科学通报 2024 年 第 69 卷 第 26 期: 3925 ~ 3933
自然科学基金项目进展专栏 论 文
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

冰纳米线拉伸的分子动力学模拟

刘同熙[1,2], 仇虎[1,2*]

1. 南京航空航天大学, 航空航天结构力学及控制国家重点实验室, 南京 210016;
2. 南京航空航天大学, 纳智能材料器件教育部重点实验室, 南京 210016
* 联系人, E-mail: qiuhu@nuaa.edu.cn

2024-04-08 收稿, 2024-06-24 修回, 2024-06-26 接受, 2024-07-01 网络版发表
国家自然科学基金(12172170, 12322213)和江苏省自然科学基金(BK20221476, BK20230029)资助

摘要 最近的实验研究表明, 一维冰纳米线具有与体相冰截然不同的力学性质, 但其微观机理尚不明晰. 本文采用分子动力学模拟研究了冰纳米线拉伸力学性质及其微观结构演化. 结果表明, 冰纳米线的弹性极限和最大弹性应变分别可达0.93 GPa和10.32%. 冰纳米线发生断裂后, 其断裂区域冰晶格产生大量融化, 导致该区域具有与非断裂区域明显不同的氢键结构. 此外, 相较于体相冰, 冰纳米线对温度和应变率的变化更加敏感, 其力学性能随着温度的升高或应变率的下降而显著降低. 不同取向的冰纳米线具有不同的失效方式, 且[0001]取向的冰纳米线具有最强的力学性能.

关键词 冰纳米线, 力学性质, 单轴拉伸, 分子动力学模拟

外力作用下体相冰通常发生脆性断裂[1], 其能承受的最大应变不超过0.3%(100~260 K)[2]. 2021年, Xu等人[3]制备了直径在纳米范围、长度远大于直径的一维冰纳米线, 由于其具有更低的缺陷密度和更均匀的应力分布, 弯曲试验发现其弹性应变可达约11%, 远高于体相冰, 接近冰的理论极限(14%~17%)[4]. 冰纳米线的表面均匀, 波导损耗极小, 因而在光信号传输、光学传感等领域具有应用前景[3]. 此外, 冰纳米线结构和力学性质的研究对于拓展冰的力学和物理性质认识也具有重要意义.

传统关于冰的力学性质研究主要聚焦于体相冰[5~7]. 大量研究发现体相冰的拉伸和压缩力学性能会随温度或应变率的变化而改变. −20~−5℃和−258~−165℃温度范围[8,9]的体相冰拉伸试验表明, 冰的抗拉强度会随温度的降低而增加. 类似地, −50~0℃[10]温度范围的压缩试验表明, 冰的抗压强度也会随着温度的降低而增加. 然而, Arakawa等人[11]通过更大温度范围(−175~0℃)的试验研究发现, 虽然冰的抗压强度会随温度的降低而增加, 但温度敏感性下降, 且发现了温度不敏感区域(−100~−175℃). 除了温度以外, 应变率也会影响冰的力学性能. 抗拉强度方面, 在极低应变率下[12], 冰的抗拉强度随着应变率的增加而显著增加. 在高应变率[13,14]拉伸试验中也发现, 应变率越高, 冰的抗拉强度越高. 然而, 也有研究给出了不同的见解. Litwin等人[9]发现冰的抗压强度在高应变率范围内不会发生变化; 而Dutta等人[15]发现高应变率下冰的抗压强度低于低应变率下的抗压强度. 以上实验结论不同的原因可能是实验装置和环境的差异.

随着计算机和分子模拟技术的发展, 许多学者采用分子动力学(molecular dynamics, MD)方法对冰的结构和力学性质进行研究, 此方法可在一定程度上规避实验中的干扰因素, 在相对理想的条件下进行研究. 163~242 K温度范围的压缩模拟表明[16], 体相冰的弹性极限随着温度的降低而提高, 也会随着应变率的增大

引用格式: 刘同熙, 仇虎. 冰纳米线拉伸的分子动力学模拟. 科学通报, 2024, 69: 3925–3933
Liu T X, Qiu H. Molecular dynamics simulations of the tensile of ice nanowires (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 3925–3933, doi: 10.1360/TB-2024-0379

© 2024《中国科学》杂志社

而提高, 这与实验结论基本一致[13]. 此外, Chen等人[17]在高应变率冲击载荷下探究温度对冰力学性质的影响发现, 在117~163 K范围内, 弹性极限对温度的变化不敏感, 这与实验结果相似[13]. 与实验不同的是, 随着模拟温度继续降低(100~163 K), 冰的弹性极限会继续增加. 有研究[18]通过MD模拟研究了体相冰的更多力学性质, 发现杨氏模量、弹性极限和最大弹性应变都会随温度的升高而降低, 这是因为温度升高降低了冰晶格结构的稳定性. 虽然目前已有大量的工作对冰的力学性质展开研究, 但冰纳米线的研究工作较少, 且实验方式难以从纳米尺度对其微观结构进行准确表征, 所以冰纳米线的结构-力学性质关联规律尚不明确. 因此, 本文采用MD方法, 对冰纳米线的微观结构和力学性质开展研究, 并系统分析温度、应变率和取向等因素对冰纳米线力学性质的影响.

