

# 纳米凹槽表面结冰的分子动力学模拟研究

王军,张悦,夏国栋

(北京工业大学 传热强化与过程节能教育部重点实验室;传热与能源利用北京市重点实验室,北京 100124)

**摘要:**采用分子动力学模拟方法建立了水在金表面结冰的模型,在疏水表面上引入亲水纳米凹槽结构,模拟研究了纳米凹槽表面上的冰成核过程,揭示了凹槽深宽比对冰成核的影响规律和机制.结果表明,在疏水表面引入亲水纳米凹槽结构并改变表面的凹槽宽度,可以调节疏水表面的结冰过程.当纳米凹槽与六边形冰结构相匹配时,凹槽内部更容易形成冰核,可以提高疏水表面的冰成核率的效果,其表面成核率接近与亲水表面成核率.当纳米凹槽结构与六边形冰结构不匹配时,凹槽内不易形成冰核,结冰过程受到抑制.为提高疏水表面成核率提供了新方法,为控制疏水表面冰成核位置和冰生长方向提供了新思路.

**关键词:**冰成核;凹槽表面;纳米结构

**中图分类号:**TK124

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-2367(2024)01-0093-07

固体表面上过冷水结冰的现象广泛存在于航空<sup>[1]</sup>、气象<sup>[2]</sup>、能源<sup>[3]</sup>等领域.结冰现象实际上是液态水分子在冷表面上发生相变的过程,在相变过程中大量水分子冻结并逐渐累积形成一定厚度的冰.在微观上,结冰过程的开始通常以临界冰核的形成作为标志,随后发生冰生长过程.在自然界中,冰晶的结构多种多样<sup>[4]</sup>.这是因为冰成核过程和冰生长过程总是发生在很宽的温度和压力条件下,导致冰的形成过程具有复杂化和多样化的特点,甚至当温度低至 $-40^{\circ}\text{C}$ ,纯水依然可能维持过冷液态<sup>[5]</sup>.然而在实际生活中,室外温度并没有达到如此低温,水就已经发生相变.这是因为日常生产生活中的水大多含有杂质,如:固体烟灰颗粒<sup>[6]</sup>、金属表面<sup>[7-8]</sup>和表面空隙<sup>[9]</sup>等.发生在固体或者杂质表面的结冰过程,称之为异质结冰.水分子与冷表面之间的相互作用和表面结构会影响界面水的性质,进而影响水结冰过程.扫描隧道显微镜实验揭示了金属表面上覆盖的第一层水具有许多复杂的结构<sup>[10]</sup>.分子动力学模拟研究发现,石墨表面结冰的分层程度取决于界面水的结构<sup>[11]</sup>.尽管如此,学者们在微观层面对固体表面影响结冰的潜在机制仍知之甚少.因此,继续探索异质结冰的机理具有十分重要的意义.

对于大多数社会活动和工业生产领域而言,结冰是不利的<sup>[12]</sup>,严重时甚至会对公共设施和能源系统带来不必要的危害;而对于低温保存等特殊过程却需要制冰,结冰是有利的<sup>[13]</sup>.因此,合理的控制结冰过程(控制成核位点和冰生长方向等)也是十分必要的.由于冰成核是结冰过程开始的关键步骤,因此许多学者通过改变固体表面与水分子之间的相互作用和表面微观形态来调整异质冰成核过程.研究发现,表面润湿性是影响结冰的重要因素之一.当水在硅表面结冰时,润湿性较好的表面能够显著地促进冰成核,而水在润湿性较差的壁面上成核率则较低<sup>[14]</sup>.晶体结构与冰相匹配的固体表面也可以促进冰成核,但晶格匹配并不是促进冰成核的必要条件<sup>[15-17]</sup>.相关文献研究表明,改变表面粗糙度可以为冰成核提供更多的成核位点并且可以促

**收稿日期:**2023-02-28;**修回日期:**2023-03-06.

**基金项目:**国家自然科学基金(51776007).

**作者简介(通信作者):**王军(1984—),男,山西大同人,北京工业大学教授,博士生导师,研究方向为微尺度强化传热,  
E-mail:jwang@bjut.edu.cn.

**引用本文:**王军,张悦,夏国栋.纳米凹槽表面结冰的分子动力学模拟研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2024,52(1):93-99.(Wang Jun, Zhang Yue, Xia Guodong. Molecular dynamics simulation of icing on the of nano-grooved surfaces[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2024, 52(1): 93-99. DOI: 10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.02.28.0001.)

