

界面氢键对受限水结构和动态特性的影响

王明 段芳莉

Effect of interfacial hydrogen bonds on the structure and dynamics of confined water

Wang Ming Duan Fang-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 218201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.218201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.218201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

限位液滴瞬时失重自激振荡

Self-excited oscillation of droplets on confined substrate with instantaneous weightlessness

物理学报.2015, 64(19): 196801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196801>

氘、氦及其混合物状态方程第一原理研究

Study of the equation of states for deuterium helium and their mixture

物理学报.2015, 64(9): 094702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094702>

石墨烯的声子热学性质研究

Study on thermal characteristics of phonons in graphene

物理学报.2014, 63(15): 154704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154704>

高生长速度条件下的“层片 $\leftrightarrow$ 棒状”共晶转变机理研究

“Lamellar $\leftrightarrow$ rod” transition mechanism under high growth velocity condition

物理学报.2013, 62(21): 216801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.216801>

多台阶器件结构深层表面光刻工艺优化

The optimization of lithography process on the deep multi-stepped surface

物理学报.2012, 61(20): 206801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206801>

## 界面氢键对受限水结构和动态特性的影响\*

王明 段芳莉†

(重庆大学机械传动国家重点实验室, 重庆 400030)

(2015年5月14日收到; 2015年7月3日收到修改稿)

应用反应力场分子动力学方法, 模拟了水限制在全羟基化二氧化硅晶体表面间的弛豫过程, 研究了基底表面与水形成的界面氢键, 及其对受限水结构和动态特性行为的影响. 当基底表面硅醇固定时, 靠近基底表面水分子中的氧原子与基底表面的氢原子形成强氢键, 这使得靠近表面水分子中的氧原子比对应的氢原子更靠近基底表面, 从而水分子的偶极矩远离表面. 当基底表面硅醇可动时, 靠近基底表面水分子与基底表面原子形成两种强氢键, 一种是水分子中的氧原子与表面的氢原子形成的强氢键, 数量较少, 另一种是水分子中的氢原子与表面的氧原子形成的强氢键, 数量较多, 这使得靠近表面水分子中的氢原子比对应的氧原子更靠近表面, 从而水分子的偶极矩指向表面. 在相同几何间距下, 当基底表面硅醇可动时, 表面的活动性使得几何限制作用减弱, 导致了受限水分层现象没有固定表面限制下的明显. 此外, 固定表面比可动表面与水形成的界面氢键作用较强, 数量较多, 导致了可动表面限制下水的运动更为剧烈.

**关键词:** 受限水, 界面氢键, 二氧化硅晶体, 分子动力学模拟

**PACS:** 82.30.Rs, 47.11.Mn, 68.08.-p

**DOI:** 10.7498/aps.64.218201

## 1 引言

纳米间隙中的受限水或与表面相接触的界面水, 具有与体相水截然不同的分子结构和动态特性<sup>[1-4]</sup>. 特别的, 限制于SiO<sub>2</sub>表面间的受限水在生物<sup>[5,6]</sup>、微型元件<sup>[7]</sup>以及摩擦学等<sup>[8-11]</sup>方面都具有重要的作用. 因此, 开展与SiO<sub>2</sub>表面相接触受限水和界面水的基础性研究, 具有重要的科学意义和实际应用价值.

关于与SiO<sub>2</sub>表面接触的受限水和界面水的研究, 已受到许多学者的关注. 这些研究针对多种类型的SiO<sub>2</sub>晶体晶面和非晶态SiO<sub>2</sub>表面, 研究了表面结构、表面硅醇类型、硅醇密度和分布等因素, 对受限水和界面水结构和动态特性的影响. 采用经典分子动力学模拟, Lee等<sup>[12]</sup>和Notman等<sup>[13]</sup>研究了全羟基化 $\alpha$ -石英不同晶面与水的相互作用, 发现在SiO<sub>2</sub>表面形成了明显的有序水分子层结构,

这是因为在SiO<sub>2</sub>与水之间形成的界面氢键网络, 比体相水内部的氢键网络更强. Bonnaud等<sup>[14]</sup>研究了限制在全羟基化 $\beta$ -方石英(001)晶面间的受限水, 除了明显的分层水现象外, 他们发现在靠近表面的第一水层中, 水分子倾向于形成氢原子向下指向表面的取向. 由于水分子与羟基化SiO<sub>2</sub>表面的亲水性作用, 受限水的自扩散行为比体相水小. 针对 $\beta$ -方石英(111)晶面, Argyris等<sup>[15,16]</sup>进一步研究了表面硅醇密度和分布对界面水的影响. 当表面羟基密度较小时, 靠近表面的水层只是比体相水具有更大的密度. 但在表面羟基密度增大后, 观察到了高度有序化界面水层和第二个较大密度水层的形成. 另外, 在羟基化SiO<sub>2</sub>表面上, 表面硅醇之间可能形成局部氢键或氢键网络. Musso等<sup>[17]</sup>应用从头分子动力学模拟, 研究了表面硅醇之间的氢键网络与表面硅醇与水之间氢键网络的相互作用. 最近, Cimas等<sup>[18]</sup>分别采用了三种硅醇形式(单独的, 偕的, 相邻的)对非晶体SiO<sub>2</sub>表面进行羟基化,

\* 中央高校基本科研业务费(批准号: CDJZR12248801)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fduan@cqu.edu.cn

他们应用从头计算方法研究发现, 在这三种羟基化非晶态  $\text{SiO}_2$  表面上第一水层基本上都处于无序状态, 其中的水分子形成了三种主要分子取向.