1 建模和计算方法

所有模拟均通过GORMACS 2019.1[19]软件进行, 并采用VMD[20]进行分析和可视化. 首先, 使用Genice2 2.1.5[21]软件包生成一个较大的体相冰模型, 根据原子坐标裁剪出一个半径为3 nm、长径比为5:1的冰纳米线, 此冰纳米线共包含27343个水分子, 轴向沿[0001]方向, 截面为圆形. 模拟系统如图1(a)所示, 模拟盒子的尺寸为20 nm×20 nm×45 nm, 各个方向均有较大的真空层(>13 nm). 本文采用TIP4P/Ice[22]水模型描述水分子的相互作用并使用SETTLE算法约束水分子为刚性. 此水模型能够很好地预测冰的融点和密度等性质, 已广泛应用于冰的分子模拟中[23~25]. 采用Particle-mesh Ewald (PME)处理长程静电相互作用. 截断半径为1 nm. 步长设置为2 fs. 首先使用共轭梯度法对冰纳米线进行能量最小化, 然后将其底端固定并在NVT系综中平衡15 ns, 其中系统温度通过Velocity-rescaling恒温器控制在150 K. 弛豫过程中, 冰纳米线边缘的分子会因处于悬挂状态而无序分布, 形成准液体层(quasi-liquid layer, QLL)[26], 如图1(b)所示. 平衡模拟完成后, 使用GROMACS中的pull-code模块对冰纳米线进行拉伸模拟. 将冰纳米线底端约1 nm范围内的水分子固定(作为参考组), 并将上端约1 nm范围内的水分子作为拉伸组, 随后采用约束拉伸对拉伸组和参考组进行距离约束并施加约束力, 以使上端沿[0001]方向进行恒定速度拉伸. 受限于分子动力学模拟的时间尺度, 模拟选取的拉伸应变率一般在10^6~10^9范围[27,28]. 若无特殊说明, 所采用的应变率为5×10^6 s^{-1}, 拉伸模拟的时间为30 ns.

2 结果和讨论

2.1 冰纳米线的力学性质

图2(a)和(b)分别为冰纳米线拉伸过程的结构变化

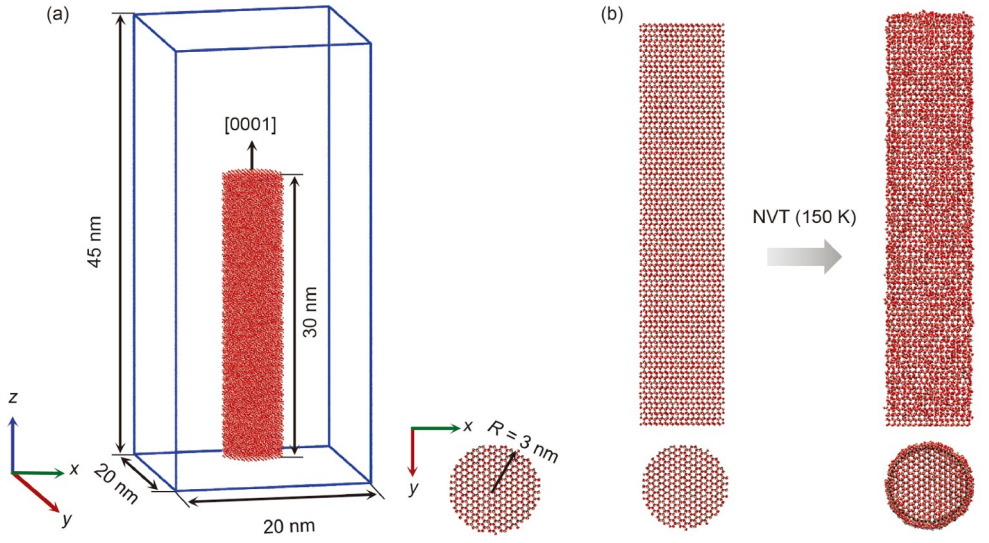


图 1 (网络版彩色)冰纳米线模拟系统及弛豫后的结构. (a) 冰纳米线的模拟体系, 右下方为其截面放大图. (b) 初始(左)和弛豫后(右)的结构, 底部分别为其俯视图, 右侧俯视图中虚线外侧为准液体层

Figure 1 (Color online) Ice nanowire simulation system and its relaxed structure. (a) The simulation system of the ice nanowire, with an enlarged cross-section image at the bottom right. (b) The initial structure (left) and the relaxed structure (right), with their respective bottom views on the bottom. In the bottom view on the right, the area outside the dashed line represents the quasi-liquid layer

及应力应变曲线，其中的应力和应变分别为名义应力(拉力除以横截面的初始面积)和名义应变(拉伸长度除以原长). 由图2(b)可以发现, 在初始阶段应力随应变线性增加, 此时冰纳米线发生弹性变形, 晶格受到拉伸作用伸长. 随着应变的增加, 冰纳米线的弹性极限和最大弹性应变可达0.93 GPa和10.32%，此时对应的结构如图2(a)(ii)所示. 达到最大弹性应变后继续拉伸，冰纳米线随即断裂为两部分(图2(a)(iii))，应力迅速下降至零, 此时冰纳米线还发生了收缩回弹，在其断裂区域出现了无序化结构. 进一步的模拟表明, 长径比或模拟时间步长的改变对冰纳米线的力学性质无明显影响(图S1和S2).

