

# 固体平板上超薄水膜去湿润过程的分子动力学模拟\*

徐爱进, 周哲玮, 胡国辉

(上海大学 上海市应用数学和力学研究所, 上海 200072)

(我刊编委周哲玮来稿)

**摘要:** 运用分子动力学模拟研究固体表面超薄水膜的失稳和破裂过程。结果表明薄膜中小扰动将失稳,并在初始阶段线性增长。但固体和液体的相互作用对扰动的初期增长影响较小。最小厚度的下降导致薄膜发生破裂。此后破裂边缘以一定的动态接触角后退。与宏观理论预测一致,边缘半径随时间的变化与时间平方根成正比。若固液相互作用较强,将引起破裂时间延迟,动态接触角减小,固体表面附近的液体密度增加。

**关键词:** 去润湿; 分子动力学模拟; 液体超薄膜

**中图分类号:** O363.2 **文献标识码:** A

## 引 言

液体薄膜的流动在自然界中大量存在,在材料、化工、微电子等领域也有广泛的应用。现有许多理论工作基于流体动力学方程,运用长波近似,研究其中稳定性、动力学行为以及去润湿等问题<sup>[1]</sup>。已有的结果表明,范德华(van der Waals)力在薄膜演化过程中起了很大的作用,它促进了界面上小扰动的发展,进而导致薄膜的破裂和破裂孔洞的形成,此时薄膜的局部厚度下降为零。然而,当薄膜临近破裂时,厚度和流动都是分子量级的,用连续介质假设进行研究是否妥当是值得探讨的。

目前分子动力学模拟已成为研究诸如纳米液滴<sup>[2,3]</sup>、纳米气泡<sup>[4]</sup>、纳米水通道<sup>[5]</sup>等纳米尺度交界面现象的有效工具之一。这是由于若给定了适当的势函数,该计算方法中包含了固体和液体之间相互作用的详细信息。在过去的 10 余年已有大量的交界面现象的分子动力学模拟的工作发表<sup>[6,7]</sup>。相对于利用分子动力学模拟液滴的去润湿过程,关于固体平板上纳米尺度薄膜破裂的研究相对较少。而根据笔者调研的文献,目前对纳米尺度薄膜破裂的研究仅限于 Lennard Jones(L J)势函数、简单的刚性球体分子或者短链分子<sup>[8,11]</sup>。现有理论和实验表明<sup>[12,13]</sup>,当薄膜厚度小于某个临界值时,流动初始平衡态失稳且薄膜最小厚度逐渐下降,并最

\* 收稿日期: 2007-10-22; 修订日期: 2007-10-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10472062; 10772107); 上海市重点学科资助项目(Y0103)

作者简介: 徐爱进(1981—),江苏南通人,男,硕士;

胡国辉(1969—),男,江西南昌人,教授,博士,博导(联系人, Tel: + 86 21 56332557; Fax: + 86 21 36033287; E mail: hu guohui@ 126. com)。

终导致破裂的发生。然后薄膜在破裂点处形成不断增大的液体边缘,且以某个速度和动态接触角后退。Hwang 等人<sup>[8]</sup>发现较强的液体分子相互作用使得破裂时间缩短,液体-固体之间的作用有助于抑制破裂过程。Bertrand 等人<sup>[11]</sup>认为薄膜破裂速率随着薄膜厚度的减小而增加,这意味着临近固体壁面和交界面处的分子的可移动性有很大差别。尽管如此,这些研究对于薄膜去润湿过程的具体结果也出现了一些分歧。Hwang 等人得到的接触角与时间关系曲线较为平滑<sup>[8]</sup>,而一些学者利用分子动力学模拟得到接触角与时间变化的关系是在某一固定值上下振动<sup>[10-11]</sup>。文献[9]认为薄膜破裂的半径与  $t^{1/2}$  成正比,而文献[10]得到薄膜破裂半径与  $t^{1/4}$  成正比。此外,分子动力学模拟的润湿过程与宏观理论<sup>[14]</sup>所得到的结果定量上也不能很好的吻合。

## 1 分子动力学模拟技术

为了研究更加实际的液体和固体间相互作用,本文拟运用分子动力学软件 GROMACS<sup>[15]</sup>模拟固体平板上纳米尺度水分子薄膜的去润湿过程。计算中选取较为成熟的简单点电荷 (simple point charge, SPC) 模型模拟水分子之间的相互作用。该势函数包含了氧原子之间的 L J 12-6 势与氢原子与氧原子所带电荷之间的库伦 (Coulomb) 力作用,即:

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = \sum_{A \in i} \sum_{B \in j} f \frac{q_A q_B}{\epsilon_r r_{AB}} + 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

