

亲水及疏水表面结冰过程的分子动力学模拟研究

张悦, 王军, 夏国栋
北京工业大学 能源与动力工程学院

简介

水结冰是自然界最普遍的现象相变之一。本文建立了纳米尺度下铂表面结冰的分子动力学模型。通过改变表面与水分子之间的相互作用的大小调节表面亲水性。研究水分子在表面运动的动力学行为,分析结冰过程。重点分析表面对界面水的影响,进而研究改变固液结合强度对结冰的影响规律和机理。

分子动力学模型

分子动力学模拟系统如图1所示。系统由表面和水分子两部分组成,水分子随机分布在表面上。本文采用单原子水模型从而节省模拟时间和提高模拟效率。由于本系统的尺寸比临界冰核的尺寸大的多,因此忽略有限尺寸效应的影响。

模拟都是基于LAMMPS进行的。模拟系统在200K的低温下运行至水完全冻结,总模拟时间不超过100ns。在模拟过程中基于遍历原理进行长时间的平均收集数据,至少提取五次不同初始条件的模拟结果的平均值作为本文的最终结果。

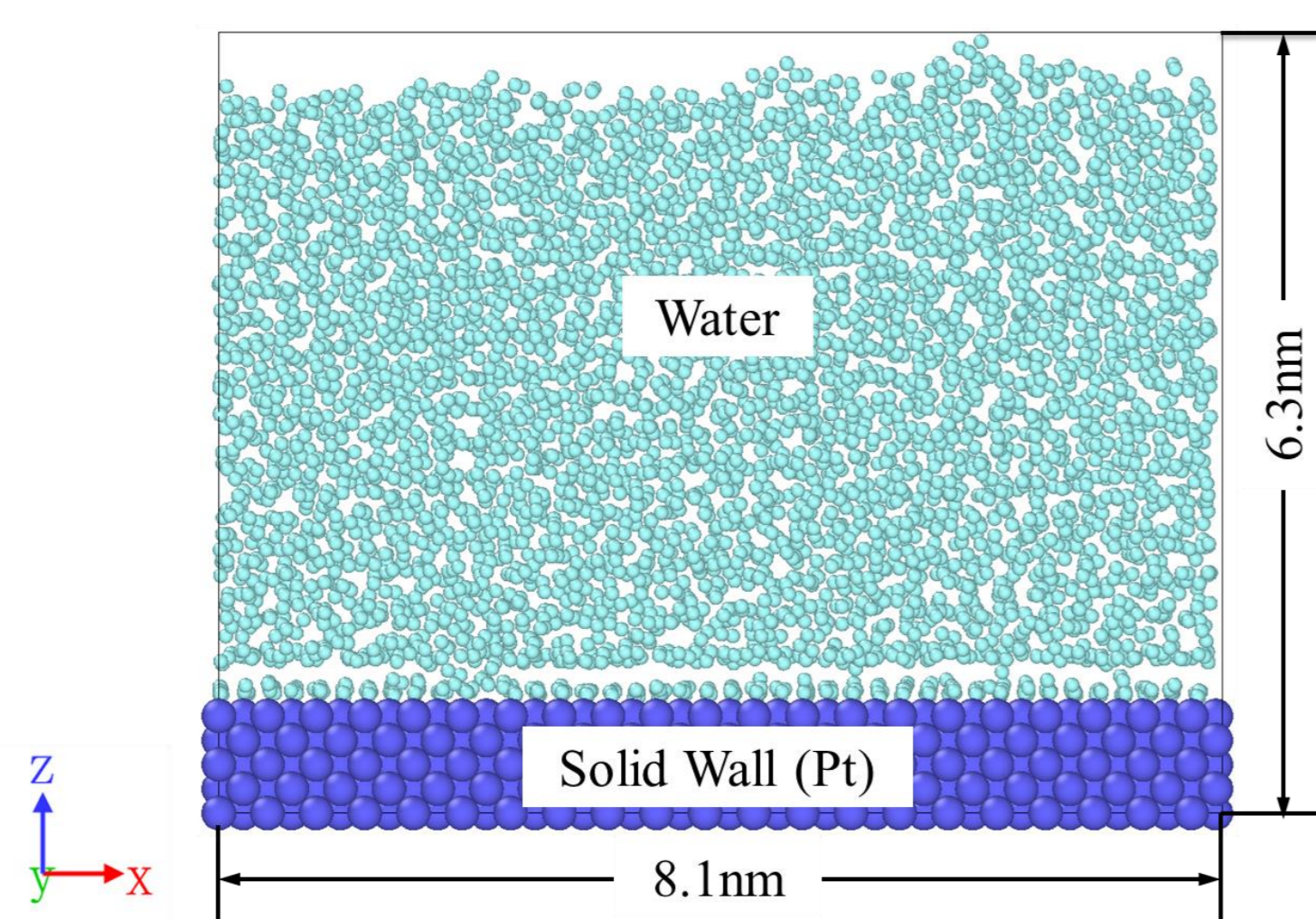


图1 MD模拟系统图

本文的模拟系统由Pt和mW两种原子构成,模拟过程中对Pt-Pt和Pt-mW原子间的相互作用均采用Lennard-Jones (LJ)势函数。

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

表面与水分子之间的初始势能参数可以由Lorentz-Berthelot原则得到,而后引入参数 k 来改变亲疏水性:

$$\epsilon_2 = k\epsilon_1 \quad (2)$$

其中, ϵ_1 为初始参数值, ϵ_2 为实际参数值。最终由下式来计算系统结冰的速度:

$$v = \frac{L}{\Delta t} \quad (3)$$

其中, L 和 Δt 分别为系统中冰层的厚度和结冰所需时间。

结果

对于本文所研究的结冰过程而言,亲水的固体表面可以吸附适当的水分子数,然而疏水表面不同,吸附界面水分子具有一定的差异。因此,本文研究不同润湿性表面吸附作用对水分子发生相变的影响。本文中 $k < 1$ 代表表面疏水, $k > 1$ 代表表面亲水。

