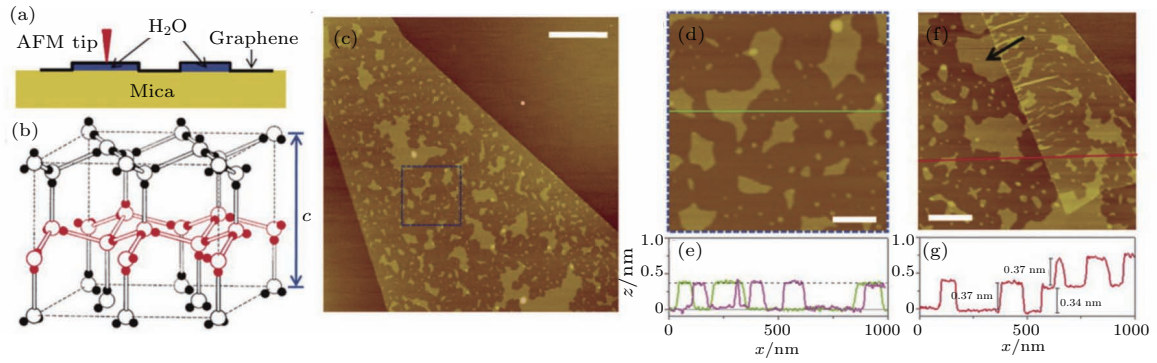


图 19 在自然环境下利用石墨烯观察云母上第一层水 (a) AFM 针尖探测石墨烯覆盖的水; (b) 冰的结构; (c) 云母上单层石墨烯的 AFM 图; (d) 为 (c) 图中蓝色方块区域; (e) 为横线处 (绿色) 和另一样品 (紫色) 的高度信息; (f) 另一样品的 AFM 图, 单层石墨烯片的边缘发生了折叠; (g) 图为横线处 (红色) 的高度信息 (摘自文献 [91])

Fig. 19. Graphene visualizes the first water adlayer on mica surface at ambient conditions: (a) A schematic of how graphene locks the first water adlayer on mica; (b) the structure of ordinary ice; (c) AFM image of a monolayer graphene sheet deposited on mica at ambient conditions; (d) a close-up of the blue square in (c); (e) height profiles along the green line in (d) and from a different sample, the dashed line indicates $z = 0.37$ nm; (f) AFM image of another sample, where the edge of a monolayer graphene sheet is folded underneath itself, the arrow points to an island with multiple 120° corners; (g) the height profile along the red line in (f), crossing the folded region (Images are from Ref. [91]).

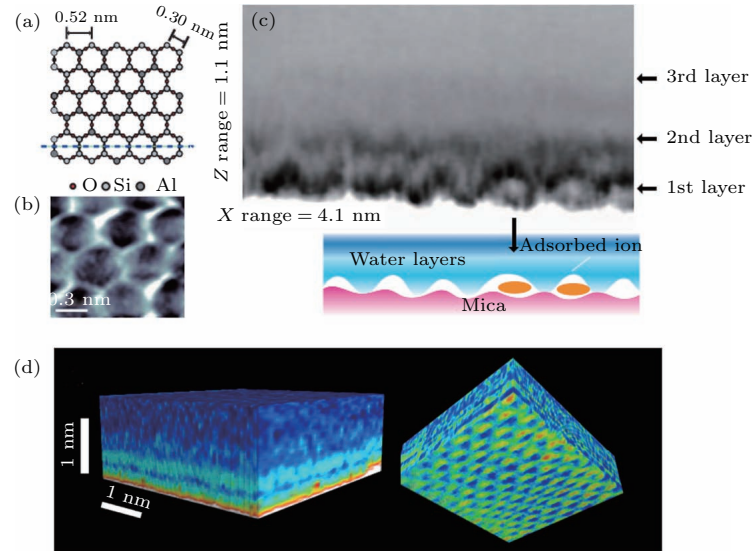


图 20 (a) 云母 (001) 表面结构的图示和 (b) 浸在水中的云母的 AFM 图; (c) 二维水合结构力谱成像和图例, 图中橙色椭圆处可能是吸附在表面的钾离子或者钾离子水合物; (d) 水-云母界面的三维图, 两图分别显示了水层结构和云母的原子结构 (摘自文献 [92,94])

Fig. 20. (a) Schematic illustration of muscovite mica(001) surface structure; (b) FM-AFM image of muscovite mica in water, hexagonal structures are clearly observed; (c) 2D hydration structure measured by FM-AFM and schematic illustration, the contrast is likely to be a K^+ ion or a hydrated K^+ ion complex adsorbed on the surface; (d) 3D map of a mica-water interface, the side view shows the stripes are associated with the presence of hydration layers, right image illustrates the compatibility between 3D imaging and angstrom resolution (Images are from Refs. [92,94]).

