arXiv:2602.01520v1 [physics.chem-ph] 2 Feb 2026

临界结晶压力揭示二维方形冰与三维块体冰之间的关联

Zhen Zeng, [†] Kai Sun, [†] Rui Chen, [†] Mengshan Suo, [†] Zhizhao Che, [*,†,‡] 和 Tianyou Wang[*,†,‡]

†天津大学内燃机国家重点实验室，中国天津，*300350*。
‡天津大学国家储能产教融合平台，中国天津，*300350*。

电子邮箱：chezhizhao@tju.edu.cn；wangtianyou@tju.edu.cn

摘要

被困在纳米毛细管中的低维冰是一种令人着迷的现象，在日常生活中无处不在。作为限域效应的决定性因素，纳米毛细管的尺寸会显著影响临界结晶压力和晶体结构，尤其是多层冰。我们选取方形冰作为典型的二维多层冰结构，并采用全原子分子动力学模拟，进一步揭示临界结晶压力随纳米毛细管尺寸变化的机制。结果表明，对于单层、双层和三层方形冰，临界结晶压力强烈依赖于石墨烯片的尺寸。准宏观结晶压力、水分子的实际压力以及两者之间的可冻结区域，均强烈依赖于纳米毛细管宽度。当毛细管在三个方向上的尺寸都增大时，临界结晶压力会收敛至真实的宏观结晶压力，该值与体相冰的结晶压力非常接近。通过临界结晶压力，二维方形冰与三维体相冰之间建立了直接关联。在实际中，若准宏观结晶压力等于实际压力，就存在一个无法自发结晶的阈值，这可以解释多层冰的纳米毛细管宽度极限。

关键词

二维方形冰；纳米限域；冰形成；临界压力；不可冻结阈值；纳米毛细管宽度

引言

水的冻结是地球上最常见且至关重要的物理过程之一，在我们的日常生活中也无处不在。[1] 迄今为止，实验已证实至少存在19种体相冰相，而模拟预测还揭示了更多冰相。[2–8] 与我们最熟悉的体相冰不同，受限于纳米空间中的水分子能够在限域效应的作用下形成新颖的晶体结构。水分子的限域晶体和准晶结构

在过去二十年间日益受到关注，并展现出许多不同的特性和实际应用。[9–13]

通过经典分子模拟和从头算分子模拟，人们发现了许多低维冰相，包括准一维晶体结构和二维（2D）多层冰。例如，在较高静水压力下形成的方形、[14] 五边形、[14–16] 六边形、[14–16] 和七边形[15,17] 结构的单壁冰纳米管，以及具有螺旋结构[18] 的多壁冰纳米管，都是典型的准一维晶体结构。具有八边形、[19] 四边形、[19] 六边形、[20] 平面菱形、[20] 褶皱菱形[19] 和方形结构[21] 的单层冰，以及具有相同结构[22–25] 和其他一些结构[26,27]的多层冰，都是具有代表性的二维多层冰。还有一些新型晶体结构已通过实验得到证实，例如通过系统的X射线衍射分析发现的多边形纳米管冰结构[28]，以及通过透射电子显微镜发现的室温二维方形冰。[21]低维冰的模拟和实验研究还在许多领域具有广泛应用。[29–31]

与宏观体相冰相比，低维冰的主要区别在于限域效应：在较大的孔隙中，毛细作用可能占主导，而在极小的孔隙中，吸附可能占主导。[32] 限域效应直接作用于受限水分子，并产生超高压力，从而形成许多新颖的晶体结构。[21] 因此，高范德华压力是低维冰形成过程中最重要的因素，[21] 其重要性堪比温度对体相冰冻结过程的重要性。近年来，许多关于低维冰的研究聚焦于限域表面类型的影响、[33–37] 热力学变量的影响、[38–41] 以及纳米毛细管尺寸的影响。[27,39] 研究已证实，纳米毛细管尺寸会显著影响结晶压力和晶体结构，尤其是多层冰。然而，现有关于纳米毛细管尺寸的研究主要关注限域表面间距，即纳米毛细管宽度。通常，Zhu等人[27] 开展了详细的模拟研究，并从力学角度表征压缩极限，总结出二维水的压缩极限相图。然而，多层冰的稳定性极限使纳米毛细管宽度的变化范围非常小（从 6.0 到 11.6 $^{\circ}$A），并导致相图不连续。鉴于结晶压力对低维冰的重要性，仍需进一步研究纳米毛细管在三个方向上的尺寸所产生的影响。

在纳米尺度限域中形成的众多新型晶体结构中，二维方形冰（包括近方形冰）值得关注，因为其方形图案在性质上不同于传统的四面体结构，并且已得到实验验证。[21] 本研究选取方形冰作为典型的二维多层冰结构，并进一步探究纳米毛细管尺寸对冰形成的影响。通过全原子分子动力学模拟，我们改变纳米毛细管在三个方向上的尺寸，揭示临界结晶压力随纳米毛细管尺寸变化的机制。本研究不仅解释了二维冰的层数为何存在严格上限，[42] 更重要的是，还通过临界结晶压力建立了二维方形冰与三维块体冰之间的直接关联。

计算方法

模拟系统配置

图1展示了分子动力学模拟系统的初始构型，与我们先前的研究类似。[43] 毛细管由两片平行的石墨烯片构成，其两侧各有一个水储库，且每个水储库所含水分子数量相同。为了便于比较

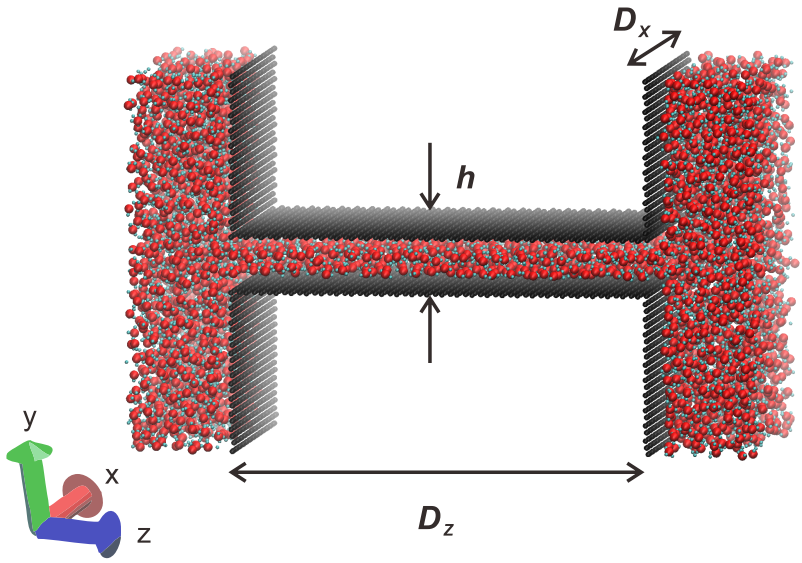


图1：分子动力学模拟系统的构型。红色、青色和黑色珠子分别表示氧、氢和碳原子。

结果，尤其是在研究结构稳定性时，我们固定了石墨烯片计算域的长宽比。石墨烯片的尺寸（如图1所示，D_x 方向为 x ， D_z 方向为 z ）按比例变化，分别选为26.6 $^{\circ}$A $\times$ 21.9 $^{\circ}$A、42.5 $^{\circ}$A $\times$ 35.0°A、68.0 $^{\circ}$A $\times$ 56.0 $^{\circ}$A、108.8 $^{\circ}$A $\times$ 89.6 $^{\circ}$A。纳米毛细管宽度（h 方向为y ）对受限水分子的结构有显著影响。我们先前的结果表明，6.5 $^{\circ}$A 是形成平坦单层方冰的适宜宽度。[43] 随着宽度增加，平坦单层方冰会发生褶皱，并被挤压成两层。同样，9.0 和 11.5 $^{\circ}$A 分别是形成双层方冰和三层方冰的适宜宽度。因此，我们选择典型宽度（即6.5 $^{\circ}$A、9.0 $^{\circ}$A、11.5 $^{\circ}$A和14.0 $^{\circ}$A），分别容纳一层、两层、三层和四层水分子。对于不同尺寸的石墨烯片，本研究中的水分子总数分别设为960、1680、2640、4320和6960。

