



二维冰中水合质子的实空间成像和操控

田野¹, 郭静², 洪嘉妮¹, 江颖^{1*}

1. 北京大学物理学院量子材料科学中心, 北京 100871;

2. 北京师范大学化学系, 北京 100875

* 联系人, E-mail: yjiang@pku.edu.cn

Visualization and manipulation of hydronium ions in two-dimensional ice

Ye Tian¹, Jing Guo², Jiani Hong¹ & Ying Jiang^{1*}

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

² College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

* Corresponding author, E-mail: yjiang@pku.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2022-0850](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0850)

19世纪80年代, 瑞典物理化学家Svante Arrhenius和德国物理化学家Wilhelm Ostwald提出了水合质子的概念: 当酸溶于水时, 酸分解出的氢离子会与水分子的孤对电子配位结合形成水合氢离子(H_3O^+), 即水合质子。人们普遍认为体相溶液中水合质子主要有两种存在形式, 即Eigen构型($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$)和Zundel构型(H_5O_2^+), 其寿命非常短暂(约百飞秒)^[1,2], 质子转移由这两种构型的快速转化来完成(Grotthuss mechanism)^[3]。水合质子广泛存在于溶液体系中, 并且参与诸多重要的物理、化学、生命和能源转化过程。然而, 在水/固界面处质子处于什么微观形态? 其稳定性如何? 质子转移是否还遵循传统规律? 这些问题对于理解电化学析氢反应机理和高效获取氢能至关重要, 但至今仍没有定论, 关键在于缺乏原子尺度的实验表征手段。如何在实空间直接识别氢键网络中水分子和水合质子, 以及区分不同构型的水合质子是一个巨大的挑战。最近, 我们利用自主研发的高分辨qPlus型原子力显微镜技术(atomic force microscopy, AFM), 首次得到了金属表面二维冰中Eigen和Zundel两种构型的水合质子的原子级分辨图像, 并进一步揭示了水/固界面质子转移过程的新机制。该研究成果发表于*Science*^[4]。

通过在不同的金属(Au、Cu、Pt、Ru)表面共沉积氢原子和水分子, 氢原子与金属衬底会发生电荷转移形成氢离子, 氢离子进一步与水分子结合自发形成二维类冰氢键网络。为了精准识别氢键网络中水合质子的不同构型, 我们在探测到水合钠离子^[5]的qPlus型非侵入式原子力显微镜技术基础上, 研制了新一代qPlus力传感器, 优化了传感器的稳定性和噪音

水平, 信噪比得到了近两个量级的提升, 探测灵敏度和成像分辨率分别达到了~2 pN和~20 pm。我们将该技术运用于Au(111)表面的水合质子成像时发现, 当氢离子浓度较小时, 氢离子与水分子结合为Eigen构型水合质子($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$), 并通过自组装形成短程有序的二维六角网络(图1(a)), 其晶格常数较大, 网络中只存在非对称氢键。通过提高氢离子掺杂的浓度, Eigen构型水合质子会转变成长程有序的Zundel构型水合质子(H_5O_2^+)(图1(b))。这种Zundel构型的六角氢键网络较本征二维冰产生了超过10%的晶格收缩, 最小的氧-氧间距接近250 pm, 部分氢键出现明显的对称化。对Zundel构型水合质子进行高分辨AFM成像, 可以直接分辨出质子被两个水分子所共享, 形成对称氢键构型。

为了揭示两种水合质子互相转化的机制, 我们利用AFM针尖在原子尺度上对氢键网络中的质子转移进行了可控操纵, 发现两个Eigen构型水合质子可以结合为一个Zundel构型水合质子, 同时伴随着多余的一个质子从水层转移到固体表面(H^*), 形成Zundel+ H^* 构型(图2(a)~(c))。这是一种全新的质子协同转移过程, 超越了传统质子转移机制。进一步研究发现, 不同反应活性的金属表面对两种水合质子构型的形成有显著的影响。惰性的Au(111)表面上存在水合质子浓度依赖的Eigen-Zundel转变, 而在反应活性更强的Pt(111)表面上, 不同浓度的水合质子更倾向于形成Zundel构型(图2(d)), 从而促进Heyrovsky反应路径产氢($\text{H}^+ + \text{e}^- + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2$)。这表明电极的析氢反应效率与Zundel构型水合质子的形成有密切的关联。

