

专题: 软物质研究进展

微观尺度下的水: 从准一维、二维受限空间到生物以及材料表面*

方海平[†]

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

(2016年7月17日收到; 2016年9月8日收到修改稿)

地球上的各种过程, 包括物理、化学、环境和生物等, 大多数与微观尺度下的界面水息息相关. 界面水有大量悬而未决的基础科学问题, 长期以来水都是重要的科学研究对象. 本文通过从一维受限空间、二维表面以及生物大分子和材料表面上的水等角度概述当前的一些研究进展, 讨论与界面水相关的一些前沿问题, 以及在界面水方面的基础研究和新技术的突破对于解决这些前沿问题的必要性.

关键词: 界面水, 准一维和二维受限空间, 生物分子表面, 材料表面**PACS:** 61.20.Ja, 61.30.Hn, 68.08.Bc, 46.55.+d**DOI:** 10.7498/aps.65.186101

1 引言

水是自然界中最丰富、最重要的物质. 水在生命、环境、气象和地质等各种相关过程中发挥着至关重要的作用, 加之关于水有大量悬而未决的基础科学问题, 因此长期以来水都是重要的科学研究对象. 自然界的水大多以界面水^[1-5]的形式参与各种物理、化学、生命、地质等过程. 随着技术的发展与进步, 许多有关水问题的技术, 如水的过滤及处理^[6,7]、水的收集等^[8]都取得了明显进展. 但这些技术的发展和一些重大问题, 例如表面腐蚀^[9]以及生物分子的功能与结构^[4,10]的解决, 依然存在很多困难. 人们已经认识到, 对微观尺度下水的性质了解不够清楚, 对微观尺度与介观尺度的耦合关系的理解应该能对这些技术的发展和问题的解决起关键作用. 因此, 面向资源、环境和能源利用等领域的实际需求, 应该系统地开展界面水的应用基础研究, 需要从微观甚至分子、原子层面上理解水的性质和行为.

微观水具有许多独特的性质. 对受限于纳米管道中的水, Hummer等^[11]2001年率先从理论上预言了, 即使是管径刚好容纳下一个水分子的碳纳米管, 水依然可以进到管内并形成一维稳定结构. 这个预言在2010年得到实验的验证^[12]. 2003年, Ghosh等^[13]从实验上证明了水可以在纳米尺度的碳管内流动, 从而开启了一维纳米管中受限水性质和应用潜能的研究. 这种微纳米结构中的水流动行为表现出与宏观非常不一样的形态. 2006年, Holt等^[14]在实验上发现水在通过直径1—2 nm 碳管组成的膜时, 流量要比普通疏水管道里的水流大3个数量级.

在二维受限空间内水表现出不同于宏观体相水的特性. 在二维受限水的结构方面, 1997年曾晓成课题组发现在疏水面板之间的纳米受限空间内, 水会发生从水到冰的一级相变, 形成了一种新的冰相^[15]. 实验发现, 由有序的二维氢键网络结构组成的极薄水层呈现“类冰”结构^[16-19]. 在二维界面水和离子溶液的性质方面, 研究人员重新审视了传

* 国家自然科学基金(批准号: 11290164)、中国科学院知识创新工程领域前沿项目(批准号: KJZD-EW-M03)、上海超级计算中心、中科院计算机网络信息中心、国家超级计算深圳中心(云计算中心)、NSFC-广东联合基金(第二期)超级计算科学应用研究专项和国家超级计算广州中心资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: fanghaiping@sinap.ac.cn

统的亲疏水理论,发现宏观表现为疏水的很多表面(有很清楚的水滴存在)在分子尺度表现出很亲水的特性(表面有纳米水层),提出“分子尺度亲水性”的概念^[20-24].

人们很早就意识到水在生命活动中具有极其重要的作用.水约占人体组成的70%,在生命活动进程中溶解无机物、调节温度、参与酶反应、物质代谢和形成细胞有序结构等^[4].一般来说,生物分子表面总是存在结合水,这些水与生物大分子表面相互作用并相互配合,并被认为影响着大分子的结构与功能.生物水的意义不仅在于水作为生物溶剂促使生物分子结构形成和功能的实现,更重要的是水作为生物重要组成成分直接主动地参与各个生命活动的过程.然而,人们目前对生物水,特别是其在微观尺度下如何参与生物过程的理解仍不够深入.

除了生物分子界面的水外,界面水的另一功能体现在其对材料性质的影响上.水参与的许多物理、化学和生物过程绝大部分发生在各种材料表面上,那么水环境对于材料结构与性质有哪些影响?最为人熟知的就是腐蚀现象.尽管对腐蚀现象的认知已经有上千年,但是目前人们对于这一现象的机理仍然缺乏到深度认识.而随着近年来纳米技术的快速发展,人们对水环境中固体材料性质的认识也从宏观逐渐走向微观,进而到分子尺度.越来越多的涉及水环境对材料性质影响的物理化学现象逐步被发现并引起人们的重视^[25,26].

在本文中,我们针对微观尺度界面水的特性进行系统的介绍,包括受限于一维纳米管道内的水流,受限于二维固体表面上水的结构和动力学特性以及生物、材料界面上水的独特结构及其主动参与相关过程的基本特性;分析微观尺度界面水所具备的重要的科学意义,及其在解决一些资源、环境、能源、健康和医药等领域内重大应用问题的作用.

2 受限管道内准一维水链的特殊微观性质

1988年,美国科学家Agre等^[27,28]率先分离出了细胞膜水通道(aquaporin),也因此获得了2003年度的诺贝尔化学奖.生物水通道可以极为迅速地运输水分子出入细胞膜,同时又能有效阻止其他离子、甚至包括质子的通过.对生物水通道进行分子动力学模拟时发现,水分子在生物水通道中形成

准一维的水链结构^[29](如图1(a)).同时,Hummer等^[11]也通过分子动力学模拟发现:疏水的纳米碳管内可以有水流,并且在合适半径的纳米碳管内水分子呈准一维水链结构(如图1(b)),这种准一维水链存在于半径为纳米尺度的管径中,并且水分子之间会通过氢键形成首尾相连的单分子链.2010年,Wenseleers课题组^[12]运用拉曼光谱首次在实验上验证了水在狭窄的单壁碳纳米管中以单链形式传输.