其中  $f = 1/(4\pi\epsilon_0)$ ,  $\epsilon_0$  为真空中介电常数,  $\epsilon_r$  为水的相对介电常数。 $\epsilon$  和  $\sigma$  分别是液体的能量和距离参数。 $r_{ij}$  表示分子  $i$  和  $j$  中氧原子之间的距离,  $r_{AB}$  是分子  $i$  中电荷为  $q_A$  的原子  $A$  和分子  $j$  中电荷为  $q_B$  的原子  $B$  之间的距离。固体原子与水分子中的氧原子之间的相互作用采用 Lennard-Jones 势能函数,即:

$$\Phi_{SL}(r_{SL}) = 4c \epsilon_{SL} \left[ \left( \frac{\sigma_{SL}}{r_{SL}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{SL}}{r_{SL}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

表 1 SPC 水分子模型和 L J 势参数 ( $1e = 1.6 \times 10^{-29} \text{C}$ )

$\epsilon/(\text{kJ/mol})$	$\sigma/\text{nm}$	$q(\text{O})/e$	$Q(\text{H})/e$	$\epsilon_{\text{sl}}/(\text{kJ/mol})$	$\sigma_{\text{sl}}/\text{nm}$	$r_{\text{OH}}/\text{nm}$	$\theta$
0.643 0	0.317 1	- 0.82	0.41	0.317 2	0.193 3	0.1	109.47

其中  $\epsilon_{\text{SL}}$  和  $\sigma_{\text{SL}}$  表示氧原子与固体原子之间作用的势能量和距离参数,势能系数  $c$  是与材料有关的参数,用以调整水与固体表面之间的浸润性。SPC 水分子模型和 L J 势函数中的具体参数见表 1。在模拟过程中,5 000 个固体原子以面心立方晶格 (face centered cubic lattices, FCC) 形式排列模拟固体表面,2 656 个水分子模拟纳米薄膜。将它们放置在大小为  $8.33 \text{ nm} \times 8.33 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$  的具有周期性边界条件的计算域里。在进行模拟之前,先将系统运行至平衡态,此后在水薄膜的表面加上一个小扰动以激发系统的失稳。

## 2 计算结果

图 1 显示了  $c = 1$  时固体表面上纳米薄膜在不同的浸润性条件下随时间的演化过程。液体薄膜失稳后,随着非线性扰动的加强,厚度变得越来越薄。 $t = 0.6 \text{ ps}$  时薄膜厚度下降为 0。随着薄膜的破裂,固体板块与水薄膜之间的接触线后退,形成了一系列动态的接触角,而薄膜中间破裂成一个近似圆形的小洞,小洞的半径随着时间的变化越来越大。这与以往的理论 and 分子动力学模拟<sup>[1, 8, 14]</sup>所得的结果基本一致。

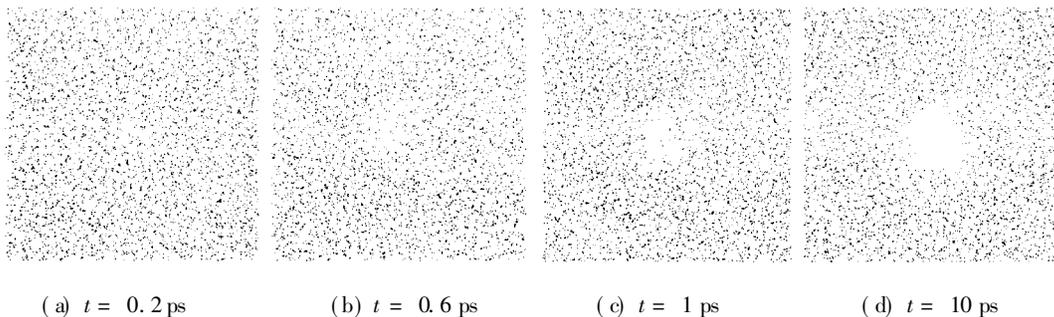


图 1  $c = 1.0$  时液体超薄膜随时间演化过程的俯视图

为了研究从初始平衡态到破裂的过程,图 2 分析了不同润湿性时薄膜最小厚度随时间的变化。在演化的初始阶段小扰动失稳并线性增长,此时不同  $c$  的曲线很难区别,这意味着固体和液体分子间的相互作用对抗扰动的线性发展阶段影响较小。此后,非线性加速了扰动的发展,最小厚度  $h_{min}$  很快减小并下降为 0,导致薄膜破裂。这些结果和基于长波近似的宏观理论是定性一致的<sup>[1]</sup>。固体与液体之间作用力越强,破裂的时间就越长;反之,作用力越弱,破裂时间就越短。这与 Hwang 等人的分子动力学计算是一致的<sup>[8]</sup>。

