

## 水的核量子效应研究进展

郭静 and 江颖

Citation: [科学通报](#) ; doi: 10.1360/N972018-00331

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972018-00331>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

---

### Articles you may be interested in

#### [量子点能带宽调控研究新进展](#)

中国科学: 技术科学 **42**, 525 (2012);

#### [量子点的水相合成及其生物成像分析研究进展](#)

科学通报 **58**, 524 (2013);

#### [量子点的水相合成及其生物成像分析研究进展](#)

科学通报 **58**, 524 (2013);

#### [原子核量子能谱的统计性质](#)

中国科学A辑: 数学 **31**, 350 (2001);

#### [屏蔽-钻穿常数与取代基效应的定量研究——烷基的取代基效应](#)

科学通报 **37**, 2239 (1992);

---

# 水的核量子效应研究进展

郭静<sup>1</sup>, 江颖<sup>1,2\*</sup>

1. 北京大学物理学院量子材料科学中心, 北京 100871;

2. 量子物质协同创新中心, 北京 100871

\* 联系人, E-mail: yjiang@pku.edu.cn

2018-04-08 收稿, 2018-04-26 修回, 2018-05-04 接受, 2018-05-18 网络版发表

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

**摘要** “水的结构是什么”这是*Science*杂志在创刊125周年的特刊中提出的21世纪125个亟待解决的科学前沿问题之一。水的结构之所以如此复杂, 其中一个很重要的原因就是源于水分子之间的氢键相互作用。人们通常认为氢键的本质为经典的静电相互作用, 然而由于氢原子核质量很小, 其量子效应在室温下都会非常明显, 氢核的量子隧穿和量子涨落将减弱经典势垒对氢原子的限制, 从而增强或减弱氢键相互作用强度, 改变氢键网络构型, 甚至影响氢键体系的宏观物性。该综述首先概述了核量子效应的起因和表现, 然后介绍核量子效应研究的传统实验手段, 以及新兴的基于扫描隧道显微镜和非接触式原子力显微镜的高分辨成像和谱学技术。然后, 本文总结了水中氢核量子隧穿和量子涨落的最新研究进展, 尤其是深入到原子尺度的核量子效应研究, 最后对核量子效应研究所面临的问题和挑战以及未来发展方向进行评述。

**关键词** 水, 冰, 氢键, 核量子效应, 扫描隧道显微镜, 非接触式原子力显微镜

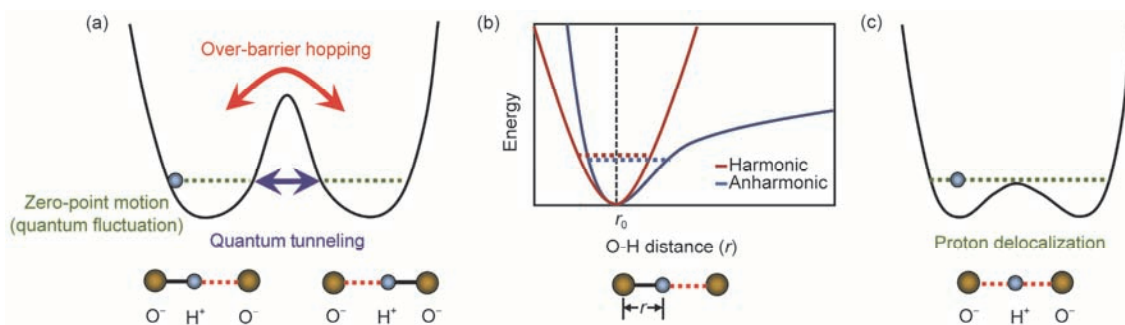
作为地球上最常见的物质之一, 水在探索生命起源和改善自然环境中扮演着十分重要的角色, 牵扯到物理、化学、生命科学、环境科学、新能源、腐蚀、润滑、防冻等从基础到应用诸多研究。“水的结构是什么”这是*Science*杂志在创刊125周年的特刊中提出的21世纪125个亟待解决的科学前沿问题之一。2015年, *Angewandte Chemie*杂志也将水的相关问题列入未来24个关键化学问题。水之所以如此复杂, 其中一个很重要的原因是水分子之间的氢键相互作用。2011年, 国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐了氢键的新定义<sup>[1]</sup>, 但是有关氢键作用的本质这一问题的研究远没有结束。人们通常认为氢键主要源于经典的静电相互作用, 然而, 近年来大家逐渐意识到氢原子核(质子)的量子效应对于理解氢键的本质有着

不可忽视的作用。由于氢原子核质量很小, 其量子效应在室温下都会非常明显。

水的核量子效应主要源于氢核的量子隧穿和零点运动。水分子和水分子之间通过氢键连接, H原子与相邻的两个O原子分别形成共价键和氢键(图1(a)). 在经典图像中, H原子必须跨过反应势垒来实现共价键和氢键的相互转变。然而, 由于氢核是质量最小的原子核, 其量子特性不可忽视, 当反应势垒比较低或比较窄时, 会通过氢核的量子隧穿来实现共价键和氢键的相互转变(图1(a)). 目前, 人们发现氢核的量子隧穿广泛存在于很多氢键网络体系中<sup>[2-13]</sup>。氢原子核的另一个量子特性是量子涨落。经典粒子通常会静止在势能最低的位置, 但由于量子力学的海森堡不确定性原理, 即使在绝对零度下氢核的位置也有

**引用格式:** 郭静, 江颖. 水的核量子效应研究进展. 科学通报, 2018, 63

Guo J, Jiang Y. Research advances in investigating nuclear quantum effects of water (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63, doi: 10.1360/N972018-00331



**图 1** 氢原子核的量子效应<sup>[23]</sup>. (a) O-H...O和O...H-O构型之间相互转变的双势井模型. 绿色虚线代表氢原子核的零点运动; 红色和蓝色双箭头分别表示氢原子核的经典转移和量子隧穿动力学过程; (b) 简谐和非简谐势场下氢核的零点运动; (c) 氢核的完全离域化, 形成对称性氢键  
**Figure 1** Nuclear quantum effects of H bond<sup>[23]</sup>. (a) Symmetric double-well potential of interconversion between covalent bond and H bond via proton transfer. Red and blue double-headed arrows denote over-barrier hopping and quantum tunneling of proton, respectively. The zero-point motion (quantum fluctuation) of protons is depicted by dotted green lines; (b) schematic of the harmonic (red) and anharmonic (blue) zero-point motion of proton.  $r_0$  denotes the equilibrium O-H distance under the harmonic potential; (c) reduction of the reaction barrier leading to the proton delocalization and, consequently, symmetric H bond

一定的量子涨落(零点运动). 在理想的简谐势场下, 零点运动是对称的, 氢核零点运动的平均位置就是势能最低的位置(图1(b)). 然而在真实环境体系中, 氢核感受到的势场是非简谐的, 氢核的非简谐零点运动会使得氢核偏离势能最低的位置, 使O-H键长发生变化, 从而改变氢键强度<sup>[14]</sup>(图1(b)). 在更极端的情况下, 当质子转移的反应势垒急剧降低, 以至于氢核的零点能大于势垒高度时, 氢核将处于完全离域的状态<sup>[14]</sup>, 形成对称化的氢键(图1(c)). 因此, 氢核的量子隧穿和量子涨落将减弱经典势垒对氢原子的限制, 从而增强或减弱氢键相互作用强度<sup>[15-17]</sup>, 改变氢键网络构型<sup>[18-20]</sup>, 甚至影响氢键体系的宏观物性<sup>[21,22]</sup>. 核量子效应的研究为理解水的微观结构和反常物性提供了全新的思路, 同时也为其他氢键体系和轻元素体系的研究开辟了新的方向.

## 1 水的同位素效应

水的核量子效应的宏观体现是同位素效应. 如表1所示, 将H<sub>2</sub>O中H替换为D或者T, 水的很多宏观物性和特征会发生变化. 例如, 气态水分子D<sub>2</sub>O二聚体分解所需要的能量比H<sub>2</sub>O高12.7%<sup>[24-26]</sup>; 液态水D<sub>2</sub>O的熔点相对于H<sub>2</sub>O高3.82 K<sup>[27-29]</sup>; D<sub>2</sub>O在密度最大时对应的温度比H<sub>2</sub>O高7.21 K<sup>[30,31]</sup>; D<sub>2</sub>O的黏滞系数相对于H<sub>2</sub>O较高, 而扩散系数比H<sub>2</sub>O小<sup>[28,30,32-34]</sup>; D<sub>2</sub>O在25℃时的比热容也比H<sub>2</sub>O高<sup>[28,35]</sup>. 这些气、液态水的性质特征说明将H替换成D后, 氢键强度会增强, 也就是说核量子效应倾向于弱化氢键. 但是, 水的有些宏观性质则与此图像相反, H<sub>2</sub>O的三相点相对

于D<sub>2</sub>O高3.25 K<sup>[27,28,35]</sup>, 气液表面D<sub>2</sub>O的张力小于H<sub>2</sub>O<sup>[28]</sup>, 这说明核量子效应会强化氢键. 目前, 核量子效应对水分子之间氢键相互作用的影响还没有一个统一的物理图像. 因此, 核量子效应的研究对于探究水的微观结构和反常物性至关重要. 这个领域已有若干研究综述文章<sup>[19-23]</sup>, 对体相水的核量子效应和相关理论研究方法进行了总结和概述, 而本文则着重介绍原子尺度上的实验技术和表面水的核量子效应研究.

