
物理所等首次在实验上证实二维冰的存在并揭示其生长机制

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/8007.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中国科学院院士、中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心研究员王恩哥与北京大学物理学院量子材料中心江颖、徐莉梅以及美国内布拉斯加大学林肯分校曾晓成合作，利用高分辨qPlus型原子力显微镜技术，首次在实验上证实了冰在二维极限下可以稳定存在，将其命名为：二维冰I相，并以原子级分辨率拍到了二维冰的形成过程，揭示了其独特的生长机制。相关成果于2020年1月2日发表在《自然》（*Nature*）上。

冰是水的常见物态，由水分子规则排列形成，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。早在20世纪20年代，英国著名物理学家、X射线发现者Bragg与其它几位科学家就分别利用X射线对冰晶体结构进行了表征，经过近一百年的研究和探索，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（图1a和b）。然而，冰在二维极限下是否能独立稳定存在？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。2015年，石墨烯发现者Andre Geim带领的团队在双层石墨烯间发现了一种与表面结构无关的四方二维冰相（*Nature* 519, 443 (2015)），引起了学术界的强烈反响，但这种二维冰随后被质疑是NaCl的晶体结构（*Nature* 528, E1 – E2 (2015)），二维冰存在与否一直悬而未决。

在本工作中，研究人员通过精确控制温度和水压，成功在疏水的金衬底（Au(111)）上生长出了一种单晶二维冰结构，这种二维冰可以完全铺满衬底（图1c）。研究人员进一步利用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2）。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和曾晓成等人利用分子动力学模拟首次预测了这种“互锁型”双层二维冰（*PRL* 79, 5262 (1997)，昵称：Nebraska Ice，美国Nebraska州的印第安语意：广阔浅平的河水），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，研究人员将它正式命名为：二维冰I相。

为了进一步揭示二维冰的形成机制，研究人员利用前面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是由未重构的锯齿状（zigzag，图3a所示）边界和重构的扶椅状（armchair，图3b所示）边界构成。同时，研究人员还通过“速冻”技术，在

边界上捕获了冰生长过程中的中间态结构，并基于这些中间态边界结构重现了二维冰的形成过程，结合理论计算和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。此外，根据理论计算和模拟的结果，研究者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。

二维冰的发现改变了一百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，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。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。

[文章链接](#)

图1. (a) 南极罗斯海上的厚冰层；(b) 自然界最常见冰相（Ice I_h）的分子模型；(c) 本工作发现的二维冰（实验结果的3D效果图）

图2. 二维冰岛内部结构的亚分子级分辨成像。a、b图中从左至右，依次为由高至低不同针尖高度下的原子力显微镜实验图和模拟图；c为二维冰结构的模型示意图的俯视图和侧视图。图像尺寸：1.25 nm x 1.25 nm。在大针尖高度条件下，主要利用高阶静电力成像，可以分辨出平躺水分子（暗点）和竖立水分子（亮点）；在中间高度条件下，依靠高阶静电力与泡利排斥力的共同作用，可以分辨出图中红色短线所示的氢键指向信息。

图3. 二维冰岛的锯齿状（a）边界和扶椅状（b）边界对应的“搭桥”（bridging）式和“播种”（seeding）式生长模式。生长由1至4依次循环进行，原子力显微镜中的红色箭头表示水分子加入，球棍模型图中的红色结构表示水分子加入形成的新结构。图像尺寸分别为：（a）3.2 nm x 1.9 nm和（b）3.7 nm x 2.2 nm。

研究团队单位：物理研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发