水/固界面的氢键动力学

江颖

北京大学物理学院量子材料科学中心, 北京 100871

Hydrogen-bond Dynamics at a Water/Solid Interface

Ying Jiang

International Center for Quantum Materials (ICQM), School of Physics, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Email: yjiang@pku.edu.cn.

Published online: January 9, 2020.

H₂O/TiO₂ 界面的结构及其脱氢过程的能量变化与机理。

水/固界面在自然界中无处不在, 而氢键是水/固界面最为重要的基本相互作用。在单分子尺度上表征水/固界面的氢键结构与动力学过程对深入理解光合作用、光催化分解水、核量子效应等具有重要的意义, 成为物理化学与生命科学中广为关注的科学问题之一¹⁻³。

二氧化钛(TiO₂)是研究金属氧化物光催化分解水制氢气的模型体系⁴⁻⁶。从单分子尺度上解析H₂O/TiO₂界面的相互作用是深入理解光催化分解水的机理及提升其效率的重要基础。其中, 对这一体系的氢键动力学深刻理解显得尤为重要。但是, 由于H原子质量小, 极易受外部因素扰动。同时, 由于水/固界面的复杂局域环境, 氢键动力学过程通常包含振动态激发、电子态激发、量子效应等多种复杂机理, 以及环境温度等因素, 针对水在氧化物表面的氢键动力学精确测量具有极大的挑战性, 长期以来对H₂O分子在TiO₂(110)表面吸附状态的认识还存在很大的争议^{7,8}。

超高真空扫描隧道显微镜(Scanning tunneling

microscopy, STM)已被成功应用于研究水在金属表面或金属负载的NaCl薄膜表面的氢键动力学过程^{9,10}。由于金属衬底良好的导电性, 可以在相对较小的隧穿电压下进行测量, 减小对氢原子的扰动。与此不同, 利用STM研究氧化物单晶表面的H₂O分子存在着较大的困难。这是由于氧化物半导体有较宽的带隙和相对较低的导电性, 使得STM表征需要较高的隧穿电压。譬如, 大部分针对TiO₂表面水的研究中采用的电压约在1 V左右, 在这个条件下, 隧穿电子会严重干扰氢原子的本征动力学过程, 进而影响测量精度。

针对这一难题, 中国科学技术大学侯建国院士与王兵教授团队通过改进低温STM的性能, 达到对TiO₂体系的亚皮安(0.4 pA)及低至300 mV电压下的高稳定性和高信噪比测量, 通过比较水(H₂O)和重水(D₂O)动力学行为的差异, 成功实现了对H₂O/TiO₂界面脱氢及氢键动力学过程高精度的定量测定, 揭示了对O-H键的振动态和电子态激发过程的不同效应, 证明了TiO₂(110)表面H₂O的分

解态比分子态更稳定, 实验测量得到分子态和分解态之间的热活化能垒约为70–120 meV。论文近期在线发表在 *Journal of the American Chemical Society* 期刊上¹¹。

该团队在前期的工作中对TiO₂表面吸附和单分子尺度下H₂O的光催化分解机理开展了一系列研究, 观测到单个H₂O和CH₃OH分子在表面五配位Ti原子(Ti_{5c})上光催化分解^{12–14}, 区别出O₂分子在Ti_{5c}位点和氧缺陷位点分解的差异¹⁵, 确定了锐钛矿TiO₂(001)-(1 × 4)再构表面的结构和活性位点和再构结构¹⁶等。在这些基础上, 本项工作针对H₂O/TiO₂界面的相互作用, 进一步阐明了TiO₂表面桥氧原子(O_b)可以同时作为氢键的受体和供体, 协助H原子在H₂O/TiO₂界面转移与传递的动力学过程。实验发现H₂O分子中两个H原子可以分步地转移到近邻的O_b原子, 其中第一个H原子的转移可以由振动态激发或热激活驱动, 而第二个H原子的脱氢过程具有较高的能垒(0.6 eV), 可通过对电子态的激发来驱动, 从而清楚地揭示了两个H原子在脱氢中的不等价过程¹¹。