本文应用反应力场分子动力学方法, 模拟了全羟基化  $\text{SiO}_2$  晶体表面间受限水的弛豫过程, 研究了受限水与基底表面间的界面氢键, 及其对受限水结构和动态特性的影响, 揭示了界面氢键类型和强度对受限水的结构和动态特性影响的差异.

## 2 模拟方法

本文采用全羟基化  $\alpha$ -石英晶体 (001) 晶面作为限制表面, 其制备过程如下. 将  $\alpha$ -石英晶体沿 (001) 晶面进行切割, 得到尺寸为  $29.48 \text{ \AA} \times 29.48 \text{ \AA} \times 5.41 \text{ \AA}$  的基底表面. 对于表面上每一个未饱和的氧

原子, 将氢原子以垂直于表面的方式放置在其上, 并使氢原子与氧原子的距离为  $1 \text{ \AA}$ , 从而得到全羟基化  $\alpha$ -石英晶体 (001) 晶面. 在从  $\alpha$ -石英晶体切割 (001) 表面时, 我们选择了合适的切割位置, 全羟基化后所得表面的硅醇密度为  $0.093 \text{ OH}/\text{\AA}^2$ , 这接近于亲水性二氧化硅玻璃表面的硅醇密度  $0.07\text{--}0.08 \text{ OH}/\text{\AA}^2$  [19–21]. 图 1 (a) 是应用上述方法制备得到的全羟基化  $\alpha$ -石英 (001) 晶面的原子构型. 在后面受限水弛豫过程的模拟中, 对表面硅醇的处理有两种方式. 一种是约束表面硅醇使其固定不动, 这种表面称为硅醇固定表面, 其原子构型如图 1 (a) 所示. 另一种是不约束表面硅醇的运动, 这种表面称为硅醇可动表面. 采用图 1 (a) 中的原子构型, 使表面硅醇的运动不受约束, 经过  $200 \text{ ps}$  弛豫后, 得到硅醇可动表面的原子构型, 示于图 1 (b).

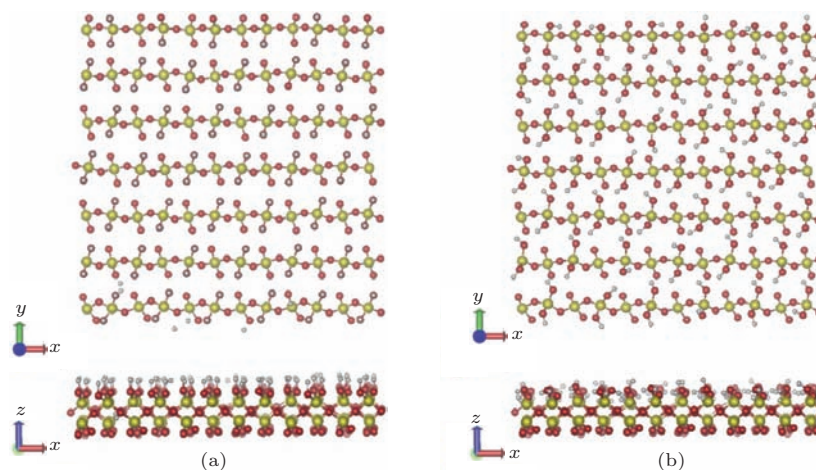


图 1 (网刊彩色) 全羟基化  $\text{SiO}_2$  表面的原子构型 (a) 硅醇固定表面; (b) 硅醇可动表面

Fig. 1. (color online) Atomic configuration of the fully hydroxylated  $\text{SiO}_2$  surface: (a) Fixed silanol surface; (b) movable silanol surface.

应用 VMD 软件 [22] 生成了体相水, 密度为  $0.96 \text{ g/cm}^3$ , 几何尺寸为  $29.48 \text{ \AA} \times 29.48 \text{ \AA} \times D$ , 其中  $D$  是两基底表面间的距离, 分别取为 7, 10, 15 和  $20 \text{ \AA}$ . 为了消除体相水的内应力, 在 NVT 系综下, 温度控制在  $300 \text{ K}$ , 采用 Nosé-Hoover 温控方法, 时间步长为  $0.5 \text{ fs}$ , 对体相水进行  $200 \text{ ps}$  弛豫. 将弛豫平衡后的水限制在全羟基化  $\text{SiO}_2$  基底间, 从而构成受限水系统.