2.2 冰纳米线的结构分析

氢键是冰/水体系各种独特结构和性质产生的根源[29~31]，这里对冰纳米线拉伸过程的氢键数量和结构进行分析. 本文中的氢键判据使用Prada-Gracia等人[32]的判定方法, 即当供体氧-氢-受体氧原子之间的夹角大于130°，且氢原子和受体氧原子之间距离小于2.3 Å时, 认为此时形成氢键. 以图3(a)所示拉伸断裂后的结构为例, 其中标注了两个可供对比的区域: 非断裂区域(non-fracture zone)和断裂区域(fracture zone). 在断裂前后, 这两个区域的氢键数量变化明显不同(图S3), 非断裂区域一直保持着稳定的晶格结构，断裂前后的氢键数量几乎不变; 断裂区域由于两断面的分离, 氢键数量迅速下降. 对两个区域沿拉伸方向的氢键进行分析, 这里同样采用Prada-Gracia等人[32]的判定方法，但只关注沿拉伸方向的氢键, 即氢原子与受体氧原子的连线与[0001]方向夹角角度小于30°的氢键. 对于非断裂区域，在弹性变形阶段，沿拉伸方向的氢键长度不断地增加，如图3(b)所示. 当弹性应变达到最大值时(10.32%)，氢键长度也达到最大值. 随着继续拉伸，冰纳米线发生断裂，此时氢键长度迅速减小，最后缓慢恢复至接近原长. 如图3(b)方框中所示(10.4%~11.5%应变范围), 在氢键长度恢复至原长的过程中又出现了一次下降，这是因为在此应变范围内, 冰纳米线刚刚发生断裂, 晶格处在震荡阶段. 随着冰纳米线的震荡减弱并最终趋于平稳, 沿拉伸方向的氢键也逐渐恢复至接近初始长度. 对于非断裂区域沿拉伸方向的氢键角度(图3(c))，其在弹性变形阶段几乎不变, 当冰纳米线发生断裂后, 氢键角度迅速下降. 结构分析发现, 氢键角度下降的应变范围和氢键长度下降的范围相对应，此时晶格处于震荡不稳定的阶段, 因此也导致了氢键角度的下降. 随着晶格震荡的减弱，氢键角度逐渐恢复(升高)，并最终趋于稳定. 可以发现, 稳定后的氢键角度略高于初始值. 这可能是由于冰纳米线拉伸时产生了较大的变形，断裂后难以完全恢复至与初始相同的结构.

对于断裂区域，沿拉伸方向的氢键长度在弹性变形阶段与非断裂区域的变化趋势一致. 在断裂后, 此区域的氢键长度也迅速减少，但氢键长度在迅速下降后再次增加，如图3(d)方框中所示，这与此应变范围内非断裂区域的趋势相反. 这是由于在这一应变范围内, 断裂区域的下半段正在不断地融化(图S4). 由于断裂的下半段尺寸较小且与真空层的接触面积增大，导致准液体层增加, 影响了冰晶格的稳定性[33], 最终导致下段全部融化. 接下来对氢键角度变化进行分析，同样地，断裂区域在弹性变形阶段的氢键角度几乎不变(图3(e)).

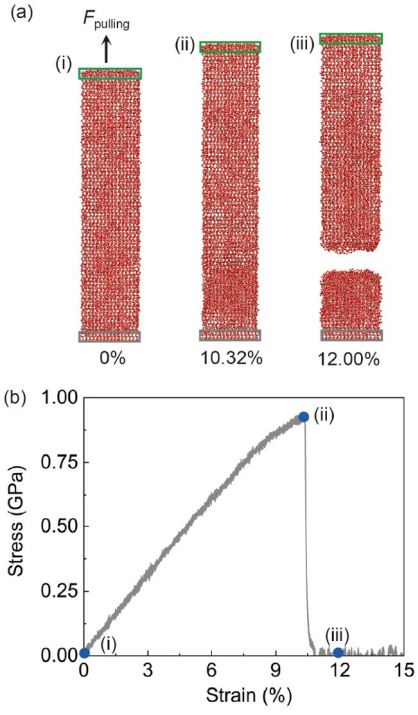


图 2 (网络版彩色)半径为3 nm的冰纳米线在150 K下的拉伸过程. (a) 不同应变下的冰纳米线结构: (i) 初始结构; (ii) 弹性应变最大时的结构; (iii) 拉伸断裂后的结构. 其中上端方框表示拉伸区域, 底端方框表示固定区域. (b) 应力应变关系, 图中点所示应变状态依次对应图(a)中(i)~(iii)的结构

Figure 2 (Color online) Stretching process of an ice nanowire with a radius of 3 nm at 150 K. (a) Structures under different strains: (i) Initial structure; (ii) structure at maximum elastic strain; (iii) structure after tensile fracture. The top box represents the stretching zone, and the bottom box represents the fixed zone. (b) The stress-strain relationship, with the strain states indicated by the points in the figure correspond to the structures (i)–(iii) in (a) in sequence

