

“看见”一种新型的二维冰结构

陈基¹ 孙文博² 王合英² 李新征¹ 王恩哥¹ 江颖¹

(1 北京大学物理学院量子材料中心, 北京 100871; 2 清华大学物理系, 北京 100084)

1. 引言

固体表面与水(冰)形成的界面是自然界中最常见的界面之一。它直接或者间接地影响到我们的日常生活以及工业技术的方方面面, 对于该问题的科学研究涉及表面物理、大气化学、环境科学等多个领域。其中, 水在固体表面发生的多相结晶过程是人们研究和固体界面的一个重要方面。在地上, 这种结冰过程能形成美丽的冰川, 也会导致路面和铁轨结冰而阻碍交通; 在空中, 这种结冰过程是大气层循环中的一个重要组成部分, 同时也是很多起飞机事故的元凶。虽然人类认识水会结冰这种宏观现象已有几千年的历史, 但是, 直到现在, 人类对于水结冰的微观机制仍然不完全清楚, 尤其相比于水的自发结晶过程, 人们对于固体表面发生的多相冰结晶过程的微观机理更是知之甚少。另一方面, 氯化钠——食盐的主要成分, 是我们生活中最常见的固体物质之一, 盐溶于水这种日常现象人所皆知, 把盐撒到结冰的路面消冰除雪也是交通部门常采用的恢复交通的方式。然而所有这些看似平常的现象, 其微观机制仍然有待探索。只有澄清了这些微观机制, 我们才能有针对性地设计出能够阻碍或者加速结冰或者溶解的新材料。最近二三十年以来, 随着表面科学技术的发展, 人们正在加紧对于这些问题的微观机制的探索, 包括水(冰)与固体表面的相互作用、表面冰网络结构、冰生长的动力学过程, 等等。

近年来, 北京大学江颖教授课题组以高分辨扫描隧道显微镜为主要研究手段对盐薄膜/水(冰)界面的一系列问题进行了深入研究, 取得了一系列的研究进展。最近, 他们发现在氯化钠薄膜表面会形成一种新型的二维冰结构。这种新结构是以四聚体水团簇为基本单元, 通过一种新的水分子桥连机制形成大片的准二维冰结构。同时, 这些桥连水分子配对构成大量

未形成氢键的缺陷。他们还通过密度泛函理论计算验证并解释了这种冰结构的微观结构和生长机制。这种新型冰网络结构的发现拓展了人们对于固体表面冰结构的传统理解, 使得人们对于冰的成核结晶问题有了新的认识^①。

下文, 我们将从完成此项工作的主要设备(即: 扫描隧道显微镜, scanning tunneling microscope, 以下简称 STM)、实验方法、实验现象和生长机制等方面出发, 对这项发现工作进行介绍。

2. 高分辨扫描隧道显微镜简介

1981年, IBM 苏黎世研究所的杰德·宾尼(Gerd Binnig)和亨利克·罗雷尔(Heinrich Rohrer)发明了世界上第一台扫描隧道显微镜(图1), 并且在1986年, 发明短短5年之后就获得了诺贝尔物理学奖。作为一种微观探测工具, STM的出现使人类第一次能够直接观察到原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质, 实现精确定位和单原子操控。STM的出现将表面科学的研究推进到了一个新的阶段。

STM的最核心原理是量子力学的量子隧道效应, 隧道效应是由微观粒子的波动性所引起的量子效应。当粒子遇到高于自身能量的势垒, 按照经典力学, 粒

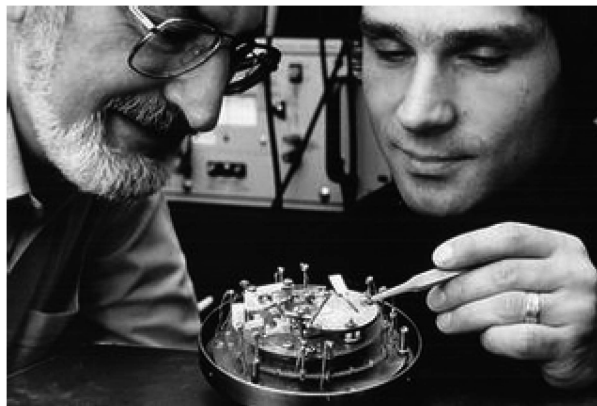


图1 第一台扫描隧道显微镜和它的两位发明者(图片来自网络)

