

# 从“滑”到“超滑”：原子尺度上冰的润滑行为

洪嘉妮<sup>1,2</sup> 赵正朴<sup>1,2</sup> 田野<sup>1,2</sup> 江颖<sup>1,2,†</sup>

(1 北京大学物理学院 量子材料科学中心 北京 100871)

(2 北京大学 轻元素量子材料交叉平台 北京 100871)

## From slippery to superlubrication: the lubrication behavior of ice at the atomic scale

HONG Jia-Ni<sup>1,2</sup> ZHAO Zheng-Pu<sup>1,2</sup> TIAN Ye<sup>1,2</sup> JIANG Ying<sup>1,2,†</sup>

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

(2 Interdisciplinary Institute of Light-Element Quantum Materials, Peking University, Beijing 100871, China)

2024-12-25 收到

† email: yjiang@pku.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20250407

CSTR: 32040.14.wl20250407

**摘要** 为什么冰面如此光滑，这一问题困扰科学家已逾百年。文章利用高分辨率 qPlus 型扫描探针显微镜，在原子尺度上解析了自然界最常见的六角冰表面结构，首次揭示其表面由六角密堆积与立方密堆积纳米晶畴交替有序排列，形成一种长程有序的周期性超结构。这些由缺陷组成的晶畴边界显著促进了冰表面的局部预融化，使其在低至  $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度下即开始融化，表现出润滑行为。进一步地将体相六角冰“压缩”至二维极限，在石墨烯和氮化硼表面构建出二维六角冰，结果发现二维冰与石墨烯衬底呈不公度关系，并表现出摩擦系数低于 0.01 的超润滑特性，而在公度匹配的氮化硼衬底上则呈现传统摩擦行为，这是低维受限水运输中结构超润滑的首个实验证据。

**关键词** qPlus 型扫描探针显微镜，六角冰表面，预融化，二维冰，超润滑

**Abstract** Why is ice so slippery? This question has puzzled scientists for over a century. In this study, we used high-resolution qPlus-based scanning probe microscopy to resolve the atomic-scale surface structure of hexagonal ice (ice Ih), the most common ice form in nature. We discovered, for the first time, a long-range periodic surface superstructure composed of alternating nanoscale Ih and Ic domains. Furthermore, we found that the defective domain boundaries significantly promote localized premelting, enabling the surface to exhibit lubricating behavior at temperatures as low as  $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$ . By further “compressing” bulk ice Ih into its two-dimensional (2D) limit, we successfully fabricated 2D hexagonal ice on graphene and hexagonal boron nitride (h-BN) substrates. The 2D ice was found to be incommensurate with graphene, where it exhibited superlubricity with a friction coefficient below 0.01, while it remained commensurate with h-BN and displayed conventional friction—this is the first experimental evidence of structural superlubricity in confined water transport.

**Keywords** qPlus-based scanning probe microscopy, hexagonal ice surface, premelting, two-dimensional hexagonal ice, superlubricity

# 1 引言

水是自然界中最常见、元素构成简单且人们最为熟悉的物质之一，但由于其多体氢键相互作用和质子显著的核量子效应，它同时也是自然界中最复杂的凝聚态物质之一。*Science*在创刊125周年之际，将“水的结构是什么”列为21世纪125个最具挑战性的科学问题之一。2023年，Nature出版集团推出了一本专注于水科学跨学科研究的子刊——*Nature Water*，这是该集团旗下唯一以特定物质命名的子刊，充分体现了水的重要性。冰，作为水的重要固体形态，由水分子规则排列形成，其结构与动力学过程在材料科学、摩擦学、大气科学等众多领域具有至关重要的作用。本文从自然界中最常见的体相六角冰出发，系统介绍六角冰的表面原子结构及其预融化动力学过程，揭示其表面润滑的微观机制，并进一步探讨二维六角冰的超滑特性，为原子尺度冰科学研究及摩擦学研究提供了新的视角。

