

· 研究进展 ·

水的核量子效应研究进展

郭 静¹ 李新征^{2,3} 江 颖^{1,3*} 王恩哥^{1,3}

(1. 北京大学物理学院量子材料科学中心, 北京 100871; 2. 北京大学物理学院, 北京 100871;
3. 量子物质科学协同创新中心, 北京 100871)

[摘要] 水之所以如此复杂, 主要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, 然而由于氢原子核是质量最小的原子核, 其量子特性(量子隧穿和量子涨落)往往不可忽视, 它们直接影响着氢键体系的结构与物性。如何实现对核量子效应的精准探测和描述是一个科学难题。本研究团队经过多年的努力, 成功发展了一套对原子核量子态敏感的扫描隧道显微术和高效的全量子化计算方法, 首次获得水分子的亚分子级成像并观察到氢核的协同量子隧穿, 在国际上率先测定了氢键的量子成分, 提出了“核量子涨落弱化弱氢键、强化强氢键”的物理图像。这些奠基性的研究成果澄清了核量子效应领域长期争论的关键问题, 并引领了该方向的发展。

[关键词] 扫描隧道显微镜; 全量子化计算; 水分子; 核量子效应; 氢键

1 研究背景

水无处不在, 理解水的结构和物性对于人类的社会和生命活动具有非常直接和深远的意义。然而, 水的结构和许多反常物性至今仍无法被人所理解。*Science* 杂志在创刊 125 周年之际, 公布了本世纪 125 个最具挑战性的科学问题, 其中就包括: 水的结构如何? 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。2011 年, 国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐了氢键的新定义^[1], 但是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。由于氢原子核是质量最小的原子核, 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^[2], 改变氢键网络构型^[3], 甚至影响氢键体系的宏观物性^[4]。因此, 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其他

轻元素体系的研究开辟了新的方向。

水的核量子效应一般会表现为同位素效应。一些研究发现无论是气态还是液态的水, 将 H 替换成 D 后, 氢键强度会增强, 也就是说核量子效应会弱化氢键。这也导致同位素替换后, 水的很多宏观性质发生变化。例如: D_2O 的熔点相对于 H_2O 高 3.82 K^[5, 6], D_2O 在密度最大时所处的温度比 H_2O 高 7.21 K^[7, 8]。此外, D_2O 的粘滞系数相对于 H_2O 较高^[6, 7], 而扩散系数比 H_2O 小^[9, 10]。但是, 水的有些宏观性质则与此图像相反, H_2O 的三相点相对于 D_2O 高 3.25 K^[5, 6], 气液表面 D_2O 的张力小于 H_2O ^[6], 这说明核量子效应会强化氢键。目前, 核量子效应对氢键强度的影响还没有一个统一的物理图像。此外, 核量子效应也会导致生命体中出现很多反常的现象, 研究表明: 蛋白质分子在 D_2O 溶液中更加稳定, 病毒可以在 D_2O 的环境中生存; 而将植物或者哺乳生物体中 30% 的水置换为 D_2O , 则会对生命体有致命的影响^[11, 12]。

在微观层面上, 当温度降低或者当水分子间距(O-O 间距)减小时, 核量子效应会非常明显, 主要体现在量子隧穿和量子涨落。高压下的冰(ice VII)会

收稿日期: 2017-04-29; 修回日期: 2017-07-05

* 通信作者, Email: yjiang@pku.edu.cn

出现质子的量子隧穿,从而导致冰的结构发生变化;当压强进一步增强,相邻氧原子的间距进一步减小,会出现质子的完全离域化,从而形成包含对称性氢键的冰结构(ice X)^[13]。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,因此可以通过不同晶格常数的衬底来改变水分子之间的间距。理论研究发现,在Pt(111)和Ru(0001)金属衬底上,氢氧根离子和水的混合体系(H₃O₂⁻)中氢—氧键与氢键的差别会变得很小。在Ni(111)衬底上,氢氧键与氢键的差别完全消失,即氢原子被相邻两个氧原子共享^[14]。这些研究表明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和动力学产生显著的影响。

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,也即:全量子化计算。1927年建立的波恩—奥本海默近似只是将电子量子化,原子核则被当作经典粒子处理。尽管在过去80多年中,这个理论取得了很大的成功,但对于水这类轻元素体系,其核量子效应会异常显著,必须同时考虑电子和原子核的波函数,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,因而大大提高了计算难度和计算量。水体系中核量子效应的理论研究最早可追溯到上世纪80年代^[15],众多的物理图像和机制被提出^[2, 3, 16-18]。然而,核量子效应的实验研究却进展非常缓慢,很难直接与理论结果进行定量对照和验证。

核量子效应的系统实验研究是最近十多年才开始兴起的,常规手段是光谱^[43]、核磁共振^[46]、X射线晶体衍射^[37]、中子散射^[28]等谱学和衍射技术(见表1)。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nm到 μm 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。在界面体系中,核量子态受局域环境的影响会变得尤为明显。因此,必须深入到单键/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