但是水结构在表面上不是相同的, 如图 20(c) 所示, 橙色椭圆处作者认为是云母表面吸附的钾离子或者钾离子的水合物. 这种不均匀性来源于表面电荷分布的不同, 而且第三层水受表面结构的影响要比第一、二层水小. 同年, Fukuma 等 [93] 利用 3D-SFM (three-dimensional scanning force microscopy) 的 FM 模式得到了云母上六边形上吸附

水分子和横向水层的三维分布, 研究表明靠近水环境的云母表面存在表面弛豫. 2013 年, Herruzo 等 [94] 将这种三维的思路扩展到双模 AFM 上, 它采用在两个频率下同时激励微悬臂的方式. 这样不仅增加了二维方向的分辨率, 而且可观测性大大提高. 同时, 他们还对 Fukuma 的工作进一步发展, 能够在 10 pN, 2 Å 和 40 s 的分辨率下对云母上水

层进行成像. 图 20 (d) 是云母-水的三维图, 左图显示在靠近云母时, 观测值的振荡周期与水层宽度一致; 右图上界面上的微扰可以分析得到云母上的原子结构. 这些研究显示了 NC-AFM 在研究水结构的重要作用, 极大地推动了水科学的发展.

室温下人们利用 NC-AFM 的许多模式来对表面水层进行成像和表征. 随着低温技术的发展, 水科学的研究也进入了新的领域, 如在原子尺度上获得表面冰或者水的本征结构和动力学等. 2013 年, 北京大学的 Peng 等 [95] 利用 qPlus NC-AFM 在液氮温度下研究了 NaCl(001) 表面上水团簇的高分辨成像, 并且研究了成像的机理. 实验和理论模拟比较后, 关键在于在较大的针尖样品距离处探测 CO 针尖和极性水分子之间的高阶静电力. 图 21 (a) 是基于 qPlus 技术的 NC-AFM, 它的针尖尖端修饰了 CO 分子. 图 21 (b) 是在 NaCl(001) 表面吸附的水分子四聚体. 四聚体具有两种不同的构型, 水分子之间由氢键相互连接, 每个水分子既是氢键电子的给体, 也是电子的受体, 自由的 O—H 键朝上远离样品表面. 图 21 (c) 和图 21 (d) 是恒高度模式下的

频率偏移图. 当针尖高度较大时, 四聚体呈现四个“耳朵”状; 针尖高度变近后, 氢键的环显现; 距离更近时, 中心环的衬度发生了反转. 同时, 他们使用四极矩 (d_z^2) 的针尖和中性针尖等其他针尖模拟, 如图 21 (d), 使用四极距针尖得出的结论和事实比较符合. 同时发现, 针尖的硬度 k 对成像影响不大.

基于这种高阶静电力成像, 可以清晰地分辨水分子中氧原子和氢原子的位置. 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. 2018 年, 该研究组研究了钠离子的不同数目的水合物在 NaCl(001) 表面上的迁移过程. 他们发现, 钠离子与三个水分子形成的水合物相对于其他水合物在表面上扩散的要快. 计算表明, 这种高的迁移率来源于这种水合物的亚稳态结构, 其中水分子可以以较小的势垒旋转. 同时从该水合物中去除或者增加一个水分子都要增加扩散的势垒. 该研究从原子分子尺度上分析表面水合物的扩散行为, 为进一步理解表面水合离子传输提供了思路 [48].