子不可能越过势垒；而按照量子力学，粒子具有波动性，通常用波函数来描述，当势垒的宽度接近电子的德布罗意波长时，粒子具有透过势垒的概率，这表明在势垒的另一边，粒子可以贯穿势垒。STM正是利用针尖与样品间的隧道效应所形成的隧道电流来探测样品表面上的原子和分子结构，如图2。

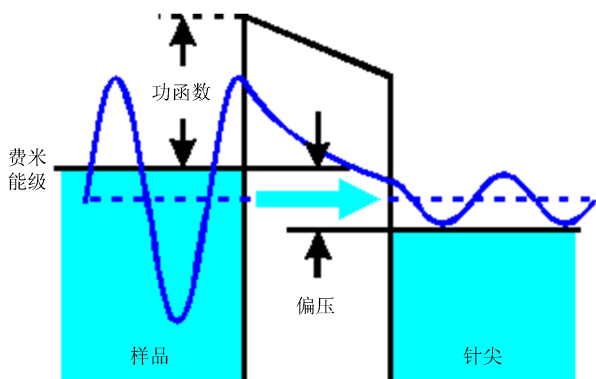


图2 STM隧道效应原理示意图(图片来自网络)

STM一般由①探针扫描系统、②电流检测与反馈系统、③数据处理与显示系统、④振动隔离系统组成，如图3。“探针扫描系统”利用压电陶瓷的压电效应对针尖进行精确控制，以实现在样品表面的扫描；“电流检测与反馈系统”检测探针与样品表面间的隧道电流，并通过计算控制针尖未来的运动轨迹，同时将数据提交给“数据处理与显示系统”，进行分析得到样品表面的微观结构信息。“振动隔离系统”起到隔绝环境干扰，提高数据结果信噪比的重要作用。近年来，人们把STM与超高真空、低温、激光、强磁场等技术结合起来，可以完成更为复杂和精密的科学研究任务。

原则上，扫描隧道显微镜可以提供单分子量级的实空间高分辨图像，从而直观的给出水（冰）在固体表面形成的结构。然而，给水分子成像不是一件容易的事，因为它实在是太小了，直径只有一根头发丝的百万分之一，而且水分子运动非常快。成像的第一个难题，就是给它选择一个合适的衬底。由于STM仪器的要求，这个衬底还得能导电才行。以前，科学家一般选取的是以金属作为衬底，把水直接放在金属上进行观察，但由于水分子和金属之间有很强的相互作用，水分子的轨道往往会被金属的电子态所淹没，所以此前世界各国的科学家拍到的水分子照片，最多只

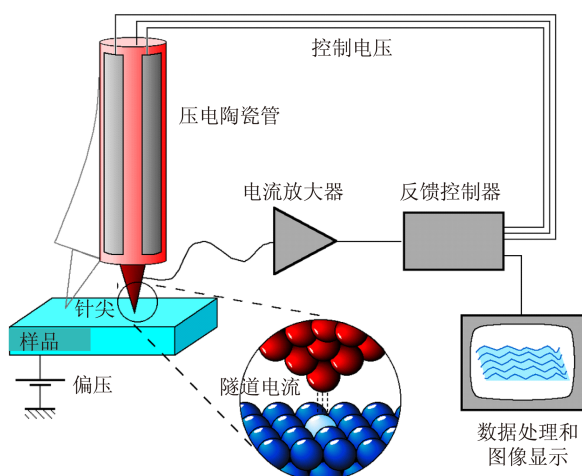


图3 STM系统的主要构造示意图(图片来自网络)