进或抑制冰成核<sup>[18]</sup>.LUPI 等<sup>[19]</sup>研究发现,水分子更易在曲率较大的碳表面的凹面而不是凸面结冰,其主要原因是凹面更有利于界面处的水分子形成有序结构,从而提高成核率.经典成核理论指出,与凸表面相比,凹表面可以减小临界核的尺寸,因而有利于冰核的形成<sup>[20]</sup>.LI 等<sup>[21]</sup>在石墨烯表面引入纳米凹槽,当凹槽尺寸与冰分子的结构尺寸相匹配时,水分子在纳米凹槽结构形成的受限空间内整齐排列,因而更容易结冰成核,相对于平面石墨烯结构,带有纳米凹槽结构的石墨烯表面的成核率提高了 2~3 倍.

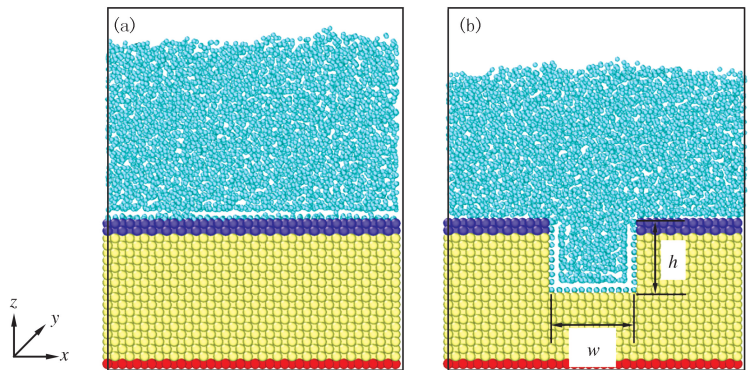
由上述可知,通过在表面上引入纳米凹槽或者改变表面的粗糙度,可以提高其冰成核率.一般而言,只有当纳米凹槽结构与冰分子的结构尺寸相匹配时,才能获得比较高的成核率.对于表面润湿性较差的表面,其结冰成核率较低,甚至低于均相成核率.通过在疏水表面引入纳米凹槽,则难以提高其成核率.这是因为水分子难以浸润疏水表面的纳米凹槽,形成 Cassie 态,难以提高其表面异质成核率<sup>[21]</sup>.

基于上述原因,本文设计出一种新型的纳米凹槽表面,在疏水表面上引入亲水纳米凹槽.分子动力学模拟结果表明,新型纳米凹槽表面能够显著提高疏水表面的成核率(接近于亲水表面的成核率),其主要原因是水分子可以被亲水纳米凹槽吸附,在纳米受限空间内形成稳定的冰核结构,从而提高了冰成核率.研究结果为疏水表面结冰过程的微观调控提供了新的思路.

## 1 模型系统

### 1.1 分子动力学模型

本文建立的分子动力学模拟系统由底部的固体表面和液体水构成,见图 1.采用的分子动力学模拟软件为 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator(LAMMPS)<sup>[22]</sup>.图 1 中,固体由具有面心立方结构的金原子(20 层)组成,晶格常数为 0.408 nm.系统中共有 52 88 个水分子,采用单原子水分子模型<sup>[23-24]</sup>. $z$  方向上的总长度约为 190 nm,考虑到水结冰之



红色、黄色和紫色原子均表示金原子,蓝色原子表示单原子水分子.

图1 平面(a)和纳米凹槽表面(b)模拟系统图

Fig.1 Plane(a) and nano-groove(b) surface simulation system

后的体积膨胀,系统顶部留有厚度为 95 nm 的真空层<sup>[25]</sup>,本文只显示了部分真空层(见图 1). $x$  和  $y$  方向上的尺寸分别为 81.6 nm 和 40.8 nm.系统  $x$  和  $y$  方向上设置为周期性边界条件, $z$  方向设置为固定边界条件.

如图 1(a)所示,本文首先构建了固体平面上液态水冻结模型,固体原子数为 8 000 个.在图 1(b)中,去掉固体表面的部分固体原子,在固体平面上布置了纳米凹槽.本文设计了 10 个具有不同凹槽尺寸的表面,并进行编号,见表 1.各个凹槽的槽深  $h$  均为 2.04 nm,通过改变凹槽宽度  $w$  以获得不同的深宽比  $\alpha$  ( $\alpha = h/w$ ).各表面凹槽宽  $w$  及深宽比 详见表 1.图 1(b)中,凹槽宽为 2.448 nm,对应的表面编号为 10.

