

Structure and growth of two-dimensional ice I

田野, 马润泽 and 江颖

Citation: 科学通报 65, 425 (2020); doi: 10.1360/TB-2020-0041

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/TB-2020-0041>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/CSB/65/6>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[Chemical vapor deposition growth of two-dimensional heterojunctions](#)

SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy **61**, 016801 (2018);

[STRUCTURE OF THE ATTRACTING SET OF A PIECEWISE LINEAR TWO-DIMENSIONAL MAP](#)

Chinese Science Bulletin **32**, 1078 (1987);

[Numerical simulation of coherent structure in two-dimensional compressible mixing layers](#)

Science in China Series A-Mathematics **39**, 1183 (1996);

[Existence of shocklets in a two-dimensional supersonic mixing layer and its influence on the flow structure](#)

Science in China Series A-Mathematics **44**, 1182 (2001);

[The Brillouin zones and band gaps of a two-dimensional phononic crystal with parallelogram lattice structure](#)

SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy **57**, 1013 (2014);



二维冰 I 相的结构和生长

田野, 马润泽, 江颖*

北京大学物理学院量子材料科学中心, 北京 100871

* 联系人, E-mail: yjiang@pku.edu.cn

Structure and growth of two-dimensional ice I

Ye Tian, Runze Ma & Ying Jiang*

International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

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

doi: 10.1360/TB-2020-0041

水是自然界中分布最广泛的物质之一. 冰是水分子规则排列形成的常见物态, 其结构与成核生长在材料科学、摩擦学、生物学、大气科学等众多领域具有至关重要的作用, 例如, 生物抗冻蛋白的抗结冰机理、抗结冰材料的研制、冰川之间的相对滑移、大气臭氧降解催化、云和降水的形成等. 20 世纪 20 年代初, 英国著名物理学家 Bragg 与其他几位科学家分别利用 X 射线对冰晶体结构进行表征, 为在分子尺度上对冰晶体结构以及冰成核生长的研究做出了奠基性贡献. 经过近 100 年的研究和探索, 迄今人们已经发现了冰的 18 种晶相(三维冰相), 其中自然界最常见的冰相为六角结构的 Ice I_h 相. 然而, 冰在二维极限下是否能稳定存在? 这个问题有很大的争议. 一般认为, 在单层极限下, 二维冰具有相当数量的未饱和氢键, 需要靠与衬底的相互作用来使得结构稳定. 但如此一来, 二维冰的结构就非常依赖于衬底的结构和对称性, 并不是真正意义上的本征二维冰. 我们利用高分辨 qPlus 型原子力显微镜技术(atomic force microscopy, AFM, 图 1(a)), 首次在实验上证实了冰在二维极限下可以稳定存在(命名为二维冰 I 相), 并以原子级分辨率捕捉到了二维冰的形成过程, 揭示了其独特的生长机制, 该研究成果发表于 *Nature*^[1].

1 二维冰生长与结构表征

通过精确控制温度和水压, 成功在疏水的金衬底(Au(111))上生长出了一种与衬底结构无关的本征单晶二维冰结构, 这种二维冰可以完全铺满衬底(图 1(b)). 但是, 如何确定这种二维冰的原子结构面临着巨大的挑战. 虽然在 2014 年, 我们就已经利用扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)获得了亚分子级的水分子团簇

图像^[2], 但 STM 主要探测水分子的轨道, 对原子的位置并不敏感. 此外, STM 隧道电流对水分子的扰动也无法避免, 对冰的结构有破坏作用. 因此, 我们发展了基于一氧化碳针尖修饰的非侵入式原子力显微镜成像技术(non-invasive AFM), 借助高阶静电力, 实现了氢原子的直接成像和空间定位, 对单个水分子团簇^[3]和离子水合物^[4]的原子结构进行了高分辨成像, 而且这种成像技术相较 STM 技术, 对水分子的扰动更小.