我们采用 ReaxFF [23] 势描述水与全羟基化  $\text{SiO}_2$  基底形成的受限水系统. 为了采集受限水的结构和动态特性表征参数, 弛豫过程分两次进行, 第一次弛豫使受限水在几何限制下达到平衡, 弛豫  $300 \text{ ps}$ , 第二次平衡采集受限水结构和动态特

性表征参数, 弛豫  $300 \text{ ps}$ . 整个弛豫过程在 NVT 系综下进行, 温度为  $300 \text{ K}$ , 温控器为 Nosé-Hoover 方法, 积分算法采用蛙跳算法, 时间步长为  $0.5 \text{ fs}$ . 我们使用了美国 Sandia 国家实验室开发的大规模分子模拟软件 LAMMPS [24] 进行模拟. 图 2 是限制在全羟基化  $\text{SiO}_2$  基底间受限水弛豫平衡后的原子构型图.

为了验证 ReaxFF 力场描述体相水的合理性, 将模拟所得的体相水结构参数 (径向分布函数和氢-氧-氢键角) 与文献数据做了比较, 如表 1 所示, 其中  $O_w\text{--}O_w$  表示水分子上的氧原子氧原子的径向分布函数. 通过对比可知, ReaxFF 力场能够很好地描述体相水系统.

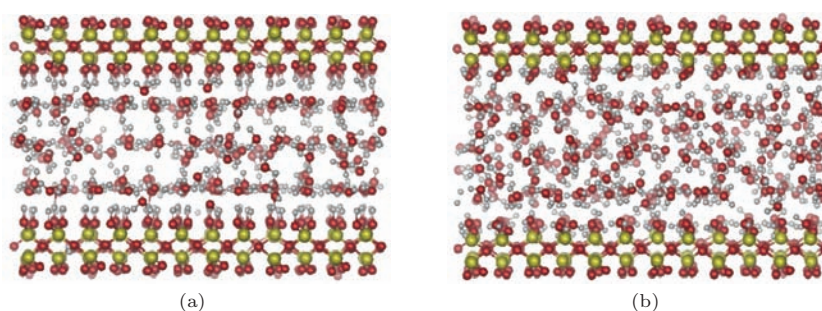


图2 (网刊彩色) 受限水系统到达平衡后的原子构型 ( $D = 10 \text{ \AA}$ ) (a) 硅醇固定表面; (b) 硅醇可动表面

Fig. 2. (color online) Atomic configuration of the confined water system under equilibrium state ( $D = 10 \text{ \AA}$ ): (a) Fixed silanol surface; (b) movable silanol surface.

表1 本文模拟所得体相水结构参数与文献数据的比较  
Table 1. Comparison of the structure parameter of bulk water from this study with the data in literature.

	第一最大峰 ( $O_w-O_w$ ) 位置 / $\text{\AA}$	第一最小峰 ( $O_w-O_w$ ) 位置 / $\text{\AA}$	键角 ( $\angle H-O-H$ ) / $^\circ$
本文值	2.8	3.45	$107 \pm 2.4$
文献模拟值 [23]	2.77	3.35	$104 \pm 4$
文献实验值 [25,26]	2.82	3.51	104.5

### 3 结果与讨论

#### 3.1 界面氢键类型与水分子取向

图2是受限水系统平衡后的原子构型图, 由图可知, 受限水在平衡后发生分层现象. 分层后的靠近基底表面水分子层与表面原子间形成的氢键称为界面氢键. 图3是靠近基底表面水分子层与表面原子形成的界面氢键. 为了更好地描述界面氢键, 我们作以下定义:  $O_w$  和  $H_w$  表示水分子上的氧原子和氢原子,  $O_s$  和  $H_s$  表示表面硅醇上的氧原子和氢原子. 在硅醇固定表面情形下, 靠近表面水分

子层上的氧原子与表面氢原子间形成氢键, 这种氢键简称为  $O_w-H_s$ , 将形成氢键的原子间距离进行计算统计, 得到其距离在  $1.55$  到  $1.6 \text{ \AA}$ . 在硅醇可动表面情形下, 由于  $SiO_2$  表面氢原子发生偏转, 或者基团  $-OH$  发生偏转, 使得相邻硅醇之间的氢原子与氧原子形成氢键  $O_s-H_s$ , 它们相互连接形成氢键网络, 这与 Musso 等 [17] 的硅醇可动表面模型相一致. 这导致了靠近表面水分子层与表面原子间形成两种氢键. 一种是水分子上的氧原子与表面氢原子形成的氢键, 简称为  $O_w-H_s$ , 形成这种氢键的原子间距离在  $1.6$  到  $1.65 \text{ \AA}$ ; 另一种是水分子上的氢原子与表面氧原子形成的氢键, 这种氢键简称为  $O_s-H_w$ , 形成这种氢键的原子间距离在  $1.85$  到  $1.9 \text{ \AA}$  间. 而靠近表面水分子层与表面原子间径向分布函数的第一峰位置表征是否有氢键形成, 因此, 为了验证计算所得氢键键长的准确性, 将计算所得氢键键长与径向分布函数的第一峰位置进行比较, 如表2. 其中  $O_w-H_s$  和  $O_s-H_w$  表示氧原子-氢原子的径向分布函数. 由表2知, 径向分布函数第一峰的位置基本反映了氢键键长. 并且, 硅醇