## 2 冰表面预融化中的“滑”

六角冰(Ice Ih)是地球上最常见的冰相，广泛分布于自然环境中。据统计，冰川和极地冰覆盖了地球约十分之一的陆地<sup>[1]</sup>；在大气层中，超过半数的地球表面被含有大量冰晶的云层所遮盖。云冰晶是太阳辐射到达地面之前的“收费站”，其表面反射了多达90%的太阳辐射，对维持地球的气候和能量平衡至关重要<sup>[2]</sup>。冰表面，作为冰与外界环境交互的第一线，在方方面面都扮演着重要角色。冰表面参与多种自然现象和大气中的多种反应，对冰的形成、大气平流层中臭氧分解以及雷云中电荷的积累等过程均具

有显著影响<sup>[3-6]</sup>。在星际空间中，冰覆盖的尘埃颗粒是复杂有机分子生成的关键载体，对冰表面的深入研究对于揭示生命起源和物质来源的奥秘具有重要的科学意义<sup>[7, 8]</sup>。在季节变换中，冰表面会发生融化，这不仅影响着局部地区的水循环，还与全球海平面、洋流模式乃至极端气候事件息息相关。

19世纪中期，法拉第通过“复冰”实验首次提出了预融化的概念：冰表面常在低于其体相熔点(0 °C)的温度下发生融化<sup>[9]</sup>。这个概念认为冰之所以表面光滑，是因为冰表面存在一层准液态的预融化层，这层水膜有效降低了摩擦力，从而起到了润滑作用。自法拉第首次提出预融化层的概念以来，围绕其结构和机制的争论已经持续了170多年，涉及预融化层的起始温度与厚度、结构与性质以及驱动机制等多个方面<sup>[10]</sup>。

要理解冰表面的预融化过程，首先要知道冰表面在融化前的结构是什么。多年来，大家普遍认为，冰表面在融化前具有和体相结构相同的完美晶体结构<sup>[11, 12]</sup>，直到当温度高于-70 °C左右时，才会出现无序和融化<sup>[13-15]</sup>。尽管最近的实验观察到，在低温下，冰表面的结构信号与体内存在细

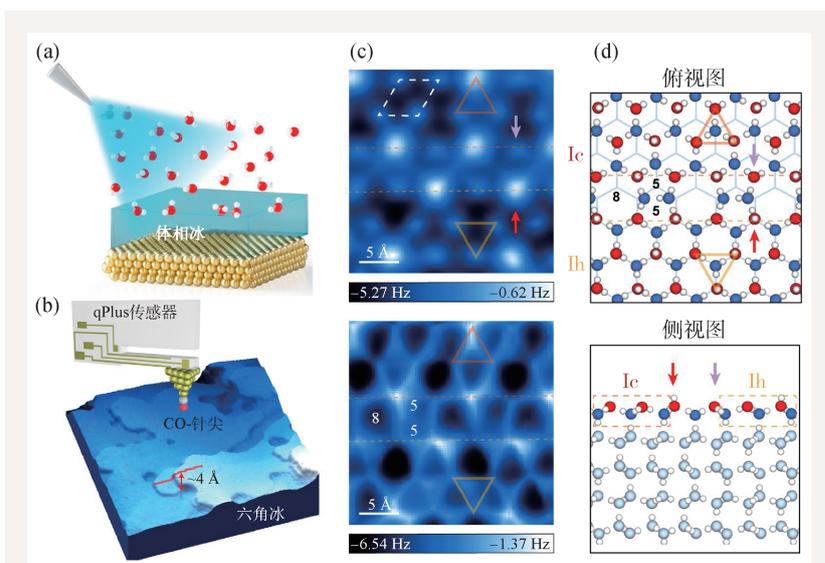


图1 六角冰表面的高分辨成像 (a, b)六角冰生长过程及冰表面成像的示意图；(c, d)在不同成像力区间时，六角冰表面不同堆积方式下的原子力显微镜实验图及其原子模型图。六角密堆积(Ih)堆叠和立方密堆积(Ic)堆叠分别由黄色和橙色线条标记，H-up和O-up的水分子分别由红色和紫色箭头标记