## 2 实验技术进展

### 2.1 背景介绍

核量子效应的系统实验研究是最近十多年才开始兴起, 常规手段是光谱、核磁共振、X射线晶体衍射、X射线散射、中子散射等谱学和衍射技术(表2). 这些实验研究利用同位素替换, 可以将核量子效应的影响分离出来, 并通过与全量子化计算结果的对照来澄清核量子效应. 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氢键叠加在一起之后的平均效应以及氢键构型的统计分布, 无法得到单个氢键的本征特性. 由于氢核的量子态对于局域环境的影响异常敏感, 核量子态与局域环境之间的耦合会导致非常严重的谱线展宽效应, 从而无法对核量子效应进行精确、定量的表征. 在表/界面中, 核量子态受局域环境的影响会变得尤为明显. 因此, 我们非常有必要深入到单键/单原子层次上对核量子态进行高分辨探测, 挖掘核量子效应影响氢键

表1 水的同位素效应<sup>a)</sup>

Table 1 Isotope effects in water

物性特征	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	T <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	参考文献
O-H(D)键能(kJ/mol)(气态)	458.9	466.4(1.6%)			[36]
偶极距(D)(气态)	1.855	1.855			[37]
对称伸缩振动频率(cm <sup>-1</sup> )(气态)	3657.1	2671.6	2237.2	2237.2	[27,38]
弯曲振动频率(cm <sup>-1</sup> )(气态)	1594.7	1178.4	995.4	1588.3	
非对称伸缩振动频率(cm <sup>-1</sup> )(气态)	3755.9	2787.7	2366.6	3741.6	
水分子二聚体分解的能量(kJ/mol)(气态)10 K	13.22	14.88(12.7%)			[24~26]
熔点, <i>T<sub>m</sub></i> (K) (1atm)	273.15	276.97(1.40%)	277.64(1.64%)	273.46(0.11%)	[27,28]
密度最大的温度(TMD)(K)	277.13	284.34(2.60%)	286.55(3.40%)	277.36(0.08%)	[30,31]
三相点(K)	647.10	643.85(-0.50%)	641.66(-0.84%)		[27,28]
摩尔浓度 <i>C</i> (mol/L)	55.35	55.14(-0.38%)	55.08(-0.49%)	55.42(0.13%)	[28,35]
摩尔浓度 <i>C<sub>TMD</sub></i> (mol/L)	55.52	55.22(-0.53%)	55.17(-0.63%)	55.59(0.13%)	[28,39]
汽/液界面张力(N/m)	0.007198	0.07187(-0.15%)			[28]
比热容, <i>C<sub>v</sub></i> [J/(K mol)]	74.54	84.42(13.2%)			[28,35]
平移扩散(Å <sup>2</sup> /ps)	0.230	0.177(-23.0%)		0.219(-6.1%)	[32,33]
旋转扩散(rad <sup>2</sup> /ps)	0.104	0.086(-17%)			[34]
介电常数弛豫时间(20°C)(ps)	9.55	12.3(29%)			[40]
黏滞系数	0.8904	1.0966(23.2%)		0.9381(5.4%)	[28,30]
酸碱性pH/pD	7.00	7.43	7.6		[28,29]

a) 以上参数除特殊说明外, 都是在25°C时测得

表2 核量子效应实验研究总结

Table 2 Summary of experimental studies of NQEs

实验技术	实验体系	核量子效应(NQEs)	参考文献
中子散射	超冷水	氢核的离域效应	[41]
	冰	氢核协同隧穿	[5]
	液态水、冰	NQEs对氢核的动量分布以及振动特征的影响	[42~46]
	受限水	氢核的离域效应、量子隧穿	[13,47,48]
X-射线衍射	高压下的冰	对称型氢键(ice X)	[49]
	生物酶催化反应	氢核隧穿和离域效应	[12,50,51]
	氢键网络材料	局域结构(O-O间距)的同位素效应	[16,52,53]
X-射线散射	超冷水	热动力学响应的同位素效应	[54]
拉曼光谱	高压下的冰	对称型氢键(ice X)	[55,56]
红外光谱	高压下的冰	对称型氢键(ice X)	[57,58]
布里渊光谱	高压下的冰	对称型氢键(ice X)	[59]
和频光谱	水气界面(HOD)	NQEs对OH(D)取向的影响	[60]
转动谱	六角棱柱结构的水	氢核协同隧穿	[11]
介电常数测量	冰	氢核协同隧穿	[61]
核磁共振	含有四元环氢键的芳烃	氢核协同隧穿	[3]
扫描隧道显微镜	Cu(001)表面上单个氢原子	氢核隧穿	[62]
	Cu(110)表面上水分子二聚体以及H <sub>2</sub> O-(OH) <sub>n</sub> 团簇	氢核隧穿、对称型氢键	[6,63~65]
	Ag(110)表面Porphycene分子	逐步隧穿	[66]
	NaCl(001)上水分子四聚体	氢核协同隧穿	[9]
	NaCl(001)上单个水分子	NQEs对氢键强度的影响	[17]

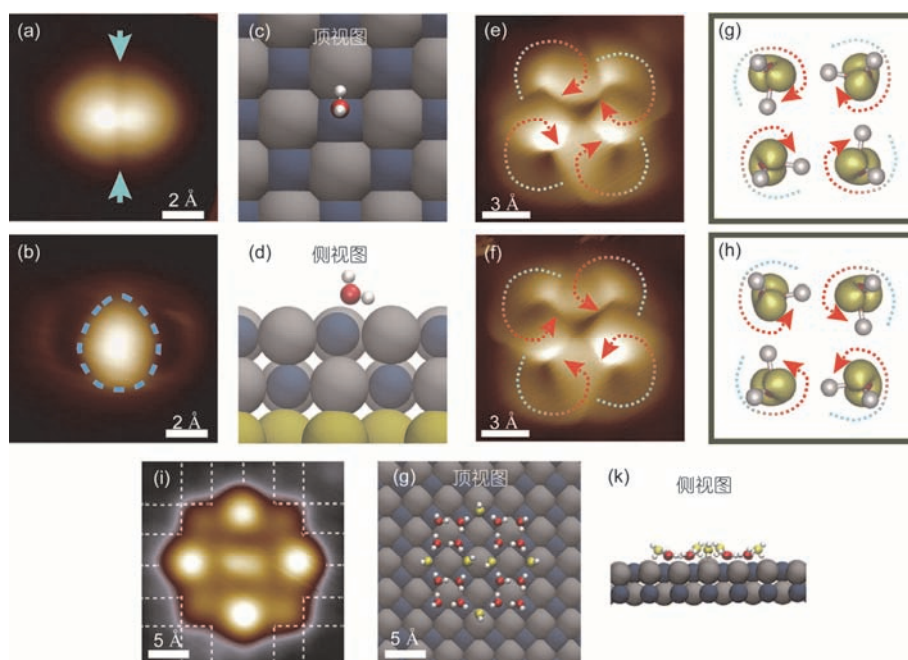
相互作用的物理根源. 扫描探针显微镜因为具备原子级的空间分辨率、单键尺度的高分辨振动谱以及强大的单原子水平操纵功能, 有望突破常规谱学和衍射技术的局限性.

## 2.2 表面水分子的高分辨成像

利用扫描探针显微镜研究核量子效应的前提是要能对水分子进行亚分子级分辨成像, 识别氢原子的空间位置. 从20世纪90年代起, 扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM)被广泛用于固体表面水的研究. 德国波鸿大学的Morgenstern研究组<sup>[67]</sup>和美国加州大学伯克利分校的Salmeron研究组<sup>[68]</sup>对不同金属(Ag, Cu, Pt, Ru等)表面吸附的水分子团簇进行了系统研究, 发现了完全不同于气相状态的氢键构型. 进一步, 日本京都大学<sup>[69]</sup>和英国利物浦大学的研究人员<sup>[70]</sup>先后在Cu(110)表面发现了一种

完全由五元环构成的一维水分子链, 并由此提出了界面水氢键构型的新图像. 在亲疏水特性研究方面, 美国桑迪亚国家实验室的Thurmer研究组<sup>[71]</sup>发现Pt(111)表面上水的浸润层完全背离了经典的双层冰模型, 而是由五元环、六元环和七元环交替拼接而成. 这些研究虽然使我们对固体表面水的吸附构型以及浸润特征有了清晰的物理图像, 但是依然无法分辨水分子内部结构以及氢核的空间位置, 因此核量子效应的研究非常困难.