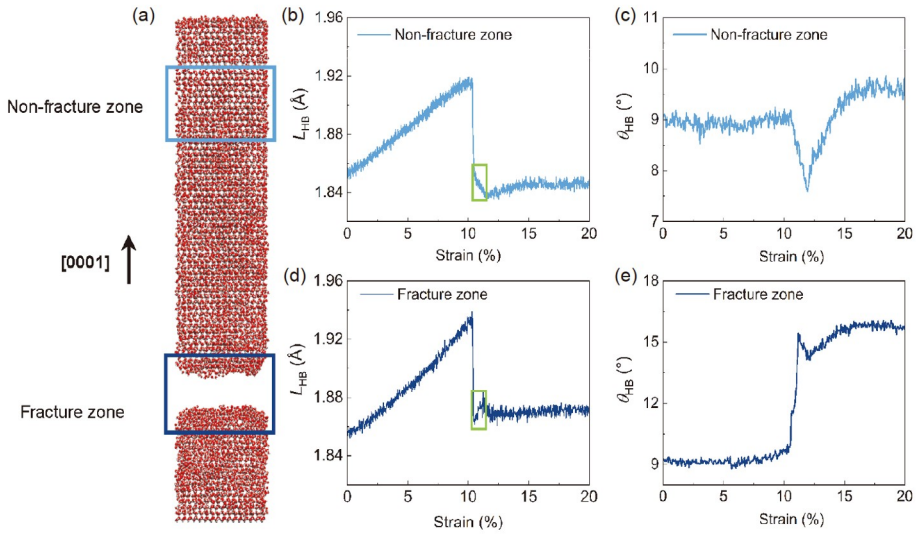


图 3 (网络版彩色)冰纳米线断裂区域和非断裂区域沿拉伸方向氢键的对比分析. (a) 断裂后的冰纳米线结构. (b) 非断裂区域的氢键长度变化. (c) 非断裂区域的氢键角度变化. (d) 断裂区域的氢键长度变化. (e) 断裂区域的氢键角度变化

Figure 3 (Color online) Comparative analysis of hydrogen bonds along the tensile direction in the fracture zone and non-fracture zone of ice nanowires. (a) The structure of the ice nanowire after being pulled apart. (b) Changes in the hydrogen bond length in the non-fracture zone. (c) Changes in the hydrogen bond angle in the non-fracture zone. (d) Changes in the hydrogen bond length in the fracture zone. (e) Changes in the hydrogen bond angle in the fracture zone

与非断裂区域不同的是, 冰纳米线发生断裂后断裂区域的氢键角度迅速增大, 氢键角度增加的应变范围(10.4%~11.5%)和下段融化的应变范围相对应, 即下段冰纳米线的融化也是氢键角度增大的原因. 因此, 由于冰纳米线拉断后产生了大量的融化(非晶化), 导致其断裂区域和非断裂区域的氢键结构表现出明显差异.

2.3 温度对冰纳米线力学性质的影响

如图4所示, 本文计算了冰纳米线在不同温度下的力学性质. 图4(a)为冰纳米线在不同温度下的应力应变曲线, 可以发现, 不同温度下的应力-应变曲线变化规律相似. 应力都是先随着应变的增加而线性增加, 此时冰纳米线发生弹性变形. 当超过最大弹性应变后发生断裂失效, 应力迅速降至零附近. 然而, 不同温度下冰纳米线的弹性极限和最大弹性应变有明显差异. 如图4(b)所示, 50、100、150和200 K时的弹性极限分别为1.53、1.22、0.93和0.34 GPa, 最大弹性应变分别为13.29%、11.53%、10.32%和4.96%, 表明弹性极限和最大弹性应变均随温度的升高而降低. 此外, 在冰纳米线力学试验中[3], 温度120 K时冰纳米线的弹性极限(1.38 GPa)和最大弹性应变(10.9%)与本文100 K下的模拟结果较为吻合. 模拟和试验结果存在微小差异的原因可能是纳米线几何尺寸的差异——试验中生成的冰纳米线直径在几微米至数百纳米; 模拟中受限于计算体系尺寸, 直径仅为几纳米.

进一步研究发现, 温度由150 K上升至200 K时弹性极限和最大弹性应变的降低最多, 即冰纳米线的力学性质对这一温度范围更加敏感. 此外, 温度由50 K升高至200 K时, 冰纳米线的弹性极限和最大弹性应变分别降低了1.19 GPa和8.33%, 比体相冰(图S5)在这一温度范围的力学性能改变量更大, 即冰纳米线对温度的变化更加敏感. 图4(c)为冰纳米线的杨氏模量随温度的变化. 温度由50 K升至200 K时, 杨氏模量从12.29 GPa下降至7.31 GPa. 因此, 杨氏模量也会随着温度的升高而降低, 且其同样在150 K升温至200 K时下降最多.

为分析冰纳米线力学性质随温度变化的原因, 对冰纳米线的准液体层占体系的比例进行了分析. 这里采用Qiu等人[34]的计算方法来区别模拟体系中属于冰相或液相的分子, 即若某个水分子的第一个水合层中的水分子在400 ps内始终存在的概率高于90%, 则认为该分子属于冰相, 否则属于液相. 如图4(d)所示, 上述温度下准液体层分子数占比分别为0.73%、1.53%、2.91%和6.89%, 随着温度的升高, 准液体层占比不断增加, 而准液体层的增加会降低冰的晶格稳定性和力学性能[33]. 体相冰的模拟采用周期性边界条件且没有真空层, 所以不存在准液体层. 因此, 冰纳米线的力学性

