

### 田传山课题组揭示了疏水界面自发带电的微观物理机制

发布时间：2020-11-23 文章作者： 访问次数：128722

近日，复旦大学物理系/应用表面物理国家重点实验室的田传山课题组与Temple大学物理学系吴希凡课题组合作，通过结合光学实验和理论分析，发现了疏水界面处质子传输 (proton transfer) 与体相的显著差异，并且对疏水界面自发带电的机理提出了全新的物理机制的解释。10月9日，相关成果以《Stabilization of Hydroxide Ion at Interface of Hydrophobic Monolayer on Water via Reduced Proton Transfer》为题在线发表于《物理评论快报》[*Phys. Rev. Lett.* 125, 156803 (2020)]。

上世纪30年代，宏观实验就发现了疏水物质浸在水中其界面会自发带电，且界面呈现负电性。疏水界面自发带电对于理解界面化学反应、生物蛋白中疏水相互作用等至关重要。然而，该现象的微观机理尚不清楚。难点源于界面处的氢键网络结构的复杂性，且实验上缺乏高界面分辨能力和灵敏度的微观探测手段。另一方面，氢离子和氢氧根离子是水中最基本的离子。与常规水合离子不同，氢离子和氢氧根离子在水中的扩散是通过与邻近水分子交换质子实现，因此，其扩散速率远快于 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 等水合离子。近期的研究发现，氢氧根离子在体相水中的传输慢于氢离子是因其特殊的水合结构。与之紧密关联的问题是，界面处独特的氢键网络会如何影响氢氧根离子在界面的质子传输？

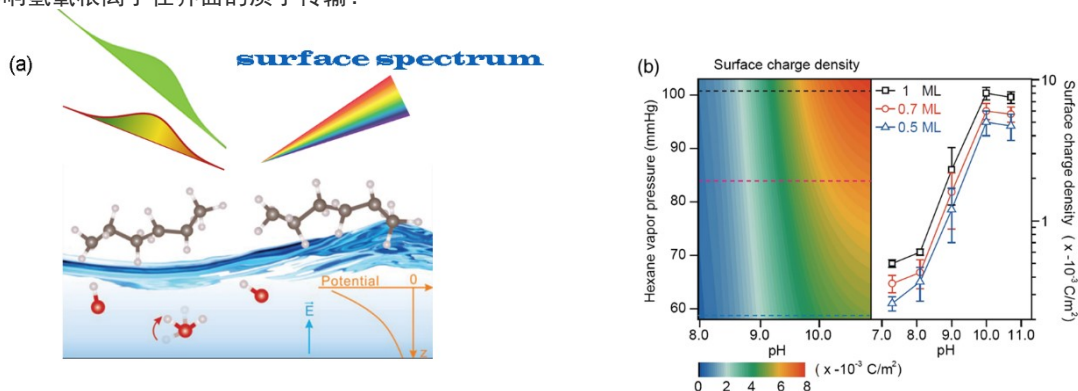


图1. (a) 单分子膜疏水界面体系。(b) 界面氢键网络结构随疏水分子和氢氧根离子 (pH5.6 - pH10.0) 覆盖率而变化的和频光谱以及界面电荷量。

在这篇工作中，田传山课题组设计了一个干净的疏水界面模型体系，从源头避免了前期研究争论的宏观疏水物质中杂质的困扰。如图1a所示，通过调控疏水分子（正己烷）气压和水溶液中氢氧根离子的浓度，在水的表面形成亚分子层的疏水薄膜，同时利用表面敏感的光谱监测界面处疏水分子的构型与氢氧根离子的关联。研究表明疏水界面倾向于带负电，负电的来源是水中自发电离或溶解的氢氧根离子。与传统吸附过程不同，氢氧根离子并非与疏水分子直接相互作用，而是疏水的烷烃基团改变了界面水的氢键网络结构，从而影响氢氧根离子在界面的传输。第一性原理分子动力学 (AIMD) 建模发现：在体相水中，氢氧根离子大多形成三配位结构，该结构嵌入四面体结构的氢键网络，有利于质子传输；但在疏水界面氢键网络形成大量缺陷结构，氢氧根离子更倾向于形成稳定的四配位结构 (hyper-coordinated structure)，该结构大大降低了氢氧根的质子迁移速率，从而使氢氧根离子富集于疏水界面上。

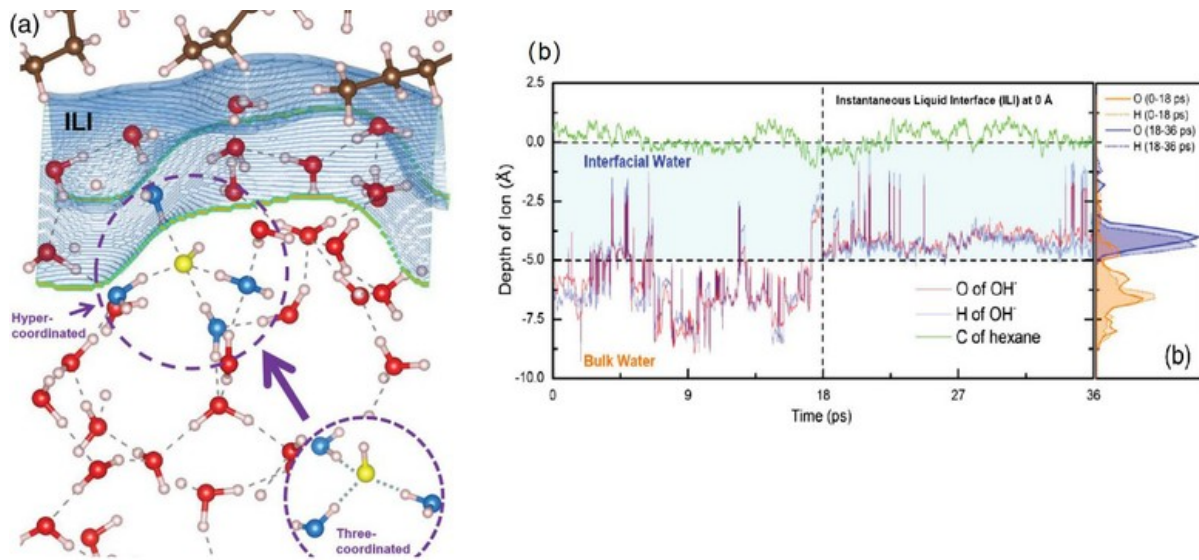


图2. 分子动力学模拟结果。(a) 氢氧根离子在界面处由三配位向四配位转化图。(b) 质子迁移频率随模拟时间的变化, 18ps后显著稳定在界面。

该工作展示了通过修饰界面微观氢键网络结构, 可有效改变氢氧根离子的水合结构与动力学过程, 进而对理解和主动调控与界面pH值相关的物理学、化学和生物学中的诸多现象提供了新途径。论文第一单位为复旦大学, 我系博士杨珊珊和Temple大学博后陈默涵为论文共同第一作者, 我校田传山教授和Temple大学吴希凡教授为论文共同通讯作者。研究工作得到了中国自然科学基金委、科技部重点研发专项计划、美国能源部化学计算中心等经费的支持。

[【关闭窗口】](#)

Copyright©复旦大学物理学系

电话:31242361 传真:31242363 地址:上海市淞沪路2005号 邮编: 200438

电子邮箱:phys60@fudan.edu.cn

[校内链接](#)

[校外链接](#)