表 1 纳米凹槽尺寸

Tab. 1 The groove size of each surface

表面编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
凹槽宽度 $w$ /nm	0.612	0.816	1.020	1.224	1.428	1.632	1.836	2.040	2.244	2.448
深宽比 $\alpha$	3.333	2.500	2.000	1.667	1.429	1.250	1.111	1.000	0.909	0.833
固体原子数	7 700	7 600	7 500	7 400	7 300	7 200	7 100	7 000	6 900	6 800

### 1.2 分子间相互作用势

水分子间相互作用采用 Stillinger-Weber(SW)势函数

$$E = \sum_l \sum_{m>l} \Phi_2(r_m) + \sum_l \sum_{m \neq l} \sum_{n>m} \Phi_3(r_{lm}, r_{ln}, r_{lmn}), \quad (1)$$

$$\Phi_2(r_m) = A_{lm} \epsilon_{lm} \left[ B_{lm} \left( \frac{\sigma_{lm}}{r_{lm}} \right)^{P_{lm}} - \left( \frac{\sigma_{lm}}{r_{lm}} \right)^{q_{lm}} \right] \exp\left( \frac{\sigma_{lm}}{r_{lm} - \alpha_{lm} \sigma_{lm}} \right), \quad (2)$$

$$\Phi_3(r_{lm}, r_{ln}, r_{lmn}) = \lambda_{lmn} \epsilon_{lmn} \left[ \cos \theta_{lmn} - \cos \theta_{0lmn} \right]^2 \exp\left( \frac{\gamma_{lm} \sigma_{lm}}{r_{lm} - \alpha_{lm} \sigma_{lm}} \right) \exp\left( \frac{\gamma_{ln} \sigma_{ln}}{r_{ln} - \alpha_{ln} \sigma_{ln}} \right), \quad (3)$$

式中,  $E$  代表总能量,而  $\Phi_2$  和  $\Phi_3$  分别代表总能量中的二体项和三体项.总能量包括在截断半径内所有相邻原子  $l$ 、 $m$  和  $n$  的能量和.其中,参数  $A_{lm} = 7.05$ ,  $B_{lm} = 0.60$ ,  $P_{lm} = 4.00$ ,  $q_{lm} = 0.00$ ,  $\alpha_{lm} = 1.80$ ,  $\lambda_{lmn} = 23.15$ ,  $\gamma_{lm} = 1.20$ ,  $\cos \theta_{lm} = -0.33$ . $\epsilon$  和  $\sigma$  指水分子之间的碰撞直径和势阱深度,详见表 2.

固-固和固-液原子之间的相互作用采用 Lennard-Jones(LJ)势函数

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

其中,参数  $\epsilon$  和  $\sigma$  分别代表分子 / 原子间碰撞直径和势阱深度,  $r_{ij}$  表示为原子  $i$  和  $j$  之间的距离.其中 Au-water 原子之间的势能参数遵循 Lorentz-Berthelot 法则,即

$$\sigma_{\text{Au-water}} = \frac{1}{2} (\sigma_{\text{Au}} + \sigma_{\text{water}}), \quad (5)$$

$$\epsilon_{\text{Au-water}} = \sqrt{\epsilon_{\text{Au}} \epsilon_{\text{water}}}. \quad (6)$$

为了模拟亲水及疏水表面,采用了 3 种不同的固-液相互作用参数  $\epsilon$ ,分别为 Au-water、Au<sub>Q</sub>-water 和 Au<sub>S</sub>-water,见表 2.

表 2 LJ 势函数参数

Tab. 2 Parameter setting value in LJ potential function

原子类型	Au-Au	Au-water	Au <sub>Q</sub> -water	Au <sub>S</sub> -water	water-water
$\sigma$ / nm	0.264	0.243	0.243	0.243	0.239
$\epsilon$ / eV	0.441	0.043	0.216	0.009	0.268

### 1.3 接触角

为了直观地描述表面的润湿性强弱,需模拟计算液滴在金表面上的形状和接触角.如图 2(a)所示,模拟系统的初始模型由 3 000 个水分子和金固体平壁面组成.首先,采用 Nose-Hoover 热浴使系统的温度达到 280 K.系统中所有原子维持在此温度下运行至少 5 ns 以确保液滴在表面上充分铺展开,收集最后 1 ns 的模拟数据用于接触角的测量和计算.本文至少取 5 次独立模拟数据的平均值作为最终的接触角.

在不改变固体原子排列结构的条件下,对比分析具有不同亲疏水特性的固体表面异质结冰过程.考虑 3 种不同的固液界面相互作用势(具有不同的 Au-water 界面势参数  $\epsilon$ ),因此,表面与水之间的接触角有所不同.如图 2(c)所示,对于 Au-water 界面而言,其接触角约为  $93^\circ$ ,此时,认为表面既不亲水也不疏水.此外, Au<sub>Q</sub>-water 和 Au<sub>S</sub>-water 分别表示亲水和疏水的 Au 原子与水发生相互作用.水分子在疏水表面(Au<sub>S</sub>)上的接触角较大,约为  $140^\circ$ ,见图 2(b);如图 2(d)所示,亲水表面(Au<sub>Q</sub>)上形成两层类似固体的液体水膜,本文在计算液滴在亲水表面(Au<sub>Q</sub>)上的接触角时忽略了表面液膜的影响<sup>[26-27]</sup>,进而得到接触角约为  $45^\circ$ .