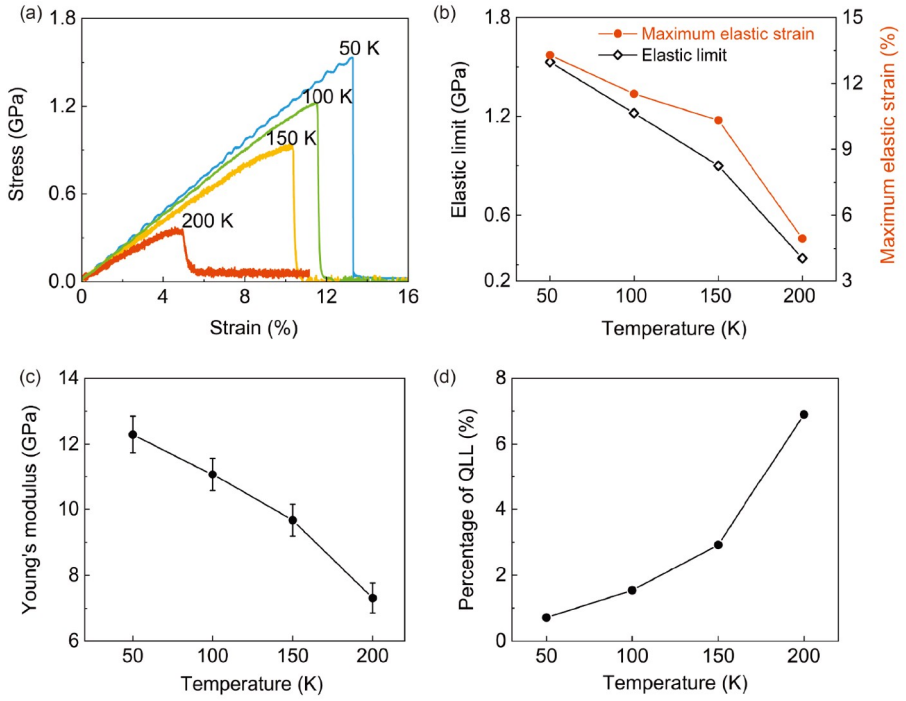


图 4 (网络版彩色)不同温度下冰纳米线的力学性质. (a) 应力应变关系. (b) 弹性极限和最大弹性应变. (c) 杨氏模量. (d) 准液体层水分子占体系的比例

Figure 4 (Color online) Mechanical properties of ice nanowires at different temperatures. (a) Stress-strain relationship. (b) Elastic limit and maximum elastic strain. (c) Young's modulus. (d) The proportion of water molecules in the quasi-liquid layer to the overall system

质比体相冰对温度的变化更敏感. 进一步研究发现, 当温度由150 K升温至200 K时, 准液体层占比的增幅最大, 因此导致了冰纳米线的力学性能在这一温度范围内降低最多.

2.4 应变率对冰纳米线力学性质的影响

将冰纳米线的应变率(5×10^6 s^{-1})提高为原来的10倍和降低为原来的1/10(以下分别称高、低应变率, 将初始值称为中应变率), 得到了不同应变率下拉伸的应力应变曲线, 如图5(a)所示. 三种应变率下的弹性极限和最大弹性应变不同. 低、中和高应变率的弹性极限分别为0.77、0.93和1.19 GPa, 最大弹性应变分别为8.8%、10.32%和11.79%(图5(b)), 即弹性极限和最大弹性应变都随应变率的增大而增大, 这与其他纳米线体系的研究结论一致[35]. 在断裂后, 中低应变率曲线仅发生一次下降, 而高应变率曲线却发生了两次下降(应变15.6%~17.0%). 结构分析发现, 在高应变率下冰纳米线在断裂前产生了更大的弹性变形, 因而断裂后产生了更大的弹性回缩, 在这一应变范围内体系在不断地震荡, 因此对拉伸应力产生了较大的影响. 随着晶格回弹的减弱, 应力也逐渐下降至零附近. 上述冰纳米线的力学性质随应变率的变化趋势与体相冰有着相当大的差异. 例如, 当应变率相差100倍时, 冰纳米线的弹性极限和应变分别变化了0.42 GPa和2.99%, 均明显高于体相冰(图S6).

2.5 取向对冰纳米线力学性质的影响

晶体材料的取向通常会对其力学行为产生重要影响[36]. 以上研究的冰纳米线轴向都是沿[0001]方向, 为了测试取向的影响, 这里构建了轴线沿[$2\bar{1}\bar{1}0$]和[$0\bar{1}10$]方向的冰纳米线. 在温度150 K下对不同取向的纳米线进行拉伸模拟, 得到的应力应变曲线如图6(a)所示. 三种取向冰纳米线的最大弹性应变均较为接近, 如图6(b)所示, 即取向对冰纳米线最大弹性应变影响较小. 在弹性极限方面, [$2\bar{1}\bar{1}0$]和[$0\bar{1}10$]取向冰纳米线的弹性极限较为接近(分别为0.79和0.76 GPa), 而[0001]取向冰纳米线的弹性极限(0.93 GPa)明显高于前两者, 即[0001]取向冰纳米线的抗拉能力更强. 进一步分析发现, 在拉伸断裂后, [0001]取向冰纳米线的应力迅速降低至零, 但[$2\bar{1}\bar{1}0$]和[$0\bar{1}10$]取向冰纳米线的应力在迅速下降后仍

