二维冰结构与生长的原子尺度成像研究

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

收稿日期: 2020-03-15; 接受日期: 2020-04-29; 网络出版日期: 2020-07-09

国家自然科学基金(编号: 11888101, 11634001, 21725302, 11525520)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFA0300901, 2017YFA0205003, 2015CB856801)资助项目

摘要 水和冰在自然界中广泛存在, 冰的结构与成核生长在材料科学、摩擦学、生物学、大气科学以及行星科学等众多领域具有至关重要的作用, 如生物抗冻蛋白的抗结冰机理、抗结冰材料的研制、冰川间的相对滑移、大气臭氧降解催化、云和降水的形成等. 这些过程往往与微观尺度上水分子与表面或者水分子之间的相互作用相关. 受限于之前的研究方法和手段, 尽管存在大量的实验和理论研究, 冰成核和生长的微观机理却仍旧存在许多争议与疑问. 因此, 从原子尺度上对冰结构和成核生长过程进行准确的表征和研究具有极为重要的意义. 近期, 我们利用非接触式原子力显微镜(Non-Contact Atomic Force Microscope, NC-AFM), 通过对qPlus针尖进行化学修饰, 借助针尖与水分子之间的高阶静电力和泡利排斥力, 成功实现了Au(111)表面上二维冰结构及其边界的高分辨成像, 首次在原子尺度上揭示了二维冰成核生长的过程和机理, 为疏水金属表面冰的初期生长提供了全新的认识.

关键词 原子力显微镜, 二维冰, 水分子, 结构, 生长

PACS: 68.37.Ps, 68.55.A-, 68.65.-k, 68.43.Hn

异质冰的成核和生长在材料科学^[1-3]、摩擦学^[4]、生物学^[5,6]、大气科学^[7,8]以及行星科学^[9]等众多领域有着至关重要的作用. 对于低维冰生长的原子尺度的成像和表征, 必须对冰的边界以及表面的亚稳态进行无扰动的高分辨成像. 但是由于冰层边界的不稳定性以及亚稳态结构寿命短, 在原子尺度上对冰的生长进行观察成为实验科学界的一个重大的难题.

传统的谱学表征方法由于空间分辨率受限, 无法对冰成核初期的结构和生长动力学进行局域表征. 因

此, 以扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)为代表的表面探针技术被广泛地应用到冰的成核生长中. 其中, STM在金属表面^[10-13]、绝缘体表面^[14,15]、石墨/石墨烯体系表面^[16]以及受限体系^[17]的冰结构成像和表征上已经取得了很多重要的进展. 这些研究从下而上地对低维冰的结构进行了详尽的分析, 但是也展现出了STM对冰结构研究的不足之处. 这些不足主要体现在STM对原子位置的分辨率以及对冰结构体系的扰动上. 这是因为STM本身对电子态密度敏

引用格式: 马润泽, 江颖. 二维冰结构与生长的原子尺度成像研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 087001

Ma R Z, Jiang Y. Atomic-scale imaging of structure and growth of a two-dimensional ice (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 087001, doi: [10.1360/SSPMA-2020-0074](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0074)

感, 探测到的其实是受到金属衬底调制之后的水分子的轨道电子态密度的信息, 对于水分子的几何结构以及水分子之间的氢键拓扑构型分辨率有限.

近年来, qPlus型非接触式原子力显微镜(Non-contact Atomic Force Microscope, NC-AFM)成为研究低维冰结构的一个强大的工具^[18,19]. 我们之前的研究发现^[18,20], 由于使用了CO修饰的针尖, 对冰结构体系的扰动可以减到最小. 这是因为CO具有超高的柔韧性, 在针尖靠近分子结构的过程中, CO可以发生较大角度的偏转, 减小分子和针尖之间的相互作用. 同时, 由于CO针尖具有四极矩电荷分布的特征, 借助于针尖与水分子之间的高阶静电力, 甚至可以探测到水分子中氢键指向的信息^[20], 这为冰结构中的氢键网络构型的确定提供了有力的工具. 以此技术为基础, 我们对Au(111)表面二维冰成核生长的结构和生长动力学进行了详细的研究^[21].

首先, 我们利用AFM对Au(111)表面上获得的二维冰岛内部进行了详细的结构表征, 并结合理论计算, 对二维冰岛中水分子的排布进行了确定. 在较高的针尖高度下, 针尖和二维冰结构之间的力主要是高阶静电力. 如图1(a)左图中的红色虚线菱形所示, 可以清晰地分辨出 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的子晶格. 在针尖高度相对较小的条

件下, 上述子晶格的亮点和暗点开始分别演化, 亮点演化成为具有方向性的亮线, 暗点演化为V形(图1(a)). 当针尖进一步降低高度, 进入了以泡利排斥力为主的区域, AFM图像最终呈现出一种蜂窝状, 之前的亮暗点都演化为连接两套子晶格位点的亮线, 显示出二维冰晶格中的氢键网络骨架结构.