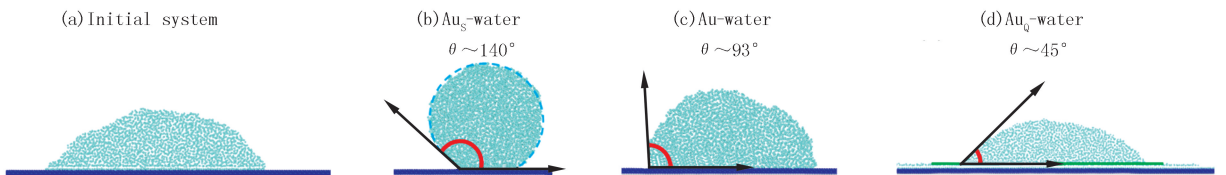


图2 液滴在具有不同表面润湿性的金表面上的接触角示意图

Fig. 2 The contact angle between the droplet and the gold surface with different surface wettability

### 1.4 成核率

统计了各表面系统中液态水分子数与水分子总数的比

$$P_{\text{liq}}(t) = \exp[-(t/\bar{t}_N)^\beta], \quad (7)$$

其中,  $\bar{t}_N$  代表平均诱导的时间,  $\beta$  为拟合参数.

系统中冰的成核率

$$J_N = 1/(\bar{t}_N V), \quad (8)$$

式中,  $V$  表示水的体积.

## 1.5 模拟计算过程

如图 1 所示, 将金表面分成紫色、黄色和红色. 其中, 为了防止表面在模拟过程中发生变形, 将表面红色层的金原子固定. 紫色和黄色的原子为能够与水分子相接触并发生相互作用的“真实”的金原子. 时间积分算法选择 Velocity-Verlet 算法, 时间步长设置为 10 fs, 截断半径设为 1 nm. 在模拟结冰的过程中, 系统首先在 280 K 弛豫 2 ns, 然后在 200 K 运行至完全冻结(总模拟时长不超过 202 ns). 采用 Nose-Hoover 热浴对固体原子(除表面红色层原子外)和液体分子进行控温, 并基于遍历原理对系统的温度和能量等物理量做长时间的统计平均计算. 为了确定模拟结果的误差, 各系统在不同的初始条件下(即各模拟过程中原子的初始速度有所不同, 但符合同一个 Maxwell 速度分布函数)进行至少 10 次的独立模拟, 将独立模拟结果的平均值作为本文的最终结果.

## 1.6 纳米凹槽表面

纳米凹槽表面主要由两部分组成, 即图 1(b) 中黄色的凹槽内面和紫色的槽外固体原子. 本文设计了一种综合考虑表面润湿性和表面粗糙度的新型纳米凹槽表面, 在疏水表面上布置不同宽度的亲水纳米凹槽, 即新型表面(Case I). 此凹槽内面为亲水 Au 原子( $Au_Q$ ), 槽外的上表面为疏水 Au 原子( $Au_S$ ), 两种表面与水分子之间的相互作用势参数见表 2. 此凹槽内部表面润湿较好, 能够使水分子完全浸润凹槽. 新型纳米凹槽表面旨在诱导界面水分子在凹槽内部形成冰核. 作为对比, 同时模拟了凹槽内和凹槽外表面均为疏水的凹槽表面(Case II)、亲水平面结构(Case III)以及疏水平面结构(Case IV)的结冰成核过程.

# 2 结果与讨论

## 2.1 表面成核率

图 3 显示了不同表面上水结冰过程中的成核率. 为了进行比较, 还计算了平坦 Au 表面上(见图 3 中紫色点线)的冰成核率  $J_0$  为  $1.71 \times 10^{33} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 该值大约比均质成核率高 3 个数量级<sup>[5]</sup>. 由图 3 可知, 与平坦表面对比, 亲水平面(Case III, 蓝色虚线)能够促进结冰, 而疏水平面(Case IV, 绿色点划线)则抑制冰成核. 亲水表面容易能够诱导界面水分子在表面形成冰核, 而疏水表面不会诱导界面水形成冰核, 疏水表面系统中的冰核大多出现在水膜表面或水体当中. 与疏水程度相同的平坦表面(Case IV)相比, 各疏水凹槽表面(Case II)的表面成核率更低. 对于 Case I 而言, 其表面成核率随凹槽尺寸的变化而改变, 对于某些尺寸的纳米凹槽, 其表面成核率较高, 甚至接近于亲水表面的成核率.

## 2.2 新型纳米凹槽结构表面结冰过程

亲水凹槽可以吸附水分子, 而疏水凹槽不能吸附水分子. 因此新型纳米凹槽结构表面可以通过调节表面润湿性和表面粗糙度的协同作用来控制界面水的性质, 并通过选择性吸附水分子来调节冰成核的位置和冰生长的方向, 提高水分子在疏水表面结冰的成核率.