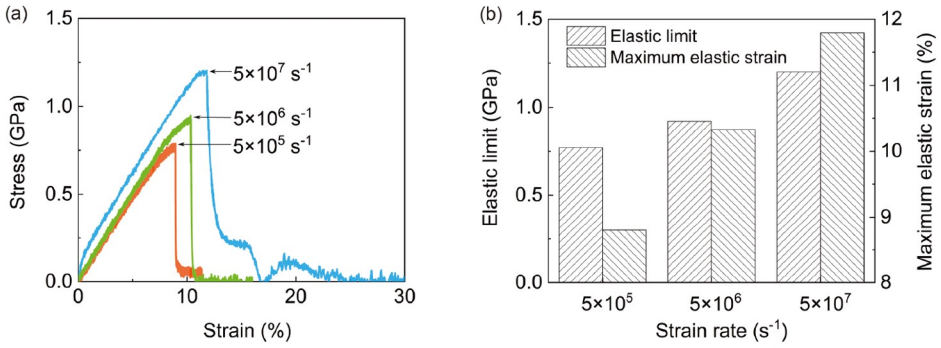


图 5 (网络版彩色)不同应变率下冰纳米线的力学性质. (a) 应力应变关系. (b) 弹性极限和最大弹性应变

Figure 5 (Color online) Mechanical properties of ice nanowires under different strain rates. (a) Stress-strain relationship. (b) Elastic limit and maximum elastic strain

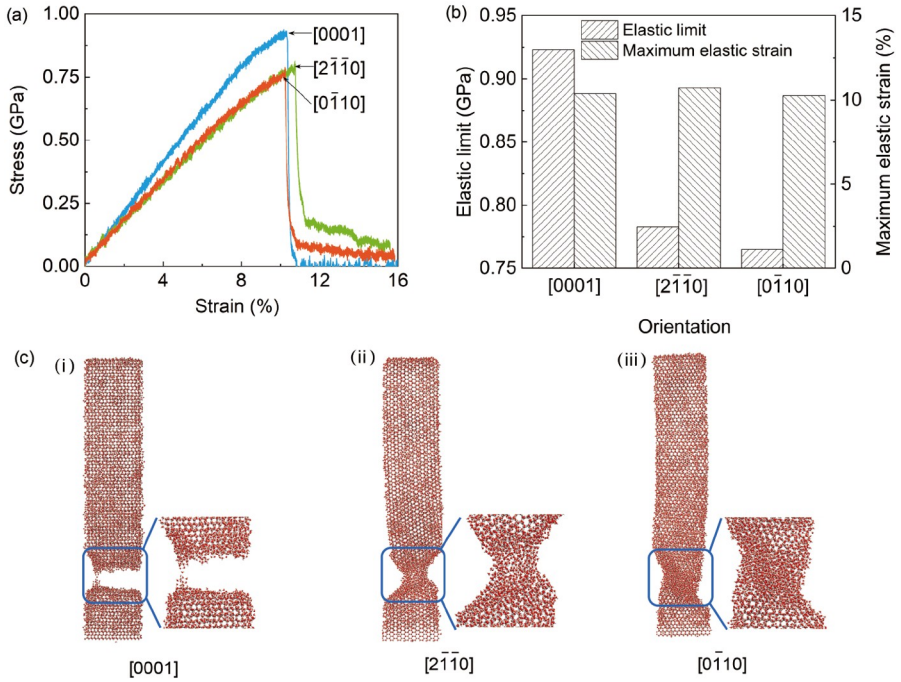


图 6 (网络版彩色)不同取向冰纳米线的结构和力学性质. (a) 应力应变关系. (b) 弹性极限和最大弹性应变. (c) 不同取向冰纳米线断裂后的结构图, 右侧为失效区域放大图

Figure 6 (Color online) The structure and mechanical properties of ice nanowires with different orientations. (a) Stress-strain relationship. (b) Elastic limit and maximum elastic strain. (c) Structural diagrams of ice nanowires with different orientations after fracture, with enlarged views of the failure zone on the right

高于零, 随后又缓慢下降. 为分析这一现象产生的原因, 对拉伸过程中的冰纳米线结构进行分析.

图6(c)所示为不同取向冰纳米线拉伸断裂后的结构. [0001]取向冰纳米线拉伸失效时沿(0001)晶面发生脆性断裂(正断), 冰纳米线断裂为两部分(图6(c)(i)), 所以此时应力迅速降至零. [2$\bar{1}\bar{1}$0]取向冰纳米线在拉伸失效后并没有断裂为两部分, 而是发生了塑性变形(图6(c)(ii))且失效区域的直径减小, 其中的水分子也由有序晶格排列变成无序分布, 此时失效区域仍连接着上下两段冰纳米线, 所以应力不为零. 这种失效区域直径减小的塑性变形行为类似于金属等塑性材料拉伸时的颈缩现象[37]. [0$\bar{1}$10]取向冰纳米线与前二者的失效行为都不同(图6(c)(iii)), 可能是由于沿拉伸方向的晶格结构不同, 其断面为斜面, 产生了剪切断裂失效(切断). 剪

切断裂后的冰纳米线仍有部分断面贴合，所以此时体系仍存在较小的应力. 因此, 冰纳米线的取向会显著影响其力学性能和力学行为.