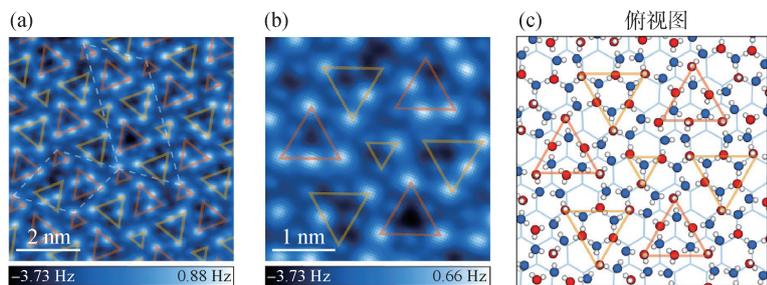


图2 重构冰表面的周期性超结构 (a)超结构的原子力显微镜实验图,显示了 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 和 $2\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 相的共存;(b, c)在 $2\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 相中,风车状结构的原子力显微镜实验图与模拟图。Ih堆叠和Ic堆叠分别由黄色和橙色线条标记

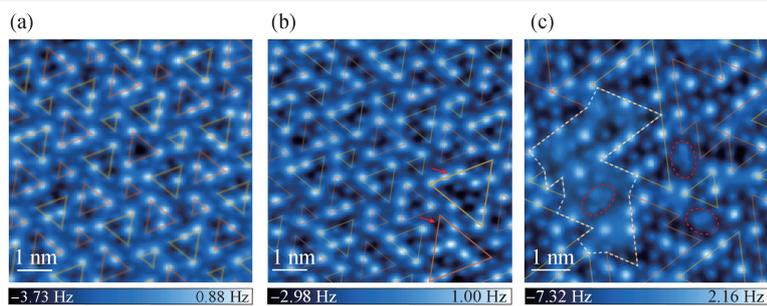


图3 随着温度升高,冰表面预融化过程的原子级分辨成像 在120 K(a)、123 K(b)、125 K(c)条件下生长的冰表面的原子力显微镜实验图,随着温度升高,冰表面逐渐变得无序。无序区域由白色虚线标记,Ih堆叠和Ic堆叠分别用黄色和橙色线条标记,平面化团簇结构则由红色虚线椭圆标记

微的差异<sup>[16, 17]</sup>,暗示着冰表面的不完美。但是,因为这些研究主要依赖于光谱和电子衍射等谱学技术,受到衍射极限的限制,这些谱学技术只能提供空间上的平均信息,并不能精确捕捉到原子级别的细节。因此,在实空间中对冰表面进行原子级分辨成像,并进一步探究其预融化动力学过程,仍然是一个巨大的科学挑战。

在微观世界中,扫描探针显微镜是我们研究表面结构的最可靠的技术之一。扫描探针显微镜的探针就像一只单原子大小的手,用这只“手”去触碰表面,就可以得到表面原子级的形貌特征,从而探测表面结构。qPlus型扫描探针显微镜通过集成高灵敏度的qPlus型传感器,能够同步捕捉飞安级电流和皮牛级力信号,具有超高的空间分辨能力<sup>[18]</sup>。通过创新研发基于高阶静电力的qPlus技术,我们率先在国际上实现了氢核成像<sup>[19]</sup>。通过利用一氧化碳分子修饰针尖以调控其电荷分布,

借助电四极矩探针与水分子间微弱的高阶静电力,能够精准解析水分子的氢键结构并定位氢核位置。该技术对探测对象的扰动极小,特别适用于由水分子组成的脆弱氢键网络。一氧化碳分子修饰的针尖通常是在导电的金属衬底上制备,为了对完全绝缘的冰表面进行高分辨成像,我们开发了通用的非原位一氧化碳分子针尖修饰技术,有效突破了绝缘体表面无法进行原位针尖修饰的技术瓶颈。

通过在低温下长时间的气相沉积,我们在金属衬底上生长出了自然界中最常见的六角冰(ice Ih,图1(a),(b)),冰层厚度超过250 nm。利用一氧化碳针尖与水分子之间的高阶静电相互作用,能够分辨冰表面水分子的取向,并精确定位单个正四面体结构,首次获得了冰表面的原子级