键相互作用的物理根源。

扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)由于其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^[54-57],有望突破常规谱学方法的局限性。但是,将STM推广应用于水的核量子效应研究面临着很多

表1 核量子效应实验研究总结

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	质子的离域效应	[19]
	冰	质子协同隧穿	[20]
	液态水、冰	NQEs对质子的离域以及振动特征的影响	[21-28]
	受限水	质子的离域效应、量子隧穿	[29-31]
X射线衍射	高压下的冰	对称型氢键(ice X)	[32]
	生物酶催化反应	质子隧穿	[33, 34]
	氢键网络材料	局域结构(O-O间距)的同位素效应	[35-37]
拉曼光谱	高压下的冰	对称型氢键(ice X)	[38, 39]
红外光谱	高压下的冰	对称型氢键(ice X)	[40, 41]
布里渊光谱	高压下的冰	对称型氢键(ice X)	[42]
和频光谱	水气界面(HOD)	NQEs对OH(D)取向的影响	[43]
转动谱	六角棱柱结构的水	质子协同隧穿	[44]
介电常数测量	冰	质子协同隧穿	[45]
核磁共振	含有四元环氢键的芳烃	质子协同隧穿	[46]
扫描隧道显微镜	Cu(001)表面上单个氢原子	质子隧穿	[47]
	Cu(110)表面上水分子二聚体以及H ₂ O-(OH) _n 团簇	质子隧穿、对称型氢键	[48-51]
	NaCl(001)上水分子四聚体	质子协同隧穿	[52]
	NaCl(001)上单个水分子	NQEs对氢键强度的影响	[53]

挑战。首先,水分子之间的氢键相对于共价键和离子键来说是一种非常弱的相互作用,并且由于氢原子核的质量和尺寸都很小,因此水的结构非常容易受到 STM 针尖的扰动;其次,水分子是闭壳层轨道结构,水的电子态分布距离费米面很远,因此水分子成像和振动谱的信噪比极其低;最后,STM 本质上是一种基于电子隧穿的扫描探针技术,由于隧道电流主要对原子的外层电子敏感,再加上隧道电子很容易被这些外层电子所屏蔽,很难与原子核发生相互作用,因此利用 STM 探测原子核的量子态一直是个技术难题。

2 研究进展及成果

本研究团队经过多年的努力,终于在相关实验技术和理论方法上分别取得突破:自主研发了一套对原子核量子态敏感的扫描隧道显微术,分别在实空间和能量空间实现了对氢核量子态的精密探测;成功发展了一套基于第一性原理的路径积分分子动力学新方法,超越了原有忽略原子核量子效应的通用软件包,并解决了全量子化计算量巨大、耗时漫长的问题。基于这些技术和方法,我们首次获得水分子的亚分子级成像并观察到氢核的协同量子隧穿,在国际上率先测定了氢键的量子成分,提出了“核量子涨落弱化弱氢键、强化强氢键”的物理图像。这些奠基性的研究成果澄清了核量子效应领域长期争论的关键问题,并引领了该方向的发展。具体研究成果如下。

2.1 实验技术发展

2.1.1 水分子的亚分子级分辨成像

水的各种奇特物理和化学性质与水分子之间的氢键相互作用紧密相关,如何在分子水平上确定水的氢键网络构型是水科学领域的关键科学问题之一。由于氢键的形成主要源于氢原子和氧原子之间的静电作用力($O-H\cdots O$),要精确描述水的氢键构型,不仅需要判定氧原子的位置,还必须能识别氢原子的位置,也就是要求能在亚分子级水平上探测水分子在空间中的取向。此外,水的核量子效应研究也需要在实空间对氢核进行定位。然而,由于氢原子的质量和尺寸都非常小,对水分子进行亚分子级分辨成像极具挑战性。

从 20 世纪 90 年代起,STM 就被广泛用于固体表面水的研究。德国波鸿大学的 Morgenstern 研究组和美国加州大学伯克利分校的 Salmeron 研究组

对不同金属(Ag,Cu,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^[58, 59]。进一步,日本京都大学和英国利物浦大学的研究人员先后在 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^[60, 61]。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,而是由五元环和七元环交替拼接而成^[62]。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键的方向性。

我们从 2010 年起,经过 3 年多的潜心钻研,自主研发了新一代 qPlus 扫描探头,并探索出一套基于探针调制作用的成像和谱学技术,通过精确控制针尖—水分子的耦合和水分子—衬底的耦合,大大提升了 STM 对氢核空间位置的灵敏度,从而在 NaCl(001)薄膜表面上获得世界首张水分子和水团簇的亚分子级分辨图像。这使得我们可以在实验中直接识别水分子的空间取向和水团簇的氢键方向性(图 1)^[63]。水分子的成像分辨达到亚分子级水平,使得氢键构型的拓扑结构能被直接确定,为原子尺度上水的核量子效应研究打开了大门。这标志着表面水的 STM 研究进入一个全新的时代,被专家评价为里程碑式的工作。相关成果于 2014 年 1 月以“Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution”为题发表在 *Nature Materials* 上。