分子动力学模拟

所有分子动力学模拟均在等温等压系综中进行，其中压力（P_z）和温度（T）由Nos´e-Hoover压强控制器和温度控制器控制。模拟期间温度保持恒定（$T = 298$ K）。为考察不同横向压力下的状态，横向压力 P_z 的范围设为0至4.0吉帕。加压模拟中使用各向异性压强控制器，这意味着 x、 y和 z 方向的尺寸分别独立控制。模拟盒的 z方向长度仅随 z 方向的横向压力变化，而在加压模拟中， x 和 y 方向的盒子尺寸保持不变。分子动力学分析中难以重现台阶状限域。因此，初步近似时，将石墨烯片封装产生的高压模拟为沿平行于石墨烯层的方向（ z 方向）施加静水压力 P （称为横向压力），并在加压过程中以不同的加压速率（每1纳秒分别增加0.12、0.10、0.08和0.02吉帕）提高横向压力 P ，以进行比较。方形冰可在刚性或柔性石墨烯限域下独立形成，[21,37] 因此本研究中石墨烯片内的碳原子固定不动。本研究的三个方向均采用周期性边界条件。速度-Verlet积分器的时间步长设为1.0

飞秒。此外，模拟持续时间超过45纳秒。本研究采用包含短程Lennard-Jones势和长程库仑势[44]的扩展简单点电荷（SPC/E）水模型。在多层方形冰结构的模拟中，与先前实验结果相比，SPC/E水模型表现准确。[21] 我们此前的研究还测试了其他水模型以作比较，模拟结果显示，石墨烯尺寸与临界结晶压力之间的关系相同，如补充信息中的图S1所示。[43]氧原子与碳原子之间的12-6 Lennard-Jones势用于模拟水-碳相互作用。能量参数和距离参数分别为 $\epsilon = 0.114$千卡/摩尔和 $\sigma = 3.28$ [45–48] 10.0°.

纳米。模拟中，L-J势的截断距离设为。A。采用精度为 10^{-4} 的粒子-粒子粒子-网格（PPPM）算法计算长程相互作用。模拟使用LAMMPS进行，[49] 所有模拟结果的快照均使用VMD渲染。[50] 采用方形冰参数 MCV_1 和 MCV_2，对方形冰结构与液态水进行定量区分。这些参数可分析分子沿氢氧键方向及空间位置的分布均匀性，并在设定适当阈值后识别不同的水相。

结果与讨论

层状方形冰的不可冻结阈值与准宏观结晶压力

我们对不同毛细管宽度和石墨烯尺寸开展了一系列全原子分子动力学模拟，重点关注加压过程中水分子从液体向晶体的转变，尤其是冻结的临界压力值。临界结晶压力是液态水向二维冰发生相变时所对应的压力，是判定方形冰现象是否发生的最重要判据之一。在双层方形冰（$h = 9.0$ ˚A）研究中，加压过程中横向压力 P 以每1纳秒0.10吉帕的固定速率逐步升高；在其他设置保持相同的情况下，通过改变水分子的初始速度分布，对每种石墨烯尺寸的模拟重复进行六次。在本研究中，所有临界结晶压力结果均通过三种方法获得：（1）该转变伴随着势能的突然下降，因此势能曲线可作为识别相变的直观估计；（2）计算方形冰参数 MCV_1和 MCV_2，以定量区分方形冰结构与液态水，[43,51] 并得到与第一种方法相同的临界结晶压力结果；（3）通过逐帧观察模拟快照中的冰形成，对所有临界结晶压力结果加以验证。结果表明，对于相同的石墨烯尺寸，临界结晶压力并非固定值，而是在一定范围内波动，如图2(a)所示。此外，临界结晶压力的波动范围强烈依赖于限域石墨烯的尺寸，且随着石墨烯片变宽而变窄，如补充信息中的图S2所示。这一现象类似于纳米限域冰与液体共存的温度范围。[52]

对临界结晶压力的不同取值取平均后，我们可以得到每种石墨烯尺寸对应的特征临界结晶压力。图 2(b) 汇总了特征临界结晶压力随石墨烯尺寸的变化，显示二者之间存在很强的依赖关系。我们还汇总了临界结晶压力随 D_z 的变化，结果表明，石墨烯尺寸与临界