根据这些AFM图像信息并结合密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算, 得到如图1(c)所示的“互锁”型的双层二维冰结构. 这种二维冰结构由两层平坦的六角水层组成, 这两层水分子层上下完全重合, 同一层水分子之间的键角均为 120° . 在每一层中, 半数水分子平躺, 另外半数水分子的一个氢原子朝上或者朝下指, 上下两层的水分子形成两种指向的水分子对, 如图1(c)所示.

在这种结构下, 相邻的两种水分子对, 竖直方向的偶极矩相反, 相互抵消; 两层中所有层间氢原子都指向结构的内部, 形成一个“互锁”结构, 这个结构的氢键完全饱和. 这两个特点使整个结构的能量最低. 这是实验上首次直接观察到的二维冰结构, 与以往详细研究过的Pt(111)^[12]和Ru(0001)^[13]等表面水分子和衬底相互作用很强的情形不同. 在Pt(111)和Ru(0001)等亲水表面, 水分子二维排列结构受到表面金属原子的周期性影

图 1 (网络版彩图)二维冰结构随高度变化的AFM实验图、模拟图和对应的结构模型。(a) 恒高AFM图像, 从左到右高度减少; (b) AFM模拟图像, 从左到右高度依次减少; (c) 二维冰结构模型的俯视图和侧视图. 图像尺寸: $1.25 \text{ nm} \times 1.25 \text{ nm}$ ^[21]

Figure 1 (Color online) Detailed AFM characterization of the 2D bilayer ice and the corresponding structural model. (a) Constant-height AFM imaging as decreasing the tip height (from left to right); (b) simulated AFM images; (c) top and side view of the bilayer-ice structure. Image size: $1.25 \text{ nm} \times 1.25 \text{ nm}$ [21].

响, 形成包含五、六、七圆环的大周期结构; 而在本工作的二维冰结构中, 水分子之间基本维持本征六角对称结构. 另一方面, 模拟计算也表明, 这种二维冰与Au表面的作用很弱, 这与之之前理论预测的受限体系下的二维冰体系^[22]类似, 但本二维冰结构不需要受限体系的帮助, 甚至可以不依赖于衬底单独存在, 说明本体系是一种本征的二维冰结构, 因此研究人员将其命名为二维冰I相.

其次, 我们利用AFM高分辨技术对二维冰岛的边界进行了表征, 发现了二维冰岛存在锯齿状(Zigzag)和扶椅状(Armchair)两种边界类型, 如图2(a)和(b)中1所示. 在Zigzag和Armchair边界上, 实验中还可以扫描到许多不常见的中间态结构. 经由这些中间态结构, 我们在原子尺度上重现了二维冰边界生长的过程, 为Zigzag边界和Armchair边界提出了不同的生长机制.

对于Zigzag边界, 除了最常见的6666结构边界(如图2(a)中1)之外, 实验中还经常能够看到悬挂在Zigzag边界之外的倒扣五元环. 这些倒扣的五元环较为频繁地出现在Zigzag边界上, 而且它们倾向于形成以 $2a_{ice}$ (a_{ice} 为二维冰的晶格常数)为周期间隔排列的阵列. 根据这些特殊的结构, 可以很容易地推断Zigzag边界的生长模式. 如图2(a)所示, 单个倒扣五元环先在Zigzag边界上出现, 随后倒扣的五元环排列成阵列, 最后通过桥接这些五元环形成下一层的Zigzag边界, 沿1-2-3-4-1的路径

不断延拓生长, 采用一种“搭桥”式的生长机制.

针对Armchair边界, 中间态的结构则完全不同. 从5756-armchair边界开始, 575结构通过加入两个水分子, 局域地变成656结构, 如图2(b)中1和2所示; 656结构开始沿着原来的Armchair边界向外延拓, 生成5656-armchair边界, 如图2(b)中3所示. 由于应力的缘故, 5656-armchair边界普遍较短; 随后, 5656-armchair边界中的应力, 通过插入七元环结构而释放掉, 并最终形成5756-armchair边界. 整个过程中575结构是Armchair边界生长的核心, 由核心延拓生长出下一层边界, 因此Armchair边界生长采用一种“播种”式的生长机制.

该工作利用CO修饰针尖的NC-AFM技术, 对Au(111)表面的二维冰结构进行了高分解析, 并通过二维冰边界亚稳态结构的成像, 首次在原子尺度上观测到了二维冰的生长过程, 提出了二维冰的Armchair和Zigzag边界两种截然不同的生长机制, 改变了人们对六角冰生长的传统认识. 我们已经知道, 这种双层二维冰的形成主要源于水与Au表面的弱相互作用, 那么它是否会普遍存在于其他疏水表面, 如石墨/石墨烯、氮化硼、金刚石等? 此外, 自然界的冰多数是三维冰, 这种二维冰结构如何过渡到三维冰? 二维冰与三维冰的生长有什么密切的关系? 二维冰是否具有特殊的电子和声子结构? 如果对其进行掺杂, 是否可以诱导出全新的物理效应? 这些有趣的问题亟待后

图 2 (网络版彩图)由二维冰边界的亚稳态结构重现出的Zigzag (a)和Armchair (b)边界生长过程^[21]

Figure 2 (Color online) The growth modes of 2D ice, rebuilt by metastable states at the Zigzag (a) and Armchair (b) edges [21].