利用该亚分子级成像技术,我们进一步解析了盐表面上水团簇和二维冰层的氢键构型,首次发现了一种违背“冰规则”的新型二维双层冰结构^[64]。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)。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。该工作为水—盐相互作用的微观机制提供了新的物理图像,对于理解盐的溶解和结晶,以及大气中的异质催化反应乃至解决大气污染问题有着重要的意义。该成果于 2014 年 5 月以“An unconventional bilayer ice structure on a NaCl(001) film”为题发表在 *Nature Communications* 上。

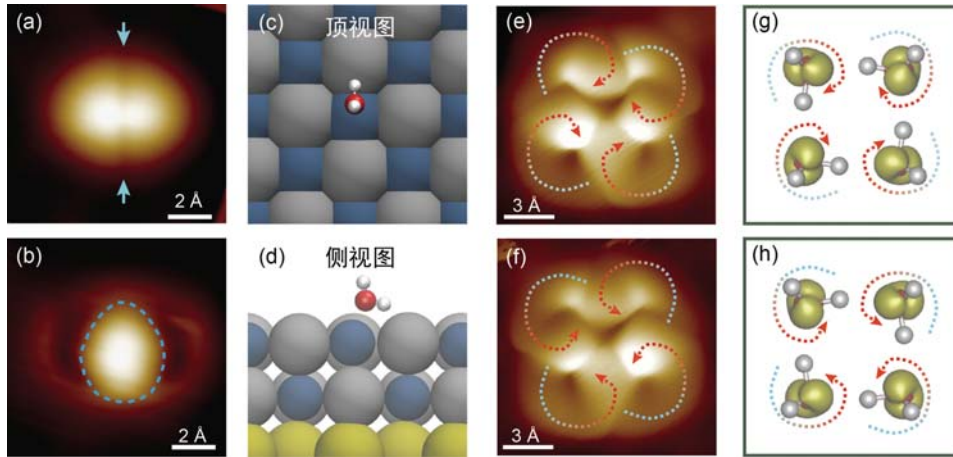


图 1 NaCl(001)薄膜表面吸附的单个水分子和水分子四聚体的 STM 图像^[63]

(a)和(b)单个水分子的 HOMO 和 LUMO 轨道 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)两种不同氢键手性的水分子四聚体的 HOMO 轨道 STM 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

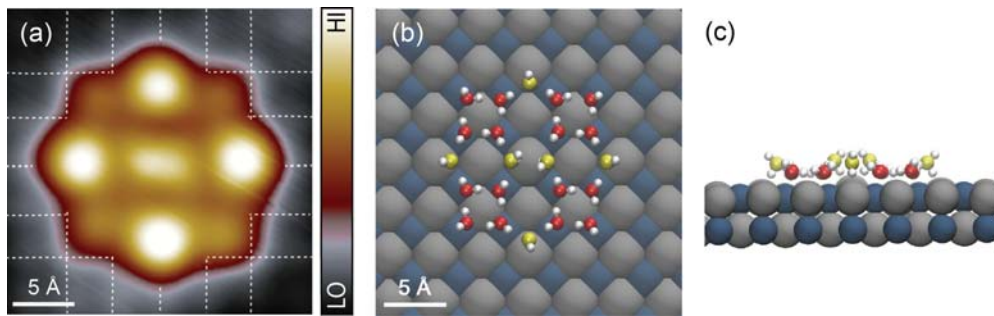


图 2 NaCl(001)表面的二维冰团簇^[64]

(a)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；(b)和(c)由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。位于冰团簇中间的两个“桥联”水分子形成一个 Bjerrum D-type 缺陷；在高覆盖度下,这种冰团簇可作为形核中心进一步生长为二维的冰层

2.1.2 单个水分子的高分辨振动谱

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,便可以很容易地得到核量子效应对氢键相互作用强度的影响。基于扫描隧道显微镜(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,它的出现突破了常规振动谱技术在空间分辨率上的瓶颈^[54, 56]。但与其他分子相比,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,因此非弹性隧穿的概率几乎可以忽略不计。2002 年,德国波鸿大学的

Morgenstern 研究组对 Ag(111)表面的水分子层进行了 IETS 探测^[65],但是谱线信噪比很低,没有探测到可靠的水分子振动信息。此外,日本京都大学 Okuyama 课题组利用 STM-IETS 探测到了 Cu(110)表面 OH/D 单体以及二聚体(OH/D)₂ 的拉伸振动以及弯曲振动信号^[49],但这些信号是由分子团簇结构变化引起的。因此,要得到可靠、高信噪比且不扰动水分子结构的振动谱依然是一个难题。

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 的信噪比^[66]。基于此,我们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。我们发现经氯原子修饰的 STM 针尖与水分子的最高占据轨道(HOMO)对称性正好匹配,可以非常有效地将 HOMO 移动到费米能级附近,从而在国际上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 3)^[53]。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,我们将这个新技术命名为“针尖增强非弹性隧穿谱”。该技术开启了原子尺度上核量子效应的探测和定量表征的新篇章。