人们发现这种奇特的准一维水链会表现出许多和宏观不同的性质,例如水分子运动的协同性.由于相邻水分子间的氢键作用,准一维水链中的水分子间一般没有空隙,因而它们的运动通常会协调一致.Berezhkovskii和Hummer^[30]研究了这种准一维水链中水分子的协同运动,并提出了一个连续时间的随机行走模型来描述这种协同运动.Zhu和Schulten^[31]将这一模型运用于生物水通道,得到了和实验上一致的结果.正是这种协同运动使得水分子在纳米尺度的通道中有极高的输运速度.最近,人们开始意识到将这种一维水的通道性质用于反渗透法进行海水淡化和污水处理来获取淡水.反渗透法的关键部分是嵌入了大量水通道的过滤膜.这些水通道能让水快速通过的同时阻止某些物质(例如离子)的通过.Holt等^[14]的实验发现由直径为1—2 nm的碳管阵列构成的膜中的水流要比传统的碳多孔材料中的水流高几个数量级,并且实验中得到的单个碳管中平均的水流速和之前的模拟结果比较一致.进一步的研究还发现当碳管直径小于一定值后,碳管内水的摩擦系数会消失^[32].

在受限管道内的准一维水链中,质子的传输也和宏观有很大的不同.根据Grotthuss原理^[33],在准一维水链中,质子的传输不再需要通过水合离子和水分子的移动来实现,而只需要顺着准一维水链中的氢键网络,沿每一个氢键“跳跃”或翻转来实现传输.在整个传输过程中,分子并不需要发生移动,只需要进行氢键网络结构的调整,因而可以达到很高的质子传输速度^[34].而在生物水通道中,虽然水分子可以快速通过,但质子却是无法通过的,研究发现在生物水通道中,一些带电区域(如图1(a)中的天冬酰胺-脯氨酸-丙氨酸NPA区域)产生的静电场会改变附近水分子的偶极朝向,从而使质子无法在这些区域附近跳跃.随后Yang和Garde等^[35]通过一个带电纳米碳管的简单模型研究了一对质子传输的选择性现象.

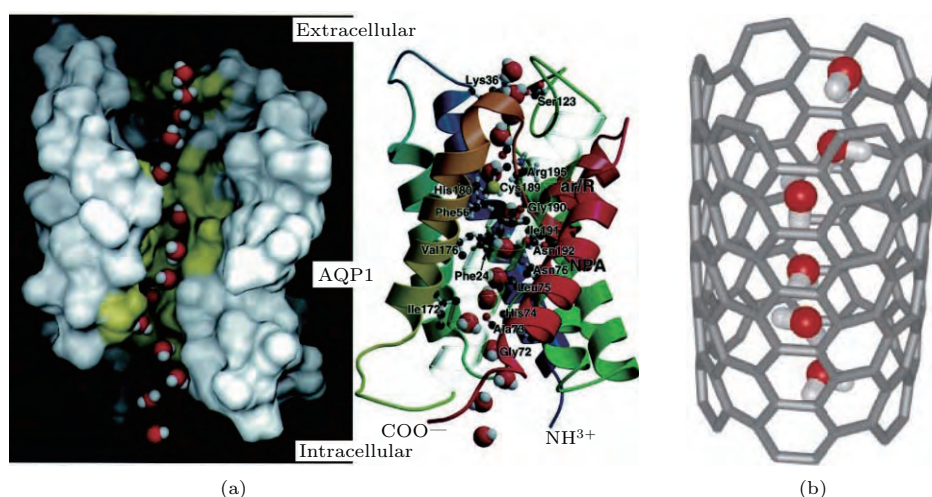


图1 生物蛋白水通道及其中的准一维水链^[29] (a) 和在直径为8.1 Å的单壁碳纳米管中所形成的准一维水链^[11] (b)

Fig. 1. Water channel in biomolecules (AQP1) and the quasi-one dimensional water chain^[29] (a) and the quasi-one dimensional water chain in carbon nanotube with the radius of 8.1 Å^[11] (b).

受限管道内的准一维水链还表现出了很好的开关效应。即便管壁发生一定的形变,单位时间内通过管道的水流量也基本保持不变。只有当形变达到特定值后,管道内水的流量才会大大减小以至基本消失^[36]。合适的外电场同样也可以用于控制通道内水的开关^[37]。参考生物水通道的电荷分布,将生物水通道在ar/R区域和NPA区域的电荷加在一个纳米碳管上,那么水分子在这个纳米碳管中会自发从一端流向另一端。这个纳米管道就成为了一个可控的分子水泵^[38]。2008年,解思深院士团队^[39]在实验中观察到均匀电场驱动纳米通道内水的定向流动。人们还设计了具有开关特性的质子通道,能让质子通过而只有非常少量的水能通过^[40]。同样受生物水通道蛋白中准一维水分子单链结构的启发,提出分子层次上的微弱信号可通过水分子来实现转换、传递和放大,考虑到电偶极之间作用随距离衰减远快于电荷之间作用,这样的信号传递方式可以克服纳米尺度的信号易受干扰的困难,实现分子层次上信号的高效传递^[41]。分子动力学模拟还发现,可以通过碳管外的一个电荷拖动碳管内的一团水运动^[42],这预示利用受限管道内准一维水链在外电场下的自发运动特性构建纳米尺度的可控实验室的可行性。