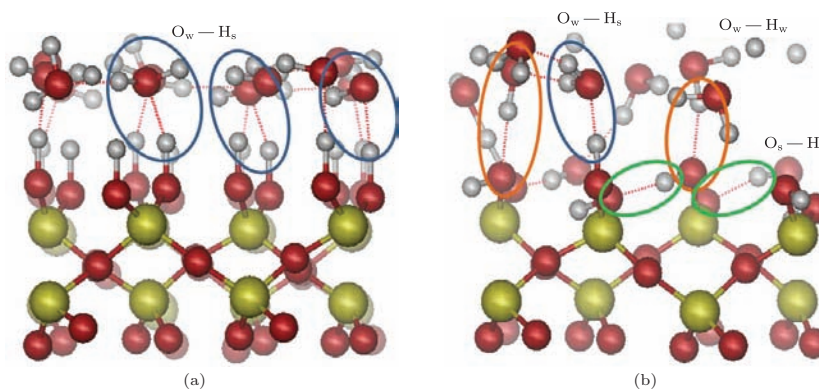


图3 (网刊彩色) 不同类型的界面氢键 (a) 硅醇固定表面; (b) 硅醇可动表面

Fig. 3. (color online) Different patterns of interfacial hydrogen bonds: (a) Fixed silanol surface; (b) movable silanol surface.

表2 界面氢键键长与相应的径向分布函数第一峰位置的比较

Table 2. Comparison between the bond length of interfacial hydrogen bonds and the location of first max peak of radial distribution functions.

	氢键键长/ Å		径向分布函数第一峰位置/ Å	
	O <sub>w</sub> —H <sub>s</sub>	O <sub>s</sub> —H <sub>w</sub>	O <sub>w</sub> —H <sub>s</sub>	O <sub>s</sub> —H <sub>w</sub>
硅醇固定表面	1.55—1.60	—	1.55	—
硅醇可动表面	1.60—1.65	1.85—1.90	1.65	1.85
文献模拟值 <sup>[17]</sup>	1.63	1.78	1.63	1.78

固定表面下氢键 O<sub>w</sub>—H<sub>s</sub> 的键长比硅醇可动表面下的更短, 这是由可动表面限制减弱导致的. 特别的, 在硅醇可动表面情形下, 氢键 O<sub>w</sub>—H<sub>s</sub> 的键长小于氢键 O<sub>s</sub>—H<sub>w</sub> 的键长, Musso 等<sup>[17]</sup> 指出这是由硅醇具有较高的酸性决定的.

表 3 是在不同几何间距下, 两种表面与靠近表面水分子层间实际界面氢键数量与表面氢原子数量的比值. 由表 3 知, 无论在硅醇可动表面还是固定表面下, 界面氢键数量都随着几何间距的增大而减小, 这表明几何限制对界面氢键数量有影响. 在相同几何限制下, 硅醇固定表面情形下的界面氢键数量, 都比可动表面情形下的界面氢键数量多.

表3 界面氢键数量与表面氢原子数量的比值

Table 3. Ratio between the number of interfacial hydrogen bonds and the number of surface hydrogen atom.

	间距 D/Å			
	7	10	15	20
硅醇可动表面	0.3809	0.3095	0.2976	0.2798
硅醇固定表面	0.5833	0.5476	0.5357	0.4583

水分子偶极矩角指的是水分子偶极矩与表面法向量(即 z 方向)之间的夹角. 图 4 是靠近基底表面水分子层的偶极矩角分布. 图 4(a) 是硅醇固定表面下, 靠近表面水分子层的偶极矩角分布, 偶极矩角主要分布在 40° 到 100° 间, 其中偶极矩角小于 90° 的表面水分子约占靠近表面总水分子数的 75%. 图 4(b) 是硅醇可动表面下, 靠近表面水分子层的偶极矩角分布, 偶极矩角主要分布在 60° 到 170° 间, 其中偶极矩角大于 90° 的表面水分子约占靠近表面总水分子数的 90%.

靠近基底表面的水分子偶极矩角分布, 可以从两种不同 SiO<sub>2</sub> 表面下形成的不同氢键类型给予解释. 本文基底表面的硅醇类型是 Cimas 等<sup>[18]</sup> 所提

到的偕硅醇(geminal silanol), 由 Cimas 的研究可知, 当 SiO<sub>2</sub> 表面偕硅醇上的氢原子比氧原子更靠近水层时, 靠近其表面水分子上的氧原子与偕硅醇上的氢原子形成氢键 O<sub>w</sub>—H<sub>s</sub>, 并且水分子的偶极矩远离表面, 这也说明了本文中靠近硅醇固定表面的水分子取向的合理性. 即硅醇固定表面情形下, 界面间只有一种氢键 O<sub>w</sub>—H<sub>s</sub>, 这种氢键作用使得靠近表面约 75% 的水分子偶极矩角小于 90°. 而硅醇可动表面情形下, 由于表面硅醇的活动性, 大多数硅醇上的氧原子与相邻硅醇上的氢原子形成强氢键 O<sub>s</sub>—H<sub>s</sub>, 导致表面大多数偕硅醇上的氧原子更靠近水分子层, 这与 Musso 等<sup>[17]</sup> 的硅醇可动表