直到2013年, 北京大学江颖研究组<sup>[72]</sup>提出将STM的针尖作为顶栅极(top gate), 通过控制针尖与水分子的耦合强度, 调控水分子的轨道态密度在费米能级附近的分布, 从而在NaCl(001)薄膜表面上获得了单个水分子和水团簇的轨道图像(图2(a)~(h)), 实现了水分子内部自由度的成像以及水分子O-H取向的识别. 利用该亚分子级成像技术, 他们进一步解



**图 2** NaCl(001)薄膜表面吸附的单个水分子以及水分子团簇的STM图像. (a)和(b) 单个水分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的STM图像; (c)和(d) 单个水分子在NaCl(001)表面的吸附结构示意图; (e)和(f) 两种具有不同氢键手性的水分子四聚体的HOMO图像; (g)和(h) 由第一性原理计算得到的与(e)和(f)相对应的轨道图像; (i) 由4个四元环和6个“桥联”水分子形成的二维冰团簇的高分辨STM图像, 图中的网格线为NaCl(001)衬底的Cl-晶格; (j)和(k) 第一性原理计算得到的冰团簇原子结构的顶视图和侧视图. 其中图(a)~(h)引自文献[72], 图(i)~(k)引自文献[73]

**Figure 2** STM images of water monomer and nanoclusters adsorbed on the NaCl(001) film. (a, b) High resolution STM images of HOMO (a) and LUMO (b) of a water monomer; (c, d) top and side views of the calculated adsorption configuration of a water monomer. (e, f) STM images of the water tetramers with anticlockwise and clockwise hydrogen-bonded (H-bonded) loops; (g, h) calculated HOMO of the two chiral tetramers by plotting isosurfaces of charge densities integrated over 1 eV of the HOMO tail close to  $E_F$ . The chirality of the HOMO resembles that of the helical structures as shown in (e) and (f). (i-k) STM topography and calculated adsorption configuration of a water nanocluster consists of four tetramers interconnected via six bridging water molecules with four at the edges and two in the centre. (a-h) Adapted from ref. [72]; (i-k) from ref. [73]

析了盐表面上水团簇和二维冰层的氢键构型,发现了一种新型二维双层冰结构.这种二维冰的基本组成单元为水分子四元环团簇,这些四元环团簇之间通过一种奇特的“桥联”机制互相联结在一起,从而形成周期性的晶格(图2(i)~(k))<sup>[73]</sup>.出乎意料的是,这种冰结构的表面存在着高密度周期性排列的缺陷与不饱和氢键,完全违背了人们普遍接受的“冰规则”(Bernal-Fowler-Pauling ice rules),修正了人们从前对固体表面冰结构的微观认识.这些工作使得对氢核的实空间定位成为可能,为原子尺度上核量子效应的研究打开了大门.

尽管STM已经成为研究固体表面上水的微观结构的理想工具.然而,STM需要导电衬底,这大大限制了STM的应用.原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)主要探测针尖与样品间的相互作用力,因此不受衬底导电性的限制,近年来也取得了一些重要进展.日本京都大学Yamada研究组<sup>[74]</sup>利用AFM技术研究了云母表面水合层的结构,发现水层结构在生物溶液中分布更加紧凑.日本金沢大学Asakawa研究组<sup>[75]</sup>进一步发展了快速3D-AFM技术,得到不同针尖高度下云母表面的水分子结构,并且取得了原子尺度的分辨率.同时,加州理工大学Heath研究组<sup>[76]</sup>研究了室温大气环境中受限在云母和单层石墨烯之间的水,发现水分子逐层外延生长的模式并且测量到不同水层的高度.此外,AFM也被用来识别TiO<sub>2</sub>表面的水解产物<sup>[77]</sup>甚至表征低温真空中体相冰的生长<sup>[78]</sup>.

伴随着qPlus型传感器的发明,非接触式原子力显微镜(nc-AFM)的分辨率得到显著提高.nc-AFM技术可以实现单个分子的化学结构成像并在表面在位化学反应、低维材料、表面电荷分布的探测等方面的有着广泛的应用<sup>[79-83]</sup>.2017年,东京大学Sugimoto研究组<sup>[84]</sup>获得了Cu(110)表面由五元环组成的一维水分子链的高分辨AFM图,实现了水分子之间网络结构的直接识别,但是无法分辨氢原子的位置.与此同时,北京大学江颖研究组<sup>[85]</sup>利用一氧化碳分子对针尖进行化学修饰(图3(a)),调控针尖的电荷分布,通过探测电四极矩针尖与强极性水分子之间的微弱高阶静电力,获得了弱键合的水分子团簇甚至亚稳结构的亚分子级分辨成像,并在原子尺度上确定了其氢键构型和氢原子的位置(图3(b)).此工作中发展的非侵扰式成像技术突破了长期以来扫描探针显微镜

在界面水研究中的瓶颈,打开了研究弱键合水体系(如:疏水界面、离子水合物、生物水等)的大门,具有非常广泛的应用前景.

### 2.3 水分子的高分辨振动谱

谱学技术在水的核量子效应研究中有着广泛的应用(表2).早在1999年,核磁共振技术(NMR)就被用来研究氢核协同隧穿效应<sup>[3]</sup>.而基于X射线和中子的散射技术可以获得水的OO/OH/HH的径向分布函数<sup>[52]</sup>和氢核的动量分布<sup>[42]</sup>,并可以与路径积分分子动力学模拟(全量子化计算)结果直接对比<sup>[86-88]</sup>,因此被广泛用于体相水以及复杂体系中水的核量子效应研究<sup>[5,13,41,43,44,46-48,52-54,89,90]</sup>.与氢键相关的振动谱(主要是X-H拉伸振动模式和弯曲振动模式)是研究核量子效应的一个灵敏探针,实验中通过H的同位素替换,比较形成氢键前后的水分子振动谱峰的变化,便可以很容易得到核量子效应对氢键相互作用的影响.基于光学手段的振动谱,例如:红外光谱、和频光谱,被用来研究氢核的量子涨落及其对氢键强度的影响<sup>[57,58,60]</sup>.然而,所有这些谱学技术空间分辨能力都局限在几百纳米到微米的量级,有着明显的谱线展宽效应.

基于STM的非弹性电子隧穿谱(Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy, IETS)是一种能够在单分子水平上获得振动信息的技术<sup>[91,92]</sup>,它的出现突破了常规振动谱技术在空间分辨率上的瓶颈.但和其他分子相比,水分子的IETS测量极其困难,主要原因在于水分子是闭壳层分子,它的前线轨道离费米能级非常远,STM的低能隧穿电子很难与水分子发生相互作用,因此非弹性散射的概率几乎可以忽略不计.2002年,德国波鸿大学的Morgenstern研究组<sup>[93]</sup>对Ag(111)表面的水分子层进行了IETS探测,但是谱线信噪比很低.此外,日本京都大学Okuyama课题组<sup>[6]</sup>利用STM-IETS探测到了Cu(110)表面OH/D单体以及二聚体(OH/D)<sub>2</sub>的拉伸振动以及弯曲振动信号,但这些信号主要是由分子团簇结构变化引起的,不是本征的IETS信号.因此,要得到可靠、高信噪比且不扰动水分子结构的振动谱是一个难题.

有理论表明,如果能将分子的前线轨道通过某种方式调控到费米能级附近,这时候隧穿电子与分子的振动将发生强烈的耦合,非弹性电子隧穿过程将有可能被共振增强,从而大大提高IETS的信噪