是模糊的外形——“一个没有任何内部结构的圆形凸起”。江颖教授课题组巧妙地选取了金属表面生长的绝缘薄膜（氯化钠）作为拍摄的衬底，让水分子吸附在盐的表面进行观察，这大大减小了水分子和衬底之间的耦合，从而使水分子本征的轨道结构得以保留，为得到高分辨的水分子图像提供了前提条件。

水分子成像的另外一个挑战，就是水分子的信号强度异常微弱，而且非常容易在成像过程中被STM针尖所扰动，因此水分子的成像对实验仪器的精度和稳定性要求非常高。江颖教授课题组通过仔细的论证和不懈的探索，开创性地把扫描隧道显微镜的针尖作为顶栅极，以皮米的精度控制针尖与水分子之间的距离和耦合强度，调控水分子的轨道态密度在费米能级附近的分布，既避免了探针和隧道电流对于水分子结构的破坏，同时又大幅提高了成像的灵敏度和信噪比，率先在绝缘的氯化钠薄膜表面实现水分子的高分辨轨道成像^②，为精确表征表面上的冰层结构打下了坚实的基础。

本文中的实验是在一台特殊订制的超高真空低温STM上完成（图4），工作温度为5 K（-268℃），真空度优于 5×10^{-11} Torr。研究人员首先用 Ar^+ 离子反复溅射Au（111）单晶并在900 K退火，直至获得一个干净的Au（111）重构表面。然后在720 K条件下将NaCl颗粒从克努森池热蒸发至置于室温下的Au（111）表面得到氯化钠薄膜。超纯水标准试剂（无氘核）在真空中通过冻融循环去除剩余杂质从而进一步提纯，并以0.02BL/min的流量将水分子原位注射到温

度 77 K 的氯化钠薄膜表面。测量过程使用通过电化学腐蚀制作的钨针尖在 77K 和 5K 完成。针尖在实验前通过退火和溅射手段反复进行清洁,并在扫描过程中通过受控场致发射和针尖碰撞程序进一步清洁。在 STM 恒流模式下,研究人员测得所需形貌图,并通过 NanotecWSxM 软件完成图像处理。77K 和 5K 情况下获得的 STM 结果具有相同特征。

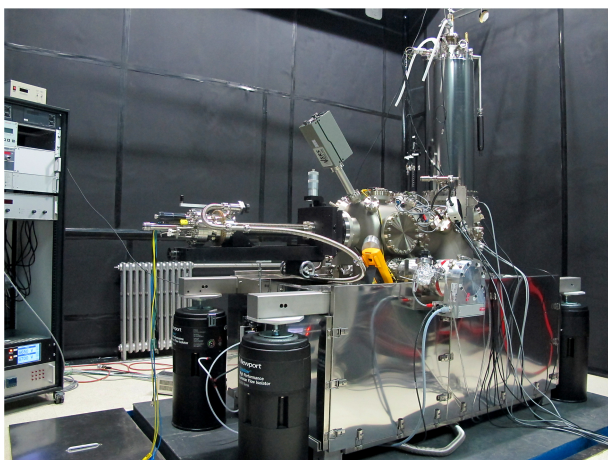


图 4 实验中所使用的超高真空低温扫描隧道显微镜系统

3. 实验结果与分析

NaCl(001) 薄膜上水团簇的吸附与冰生长。

通过将 NaCl 沉积到室温下的 Au (111) 表面,研究人员获得了双原子层厚度的 NaCl (001) 薄膜。图 5 (a) 展示了通过地毯式生长模式形成的这种具有很好的非极性台阶的薄膜岛^①。

双原子层 NaCl 薄膜具有约 5.5Å 的厚度,电子可以隧穿绝缘薄膜从而使得 STM 实验可以实现。图 5 (b) 是 77K 下在氯化钠薄膜表面上注入约 10% 覆盖度的水分子以后的 STM 形貌图。由于在 NaCl (001) 表面水的高迁移率,大多水分子聚集在对水分子吸附更强的 NaCl 薄膜岛的边缘,而在平台处会形成少量孤立的水团簇。通过向在 NaCl 岛附近裸露的 Au 表面注入热电子的方法,可以进一步将边缘的水分子逐渐地扩散到平台上。