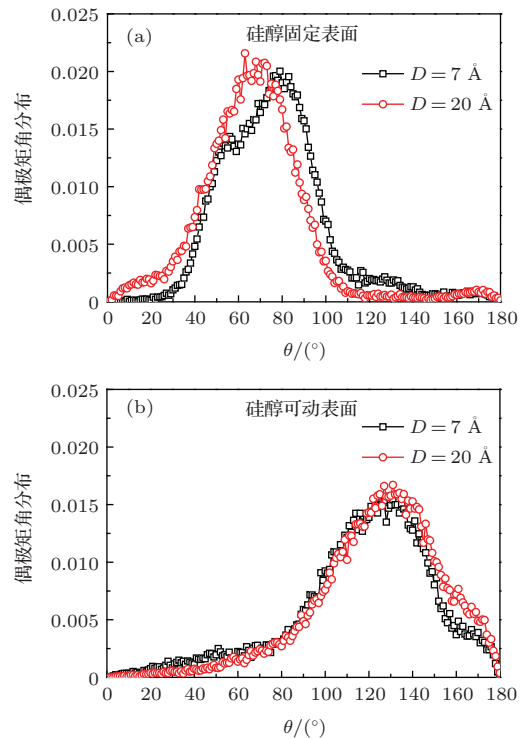


图4 (网刊彩色) 靠近表面水分子层的偶极矩角分布 (a) 硅醇固定表面; (b) 硅醇可动表面  
Fig. 4. (color online) Distribution of angle of the water molecules' dipole vector in the vicinity of surface: (a) Fixed silanol surface; (b) movable silanol surface.

面结构一致. 因此, 表面硅醇与水层间氢键  $O_s-H_w$  数量比氢键  $O_w-H_s$  数量多些, 使得靠近表面水分子层的氢原子比氧原子更靠近表面, 也使得靠近表面约 90% 的水分子的偶极矩角大于  $90^\circ$ .

### 3.2 受限水的分层结构

图 5 是两种基底表面下, 受限水弛豫平衡后, 氢、氧原子沿  $z$  方向的密度轮廓. 由图 5 可知, 无论几何间距的大小, 限制于固定表面间水的密度轮廓的峰更高, 形成了更为明显的水分子分层, 靠近表面的水分子分布更为密集, 并且氧原子更靠近表面. 而限制于可动表面间的水, 不论几何间距的大小, 只有靠近表面的水有明显的分层, 并且氢原子更靠近表面.

靠近硅醇固定表面的水比靠近可动表面的水更为密集, 是因为靠近固定表面的水层与表面形成的氢键全部为  $O_w-H_s$ , 其键长在 1.55 到 1.6 Å 间, 而靠近可动表面的水层与表面原子间形成的氢键既有  $O_w-H_s$ , 也有  $O_s-H_w$ , 且氢键  $O_s-H_w$  数量

比  $O_w-H_s$  数量多, 其键长都大于 1.6 Å, 由此可知, 固定表面与水作用的氢键比可动表面与水作用的两种氢键作用都强, 所以固定表面比可动表面对靠近表面的水层的界面作用更强, 导致受限水在固定表面间分层更为明显, 靠近表面的水更为聚集. 此外, 由于可动表面上的硅醇活性, 导致几何限制减弱, 使得可动表面下水的分层减弱, 密集程度减小.

图 6 是几何间距为 10 Å 时, 受限水分层后各水分子层内的氧-氧径向分布函数. 由图 6 知, 固定表面时, 靠近表面的水分子层内的氧-氧径向分布函数曲线基本重合, 并且与中间水分子层内的氧氧径向分布函数曲线不同, 这种差异表现在水的形态上, 即靠近限制表面的水表现出类固特性, 水分子分布更有序, 而中间层的水表现为类液特性, 水分子分布接近体相水. 但是, 可动表面时, 受限水分层后各水分子层内的氧-氧径向分布函数峰的位置与体相水的一致, 这意味着各分层水均表现为类液特性.