进一步地, 将该技术运用于二维冰的亚分子级分辨成像, 并结合理论计算确定了其原子结构(图 1(c)). 结果表明, 这种二维冰由两层六角冰无旋转堆垛而成, 两层之间靠氢键连接, 每个水分子与面内水分子形成三个氢键, 与面外水分子形成一个氢键, 因此所有的氢键都被饱和, 结构非常稳定, 与衬底相互作用很弱, 是一种本征的二维冰结构. 1997 年, Koga 等人^[5]利用分子动力学模拟首次预测了这种“互锁型”双层二维冰, 但一直缺乏确切的结构实验证据. 因此, 这也是第一种被实验所证实的二维冰结构, 将它正式命名为二维冰 I 相.

2 二维冰的生长机制

为了进一步揭示二维冰的形成机制, 需要在原子尺度上表征冰的动态生长过程. 然而, 这在实验上非常具有挑战性. 冰在生长过程中存在许多亚稳态结构, 这些结构的寿命非常短, 而且非常容易被外界的探测手段所干扰. 通过将高温(120 K)生长过程中形成的亚稳态结构“速冻”至低温(5 K), 大大延长了其寿命和稳定性. 随后, 利用发展的非侵入原子力成像技术对二维冰岛的边界进行高分辨成像, 成功确定了二维冰的边界由未重构的锯齿状

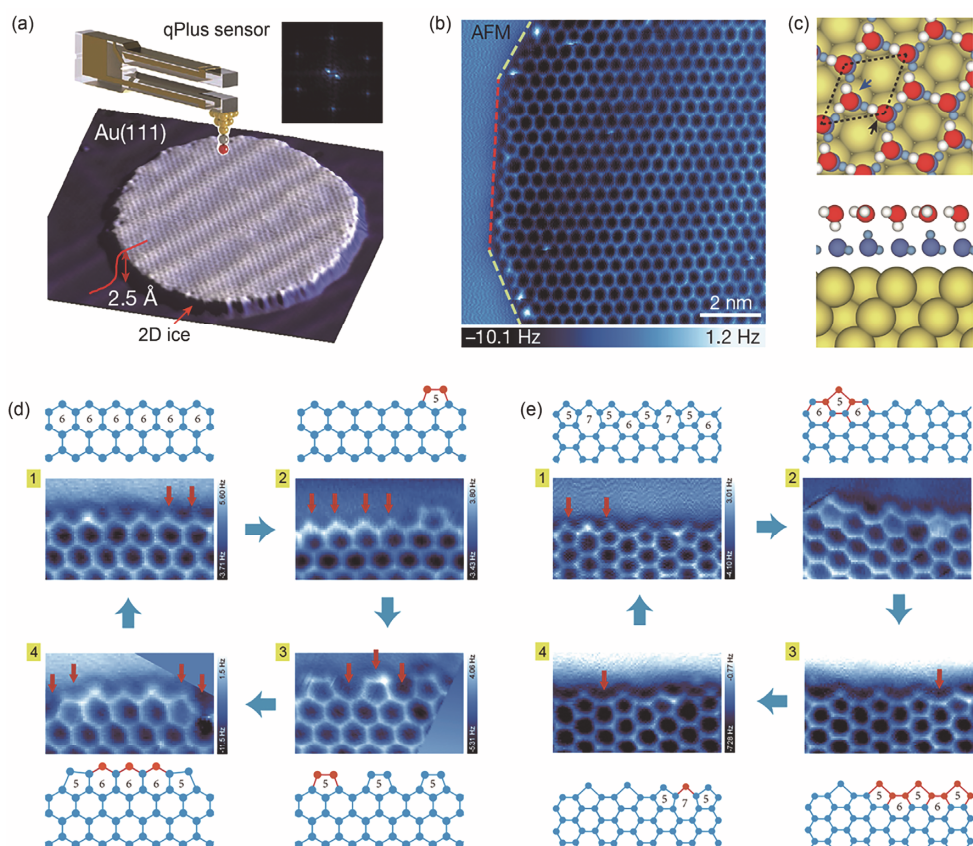


图1 (网络版彩色)二维冰的结构和生长模式。(a) qPlus型原子力显微镜技术示意图;(b) 二维冰的高分辨原子力显微镜图像;(c) 二维冰的原子模型;(d) 二维冰岛的锯齿状边界对应的“搭桥”式生长模式;(e) 二维冰岛的扶椅状边界对应的“播种”式生长模式