3 微观尺度二维界面水的性质

在微观受限环境下或当固体表面与水之间的相互作用较强时,水分子会受限在固体表面,并重

新自组装自身的氢键网络和结构,从而在固体表面上会形成二维有序的结构。1997年,曾晓成课题组^[15]理论预言,在极端高压下,受限于纳米尺度空间内的水会发生从水到冰的一级相变,形成了一种新的二维双层冰相。2014年,该课题组理论预言了在疏水平面之间会形成两种冰结构,即中密度的六边形冰和高密度的四边形的冰^[43]。随着实验观测技术的进一步发展,例如原子力显微镜(AFM)、光谱技术的发展,人们逐渐开始有条件研究水在界面上的微观结构。1995年,Hu等^[16]在云母表面用AFM发现了由有序的二维氢键网络结构组成的极薄水层呈现出“类冰”结构,这一结果展现水分子在固体表面会有有序化的特性,而这种有序的水也被称为“类冰的水”。随后,Odelius等^[19]通过分子动力学模拟,观察到云母表面的有序水层,其氢键网络与云母本身结构相符,且形成了六边形的网络结构,云母接触的第一层水并没有存在悬置的OH。这一结果被沈元壤院士所领导的课题组用和频振动光谱实验所证实^[17]。最近,诺贝尔奖获得者Geim等^[44]首次在实验上发现,与一般的水的正四面体结构不同,常温下,受限于石墨烯之间纳米空间内的水会形成四边形的双层和三层的有序结构。

固体表面的微观结构对表面浸润影响很大,在一些存在微纳结构的表面上,人们已经发现经典的Young方程可能无法适用。二十世纪三四十年代,Wenzel^[45],Cassie和Baxter^[46]提出了两种可能的在粗糙表面的浸润状态及其描述方程,前者是液滴完全浸润粗糙表面(液滴与表面之间无空气成分),

后者是液滴与粗糙表面间仍有空气存在。但值得注意的是,近年来关于 Wenzel 态和 Cassie 态两个方程的争论却越来越多,争论的焦点在于如何应用 Wenzel 方程和 Cassie 方程^[47-50],以及表面粗糙结构对两态的影响,尤其是对两态转变的影响。同时对于微观液滴,线张力的影响也不可忽略。线张力是液滴在固体表面上时,固-液-气三相接触线上的过剩自由能所引起的。对与理想固体表面相接触的静态液滴,引入接触线上的线张力目的是为了解决实际测量的接触角与理论值之间的矛盾,从而引入对宏观尺度下 Young 方程所预言的接触角的修正。后续理论工作发现,线张力的数值可正可负^[51,52]。实验方面,江雷院士领导的课题组以仿生设计思想为指导,通过向自然学习,研究多种存在微纳结构的生物体表面的特殊浸润性,提出了“纳米界面材料的二元协同效应”,揭示了生物体表面超疏水性的形成机理,为相关仿生界面及智能材料的设计制备提供了依据^[53-55]。此后,国际上也开展了大量的通过微纳结构的修饰来制备超疏水材料的工作^[56-58]。近期的研究还发现固体表面的微观结构对表面少量水的蒸发也有很大影响,理论研究表明,表面亲疏水间隔结构上的纳米尺度水的蒸发速度比任何一种均一性质表面上都要快^[59]。

在二维界面水和离子溶液的性质方面,研究人员重新审视了传统的亲疏水理论,发现宏观表现为疏水的很多表面(有很清楚的水滴存在)在分子尺度表现出很亲水的特性(表面有纳米水层),提出“分子尺度亲水性”的概念。具有分子尺度亲水性的表面上既可以存在宏观的水滴,也可以存在分子尺度厚度的水层。目前这样的表面有三类:第一类是表面上亲水基团或者电荷的排列导致表面上的第一层水结构有序,该水层不完全浸润水,即水滴可以稳定在水层上^[20-22,60];第二类是传统的具有芳环的疏水碳基表面,由于碳基表面与水合离子之间的强非共价键作用^[23],可以使分子厚度的带电盐溶液薄膜稳定存在于碳基表面上;第三类是室温环境下水分子嵌入由羧酸为终端的烷链自组装而成的二维仿生膜表面,与表面的羧酸形成完整稳定的复合结构,这种结构增强了仿生膜的稳定性并使原本超亲水表面展现显著的疏水特性(图 2)^[24]。这些工作不仅已经获得国内外实验组的验证,并引发了许多学者在理论及实验上的后续工作,从而在滑石^[61]、金属铂(100)^[62]、羟基化的氧化铝

表面和羟基化的二氧化硅表面^[63]、蓝宝石^[64]、尾端为羧基(-COOH)的自组装表面^[65]、牛血清蛋白-Na₂CO₃膜表面^[66]和锐钛矿型 TiO₂ 和金红石表面^[67]上都观察到了理论所预言的“分子尺度亲水性”现象。2013年,《自然材料》对常温下“分子尺度亲水性”现象给予了评述^[68]。

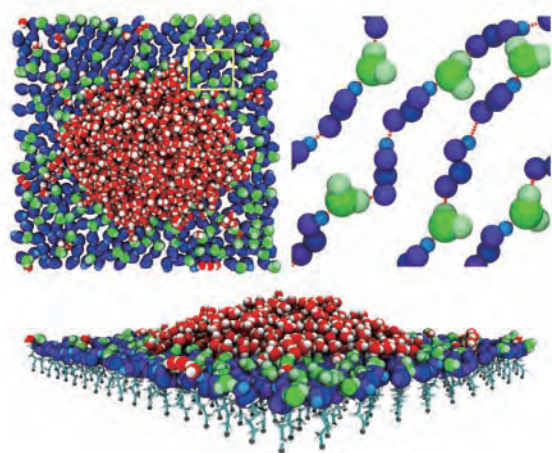


图 2 水分子嵌入羧基基团表面所形成的完整稳定的复合结构^[24],以及其上面形成的纳米水滴。羧基的碳、氧和氢原子分别显示为蓝色、紫色和白色,嵌入羧基基团表面的水分子的氧原子显示为绿色,其他水分子的氧原子显示为红色,氢键显示为红色虚线

Fig. 2. Composite structure composed of embedded water molecules and the COOH matrix on carboxyl-terminated self-assembled monolayers (COOH SAMs)^[24] and the nanoscale water droplets. The carbon atoms, the oxygen atoms and hydrogen atoms of the carboxyl are displayed in blue, purple and white colors. The oxygen atoms of the embedded water molecules are displayed in green and other oxygen atoms of the water molecules are displayed in red. The hydrogen bonds are displayed in red dashed lines.