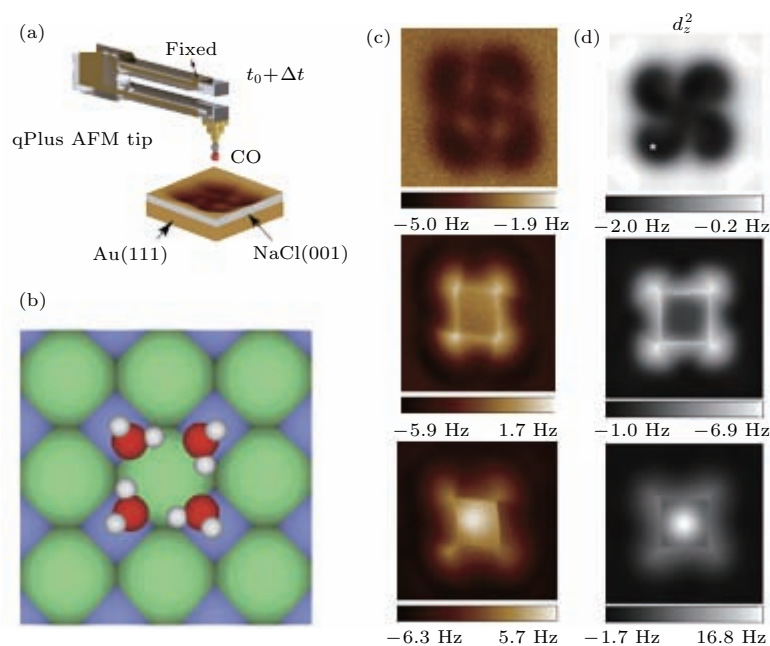


图 21 (a) qPlus NC-AFM 的图示 (CO 修饰的针尖); (b) NaCl(001) 上吸附水四聚体的顶视图, 氢、氧、氯、钠原子分别为白色、红色、绿色和紫色球; (c) 针尖不同高度下的频率偏移图 (100 pm, 10 pm, -40 pm); (d) 不同高度下模拟的 AFM 图像 ($z_1 = 7.9 \text{ \AA}$, $z_2 = 6.8 \text{ \AA}$, $z_3 = 6.4 \text{ \AA}$) (摘自文献 [95])

Fig. 21. (a) Schematic of a qPlus-based NC-AFM with a CO-tip; (b) top view of the water tetramer adsorbed on the NaCl(001) surface. H, O, Cl, and Na atoms are denoted as white, red, green, and purple spheres, respectively; (c) experimental Δf images recorded at the tip heights of 100 pm, 10 pm, -40 pm, respectively; (d) simulated AFM images of a water tetramer with d_z^2 tip models, the images acquired at the tip heights of about $z_1 = 7.9 \text{ \AA}$, $z_2 = 6.8 \text{ \AA}$ and $z_3 = 6.4 \text{ \AA}$, respectively (Images are from Ref. [95]).

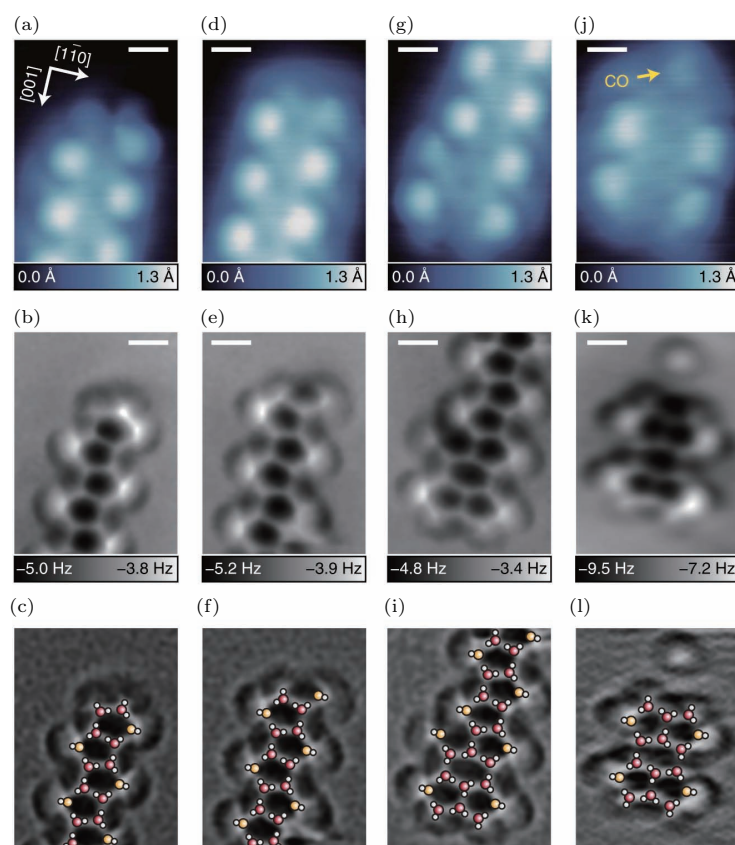


图 22 水链终端的高分辨图像, 五元环水链终端 STM(上) 和 AFM(中) 图, 原子结构图像(拉普拉斯滤波后)(下) (a)—(c) 五元环终止; (d)—(f) 五元环终止端有一个额外的垂直的水分子; (g)—(i) 五元环和六元环融合; (j)—(l) 四个五元环组成的团簇; 标尺为 5 Å (图片摘自文献 [96])

Fig. 22. High-resolution images of terminals in water chains. STM (top) and AFM (middle) images of terminals for the pentagonal water chains. An atomic structure of each terminal is superposed on the Laplacian-filtered AFM image (bottom). (a)–(c) Pentagonal terminal. (d)–(f) Pentagonal terminal with an additional vertical H_2O . (g)–(i) Fused hexagonal and pentagonal terminal. (j)–(l) ‘Tetraphyllous cluster’ consisting of four pentagons. Scale bar is 5 Å (Images are from Ref. [96]).

由于在表面浸润过程中水层的缺陷具有重要的影响, 2017年, Shiotari等 [96] 同样在液氦温度下利用 qPlus NC-AFM 和 CO 功能化的针尖研究了水网络的缺陷等问题. 图 22 是一维水链三种终端的高分辨 AFM 图像. 除此之外, 他们还研究了水-羟基网络和氢键的重排, 从而对水网络在原子尺度上的缺陷进行了实空间的表征, 为进一步理解界面水的结构提供了进一步的实验证据.