分辨图像(图1(c))<sup>[20]</sup>。实验发现,即使在未融化前,冰的表面结构也远比人们之前想象的复杂。与以往普遍认为的理想冰表面仅由六角密堆积一种堆叠方式构成的观点不同,实际上冰的基面(basal plane)同时存在六角密堆积和立方密堆积(Ic)两种不同的排列方式。这些不同的排列方式构成了各自独立的晶畴,它们通过由五元环和八元环组成的线缺陷相互连接,实现了纳米尺度上的无缝层内堆叠(图1(c),(d))。由此可见,冰表面并非之前想象的那样完美,而是布满了许多“不完美”的小缺陷。

通过精确控制生长温度和气相沉积速率,我们成功制备出了高度有序的冰面,其中Ih和Ic结构的纳米晶畴以规则的大小周期性交替排列,形成超结构(图2)。通过深入分析超结构的氢核分布,并结合第一性原理计算,我们揭示了超结构表面的稳定机制:其特殊的氢键网络结构能有效

减少冰表面悬挂氢核之间的静电排斥力，从而使冰表面的能量大幅降低。因此，这种看似“不完美”的结构比之前认为的理想冰表面更为稳定，堪称“不完美的完美”。这一突破性发现刷新了人们对冰表面的传统认知，结束了长期以来关于冰表面结构和氢序的争论<sup>[21, 22]</sup>。

为进一步深入探究冰表面的预融化过程，我们进行了系统的变温生长实验，发现超结构在 $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$  (120 K)下开始瓦解，局部出现大小不一的Ih和Ic晶畴，这标志着表面预融化的开启(图3(a), (b))。随着温度进一步升高，冰表面的超结构序完全消失，大面积的无序区域出现在Ih和Ic晶畴的交界处，充分说明冰表面本征的缺陷晶界能够促进预融化的发生(图3(c))。在无序区域中，我们常能观测到一种局域的平面化团簇结构(图3(c))。经理论计算证实，这种结构是一种亚稳态，它的形成涉及表面双分子层内氢键网络的重排以及层间氢键的断裂。当冰表面开始融化时，这些团簇结构就像一个种子，它的存在促使周围“长”出更多的无序区域，加速冰表面的无序化。

冰表面重构所引入的高密度分布的畴界，促进了预融化的发生，使得冰表面在极低的温度(120 K)下就开始变得无序，远低于此前研究中普遍认为的预融化起始温度(大于200 K)。考虑到预融化起始温度与大气层中的地球最低温度相当，因此，在自然环境的温度下，大多数冰表面已经处于预融化的无序或近乎液态的状态，可起到润滑的作用。尽管在冰面上滑行的摩擦力非常小，但并不意味着摩擦力完全消失。我们能否进一步减少冰的摩擦力，甚至实现“无摩擦”的冰面呢？冰表面的摩擦力主要与表面的悬挂氢键有关，如果可以制备出一种没有悬挂氢键的冰，就有望将摩擦力大幅减小。

### 3 低维受限冰的“超滑”

2020年，我们成功在金衬底(Au(111))上生长出了一种“双层互锁”二维冰结构(二维冰I相)<sup>[23]</sup>，

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。我们发现，二维冰与金衬底的晶格之间存在公度关系，摩擦力仍然较大，需要寻找相互作用更弱的衬底，比如石墨烯和氮化硼。

基于这个思路，我们首先在Cu(111)表面的单层石墨烯和六方氮化硼上生长出了二维冰岛。通过对比两种表面上冰岛的特征，发现石墨烯上的二维冰有着更大的面积和更小的成核密度，且只能存在于衬底台阶的边缘(图4(a), (b))；而氮化硼上的二维冰岛有着更小的面积和更大的成核密度，可以稳定存在于衬底的台面上(图4(c), (d))。这种现象表明，二维冰生长过程中水分子在石墨烯表面的扩散势垒显著低于其在氮化硼表面的扩散势垒。