基于选择性吸附表面上(Case I)结冰的分子动力学模拟研究, 计算了水在不同深宽比的凹槽表面上冻结的成核率. 如图 3 所示, 随凹槽宽度增大, 冰成核率的变化较为复杂, 但遵循一定的变化规律: 成核率先增大后减小, 然后再增大. 其中, 当表面编号低于 3 时, 成核率随凹槽宽度的增加而增加; 在表面编号为 3 时, 达到最大值  $1.84 \times 10^{33} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . 随着凹槽宽度的进一步增大, 成核率明显降低. 当表面编号高于 6 时, 成核率又迅速增大至  $1.83 \times 10^{33} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . 其中, 水在凹槽尺寸  $w_3 = 1.020 \text{ nm}$ 、 $w_7 = 1.836 \text{ nm}$ 、 $w_8 = 2.040 \text{ nm}$ 、 $w_9 = 2.244 \text{ nm}$  和  $w_{10} = 2.448 \text{ nm}$  的表面结冰的成核率显著增大, 甚至冰成核率接近亲水平面(Case III)的冰成核率, 也就是说, 特定凹槽宽度的新型表面能达到促进疏水表面冰成核的效果.

模拟结冰的初始时刻(即系统的温度达到 200 K 时)到系统中出现临界成核的这段时间定义为成核时



间.基于模拟的结冰过程,计算并统计了水在新型凹槽表面(Case I)上结冰的成核时间,见图 4.结果表明,当表面编号低于 3 时,成核时间随凹槽宽度的增加而减小,在表面编号为 3 时达到最小值.随着凹槽宽度的进一步增大,等待成核时间逐渐增大.当表面编号大于 6 时,成核率又迅速减小.因此,系统等待成核的时间较短时,对应系统发生成核的速率较大,反映出系统中的水容易结冰;反之,系统等待成核的时间较长时,对应系统发生成核的速率较小,反映出系统中的水不易结冰.

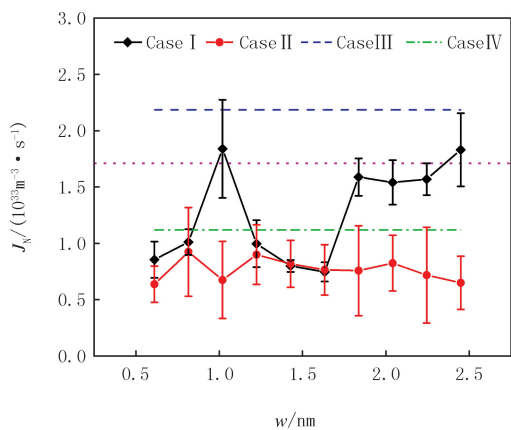


图3 Case I、II、III和IV表面冰成核率对比图

Fig. 3 Ice nucleation rates for Case I, II, III and IV

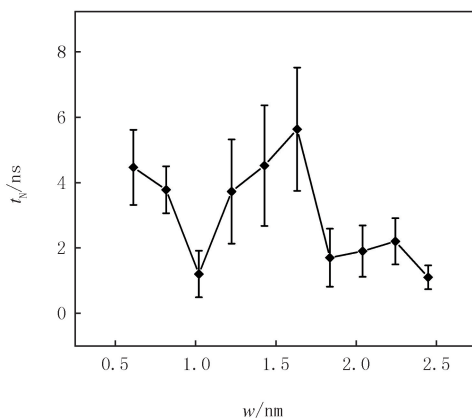


图4 各个新型表面(Case I)系统中等待成核时间

Fig.4 The nucleation time for the Case I

为深入理解成核率与成核时间变化的机制,进一步分析了水/冰分子在凹槽内的分布情况.图 5 显示了 Case I 中部分凹槽内部水/冰分子的质量密度分布和结冰情况,图 5 中  $\rho$  和  $m$  分别为凹槽内部水/冰分子的密度和质量.由密度分布和系统模拟快照可知,由于凹槽亲水,凹槽上紧密吸附了一层水分子,凹槽空隙内也会聚集水分子.其中,黄色表面接触层的水分子密度最大,而未与表面直接接触的水分子密度较低.