图 5 (b) 中的平台处展示了一些主要的团簇结构的形貌图,其中出现率最高的、最典型的 4 种水团簇分别标示为 I, II, III, IV。图 5 (c) ~ (f) 是平台处水团簇区域的放大图。其中 I 型团簇有 C4 对称性,而 II, III, IV 型团簇则有 C2 对称性。II, III 团簇具有与底下的 NaCl (001) 晶格一致的两种等价的方向。另外,研究人员也发现了更大的不规则形状的水团簇,其中 2 个在图 5 (f) 中用箭头标出。这些不规则形状团簇并非无定形态,它们是由 4 种小团簇组合而成。

水团簇的成像与模型。

图 6 的左列展示了 4 种水团簇高分辨 STM 图像。I 型水团簇由 4 个等价的亮斑构成,它的结构可以看作一个水四聚物平躺于氯化钠薄膜表面(图 6 (a) ~ (c))。而 II, III, IV 型水团簇的 STM 图像则显示出有趣的双层结构(图 6 (d) ~ (f))。II, III, IV 型水团簇分别由 2, 3, 4 个四聚物构成。在上层的水分子位于两相邻四聚物中间表现为更亮的亮斑。平面水四聚物就如同 NaCl(001) 表面上的基础建筑模块,通过桥连水分子彼此连接形成大的团簇。

研究人员进行了系统的密度泛函理论计算确定了 I, II, III, IV 型团簇的原子构型。其中 I 型四聚体团簇中四个水分子处于等价的吸附位置,倾斜于表面,相互通过氢键连接形成一个正方形的环。这种环状四

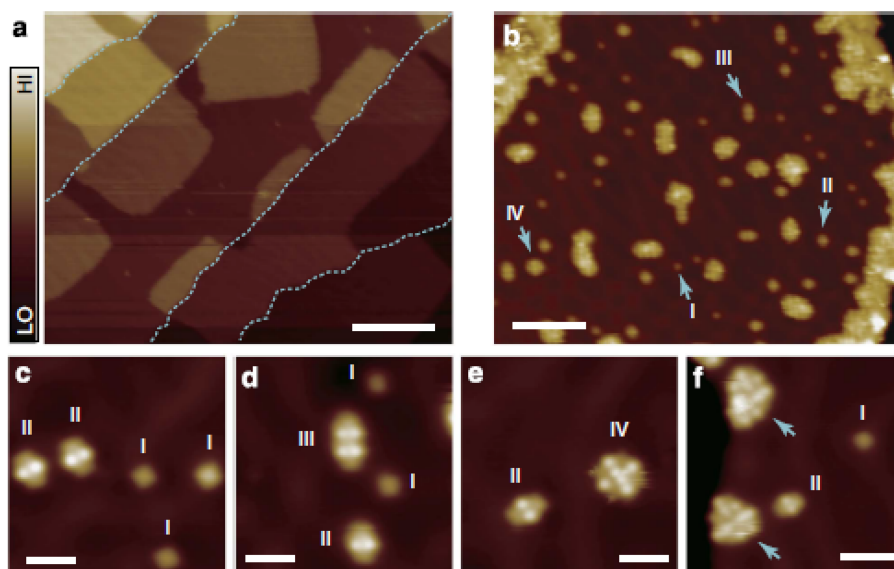


图 5 NaCl (001) 岛上水团簇的生长。(a) Au(111) 衬底表面生长的 NaCl (001) 岛。(b) NaCl (001) 岛上生长的水团簇。(c ~ f) 四种不同大小的水团簇的高分辨 STM 图像。(图片来自: *Nat. Commun.* 5, 4056 (2014))

