

Вычисление краевого угла сидячей капли на лиофильных и лиофобных плоских поверхностях методом молекулярной динамики

М. С. Половинкин, Н. А. Волков, Д. В. Татьянаенко

Санкт-Петербургский государственный университет

Исследование смачивания поверхностей жидкостями необходимо для создания новых материалов с заданными свойствами и практического применения таких материалов. Также изучение смачивания оказывается важным в процессах нефтедобычи, поскольку характеризует взаимодействие нефти с породой. Одним из ключевых параметров, определяющих смачивание, является краевой угол капли, которую флюид образует на поверхности [1]. Краевой угол может быть исследован как в рамках теоретических подходов к описанию взаимодействия поверхности с жидкостью, так и измерен экспериментально. Однако, для ряда систем теоретический анализ может оказаться крайне сложным, а эксперимент — невозможным или слишком дорогим в заданных условиях. Развитие вычислительных технологий приводит ко все большему распространению компьютерного эксперимента, в частности, молекулярного моделирования методами функционала плотности, Монте-Карло и молекулярной динамики. Молекулярное моделирование позволяет исследовать интересующую систему в заданных условиях и получать для неё структурные свойства и термодинамические средние. Данная работа посвящена вычислению краевых углов сидячих капель на плоских поверхностях с различной степенью смачиваемости. Были получены зависимости краевого угла от температуры, размеров капли и силы взаимодействия молекул жидкости с поверхностью (подложкой). Полученная зависимость краевого угла от размера капли позволила определить величину линейного натяжения с помощью обобщенного уравнения Юнга [2].

Для проведения моделирования был использован программный пакет GROMACS 2022.5 [3]. Были выбраны следующие системы для исследования: сидячая капля аргона в присутствии непроницаемой стенки, взаимодействующей с молекулами аргона согласно потенциалу Стила (потенциал «9-3»), сидячие капли воды на подложках из графита и кристобалита (SiO_2). В качестве модели воды использовалась полноатомная модель TIP3P [4]. Модели подложек из графита и кристобалита были созданы с использованием силового поля INTERFACE FF [5]. В рамках работы были разработаны компьютерные программы, которые на основе полученных молекулярно-динамических траекторий различными способами вычисляют краевой угол. Выделение капель флюида из газовой фазы производилось при помощи алгоритма кластеризации DBSCAN, пример на рис. 1а. Краевой угол сидячей капли вычислялся в предположении о том, что форма капли представляет собой усеченную сферу. Нами были проанализированы как мгновенные молекулярные конфигурации, так и усреднённые трёхмерные профили плотности. Выбор разделяющей поверхности жидкость-пар на основании профиля плотности проводился двумя различными методами: на основе предельного значения плотности жидкой фазы и при помощи анализа градиентов фильтрами Собеля (рис. 1б). Поверхность капли аппроксимировалась сферой, вычисление краевого угла проводилось исходя из параметров сферы (рис. 1в).

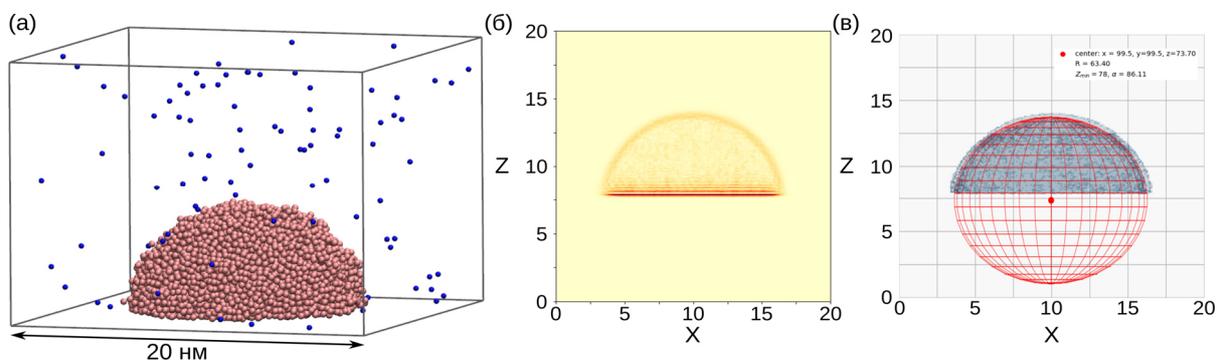


Рис. 1. (а) Сидячая капля аргона на плоской поверхности, находящаяся в равновесии с паром (красным помечены молекулы аргона, составляющие каплю, синим — газовую фазу). (б) Градиенты плотности для сидячей капли, полученные с применением фильтров Собеля. (в) Разделяющая поверхность капли и её аппроксимация сферой. Линейные размеры на рисунках (б) и (в) приведены в нм.