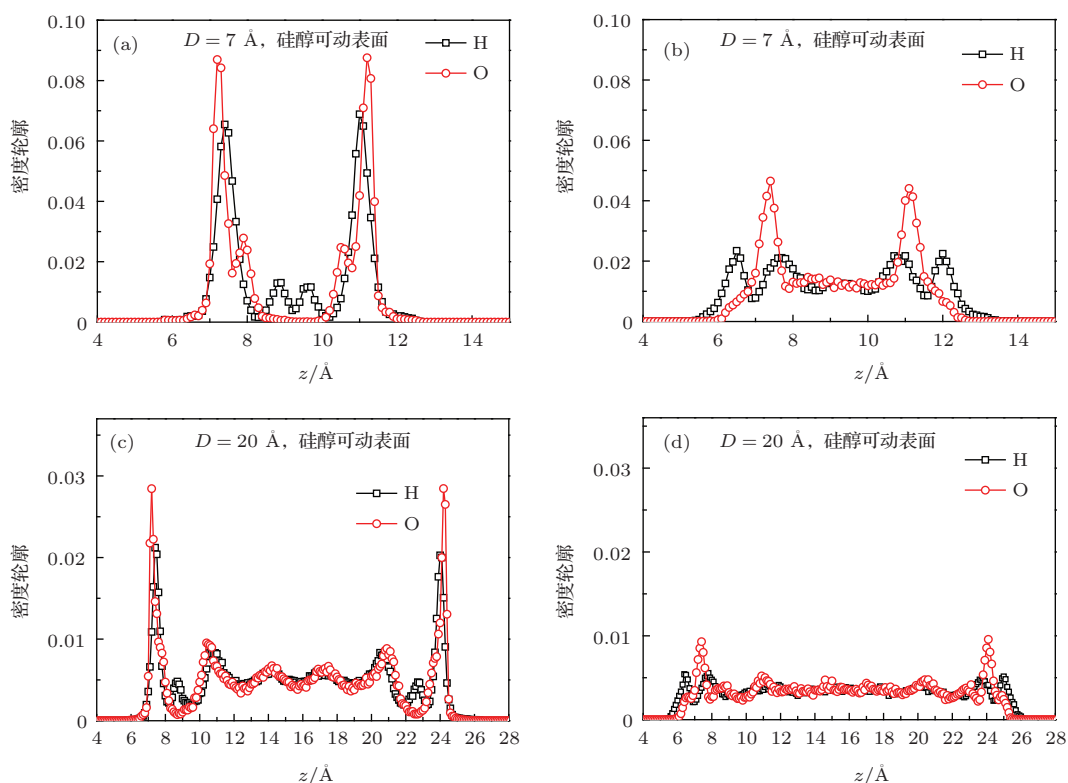


图 5 (网刊彩色) 受限水沿  $z$  方向的原子密度轮廓 (a)  $D = 7 \text{ \AA}$ , 硅醇固定表面; (b)  $D = 7 \text{ \AA}$ , 硅醇可动表面; (c)  $D = 20 \text{ \AA}$ , 硅醇固定表面; (d)  $D = 20 \text{ \AA}$ , 硅醇可动表面

Fig. 5. (color online) Density profile of the hydrogen and oxygen atom of confined water along  $z$ -direction: (a)  $D = 7 \text{ \AA}$ , fixed silanol surface; (b)  $D = 7 \text{ \AA}$ , movable silanol surface; (c)  $D = 20 \text{ \AA}$ , fixed silanol surface; (d)  $D = 20 \text{ \AA}$ , movable silanol surface.

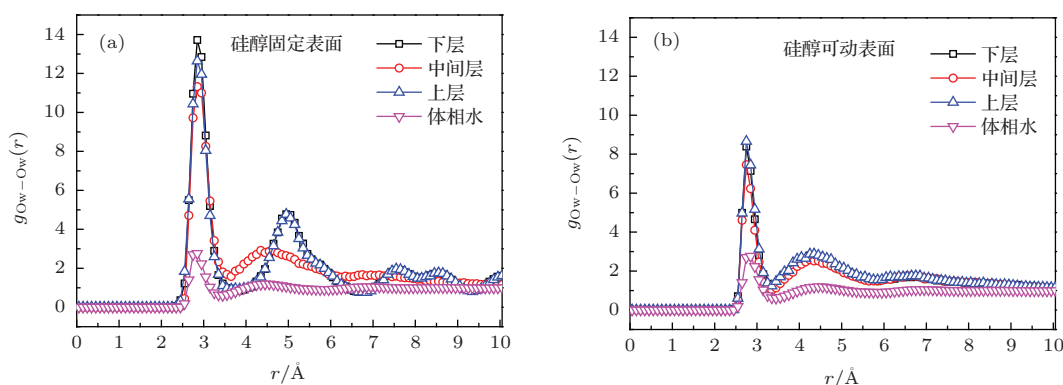


图6 (网刊彩色) 不同水分子层内的氧氧径向分布函数 ( $D = 10 \text{ \AA}$ ) (a) 硅醇固定表面; (b) 硅醇可动表面  
 Fig. 6. (color online) Radial distribution functions of oxygen atom/oxygen atom within different water layers ( $D = 10 \text{ \AA}$ ): (a) Fixed silanol surface; (b) movable silanol surface.

两种表面下, 靠近表面水分子层内的氧-氧径向分布函数表现出的差异性, 主要原因有两方面, 一是靠近表面水分子层与表面原子形成的氢键作用强度不同, 固定表面与靠近表面水分子层形成的氢键作用强度远远大于可动表面与靠近表面水分子层形成的, 这是主要原因. 二是几何限制不同, 可动表面的活动性使几何限制减弱, 而固定表面下的限制间距不变.