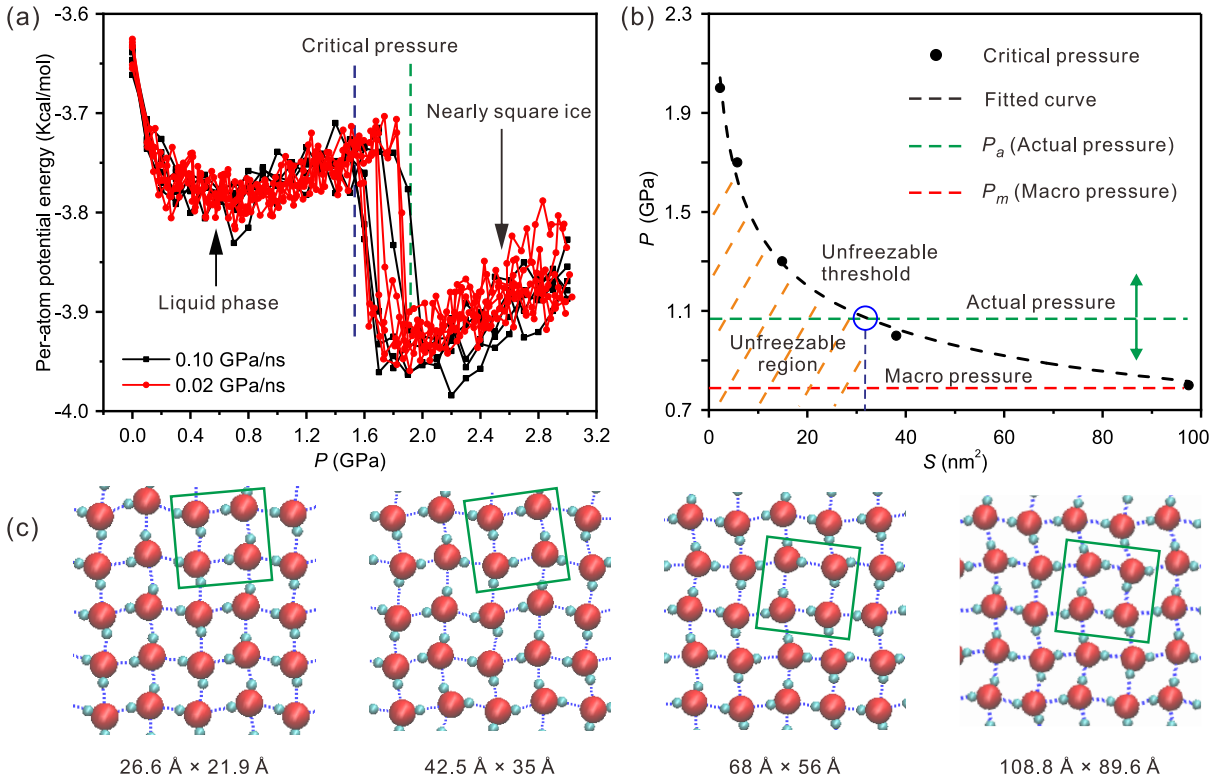


图 2：双层方形冰的结果（$h = 9.0$ ˚A）。(a) 在不同加压速率下，水分子从液体到近方形冰的相变过程（石墨烯片的尺寸为 26.6 ˚A $\times$ 21.9 ˚A）。(b) 临界结晶压力随石墨烯尺寸的变化。黑点表示特征临界结晶压力。黑色虚线为特征临界结晶压力的拟合曲线，绿色和红色水平虚线分别表示实际压力和准宏观压力。蓝色垂直虚线表示石墨烯尺寸对应的不可冻结阈值，粉色阴影区域为不可冻结区域。(c) 不同尺寸石墨烯片的模拟快照俯视图。红色和青色球体分别表示氧原子和氢原子，蓝色虚线表示氢键。绿色方框标出方形冰单元，以供参考。

结晶压力的变化趋势之间没有差异，详情见补充信息中的图 S3。随着石墨烯片增大，临界结晶压力缓慢降低，并趋近于双层二维冰的宏观结晶压力（图 2(b) 中的 P_m ）。另一方面，实际压力是水分子因这种挤压效应产生的能量增益所对应的内部静水压力，而 $h = 9.0$ ˚A 的水分子实际压力（图 2(b) 中的 P_a ）可根据挤压效应带来的能量增益（$P_a = E_a/d \approx 1.0$ 吉帕，其中 $E_a \approx 30$ 毫电子伏特/˚A^2 是石墨烯-水与石墨烯-石墨烯之间单位面积粘附能的差值； $d \approx 5.6$ ˚A 的计算方法是用含水分子的石墨烯板间距减去不含水分子的石墨烯板间距，即被困水分子使两片石墨烯之间的间距增加了多少[21]）来估算。尽管这种方法只是粗略估算， P_a 的数值也不精确，但该结果表明，当 P_a 等于特征临界结晶压力时，石墨烯尺寸存在一个不可冻结阈值； P_a 与 P_m 之间的临界结晶压力曲线则代表可冻结区域。不可冻结阈值意味着，当石墨烯片小于该阈值时，实际压力不足以达到

结冰的临界结晶压力。鉴于结果似乎与有限尺寸效应的收敛情况相似，我们测试了更慢的压力增加速率（每1纳秒增加0.02吉帕），以作比较，从而排除有限尺寸效应和有限速率效应的影响。26.6 $^{\circ}$A $\times$ 21.9 $^{\circ}$A 尺寸下的结果以红色曲线显示在图2(a)中，其他尺寸下的结果见补充信息中的图S2。结果证实，不同的加压速率不会显著影响上述石墨烯尺寸与临界结晶压力之间的结论，这意味着方形冰形成时临界结晶压力的变化并非由有限尺寸效应所致。从图2(c)所示的最终模拟快照俯视图可见，即使水分子受限于不同尺寸的石墨烯片之间，它们仍形成相同的NSI（近方形结冰）图案。滞后模拟的结果见补充信息中的图S4。

不同层方形冰的临界结晶压力与可冻结区域的变化

尽管 x 和 z 方向上的石墨烯片尺寸在很大范围内变化，并且已针对双层方形冰总结出有意义的结论，但毛细管宽度（y）方向上的纳米毛细管尺寸仍然固定。为进一步分析纳米毛细管尺寸对临界结晶压力变化的影响，我们针对单层（$h = 6.5$ $^{\circ}$A）、三层（$h = 11.5$ $^{\circ}$A）和四层（$h = 14.0$ $^{\circ}$A）冰，采用不同尺寸进行了额外的分子动力学模拟。当两片石墨烯片之间的间距设为 6.5 $^{\circ}$A，以容纳一层水分子时，如图 3(a) 所示，很难直接从势能图中获得伴随势能骤降的临界结晶压力的准确值。尽管如此，我们仍能发现临界结晶压力与石墨烯尺寸之间存在明显的依赖关系：石墨烯片尺寸越小，临界结晶压力越高。在图 3(a) 的加压过程中，横向压力 P 以每 1 ns 增加 0.10 GPa 的固定速率逐步升高；我们还采用不同的加压速率进行了模拟以供比较，结果相似，见补充信息中的图 S5。我们通过改变水分子的初始速度分布，在每种石墨烯尺寸下重复模拟六次，同时保持其他设置不变，并通过观察模拟快照中的冰形成来统计所有临界结晶压力结果。图 3(b) 总结了临界结晶压力随石墨烯尺寸的变化。随着石墨烯片尺寸增大，临界结晶压力缓慢下降，并趋近于单层二维冰的近似宏观结晶压力（图 3(b) 中的 P_m ）。对每种石墨烯尺寸，我们通过改变水分子的初始速度分布重复模拟时，也观察到了临界结晶压力的波动现象。其中两种石墨烯尺寸的结果见图 3(c) 和 (d)。当石墨烯片尺寸为 108.8 $^{\circ}$A $\times$ 89.6 $^{\circ}$A 时，尽管冻结后各条势能曲线并不重合，但它们几乎在相同压力下骤降，表明大尺寸石墨烯片的临界结晶压力具有一致性。然而，当石墨烯片尺寸极小（26.6 $^{\circ}$A $\times$ 21.9 $^{\circ}$A）时，势能曲线在不同压力下骤降，说明临界结晶压力存在波动。其他尺寸的结果详见补充信息中的图 S6。图 3(b) 还总结了临界结晶压力的波动随石墨烯尺寸的变化。红色和蓝色箭头分别表示临界结晶压力的上限和下限，即六次重复模拟所得临界结晶压力中的最大值和最小值（所有情况的临界结晶压力分布见图 S6）。这些上下限表明了临界结晶压力的波动范围。

随着石墨烯片变宽，波动范围逐渐缩小，并趋近于大尺寸石墨烯片情况下临界结晶压力的单一值这一宏观行为。

同样地，单层冰中水分子的实际压力（图3(b)中的$P_a \approx 1.5$吉帕）也可以根据挤压效应带来的能量增益进行粗略估计。与 $h = 9.0$ ˚A的水分子相比， $h = 6.5$ ˚A时的实际压力 P_a 更高，而准宏观压力 P_m 更低。因此，石墨烯尺寸的不可冻结阈值更小， P_a 与 P_m 之间的可冻结区域宽得多，这意味着毛细管宽度更窄、限域表面尺寸更大时，二维冰更容易形成。至于单层冰的结构，图3(e)展示了毛细管宽度为 $h = 6.5$ ˚A时结果的俯视快照，不同石墨烯尺寸下的水分子均形成相同的NSI图案。