结果

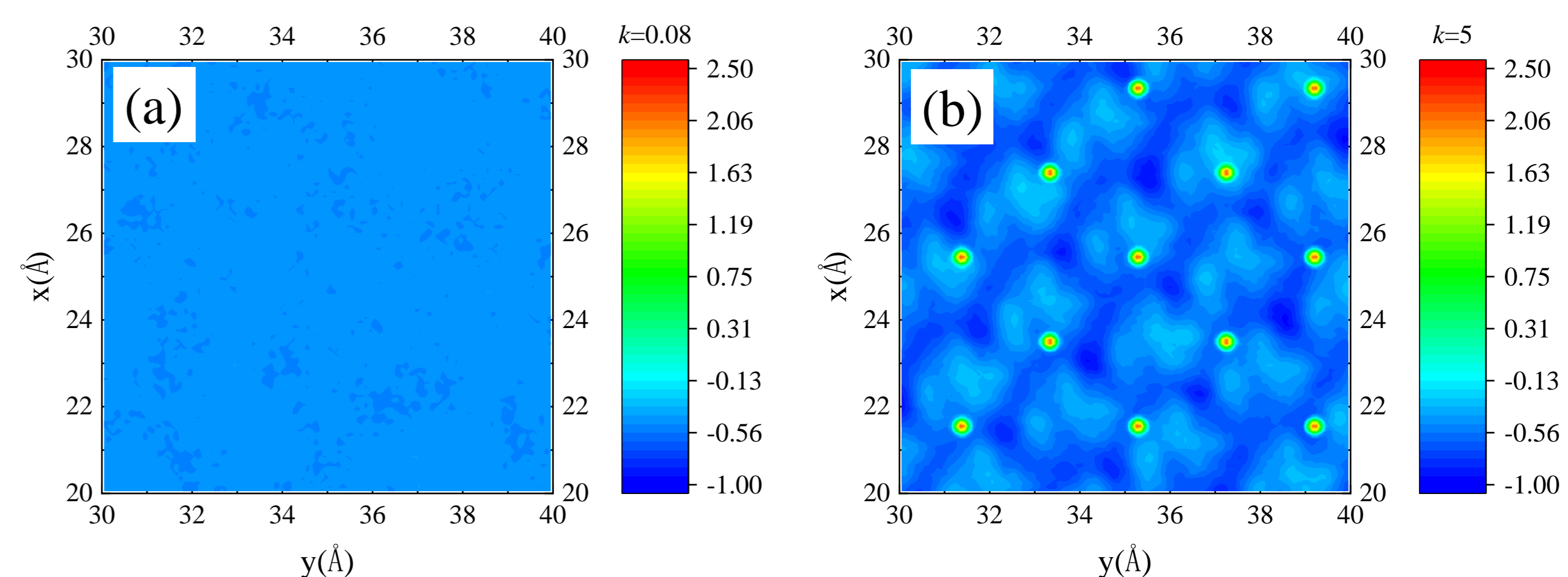


图2 x-y平面内水分子在表面的二维密度分布

图2给出了x-y平面上水分子的二维密度分布,(a)图为 $k=0.08$ 的疏水表面,(b)图为 $k=5$ 的亲水表面。可以看出不同润湿性表面上水分子的密度有着明显的变化,且随着润湿性的增强,表面吸附附近的水分子的密度明显增大,当 $k=5$ 时表面上局部区域的水分子密度增大到了 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