### 3.3 受限水的动态特性

图7是不同表面及不同几何间距下受限水中氧原子在  $x-y$  平面上的均方位移 (MSD). 由图7可知, 两种不同表面下, 在  $x-y$  平面上的氧原子的均方位移都随着几何间距的增大而增大. 对于硅醇固定表面情形下, 在较小间距下, 受限水表现出类固特性, 具有较小的运动趋势, 而在较大间距下, 受限水表现出类液行为. 特别的, 当几何间距为  $7 \text{ \AA}$  时, 受限水分为两层, 并且都靠近表面 (如图5(a)所示), 由图7(a)知, 靠近表面的类固水分子层表现出特别小的运动趋势, 因此, 我们认为靠近表面的水分子层处于静止状态. 而对于硅醇可动表面情形下, 即使在较小几何间距下, 受限水依然表现出类液行为, 并且随着间距的增大, 受限水的均方位移逐渐接近体相水的.

在相同几何间距下, 限制于硅醇可动表面间的水比硅醇固定表面间的运动更为剧烈, 由表2和表3知, 相比于硅醇可动表面, 固定表面与靠近表面水层形成的界面氢键数量更多, 氢键作用更强, 导致表面对水的吸附作用越强, 这是主要原因. 另外, 可动表面的活动性导致几何限制减弱, 也使得

水的运动加剧. 几何限制下的受限水比体相水的动态特性小, 是由于几何限制作用导致的.

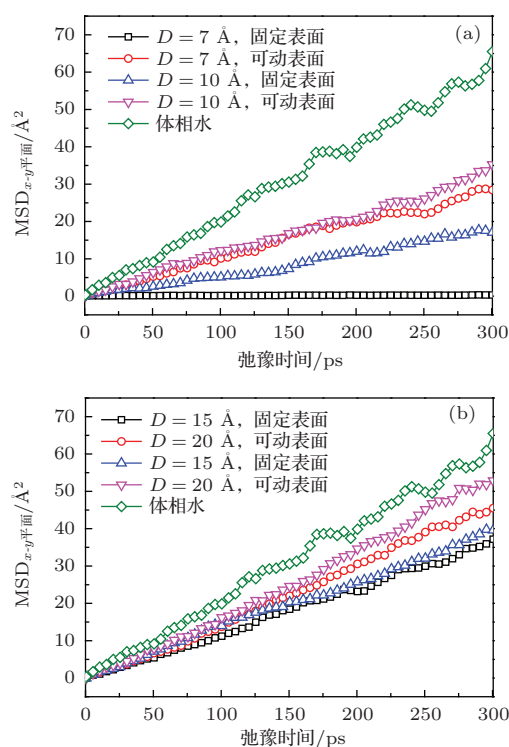


图7 (网刊彩色) 氧原子在  $x-y$  平面上的均方位移 (a)  $D = 7 \text{ \AA}, 10 \text{ \AA}$ ; (b)  $D = 15 \text{ \AA}, 20 \text{ \AA}$

Fig. 7. (color online) Mean square displacements of oxygen atom of water on  $x-y$  plane: (a)  $D = 7 \text{ \AA}, 10 \text{ \AA}$ ; (b)  $D = 15 \text{ \AA}, 20 \text{ \AA}$ .

## 4 结 论

本文应用反应力场分子动力学方法, 模拟了全羟基化  $\text{SiO}_2$  表面间受限水的弛豫过程, 研究了硅醇可动表面和硅醇固定表面与水形成的不同类型界面氢键, 及其对受限水结构和动态特性行为的影

响. 当基底表面硅醇固定时, 靠近表面水分子中的氧原子与基底表面的氢原子形成强氢键, 这使得靠近表面水分子的偶极矩远离表面. 但是, 当基底表面硅醇可动时, 靠近表面水分子与基底表面原子形成两种氢键. 一种是水分子中的氧原子与表面氢原子形成的强氢键, 数量较少; 另一种是水分子中的氢原子与表面氧原子形成的强氢键, 数量较多, 这使得靠近表面水分子的偶极矩指向表面. 与硅醇可动表面间的受限水相比, 硅醇固定表面间水的密度轮廓的峰更高, 形成了更为明显的水分子分层, 靠近表面的水分子分布更为密集, 且氧原子更靠近基底表面. 而可动表面间的水, 不论几何间距的大小, 只有靠近基底表面的水有明显的分层, 且氢原子更靠近基底表面, 这可能是可动表面下几何限制的减弱导致的. 在相同几何限制下, 由于固定表面与水形成的氢键作用更强, 且数量更多, 导致了可动表面下的受限水比固定表面下的运动较为剧烈. 研究还发现, 在研究受限水时, 基底材料表面结构的改变对受限水的结构和动态特性有很大影响.