当两片石墨烯之间的间距设为 11.5 ˚A，以容纳三层水分子时，可以直接从势能图中得出不同石墨烯尺寸对应的临界结晶压力。液态水向冰的转变伴随着势能曲线骤然下降，如图4(a)所示。随着毛细管宽度增加，临界结晶压力显著升高；当石墨烯片尺寸极小时（26.6 ˚A × 21.9 ˚A），形成方形冰所需的压力接近 2.5 吉帕。临界结晶压力也明显依赖于石墨烯尺寸：石墨烯片尺寸越小，临界结晶压力越高。图4(a)的加压过程中，横向压力 P 以每 1 ns 增加 0.10 吉帕的相同速率上升。我们还采用不同的加压速率进行了模拟以作比较，结果相似，详情见补充信息中的图 S7。对于每种石墨烯尺寸，我们通过改变水分子的初始速度分布、同时保持其他设置不变，重复进行了六次模拟，并统计所有临界结晶压力结果。图4(b)汇总了临界结晶压力随石墨烯尺寸的变化。随着石墨烯片尺寸增大，临界结晶压力缓慢降低，并收敛至三层二维冰的近似宏观结晶压力（图4(b)中的 P_m ）。对于每种石墨烯尺寸，我们通过改变水分子的初始速度分布重复模拟时，临界结晶压力的波动现象更加明显。图4(c)和(d)展示了其中两种石墨烯尺寸的结果。当石墨烯片尺寸为 108.8 ˚A × 89.6 ˚A 时，液相中的势能曲线几乎完全重合。然而，这些曲线在不同压力下骤然下降，表明临界结晶压力存在明显波动，即使石墨烯片尺寸较大也是如此。对于极小的石墨烯尺寸（26.6 ˚A × 21.9 ˚A），临界结晶压力的波动范围更大。其他尺寸的结果详见补充信息中的图 S8。图4(b)还汇总了临界结晶压力波动随石墨烯尺寸的变化。临界结晶压力的波动范围以红色和蓝色箭头标示；随着石墨烯片变宽，波动范围逐渐缩小，并收敛至大尺寸石墨烯片下临界结晶压力为单一数值的宏观行为。将三层方冰与单层方冰的临界结晶压力波动范围进行比较，可以发现其与有限尺寸效应的收敛情况大不相同。当石墨烯片尺寸为 108.8˚A × 89.6 ˚A 和 68.0 ˚A × 56.0 ˚A 时，单层方冰的临界结晶压力没有波动，而限域尺寸较大的三层方冰则存在明显波动。

三层冰中水分子的实际压力（图4(b)中的$P_a \approx 0.6$ 吉帕）也可以大致估算。与 $h = 6.5$ ˚A和9.0 ˚A对应的水分子相比， $h = 11.5$ ˚A对应的实际压力 P_a 要低得多，而宏观压力 P_m 则更高。因此，该石墨烯尺寸对应的不可冻结阈值非常高，且 P_a之间的可冻结区域

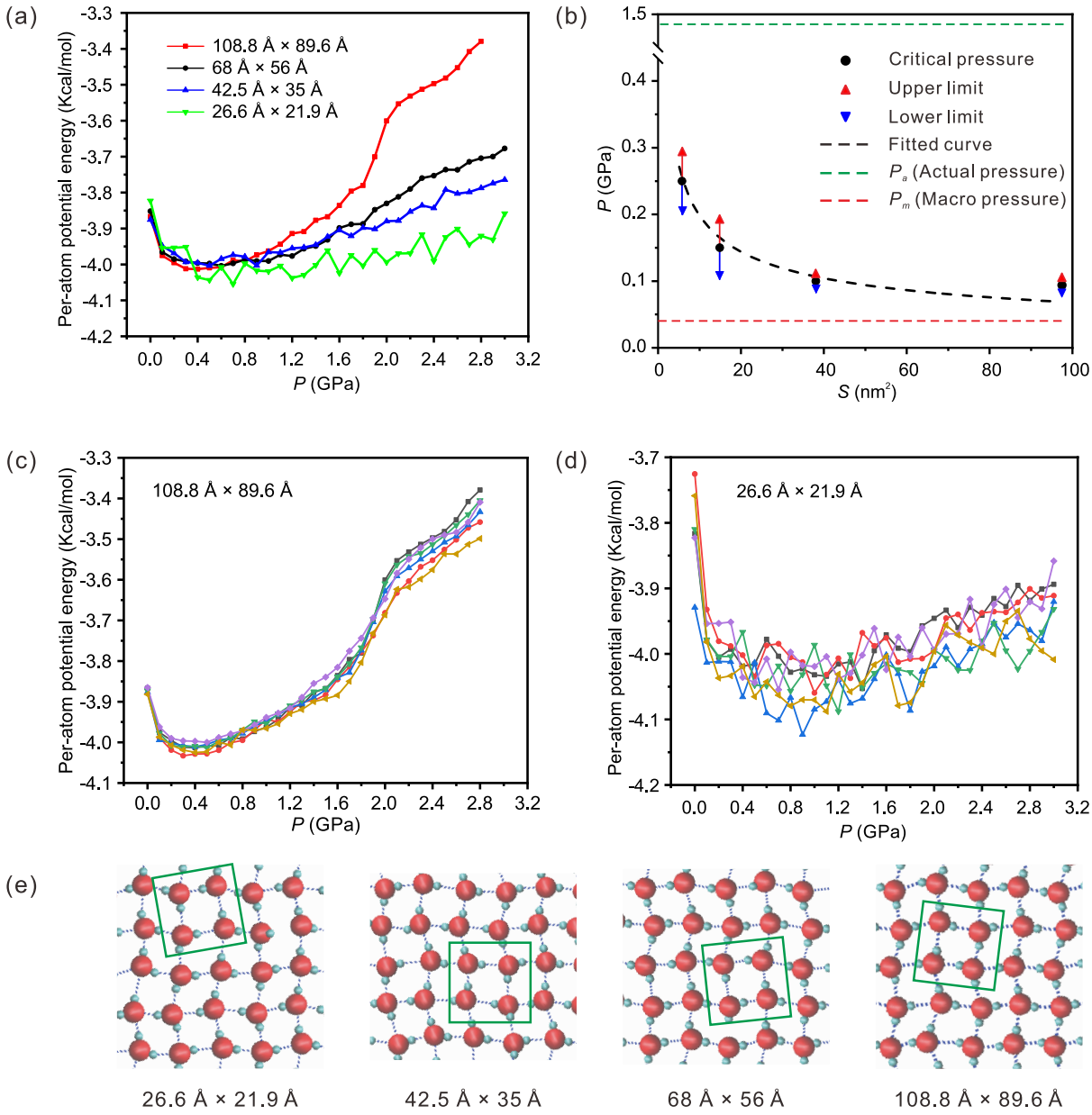


图 3：单层方冰（$h = 6.5$ ˚A）的结果。(a) 不同石墨烯尺寸下受限水的势能曲线。(b) 临界结晶压力随石墨烯尺寸的变化。(c) 当石墨烯片的尺寸为 108.8 ˚A × 89.6 ˚A 时，不同初始速度下重复模拟中受限水势能的变化。(d) 当石墨烯片的尺寸为 26.6 ˚A × 21.9 ˚A 时，不同初始速度下重复模拟中受限水势能的变化。(e) 不同尺寸石墨烯片的模拟快照俯视图。