续的实验和理论工作来探索和回答. 同时, 该工作还为冰表面物理化学吸附过程的研究提供了绝佳的衬底, 为结合理论计算研究水分子和生物分子之间的相互作用以及蛋白分子的抗冻机理^[23]提供了新的可能.

参考文献

- 1 Cao L, Jones A K, Sikka V K, et al. Anti-icing superhydrophobic coatings. *Langmuir*, 2009, 25: 12444–12448
- 2 Kim P, Wong T S, Alvarenga J, et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance. *ACS Nano*, 2012, 6: 6569–6577
- 3 Wu S, Zhu C, He Z, et al. Ion-specific ice recrystallization provides a facile approach for the fabrication of porous materials. *Nat Commun*, 2017, 8: 15154
- 4 Weber B, Nagata Y, Ketzetzi S, et al. Molecular insight into the slipperiness of ice. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 2838–2842
- 5 Graether S P, Kuiper M J, Gagné S M, et al. β -Helix structure and ice-binding properties of a hyperactive antifreeze protein from an insect. *Nature*, 2000, 406: 325–328
- 6 Liou Y C, Tocilj A, Davies P L, et al. Mimicry of ice structure by surface hydroxyls and water of a β -helix antifreeze protein. *Nature*, 2000, 406: 322–324
- 7 Abbatt J P D. Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces: Adsorption and reaction. *Chem Rev*, 2003, 103: 4783–4800
- 8 Kiselev A, Bachmann F, Pedevilla P, et al. Active sites in heterogeneous ice nucleation—The example of K-rich feldspars. *Science*, 2017, 355: 367–371
- 9 Head J W, Mustard J F, Kreslavsky M A, et al. Recent ice ages on Mars. *Nature*, 2003, 426: 797–802
- 10 Mitsui T, Rose M K, Fomin E, et al. Water diffusion and clustering on Pd(111). *Science*, 2002, 297: 1850–1852
- 11 Michaelides A, Morgenstern K. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. *Nat Mater*, 2007, 6: 597–601
- 12 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
- 13 Maier S, Stass I, Cerdá J I, et al. Unveiling the mechanism of water partial dissociation on Ru(0001). *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 126101
- 14 Odelius M, Bernasconi M, Parrinello M. Two dimensional ice adsorbed on mica surface. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 2855–2858
- 15 Bluhm H, Salmeron M. Growth of nanometer thin ice films from water vapor studied using scanning polarization force microscopy. *J Chem Phys*, 1999, 111: 6947–6954
- 16 Zhang X, Xu J Y, Tu Y B, et al. Hexagonal monolayer ice without shared edges. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 256001
- 17 Xu K, Cao P, Heath J R. Graphene visualizes the first water adlayers on mica at ambient conditions. *Science*, 2010, 329: 1188–1191
- 18 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
- 19 Shiotari A, Sugimoto Y. Ultrahigh-resolution imaging of water networks by atomic force microscopy. *Nat Commun*, 2017, 8: 14313
- 20 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
- 21 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
- 22 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
- 23 Iorio A, Camisasca G, Gallo P. Glassy dynamics of water at interface with biomolecules: A Mode Coupling Theory test. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2019, 62: 107011

Atomic-scale imaging of structure and growth of a two-dimensional ice

MA RunZe & JIANG Ying*

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

Water and ice are ubiquitous in nature. The structure and growth of ice play critical roles in an incredibly broad spectrum of materials science, tribology, biology, atmospheric science, and planetary science, such as the mechanism of biological anti-freezing proteins, the design of anti-icing materials, the slip of glaciers, ozone reduction catalysis in atmosphere, the formation of clouds and precipitation. Addressing those issues requires the atomic-scale understanding of the interaction between water molecules and the substrate as well as that between water molecules. Limited by the theoretical methods and experimental techniques, the microscopic picture of ice nucleation and growth still remains under debate despite of enormous efforts in the past decades. Thus, the precise description of ice nucleation and growth at atomic scale is of crucial importance. Using a non-contact atomic force microscope (NC-AFM) with CO-functionalized tip, we achieved the atomic resolution of a two-dimensional (2D) ice and its metastable edge structures on Au(111) surface, which allow rebuilding the growth process of the 2D ice in real space. This work sheds new lights onto the ice growth mechanism on hydrophobic surfaces.

atomic force microscopy, 2D ice, water molecule, structure, growth

PACS: 68.37.Ps, 68.55.A-, 68.65.-k, 68.43.Hn

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0074](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0074)