通过对二维冰进行大范围的高分辨成像，我们发现两种二维冰都包含许多晶畴。石墨烯表面的二维冰晶畴有两种互成 $30^{\circ}$ 角的氢键网络取向，

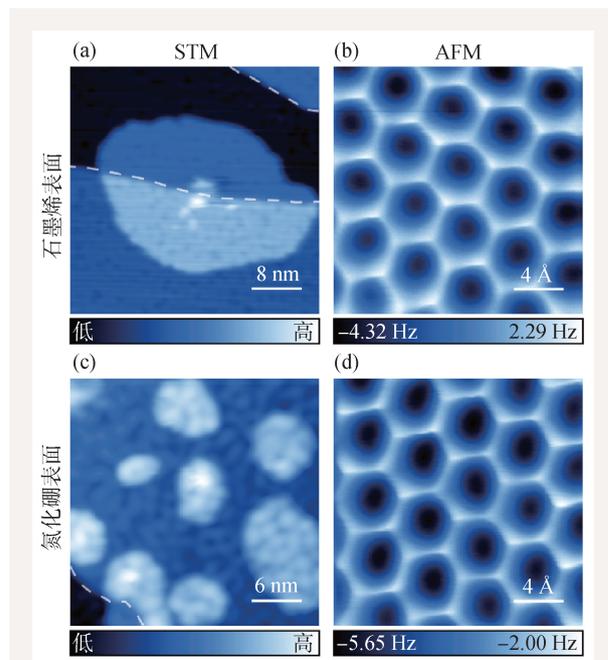


图4 石墨烯和氮化硼表面的二维冰结构 (a, b)石墨烯表面二维冰的恒流扫描隧道显微镜(STM)图像和恒高原子力显微镜(AFM)图像；(c, d)氮化硼表面二维冰的恒流STM图像和恒高AFM图像

它们被一条由5-7-5元环组成的晶界分隔开(图5(a))。而氮化硼表面二维冰所有的晶畴取向相同,其晶界更宽(图5(b))。通过同时对二维冰的氢键网络和衬底晶格成像,并统计了水六元环的中心到衬底上最近邻的碳六元环中心的距离,可以发现石墨烯的晶格和二维冰的晶格没有明显的匹配关系,呈现非公度性(图5(a));而氮化硼表面的二维冰与衬底晶格有着很好的匹配关系,即:一个水六元环对应一个B-N十四元环(图5(b))。统计结果表明,水六元环的中心到衬底最近邻的B-N六元环中心的特征距离约为1.15 Å(图5(c)),说明体系具有非常好的公度性。快速傅里叶变换(FFT)的结果也很好地反映了两种体系的公度性差异(图5(d))。结合密度泛函理论计算的结果,可以发现,虽然石墨烯和氮化硼的晶格常数非常接近,但两者的表面电荷性质却存在较大差异,使得水分子在氮化硼表面的势能起伏比非极性的石墨烯大2—3倍。尽管这个差异很小(小于10 meV/water),

却可对“柔性”的二维冰氢键网络的公度性产生决定性影响。

为了测量二维冰与石墨烯和六方氮化硼之间的摩擦力,需要利用针尖对二维冰进行操控。在之前的工作中,qPlus针尖已经被证明能够实现对单原子分子或纳米带的可控性操纵<sup>[24, 25]</sup>,但对二维冰岛的可控性操纵却极为困难,原因主要有两点:(1)二维冰岛(水分子数大于20000)的面积远大于先前工作中操纵的结构,因此所需的相互作用力更大;(2)二维冰岛的晶格较为柔性,针尖操纵会对二维冰岛产生较大的破坏。为此,我们通过精准调控针尖尖端的形状,在保证针尖空间分辨率的前提下,进一步提高了针尖可探测原子力的上限,并成功实现了对二维冰可控的非破坏式操纵。

在恒高模式下,通过逐渐的降低针尖高度,针尖和二维冰岛之间的吸引相互作用逐渐增加,二维冰被不断抬升,直到针尖—冰岛相互作用

足以克服二维冰岛滑动的势垒,便可实现冰岛的可控性滑动(图6(a))。在这个过程中,我们采集了一组随高度变化的频移( $\Delta f$ )曲线(图6(b)),经过计算可以得到冰岛的本征摩擦力。