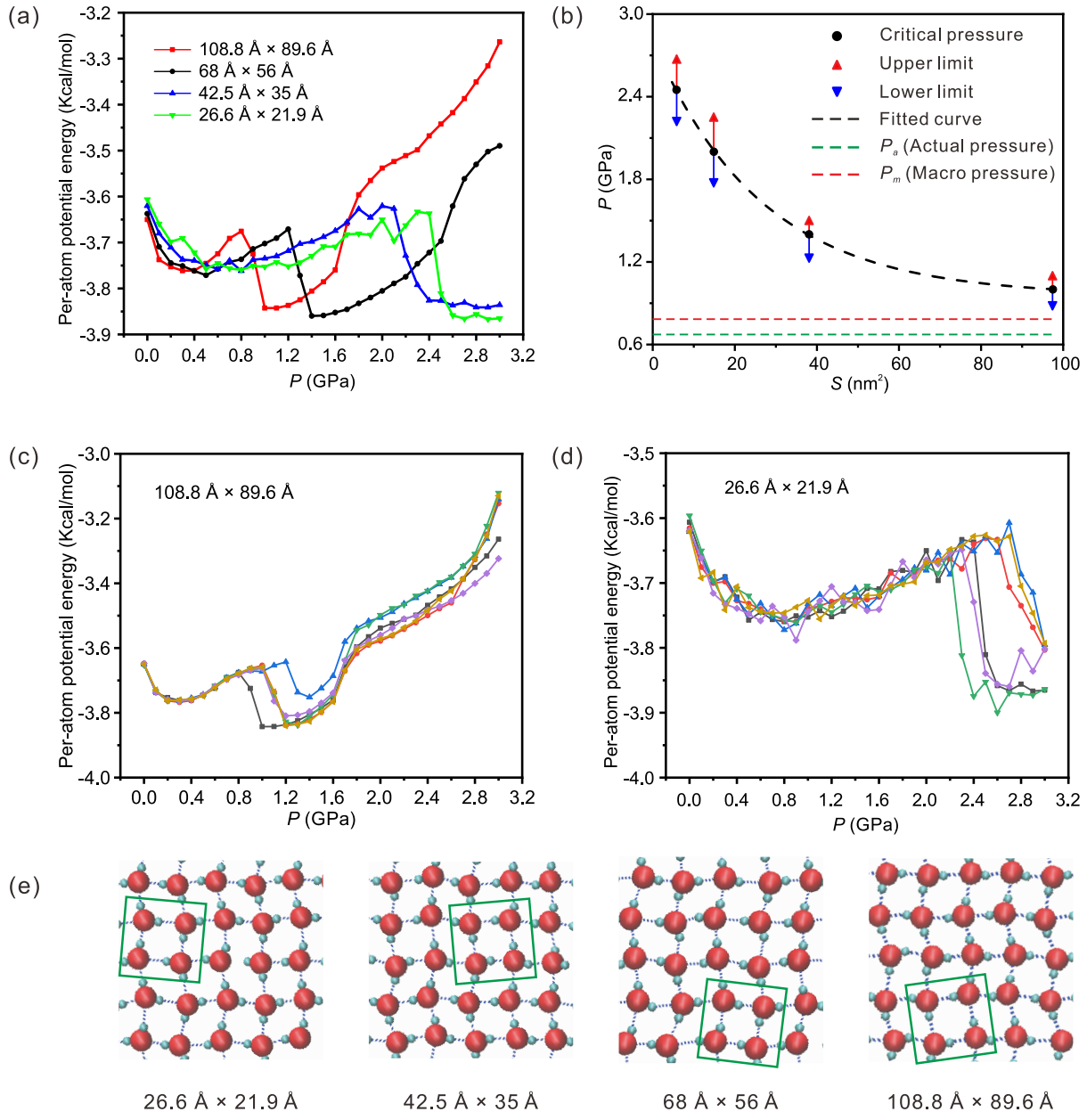


图 4：三层方冰（$h = 11.5$ ˚A）的结果。(a) 不同石墨烯尺寸下受限水的势能曲线。(b) 临界结晶压力随石墨烯尺寸的变化。(c) 石墨烯片尺寸为 108.8 ˚A × 89.6 ˚A 时，不同初始速度下重复模拟所得受限水势能的变化。(d) 石墨烯片尺寸为 26.6 ˚A × 21.9 ˚A 时，不同初始速度下重复模拟所得受限水势能的变化。(e) 不同尺寸石墨烯片的模拟快照俯视图。

并且 P_m 变得非常狭窄，这意味着当纳米毛细管宽度较大时，二维冰难以形成。结果与二维冰对层数有严格限制、只有在较小范围的纳米毛细管宽度内才能保持稳定这一结论一致。[42] 至于三层冰的结构，图 4(e) 展示了纳米毛细管宽度为 $h = 11$ 时模拟结果的俯视快照。5 °对于不同的石墨烯尺寸，水分子均形成相同的近方形结冰（NSI）图案。

有限尺寸效应是分子动力学计算临界性质时的一个重要问题，并且可能导致临界结晶压力的变化和振荡。我们在此前的研究中已对这一效应进行了详细讨论。[51] 在有限系统中，相变可能会在一个压力区域内变得模糊，而该压力区域的中心也可能发生偏移，分别对应于“圆整指数”和“位移指数”。[53] 在本研究中，临界结晶压力的变化对应于“位移指数”，而临界结晶压力的振荡对应于“圆整指数”。通过多次重复模拟，可以求得“圆整指数”和“位移指数”。除本研究采用的三种方法外，还可以通过一些替代方法获得临界结晶压力，例如沿假想路径进行热力学积分，从而得到固相和液相的相对自由能。[54] 在此前对固-液熔化温度的研究中，已表明有限尺寸效应可导致熔化温度相对于无限尺寸极限的偏差，最大可达 5%。[54] 在我们的研究中，方形冰的临界结晶压力相对于无限尺寸极限的偏差超过 20%，这表明有限尺寸效应仅能解释压力变化现象中的一小部分。

如图4(b)所示，三层方冰的可冻结区域已变得非常狭窄，因此，稳定多层冰的极限应接近该区域。当我们继续增大纳米毛细管宽度，并将两片石墨烯片之间的间距设为14.0 °A时，会形成平坦的四层水分子结构。然而，如图5所示，只有某些尺寸的石墨烯片仍会出现势能骤降，这对应于相变的临界结晶压力。相比之下，当石墨烯片的尺寸为108.8 °A × 89.6 °A时，在加压过程中势能曲线持续上升，且没有形成方形冰结构，如图5(a)所示。当石墨烯片的尺寸为68.0 °A × 56.0 °A时，尽管势能曲线出现骤降，水分子的构型却趋向于菱形而非方形，如图5(b)所示。进一步减小石墨烯片的尺寸后，我们可以观察到与单层、双层和三层方冰相同的二维方形冰结构，以及临界结晶压力与石墨烯尺寸之间类似的依赖关系。对于每种石墨烯尺寸，我们通过改变水分子的初始速度分布、同时保持其他设置不变，重复进行了六次模拟。结果表明，即使在相同的限域条件下（相同的石墨烯尺寸和毛细管宽度），四层方形冰的形成也具有不确定性。例如，当石墨烯片的尺寸为26.6 °A× 21.9 °A时，在两种情况下水分子会形成清晰的方形冰结构，而在另外四种情况下则始终处于无序状态，如图5(d)所示。因此， $h = 14.0$ °A是形成二维方形冰的纳米毛细管宽度上限。