聚体的氢键指向决定了它具有两种能量简并的手性态（顺时针和逆时针）。通过计算表明 II 型团簇是由两个四聚物被两个水分子桥连而形成，每个桥位水分子分别从两个四聚物接收 2 个氢键。由于水分子的四面体配位结构，成桥水分子的 2 个氢氧键指向团簇外，其中一个氢氧键斜向上指，另一个形式的氢氧键与衬底的氯离子形成氢键，桥位水分子比四聚物中的水分子高 0.85\AA (图 6(f))。桥位水分子处在更高的位置可以在 STM 图像上通过亮度的不同清楚的表示出来。III 型团簇的形成也是由同样的桥连机制形成，如图 6 (g) ~ (i)。

IV 型水团簇是通过 6 个桥连水分子将 4 个四聚体彼此相连而成，而这 6 个桥连水分子有 2 个位于中心，4 个位于边缘 (图 6 (k))。有趣的是，位于内部的两个桥连水分子总是成对，却又不直接面对面地分布，这是由于形成 Bjerrum D 型缺陷的氢原子之间的排斥力。缺陷

对上的每一个水分子贡献一个 H，与衬底氯离子形成氢键，并造成了 Cl^- 离子被从表面抬高了约 0.5\AA (图 6l)。这种氯离子被抬高的现象表明在盐溶解初期，

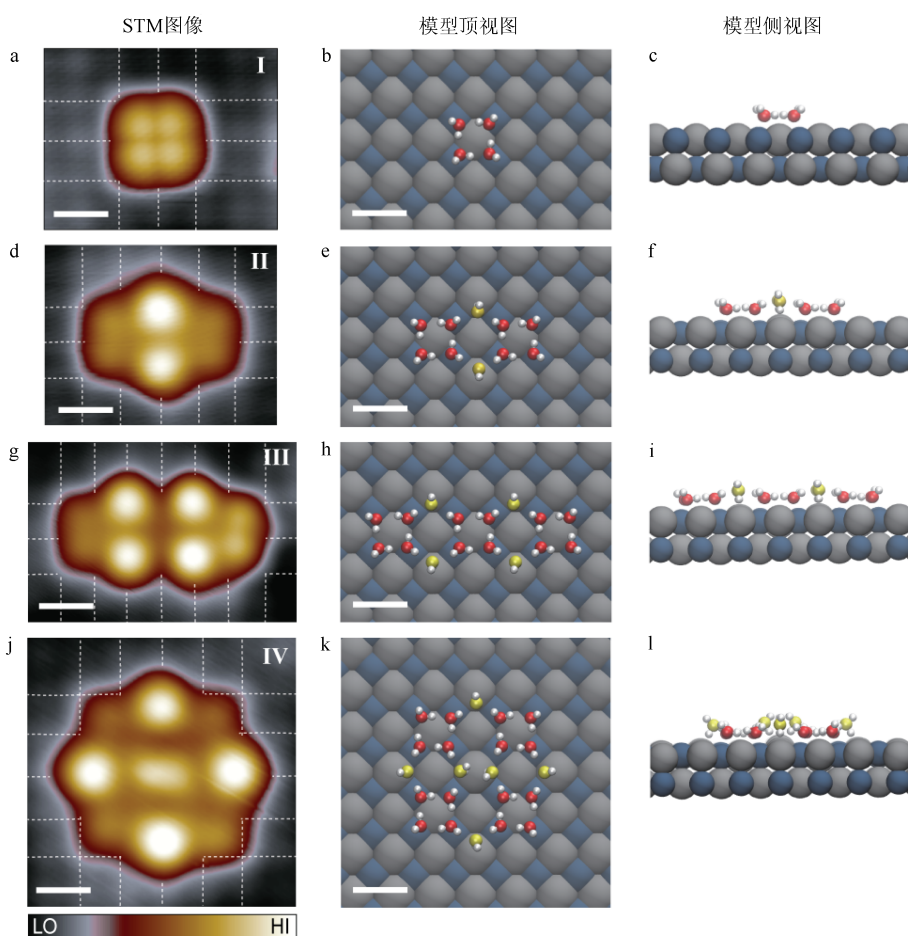


图 6 四种水团簇的 STM 成像与理论模型。(a ~ c) 水四聚体，(d ~ f) 两个水四聚体，(g ~ i) 三个水四聚体，(j ~ l) 四个水四聚体。(图片来自: *Nat. Commun.* 5, 4056 (2014))