2.2 原子尺度上水的核量子效应研究

2.2.1 单个水团簇内质子的协同量子隧穿过程

水的核量子效应研究中一个非常重要的问题是氢核的量子隧穿。由于氢键网络中的氢核通常具有很强的关联性,人们在 20 多年前理论上预测氢核的量子隧穿应该是一种协同行为。然而,对于这种协同量子隧穿现象是否存在,人们一直没有找到确切的实验证据^[46, 67, 68]。在前面工作的基础上(见 2.1.1),我们将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,并确认了这种隧穿过程由多个氢核协同完成,是一种全新的相干量子过程(图 4)^[52],比经典过程更容易发生。我们发现,这种

多体量子行为对实验探测技术的要求非常苛刻,任何微小的外界环境干扰都有可能破坏质子之间的相干性,从而抑制这种协同隧穿过程。此外,我们还利用功能化的 STM 针尖控制质子隧穿势垒和质子之间的相干性,实现了对这种多体量子态的原子尺度操控。

该工作为实验上精确、定量描述水的核量子效应开创了先河,澄清了争论多年的关于“氢核协同隧穿是否存在”的科学问题,表明质子转移远比人们想象中高效,甚至在接近绝对零度下也很容易发生,而且氢核协同量子隧穿很有可能广泛存在于氢键体系。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^[13, 33, 69, 70]。该成果于 2015 年 2 月以“Direct visualization of concerted proton tunneling in a water nanocluster”为题发表在 *Nature Physics*。

该工作发表后,*Nature Physics* 在“News and Views”栏目中专门刊发了核量子领域权威专家德国波鸿大学 Dominik Marx 教授以“Tunnelling in chiral water clusters: Protons in concert”为题对该工作进行评述^[71],认为该工作是水的多体量子隧穿效应的第一个实验观测。最近,剑桥大学 Althorpe 课题组和中科院合肥物质科学研究院等的研究人员分别利用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^[44, 45](表 1),进一步验证氢核协同隧穿的普遍性。

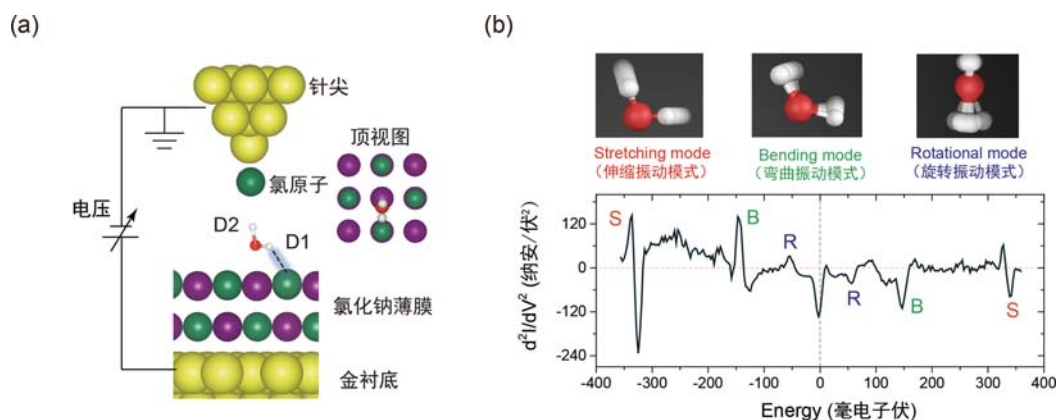


图 3 单个水分子的高分辨振动谱^[53]

(a) 利用扫描隧道显微镜测量水的振动谱的实验结构示意图;(b) 单个水分子的非弹性电子隧穿谱,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

2.2.2 核量子涨落对氢键强度的影响

核量子效应的另一个体现是核量子涨落(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^[72]。德国马普所 Mischa Bonn 课题组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^[43]。然而英国伦敦大学 Michaelides 课题组计算发现,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^[73]。以上研究都没有定量给出核量子效应对氢键强度的影响,其背后的物理机制也没有定论。

我们利用自行研发的“针尖增强的非弹性电子隧穿谱”技术(见 2.1.2),突破了传统非弹性电子隧穿谱技术在信噪比和分辨率方面的限制,在国际上首次获得了单个水分子的高分辨振动谱。通过水分子 O-H 拉伸振动频率的红移,我们测得了水分子与 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效应对氢键强度的影响。实验结果表明,氢键的量子成分最高可达到 14%^[53](图 5),远超过了室温下的热运动动能,也就是说氢核的量子效应不只是对经典氢键相互作用的简单修正,其足以对水的结构和性质产生重要影响。进一步分析表明,氢核的量子效应会倾向于弱化弱氢键,并强化强氢键^[53](图 5)。然而,当氢键与表面上的带电离子发生强耦合时,这个趋势又会被完全翻转,这说明核量子效应非常依赖于局域环境,同时也解释了长期以来传统谱学手段不能获得氢键量子成分的原因。