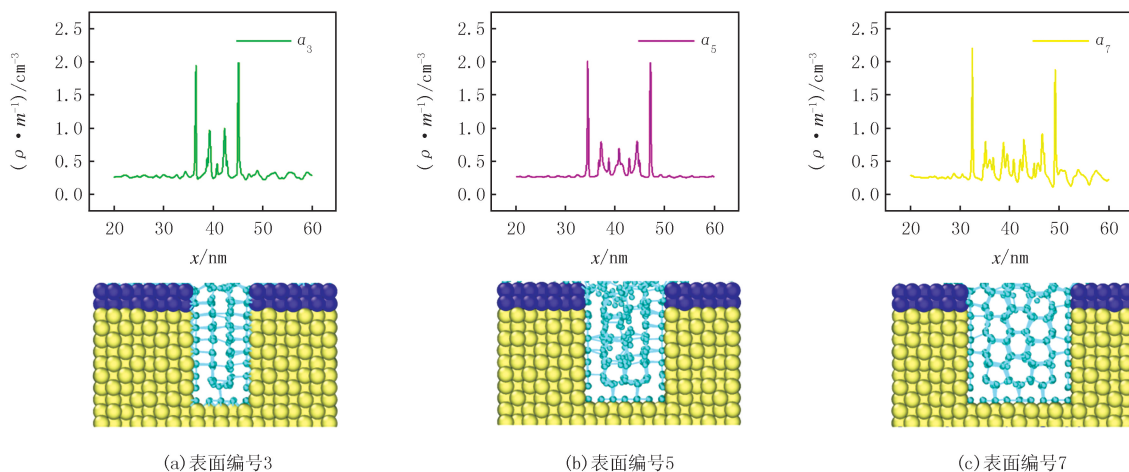


图5 纳米凹槽内水/冰分子的密度分布及模拟快照

Fig.5 Density distribution and simulation snapshot of water/ice molecules in nano-grooves

如图 5(a)所示,当凹槽宽度为 1.02 nm(表面编号为 3)时,凹槽内中间两层原子以双层二维冰的形式存在,因此成核率较高<sup>[29]</sup>;当水分子突破凹槽约束时,在凹槽正上方形成多元冰环,多元冰环周围的水分子通过氢键与其建立连接,迅速引发冰生长过程.众所周知,冰结构大多为规则且立体的六方冰.图 5 的结果表明,异质结冰过程会受到纳米凹槽结构的影响,六方冰结构与宽度小于 1.836 nm(即表面编号大于 7)的凹槽结构不匹配,因此表面上结冰过程的成核率较低.根据系统模拟快照分析冰分子的位置:当纳米凹槽宽度大于 1.836 nm时,凹槽内部的冰分子排列规则,因而成核率逐渐增大.这是由于凹槽宽度增大,凹槽对水分子的纳米约束效应减小,有利于槽内冰核形成并突破凹槽结构的限制,从而加快了结冰进程.此时,凹槽内的六方冰作为初始冰核向  $z$  方向生长.

图 6 展示了冰在凹槽(表面编号为 10)内形成并向上生长的过程.模拟发现,当凹槽尺寸大于 1.836 nm

并且可以容纳整数个冰结构时,临界冰核往往出现在凹槽底部,而不是上表面或者液体水中.因此,随后的冰生长过程也具有普遍的方向性,即沿着  $z$  轴的正方向定向生长.冰晶从凹槽内呈树枝状迅速地生长,一旦冰晶突破纳米凹槽的限制,便向周围漫延.

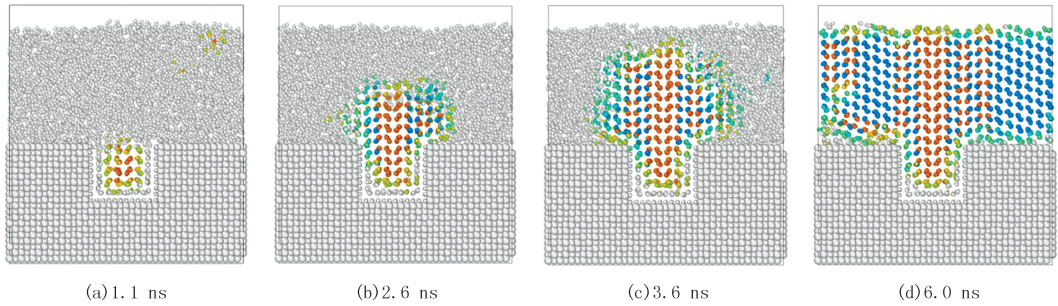


图6 冰晶定向生长示意图(表面编号为10)

Fig.6 The diagram of directional growth of ice(The number of the surface is 10)

### 3 结 论

亲水表面容易能够诱导界面水分子在表面形成冰核,而疏水表面不会诱导界面水形成冰核,疏水表面系统中的冰核大多出现在水膜表面或水体当中.通过在疏水表面设置亲水凹坑设计出新型纳米凹槽结构表面,此表面可以通过调节表面润湿性和表面粗糙度的协同作用来控制界面水的性质.当凹槽宽度为  $1.02 \text{ nm}$  时,凹槽内中间两层原子以双层二维冰的形式存在,其成核率接近于亲水表面的成核率;当凹槽宽度  $> 1.836 \text{ nm}$  时,纳米凹槽结构与六方冰结构相匹配,凹槽内部的冰分子排列规则,有利于槽内冰核形成并突破凹槽结构的限制,因而成核率较高.当凹槽宽度  $< 1.836 \text{ nm}$  时,纳米凹槽结构与六边形冰结构不匹配,凹槽内不易形成冰核,结冰过程受到抑制.研究结果为控制异质结冰的成核位点和冰生长方向,特别是为疏水表面结冰过程的微观调控提供了新的思路.