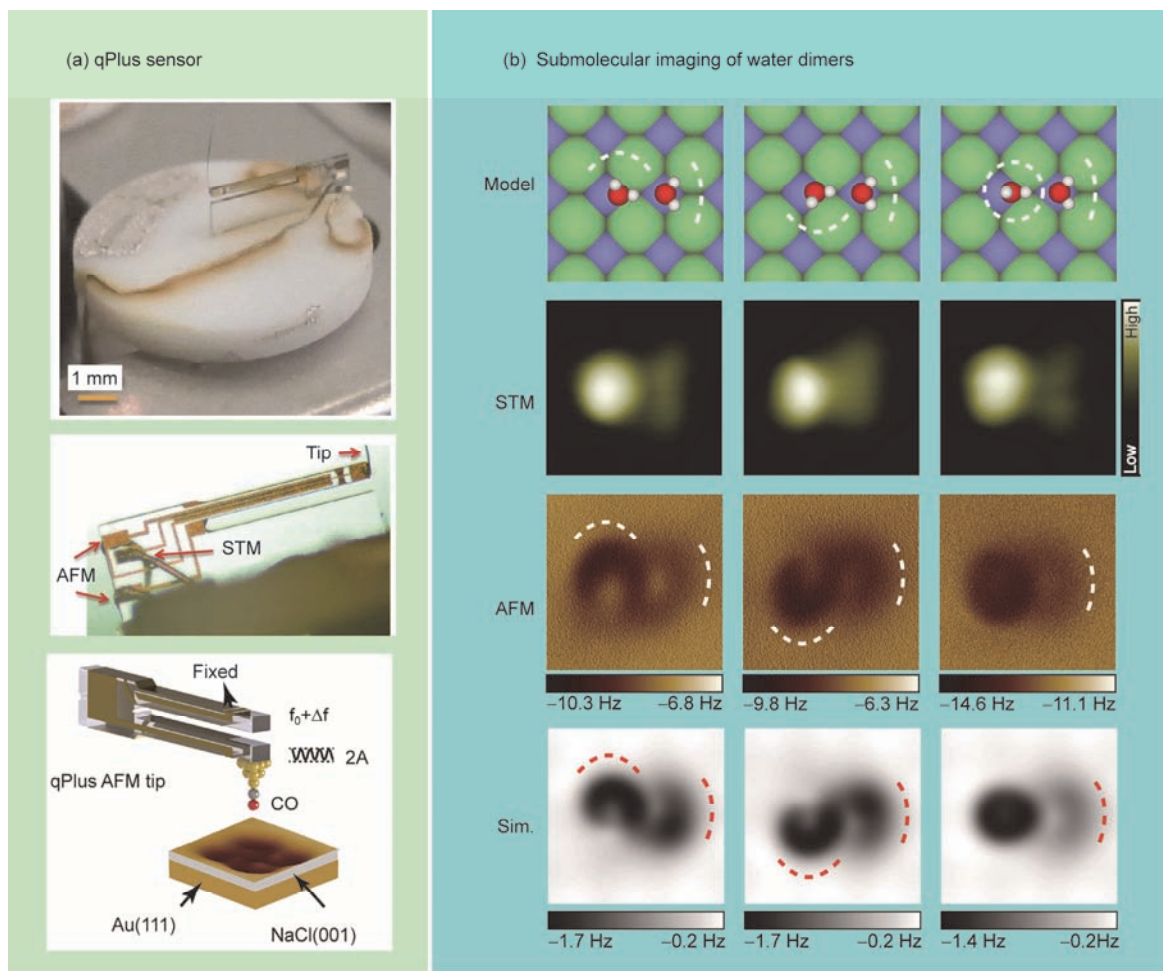


图3 基于qPlus非接触式原子力显微成像技术及其应用<sup>[85]</sup>。(a) qPlus型原子力传感器的结构图；(b) 弱键合的水分子二聚体的亚分子级分辨成像。对于3种不同O-H取向的水分子二聚体，STM图无法识别，通过AFM高阶静电力成像可以在原子尺度上确定其氢键构型和氢原子的位置。  
**Figure 3** nc-AFM imaging of water clusters<sup>[85]</sup>. (a) Schematic of a qPlus sensor based nc-AFM and the experimental setup; (b) geometric structures, experimental STM images, experimental and simulated  $\Delta f$  images of three water dimers, respectively. The crooked depressions in the AFM images are highlighted by dashed lines

比<sup>[94]</sup>。基于此，北京大学江颖研究组<sup>[17]</sup>提出了利用功能化的STM针尖与水分子的耦合来调控水分子的前线轨道的思想，可以非常有效地将最高占据分子轨道(HOMO)移动到费米能级附近，从而首次获得了单个水分子的高分辨振动谱，并探测到单个水分子的拉伸、弯曲和转动等振动模式(图4)。华中科技大学吕京涛教授利用基于第一性原理的非平衡格林函数方法模拟了实验得到的IETS谱线，进一步确认了这是一种由针尖与水分子耦合引起的共振增强非弹性电子隧穿过程。因此，他们将这个新技术命名为“针尖增强的非弹性电子隧穿谱”。该技术为原子尺度上核量子效应的定量表征奠定了基础。此外，非弹性电子隧穿谱技术在各种元激发的探测、化学元素识别、

化学结构成像、催化反应等方面也有着广泛的应用<sup>[95]</sup>。

### 3 表面水的核量子效应

#### 3.1 氢核的量子隧穿

水的氢键构型往往不是静态的，而是不断地在变换和重组，信息和能量也常常在氢键构型中来回传递。因此，氢键动力学过程的研究对于人们理解真实条件下水的物理化学特性具有非常重要的意义。氢核(质子)沿氢键的转移是一种非常重要的氢键动力学过程，由于氢核的质量很小，在转移过程中往往会表现出显著的量子隧穿效应。

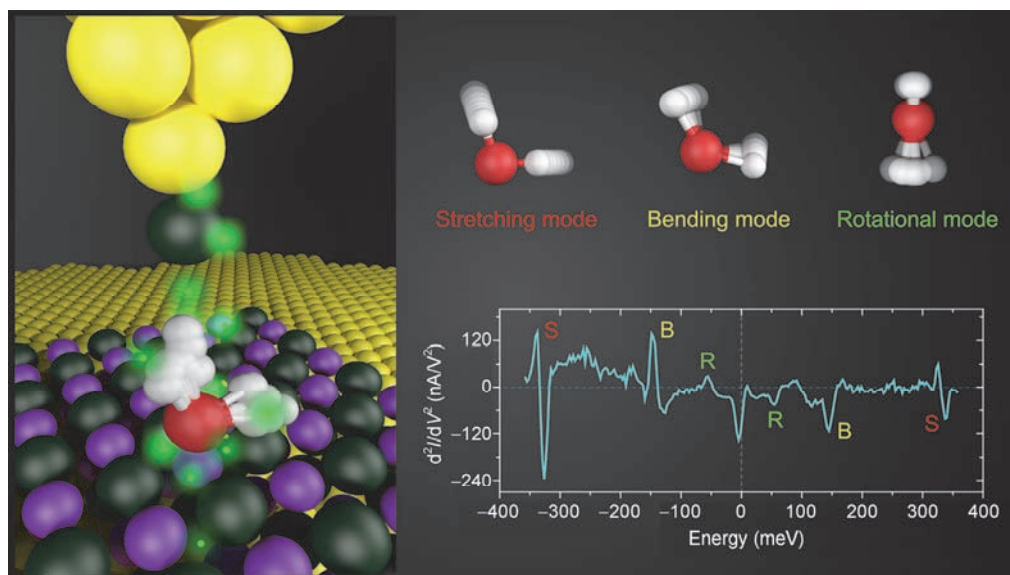


图4 单个水分子的针尖增强非弹性电子隧穿谱, 从中可分辨水分子的拉伸、弯曲和转动等振动模式, 这些振动可以作为灵敏的探针来探测氢核的量子运动对氢键的影响<sup>[17]</sup>

**Figure 4** Tip-enhanced IETS of a D<sub>2</sub>O monomer adsorbed on NaCl(001) surface with a Cl-terminated tip, showing the frustrated rotational, bending, and stretching modes<sup>[17]</sup>

利用STM技术, 加州大学欧文分校的Ho研究组<sup>[62]</sup>在2000年观察到Cu(001)表面单个H原子的隧穿行为, 并且通过同位素实验确定了从经典热扩散到量子隧穿的转变温度(60 K). 日本京都大学Okuyama课题组<sup>[6,63]</sup>进一步在OH体系中发现了氢核的量子隧穿行为, 并且发现水分子二聚体中氢键供体和受体之间角色的转变也与氢核的量子隧穿有关. 以上都是单个氢核隧穿的研究工作, 但是氢键网络中的氢核并不是相互独立的, 通常具有很强的关联性. 因此, 氢键体系中的氢核转移实际上会涉及到多体量子行为. Kumagai等人<sup>[65]</sup>发现Cu(110)表面H<sub>2</sub>O-(OH)<sub>n</sub> (n=2~4)氢键链状结构以及Ag(110)表面Porphycene分子中会发生多个氢核的“逐步”隧穿行为(图5(a)). 更有趣的是, 20多年前理论上预测氢核的量子隧穿还可以是一种“协同”行为, 然而人们一直没有找到协同量子隧穿现象存在的确切实验证据.

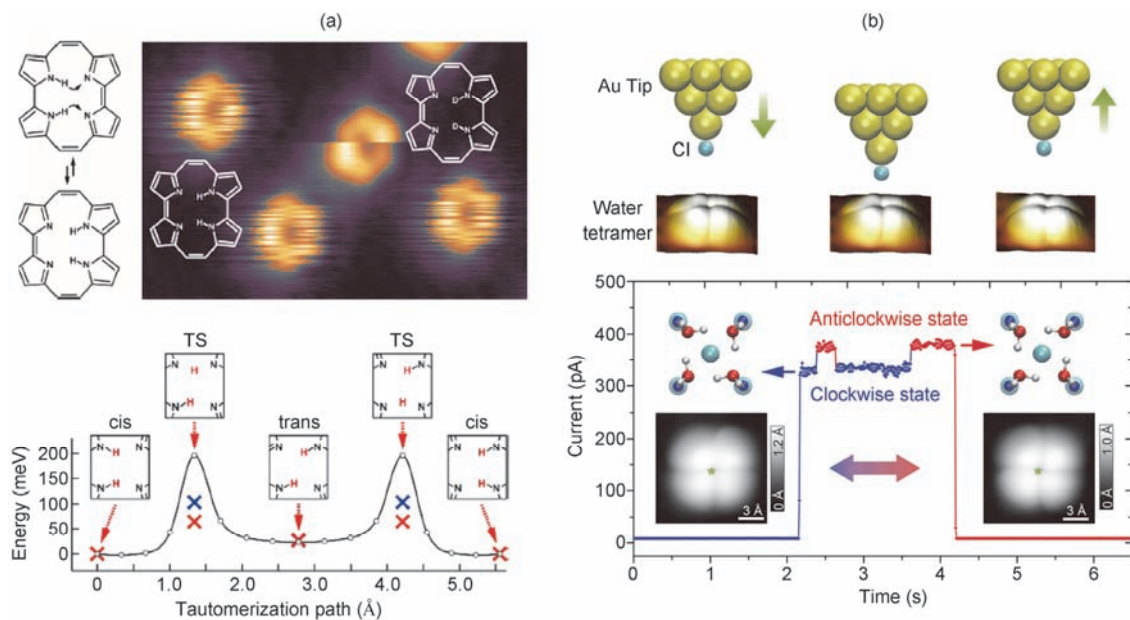
2015年, 北京大学江颖研究组<sup>[9]</sup>将STM亚分子级成像技术和实时探测技术相结合, 实现了对NaCl(001)表面上单个水分子四聚体团簇内氢核转移的实时跟踪, 直接观察到了氢核在水分子团簇内的量子隧穿动力学过程, 并且通过完全的和部分的同位素替换实验确认了这种隧穿过程由4个氢核协同完成, 是一种全新的相干量子过程(图5(b)), 比经典过

程更容易发生. 北京大学王恩哥、李新征研究组<sup>[96]</sup>通过全量子化计算发现, 这种协同隧穿比逐步隧穿具有低的多的自由能势垒. 德国波鸿大学Dominik Marx教授<sup>[97]</sup>专门撰文评述该工作是水的协同核量子效应的第一个实验观测. 最近, 剑桥大学Althorpe研究组<sup>[11]</sup>和中国科学院合肥物质科学研究院的研究人员<sup>[61]</sup>分别利用转动光谱和介电弛豫测量等技术也观察到了气相水团簇和体相冰中的氢核协同隧穿过程, 进一步验证氢核协同隧穿的普遍性. 这对于理解冰的零点熵、冰的相变以及生物体系的信号传递和酶催化过程有非常重要的意义.