NC-AFM 的快速发展为水科学的研究带来了新的机遇, 同时也促进了该技术的发展. 总之, 在原子分子层面上操纵水以及理解水在界面处的行为, 将会对水科学的发展提供新的契机.

3 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, 这大大加深了人们对于界面水的结构和性质的认识, 并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和原位电化学环境, 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已经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.

迄今为止, 大部分高分辨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和真实固液界面的研究将是未来的一个重要课题. 最近发展起来的亚分子级分辨 AFM 成像技术显示出了很好的潜力, 有望能在这个方向上发挥重要的作用. 同时, 我们也意识到, 表(界)面水的研究还面临着很多问题和挑战, 需要

发展全新的扫描探针技术.

3.1 氮缺陷-空位(NV)色心技术

扫描探针显微学(scanning probe microscopy, SPM)的一个固有的问题就是会不可避免地扰动水的结构,不论是隧穿电子还是分子-针尖的相互作用力,这都是一个不可回避的问题.此外,高分辨的STM/AFM测量通常都会需要超高真空的背景环境和低温的工作条件,否则就不能够稳定成像.这些缺点使得SPM远不及传统谱学在水科学研究中应用的广泛,例如光谱、中子散射、核磁共振技术.近期,一种新型的利用NV作为探针的SPM技术提供了一种理想的在室温大气下非侵扰式成像的可能.

自然存在于钻石中的NV色心由于其原子级别的尺寸和靠近钻石表面(< 10 nm),常常被用作纳米尺度的磁力计.它的孤对电子基态是自旋平行的三重态,但是可以通过激光极化并且通过自旋依赖的荧光读出.长的相干时间(0.1—1 ms)使得这个固态的量子探测器在大气环境下稳定并且容易被微波序列串相干地调控^[97].未知的目标自旋或者是磁场都可以通过磁偶极相互作用被NV探测到.这使得对于类似于水中质子的自旋涨落这样极其微弱的信号可以在5—20 nm的范围内被探测到^[98,99].同时,激发或者是读取的激光光束的功率是在几十毫瓦这样一个低的量级,加热的效应可以忽略不计.因此,NV-SPM是最有可能实现对于水结构非侵扰成像的工具.

除此以外,NV-SPM可以和低温超高真空兼容^[100],也可以在大气和溶液环境下工作.包裹NV色心的钻石又是非常惰性的,可以适用于各种恶劣的环境,并且相干时间在一个大的温度范围(4—300 K)内变化很小^[101].这是一个合适的连接超高真空和现实条件的实验技术.

最后,NV-SPM可以在纳米尺度进行核磁共振.这意味着精细的调节微波脉冲序列赋予NV-SPM一系列的高分辨率(~ 10 kHz)、高带宽(直流到 ~ 3 GHz)的谱学的能力.这样就为探测到单个水分子内的质子磁共振信号提供了一种可能^[102,103].

3.2 超快STM

STM仪器的电子学带宽通常被限制在MHz范围.但是氢键网络的动力学过程通常是在皮秒、或

者飞秒的量级.这些过程包括质子转移、氢键的形成和断裂、氢键结构中的能量弛豫.这样的时间尺度的差别导致STM仅仅能够探测到初态和末态,却不能给出中间态或者过渡态的信息.如果能够同时将STM和超快激光技术结合,就可以同时实现原子级别的空间成像和飞秒级别的时间分辨^[104,105].具体的实验中,有时间延迟的两束带激光被聚焦到STM中的针尖-样品结上,进而先后激发样品表面的分子.如果分子被激发,会在隧穿电流中引起一个瞬态的改变.进一步,如被第一束激光激发的分子在未弛豫的状态下被第二束激光照射,第二束激光将不会引起电流的变化.改变不同的延迟时间,就可以得到平均隧穿电流的变化.这些电流变化是可以被STM电学系统捕捉到的,所以惟一限制时间分辨的是激光脉冲的宽度.

激光结合的STM已经成功地被运用到半导体表面,主要集中于研究载流子动力学以及自旋弛豫动力学.如果要运用到水分子体系,需要进一步提高信噪比,并确保水分子在光照下的稳定.除此之外,激光对于STM针尖的热扰动是一个棘手的问题.在过去的10年内,许多研究组提出了不同的限制或者消除激光的热效应^[106,107].综上所述,激光结合的STM技术是一个用来研究表(界)面的氢键体系动力学的极有利的工具.在不久的将来,可以预见激光STM会成为单分子层面研究超快动力学的强有力手段,并将改变许多对于水-固体界面的认识.