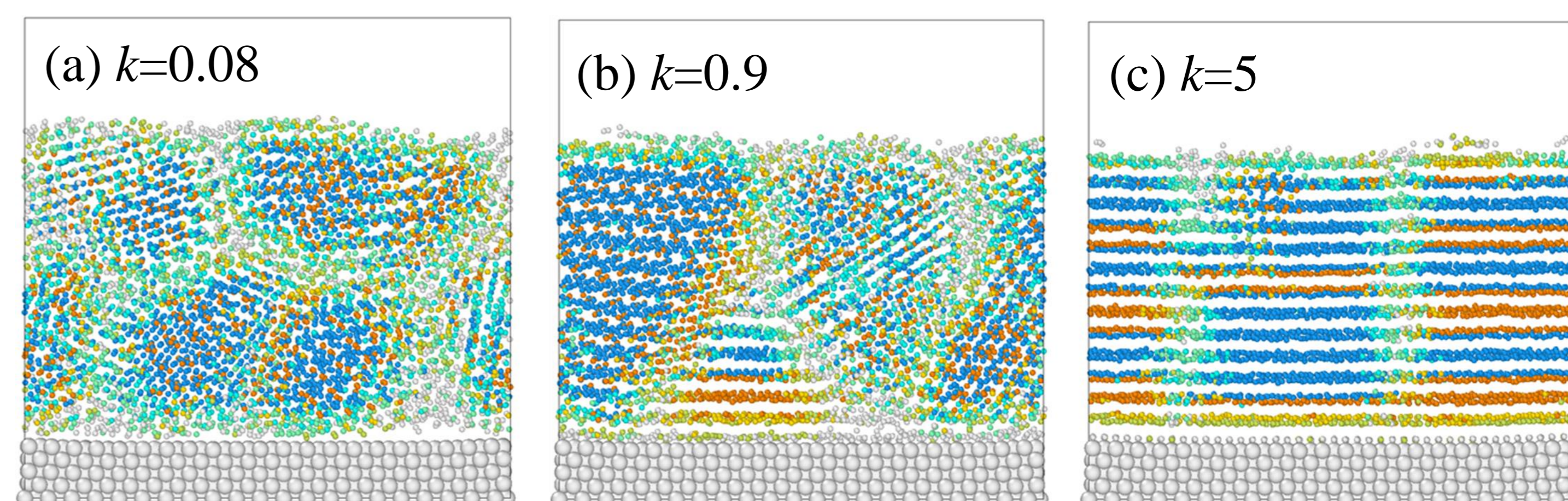


图3 结冰系统侧视图

由于表面影响了界面水的分布,本文进一步分析了不同润湿性表面的结冰系统的侧视图(图3)。可见,随着表面亲水性的增加,冰核数减少,并且出现冰分层现象。

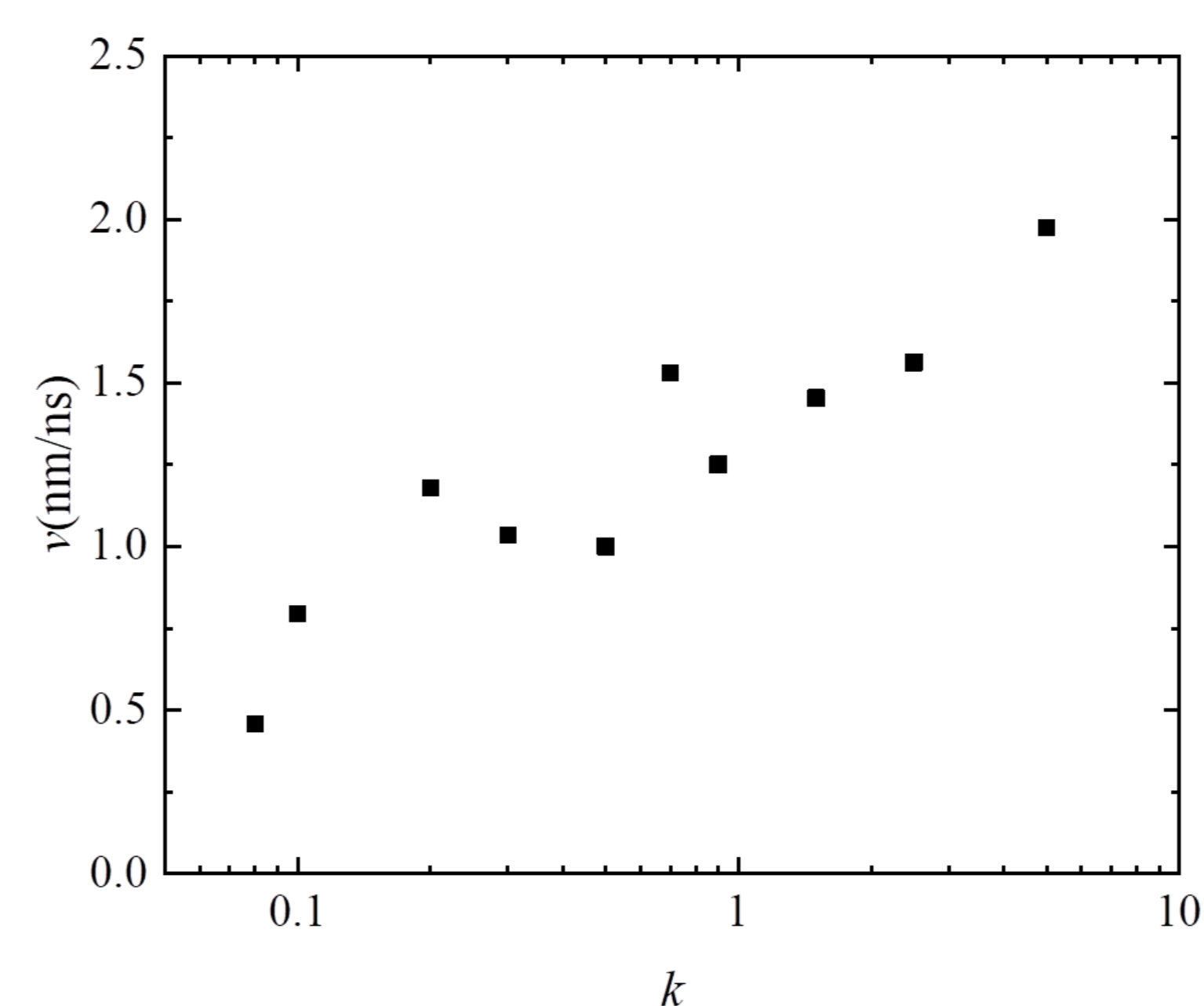


图4 表面亲水性对结冰速度的影响

图4给出了各个润湿性表面对结冰速度影响的研究,结果表明:在表面与水的结合作用较大时,表面都会加快结冰速度,使速度达到了 $2\text{nm}/\text{ns}$,而疏水表面上结冰的速度降低,其主要原因是疏水表面随机生成的冰核数量较多,冰核长大并且相互融合延长了结冰时间。而亲水表面水分子易分层,加快了冰生长的传播。

结论

本文建立了水在不同润湿性表面结冰模型,对比和分析了不同润湿性表面系统结冰的计算结果。研究发现:在表面亲水时,加快结冰的主要原因是亲水表面可以强化表面对水分子的吸附效应,并且促进表面上冰的分层生长。