### 参 考 文 献

- [1] GENT R W, DART N P, CANSDALE J T. Aircraft icing[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2000, 358(1776): 2873-2911.
- [2] ATKINSON J D, MURRAY B J, WOODHOUSE M T, et al. The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds[J]. Nature, 2013, 498(7454): 355-358.
- [3] NAGY Z K, BRAATZ R D. Advances and new directions in crystallization control[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2012, 3: 55-75.
- [4] 王金虎, 葛俊祥, 魏鸣, 等. 等效球理论计算冰晶粒子毫米波散射的误差分析[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2014, 42(5): 40-44.  
WANG J H, GE J X, WEI M, et al. Error analysis of equivalent sphere theory for calculating the scattering properties of ice crystals at millimeter wavelength[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2014, 42(5): 40-44.
- [5] SOSSO G C, CHEN J, COX S J, et al. Crystal nucleation in liquids: open questions and future challenges in molecular dynamics simulations[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(12): 7078-7116.
- [6] LUPI L, MOLINERO V. Does hydrophilicity of carbon particles improve their ice nucleation ability? [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118(35): 7330-7337.
- [7] GERRARD N, GATTINONI C, MCBRIDE F, et al. Strain relief during ice growth on a hexagonal template[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(21): 8599-8607.
- [8] 张旋, 刘鑫, 吴晓敏, 等. 过冷水滴碰撞结冰的实验与模拟研究[J]. 工程热物理学报, 2020, 41(2): 402-410.  
ZHANG X, LIU X, WU X M, et al. Experimental and modeling research on the impact and freezing of a supercooled water droplet[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2020, 41(2): 402-410.
- [9] DAVID R O, MARCOLLI C, FAHRNI J, et al. Pore condensation and freezing is responsible for ice formation below water saturation for porous particles[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(17): 8184-8189.
- [10] STANDOP S, REDINGER A, MORGENSTERN M, et al. Molecular structure of the H<sub>2</sub>O wetting layer on Pt(111)[J]. Physical Review B, 2010, 82(16): 161412.

- [11] COX S J, KATHMANN S M, SLATER B, et al. Molecular simulations of heterogeneous ice nucleation. II. Peeling back the layers[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142(18): 184705.
- [12] 张坤, 邵强. 植物冰结构蛋白的功能机制及其应用[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(1): 109-114.  
ZHANG K, SHAO Q. Mechanism of action and application of plants ice structuring proteins[J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition)*, 2013, 41(1): 109-114.
- [13] KIANI H, SUN D W. Water crystallization and its importance to freezing of foods: a review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2011, 22(8): 407-426.
- [14] COX S J, KATHMANN S M, SLATER B, et al. Molecular simulations of heterogeneous ice nucleation. I. Controlling ice nucleation through surface hydrophilicity[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142(18): 184704.
- [15] BI Y F, CABRIOLU R, LI T S. Heterogeneous ice nucleation controlled by the coupling of surface crystallinity and surface hydrophilicity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(3): 1507-1514.
- [16] COX S J, KATHMANN S M, PURTON J A, et al. Non-hexagonal ice at hexagonal surfaces: the role of lattice mismatch[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(22): 7944-7949.
- [17] PEDEVILLA P, COX S J, SLATER B, et al. Can ice-like structures form on non-ice-like substrates? the example of the K-feldspar microcline[J]. *The Journal of Physical Chemistry C, Nanomaterials and Interfaces*, 2016, 120(12): 6704-6713.
- [18] MURRAY B J, OSULLIVAN D, ATKINSON J D, et al. Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(19): 6519-6554.
- [19] LUPI L, HUDAIT A, MOLINERO V. Heterogeneous nucleation of ice on carbon surfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(8): 3156-3164.
- [20] TURNBULL D. Kinetics of heterogeneous nucleation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1950, 18(2): 198-203.
- [21] LI C, TAO R, LUO S, et al. Enhancing and impeding heterogeneous ice nucleation through nanogrooves[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(45): 25992-25998.
- [22] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [23] MOLINERO V, MOORE E B. Water modeled As an intermediate element between carbon and silicon[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(13): 4008-4016.
- [24] ZIELKE S A, BERTRAM A K, PATEY G N. Simulations of ice nucleation by model AgI disks and plates[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(9): 2291-2299.
- [25] LI C, GAO X A, LI Z G. Roles of surface energy and temperature in heterogeneous ice nucleation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(21): 11552-11559.
- [26] DIAZ R, GUO Z X. Molecular dynamics study of wettability and pitch effects on maximum critical heat flux in evaporation and pool boiling heat transfer[J]. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 2017, 72(12): 891-903.
- [27] LIU J, ZHU C Q, LIU K, et al. Distinct ice patterns on solid surfaces with various wettabilities[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(43): 11285-11290.
- [28] FITZNER M, SOSSO G C, COX S J, et al. The many faces of heterogeneous ice nucleation: interplay between surface morphology and hydrophobicity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(42): 13658-13669.
- [29] CHEN J, SCHUSTERITSCH G, PICKARD C J, et al. Double-layer ice from first principles[J]. *Physical Review B*, 2017, 95(9): 094121.