纳米毛细管宽度的极限及其与宏观结晶压力的关联

汇总不同尺寸石墨烯片和毛细管宽度下的所有模拟结果后，在选定纳米毛细管宽度的固定值时，可以得到准宏观结晶压力和水分子的实际压力。准宏观结晶

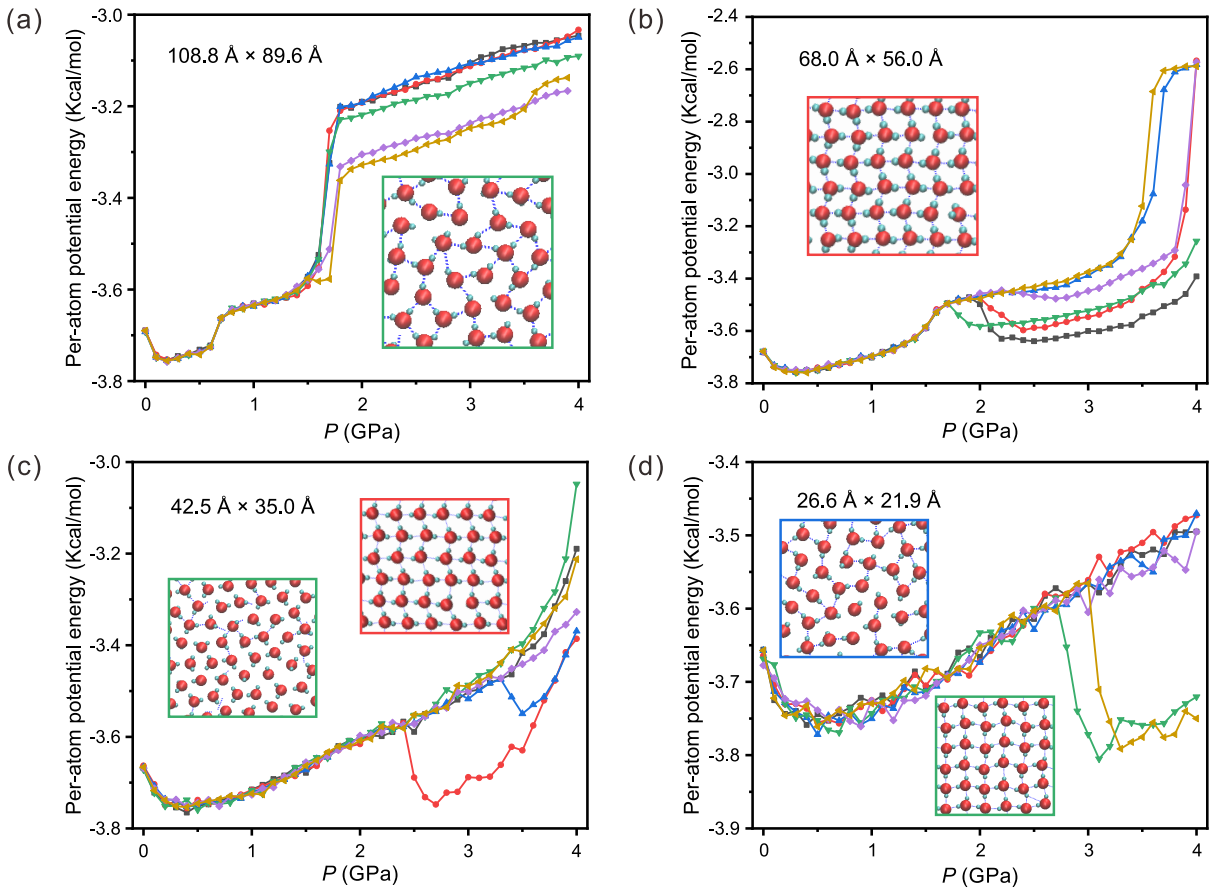


图 5：四层方形冰（$h = 14.0$ Å）的结果。(a) 108.8 Å × 89.6 Å。(b) 68.0 Å × 56.0 Å。(c) 42.5 Å × 35.0 Å。(d) 26.6 Å × 21.9 Å。插图快照的边缘颜色与势能曲线相对应。

压力是形成方形冰所需的最小临界结晶压力，也是具有特定纳米毛细管宽度时结晶所需的最小压力。水分子的实际压力仅来自挤压效应产生的能量增益，不包含额外的外力。不可冻结阈值意味着，当石墨烯片小于该阈值时，由于实际压力不足以达到结冰的临界结晶压力，实际上很难自发结晶。为了进一步揭示石墨烯纳米毛细管中形成方形冰的临界结晶压力变化规律，我们汇总了不同纳米毛细管宽度下水分子的所有准宏观结晶压力和实际压力，如图6所示。随着毛细管宽度增大，由于挤压效应减弱，实际压力显著降低。然而，准宏观结晶压力缓慢升高，该曲线的延伸部分代表真正的宏观结晶压力（在三个方向上均趋近宏观尺度），并趋近于体相冰的结晶压力[55]（P_0见图6，以及由机器学习势（MLP）描述的经典体系相图、包含核量子效应（NQE）的第一性原理相图和实验相图）。这些结果通过临界结晶压力建立了二维方形冰与三维块体冰之间的直接关联。两条压力曲线的交点是形成二维方形冰时纳米毛细管宽度的上限，这意味着当纳米毛细管宽度超过该上限时，实际上很难自发结晶，除非施加额外的外部压力。这一结果可以解释为什么二维冰对层数有严格限制，并且只有在较小范围的纳米毛细管宽度内才能保持稳定。[42] 这是

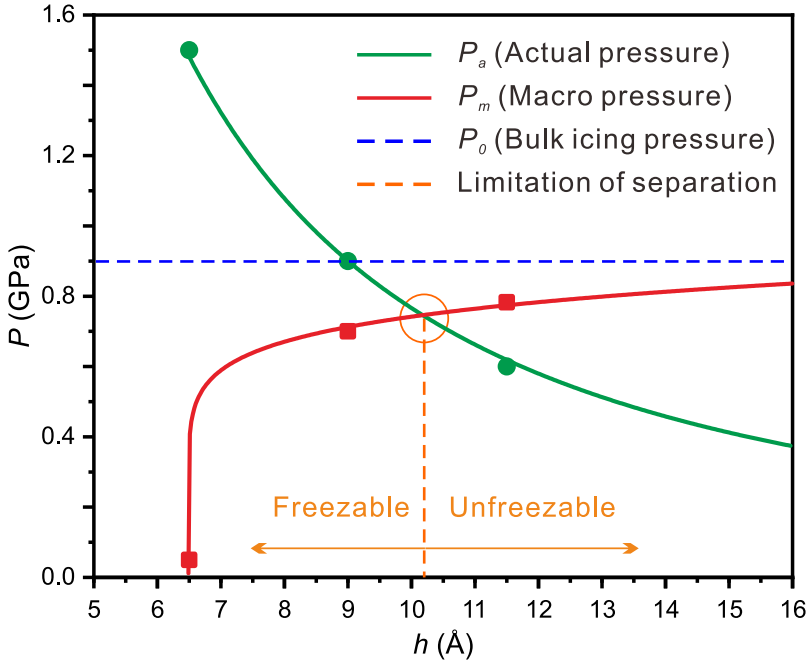


图6：水分子的实际压力和准宏观结晶压力随纳米毛细管宽度的变化关系。绿色和红色圆点分别表示水分子的实际压力和准宏观结晶压力。绿色和红色曲线分别为实际压力和准宏观结晶压力的拟合曲线。蓝色虚线表示体相冰的结晶压力。橙色虚线表示形成二维方形冰所需的纳米毛细管宽度上限。