基于这种方法得到了不同面积大小的二维冰的本征摩擦力,如图6(c)所示,对于石墨烯表面的二维冰,其面积归一化的静摩擦力随着冰岛总面积的增大而减小,并最终在实验可测量的面积范围内衰减到1 pN/nm<sup>2</sup>,拟合的衰减系数约为-0.58,符合超润滑的摩擦特性<sup>[25]</sup>。而氮化硼表面二维冰的面积归一化静摩擦力与冰岛的总面积无关,始终是一个较大的常数(约为18 pN/nm<sup>2</sup>),属于传统的摩擦行为。

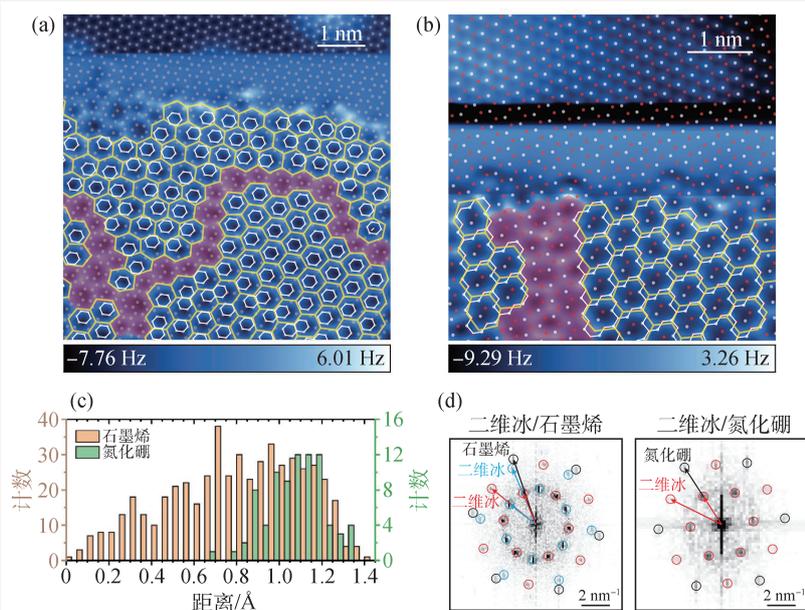


图5 二维冰公度性差异 (a)石墨烯表面二维冰的晶畴图像,以及石墨烯晶格和二维冰晶格匹配关系,其中晶界由紫色标出,灰点表示碳原子,黄线标出水的氢键网络,白线标出衬底的碳六元环;(b)氮化硼表面二维冰的晶畴图像,以及氮化硼晶格和二维冰晶格匹配关系,其中晶界由紫色标出,白点和红点分别表示硼原子和氮原子,黄线标出水的氢键网络,白线标出衬底的硼氮十四元环;(c)水六元环与衬底碳六元环和硼氮六元环之间的特征距离统计;(d)石墨烯和氮化硼及其表面二维冰晶格的快速傅里叶变换图像

分子动力学(MD)模拟计算结果与实验结果同时表现出定性和定量的一致性。理论结果还表明,对于石墨烯表面上尺寸较大的二维冰岛,其静摩擦系数甚至可以低于0.01(图6(d)),符合超润滑的定量特征<sup>[26]</sup>。二维冰在石墨烯表面的超润滑行为源于水分子和石墨烯之间的弱范德瓦耳斯相互作用以及二维冰和石墨烯晶格之间的不匹配性,而对于匹配性较好的二维冰/氮化硼体系,则不存在超润滑现象。有趣的是,通过调节MD模拟中的晶格常数,降低二维冰/氮化硼体系的不匹配性,二维冰的归一化静摩擦力和摩擦系数都出现了下降的趋势,证明了不匹配性对摩擦行为显著的影响。