在单分子尺度上理解H₂O/TiO₂界面的氢键动力学, 将对TiO₂表面光催化分解水及其界面电荷转移机制提供深入的认识, 也为理解水与其他氧化物表面相互作用提供了重要基础。

References

- (1) Björnholm, O.; Hansen, M. H.; Hodgson, A.; Liu, L. M.; Limmer, D. T.; Michaelides, A.; Pedevilla, P.; Rossmeisl, J.; Shen, H.; Tocchi, G.; *et al. Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7698. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00045
- (2) Kumagai, T. *Prog. Surf. Sci.* **2015**, *90*, 239. doi: 10.1016/j.progsurf.2015.04.001
- (3) Guo, J.; Li, X. Z.; Peng, J.; Wang, E. G.; Jiang, Y. *Prog. Surf. Sci.* **2017**, *92*, 203. doi: 10.1016/j.progsurf.2017.11.001
- (4) Henderson, M. A. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 185. doi: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001
- (5) Fujishima, A.; Zhang, X. T.; Tryk, D. A. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515. doi: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001
- (6) Guo, Q.; Ma, Z. B.; Zhou, C. Y.; Ren, Z. F.; Yang, X. M. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 11020. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00226
- (7) Diebold, U. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 040901. doi: 10.1063/1.4996116
- (8) Wang, Z. T.; Wang, Y. G.; Mu, R.; Yoon, Y.; Dahal, A.; Schenter, G. K.; Glezakou, V. A.; Rousseau, R.; Lyubnitsky, I.; Dohnálek, Z. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 1801. doi: 10.1073/pnas.1613756114
- (9) Kumagai, T.; Shiotari, A.; Okuyama, H.; Hatta, S.; Aruga, T.; Hamada, I.; Frederiksen, T.; Ueba, H. *Nat. Mater.* **2011**, *11*, 167. doi: 10.1038/nmat3176
- (10) Guo, J.; Lü, J. T.; Feng, Y.; Chen, J.; Peng, J.; Lin, Z.; Meng, X.; Wang, Z.; Li, X. Z.; Wang, E. G.; Jiang, Y. *Science* **2016**, *352*, 321. doi: 10.1126/science.aaf2042
- (11) Tan, S. J.; Feng, H.; Zheng, Q. J.; Cui, X. F.; Zhao, J.; Luo, Y.; Yang, J. L.; Wang, B.; Hou, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, doi: 10.1021/jacs.9b09132
- (12) Zhou, C. Y.; Ren, Z. F.; Tan, S. J.; Ma, Z. B.; Mao, X. C.; Dai, D. X.; Fan, H. J.; Yang, X. M.; LaRue, J.; Cooper, R.; *et al. Chem. Sci.* **2010**, *1*, 575. doi: 10.1039/C0sc00316f
- (13) Tan, S. J.; Feng, H.; Ji, Y. F.; Wang, Y.; Zhao, J.; Zhao, A. D.; Wang, B.; Luo, Y.; Yang, J. L.; Hou, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9978. doi: 10.1021/ja211919k
- (14) Tan, S. J.; Feng, H.; Ji, Y. F.; Zheng, Q. J.; Shi, Y. L.; Zhao, J.; Zhao, A. D.; Yang, J. L.; Luo, Y.; Wang, B.; *et al. J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 28805. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09784
- (15) Tan, S. J.; Ji, Y. F.; Zhao, Y.; Zhao, A. D.; Wang, B.; Yang, J. L.; Hou, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2002. doi: 10.1021/ja110375n
- (16) Wang, Y.; Sun, H. J.; Tan, S. J.; Feng, H.; Cheng, Z. W.; Zhao, J.; Zhao, A. D.; Wang, B.; Luo, Y.; Yang, J. L.; *et al. Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2214. doi: 10.1038/ncomms3214