值得注意的是，二维方形冰与体相冰之间通过临界结晶压力建立的相关性，并不意味着我们可以直接观察到二者之间的动态转变过程。

结论

本研究揭示了二维方形冰形成时，临界结晶压力随纳米毛细管三个方向尺寸变化的机制，可用于解释纳米毛细管宽度的极限，并通过临界结晶压力建立二维方形冰与三维块体冰之间的直接关联。模拟过程中，纳米毛细管在三个方向上的尺寸均在较大范围内变化。结果表明，临界结晶压力强烈依赖于限域片层的尺寸，而且单层、双层和三层冰中均存在这种依赖关系，且表现相似。对于固定的纳米毛细管宽度，可以得到准宏观结晶压力、水分子的实际压力以及可冻结区域；这些量均强烈依赖于纳米毛细管宽度的变化。随着毛细管宽度增大，由于挤压效应减弱，实际压力显著下降。然而，准宏观结晶压力缓慢升高，并逐渐趋近宏观结晶压力；后者与体相冰的结晶压力非常接近。通过临界结晶压力，建立了二维方形冰与三维块体冰之间的直接关联。当准宏观结晶压力等于实际压力时，二维方形冰的形成存在纳米毛细管宽度上限。实际上，若纳米毛细管宽度超过这一上限，冰便难以自发结晶，除非施加额外的外部压力。这可以解释为何二维冰的层数受到严格限制，

且只能在较小范围的纳米毛细管宽度内保持稳定。本研究不仅加深了对二维冰形成过程的认识，也为理解二维冰与三维冰之间的联系提供了物理层面的见解。

相关内容

补充信息

补充信息可在 https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.4c03095 免费获取，内容包括不同加压速率下模拟结果的更多详情、不同尺寸石墨烯片的势能变化，以及不同宽度纳米毛细管的相关信息（PDF）

作者信息

通讯作者

Zhizhao Che——内燃机国家重点实验室和国家储能产教融合平台，天津大学，中国天津 300350；电子邮箱：chezhizhao@tju.edu.cn Tianyou Wang——内燃机国家重点实验室和国家储能产教融合平台，天津大学，中国天津 300350；电子邮箱：wangtianyou@tju.edu.cn

作者

Zhen Zeng - 内燃机国家重点实验室，天津大学，中国天津 300350Kai Sun - 内燃机国家重点实验室，天津大学，中国天津 300350Rui Chen - 内燃机国家重点实验室，天津大学，中国天津 300350Mengshan Suo - 内燃机国家重点实验室，天津大学，中国天津 300350

作者贡献

本稿由全体作者共同完成。Zhen Zeng 负责数据分析并撰写稿件。Kai Sun、Rui Chen、Mengshan Suo 和 Zhizhao Che 审阅了稿件。Tianyou Wang 负责项目构思。

注释

作者声明不存在利益冲突。

致谢本工作得到国家自然科学基金委员会的资助（编号：51920105010和52176083）。

参考文献

(1) Mishima, O.; Stanley, H. E. 液态、过冷态和玻璃态水之间的关系。《自然》**1998**, *396*, 329–335. (2) Debenedetti, P. G. 过冷态水和玻璃态水。《凝聚态物理杂志》**2003年**, *15*, R1669.

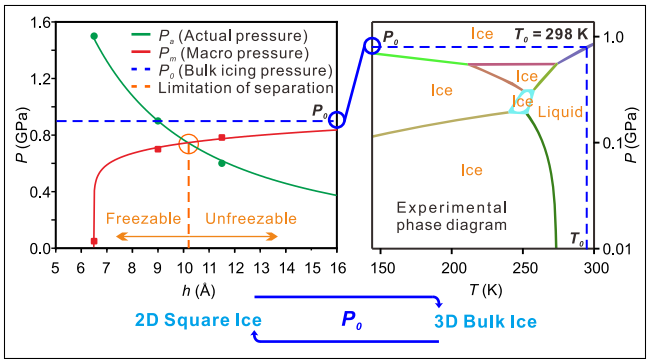
(3) Gasser, T. M.; Thoeny, A. V.; Fortes, A. D.; Loerting, T. 冰 XIX 的结构表征：作为与冰 VI 相关的第二种多晶型物。《自然·通讯》2021, 12, 1128. (4) Huang, Y.; Zhu, C.; Wang, L.; Cao, X.; Su, Y.; Jiang, X.; Meng, S.; Zhao, J.; Zeng, X. C. 负压下水的新相图：最低密度笼形物 s-III 的出现。《科学进展》2016, 2, e1501010. (5) Poole, P. H.; Sciortino, F.; Essmann, U.; Stanley, H. E. 亚稳态水的相行为。《自然》1992, 360, 324–328. (6) Sciortino, F.; Essmann, U.; Stanley, H. E.; Hemmati, M.; Shao, J.; Wolf, G. H.; Angell, C. A. 正压和负压下的晶体稳定性极限及晶体-玻璃转变。《物理评论 E》1995, 52, 6484. (7) Zhao, W.-H.; Wang, L.; Bai, J.; Yuan, L.-F.; Yang, J.; Zeng, X. C. 高度受限水：二维冰、非晶冰和笼形水合物。《化学研究述评》2014, 47, 2505–2513. (8) Zheng, Q.; Durben, D.; Wolf, G.; Angell, C. 大负压下的液体：处于均相成核极限的水。《科学》1991, 254, 829–832. (9) Compton, O. C.; Cranford, S. W.; Putz, K. W.; An, Z.; Brinson, L. C.; Buehler, M. J.; Nguyen, S. T. 通过调控协同片层间氢键，调节氧化石墨烯纸及其相关聚合物纳米复合材料的力学性能。ACS Nano 2012, 6, 2008–2019. (10) He, L.-L.; Li, Y.; Zhao, D.-X.; Yu, L.; Zhao, C.-L.; Lu, L.-N.; Liu, C.; Yang, Z.-Z. 采用 ABEEM$\sigma\pi$极化力场研究石墨烯纳米毛细管中受限水的结构和相行为。《物理化学杂志 C》2019, 123, 5653–5666. (11) Kwac, K.; Kim, I.; Pascal, T. A.; Goddard, W. A.; Park, H. G.; Jung, Y. 受限于二硫化钼中的多层二维水结构。《物理化学杂志 C》2017, 121, 16021–16028. (12) Neek-Amal, M.; Peeters, F. M.; Grigorieva, I. V.; Geim, A. K. 纳米限域水黏度中的公度效应。ACS Nano 2016, 10, 3685–3692. (13) Wang, Y.-R.; Xu, J.-Y.; Ma, C.-K.; Shi, M.-X.; Tu, Y.-B.; Sun, K.; Meng, S.; Wang, J.-Z. 在石墨表面生长的冰 II 型单层冰。《物理化学杂志 C》2019, 123, 20297–20303. (14) Koga, K.; Parra, R. D.; Tanaka, H.; Zeng, X. C. 冰纳米管：晶胞是什么样的? 《化学物理学杂志》2000, 113, 5037–5040. (15) Bai, J.; Su, C.-R.; Parra, R.; Zeng, X. C.; Tanaka, H.; Koga, K.; Li, J.-M. 准一维五边形和六边形冰纳米管的第一性原理研究。《化学物理学杂志》2003, 118, 3913–3916. (16) Koga, K.; Gao, G.; Tanaka, H.; Zeng, X. C. 碳纳米管内有序冰纳米管的形成。《自然》2001, 412, 802–805. (17) Byl, O.; Liu, J.-C.; Wang, Y.; Yim, W.-L.; Johnson, J. K.; Yates, J. T. 充水碳纳米管中反常的氢键。《美国化学会志》2006, 128, 12090–12097. (18) Bai, J.; Wang, J.; Zeng, X. C. 多壁冰螺旋和冰纳米管。《美国国家科学院院刊》2006, 103, 19664–19667.