### 3.2 氢核的量子涨落

核量子效应的另一个体现是量子涨落(零点运动). 氢核量子涨落对氢键相互作用到底有多大影响? 或者说氢键的量子成分究竟有多大? 这是核量子领域的一个核心问题, 对于揭开水的奥秘至关重要. 早在20世纪50年代, 人们就已经观测到在氢键系统中如果把H替换成D, 分子间的相互作用(即氢键)强弱可以发生改变, 这个效应被称为Ubbelohde效应<sup>[16]</sup>. 德国马普所Bonn研究组<sup>[60]</sup>利用和频光谱技术发现核量子效应会影响表面水的取向, 并将其归结于D的氢键强度大于H. 然而英国伦敦大学学院Michaelides研





**图 5** 氢原子核的多体量子隧穿. (a) Porphycene分子互变异构化过程中两个氢核的逐步隧穿过程; (b) 利用STM针尖操纵水分子四聚体两种不同氢键手性之间的相互转换并且通过实时监测STM隧道电流的变化来探测水分子四聚体内质子隧穿过程. 图(a)引自文献[66], 图(b)引自文献[9]

**Figure 5** Many-body proton tunnelling. (a) Stepwise tunnelling of two protons in a single porphycene molecule; (b) concerted proton tunnelling in a water tetramer. The chirality switching of the water tetramer is manipulated by a Cl-terminated tip and monitored by the tunnelling current. (a) Adapted from ref. [66]; (b) from ref. [9]

究组<sup>[98]</sup>计算发现在不同温度下核量子效应既可以增强氢键也可以减弱氢键. 以上研究都没有定量给出核量子效应对氢键强度的影响.

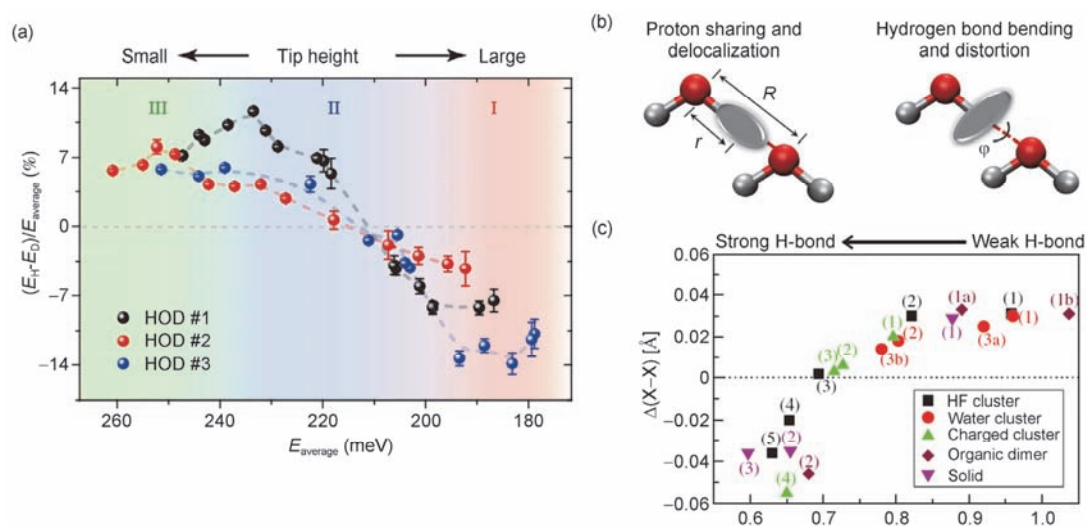
北京大学江颖研究组<sup>[17]</sup>利用“针尖增强的非弹性电子隧穿谱”技术, 通过水分子O-H拉伸振动频率的红移, 测得了水分子与NaCl衬底之间形成的单个氢键的键强, 并通过可控的同位素替换实验, 在单键的水平上探究了氢核量子涨落对氢键强度的影响. 实验结果表明, 氢键的量子成分最高可达到14%(图6(a)), 远超过了室温下的热运动动能, 同时发现氢核的量子效应会倾向于弱化弱氢键, 而强化强氢键(图6(a)). 北京大学王恩哥、李新征研究组基于第一性原理的路径积分分子动力学方法对实验体系进行精确模拟, 发现由于量子力学的不确定性原理, 水分子的氢原子表现出显著的非简谐零点振动, 拉伸振动使得氢键键长缩短(增强氢键强度), 而弯曲振动却是减小氢键的键角(减弱氢键强度), 因此这两种振动模式的竞争最终决定了核量子效应对氢键强度的影响(图6(b)). 此外, 英国伦敦大学学院Michaelides研究组<sup>[15]</sup>系统计算了核量子效应对不同氢键体系中氢键强度的影响, 也发现氢核的量子效应会弱化弱氢键,

而强化强氢键(图6(c)), 说明该物理图像具有一定的普适性.

此外, 对于固体表面的水, 由于水分子与衬底的相互作用会使水分子的间距强烈依赖于衬底的晶格常数和对称性. 当水分子间距(O-O间距)减小时(氢键变强), O-H拉伸振动相关的量子涨落会变得非常明显. 理论研究发现, 在Pt(111)和Ru(0001)金属衬底上, 核量子涨落使得氢氧根离子和水的混合体系( $\text{H}_3\text{O}_2^-$ )中O-H共价键与氢键的差别变得很小. 在Ni(111)衬底上, O-H共价键与氢键的差别完全消失, 氢原子被相邻两个氧原子共享, 氢原子核完全离域化, 形成对称型氢键<sup>[99]</sup>. 实验上, 日本京都大学Okuyama研究组<sup>[64]</sup>在Cu(110)表面水团簇中也发现了这种对称型氢键( $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$ ). 所以, 核量子效应的影响不只是简单的修正, 它足以改变水的氢键构型.

## 4 体相水的核量子效应

除了表面水, 体相水和冰也会表现出明显的核量子效应. 早在20年前, 德国波鸿大学Dominik Marx教授<sup>[2]</sup>就从理论上提出体相冰在高压下存在显著的量子效应, 即: 氢核的量子隧穿效应以及氢核的零点



**图6** 氢核量子涨落对氢键强度的影响. (a) O-H...O的氢键强度( $E_H$ )与O-D...O的氢键强度( $E_D$ )的相对差值随着他们平均值( $E_{\text{average}}=(E_D+E_H)/2$ )的变化, 氢核的量子效应会倾向于弱化弱氢键, 而强化强氢键; (b) O-H的拉伸振动使得氢键键长缩短(增强氢键强度), 而弯曲振动却是减小氢键的键角(减弱氢键强度); (c) 全量子化计算得到的不同氢键体系中核量子效应对氢键强度的影响. 图(a)引自文献[17], 图(b)引自文献[22], 图(c)引自文献[15]

**Figure 6** Nuclear quantum effects on H-bonding strength. (a) Relative difference between H-bond energies of O-H...O( $E_H$ ) and O-D...O( $E_D$ ) as a function of their average ( $E_{\text{average}}=(E_D+E_H)/2$ ); (b) competing quantum effects in the H bonding between two water molecules. As the distance,  $R$ , between the oxygen atoms decreases, the contribution of the stretch (the left image) decreases, and that of the bend (the right image) increases. Consequently, the two contributions strengthen and weaken the H bond, respectively; (c) differences between the shortest heavy-atom distances from *ab initio* path integral molecular dynamics (PIMD) and *ab initio* molecular dynamics (MD) simulations as a function of H-bond strength. (a) Adapted from ref. [17]; (b) from ref. [22]; (c) from ref. [15]

运动引起的对称型氢键. 后来, Dominik Marx研究团队<sup>[100,101]</sup>和Roberto Car研究团队<sup>[102]</sup>又分别提出在冰 $I_h$ 中存在氢核的协同隧穿效应. 在实验研究方面, 多个国际研究小组利用光谱和衍射技术发现高压下冰中存在对称性氢键(ice X)(表2), 这是由于高压下相邻氧原子的间距减小, 氢核的完全离域化引起的. 此外, Bove等人<sup>[5]</sup>利用中子散射技术发现冰 $I_h$ 中氢核动力学行为可能是协同隧穿的过程. 最近, 剑桥大学Althorpe研究组<sup>[11]</sup>和中科院合肥物质科学研究院的研究人员<sup>[61]</sup>分别利用转动光谱和介电弛豫测量等技术也观察到了气相水团簇和体相冰中的氢核协同隧穿过程. 美国橡树岭国家实验室Egami研究团队<sup>[103]</sup>同样利用非弹性X射线散射技术解析水分子的运动, 发现水分子之间氢键构型的动力学行为不是随机的, 而是高度协调的, 氢键的量子效应会影响其动力学行为.