这一研究提供了低维受限水输运中结构超润滑的首个实验证据<sup>[27]</sup>。此外,该工作揭示了低维受限水的超润滑行为对表面电荷分布的敏感性,这与仅依赖于晶格匹配度的传统“刚性”超润滑体系有很大的差别,有助于理解受限条件下超快水输运特性的根源:即使在室温的环境下,极端受限体系中的水仍可能会形成一种类似于冰的有序结构,从而产生集体的超滑输运。该结果将有力推动纳米流体工程和纳米摩擦学等领域的研究,在海水淡化<sup>[28]</sup>、纳米过滤<sup>[29]</sup>、能量捕获<sup>[30]</sup>等领域有着巨大的应用潜力。

## 4 小结与展望

冰面之所以具有低摩擦性,是因为其表面在-153 °C时已发生预融化,形成的似液层显著降

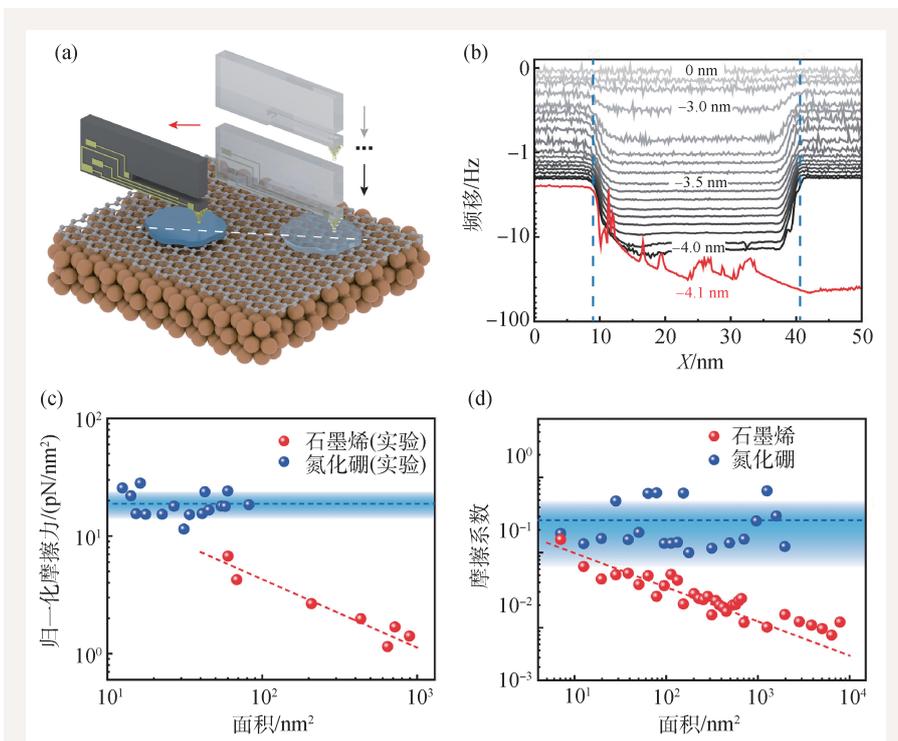


图6 二维冰可控操纵及摩擦力测量 (a)针尖操纵二维冰滑动示意图,黑色箭头表示不断压低针尖高度扫描,红色箭头表示最后一次扫描时冰岛被拖动,白色虚线为扫描方向;(b)随针尖高度变化的频移曲线;(c)石墨烯和氮化硼表面二维冰本征静摩擦力与冰岛面积关系的实验结果,其中蓝色虚线代表氮化硼数据的平均值,红色虚线代表石墨烯数据的拟合线;(d)两个体系静摩擦系数分子动力学模拟结果,其中蓝色虚线代表氮化硼数据的平均值,红色虚线代表摩擦系数等于0.01的超润滑状态标准线

低了摩擦力。通过将冰的维度从三维降至二维,并以原子级精度测量二维冰在表面上的摩擦力,我们成功调控了冰的摩擦行为,实现了从“滑”到“超滑”的转变。这些研究不仅揭示了冰表面摩擦行为的可调控性,也为理解界面润滑提供了新的视角。未来,我们将深入研究低维和受限条件下冰的相变与物态调控,比如金属冰、铁电冰、可燃冰等。同时,我们将探索冰表面的吸附和化学反应,这些研究将显著推动冰物理、纳米摩擦学、星际化学、清洁能源、防除冰等领域的发展,并为相关应用突破奠定坚实基础。