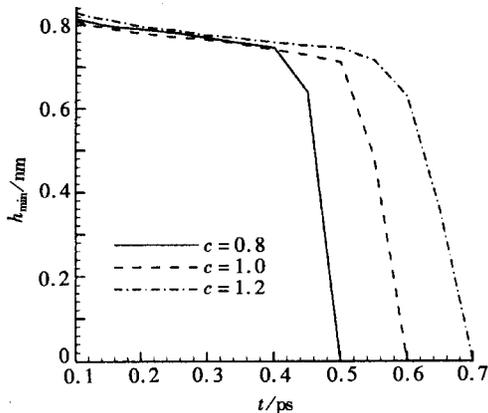


图 2 对于不同的  $c$  薄膜从平衡状态到破裂过程中最小厚度  $h_{min}$  随时间的变化

De Gennes 等人利用宏观理论,忽略了流体惯性作用的影响,研究了粘性流体的浸润动力学,预

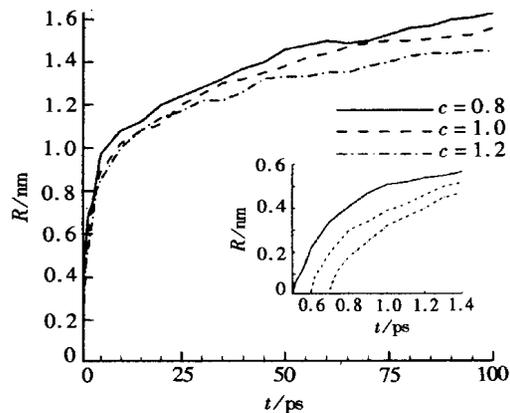


图 3 对于不同的  $c$  破裂半径随时间的变化

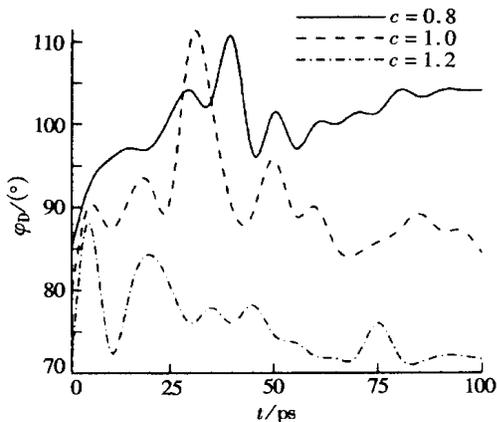


图 4 对于不同的  $c$  值后退接触角随时间的变化

测长时间后薄膜破裂半径与  $t^{1/2}$  成正比<sup>[14]</sup>。从图 3 可以看出,薄膜破裂初期以后半径随时间的变化与理论预测是一致的。随着破裂处边缘的渐渐凸起,局部区域薄膜厚度逐渐增加,去湿润的推动力相应减小,导致薄膜破裂的速度越来越小。这可能是由于随着薄膜边缘处流体质量的增加,惯性力不能忽视导致的。从图 3 还可以看出,同一时刻亲水的固体平板上薄膜破裂的半径比疏水性表面要小,速度要慢;反之,疏水性表面薄膜破裂半径相对亲水性较大,破裂速度较快。为了进一步验证分子间势对薄膜破裂的影响,图 4 给出了在不同的浸润条件下,液体

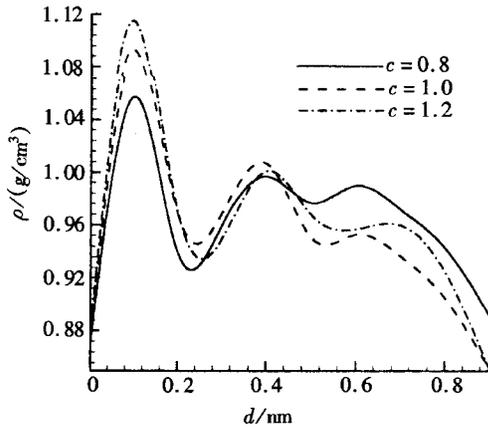


图5 密度随薄膜的厚度变化图

薄膜与固体平板之间动态接触角  $\varphi_D$  随时间的变化。由图中可以看到, 薄膜破裂初期, 随着破裂速度的减小, 接触角围绕着某一固定值上下振动。这一结论与实验结果和模拟结果基本一致<sup>[10, 11, 16]</sup>。进一步分析发现, 当液体和固体平板之间的作用加强时, 接触角变小; 反之, 接触角变大。

图5分析了固体表面润湿性对液体薄膜密度分布的影响。从图中可以看出, 受分子间吸引力和排斥力的影响, 在靠近固体平板处, 液体的密度分布呈振荡的形式, 这与基于 van der Waals 力理论的预测<sup>[17]</sup>一致。图中还可以看出,  $c$  越大, 靠近固体板处的薄膜密度越大, 同时由于质量守恒定律的要求, 液体薄膜在自由表面的密度就越小。由于考虑的薄膜厚度较小, 本文没有在界面和固体之间发现密度为常数的区域。