3 结论

本文通过分子动力学模拟研究了冰纳米线拉伸过程的结构和力学性质，并探究了温度、应变率和取向的影响. 冰纳米线在拉伸过程中, 初始阶段的应力随应变线性增加，其弹性极限和最大弹性应变分别为0.93 GPa和10.32%(温度150 K, 半径3 nm). 继续增加应变, 冰纳米线发生断裂, 断裂区域出现了大量的晶格融化，导致断裂区域和非断裂区域的氢键结构有明显差异. 冰纳米线的弹性极限、最大弹性应变、杨氏模量和泊松比等力学性能都会随着温度的升高而降低，且相较于体相冰, 冰纳米线对温度的变化更加敏感; 随着应变率的增加，冰纳米线的弹性极限、最大弹性应变等力学性能都会提高；不同取向的冰纳米线会产生不同的失效方式，且[0001]取向冰纳米线的力学性能最强. 本文所得结果对推动冰纳米线在光学传感等领域的应用具有一定的指导意义.

参考文献

1 Schulson E M. Brittle failure of ice. Eng Fract Mech, 2001, 68: 1839–1887
2 Schulson E M, Duval P. Creep and Fracture of Ice. Cambridge: Cambridge University Press, 2009
3 Xu P, Cui B, Bu Y, et al. Elastic ice microfibers. Science, 2021, 373: 187–192
4 Jendi Z M, Servio P, Rey A D. Ideal strength of methane hydrate and ice I_h from first-principles. Cryst Growth Des, 2015, 15: 5301–5309
5 Zong Z. A Random Pore Model of sea ice for predicting its mechanical properties. Cold Regions Sci Tech, 2022, 195: 103473
6 Ma D, Li X, Manes A, et al. Numerical modelling of ice: Mechanical behaviour of ice under high strain rates. Int J Impact Eng, 2023, 172: 104375
7 Girard L, Bouillon S, Weiss J, et al. A new modeling framework for sea-ice mechanics based on elasto-brittle rheology. Ann Glaciol, 2011, 52: 123–132
8 Lou X, Wu Y. Splitting tensile mechanical properties of plain ice and fiber-reinforced ice. Cold Regions Sci Tech, 2021, 192: 103381
9 Litwin K L, Zygielbaum B R, Polito P J, et al. Influence of temperature, composition, and grain size on the tensile failure of water ice: Implications for erosion on Titan. J Geophys Res, 2012, 117: E08013
10 Schulson E M. Characterization of Ice for Return-to-Flight of the Space Shuttle. NTRS, 2005, 213643/PART2
11 Arakawa M, Maeno N. Mechanical strength of polycrystalline ice under uniaxial compression. Cold Regions Sci Tech, 1997, 26: 215–229
12 Mohamed A M A, Farzaneh M. An experimental study on the tensile properties of atmospheric ice. Cold Regions Sci Tech, 2011, 68: 91–98
13 Wu X, Prakash V. Dynamic compressive behavior of ice at cryogenic temperatures. Cold Regions Sci Tech, 2015, 118: 1–13
14 Shazly M, Prakash V, Lerch B A. High strain-rate behavior of ice under uniaxial compression. Int J Solids Struct, 2009, 46: 1499–1515
15 Dutta P K, Cole D M, Schulson E M, et al. A fracture study of ice under high strain rate loading. In: The Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. Cupertino: International Society Offshore & Polar Engineers, 2004, ISOPE-I-03-070
16 Yin Q, Hu L, Wu X, et al. Temperature-dependent phase transformation of ice-1h under ultrafast uniaxial compression: A molecular dynamics simulation. Comput Mater Sci, 2019, 162: 340–348
17 Chen Y Y, Xiao K L, Yue J Z, et al. Atomistic study on the anomalous temperature-dependent dynamic tensile strength of ice under shock loading. Philos Mag, 2021, 101: 1289–1304
18 Wei P, Zhuang D, Zheng Y Y, et al. Temperature and pressure effect on tensile behavior of ice-Ih under low strain rate: A molecular dynamics study. J Mol Liquids, 2022, 355: 118945
19 Van Der Spoel D, Lindahl E, Hess B, et al. GROMACS: Fast, flexible, and free. J Comput Chem, 2005, 26: 1701–1718
20 Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics. J Mol Graphics, 1996, 14: 33–38
21 Matsumoto M, Yagasaki T, Tanaka H. GenIce: Hydrogen-disordered ice generator. J Comput Chem, 2018, 39: 61–64
22 Abascal J L F, Sanz E, García Fernández R, et al. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. J Chem Phys, 2005, 122: 234511
23 Davies M B, Fitzner M, Michaelides A. Accurate prediction of ice nucleation from room temperature water. Proc Natl Acad Sci USA, 2022, 119: e2205347119
24 Piaggi P M, Weis J, Panagiotopoulos A Z, et al. Homogeneous ice nucleation in an *ab initio* machine-learning model of water. Proc Natl Acad Sci USA, 2022, 119: e2207294119
25 Foffi R, Sciortino F. Structure of high-pressure supercooled and glassy water. Phys Rev Lett, 2021, 127: 175502
26 Faraday. XXIV. On regelation, and on the conservation of force. Lond Edinb Dubl Philos Mag J Sci, 1859, 17: 162–169