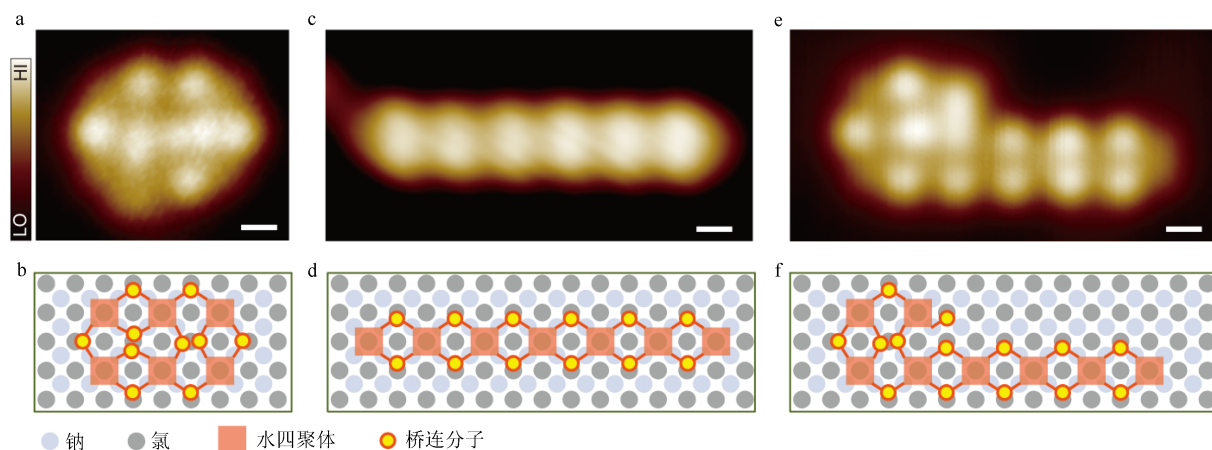


图 7 尺寸更大一些的水团簇的成像与模型。(图片来自: *Nat. Commun.* 5, 4056 (2014))

氯离子比钠离子更容易率先被溶解，这与早期的理论预测相一致。

随着水分子覆盖度的进一步增大，通过相似的桥连机制，更大的水团簇或冰片可能形成（图7）。任何一个不规则形状的水团簇都可被视为某一被桥连水分子彼此连接的四聚物排列。

四聚体冰层的成核机制

这种以四聚体为基础的水团簇生长机制可以通过密度泛函理论吸附能计算进行解释。我们首先来看水四聚体的稳定性，从单体到四聚体，每一个水分子的吸附能逐渐增加（图8）。从水-水相互作用和水-衬底相互作用的变化趋势，我们可以看出从单体到四聚体，吸附能的增长主要依靠水-水相互作用的增长，这主要因为每个水分子的氢键数量的增加。对于更大