除此之外,微观表面的偶极长度和晶格结构对界面浸润也有重要影响。与传统意义上带电荷或者有电偶极的固体表面是亲水的、而非极性表面是疏水的理解不同,人们发现固体表面的电偶极长度也会对表面浸润有重要影响,并且存在一个临界电偶极长度值,当表面的电偶极长度小于该临界值,固体表面即使带有电偶极,也具有疏水性^[69]。2012年,美国 Wong 等^[70]通过实验也发现了类似现象,即电偶极长度较小的表面上水会体现出非局域特性,预示着该固体表面会表现出疏水行为。2013年,孟胜课题组^[71]通过理论模拟发现微观界面上的表面浸润与表面晶格有关,当对亲水表面拉伸 $\pm 3\%$ 时,水在界面的浸润角会有非常大的变化,且并不是随着表面晶格常数单调变化,而疏水表面不存在

这一变化. 特别的是, 当表面晶格常数与体相水的氧原子之间距离在界面的投影相等的时候, 液滴的接触角是最小的. 该工作进一步深化了人们对表面浸润性质的理解.

4 生物以及材料界面水的性质

早在16世纪时, 人们已经意识到水对于生命的本质作用. 与通常意义上普通的水不同, 人们把存在于生物分子表面的溶剂层中与生物分子最临近区域中的水分子称为“生物水”. 20世纪60年代, 生物水的概念被提出, 生物水的名词也从1997年开始被使用. 近期的研究聚焦在生物分子, 包括蛋白质、核酸以及生物膜等与周围水分子之间的强耦合相互作用方面, 并通过这种耦合来理解生物水的生物功能.

诺贝尔奖获得者 Zewail 领导的课题组用飞秒激光手段研究了生物分子界面水的动力学性质, 提出了一个“iceberg”模型(如图3所示), 并得出结论: 生物分子表面水与生物大分子的稳定性和功能密切相关^[10], 这些研究把生物水的研究推向了更微观和更深的层次. 研究还发现, 水合力是蛋白质分子三维结构形成的驱动力^[72], 同时, 水分子的动力学过程及氢键网络维持了蛋白质结构的稳定性和保证了其功能的实现^[73]. 例如, 人们发现可以通过降温增加水的有序性而使蛋白质变性^[74]; 利用一些糖类(蔗糖、海藻糖)代替水分子而使多种微观生物体脱水, 而后当重新溶入水溶剂中时, 这些微观生物体又恢复了活性^[75]. 水分子被发现不仅与蛋白质分子表面有相互作用, 而且能够深埋在蛋白质分子的内腔, 直接与蛋白质分子内部的骨架和侧链相互作用, 甚至有可能形成两到三个水分子的团簇, 这些在特定结合位点的水分子直接关联着蛋白质的功能, 应该作为蛋白质分子的一部分来看待^[76]. 同时, 研究还发现调整蛋白酶的水合情况能改善其催化活性, 蛋白质分子的活性位点与周围水环境的相互作用影响蛋白质分子的柔性, 这对蛋白酶催化活性所需的构象变化有重要影响. 在溶液中, 蛋白质分子构象的灵活变化包含了一系列在晶体结构中没有看到的水分子结合位点, 这些水分子直接影响蛋白质分子实现其功能^[77,78]. 事实上, 水分子是许多生物不可分割的一部分, 这些水分子成为稳定蛋白二级结构的重要元素, 甚至会

“冻结”在蛋白质内部. 比如, 通常分析和对比整个微生物核糖核酸酶大家族的晶体结构, 可以发现这些蛋白结构中都保留了一个水分子, 这个水分子与蛋白质上的原子形成了强氢键, 并且直接影响核糖核酸酶的催化活性^[79]. 再如, 人们发现类视紫质(rhodopsin-like)受体家族的晶体结构中保留了一些与受体功能实现相关残基相结合的结合水, 在晶体结构保留下的结合水与这些残基对于其生物功能的实现同样重要, 大部分乃至全部类视紫质受体家族的晶体结构都保有这种结合水, 它们有着类似的受体活化机理^[80].

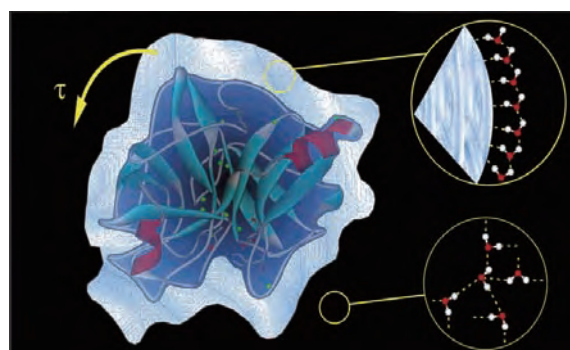


图3 蛋白质表面水的 iceberg 模型, 以及一层紧密吸附在表面的类冰结构水和蛋白质外溶液中的其他液态水^[10]
Fig. 3. Iceberg model of the protein surface water molecules. The dense adsorbed ice-like water molecules and the other liquid water molecules in the aqueous solutions are shown, respectively^[10].

与蛋白质分子一样, 临近核酸分子周围的水分子, 以及核酸沟内的水分子对核酸结构的稳定性也具有重要影响^[81,82]. 比如, 分子动力学模拟结果显示, 尽管DNA结合剂DB921与DNA的几何匹配并不完美, 但水分子会帮助DB921结合到DNA表面的小沟(minor groove)中^[83]; 研究DNA双序列d(CGCGAATTCGCG)₂与三个小沟配体组成的复合体的高分辨率晶体结构, 也发现DNA小沟附近存在一个由11个水分子组成的水团簇, 水团簇帮助三种不同的小分子配体结合在DNA的小沟处^[84]. 由于核糖核酸RNA分子额外多一个氧原子以及存在较多未配对的碱基, 相对于DNA分子, 水分子在RNA-RNA以及RNA-蛋白识别过程中会发挥更加重要的作用^[85]. 另外, 与一般蛋白表面的水合层不同, 水分子在一些生物膜蛋白通道中也扮演了重要角色^[29]. 人们发现, 膜蛋白通道中的水分子间通常会形成氢键链且协同运动, 是跨膜水通道蛋白中单分子水链运输的关键, 但生物水通道的复杂结构对通道内的水流起什么作用? 理解这些机理是十分困

难的^[38,86], 通过生物上的启发来开发出新的纳米水通道更是一个长期的目标^[87].