27 Dai S C, Xie Z C, Wang Y J. Atomistic interpretation of extra temperature and strain-rate sensitivity of heterogeneous dislocation nucleation in a multi-principal-element alloy. Int J Plast, 2022, 149: 103155
28 Voyiadjis G Z, Saffarini M H, Ruestes C J. Characterization of the strain rate effect under uniaxial loading for nanoporous gold. Comput Mater Sci, 2021, 194: 110425
29 Kollman P A, Allen L C. Theory of the hydrogen bond. Chem Rev, 1972, 72: 283–303
30 Luzar A, Chandler D. Hydrogen-bond kinetics in liquid water. Nature, 1996, 379: 55–57
31 Nilsson A, Ogasawara H, Cavalleri M, et al. The hydrogen bond in ice probed by soft X-ray spectroscopy and density functional theory. J Chem Phys, 2005, 122: 154505
32 Prada-Gracia D, Shevchuk R, Rao F. The quest for self-consistency in hydrogen bond definitions. J Chem Phys, 2013, 139: 084501
33 Chen W T, Zhang P, Chen X P, et al. Molecular dynamics simulation study on the influence of unfrozen water on the mechanical properties of ice crystals (in Chinese). J Glaciol Geocryol, 2023, 45: 624–640 [陈文婷, 张鹏, 陈雪萍, 等. 分子动力学模拟研究未冻水对冰晶体力学性质的影响. 冰川冻土, 2023, 45: 624–640]
34 Qiu H, Zhao W, Zhou W, et al. Edge premelting of two-dimensional ices. J Chem Phys, 2021, 155: 044706
35 Peng C, Zhong Y, Lu Y, et al. Strain rate dependent mechanical properties in single crystal nickel nanowires. Appl Phys Lett, 2013, 102: 083102
36 Huang Q S, Wang J W, Zhou H F, et al. Exploring grain boundary plasticity mechanisms of nanostructured metals through atomistic simulations: A review (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 1182–1191 [黄绮珊, 王江伟, 周昊飞, 等. 纳米结构金属晶界塑性机理的原子尺度模拟研究进展. 科学通报, 2023, 68: 1182–1191]
37 Versaillot P D, Wu Y F, Zhao Z L. Experimental study on the evolution of necking zones of metallic materials. Int J Mech Sci, 2021, 189: 106002

补充材料

图S1 不同长径比冰纳米线的拉伸模拟对比
图S2 不同分子动力学模拟时间步长下的冰纳米线拉伸模拟的应力应变曲线
图S3 断裂区域和非断裂区域在断裂前后的氢键数量
图S4 冰纳米线断裂后的结构变化
图S5 不同温度下体相冰的力学性能
图S6 不同应变率下体相冰的力学性能

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “冰纳米线拉伸的分子动力学模拟”

Molecular dynamics simulations of the tensile of ice nanowires

Tongxi Liu[1,2] & Hu Qiu[1,2*]

[1] *State Key Laboratory of Mechanics and Control for Aerospace Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;*
[2] *Key Laboratory for Intelligent Nano Materials and Devices of MOE, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China*
* Corresponding author, E-mail: qiuhu@nuaa.edu.cn

In recent years, human activities in sea ice-covered regions have frequently confronted serious challenges with the development of marine transportation, polar exploration, and other related fields. Therefore, the structural and mechanical properties of ice have become increasingly important. Under external forces, bulk ice (characterized by macroscopic dimensions in all three directions) typically exhibits brittle fracture, and experiments have demonstrated that its maximum strain rarely exceeds 0.3% (ranging from 100 to 260 K). However, in 2021, Xu and colleagues successfully synthesized one-dimensional single-crystal ice nanowires with diameters in the nanometer range and a near-perfect internal structure. Based on bending tests, they observed an impressive elastic strain of approximately 11%, which approaches the theoretical limit for ice (ranging from 14% to 17%). Furthermore, these nanowires possess a uniform surface with minimal waveguide loss, presenting potential applications in optical signal transmission and sensing. Nonetheless, despite their promising potential, research on these novel ice nanowires remains limited. Accurate characterization of their nanoscale microstructures poses a challenge for experimental techniques, leaving uncertainties in understanding their microscopic structure and mechanical behavior during tensile deformation. To bridge this gap, we employed molecular dynamics simulations, which can provide atomic and molecular-level insights into system structures and properties, to investigate the mechanical properties of ice nanowires under tensile loading.

In this study, we specifically simulated an ice nanowire with a radius of 3 nm at 150 K. Our findings revealed a linear relationship between stress and strain in the initial stage, with an elastic limit and maximum elastic strain of 0.93 GPa and 10.32%, respectively. Upon further straining, the nanowire fractured, accompanied by significant lattice melting in the fracture region, resulting in distinct hydrogen bonding changes as compared to the non-fractured zone. Moreover, our simulations indicated that the mechanical properties of ice nanowires, including elastic limit, maximum elastic strain, Young’s modulus, and Poisson’s ratio, all decrease with increasing temperature. Compared to bulk ice, ice nanowires are more sensitive to temperature changes. This is because there is a melting layer at the edges of ice nanowires. As the temperature rises, the number of melting water molecules at the edges increases, further reducing the mechanical properties of the ice nanowires. Additionally, as the strain rate increases, the elastic limit and maximum elastic strain increase. Furthermore, we found distinct failure modes for nanowires with different orientations, with the [0001] orientation exhibiting the strongest mechanical performance.

As microfibers, ice nanowires can find applications in optical sensing. For practical use, their properties may be affected by applying tensile loads. This work significantly expands the understanding of the structural and mechanical properties of ices, particularly ice nanowires. Moreover, the present findings provide a solid theoretical foundation for further exploration and application of ice nanowires, paving the way for their potential utilization in various fields.

ice nanowires, mechanical properties, uniaxial stretching, molecular simulation

doi: 10.1360/TB-2024-0379