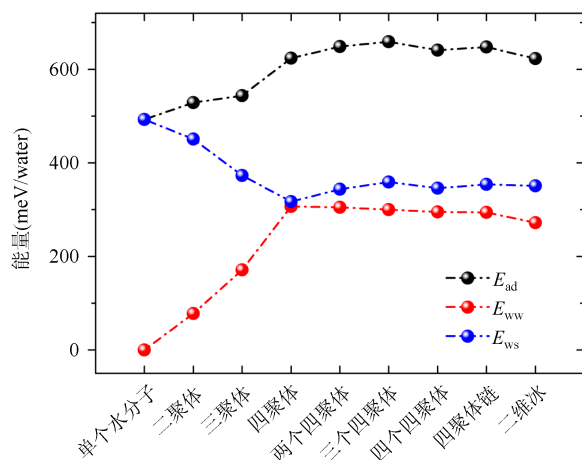


图8 不同大小的水团簇的吸附能。（图片来自：Nat. Commun. 5, 4056 (2014)）

的团簇比如五聚体和六聚体，平均的氢键数量与四聚体相同，但是水和衬底的相互作用会进一步减弱，所以四聚体团簇是最稳定的吸附单元。

为了探索水四聚物通过桥连机制连接在一起的原因，我们计算了以四聚体为单元的II, III, IV型团簇、四聚体链和二维冰结构的吸附能。从单个的四聚体到以四聚体为单元的大团簇，平均到每一个水分子的吸附能几乎不变。通过桥连水分子将四聚体相互连接的过程并不会牺牲吸附能，因为桥连水分子既与相邻水分子形成氢键也和衬底上的氯离子形成氢键，从而水-

水相互作用、水-衬底相互作用均最大化。另外由于在低温下生长动力学倾向于从最稳定的四聚体团簇出发，使得这种基于四聚体的二维冰结构能够更加容易获得。

二维双层冰结构

在实验中逐渐增加水分子溶度到覆盖整个NaCl(001)表面的时候就可以获得以上讨论的二维双层冰结构（图9(a)）。这种双层冰结构的底层是四聚体阵列，顶层是形成缺陷对的桥位水分子，缺陷对也构成同样的四方阵列。图9(b)中观察到的成对的亮斑正是顶层的Bjerrum缺陷对。与IV型团簇相似，二维冰结构的Bjerrum缺陷可以有两个正交的方向，通过STM的针尖操控，研究人员甚至可以实现对这种缺陷对方向的互相转化，在冰表面上实现分子开关。

研究人员还发现底层四聚物的手征性和Bjerrum缺陷的方向是这种冰层结构中的两种内禀的特征状态，可以根据这种特征状态分别定义出两种相应的序参量，以四聚体的手征性为例，其序参量为最近邻四聚物中与其具有同样手征性的平均数。如果所有的四聚体具有同样的手征性，序参量就是4，类似于铁磁态；如果所有的四聚体手征性都以类似于反铁磁态的形式间隔分布，那么其序参量为0。根据前人的研究，这种序参量的有序性对于冰的生长、表面腐蚀、催化等方面都有极其重要的影响。为了阐明这一问题，研究人员计算了具有不同序参量的各种结构的吸附能对于这两种序参量的依赖关系。密度泛函理论计算的结果最终表明所有的结构的吸附能差别小于10meV每水分子，所以这种冰层结构中，这两种特征状态的分布应该是完全无序的。在二维冰双层结构中，虽然水四聚物形成了有序的四角形排布，但实际上质子的分布是无序的。这种无序性表明在氯化钠表面冰的第二层的生长与常规的冰表面的生长完全不同。STM研究还揭示在二维冰双层结构形成之前，水趋向于先在二维冰结构顶部的Bjerrum缺陷周围形成冰团簇（图9(a)箭头指处所示）。即便在很高的水覆盖度之下，这些冰团簇依然是无序的，并且不会凝聚成有序的冰覆盖层。