3.3 高压技术

水的相图非常复杂,在不同的温度和压强下可以得到不同的相.很多的晶体结构是在低温和高压下的亚稳态.低温下的结构中,通常氢键都是有序排列的,随着压强的增大,水分子通过弯曲氢键,形成紧密的环型或者是螺旋形的网络,最终能够得到更高密度的结构^[108].但是缺乏一种能够局域对于水分子施加压力并能够原位表征的手段.上文中具有超高分辨成像能力的NC-AFM,如果牺牲部分分辨率,切换到接触模式(contact mode),就可以实现对于局域强压下水分子行为的表征,局域氢键网络结构的变化就能够反映在力谱中,也就是说能够看到随着压强的变化悬臂的受力存在突变或者不连续.另一方面,改变压强变化的速率,也许能得到平衡态以外的一些非平衡条件下的亚稳态.最重要的是,水分子结构的改变对应于能量的变化,

力谱中可能会存在能量耗散导致的迟滞效应. 利用原子力显微镜的空间分辨, 可以在水和固体界面的不同位置进行力谱的探测, 进而能够给出特征位置水分子的结构变化, 从而帮助分析和理解水和界面之间的相互作用.

如果考虑到水分子间的氢键结构比较弱, 难以承受很高的压强, 可以利用一些特殊结构将水分子约束在其中, 例如一维受限的石墨烯覆盖的水^[91,109], 二维受限的碳纳米管中的水^[110,111], 三维受限的绿宝石中的水^[112]. 这些结构一定程度上限制了水分子的流动, 从而能够实现对于少数水分子体系进行系统的研究. 此外, 受限体系中的水分子和界面的接触更多, 此时, 强压下的分子构型强烈依赖于水和界面相互作用. 以上两点都可能导致不同以往的亚稳相出现, 而它们的观测和表征对于水分子的本身及其与环境相互作用都是极为重要的.

仅仅利用力对于水分子的结构进行表征显得有些不足, 可以通过在AFM悬臂上镀上金属实现对于水分子结构的电学表征. 利用这种方法可以验证Pt(111)表面多层水的铁电性^[113]. 与水分子化学结构相似的硫化氢被证实在高压下超导^[114], 这种高压诱导的结构和电学性质的变化是否会发生在水分子上引起了人们极大的兴趣. 导电悬臂无疑给AFM的测量提供了更宽的维度, 可以对水分子强压下奇异的电学性质进行系统的测量.

参考文献

- [1] Binning G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 57
- [2] Motobayashi K, Matsumoto C, Kim Y, Kawai M 2008 *Surf. Sci.* **602** 3136
- [3] Shimizu T K, Mugarza A, Cerda J I, Heyde M, Qi Y B, Schwarz U D, Ogletree D F, Salmeron M 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 7445
- [4] Verdaguer A, Sacha G M, Bluhm H, Salmeron M 2006 *Chem. Rev.* **106** 1478
- [5] Hodgson A, Haq S 2009 *Surf. Sci. Rep.* **64** 381
- [6] Feibelman P J 2010 *Phys. Today* **63** 34
- [7] Carrasco J, Hodgson A, Michaelides A 2012 *Nat. Mater.* **11** 667
- [8] Maier S, Salmeron M 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 2783
- [9] Guo J, Bian K, Lin Z R, Jiang Y 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 160901
- [10] Maier S, Lechner B A J, Somorjai G A, Salmeron M 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 3145
- [11] Kumagai T, Okuyama H, Hatta S, Aruga T, Hamada I 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 024703
- [12] Carrasco J, Michaelides A, Forster M, Haq S, Raval R, Hodgson A 2009 *Nat. Mater.* **8** 427
- [13] Forster M, Raval R, Hodgson A, Carrasco J, Michaelides A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 046103
- [14] Michaelides A, Morgenstern K 2007 *Nat. Mater.* **6** 597
- [15] Morgenstern K 2002 *Surf. Sci.* **504** 293
- [16] Tatarkhanov M., Ogletree D F, Rose F, Mitsui T, Fomin E, Maier S, Rose M, Cerda J I, Salmeron M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 18425
- [17] Maier S, Stass I, Mitsui T, Feibelman P J, Thurmer K, Salmeron M 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155434
- [18] Nie S, Feibelman P J, Bartelt N C, Thurmer K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 026102
- [19] Standop S, Redinger A, Morgenstern M, Michely T, Busse C 2010 *Phys. Rev. B* **82** 161412
- [20] Maier S, Stass I, Cerda J I, Salmeron M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 126101
- [21] Thurmer K, Nie S, Feibelman P J, Bartelt N C 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 18C520
- [22] Lechner B A J, Kim Y, Feibelman P J, Henkelman G, Kang H, Salmeron M 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 23052
- [23] Nie S, Bartelt N C, Thurmer K 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 136101
- [24] Halwidl D, Stoger B, Mayr-Schmolzer W, Pavelec J, Fobes D, Peng J, Mao Z Q, Parkinson G S, Schmid M, Mittendorfer F, Redinger J, Diebold U 2016 *Nat. Mater.* **15** 450
- [25] Thurmer K, Nie S 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** 11757
- [26] Shin H J, Jung J, Motobayashi K, Yanagisawa S, Morikawa Y, Kim Y, Kawai M 2010 *Nat. Mater.* **9** 442
- [27] Merte L R, Peng G W, Bechstein R, Rieboldt F, Farberow C A, Grabow L C, Kudernatsch W, Wendt S, Laegsgaard E, Mavrikakis M, Besenbacher F 2012 *Science* **336** 889
- [28] Guo J, Meng X Z, Chen J, Peng J B, Sheng J M, Li X Z, Xu L M, Shi J R, Wang E G, Jiang Y 2014 *Nat. Mater.* **13** 184
- [29] Peng J B, Guo J, Ma R Z, Meng X Z, Jiang Y 2017 *J. Phys.: Condens. Matter* **29** 104001
- [30] Fester J, Garcia-Melchor M, AS Walton, M Bajdich, Z Li, L Lammich, A Vojvodic, J V Lauritsen 2017 *Nat. Commun.* **8** 14169
- [31] Mu R T, Zhao Z J, Dohnalek Z, Gong J L 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 1785
- [32] He Y B, Tilocca A, Dulub O, Selloni A, Diebold U 2009 *Nat. Mater.* **8** 585
- [33] Dohnalek Z, Lyubinetzky I, Rousseau R 2010 *Prog. Surf. Sci.* **85** 161
- [34] Brookes I M, Murny C A, Thornton G 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 266103
- [35] Wang Z T, Wang Y G, Mu R, Yoon Y H, Dahal A, Schenter G K, Glezakou V A, Rousseau R, Lyubinetzky I, Dohnalek Z 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114** 1801