### 3 结 论

总之, 为了研究固体和液体相互作用的影响, 本文用分子动力学对液体超薄膜的去润湿过程进行了模拟。结果表明, 虽然分子间相互作用力有助于抑制薄膜的破裂, 但是它对小扰动的线性发展阶段影响不大。当薄膜破裂后, 破裂半径随时间的变化关系与现有的理论预测趋势基本一致, 即薄膜边缘随时间以  $t^{1/2}$  趋势变化。结果还发现, 液体与固体之间的作用力越强, 接触角越小, 靠近固体表面的液体层密度越大。

致谢 作者感谢与中国科学院上海应用物理研究所方海平教授进行的有益讨论。

### [参 考 文 献]

- [1] Oron A, Davis S H, Bankoff S G. Long scale evolution of thin liquid films[J]. Review Modern Physics, 1997, **69**(3): 931-980.
- [2] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, et al. On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes[J]. J Physical Chemistry B, 2003, **107**(6): 1345-1352.
- [3] GUO Hong-kai, FANG Hai-ping. Drop size dependence of the contact angle of nanodroplets[J]. Chinese Physical Letters, 2005, **22**(4): 787-790.
- [4] Koishi T, Yoo S, Yasuoka K, et al. Nanoscale hydrophobic interaction and nanobubble nucleation[J]. Physical Review Letters, 2004, **93**(18): 185701.
- [5] Li J Y, Gong X J, Lu H J, et al. Electrostatic gating of a nanometer water channel[J]. Proceeding of the National Academy of Science of United States of America, 2007, **104**(10): 3687-3692.
- [6] Poulidakos D, Arcidiacono S, Maruyama S. Molecular dynamics simulation in nanoscale heat transfer: A Review[J]. Microscale Thermophysical Engineering, 2003, **7**(3): 181-206.
- [7] TIEN Chang-lin, WENG Jian-gan. Molecular dynamics simulation of nanoscale interfacial phenomena in fluids[J]. Advances in Applied Mechanics, 2001, **38**: 95-146.
- [8] Hwang C C, Hsieh J Y, Chang K H, et al. A study of rupture process of thin films by a molecular dynamics simulation[J]. Physica A, 1998, **256**(3): 333-341.

- [9] Liu H, Bhattacharya A, Chakrabarti A. Early stages of dewetting of microscopically thin polymer films: A molecular dynamics study[J]. *J. Chemical Physics*, 1998, **109**(19): 8607-8611.
- [10] Koplik J, Banavar J R. Molecular simulation of dewetting[J]. *Physics Review Letters*, 2000, **84**(19): 4401-4404.
- [11] Bertrand E, Blake T D, Ledauphin V, et al. Dynamics of dewetting at the nanoscale using molecular dynamics[J]. *Langmuir*, 2007, **23**(7): 3774-3785.
- [12] Reiter G. Dewetting of thin polymer films[J]. *Physical Review Letters*, 1992, **68**(1): 75-78.
- [13] Herminghaus S, Jacobs K, Mecke K, et al. Spinodal dewetting in liquid crystal and liquid metal films[J]. *Science*, 1998, **282**(5390): 916-919.
- [14] De Gennes P G, Brochard-Wyart F B, Quéré D. *Capillarity and Wetting Phenomena* [M]. New York: Springer Verlag Inc, 2004.
- [15] van der Spoel D, Lindahl E, Hess B, et al. GROMACS: fast, flexible, and free[J]. *J. Computational Chemistry*, 2005, **26**(16): 1701-1718.
- [16] Redon C, Brochard-Wyart F B, Rondelez F. Dynamics of dewetting[J]. *Physical Review Letters*, 1991, **66**(6): 715-718.
- [17] van Giessen A E, Bukman D J, Widom B. Contact angles of liquid drops on low energy solid surfaces[J]. *J. Colloid and Interface Science*, 1997, **192**(1): 257-265.

## Molecular Dynamics of Dewetting of Ultra Thin Water Films on a Solid Substrate

XU Ai jin, ZHOU Zhe wei, HU Guo hui

(Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University,  
Shanghai 200072, P. R. China)

**Abstract:** Molecular dynamics simulation was applied to study the instability and rupture process of ultra thin water films on a solid substrate. Results show the small disturbance of the film will develop linearly due to the spinodal instability, whereas the interactions between solid and liquid have less influences on the initial growth. Then the rupture occurs and the rim recedes with a dynamic contact angle. The radius of the rim varies with time as the square root of the time, which is consistent with the macroscopic theory available. Stronger interaction between solid and liquid will postpone rupture time, decline the dynamic contact angle and raise the density of water near the interface between solid and liquid.

**Key words:** dewetting; molecular dynamics simulation; ultra thin liquid film