此外, 人们也越来越关注到核量子效应对超冷水的性质有着不可忽视的影响<sup>[41,104]</sup>. 意大利罗马大学Andreani研究组<sup>[41]</sup>利用深度非弹性中子散射谱研究了核量子效应对超冷水中氢核动量分布的影响. 他们发现相对于液态水和固态水, 超冷水中最近邻

O-O间距较小, 氢核处于离域的状态, 因此超冷水表现出过量的平均动能(7 kJ/mol). 最近, 瑞典斯德哥尔摩大学Nilsson研究团队<sup>[54]</sup>利用X射线散射技术发现核量子效应会影响超冷水的热动力学响应和关联长度, 水和重水的关联长度最大值所处的温度有着显著的同位素效应, 分别是在229和233 K.

受限体系中的水也表现出很多与核量子效应相关的反常物理化学性质, 例如, 质子在纳米通道中有着非常快的传输速度<sup>[105,106]</sup>, 碳纳米管中的受限水有着非常宽的相转变温度<sup>[107]</sup>. 从微观层面上, Reiter等人<sup>[48,108]</sup>发现受限在碳纳米管中的水的零点能相对于室温下的水有着很大的差别. Kolesnikov等人<sup>[13]</sup>利用中子散射技术发现绿宝石内的受限水分子, 氢核通过量子隧穿形成了一种相干离域态. 这些研究表明在受限条件下, 水的核量子效应有可能被放大甚至被调控.

## 5 总结与展望

可以看到, 核量子效应不只是对氢键经典相互作用的简单修正, 其效应足以对水的结构、动力学甚至宏观物性产生显著的影响. 核量子效应研究是物

理和化学学科交叉的一个新增长点,也是近年来国际上的一个新兴领域,已展现出非凡的生命力和广泛的影响力,为理解和调控水的反常物性开辟了新的途径.但是,核量子效应非常依赖于局域环境,对于不同的体系很难形成统一的微观图像,因此迫切需要原子尺度上的实验表征和理论模拟.近年来,我国在原子尺度核量子效应研究中取得了奠基性的成果,并在一定程度上引领了该方向的发展.未来,多体关联核量子效应仍需要更深入的研究,澄清关联氢核的数目、氢键构型的影响、温度依赖等重要问题.界面和受限条件下水的核量子效应研究正处于起步阶段,也更为复杂和有趣,需要引入新的实验技术和理论方法,尤其是局域探测技术.此外,核量子效应在催化反应中的作用一直以来被忽视,但考虑到水是最常见的溶剂和重要的反应物,这方面的研究还需重视.

实际上,核量子效应的研究并不局限于水,它适用于所有富氢的物质和氢键体系.例如,最近文献报道在高压下,硫化氢可以实现203 K高温超导,超导转变温度有着非常明显的同位素效应<sup>[109]</sup>;进一步研究发现氢核的量子效应(量子涨落)对硫化氢体系在高压下的超导转变相图有着重要的影响<sup>[110]</sup>.氢键对于蛋白质的结构、三维折叠以及生理活性都有着重要的影响,氢核的量子隧穿在生物酶的催化反应过程中也扮演者重要的角色<sup>[12]</sup>.除了氢之外,核量子效应还可能表现在锂、氮、硼、碳、氮等其他轻元素体系中.碳、氢原子核的量子运动将重组金刚石分子的光学能隙并影响其光学性质<sup>[111]</sup>;二维层状材料石墨烯、氮化硼中,将硼、碳、氮等进行部分同位素替换,原子核的零点运动会影响层间电荷密度的分布、层间范德瓦尔斯相互作用以及电子学性质<sup>[112]</sup>.这些材料体系为核量子化相关新奇量子物性的观测与调

控提供了极大空间,是否可以将核量子效应的研究拓展到其他氢键体系和轻元素体系也是未来这个领域需要重点关注的问题.

同时也应该意识到,核量子效应的研究也面临很多挑战和问题.目前,原子尺度的核量子效应研究主要集中在超高真空和低温下的简单模型体系.而大气室温环境下的高分辨表征一直是一个难题.钻石中的氮-空位色心(N-V center)是原子尺度上的固态量子探针,具有稳定的量子态且易于对其进行相干操控<sup>[113]</sup>.NV探针样品进行非破坏式探测,可以兼容生物体系等多种体系,并具备超高的磁探测灵敏度(可探测单个核自旋产生的磁场).将NV探针集成在扫描探针系统中用以实现原子/分子级别的核自旋探测,这项技术有望在大气和溶液环境中实现高灵敏度、高分辨率的核量子效应研究.另一方面,氢核的量子运动和量子态演化通常发生在超快的时间尺度(飞秒),而STM技术的时间分辨由于电路带宽的限制只能到微秒.为了提高STM的时间分辨率,其中一种比较可行的办法是将超快激光的泵浦-探测技术和STM相结合<sup>[114]</sup>,实时跟踪单量子态的动力学演化过程,同时实现原子级的空间分辨和飞秒级的时间分辨.此外,核量子效应的理论研究不仅需要薛定谔方程中的电子波函数化,同时也要对原子核进行量子处理(全量子化计算).这就要求突破波恩-奥本海默近似,回到原始的薛定谔方程来求解,大大提高了计算难度和计算量,最近也有一些新方法在探索大体系和长时间尺度的全量子模拟<sup>[115-117]</sup>,有望取得突破.这些新的实验技术和理论方法将有助于我们从不同层次和角度研究水的核量子效应,最终揭开水的奥秘.

## 参考文献

- 1 Arunan E, Desiraju G R, Klein R A, et al. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl Chem*, 2011, 83: 1637-1641
- 2 Benoit M, Marx D, Parrinello M. Tunnelling and zero-point motion in high-pressure ice. *Nature*, 1998, 392: 258-261
- 3 Brougham D F, Caciuffo R, Horsewill A J. Coordinated proton tunnelling in a cyclic network of four hydrogen bonds in the solid state. *Nature*, 1999, 397: 241-243
- 4 Horsewill A J. Quantum tunnelling in the hydrogen bond. *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc*, 2008, 52: 170-196
- 5 Bove L E, Klotz S, Paciaroni A, et al. Anomalous proton dynamics in ice at low temperatures. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 165901
- 6 Kumagai T, Kaizu M, Okuyama H, et al. Tunneling dynamics of a hydroxyl group adsorbed on Cu(110). *Phys Rev B*, 2009, 79: 035423