为了深入理解氢键的核量子效应,我们利用自行开发的基于第一性原理的路径积分分子动力学方法(全量子化算)实现了对实验体系的精确模拟,并揭示了核量子效应的物理图像: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零点运动,而氢核的零点运动主要集中于 O-H 的拉伸振动模式和氢键的弯曲振动模式。由于零点运动的非简

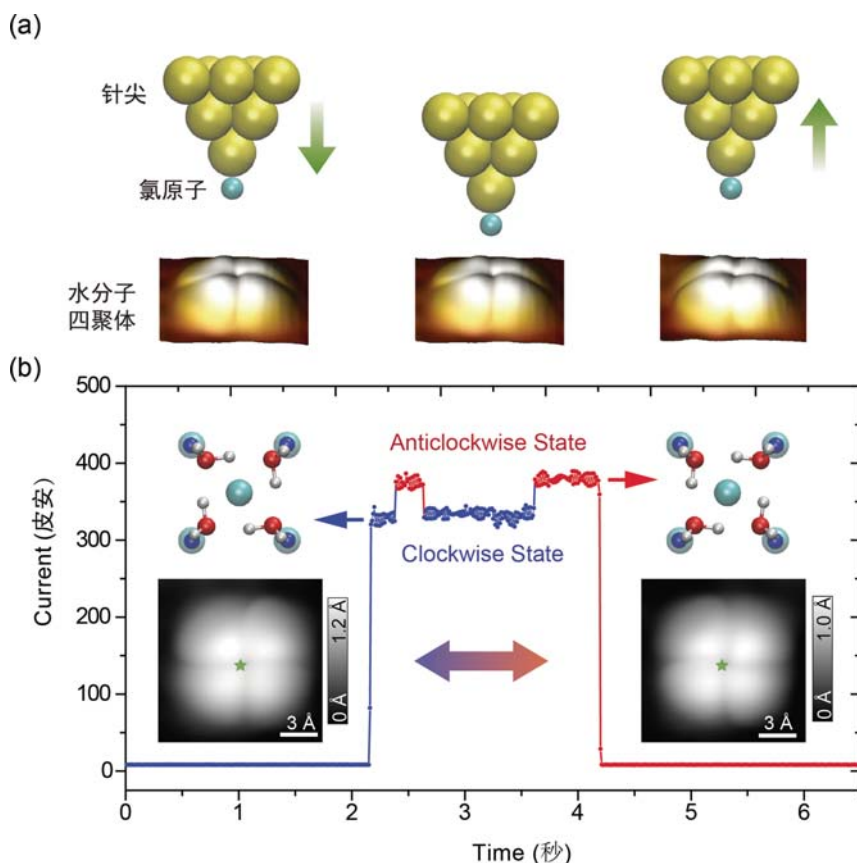


图 4 水分子四聚体两种不同氢键手性之间的相互转换^[52]

(a) 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;(b) 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。其中,高电流态(红色)和低电流态(蓝色)分别对应于水四聚体氢键网络的逆时针手性和顺时针手性

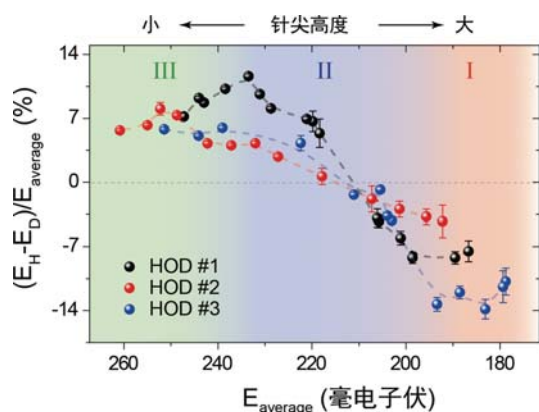


图5 O-H...O的氢键强度(E_H)与O-D...O的氢键强度(E_D)的相对差值随着它们平均值($E_{\text{average}} = (E_D + E_H)/2$)的变化,氢核的量子效应会倾向于弱化弱氢键,并强化强氢键^[53]

谐特征,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氢核量子效应对氢键强度的影响。

该工作不仅在单键水平上澄清了氢键的量子本质,也为水等氢键体系的谱学研究开辟了一条新的路径。相关研究成果于2016年4月以“Nuclear quantum effects of hydrogen bonds probed by tip-enhanced inelastic electro tunneling”为题发表在*Science*上,被审稿人评价为核量子效应研究的实验杰作(tour de force experiments)。英国物理学会著名杂志*Physics World*以“Probing the quantum nature of water”为题对该工作进行了视频专访。此外,该成果还入选了两院院士评选的“2016年度中国十大科技进展新闻”以及科学技术部评选的“2016年度中国科学十大进展”。

3 总结和展望

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。在国家自然科学基金6年来的持续资助下,本研究团队较早地加入了国际竞争,在核量子效应研究领域取得了奠基性的成果,并引领了该方向的发展。我们基于扫描隧道显微镜(STM)研发了一系列世界领先的实验技术,获得了水分子的亚分子级分辨成像以及单个水分子的高分辨振动谱,创新性的将STM的探测自由度从电子量子态拓展到原子核量子态。在此基础上,我们结合自行发展的高效全量子化计算方法,直接观察到多个氢核的协同量子隧穿过程,并定量