- [36] Mu R T, Cantu D C, Lin X, Glezakou V A, Wang Z T, Lyubinetzsk I y, Rousseau R, Dohnalek Z 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3445
- [37] Mu R T, Cantu D C, Glezakou V A, Lyubinetzsk I, Rousseau R, Dohnalek Z 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 23552
- [38] Merte L R, Bechstein R, Peng G W, Rieboldt F, Farberow C A, Zeuthen H, Knudsen J, Laegsgaard E, Wendt S, Mavrikakis M, Besenbacher F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4193
- [39] Meng X Z, Guo J, Peng J B, Chen J, Wang Z C, Shi J R, Li X Z, Wang E G, Jiang Y 2015 *Nat. Phys.* **11** 235
- [40] Chen J, Guo J, Meng X Z, Peng J B, Sheng J M, Xu L M, Jiang Y, Li X Z, Wang E G 2014 *Nat. Commun.* **5** 4056
- [41] You S F, Lu J T, Guo J, Jiang Y 2017 *Adv. Phys. X* **2** 907
- [42] Jaklevic R C, Lambe J 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1139
- [43] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W 1998 *Science* **280** 1732
- [44] Ho W 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 11033
- [45] Motobayashi K, Arnadottir L, Matsumoto C, Stuve E M, Jonsson H, Kim Y, Kawai M 2014 *ACS Nano* **8** 11583
- [46] Morgenstern K, Nieminen J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 066102
- [47] Kumagai T, Kaizu M, Okuyama H, Hatta S, Aruga T, Hamada I, Morikawa Y 2009 *Phys. Rev. B* **79** 035423
- [48] Peng J, Cao D, He Z, Guo J, Hapala P, Ma R, Cheng B, Chen J, Xie W J, Li X Z, Jelinek P, Xu L M, Gao Y Q, Wang E G, Jiang Y 2018 *Nature* **557** 701
- [49] Kawai M, Komeda T, Kim Y, Sainoo Y, Katano S 2004 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362** 1163
- [50] Sainoo Y, Kim Y, Okawa T, Komeda T, Shigekawa H, Kawai M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 246102
- [51] Kim Y, Motobayashi K, Frederiksen T, Ueba H, Kawai M 2015 *Prog. Surf. Sci.* **90** 85
- [52] Motobayashi K, Kim Y, Arafune R, Ohara M, Ueba H, Kawai M 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 194705
- [53] Ohara M, Kim Y, Yanagisawa S, Morikawa Y, Kawai M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136104
- [54] Paulsson M, Frederiksen T, Ueba H, Lorente N, Brandbyge M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 226604
- [55] Lorente N, Persson M, Lauhon L J, Ho W 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2593
- [56] Kumagai T, Shiotari A, Okuyama H, Hatta S, Aruga T, Hamada I, Frederiksen T, Ueba H 2012 *Nat. Mater.* **11** 167
- [57] Kumagai T, Kaizu M, Hatta S, Okuyama H, Aruga T, Hamada I, Morikawa Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 166101
- [58] Kumagai T 2015 *Prog. Surf. Sci.* **90** 239
- [59] Guo J, Lu J T, Feng Y X, Chen J, Peng J B, Lin Z R, Meng X Z, Wang Z C, Li X Z, Wang E G, Jiang Y 2016 *Science* **352** 321
- [60] Rozenberg M, Loewenschuss A, Marcus Y 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 2699
- [61] Guo J, Li X Z, Peng J B, Wang E G, Jiang Y 2017 *Prog. Surf. Sci.* **92** 203
- [62] Sonnenfeld R, Hansma P K 1986 *Science* **232** 211
- [63] Lustenberger P, Rohrer H, Christoph R, Siegenthaler H 1988 *J. Electroanal. Chem.* **243** 225
- [64] Li C, Pobelov I, Wandlowski T, Bagrets A, Arnold A, Evers F 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 318
- [65] Gao X P, Weaver M J 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 8544
- [66] Christoph R, Siegenthaler H, Rohrer H, Wiese H 1989 *Electrochim. Acta* **34** 1011
- [67] Itaya K, Tomita E 1988 *Surf. Sci.* **201** L507
- [68] Schmickler W 1996 *Chem. Rev.* **96** 3177
- [69] Ye C Q, Hu R G, Li Y, Lin C J, Pan J S 2012 *Corros. Sci.* **61** 242
- [70] Helmholtz H 1853 *Ann. Phys. Chem.* **89** 211
- [71] Bockris J O, Muller K, Wroblowa H, Kovac Z 1965 *J. Electroanal. Chem.* **10** 416
- [72] Kim Y G, Soriaga J B, Vigh G, Soriaga M P 2000 *J. Colloid Interface Sci.* **227** 505
- [73] Garcia-Araez N, Rodriguez P, Navarro V, Bakker H J, Koper M T M 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 21249
- [74] Schnur S, Gross A 2009 *New J. Phys.* **11** 125003
- [75] Heras J M, Viscido L 1980 *Appl. Surf. Sci.* **4** 238
- [76] Sugino O, Hamada I, Otani M, Morikawa Y, Ikeshoji T, Okamoto Y 2007 *Surf. Sci.* **601** 5237
- [77] Vaught A, Jing T W, Lindsay S M 1995 *Chem. Phys. Lett.* **236** 306
- [78] Hong Y A, Hahn J R, Kang H 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 4367
- [79] Pfisterer J H K, Liang Y C, Schneider O, Bandarenka A S 2017 *Nature* **549** 74
- [80] Binnig G, Quate C F, Gerber C 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 930
- [81] Garcia R, Perez R 2002 *Surf. Sci. Rep.* **47** 197
- [82] Albrecht T R, Grutter P, Horne D, Rugar D 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 668
- [83] Giessibl F J 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 949
- [84] Gross L, Mohn F, Moll N, Liljeroth P, Meyer G 2009 *Science* **325** 1110
- [85] Hapala P, Kichin G, Wagner C, Tautz F S, Temirov R, Jelinek P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085421
- [86] Extance A 2018 *Nature* **555** 545
- [87] Hu J, Xiao X D, Salmeron M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 476
- [88] Hu J, Xiao X D, Ogletree D F, Salmeron M 1995 *Surf. Sci.* **344** 221
- [89] Hu J, Xiao X D, Ogletree D F, Salmeron M 1995 *Science* **268** 267
- [90] Santos S, Verdager A 2016 *Materials* **9** 182
- [91] Xu K, Cao P G, Heath J R 2010 *Science* **329** 1188
- [92] Kimura K, Ido S, Oyabu N, Kobayashi K, Hirata Y, Imai T, Yamada H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 194705
- [93] Fukuma T, Ueda Y, Yoshioka S, Asakawa H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 016101
- [94] Herruzo E T, Asakawa H, Fukuma T, Garcia R 2013 *Nanoscale* **5** 2678
- [95] Peng J B, Guo J, Hapala P, Cao D Y, Ma R Z, Cheng B W, Xu L M, Ondracek M, Jelinek P, Wang E G, Jiang Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 122
- [96] Shiotari A, Sugimoto Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 14313