此外, 我们注意到Zundel构型水合质子中存在对称氢键。

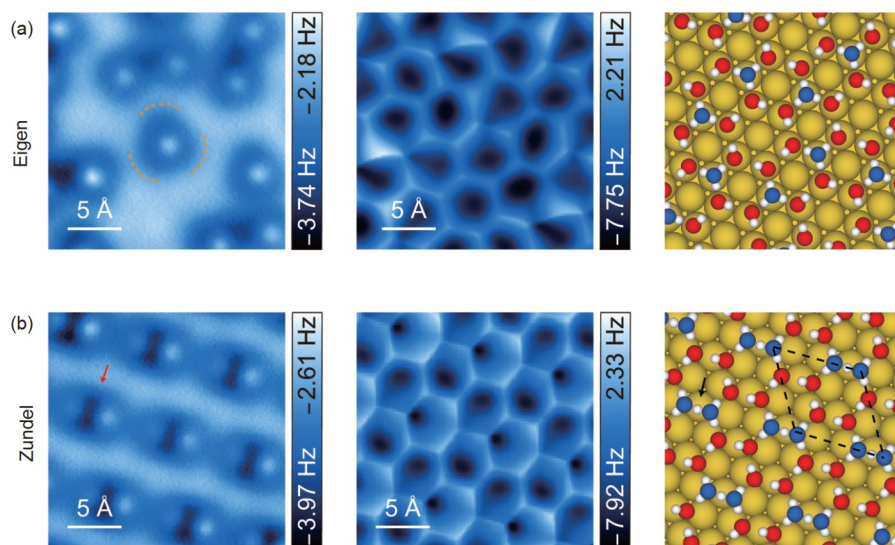


图 1 (网络版彩色)Au(111)表面上Eigen (a)以及Zundel (b)构型水合质子自组装形成的二维氢键网络的AFM实验图(第一列为水合离子AFM图;第二列为氢键网络AFM图)以及原子结构模型图(第三列)
 Figure 1 (Color online) The AFM experimental images (first column: AFM images showing the position of hydronium cations; second column: AFM images showing H-bond network) and atomic structure models (third column) of self-assembled Eigen-water (a) and Zundel-water (b) monolayers on Au(111) surfaces

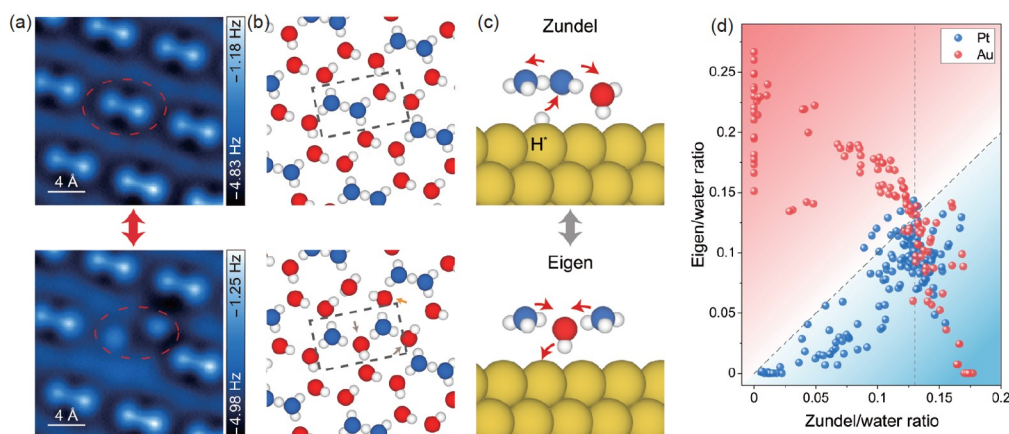


图 2 (网络版彩色)Eigen和Zundel构型相互转变和浓度关联性质. (a)~(c) 针尖操纵Eigen和Zundel构型相互转变的AFM实验图和模型示意图; (d) 不同氢离子掺杂浓度下, Au(111)与Pt(111)表面Eigen与Zundel离子浓度的关联
 Figure 2 (Color online) The interconversion and density correlation properties of Eigen and Zundel cations. (a)~(c) The AFM images and schematic models of the interconversion between Zundel-type and Eigen-type cations. (d) Density correlation between Eigen and Zundel cations on the Au(111) and Pt(111) surfaces at different proton/water ratios