Проведена серия расчётов для систем, включающих капли аргона и воды на подложках в разных условиях. Моделирование проводилось в каноническом статистическом ансамбле. Были проанализированы профили плотности сидячих капель, отмечено наличие слоистой структуры жидкости вблизи поверхности. Проведено варьирование параметров взаимодействия подложек с флюидами, что позволило получить поверхности с различной смачиваемостью и, как следствие, различные краевые углы сидячих капель. Моделирование систем и вычисление краевых углов проводилось при различных температурах. Наблюдалось уменьшение краевого угла при увеличении температуры, что согласуется с теоретическим предсказанием о переходе к смачиванию при росте температуры. Также получена зависимость краевого угла от размера в области очень малых капель (размером 3–20 нм). На рис. 2 приведена зависимость косинуса краевого угла от кривизны линии контакта.

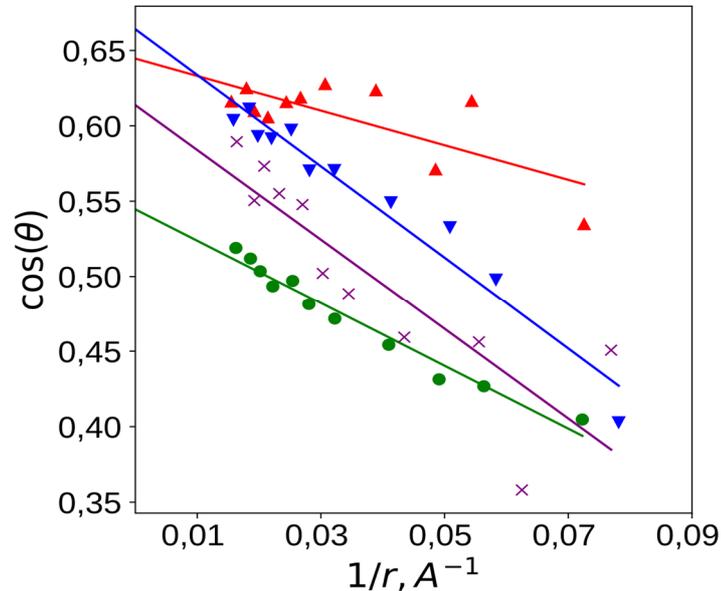


Рис. 2. Зависимость косинуса краевого угла сидячей капли воды от кривизны линии контакта $1/r$, определённая различными методами, и её аппроксимация линейной функцией.

Зависимость косинуса краевого угла капли от кривизны линии контакта была использована для определения краевого угла капли бесконечного размера (макроскопической капли) и линейного натяжения в системе [2]. Для малых капель из обобщённого уравнения Юнга в пренебрежении адсорбциями может быть получено:

$$\cos\theta = \cos\theta_\infty - \frac{\kappa}{r\sigma_\infty^{LG}}, \quad (1)$$

где θ — краевой угол капли с радиусом линии контакта r , θ_∞ — краевой угол капли бесконечного размера, κ — линейное натяжение, σ_∞^{LG} — поверхностное натяжение жидкость-пар в пределе плоской границы раздела. Из аппроксимации зависимостей уравнением (1) нами получено значение линейного натяжения воды $1,49 \cdot 10^{-11}$ Дж/м.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (грант № 22-13-00151), <https://rscf.ru/en/project/22-13-00151/>.

Литература

1. *de Gennes P. G.* Wetting: statics and dynamics // *Rev. Mod. Phys.* 1985. V. 57(3). P. 827–863.
2. *Татьяненко Д.В., Щёкин А.К.* Термодинамический анализ вкладов адсорбции и линейного натяжения в краевой угол малых сидячих капель // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. № 4. С. 517–531.
3. *Berendsen H.J.C. [et al.].* GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation // *Comput. Phys. Commun.* 1995. V. 91. P. 43–56.
4. *Jorgensen W.L. [et al.].* Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79(2). P. 926–935.
5. *Heinz H. [et al.].* Thermodynamically Consistent Force Fields for the Assembly of Inorganic, Organic, and Biological Nanostructures: The INTERFACE Force Field // *Langmuir.* 2013. V. 29(6). P. 1754–1765.