(19) Bai, J.; Angell, C. A.; Zeng, X. C. 无客体单层笼形水合物及其与二维高密度冰的共存。《美国国家科学院院刊》2010, 107, 5718–5722. (20) Zhao, W.-H.; Bai, J.; Yuan, L.-F.; Yang, J.; Zeng, X. C. 铁电六方和菱形单层冰相。《化学科学》2014, 5, 1757–1764. (21) Algara-Siller, G.; Lehtinen, O.; Wang, F.; Nair, R.; Kaiser, U.; Wu, H.; Geim, A.; Grigorieva, I. 石墨烯纳米毛细管中的方形冰。《自然》2015, 519, 443–445. (22) Chen, J.; Schusteritsch, G.; Pickard, C. J.; Salzmann, C. G.; Michaelides, A. 基于第一性原理的双层冰。《物理评论B》2017, 95, 094121. (23) Corsetti, F.; Zubeltzu, J.; Artacho, E. 高密度纳米限域双层冰中增强的构型熵。《物理评论快报》2016, 116, 085901. (24) Koga, K.; Tanaka, H. 疏水表面间水的相图。《化学物理学杂志》2005, 122, 104711. (25) Koga, K.; Tanaka, H.; Zeng, X. C. 限域水在高密度液体与低密度非晶相之间的一级相变。《自然》2000, 408, 564–567. (26) Bai, J.; Zeng, X. C. 高压下狭缝纳米孔限域双层水的多晶型现象和多非晶现象。《美国国家科学院院刊》2012, 109, 21240–21245. (27) Zhu, Y.; Wang, F.; Bai, J.; Zeng, X. C.; Wu, H. 石墨烯纳米毛细管限域二维水的压缩极限。ACS Nano 2015, 9, 12197–12204. (28) Maniwa, Y.; Kataura, H.; Abe, M.; Udaka, A.; Suzuki, S.; Achiba, Y.; Kira, H.; Matsuda, K.; Kadowaki, H.; Okabe, Y. 碳纳米管内有序水：五边形至八边形冰纳米管的形成。《化学物理快报》2005, 401, 534–538. (29) Garcia, R. 石墨、石墨烯和二维材料上的界面液态水。ACS Nano 2022, (30) Lin, H.; Rauf, A.; Severin, N.; Sokolov, I. M.; Rabe, J. P. 界面水合对石墨烯和二硫化钼单层滑移的影响。《胶体与界面科学杂志》2019, 540, 142–147. (31) Negi, S.; Carvalho, A.; Trushin, M.; Neto, A. C. 二维冰的边缘驱动相变。《物理化学杂志 C》2022, 126, 16006–16015. (32) Zhang, C.; Liu, Z. 多孔材料中限域水的冻结：吸附和不可冻结阈值的作用。《岩土工程学报》2018, 13, 1203–1213. (33) Bampoulis, P.; Teernstra, V. J.; Lohse, D.; Zandvliet, H. J.; Poelsema, B. 限域在石墨烯和二硫化钼之间的疏水冰。《物理化学杂志 C》2016, 120, 27079–27084. (34) Gos wami, A.; Singh, J. K. 探究金刚石限域中高压冰的反常相行为。《物理化学杂志 C》2020, 124, 5460–5468. (35) Kim, S. K.; Chen, W.; Pourasad, S.; Kim, K. S. 一对类石墨烯分子或石墨烯片之间的二维冰态水团簇。《物理化学杂志 C》2016, 120, 19212–19224. (36) Qiu, H.; Zeng, X. C.; Guo, W. 非均匀纳米限域中的水：多层液体共存及向冰纳米带的转变。ACS Nano 2015, 9, 9877–9884.

(37) Ruiz Pestana, L.; Felberg, L. E.; Head-Gordon, T. 限域水多层相的共存：柔性限域表面的重要性。ACS Nano 2018, 12, 448–454. (38) Zhu, Y.; Wang, F.; Bai, J.; Zeng, X. C.; Wu, H. 石墨烯纳米毛细管中的AB堆垛类方形双层冰。《物理化学化学物理》2016, 18, 22039–22046. (39) Zhu, Y.; Wang, F.; Bai, J.; Zeng, X. C.; Wu, H. 高横向压力下石墨烯纳米毛细管中三层冰的形成。《物理化学杂志 C》2016, 120, 8109–8115. (40) Zhu, Y.; Wang, F.; Wu, H. 石墨烯纳米毛细管限域方形冰纳米管阵列的屈曲失效。《化学物理学杂志》2016, 145, 054704. (41) Zhu, Y.; Wang, F.; Wu, H. 石墨烯纳米毛细管中单层冰的过热。《化学物理学杂志》2017, 146, 134703. (42) Zangi, R. 平板几何构型中受限水：近期计算机模拟研究综述。《凝聚态物理杂志》2004, 16, S5371. (43) Zeng, Z.; Wang, T.; Chen, R.; Suo, M.; Sun, K.; Theodorakis, P. E.; Che, Z. 石墨烯/石墨纳米毛细管中限域的二维分区方形冰。《化学物理学杂志》2022, 156, 154510. (44) Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. 有效对势中缺失的项。《物理化学杂志》1987, 91, 6269–6271. (45) Che, Z.; Theodorakis, P. E. 表面纳米气泡的形成、溶解和性质。《胶体与界面科学杂志》2017, 487, 123–129. (46) Gordillo, M.; Martı, J. 纳米管中限域液态水的氢键结构。《化学物理快报》2000, 329, 341–345. (47) Joly, L. 巨大的液体/固体滑移毛细填充：碳纳米管吸水动力学。《化学物理学杂志》2011, 135, 214705. (48) Werder, T.; Walther, J. H.; Jaffe, R.; Halicioglu, T.; Koumoutsakos, P. 用于石墨和碳纳米管分子动力学模拟的水–碳相互作用。《物理化学杂志 B》2003, 107, 1345–1352. (49) Plimpton, S. 短程分子动力学的快速并行算法。《计算物理学杂志》1995, 117, 1–19. (50) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD：可视化分子动力学。《分子图形学杂志》1996, 14, 33–38. (51) Zeng, Z.; Sun, K.; Chen, R.; Suo, M.; Che, Z.; Wang, T. 石墨烯纳米毛细管中方形冰形成的临界结晶压力变化。《物理化学杂志 C》2023, 127, 14874–14882. (52) Kastelowitz, N.; Molinero, V. 纳米限域水中的冰–液振荡。ACS Nano 2018, 12, 8234–8239. (53) Binder, K. 相变的有限尺寸效应。《铁电学》1987, 73, 43–67. (54) Mastny, E. A.; de Pablo, J. J. Lennard-Jones体系的熔化线、无限尺寸和全势。《化学物理学杂志》2007, 127 .

(55) Reinhardt, A.; Cheng, B. 水的相图的量子力学探索。《自然·通讯》 **2021**, *12*,588.

目录图


P_a (Actual pressure)
P_m (Macro pressure)
P_0 (Bulk icing pressure)
Limitation of separation
P (GPa)
h (Å)
Freezable
Unfreezable
Ice
Liquid
Experimental
phase diagram
T (K)
T_0 = 298 K
2D Square Ice
3D Bulk Ice