生物膜是生物体重要的组成部分, 对于维持生命起着重要作用. 由磷脂分子在水环境中自组装而成的双层脂膜, 磷脂的亲水头部朝外与水接触, 两个疏水尾链指向脂膜内部, 作为一个半渗透性的屏障, 将细胞与细胞之间和细胞内部的器件之间分隔开来, 维持着细胞和细胞器的内部环境, 保证相应功能的实现. 在生物膜与纳米结构体发生相互作用的过程中, 水分子的行为表现得更为复杂. 最近, 对二维羧基烷链的自组装仿生表面的理论研究发现水分子的主动参与特性^[24]. 该膜带有弹性烷基长链, 其表面终端羧基基团是生物分子的主要成分, 这些特征与真实生物分子(包括生物膜)有着高度的相似性, 因此仿生膜表面的研究提供了一个理解“生物水”以及生物水可能承载生物功能方面的新视角. 2013年, Fan等^[66]通过实验在牛血清蛋白表面也发现了这种类似现象, 为这个理论提供了实验上的证据. 在最近的石墨烯抗菌的研究中, 一种可能的分子机理表明石墨烯是通过大量抽取细胞膜上的磷脂分子来破坏细胞膜结构, 从而导致细胞死亡的^[88]. 在石墨烯抽取细胞膜中的磷脂分子的作用过程中, 发现水分子起关键作用, 水分子直接参与、且主动地将磷脂分子的亲水端“拉”出细胞膜的磷脂双分子层结构, 而后磷脂分子的疏水尾部沿着石墨烯的疏水板面爬出.

通常, 生物膜与膜蛋白的结构和功能强烈依赖生物膜内外水环境. 近年来, 大量的实验技术被应用于研究这层水分子行为, 在分子层次上来阐述生物膜表面的水分子行为的本质特性, 包括核磁共振、非弹性中子散射、荧光光谱、红外吸收谱和太赫兹光谱等. 实验数据支持三种类型的分类: 体相水、近界面水和与磷脂亲水基团强绑定的水分子^[89,90]. 特别是和频光谱技术的进步, 使得从实验上直接探测生物膜界面水称为可能^[91]. 已有证据表明阳离子或阴离子的带电生物膜的界面上水分子的有序性^[91-94]; 尽管研究表明中性的生物膜表面水分子有着均匀的偶极取向, 类似于阴离子磷脂界面^[92], 但是, 更新的结果发现为响应膜表面的局域电荷, 其附近的水分子的取向实际上并不是均匀的^[95]. 理论上, 生物膜表面的水分子行为也一直以来都是颇具争议的问题, 大部分科学家支持对生物膜界面上的三类水分子的分类^[96,97], 而生物膜在分子层

次上存在两个本质上不同的水合层也在实验上被观察到^[97], 然而水分子所处生物膜的临近区域的定义不同, 往往结果差异较大^[98]. 人们还发现, 当双层膜之间的距离在1—3 nm时, 其间通常出现相互排斥作用, 这对膜的动力学性质有非常重要的影响^[4], 原因在于膜表面1 nm范围内的水分子相比于体相水具有更强的取向有序性^[99,100]. 也有人认为, 对于亲水表面, 水分子通常导致吸引作用, 造成磷脂双层膜之间的相互排斥作用有可能是由于双层膜靠近时膜表面部分基团受限的熵能量消耗造成的^[100,101].

对于材料表面, 水的结构与表面水的相互作用也引起了人们的广泛兴趣. 水作为一种特殊的极性分子, 极易在分子间形成丰富的氢键, 并且具有极为复杂的相图. 研究水-固体界面间的基本问题由于受到界面本身结构和性质的复杂性影响, 化学修饰、物理掺杂、缺陷等表面结构及外界环境的变化都可以改变材料表面的电子结构和亲疏水性质, 进而影响界面水的性质和行为. 过去在传统的物理化学过程中, 水被当作溶剂环境来考虑, 人们并没有过多考虑水参与化学反应过程及其对固体表面结构和性质可能造成的影响^[102-104]. 但近年来的一些实验结果表明, 水分子在化学反应中的作用可能远比过去想象的复杂. 水分子不仅能够直接参与化学反应^[105,106], 也能够通过改变固体界面的结构和性质从而间接的影响材料表面的反应活性^[107]. 譬如TiO₂可以利用光能分解水从而成为太阳能电池的基本材料^[108,109]; CeO₂也被发现可以用于催化水气变换(water-gas shift)^[9,10,110,111]; 水蒸气能够改变铜纳米团簇的表面形貌等^[107]; 水可以在小尺寸金团簇表面促进氧气分子的分解, 进而提高氧化反应效率^[112].

王恩哥院士领导的课题组很早就开展了材料表面包括金属以及盐吸附的水的微观浸润性质和微观结构的研究, 并取得了一系列研究成果, 提出了亲疏水的微观判据^[113,114], 并进一步提出金属表面水存在强弱氢键^[114], 发现之前盐表面的水分子团簇都不是最稳定的构型, 并提出了一种全新的水在盐表面的四聚体吸附结构^[115]. 随着新的材料的出现, 如单层石墨烯材料的发现, 这些分子尺度厚的纳米二维材料的浸润特性引起了人们广泛的兴趣. 人们发现, 当把单层石墨烯材料放置到金属Cu和Si基底表面上时, 整体体现出的不是石墨烯的

浸润性,而是基底材料的浸润性,即石墨烯对表面浸润体现出“透明”特性^[116]. 在一些金属氧化物表面,室温常压下,固体表面(如金属、氧化物)在和软物质(soft matter)作用过程中表现出来的是硬表面(hard surface)性质;也就是说在和水、蛋白等柔性分子作用过程中固体表面的自身有序结构并不会发生变化,因此,人们研究工作的重点是固体表面对于界面水分子及水表层结构和性质的影响.