对称氢键比正常氢键强得多, 更加接近共价键. 强对称氢键可催生凝聚态物质诸多奇异物性, 例如高温超导电性、绝缘体-金属相变、超快质子传输、超离子态等. 因此, 对称氢键在凝聚态物理研究中受到了广泛的关注. 但是一般情况下, 稳定的对称氢键的形成需要施加高压, 以显著缩短原子间距和氢键的键长. 例如, 体相冰的对称氢键构型(X相)就发生在120 GPa的高压下(相当于100多万个大气压)^[6]. 此外, 富氢化合物是当前备受关注的—种高温超导材料(如H₃S等), 具有迄今为止最高的超导转变温度, 并且已经接近室温, 其超导相也具有对称

氢键构型, 但主要问题是进入超导相需要的压力极高(H₃S: ~155 GPa)^[7], 严重制约了其实际应用. 因此, 如何降低形成对称氢键构型所需的压力是亟待解决的一个关键问题.

早在2016年, 我们就发现氢原子核的量子效应引起的量子涨落可以缩短氢键的键长, 从而增强氢键作用^[8]. 同年的理论研究发现, 核量子效应对于高压下富氢化合物超导相(对称氢键相)的稳定起了关键作用, 大幅降低了形成对称氢键所需要的压力^[9]. 2021年, 美国SLAC国家加速器实验室的研究人员利用超快电子衍射技术, 在飞秒时间尺度也观察到

了核量子效应可导致液态水氢键的增强和水分子间距的减小, 该现象被称为“量子拖拽”^[10]. 这些研究均表明, 核量子效应可产生等效的高压, 从而促进对称氢键的形成. 在这个工作中, 由于维度的降低以及氢离子的高密度掺杂, 二维冰中氢核的量子离域和量子关联被显著增强. 第一性原理路径积分分子动力学模拟(path integral molecular dynamics, PIMD)的结果表明, 核量子效应促进水分子间氢核的量子离域, 进而在常压下得到了对称氢键构型的二维冰. 这是一种由核量子效应催生和稳定的全新物态, 并且可在室温下稳定存在.

该研究首次实现了在实空间对水合质子微观构型的观测, 发现了Eigen和Zundel构型水合质子可以在水/固界面稳

定存在, 完全不同于体相溶液中水合质子的瞬态特性. 通过对两种构型水合质子相互转换的研究, 提出了一种涉及水的氢键网络内部和水-电极之间的协同质子转移过程, 该过程从微观尺度上改变了人们对电化学析氢反应关键步骤的传统认识, 澄清了Eigen和Zundel两种构型水合质子的比例与表面催化活性的内在关联, 为通过改进电极材料提升产氢效率提供了全新的思路. 此外, 该工作在常压下实现的Zundel构型二维冰突破了对称氢键的形成需要极高压条件的限制, 未来可通过界面/维度调控、掺杂、外场等手段进一步增强核量子效应, 探索二维冰的氢键对称化和金属化, 以及可能的超导电性和超快质子传输特性.

推荐阅读文献

- 1 Dahms F, Costard R, Pines E, et al. The hydrated excess proton in the Zundel cation H_5O_2^+ : The role of ultrafast solvent fluctuations. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 10600–10605
- 2 Dahms F, Fingerhut B P, Nibbering E T J, et al. Large-amplitude transfer motion of hydrated excess protons mapped by ultrafast 2D IR spectroscopy. *Science*, 2017, 357: 491–495
- 3 Marx D, Tuckerman M E, Hutter J, et al. The nature of the hydrated excess proton in water. *Nature*, 1999, 397: 601–604
- 4 Tian Y, Hong J, Cao D, et al. Visualizing Eigen/Zundel cations and their interconversion in monolayer water on metal surfaces. *Science*, 2022, 377: 315–319
- 5 Peng J, Cao D, He Z, et al. The effect of hydration number on the interfacial transport of sodium ions. *Nature*, 2018, 557: 701–705
- 6 Hemley R J, Jephcoat A P, Mao H K, et al. Static compression of H_2O -ice to 128 GPa (1.28 Mbar). *Nature*, 1987, 330: 737–740
- 7 Drozdov A P, Erements M I, Troyan I A, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 2015, 525: 73–76
- 8 Guo J, Lü J T, Feng Y, et al. Nuclear quantum effects of hydrogen bonds probed by tip-enhanced inelastic electron tunneling. *Science*, 2016, 352: 321–325
- 9 Errea I, Calandra M, Pickard C J, et al. Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen sulfide system. *Nature*, 2016, 532: 81–84
- 10 Yang J, Dettori R, Nunes J P F, et al. Direct observation of ultrafast hydrogen bond strengthening in liquid water. *Nature*, 2021, 596: 531–535