- 7 Morrone J A, Lin L, Car R. Tunneling and delocalization effects in hydrogen bonded systems: A study in position and momentum space. *J Chem Phys*, 2009, 130: 204511
- 8 Kumagai T. Direct observation and control of hydrogen-bond dynamics using low-temperature scanning tunneling microscopy. *Prog Surf Sci*, 2015, 90: 239–291
- 9 Meng X, Guo J, Peng J, et al. Direct visualization of concerted proton tunnelling in a water nanocluster. *Nat Phys*, 2015, 11: 235–239
- 10 Guo J, Bian K, Lin Z, et al. Perspective: Structure and dynamics of water at surfaces probed by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *J Chem Phys*, 2016, 145: 160901
- 11 Richardson J O, Perez C, Lobsiger S, et al. Concerted hydrogen-bond breaking by quantum tunneling in the water hexamer prism. *Science*, 2016, 351: 1310–1313
- 12 Masgrau L, Roujeinikova A, Johannissen L O, et al. Atomic description of an enzyme reaction dominated by proton tunneling. *Science*, 2006, 312: 237–241
- 13 Kolesnikov A I, Reiter G F, Choudhury N, et al. Quantum tunneling of water in beryl: a new state of the water molecule. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 167802
- 14 McKenzie R H, Bekker C, Athokpam B, et al. Effect of quantum nuclear motion on hydrogen bonding. *J Chem Phys*, 2014, 140: 174508
- 15 Li X-Z, Walker B, Michaelides A. Quantum nature of the hydrogen bond. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 6369–6373
- 16 Ubbelohde A R, Gallagher K J. Acid-base effects in hydrogen bonds in crystals. *Acta Crystallogr*, 1955, 8: 71–83
- 17 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
- 18 Tuckerman M E, Marx D, Klein M L, et al. On the quantum nature of the shared proton in hydrogen bonds. *Science*, 1997, 275: 817–820
- 19 Marx D. Proton transfer 200 years after von Grotthuss: insights from *ab initio* simulations. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 1848–1870
- 20 Marx D, Chandra A, Tuckerman M E. Aqueous basic solutions: hydroxide solvation, structural diffusion, and comparison to the hydrated proton. *Chem Rev*, 2010, 110: 2174–2216
- 21 Paesani F, Voth G A. The properties of water: insights from quantum simulations. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 5702–5719
- 22 Ceriotti M, Fang W, Kusalik P G, et al. Nuclear quantum effects in water and aqueous systems: Experiment, theory, and current challenges. *Chem Rev*, 2016, 116: 7529–7550
- 23 Guo J, Li X Z, Peng J B, et al. Atomic-scale investigation of nuclear quantum effects of surface water: Experiments and theory. *Prog Surf Sci*, 2017, 92: 203–239
- 24 Rocher-Casterline B E, Ch'ng L C, Mollner A K, et al. Communication: Determination of the bond dissociation energy ( $D_0$ ) of the water dimer,  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , by velocity map imaging. *J Chem Phys*, 2011, 134: 211101
- 25 Rocher-Casterline B E, Mollner A K, Ch'ng L C, et al. Imaging  $\text{H}_2\text{O}$  photofragments in the predissociation of the  $\text{HCl-H}_2\text{O}$  hydrogen-bonded dimer. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 6903–6909
- 26 Ch'ng L C, Samanta A K, Czako G, et al. Experimental and theoretical investigations of energy transfer and hydrogen-bond breaking in the water dimer. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15430–15435
- 27 National Institute of Standards and Technology (NIST). NIST Chemistry WebBook; NIST Standard Reference Database 69, 2014
- 28 International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS). IAPWS Releases, Supplementary Releases, Guidelines, and Advisory Notes, 2014
- 29 CRC. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1999
- 30 Kudish A I, Steckel F, Wolf D. Physical properties of heavy-oxygen water. Absolute viscosity of  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  between 15 and 35°C. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1972, 68: 2041–2046
- 31 Hill P G, Macmillan R D C, Lee V. A fundamental equation of state for heavy-water. *J Phys Chem Ref Data*, 1982, 11: 1–14
- 32 Holz M, Heil S R, Sacco A. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate  $^1\text{H}$  NMR PFG measurements. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 4740–4742
- 33 Price W S, Ide H, Arata Y, et al. Temperature dependence of the self-diffusion of supercooled heavy water to 244 K. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 5874–5876
- 34 Hardy E H, Zygar A, Zeidler M D, et al. Isotope effect on the translational and rotational motion in liquid water and ammonia. *J Chem Phys*, 2001, 114: 3174–3181
- 35 Nakamura M, Tamura K, Murakami S. Isotope effects on thermodynamic properties-mixtures of  $x(\text{D}_2\text{O or H}_2\text{O})+(1-x)\text{CH}_3\text{CN}$  at 298.15 K. *Thermochim Acta*, 1995, 253: 127–136
- 36 Maksyutenko P, Rizzo T R, Boyarkin O V. A direct measurement of the dissociation energy of water. *J Chem Phys*, 2006, 125: 181101
- 37 Dyke T R, Muenter J S. Electric dipole-moments of low J states of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$ . *J Chem Phys*, 1973, 59: 3125–3127

- 38 Tennyson J, Bernath P F, Brown L R, et al. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part IV. Energy levels and transition wavenumbers for  $D_2^{16}O$ ,  $D_2^{17}O$ , and  $D_2^{18}O$ . *J Quant Spectros Radiat Transfer*, 2014, 142: 93–108
- 39 Kell G S. Effects of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved-gases on density of liquid water. *J Phys Chem Ref Data*, 1977, 6: 1109–1131
- 40 Eisenberg D S, Kauzmann W. *The Structure and Properties of Water*. Clarendon P: Oxford, 1969
- 41 Pietropaolo A, Senesi R, Andreani C, et al. Excess of proton mean kinetic energy in supercooled water. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 127802
- 42 Andreani C, Colognesi D, Mayers J, et al. Measurement of momentum distribution of light atoms and molecules in condensed matter systems using inelastic neutron scattering. *Adv Phys*, 2005, 54: 377–469
- 43 Burnham C J, Reiter G F, Mayers J, et al. On the origin of the redshift of the OH stretch in Ice Ih: Evidence from the momentum distribution of the protons and the infrared spectral density. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 3966–3977
- 44 Pantalei C, Pietropaolo A, Senesi R, et al. Proton momentum distribution of liquid water from room temperature to the supercritical phase. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 177801
- 45 Romanelli G, Ceriotti M, Manolopoulos D E, et al. Direct measurement of competing quantum effects on the kinetic energy of heavy water upon melting. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 3251–3256
- 46 Senesi R, Flammini D, Kolesnikov A I, et al. The quantum nature of the OH stretching mode in ice and water probed by neutron scattering experiments. *J Chem Phys*, 2013, 139: 074504
- 47 Reiter G, Burnham C, Homouz D, et al. Anomalous behavior of proton zero point motion in water confined in carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 247801
- 48 Reiter G F, Kolesnikov A I, Paddison S J, et al. Evidence for an anomalous quantum state of protons in nanoconfined water. *Phys Rev B*, 2012, 85: 045403
- 49 Loubeyre P, LeToullec R, Wolanin E, et al. Modulated phases and proton centring in ice observed by X-ray diffraction up to 170 GPa. *Nature*, 1999, 397: 503–506
- 50 Major D T, Heroux A, Orville A M, et al. Differential quantum tunneling contributions in nitroalkane oxidase catalyzed and the uncatalyzed proton transfer reaction. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 20734–20739
- 51 Wang L, Fried S D, Boxer S G, et al. Quantum delocalization of protons in the hydrogen-bond network of an enzyme active site. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 18454–18459
- 52 Soper A K, Benmore C J. Quantum differences between heavy and light water. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 065502
- 53 Bergmann U, Nordlund D, Wernet P, et al. Isotope effects in liquid water probed by x-ray Raman spectroscopy. *Phys Rev B*, 2007, 76: 024202
- 54 Kim K H, Spah A, Pathak H, et al. Maxima in the thermodynamic response and correlation functions of deeply supercooled water. *Science*, 2017, 358: 1589–1593
- 55 Hirsch K, Holzapfel W. Effect of high pressure on the Raman spectra of ice VIII and evidence for ice X. *J Chem Phys*, 1986, 84: 2771–2775
- 56 Goncharov A F, Struzhkin V V, Mao H K, et al. Raman spectroscopy of dense  $H_2O$  and the transition to symmetric hydrogen bonds. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 1998–2001
- 57 Aoki K, Yamawaki H, Sakashita M, et al. Infrared absorption study of the hydrogen-bond symmetrization in ice to 110 GPa. *Phys Rev B*, 1996, 54: 15673–15677
- 58 Goncharov A F, Struzhkin V V, Somayazulu M S, et al. Compression of ice to 210 gigapascals: Infrared evidence for a symmetric hydrogen-bonded phase. *Science*, 1996, 273: 218–220
- 59 Polian A, Grimsditch M. New high-pressure phase of  $H_2O$ : ice X. *Phys Rev Lett*, 1984, 52: 1312–1314
- 60 Nagata Y, Pool R E, Backus E H G, et al. Nuclear quantum effects affect bond orientation of water at the water-vapor interface. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 226101
- 61 Yen F, Gao T. Dielectric anomaly in ice near 20 K: evidence of macroscopic quantum phenomena. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 2822–2825
- 62 Lauhon L J, Ho W. Direct observation of the quantum tunneling of single hydrogen atoms with a scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 4566–4569
- 63 Kumagai T, Kaizu M, Hatta S, et al. Direct observation of hydrogen-bond exchange within a single water dimer. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 166101
- 64 Kumagai T, Kaizu M, Okuyama H, et al. Symmetric hydrogen bond in a water-hydroxyl complex on Cu(110). *Phys Rev B*, 2010, 81: 045402