描述了氢核的量子涨落对氢键强度的影响。这些研究成果首次在原子尺度上揭示了水的核量子效应,澄清了学术界长期争论的氢键的量子本质,从全新的角度诠释了水的奥秘。相关研究成果以通信作者发表在*Science*、*Nature Materials*、*Nature Physics*、*Nature Communications*等国际顶级期刊,受邀在*Journal of Chemical Physics*的“Spotlight”栏目和*Journal of Physics Condensed Matter*的“Emerging Leaders”特刊上撰写综述文章^[74, 75],并多次在美国物理学会年会等国际重要会议上作邀请报告和大会报告。

我们的工作为实验上精确、定量描述核量子效应开创了先河,刷新了人们对水的认知。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^[76];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^[77]。除了氢之外,核量子效应还可能表现在锂、氦、硼、碳、氮等其他轻元素体系中,这些材料体系为新奇量子物性的观测与调控提供了极大空间。目前的量子调控研究还是基于电子的轨道、电荷和自旋3个参数开展工作,忽略了原子核的量子效应。轻元素体系中电子和原子核的同时量子化(即全量子化)将突破传统量子调控研究的局限性,为量子物性调控加入新的自由度,并有望产生颠覆性的技术和器件,服务于未来量子科技产业。这将是凝聚态物理、物理化学、材料科学等前沿学科的一个激动人心的研究方向。

致谢 本研究得到了国家自然科学基金项目“水在表面反应过程中的全量子化效应研究”(91021007),“水科学若干关键基础问题研究”子课题“表面水的结构和动力学研究”(11290162/A040106),“单分子乃至亚分子尺度的量子态研究”(91321309),“原子尺度上受限/界面水体系的核量子效应研究”(11634001)的资助。

参 考 文 献

- [1] Arunan E, Desiraju GR, Klein RA, et al. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl Chem*, 2011, 83: 1637—1641.
- [2] Li XZ, Walker B, Michaelides A. Quantum nature of the hydrogen bond. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 6369—6373.

- [3] Tuckerman ME, Marx D, Klein ML, et al. On the quantum nature of the shared proton in hydrogen bonds. *Science*, 1997, 275: 817—820.
- [4] Paesani F, Voth GA. The properties of water: insights from quantum simulations. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 5702—5719.
- [5] Gaithersburg MD. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69. National Institute of Standards and Technology (NIST), 2005. <http://Webbook.Nist.gov> (accessed Dec 19, 2014).
- [6] International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS). IAPWS Releases, Supplementary Releases, Guidelines, and Advisory Notes. <http://www.iapws.org/release.html> (accessed Dec 21, 2014).
- [7] Kudish AI, Steckel F, Wolf D. Physical properties of heavy-oxygen water. Absolute viscosity of H_2^{18}O between 15 and 35 degrees. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 1972, 68: 2041—2046.
- [8] Hill PG, Macmillan RDC, Lee V. A fundamental equation of state for heavy-water. *J Phys Chem Ref Data*, 1982, 11: 1—14.
- [9] Price WS, 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.
- [10] Holz M, Heil SR, Sacco A. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate H-1 NMR PFG measurements. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 4740—4742.
- [11] Efimova YM, Haemers S, Wierczinski B, et al. Stability of globular proteins in H_2O and D_2O . *Biopolymers*, 2007, 85: 264—273.
- [12] Cho Y, Sagle LB, Iimura S, et al. Hydrogen bonding of beta-Turn structure is stabilized in D_2O . *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15188—15193.
- [13] Benoit M, Marx D, Parrinello M. Tunnelling and zero-point motion in high-pressure ice. *Nature*, 1998, 392: 258—261.
- [14] Li XZ, Probert MJ, Alavi A, et al. Quantum nature of the proton in water-hydroxyl overlayers on metal surfaces. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 066102.
- [15] Kuharski RA, Rossky PJ. A quantum-mechanical study of structure in liquid H_2O and D_2O . *J Chem Phys*, 1985, 82: 5164—5177.
- [16] Voth GA, Chandler D, Miller WH. Rigorous formulation of quantum transition-state theory and its dynamical corrections. *J Chem Phys*, 1989, 91: 7749—7760.
- [17] Pamuk B, Soler JM, Ramirez R, et al. Anomalous nuclear quantum effects in ice. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 193003.
- [18] Morrone JA, Car R. Nuclear quantum effects in water. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 017801.
- [19] Pietropaolo A, Senesi R, Andreani C, et al. Excess of proton mean kinetic energy in supercooled water. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 127802.
- [20] Bove LE, Klotz S, Paciaroni A, et al. Anomalous proton dynamics in ice at low temperatures. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 165901.
- [21] Burnham CJ, Reiter GF, 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.
- [22] Burnham CJ, Anick DJ, Mankoo PK, et al. The vibrational proton potential in bulk liquid water and ice. *J Chem Phys*, 2008, 128: 154519.
- [23] 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.
- [24] Zeidler A, Salmon PS, Fischer HE, et al. Oxygen as a site specific probe of the structure of water and oxide materials. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 145501.
- [25] Romanelli G, Ceriotti M, Manolopoulos DE, 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.
- [26] Senesi R, Flammini D, Kolesnikov AI, 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.
- [27] Senesi R, Romanelli G, Adams MA, et al. Temperature dependence of the zero point kinetic energy in ice and water above room temperature. *Chem Phys*, 2013, 427: 111—116.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Reiter GF, Kolesnikov AI, Paddison SJ, et al. Evidence for an anomalous quantum state of protons in nanoconfined water. *Phys Rev B*, 2012, 85: 045403.
- [31] Kolesnikov AI, Reiter GF, Choudhury N, et al. Quantum tunneling of water in beryl: a new state of the water molecule. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 167802.
- [32] 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.
- [33] Masgrau L, Roujeinikova A, Johannissen LO, et al. Atomic description of an enzyme reaction dominated by proton tunneling. *Science*, 2006, 312: 237—241.
- [34] Major DT, Heroux A, Orville AM, 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.
- [35] Ubbelohde AR, Gallagher KJ. Acid-base effects in hydrogen bonds in crystals. *Acta Crystallogr*, 1955, 8: 71—83.
- [36] 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.
- [37] Soper AK, Benmore CJ. Quantum differences between heavy and light water. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 065502.
- [38] Goncharov AF, Struzhkin VV, Mao HK, et al. Raman spectroscopy of dense $\text{H}(2)\text{O}$ and the transition to symmetric hydrogen bonds. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 1998—2001.
- [39] Hirsch K, Holzapfel W. Effect of high pressure on the Raman spectra of ice III and evidence for ice X. *The Journal of chemical physics*, 1986, 84: 2771—2775.