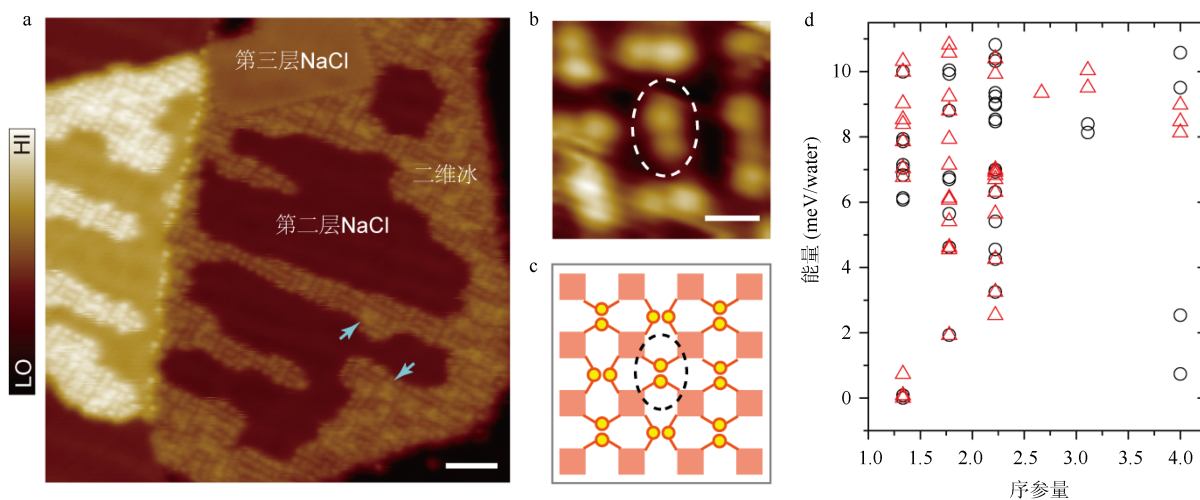


图9 在高覆盖度下形成的二维冰层。(a) NaCl (001) 表面二维冰的 STM 图像。(b) 二维冰结构的高分辨 STM 图像。(c) 二维冰结构的示意图。(d) 二维冰的能量与质子有序度的关系。(图片来自: *Nat. Commun.* 5, 4056 (2014))

4. 结语

利用扫描隧道显微镜研究表面冰的结构非常具有挑战性，最主要的困难来自于如何分辨出水分子间氢键的构型，这不仅需要判定水分子中氧原子的位置，还要求能识别氢原子的位置，也就是要求能在亚分子级水平上探测水分子在空间中的取向。江颖教授课题组在国际上首次实现了水分子的亚分子级分辨成像技术，从而为研究表面冰的微观结构提供了可能，下一步的重点是如何将水分子的亚分子级成像技术推广到其他固体表面，使其具有普适性。通过本文的介绍我们也可以看到，由于表面的复杂性，表面上冰层的结构要比体相的冰结构远远复杂。可以预见，随着高分辨的扫描隧道显微镜技术的推广和应用，人们将发现越来越多的不同于体相冰的冰结构，而这些奇异的表面冰结构又会有什么有趣的特性，等待着我们去探索

和挖掘。

作者简介

江颖，男，1982 年生于四川乐山，北京大学量子材料科学中心研究员、博士生导师，国家首批“万人计划”青年拔尖人才，北京大学仪器创制与关键技术研究学术委员会委员，中科院物理所表面物理国家重点实验室学术委员会委员，*Chemical Physics* 等国际著名期刊编委。在国际著名杂志上发表文章 20 余篇，其中第一作者或通讯作者文章包括: *Science* 1 篇，*Nature* 系列 3 篇，*Phys. Rev.* 系列 5 篇。

① Chen, J. et al. An unconventional bilayer ice structure on a NaCl(001) film. *Nat. Commun.* 5, 4056 (2014).

② Guo, J. et al. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution. *Nat. Mater.* 13, 184–189 (2014).

(上接 33 页) 米生长的土壤容重，但仿生几何结构镇压辊与土壤的接地压强大，更容易压碎土块，使土壤孔隙度变小，加强土壤毛细管作用，从而利于下层水分向上传导和减缓水分蒸发，继而提高种子的出苗率。(4) 6 种仿生几何结构镇压辊压后的种床土壤含水量均高于传统镇压辊，在试验后的 3 天内，仿生肋条型几何结构镇压辊压后的种床土壤含水量蒸发的速

率低于仿生多面体型几何结构镇压辊。(5) 6 种仿生几何结构镇压辊对应的株距变化率明显小于传统镇压辊，且仿生肋条型几何结构镇压辊的株距变化率低于仿生多面体型几何结构镇压辊。(6) 虽然仿生肋条型和仿生多面体型几何结构镇压辊之间的出苗率无显著差异，但这 2 种仿生几何结构镇压辊对应的出苗率均高于传统镇压辊。