- [97] Maze J R, Stanwix P L, Hodges J S, Hong S, Taylor J M, Cappellaro P, Jiang L, Dutt M V G, Togan E, Zibrov A S, Yacoby A, Walsworth R L, Lukin M D 2008 *Nature* **455** 644
- [98] Mamin H J, Kim M, Sherwood M H, Rettner C T, Ohno K, Awschalom D D, Rugar D 2013 *Science* **339** 557
- [99] Staudacher T, Shi F, Pezzagna S, Meijer J, Du J, Meriles C A, Reinhard F, Wrachtrup J 2013 *Science* **339** 561
- [100] Schafer-Nolte E, Schlipf L, Ternes M, Reinhard F, Kern K, Wrachtrup J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 217204
- [101] Thiel L, Rohner D, Ganzhorn M, Appel P, Neu E, Muller B, Kleiner R, Koelle D, Maletinsky P 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 677
- [102] Schmid-Lorch D, Haberle T, Reinhard F, Zappe A, Slota M, Bogani L, Finkler A, Wrachtrup J 2015 *Nano Lett.* **15** 4942
- [103] Tetienne J P, Lombard A, Simpson D A, Ritchie C, Lu J N, Mulvaney P, Hollenberg L C L 2016 *Nano Lett.* **16** 326
- [104] Yoshida S, Aizawa Y, Wang Z H, Oshima R, Mera Y, Matsuyama E, Oigawa H, Takeuchi O, Shigekawa H 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 588
- [105] Terada Y, Yoshida S, Takeuchi O, Shigekawa H 2010 *Nat. Photonics.* **4** 869
- [106] Shigekawa H, Takeuchi O, Aoyama M 2005 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** 582
- [107] Cocker T L, Jelic V, Gupta M, Molesky S J, Burgess J A J, De Los Reyes G, Titova L V, Tsui Y Y, Freeman M R, Hegmann F A 2013 *Nat. Photonics.* **7** 620
- [108] Lyapin A G, Stal'gorova O V, Gromnitskaya E L, Brazhkin V V 2002 *J. Exp. Theor. Phys.* **94** 283
- [109] Bampoulis P, Teernstra V J, Lohse D, Zandvliet H J W, Poelsema B 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 27079
- [110] Agrawal K V, Shimizu S, Drahushuk L W, Kilcoyne D, Strano M S 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 267
- [111] Secchi E, Marbach S, Nigues A, Stein D, Siria A, Bocquet L 2016 *Nature* **537** 210
- [112] Kolesnikov A I, Reiter G F, Choudhury N, Prisk T R, Mamontov E, Podlesnyak A, Ehlers G, Seel A G, Wesolowski D J, Anovitz L M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 167802
- [113] Su X C, Lianos L, Shen Y R, Somorjai G A 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1533
- [114] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, Ksenofontov V, Shylin S I 2015 *Nature* **525** 73

SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

Recent advances in probing surface/interfacial water by scanning probe microscopy*

You Si-Fan¹⁾# Sun Lu-Ye²⁾³⁾# Guo Jing⁴⁾ Qiu Xiao-Hui²⁾³⁾† Jiang Ying¹⁾⁵⁾⁶⁾‡1) (*International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)2) (*National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China*)3) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)4) (*Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)5) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China*)6) (*CAS Center for Excellence in Topological Quantum Computation, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 14 December 2018; revised manuscript received 20 December 2018)

Abstract

Surface and interfacial water is ubiquitous in nature and modern technology. It plays vital roles in an extremely wide range of basic and applied fields including physics, chemistry, environmental science, material science, biology, geology, etc. Therefore, the studies of surface/interfacial water lies at the heart of water science. When water molecules are brought into contact with various materials, a variety of phenomena can show up, such as wetting, corrosion, lubrication, nanofluidics, ice nucleation, to name just a few. Due to the complexity of hydrogen-bonding interactions between water molecules and the competition between water-water interaction and water-solid interaction, surface/interfacial water is very sensitive to local environment, which makes it necessary to study the structure and dynamics of water at the molecular level. In recent years, the development of new scanning probe techniques allows detailed real-space research on surface/interfacial water at single-molecule or even submolecular scale. In Section 2, several representative scanning probe techniques and their applications in surface/interfacial water are reviewed. The first one is ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy, which allows molecular imaging of single water molecules, water clusters, wetting layers, and even water multilayers on metal surfaces as well as ultrathin insulating films. Based on scanning tunneling microscopy, the single-molecule vibrational spectroscopy can be further developed to probe the vibration and movement of individual water molecules, which assist us in understanding water diffusion, dissociation and quantum nature of hydrogen bonds. As a versatile tool at liquid/solid interfaces, electrochemical scanning tunneling microscopy opens up the unique possibility of probing the double electric layer and identifying water dynamics during electrochemical reactions. Moreover, non-contact atomic force microscopy yields higher resolution than scanning tunneling microscopy, such that the topology of hydrogen-bonding skeleton of surface/interfacial water and even the degree of freedom of hydrogen atoms can be discerned. To conclude this review, the challenges and future directions of this field are discussed in Section 3, focusing on non-invasive imaging under ambient conditions, ultrafast molecular dynamics, and novel structures under high pressures.

Keywords: surface/interfacial water, scanning tunneling microscopy, non-contact atomic force microscopy, single-molecule vibrational spectroscopy

PACS: 68.35.Ja, 68.37.Ef, 68.37.Ps, 82.37.-j

DOI: [10.7498/aps.68.20182201](https://doi.org/10.7498/aps.68.20182201)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0300901, 2017YFA0205001, 2017YFA0205003) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11634001, 21725302, 21425310).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: xhqiu@nanoctr.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yjiang@pku.edu.cn