Figure 1 (Color online) Structure and growth process of 2D ice. (a) The schematic of qPlus-based AFM; (b) high-resolution AFM image of the 2D ice; (c) atomic model of the 2D ice; (d) collective-bridging growth mode for zigzag edge; (e) local-seeding growth mode for armchair edge

(zigzag-6666, 图 1(d))边界和重构的扶椅状(armchair-5756, 图 1(e))边界构成。众所周知, 自然界的体相冰都呈现六角对称性, 其基面的截止边界一般为锯齿状, 而扶椅状边界由于存在高密度的未饱和氢键而不稳定。但在二维极限下, 扶椅状边界可以通过合适的重构来减少未饱和的氢键, 同时保证不引入过多的应力。

同时, 我们还在边界上捕获了冰生长过程中的多个中间态结构, 并在原子尺度上重现了二维冰的形成过程, 结合北京大学量子材料中心徐莉梅和王恩哥课题组的第一性原理计算和美国布拉斯加大学林肯分校曾晓成课题组的经典分子动力学模拟提出了二维冰岛锯齿状边界的“搭桥”(bridging)式生长和扶椅状边界的“播种”(seeding)式生长机制。有趣的是, 扶椅状边界的生长涉及5, 6, 7水环的交替转换, 这种独特的生长模式在以往的二维六角晶体中从未被观察到过。此外, 根据理论计算和模拟结果, 二维冰边界亚稳态的相对稳定性与衬底的具体结构几乎无关, 我们认为该生长机制具有一定的普适性, 适用于其他疏水的衬底。

3 意义和展望

该研究首次实现了二维冰成核生长的原子尺度表征, 提出了具有一定普适性的生长机制, 为冰在低维和受限条件下的形态和生长提供了全新的图像, 将有助于人们理解冰从二维生长转变为三维生长的过程。因此, 该工作为冰的成核生长研究开辟了一个全新的研究思路。这些结果从微观尺度上改变了人们对冰成核和生长的介观或者宏观尺度上的传统认识, 在材料科学、摩擦学、生物学、大气科学以及行星科学等众多领域有着至关重要的意义。

二维冰的发现改变了100多年来人们对冰相的传统认识, 开启了探究二维冰家族系列的大门。同时, 二维冰在很多应用领域也有潜在意义。比如, 表面上的二维冰可以促进或抑制三维冰的形成, 这对于设计和研发防结冰材料具有潜在的应用价值; 二维冰中水分子所有的氢键都被饱和, 因此与表面的相互作用极小, 可以起到超润滑作用, 减小材料之间的摩擦。此外, 二维冰本身也可以作为一种特殊的二维材料, 为高温超导电性、深紫外探测、冷冻电镜成像等研究提供全新的平台。

推荐阅读文献

- 1 Ma R, Cao D, Zhu C, et al. Atomic imaging of the edge structure and growth of a two-dimensional hexagonal ice. *Nature*, 2020, 577: 60–63
- 2 Guo J, Meng X, Chen J, et al. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nat Mater*, 2014, 13: 184–189
- 3 Peng J, Guo J, Hapala P, et al. Weakly perturbative imaging of interfacial water with submolecular resolution by atomic force microscopy. *Nat Commun*, 2018, 9: 122
- 4 Peng J, Cao D, He Z, et al. The effect of hydration number on the interfacial transport of sodium ions. *Nature*, 2018, 557: 701–705
- 5 Koga K, Zeng X C, Tanaka H. Freezing of confined water: A bilayer ice phase in hydrophobic nanopores. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 5262–5265