## 参考文献

- [1] Bartels-Rausch T. Nature, 2013, 494: 27
- [2] Bechstedt F. Principles of Surface Physics. Springer Science & Business Media, 2012
- [3] Matsumoto M, Saito S, Ohmine I. Nature, 2002, 416: 409

- [4] Jia Z, DeLuca C I, Chao H *et al.* Nature, 1996, 384: 285  
 [5] Molina M J, Tso T L, Molina L T *et al.* Science, 1987, 238: 1253  
 [6] Gaskell W, Illingworth A J. Q. J. R. Meteorol. Soc., 2007, 106: 841  
 [7] Hama T, Watanabe N. Chem. Rev., 2013, 113: 8783  
 [8] Greenberg J M. Surf. Sci., 2002, 500: 793  
 [9] Faraday M. J. Frankl. Inst., 1850, 20: 283  
 [10] Slater B, Michaelides A. Nat. Rev. Chem., 2019, 3: 172  
 [11] Braun J, Glebov A, Graham A P *et al.* Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 2638  
 [12] Materer N *et al.* J. Phys. Chem., 2002, 99: 6267  
 [13] Wei X, Miranda P B, Shen Y R. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 1554  
 [14] Sanchez M A *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2017, 114: 227  
 [15] Smit W J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2017, 119: 133003  
 [16] Glebov A, Graham A P, Menzel A *et al.* J. Chem. Phys., 2000, 112: 11011  
 [17] Nordlund D *et al.* Chem. Phys. Lett., 2004, 395: 161  
 [18] Giessibl F J. Rev. Sci. Instrum., 2019, 90: 011101  
 [19] Peng J *et al.* Nat. Commun., 2018, 9: 122  
 [20] Hong J *et al.* Nature, 2024, 630: 375  
 [21] Pan D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 155703  
 [22] Buch V, Groenzin H, Li I *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2008, 105: 5969  
 [23] Ma R Z, Cao D Y, Zhu C Q *et al.* Nature, 2020, 577: 60  
 [24] Ternes M, Lutz C P, Hirjibehedin C F *et al.* Science, 2008, 319: 1066  
 [25] Kawai S *et al.* Science, 2016, 351: 957  
 [26] Matta C *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 085436  
 [27] Wu D *et al.* Science, 2024, 384: 1254  
 [28] Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Nano Lett., 2012, 12: 3602  
 [29] Park H B, Kamcev J, Robeson L M *et al.* Science, 2017, 356: eaab0530  
 [30] Park H G, Jung Y. Chem. Soc. Rev., 2014, 43: 565



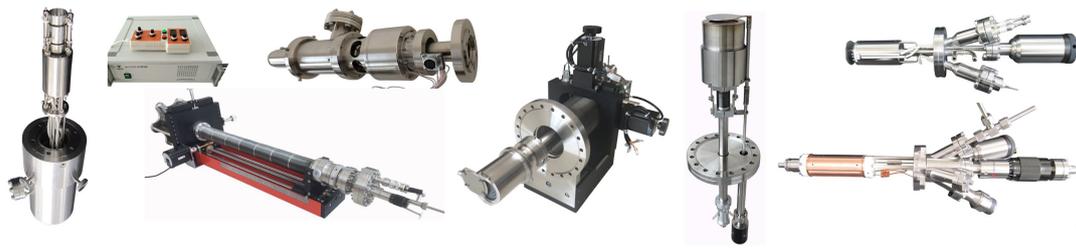
## 大连齐维科技发展有限公司

地址: 大连高新园区龙头工业园龙天路27号

电话: 0411-8628-6788 传真: 0411-8628-5677

E-mail: [info@chi-vac.com](mailto:info@chi-vac.com) HP: <http://www.chi-vac.com>

表面处理和薄膜生长产品: 氩离子枪、RHEED、磁控溅射靶、束源炉、电子轰击蒸发源、样品台。



超高真空腔室和薄膜生长设备: PLD系统、磁控溅射系统、分子束外延系统、热蒸发镀膜装置。