- [40] 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.
- [41] Goncharov AF, Struzhkin VV, Somayazulu MS, et al. Compression of ice to 210 gigapascals; Infrared evidence for a symmetric hydrogen-bonded phase. *Science*, 1996, 273: 218—220.
- [42] Polian A, Grimsditch M. New high pressure phase of H₂O: Ice X. *Phys Rev Lett*, 1984, 52: 1312—1314.
- [43] Nagata Y, Pool RE, Backus EHG, et al. Nuclear quantum effects affect bond orientation of water at the water-vapor interface. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 226101.
- [44] Richardson JO, Perez C, Lobsiger S, et al. Concerted hydrogen-bond breaking by quantum tunneling in the water hexamer prism. *Science*, 2016, 351: 1310—1313.
- [45] Yen F, Gao T. Dielectric anomaly in ice near 20 K; evidence of macroscopic quantum phenomena. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 2822—2825.
- [46] Brougham DF, Caciuffo R, Horsewill AJ. Coordinated proton tunnelling in a cyclic network of four hydrogen bonds in the solid state. *Nature*, 1999, 397: 241—243.
- [47] Lauhon LJ, Ho W. Direct observation of the quantum tunneling of single hydrogen atoms with a scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 4566—4569.
- [48] 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.
- [49] Kumagai T, Kaizu M, Okuyama H, et al. Tunneling dynamics of a hydroxyl group adsorbed on Cu(110). *Phys Rev B*, 2009, 79: 035423.
- [50] 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.
- [51] Kumagai T, Shiotari A, Okuyama H, et al. H-atom relay reactions in real space. *Nature Materials*, 2012, 11: 167—172.
- [52] Meng X, Guo J, Peng J, et al. Direct visualization of concerted proton tunnelling in a water nanocluster. *Nature Physics*, 2015, 11: 235—239.
- [53] Guo J, Lu JT, Feng Y, et al. Nuclear quantum effects of hydrogen bonds probed by tip-enhanced inelastic electron tunneling. *Science*, 2016, 352: 321—325.
- [54] Stipe BC, Rezaei MA, Ho W. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science*, 1998, 280: 1732—1735.
- [55] Repp J, Meyer G, Stojkovic SM, et al. Molecules on insulating films: Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 026803.
- [56] Ho W. Single-molecule chemistry. *J Chem Phys*, 2002, 117: 11033—11061.
- [57] Eigler DM, Schweizer EK. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature*, 1990, 344: 524—526.
- [58] Michaelides A, Morgenstern K. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. *Nature Materials*, 2007, 6: 597—601.
- [59] Maier S, Salmeron M. How does water wet a surface? *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2783—2790.
- [60] 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.
- [61] Carrasco J, Michaelides A, Forster M, et al. A one-dimensional ice structure built from pentagons. *Nature Materials*, 2009, 8: 427—431.
- [62] Nie S, Feibelman PJ, Bartelt NC, et al. Pentagons and heptagons in the first water layer on Pt(111). *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 026102.
- [63] Guo J, Meng XZ, Chen J, et al. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nature Materials*, 2014, 13: 184—189.
- [64] Chen J, Guo J, Meng X, et al. An unconventional bilayer ice structure on a NaCl(001) film. *Nature Communications*, 2014, 5: 4056.
- [65] Morgenstern K, Nieminen J. Intermolecular bond length of ice on Ag(111). *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 066102.
- [66] Persson BNJ, Baratoff A. Inelastic electron-tunneling from a metal tip—the contribution from resonant processes. *Phys Rev Lett*, 1987, 59: 339—342.
- [67] Lin L, Morrone JA, Car R. Correlated tunneling in hydrogen bonds. *J Stat Phys*, 2011, 145: 365—384.
- [68] Drechsel-Grau C, Marx D. Quantum simulation of collective proton tunneling in hexagonal ice crystals. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 148302.
- [69] Pauling L. The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. *J Am Chem Soc*, 1935, 57: 2680—2684.
- [70] Lowdin PO. Proton tunneling in DNA and its biological implications. *Rev Mod Phys*, 1963, 35: 724.
- [71] Drechsel-Grau C, Marx D. Tunneling in chiral water clusters. Protons in concert. *Nature Physics*, 2015, 11: 216—218.
- [72] Ceriotti M, Fang W, Kusalik PG, et al. Nuclear quantum effects in water and aqueous systems; Experiment, theory, and current challenges. *Chem Rev*, 2016, 116: 7529—7550.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] Peng J, Guo J, Ma R, et al. Atomic-scale imaging of the dissolution of NaCl islands by water at low temperature. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2017, 29: 104001.
- [76] Drozdov AP, Erements MI, Troyan IA, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 2015, 525: 73—76.
- [77] Errea I, Calandra M, Pickard CJ, et al. Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen sulfide system. *Nature*, 2016, 532: 81—84.