近年来随着原位实验技术的突飞猛进,包括X射线光电子能谱,透射电镜技术等先进原位(*in situ*)观测技术,可以让研究者们更清晰地了解实际环境对于固体材料表面的影响^[25,26,117]. 令人惊讶的是,最近的研究表明,在亚微米的介观尺度下,纳米颗粒的形貌与电子结构极易受外部环境的影响,其中就包括水环境的影响. 美国的Hansen教授和合作者2002年在《Science》报道了利用水蒸气改变Cu纳米颗粒的形貌的惊人发现^[107]. 2012年,Valden等^[118]在研究CrFe合金制备的不锈钢材料的过程中发现水可能引起Cr原子在CrFe合金表面富集. 在最近的理论模拟中还发现,常温下锐钛矿(TiO₂)氧缺陷会在水分子诱导下由体相迁移到表面,并反过来促使水分子解离,进而可以改变金属氧化物表面的亲疏水性和催化活性^[119]. 人们猜测其他固体表面可能也存在类似现象. 这促使人们思考传统硬物质是否具备部分软物质的性质以及在何种情况下可能具备软物质的性质,从而有可能在更基础的层次上理解材料的生长机理,为进一步设计智能材料、柔性材料提供理论支持. 材料表面水的研究领域取得了快速发展,但是基于水-界面的基本问题并没有得到根本解决,相反带来更多固-液界面上的未知问题. 从微观机理上解释和解决这些问题,正确理解水-固界面对材料性质的影响将可以极大地推动新材料、新医药以及新器件的发展,在能源、环境、医学等各领域都有极为重要的现实意义.

5 结 语

水科学的研究已经深入到研究微观尺度下的水分子性质,包括微观尺度下一维受限空间、二维表面以及生物大分子表面上的水等,并涉及物理、化学以及生物和材料等交叉学科,涵盖了一系列的相关前沿问题.

其一,就纳米尺度管道中准一维水而言,其高流通性的发现使得纳米尺度管道成为膜技术发展的一个重要方向,然而对纳米尺度管道中准一维水的高流通特性背后的物理本质的理解目前还不完整,比如,纳米尺度管道中水的高流通性和水的准一维结构相关,随着管道半径的变化,当水由高流通性向普通流通性转变时,水的结构又发生了怎样的变化等. 其二,纳米尺度二维受限空间的水表现出与宏观水不同的有序结构特性和分子尺度的亲水性等,换句话说,由于“分子尺度亲水性”的发现,微观浸润特性和宏观的浸润行为之间的关联仍然是有待解决的问题,这对于船舶和机械加工等方面的界面减阻和工业矿物分选等方面的颗粒拾取以及与水表面黏连性方面,都具有重要实际意义. 含离子的水溶液在界面上的行为更加普遍和复杂,一种新发现的阳离子- π 相互作用^[120]的强度明显强于传统的非共价键相互作用,如氢键等,这种新发现的离子与碳基结构之间的非共价键作用在目前的理论计算和实验分析中通常会被大家所忽略且没有很好的手段来处理. 然而,这种相互作用在生物和环境又广泛存在,可能对生物分子溶解性与浸润性、雾霾产生和盐碱地的改造等产生重要影响. 因此,如何处理阳离子- π 相互作用是迫切需要解决的问题. 其三,自“生物水”的概念被提出后,尽管人们发现生物分子与周围水分子之间存在强耦合相互作用,并且生物水对潜在的生物功能有重要影响. 但是目前仍未清楚水是如何主动参与生物大分子的生物功能,特别是纳米颗粒、离子和气体分子等与生物分子的相互作用过程中,水的角色及其所发挥的作用仍未得到重视,这些研究将对相关疾病的预防、药物设计以及生物纳米技术、环境治理等方面产生重大影响. 最后,水环境对材料结构与性质有重要的影响,但是受限于实验手段和计算模型,这方面的研究还非常有限. 比如水环境对合金表面偏析现象的影响、水环境中的纳米颗粒生长规律与稳定结构、与金属腐蚀等问题相关的金属表面水的结构以及解离特性等都亟待解决,这些基础问题目前仍是研究的前沿问题.

上述的水前沿基础科学问题,直接关系到未来5—10年待解决与水相关的国计民生的实际问题. 例如,设计可实现的高效率碳纳米管渗滤膜,提高海水淡化效率并降低能耗,以及解决水污染问题、石油开采、设计环保节能健康的智能材料等方面

面,都需要对水的基础研究有重大突破. 水的研究内容包罗万象,本文的介绍主要从微观尺度水的特性出发,希望对推动国内水的微观性质理论和实验的基础科学研究有所帮助.