- 65 Kumagai T, Shiotari A, Okuyama H, et al. H-atom relay reactions in real space. *Nat Mater*, 2012, 11: 167–172
- 66 Koch M, Pagan M, Persson M, et al. Direct observation of double hydrogen transfer via quantum tunneling in a single porphycene molecule on a Ag(110) surface. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12681–12687
- 67 Michaelides A, Morgenstern K. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. *Nature Mater*, 2007, 6: 597–601
- 68 Maier S, Salmeron M. How does water wet a surface? *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2783–2790
- 69 Yamada T, Tamamori S, Okuyama H, et al. Anisotropic water chain growth on Cu(110) observed with scanning tunneling microscopy. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 036105
- 70 Carrasco J, Hodgson A, Michaelides A. A molecular perspective of water at metal interfaces. *Nat Mater*, 2012, 11: 667–674
- 71 Nie S, Feibelman P J, Bartelt N C, et al. Pentagons and heptagons in the first water layer on Pt(111). *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 026102
- 72 Guo J, Meng X Z, Chen J, et al. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nat Mater*, 2014, 13: 184–189
- 73 Chen J, Guo J, Meng X, et al. An unconventional bilayer ice structure on a NaCl(001) film. *Nat Commun*, 2014, 5: 4056
- 74 Kimura K, Ido S, Oyabu N, et al. Visualizing water molecule distribution by atomic force microscopy. *J Chem Phys*, 2010, 132: 194705
- 75 Fukuma T, Ueda Y, Yoshioka S, et al. Atomic-scale distribution of water molecules at the mica-water interface visualized by three-dimensional scanning force microscopy. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 016101
- 76 Xu K, Cao P G, Heath J R. Graphene Visualizes the First Water Adlayers on Mica at Ambient Conditions. *Science*, 2010, 329: 1188–1191
- 77 Pang C L, Sasahara A, Onishi H, et al. Noncontact atomic force microscopy imaging of water dissociation products on TiO<sub>2</sub>(110). *Phys Rev B*, 2006, 74: 073411
- 78 Thurmer K, Nie S. Formation of hexagonal and cubic ice during low-temperature growth. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 11757–11762
- 79 Gross L, Mohn F, Moll N, et al. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, 2009, 325: 1110–1114
- 80 Gross L, Mohn F, Moll N, et al. Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy. *Nat Chem*, 2010, 2: 821–825
- 81 de Oteyza D G, Gorman P, Chen Y C, et al. Direct Imaging of Covalent Bond Structure in Single-molecule Chemical Reactions. *Science*, 2013, 340: 1434–1437
- 82 Ruffieux P, Wang S Y, Yang B, et al. On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature*, 2016, 531: 489–492
- 83 Mohn F, Gross L, Moll N, et al. Imaging the charge distribution within a single molecule. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 227–231
- 84 Shiotari A, Sugimoto Y. Ultrahigh-resolution imaging of water networks by atomic force microscopy. *Nat Commun*, 2017, 8: 14313
- 85 Peng J B, Guo J, Hapala P, et al. Weakly perturbative imaging of interfacial water with submolecular resolution by atomic force microscopy. *Nat Commun*, 2018, 9: 112
- 86 Paesani F, Zhang W, Case D A, et al. An accurate and simple quantum model for liquid water. *J Chem Phys*, 2006, 125: 184507
- 87 Gasparotto P, Hassanali A A, Ceriotti M. Probing defects and correlations in the hydrogen-bond network of *ab Initio* water. *J Chem Theor Comp*, 2016, 12: 1953–1964
- 88 Morrone J A, Car R. Nuclear quantum effects in water. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 017801
- 89 Burnham C J, Anick D J, Mankoo P K, et al. The vibrational proton potential in bulk liquid water and ice. *J Chem Phys*, 2008, 128: 154519
- 90 Senesi R, Romanelli G, Adams M A, et al. Temperature dependence of the zero point kinetic energy in ice and water above room temperature. *Chem Phys*, 2013, 427: 111–116
- 91 Stipe B C, Rezaei M A, Ho W. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science*, 1998, 280: 1732–1735
- 92 Ho W. Single-molecule chemistry. *J Chem Phys*, 2002, 117: 11033–11061
- 93 Morgenstern K, Nieminen J. Intermolecular bond length of ice on Ag(111). *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 066102
- 94 Persson B N J, Baratoff A. Inelastic electron tunneling from a metal tip: the contribution from resonant processes. *Phys Rev Lett*, 1987, 59: 339–342
- 95 You S F, Lu J T, Guo J, et al. Recent advances in inelastic electron tunneling spectroscopy. *Adv Phys-X*, 2017, 2: 907–936
- 96 Feng Y X, Wang Z C, Guo J, et al. The collective and quantum nature of proton transfer in the cyclic water tetramer on NaCl(001). *J Chem Phys*, 2018, 148: 102329
- 97 Drechsel-Grau C, Marx D. Tunneling in chiral water clusters: Protons in concert. *Nat Phys*, 2015, 11: 216–218
- 98 Fang W, Chen J, Rossi M, et al. Inverse temperature dependence of nuclear quantum effects in DNA base pairs. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 2125–2131

- 99 Li X-Z, Probert M I J, Alavi A, et al. Quantum nature of the proton in water-hydroxyl overlayers on metal surfaces. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 066102
- 100 Drechsel-Grau C, Marx D. Quantum simulation of collective proton tunneling in hexagonal ice crystals. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 148302
- 101 Drechsel-Grau C, Marx D. Collective proton transfer in ordinary ice: Local environments, temperature dependence and deuteration effects. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 2623–2635
- 102 Lin L, Morrone J A, Car R. Correlated tunneling in hydrogen bonds. *J Stat Phys*, 2011, 145: 365–384
- 103 Iwashita T, Wu B, Chen W R, et al. Seeing real-space dynamics of liquid water through inelastic x-ray scattering. *Sci Adv*, 2017, 3: e1603079
- 104 Nilsson A, Nordlund D, Waluyo I, et al. X-ray absorption spectroscopy and X-ray Raman scattering of water and ice: An experimental view. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 2010, 177: 99–129
- 105 Roux B, Karplus M. Ion transport in a gramicidin-like channel: Dynamics and mobility. *J Phys Chem*, 1991, 95: 4856–4868
- 106 Dellago C, Naor M M, Hummer G. Proton transport through water-filled carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 105902
- 107 Agrawal K V, Shimizu S, Drahushuk L W, et al. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 267–273
- 108 Reiter G F, Deb A, Sakurai Y, et al. Anomalous ground state of the electrons in nanoconfined water. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 036803
- 109 Drozdov A P, Eremets 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
- 110 Errea I, Calandra M, Pickard C J, et al. Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen sulfide system. *Nature*, 2016, 532: 81–84
- 111 Patrick C E, Giustino F. Quantum nuclear dynamics in the photophysics of diamondoids. *Nat Commun*, 2013, 4: 2006
- 112 Vuong T Q P, Liu S, Van der Lee A, et al. Isotope engineering of van der Waals interactions in hexagonal boron nitride. *Nat Mater*, 2018, 17: 152–158
- 113 Mamin H J, Kim M, Sherwood M H, et al. Nanoscale nuclear magnetic resonance with a nitrogen-vacancy spin sensor. *Science*, 2013, 339: 557–560
- 114 Terada Y, Yoshida S, Takeuchi O, et al. Real-space imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump-probe microscopy. *Nat Photonics*, 2010, 4: 869–874
- 115 Hele T J H, Willatt M J, Muolo A, et al. Boltzmann-conserving classical dynamics in quantum time-correlation functions: “Matsubara dynamics”. *J Chem Phys*, 2015, 142: 134103
- 116 Smith K K G, Poulsen J A, Nyman G, et al. A new class of ensemble conserving algorithms for approximate quantum dynamics: Theoretical formulation and model problems. *J Chem Phys*, 2015, 142: 244112
- 117 Liu J. Path integral Liouville dynamics for thermal equilibrium systems. *J Chem Phys*, 2014, 140: 224107

Summary for “水的核量子效应研究进展”

## Research advances in investigating nuclear quantum effects of water

Jing Guo<sup>1</sup> & Ying Jiang<sup>1,2\*</sup>

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

<sup>2</sup> Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China

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

The mystery of water mainly arises from the intermolecular hydrogen-bonding (H-bonding) interaction. It is well known that H bonds have a strong classic component coming from electrostatics. However, quantum behaviors of hydrogen nuclei (protons), including tunneling and zero-point motion have significant effects on the macroscopic properties, structure, and dynamics of water even at room temperature or higher. Despite enormous theoretical efforts toward pursuing proper treatment of the nuclear motion at a quantum mechanical level, accurate and quantitative description of NQEs on the H-bonding interaction has proven to be experimentally challenging. This review highlights the recent advances in investigating nuclear quantum effects (NQEs) of water, with focus on the studies of surface water at atomic scale. We first introduce the conventional spectroscopic techniques and the emerging scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/S) and non-contact atomic force microscopy (nc-AFM), which allow the access to the quantum degree of freedom of protons at atomic scale. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution has been achieved, enabling discrimination of the orientation of the single water molecules and the H-bonding directionality of water clusters at surfaces. In addition, the limit of vibrational spectroscopy of water has been pushed down to the single-bond level using tip-enhanced inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS). We then discuss how those techniques are used to investigate the NQEs of surface water, such as proton tunneling and the impact of zero point motion on the H-bonding interaction. Proton tunneling has been observed in water/ice under various conditions, such as surface water, high-pressure ice and confined water. Interestingly, proton tunneling in H-bonded networks tends to involve many H bonds simultaneously, leading to concerted many-body tunneling, which has been visualized in the experiment as well. NQEs, in terms of zero-point motion, could influence the H-bonding interactions and consequently the structure of H-bonded network. A general physical picture for the NQEs of H bonds has been unraveled, that is, the anharmonic quantum fluctuations of hydrogen nuclei weaken the weak H bonds and strengthen the strong ones due to the competing effect between O-H stretching and H-bond bending. For completeness, we also briefly review the NQEs of bulk water/ice and confined water using the macroscopic spectroscopic techniques. Those findings may completely renovate our understanding of water and provide answers to many weirdness and the macroscopic isotope effects of water from a quantum mechanical view. In the end, we present an outlook on the current challenges and further opportunities in this field. There is an urgent need to develop new techniques to study the NQEs of water at ambient condition with atomic precision. It would be also interesting to extend the NQEs studies of water to other H-rich materials and, more generally, to light-element materials, such as Li, He, C, N, B.

**water, ice, hydrogen bond, nuclear quantum effects, scanning tunneling microscopy, non-contact atomic force microscopy**

doi: 10.1360/N972018-00331