Recent advances in nuclear quantum effects of water

Guo Jing¹ Li Xinzheng^{2,3} Jiang Ying^{1,3} Wang Enge^{1,3}

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

2. School of Physics, Peking University, Beijing 100871; 3. Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871)

Abstract The mystery of water mainly arises from the intermolecular hydrogen-bonding interaction. It is well known that hydrogen bonds have a strong classic component coming from electrostatics. However, its quantum component can be exceptionally prominent due to the quantum tunneling and zero-point motion of light hydrogen nuclei (proton), which play important roles in the structure, dynamics, and macroscopic properties of hydrogen-bonded materials. However, accurate and quantitative description of nuclear quantum effects have proven a great challenge for decades. After enormous efforts in the last few years, we have developed a series of experimental techniques based on the scanning probe microscopy, which allow us to access the quantum degree of freedom of protons both in real and energy space. Theoretically, we have implemented highly efficient path-integral molecular dynamics calculation methods, in which both electrons and nuclei are treated as quantum particles. Those novel techniques and methods enable us to directly visualize the concerted quantum tunneling of protons within the hydrogen-bonded network and quantify the quantum component of a single hydrogen bond at a water-solid interface for the first time. Furthermore, we unravel a general physical picture for the nuclear quantum effects of hydrogen bonds, that is, the anharmonic quantum fluctuations of hydrogen nuclei weaken the weak hydrogen bonds and strengthen the strong ones. These pioneering findings clarify the long-standing puzzles in nuclear quantum effects of water and enable us to lead this research field in the world.

Key words scanning tunneling microscopy; path-integral molecular dynamics calculation; water molecule; nuclear quantum effects; hydrogen bond

· 资料信息 ·

我国学者在量子线中发现强自旋—轨道耦合效应

在国家自然科学基金(项目批准号:61474116)等资助下,中国科学院半导体研究所超晶格国家重点实验室骆军委研究员等在量子线中找到强自旋—轨道耦合效应。相关研究成果以“Rapid Transition of the Hole Rashba Effect from Strong Field Dependence to Saturation in Semiconductor Nanowires”(在半导体纳米线中空穴 Rashba 效应从强电场响应快速过渡到饱和值)为题于 2017 年 9 月 21 日在 *Physical Review Letters* (《物理评论快报》)上在线发表,论文链接为 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.126401>。

半导体中的自旋—轨道耦合效应是实现半导体量子信息技术的核心,为使用电场控制载流子运动从而实现自旋的生成、运输、操控和读取等基本逻辑操作提供有效途径。然而,包括硅在内的经典半导体面临着 Rashba 自旋—轨道耦合效应太弱,其强度远不能满足应用需要的困境。

骆军委研究员发表的论文指出,经典半导体中 Rashba 自旋—轨道耦合效应太弱的问题有望在一维量子线中得以解决,并在国际上首次理论发现经典半导体量子线中的空穴 Rashba 自旋—轨道耦合效应对外加电场的响应异常强烈,在一个很小的外加电场作用下 Rashba 效应的强度从零迅速攀升到一个很大的饱和值,随后 Rashba 效应的强度不随电场的继续增大而发生改变。这一性质为发展超高速自旋—轨道效应量子器件奠定重要基础。

(供稿:信息科学部 孙玲 潘庆)