参考文献

- [1] Ewing G E 2006 *Chem. Rev.* **106** 1511
- [2] Verdaguer A, Sacha G M, Bluhm H, Salmeron M 2006 *Chem. Rev.* **106** 1478
- [3] Brown G E 2001 *Science* **294** 67
- [4] Ball P 2008 *Chem. Rev.* **108** 74
- [5] Feibelman P J 2002 *Science* **295** 99
- [6] Service R F 2006 *Science* **313** 1088
- [7] Bocquet L, Charlaix E 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 1073
- [8] Bonn D, Eggers J, Indekeu J, Meunier J, Rolley E 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 739
- [9] Somorjai G A, Li Y 2001 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 917
- [10] Pal S K, Zewail A H 2004 *Chem. Rev.* **104** 2099
- [11] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P 2001 *Nature* **414** 188
- [12] Cambré S, Schoeters B, Luyckx S, Goovaerts E, Wenseleers W 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 207401
- [13] Ghosh S, Sood A K, Kumar N 2003 *Science* **299** 1042
- [14] Holt J K, Park H G, Wang Y, Stadermann M, Artyukhin A B, Grigoropoulos C P, Noy A, Bakajin O 2006 *Science* **312** 1034
- [15] Koga K, Zeng X C, Tanaka H 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 5262
- [16] Hu J, Xiao X D, Ogletree D F, Salmeron M 1995 *Science* **268** 267
- [17] Miranda P B, Xu L, Shen Y R, Salmeron M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 5876
- [18] Xu K, Cao P G, Heath J R 2010 *Science* **329** 1188
- [19] Odelius M, Bernasconi M, Parrinello M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2855
- [20] Wang C L, Lu H J, Wang Z G, Xiu P, Zhou B, Zuo G H, Wan R Z, Hu J, Fang H P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 137801
- [21] Wang C L, Zhou B, Xiu P, Fang H P 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 3018
- [22] Xu Z, Gao Y, Wang C L, Fang H P 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 20409
- [23] Shi G S, Shen Y, Liu J, Wang C L, Wang Y, Song B, Hu J, Fang H P 2014 *Sci. Rep.* **4** 6793
- [24] Guo P, Tu Y S, Yang J, Wang C L, Sheng N, Fang H P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 186101
- [25] Yoshida H, Kuwauchi Y, Jinschek J R, Sun K, Tanaka S, Kohyama M, Shimada S, Haruta M, Takeda S 2012 *Science* **335** 317
- [26] Liao H G, Cui L, Whitlam S, Zheng H 2012 *Science* **336** 1011
- [27] Denker B M, Smith B L, Kuhajda F P, Agre P 1988 *J. Bio. Chem.* **263** 15634
- [28] Zeidel M L, Ambudkar S V, Smith B L, Agre P 1992 *Biochem.* **31** 7436
- [29] Groot de B L, Grubmuller H 2001 *Science* **294** 2353
- [30] Berezhkovskii A, Hummer G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 064503
- [31] Zhu F, Schulten K 2003 *Biophys. J.* **85** 236
- [32] Falk K, Sedlmeier F, Joly L, Netz R R, Bocquet L 2010 *Nano Lett.* **10** 4067
- [33] Agmon N 1995 *Chem. Phys. Lett.* **244** 456
- [34] Dellago C, Hummer G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 245901
- [35] Yang L, Garde S 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 084706
- [36] Wan R, Li J, Lu H, Fang H P 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 7166
- [37] Li J Y, Gong X J, Lu H J, Li D, Fang H P, Zhou R H 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 3687
- [38] Gong X J, Li J, Lu H J, Wan R Z, Li J, Hu J, Fang H P 2007 *Nat. Nano* **2** 709
- [39] Zhao Y, Song L, Deng K, Liu Z, Zhang Z, Yang Y, Wang C, Yang H, Jin A, Luo Q, Gu C, Xie S, Sun L 2008 *Adv. Mater.* **20** 1772
- [40] Gu W, Zhou B, Geyer T, Hutter M, Fang H P, Helms V 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 768
- [41] Tu Y S, Xiu P, Wan R Z, Hu J, Zhou R H, Fang H P 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 18120
- [42] Xiu P, Zhou B, Qi W P, Lu H J, Tu Y S, Fang H P 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 2840
- [43] Zhao W H, Bai J, Yuan L F, Yang J, Zeng X C 2014 *Chem. Sci.* **5** 1757
- [44] Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, Nair R R, Kaiser U, Wu H A, Geim A K, Grigorieva I V 2015 *Nature* **519** 443
- [45] Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem. Res.* **28** 988
- [46] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546
- [47] Gao L C, McCarthy T J 2007 *Langmuir* **23** 13243
- [48] Gao L C, McCarthy T J 2007 *Langmuir* **23** 3762
- [49] Gao L C, McCarthy T J 2009 *Langmuir* **25** 7249
- [50] Marmur A, Bittoun E 2009 *Langmuir* **25** 1277
- [51] Guo H K, Fang H P 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 787
- [52] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Koumoutsakos P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 1345
- [53] Jiang L, Zhao Y, Zhai J 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 4338
- [54] Liu K, Cao M, Fujishima A, Jiang L 2014 *Chem. Rev.* **114** 10044
- [55] Liu K S, Yao X, Jiang L 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 3240
- [56] Tuteja A, Choi W, Ma M, Mabry J M, Mazzella S A, Rutledge G C, McKinley G H, Cohen R E 2007 *Science* **318** 1618
- [57] Deng B, Cai R, Yu Y, Jiang H, Wang C, Li J, Li L, Yu M, Li J, Xie L, Huang Q, Fan C 2010 *Adv. Mater.* **22** 5473
- [58] Lai Y, Gao X, Zhuang H, Huang J, Lin C, Jiang L 2009 *Adv. Mater.* **21** 3799
- [59] Wan R, Wang C, Lei X, Zhou G, Fang H P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 195901
- [60] Wang C L, Yang Y Z, Fang H P 2014 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **57** 802