#### 参考文献

- [1] He J X, Lu H J, Liu Y, Wu F M, Nie X C, Zhou X Y, Chen Y Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 054703
- [2] Stanley H E 2009 *Z. Phys. Chem.* **223** 939
- [3] Verdaguer A, Sacha G M, Bluhm H, Salmeron M 2006 *Chem. Rev.* **106** 1478
- [4] Alba S C, Coasne B, Dosseh G, Dudziak G, Gubbins K E, Radhakrishnan R, Sliwinska B M 2006 *J. Phys.-Condens. Mat.* **18** R15
- [5] Vogler E A 1998 *Adv. Colloid Interface Sci.* **74** 69
- [6] Wang Y, Zhao Y J, Huang J P 2012 *Chin. Phys. B* **21** 076102
- [7] Papakonstantinou P, Vainos N A, Fotakis C 1999 *Appl. Surf. Sci.* **151** 159
- [8] Asay D B, Kim S H 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 174712
- [9] Zamora R R M, Sanchez C M, Freire F L, Prioli R 2004 *Phys. Status Solidi A* **201** 850
- [10] Sirghi L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3755
- [11] Qian L M, Tian F, Xiao X D 2003 *Tribol. Lett.* **15** 169
- [12] Lee S H, Rosky P J 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 3334
- [13] Notman R, Walsh T R 2009 *Langmuir* **25** 1638
- [14] Bonnaud P A, Coasne B, Pellenq R J M 2010 *J. Phys.-Condens. Mat.* **22** 284110
- [15] Argyris D, Cole D R, Striolo A 2009 *Langmuir* **25** 8025
- [16] Argyris D, Tummala N R, Striolo A, Cole D R 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 13587
- [17] Musso F, Mignon P, Ugliengo P, Sodupe M 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 10507
- [18] Cimas A, Tielens F, Sulpizi M, Gaigeot M P, Costa D 2014 *J. Phys.-Condens. Mat.* **26** 244106
- [19] Landmesser H, Kosslick H, Storek W, Fricke R 1997 *Solid State Ionics* **101** 271
- [20] Puiasset J, Pellenq R J M 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 094704
- [21] Coasne B, Pellenq R J 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 2913
- [22] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Mol. Graph. Model.* **14** 33
- [23] Fogarty J C, Aktulga H M, Grama A Y, van Duin A C, Pandit S A 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 174704
- [24] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [25] Soper A K 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6888
- [26] Clough S A, Beers Y, Klein G P, Rothman L S 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 2254



# Effect of interfacial hydrogen bonds on the structure and dynamics of confined water<sup>\*</sup>

Wang Ming Duan Fang-Li<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

( Received 14 May 2015; revised manuscript received 3 July 2015 )

## Abstract

Reactive molecular dynamics (MD) is used to simulate the equilibrium process of water confined between two fully hydroxylated  $\alpha$ -quartz (001) surfaces with separation distances from 7 to 20 Å. Effect of different patterns of interfacial hydrogen bonds on the structure and dynamics of confined water is investigated. Density profiles, radial distribution functions, number of interfacial hydrogen bonds, and mean square displacements are calculated. The  $\alpha$ -quartz (001) surface is cut from an  $\alpha$ -quartz crystal at a certain depth to construct a surface with geminal silanols after being fully hydroxylated. The silanol groups on the surface are treated in two different ways in the MD simulations. One of the silanol groups are treated as to be fixed, and the other one is treated as no constraint for the movement of surface silanols. Our results show that different patterns of hydrogen bonds are formed at the interface between  $\text{SiO}_2$  surface and water. For the fixed silanol surface there is one type of strong hydrogen bonds interacting between the oxygen atoms of water and the hydrogen atoms of surface silanols, leading to the dipole moment of water molecules pointing out from the surface. For the movable silanol surface there are two types of strong hydrogen bonds formed at the interface. One is between the oxygen atoms of water and the hydrogen atoms of surface silanols, and the other is between the oxygen atoms of surface silanols and the hydrogen atoms of water. The number of hydrogen bonds of the first type is much less than those of the second type, leading to the dipole moment of water molecules pointing to the surface. Moreover, the total number of interfacial hydrogen bonds formed on the fixed silanol surfaces is larger than that on the movable silanol surfaces. The density profiles of the confined water indicate the formation of a strong layering of water in the vicinity of the fixed silanol surface, and the water layer is also more ordered with an ice-like structure, as compared with a dense water layer with a liquid-like structure in the case of movable silanol surfaces. Thus the mean square displacements of confined water show that, as compared with interfacial hydrogen bonds formed on the fixed silanol surfaces, the weaker and the lesser interfacial hydrogen bonds formed on the movable silanol surfaces may be responsible for more intense movement of confined water between the movable silanol surfaces. Our simulation suggests that the different pattern of interfacial hydrogen bonds could significantly affect the structure and dynamic behaviors of the confined water between two fully hydroxylated silica surfaces.

**Keywords:** confined water, interfacial hydrogen bonds, quartz crystal, molecular dynamics simulation

**PACS:** 82.30.Rs, 47.11.Mn, 68.08.-p

**DOI:** 10.7498/aps.64.218201

<sup>\*</sup> Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. CDJZR12248801).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [flduan@cqu.edu.cn](mailto:flduan@cqu.edu.cn)