## Molecular dynamics simulation of icing on the of nano-grooved surfaces

Wang Jun, Zhang Yue, Xia Guodong

(MOE Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation; Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** In this work, the molecular dynamics method was employed to study the icing nucleation and ice growth processes on gold surfaces with nano-grooves. The influence of changing the groove width on nucleation is emphatically analyzed. It is found that the nucleation rate of a hydrophobic surface can be improved by introducing hydrophilic nano-grooves. For a nano-groove with its size close to the hexagonal ice structure, the ice nucleation rate of the groove surface can be even close to ice nucleation rate on a hydrophilic surface. For a nano-groove which cannot form a critical ice nucleus in the restricted water molecules in the groove, the groove surface still largely inhibits the ice nucleation. This paper provides a new method to improve ice nucleation on hydrophobic surface from the perspective of nano-constraint effect.

**Keywords:** ice nucleation; groove surface; nano-structure

[责任编辑 杨浦 刘洋]



## 本期专家介绍



邓蕾,西北农林科技大学三级研究员,博士生导师,入选国家“万人计划”青年拔尖人才,现担任黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室副主任.主要从事区域生态恢复及其环境效应研究,已在 *Global Change Biology*, *Earth-Science Reviews*, *Global Environmental Change*, *Soil Biology and Biochemistry* 等以第一作者和通信作者发表 SCI 论文 60 余篇,ESI 高被引(前 1%)论文 7 篇,SCI 引用 5 000 余次;担任 *FASE*, *Soil Ecology Letters*, 《生态环境学报》,《地球环境学报》青年编委, *Forests* 期刊编委;主持国家自然科学基金联合基金重点项目、面上项目、青年项目等项目 10 余项;曾获陕西省科学技术二等奖 2 项(第 1,4)、陕西省青年科技奖、中国水土保持学会青年科技奖等荣誉;兼任中国水土保持学会林草生态修复专业委员会常务委员、中国土壤学会青年工作委员会创新委员等.

王得丽,华中科技大学教授,博士生导师.入选中组部“海外高层次人才计划”、教育部“新世纪优秀人才支持计划”,荣获湖北省“化学化工青年创新奖”、中国表面工程协会“中表镀—安美特青年教师奖”.主要研究领域为新型电化学能源与环境材料的设计以及性能优化.在 *Nat Mater*, *Nat Commun*, *JACS*, *Angew* 等期刊上发表 SCI 论文 100 余篇,获授权美国发明专利 2 件、中国发明专利 11 件,参编学术专著 1 部.主持国家自然科学基金、湖北省科技晨光计划等项目.担任 *J Chem Phys* 副主编,《电化学》,《中国化学快报》,《储能科学与技术》, *Nano Materials Science*, *Energy & Fuels*, *J Phys Energy* 杂志编委.



高志永,河南师范大学教授,博士生导师.在河南师范大学化学化工学院先后获得化学专业学士和无机化学专业硕士学位,在厦门大学获得无机化学专业博士学位.主要研究方向涉及储能材料和电催化材料的合成及其在超级电容器、水相电池及电解水、有机小分子、微塑料氧化还原升级转化方面的性能研究.主持国家自然科学基金青年基金、河南省自然科学基金面上项目、河南省高新领域科技攻关项目、河南省基础与前沿研究计划项目、河南省高校科技创新人才计划及河南省高校基础研究专项等项目.在 *Chem Eng J*, *Chem Commun*, *J Colloid Interf*, *ACS Appl Mater Interfaces* 等期刊发表论文 50 余篇,3 篇为 ESI 高被引论文,H 指数 40;获授权国家发明专利 10 件.指导硕士研究生连续获 2021、2022 和 2023 年国家奖学金.

王军,北京工业大学能源科学与工程系主任,教授,博士生导师,中国工程热物理学会传热传质分会青年工作委员;主要研究方向为微纳尺度流动与传热、气体动理论及其在流动与传热传质中的应用等.2019 年入选北京市科学技术委员会“北京市科技新星计划”;2018 年入选北京市教育委员会“青年拔尖人才培养计划”.先后主持国家自然科学基金项目 2 项及省部级项目 4 项.在 *Journal of Fluid Mechanics*, *Physics of Fluids*, *Physical Review E* 等期刊发表论文 50 余篇.