- [61] Rotenberg B, Patel A, Chandler D 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20521
- [62] Limmer D, Willard A, Madden P, Chandler D 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 4200
- [63] Phan A, Ho T A, Cole D R, Striolo A 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 15962
- [64] Lutzenkirchen J, Zimmermann R, Preocanin T, Filby A, Kupcik T, Kuttner D, Abdelmonem A, Schild D, Rabung T, Plaschke M, Brandenstein F, Werner C, Geckeis H 2010 *Adv. Colloid Interface Sci.* **157** 61
- [65] James M, Darwish T A, Ciampi S, Sylvester S O, Zhang Z, Ng A, Gooding J J, Hanley T L 2011 *Soft Matter*. **7** 5309
- [66] Wang Y, Duan Z, Fan D 2013 *Sci. Rep.* **3** 3505
- [67] Lee K, Kim Q, An S, An J, Kim J, Kim B, Jhe W 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 5784
- [68] Ball P 2013 *Nat. Mater.* **12** 289
- [69] Wang C L, Zhou B, Tu Y S, Duan M Y, Xiu P, Li J Y, Fang H P 2012 *Sci. Rep.* **2** 358
- [70] Coridan R H, Schmidt N W, Lai G H, Abbamonte P, Wong G C 2012 *Phys. Rev. E* **85** 031501
- [71] Zhu C, Li H, Huang Y, Zeng X C, Meng S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 126101
- [72] Levy Y, Onuchic J 2006 *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **35** 389
- [73] Kuffel A, Zielkiewicz J 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 5561
- [74] Bianco V, Franzese G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 108101
- [75] Crowe J H, Hoekstra F A, Crowe L A 1992 *Annu. Rev. Physiol.* **54** 579
- [76] King J T, Kubarych K J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 18705
- [77] Ádén J, Verma A, Schug A, Wolf-Watz M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 16562
- [78] Bairagya H R, Mishra D K, Mukhopadhyay B P, Sekar K 2014 *J. Biomol. Struct. Dyn.* **32** 1248
- [79] Loris R, Langhorst U, de Vos S, Decanniere K, Bouckaert J, Maes D, Transue T R, Steyaert J 1999 *Proteins* **36** 117
- [80] Angel T E, Chance M R, Palczewski K 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 8555
- [81] Franck J M, Ding Y, Stone K, Qin P Z, Han S 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 12013
- [82] Zhang Y, Zhang J, Wang W 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 6882
- [83] Athri P, Wilson W D 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 7618
- [84] Wei D, Wilson W D, Neidle S 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1369
- [85] Kührová P, Otyepka M, Šponer J, Banáš P 2014 *J. Chem. Theory Compu.* **10** 401
- [86] Gong X J, Li J Y, Zhang H, Wan R Z, Lu H J, Wang S, Fang H P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 257801
- [87] Fang H, Wan R, Gong X, Lu H, Li S 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 103002
- [88] Tu Y, L"u M, Xiu P, Huynh T, Zhang M, Castelli M, Liu Z, Huang Q, Fan C, Fang H, Zhou R 2013 *Nat. Nano* **8** 594
- [89] Zhao W, Moilanen D E, Fenn E E, Fayer M D 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 13927
- [90] Hishida M, Tanaka K 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 158102
- [91] Nihonyanagi S, Mondal J A, Yamaguchi S, Tahara T 2013 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64** 579
- [92] Chen X, Hua W, Huang Z, Allen H C 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 11336
- [93] Nihonyanagi S, Yamaguchi S, Tahara T 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6867
- [94] Re S, Nishima W, Tahara T, Sugita Y 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 4343
- [95] Mondal J A, Nihonyanagi S, Yamaguchi S, Tahara T 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 7842
- [96] Debnath A, Mukherjee B, Ayappa K G, Maiti P K, Lin S T 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 174704
- [97] Bhide S Y, Berkowitz M L 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 224702
- [98] Krylov N A, Pentkovsky V M, Efremov R G 2013 *ACS Nano* **7** 9428
- [99] Schneck E, Sedlmeier F, Netz R R 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 14405
- [100] Schlaich A, Kowalik B, Kanduč M, Schneck E, Netz R R 2015 *Physica A* **418** 105
- [101] Kanduč M, Schneck E, Netz R R 2013 *Langmuir* **29** 9126
- [102] Thiel P A, Madey T E 1987 *Surf. Sci. Rep.* **7** 211
- [103] Henderson M A 2002 *Surf. Sci. Rep.* **46** 1
- [104] Casey W H 2008 *Nat. Mater.* **7** 930
- [105] Rustad J R, Casey W H 2012 *Nat. Mater.* **11** 223
- [106] Liao P, Keith J A, Carter E A 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 13296
- [107] Hansen P L, Wagner J B, Helveg S, Rostrup-Nielsen J R, Clausen B S, Topsøe H 2002 *Science* **295** 2053
- [108] He Y, Tilocca A, Dulub O, Selloni A, Diebold U 2009 *Nat. Mater.* **8** 585
- [109] Valentin C, Tilocca A, Selloni A, Beck T J, Klust A, Batzill M, Losovyj Y, Diebold U 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 9895
- [110] Primo A, Marino T, Corma A, Molinari R, García H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 6930
- [111] Matolín V, Matolínová I, Dvořák F, Johánek V, Mysliveček J, Prince K C, Skála T, Stetsovych O, Tsud N, Václavů M, Šmíd B 2012 *Catal. Today* **181** 124
- [112] Gao Y, Zeng X C 2014 *ACS Catalysis* **2** 2614
- [113] Meng S, Wang E G, Gao S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 195404
- [114] Meng S, Xu L F, Wang E G, Gao S W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 176104
- [115] Guo J, Meng X, Chen J, Peng J, Sheng J, Li X Z, Xu L, Shi J R, Wang E, Jiang Y 2014 *Nat. Mater.* **13** 184
- [116] Rafiee J, Mi X, Gullapalli H, Thomas A V, Yavari F, Shi Y, Ajayan P M, Koratkar N A 2012 *Nat. Mater.* **11** 217
- [117] 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
- [118] Jussila P, Ali-Löytty H, Lahtonen K, Hirsimäki M, Valden M 2009 *Surf. Sci.* **603** 3005
- [119] Li Y D, Gao Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 206101
- [120] Ma J C, Dougherty D A 1997 *Chem. Rev.* **97** 1303

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Interfacial water at microscopic level: from quasi-one-dimensional, two-dimensional confined space, to biomolecules surfaces and material surfaces*

Fang Hai-Ping[†]

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

(Received 17 July 2016; revised manuscript received 8 September 2016)

Abstract

A majority of the physical, biological, chemical and environmental processes relate to the interfacial water. However, for the interfacial water itself, there are still many puzzles unsolved, which have made the interfacial water an important scientific research object for quite a long time. In this paper, we review some recent progress on the dynamics of interfacial water confined in one-dimensional and two-dimensional spaces, and on the surfaces on biomolecules and materials as well.

Keywords: interfacial water, quasi-one-dimension and two-dimension confined space, biomolecules surfaces, materials surfaces

PACS: 61.20.Ja, 61.30.Hn, 68.08.Bc, 46.55.+d

DOI: [10.7498/aps.65.186101](https://doi.org/10.7498/aps.65.186101)

* Project supported by the National Science Foundation of China (Grant No. 11290164), the Key Research Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJZD-EW-M03), the Shanghai Supercomputer Center of China, the Computer Network Information Center of Chinese Academy of Sciences, the National Supercomputing Center in Shenzhen (Shenzhen Cloud Computing Center), China, and the Special Program for Applied Research on Super Computation of the NSFC-Guangdong Joint Fund (the Second Phase), China.

[†] Corresponding author. E-mail: fanghaiping@sinap.ac.cn