

## **ФИЗИКА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ**

УДК 532.6:541.8

### **МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТЕКАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ НАНОКАПЕЛЬ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ ПО ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ**

**В. М. Самсонов, Н. А. Жукова**

Тверской государственной университет,  
*кафедра теоретической физики*

Проведено сравнительное молекулярно-динамическое исследование растекания наноразмерных капель, представленных модельными цепными молекулами, по континуальной твердой поверхности. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными, отвечающим растеканию капель алканов по поверхности воды.

**Введение.** Растекание жидкости по твердой поверхности представляет интерес как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения [1-3]. Наноразмерное растекание представляет особый интерес, учитывая возможность его применения в нанотехнологических процессах. Представления о механизме растекания существенно эволюционировали: если до 80-х гг. доминировал механизм «расстилающегося ковра», то затем он был отклонен большинством исследователей в пользу концепции скольжения молекул. В известном обзоре [1] П. де Жен предпринял попытку завершить многолетнюю дискуссию о механизме растекания, заключив, что простые жидкости растекаются по механизму "расстилающегося ковра", тогда как растекание полимерных жидкостей соответствует скольжению молекул. Механизм "расстилающегося ковра", был предложен видными российскими физиками Я. И. Френкелем [4] и Я. Е. Гегузиным [5]. В более поздних англоязычных публикациях, для этого механизма используется термин "the rolling motion mechanism" [6]. Согласно рассматриваемому механизму, жидкость продвигается на несмоченную твердую поверхность подобно гусенице и гидродинамическое условие прилипания не нарушается.

Позже, в 80-х годах большинство исследователей склонялось в пользу концепции скольжения молекул [7]. Согласно этой концепции, движение периметра смачивания объясняется скольжением молекул вдоль подложки в направлении растекания. В наших работах [8; 9] механизм растекания простых и полимерных жидкостей исследовался на основе компьютерного молекулярно-динамического моделирования. Там же представлен краткий обзор работ в этой области. Был сделан

вывод о том, что растекание простых (неполимерных) нанок капель соответствует в целом механизму растилающегося ковра, тогда как для полимерных жидкостей характерен особый тип скольжения молекул – рептаций, при которых цепь «ползет» по подложке в направлении растекания подобно червяку или гусенице.

Растекание жидкости по поверхности другой жидкости исследовано в гораздо меньшей степени, хотя оно представляет несомненный интерес, в частности в связи с процессами добычи нефти: в ряде случаев нефть обнаруживается не в чистом виде, а вместе с водяными прослойками. Основными компонентами нефти являются нормальные алканы  $C_nH_{2n+2}$ . Нами обнаружена интересная, на наш взгляд, экспериментальная работа [10], посвященная экспериментальному исследованию растекания малых, но макроскопических (размером порядка 1 мм) капель нормальных алканов по поверхности воды. Хотя при взаимодействии полярной и неполярной молекулы проявляется некоторый вклад дипольного момента [11], этот вклад является незначительным. Таким образом, отличительная особенность поверхности жидкости, фигурирующей в качестве подложки, сводится очевидно к тому, что эта поверхность является молекулярно гладкой. Таким образом, растекание неполярной жидкости 1 по поверхности полярной жидкости 2 может быть достаточно адекватно описано в рамках континуальной модели указанной поверхности с использованием потенциала Леннард-Джонса как для описания взаимодействия внутри капли, так и взаимодействия между каплей и подложкой.

Первые работы по компьютерному моделированию растекания нанок капель были выполнены в середине 70-х гг. В.Д. Щукиным и В.С. Ющенко [12; 13]. Правда речь шла даже не о нанок каплях, а о двумерных кластерах, содержащих лишь 19 атомов. В 90-х гг. интерес к компьютерному моделированию растекания нанок капель существенно возрос [14-17], по-видимому, под влиянием примечательных экспериментальных результатов А. М. Казабат и сотр. [18; 19], обнаруживших экспериментально особые закономерности растекания квазипланарных капель диметилсилоксанов, наноразмерных по толщине. Общий недостаток большинства работ по компьютерному моделированию растекания связан с существенными трудностями, возникающими при попытках сопоставления результатов компьютерного и лабораторного эксперимента. На наш взгляд, компьютерное моделирование и лабораторный эксперимент должны дополнять друг друга с целью адекватного решения поставленных задач исследования. Работа [10], отвечающая достаточно простым, но, тем не менее, более сложным моделям, чем простой леннард-джонсовский флюид, представляет в этом отношении особый интерес.

**Постановка задачи и метод исследования.** В качестве метода исследования нами использован компьютерный молекулярно-динамический эксперимент (изотермическая молекулярная динамика, термостат Берендсена). Подробнее алгоритм и программа, разработанная одним из авторов и В.В. Дронниковым, описаны в наших предыдущих работах [8, 9, 20]. Нанокля, состоящая из модельных цепных молекул помещается на подложку. Затем под влиянием ее силового поля начинается растекание. В данной работе мы не учитывали различие между группами  $-CH_3$  и  $-CH_2$  – поскольку эти группы близки по своим характерным размерам и энергиям взаимодействия. Иными словами, молекулы воспроизводились системами, представленными одинаковыми взаимодействующими центрами. Силы действующие между ними, а также взаимодействие с подложкой описывались потенциалом Леннард-Джонса.

Обычно теоретические и экспериментальные результаты по растеканию малых, но макроскопических капель описывается степенной зависимостью вида

$$r_0 = At^m \quad (1)$$

для радиуса периметра смачивания  $r_0$ . Показатель степени  $m$  характеризует режим растекания капли. Для начального (кинетического режима) данный показатель степени близок к единице, для инерционного он приблизительно равен 0,5. Завершающий (вязкий) режим растекания обычно характеризуется значением  $m = 0,1$ , хотя, как отмечалось в нашем обзоре [3],  $m$  зависит от типа смачивания (полное или не полное). В компьютерных экспериментах радиус периметра смачивания  $r_0$  отождествляется с радиусом нижнего монослоя  $r_1$ .

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1. представлены конечные конфигурации модельных наноклапель, отвечающих *n*-пентану, т.е. нанокляпям, состоящим из пентамеров. Рис. 1, *a* отвечает молекулам с равновесным валентным углом  $\theta_e = 112.6^\circ$ , характерным именно для алканов. Молекулы характеризуются некоторой жесткостью. Безразмерный коэффициент жесткости  $K_\theta$  гармонического потенциала, описывающего колебания валентного угла, был выбран равным 0,25. Этот коэффициент может изменяться в пределах от нуля до единицы ( $K_\theta = 0$  – отвечает идеально гибким цепям, для которых равновесное значение валентного угла теряет физический смысл, а значению  $K_\theta = 1$  соответствует очень жестким цепям, для которых колебания валентного угла практически отсутствуют). Рис. 1, *b* отвечает идеально гибкой цепи

( $K_\theta = 0$ ), что не характерно для нормальных алканов, но представляет интерес для сравнения с ситуацией, отвечающей  $K_\theta = 0.25$ . Видно, что в обоих случаях имеет место полное смачивание – формирование островковой пленки, отвечающей в первом приближении плоскопараллельному слою (равновесный краевой угол смачивания равен нулю). Нами было выбрано значение приведенной температуры, отвечающей абсолютной температуре  $T = 300K$ , поскольку именно этой температуре соответствуют результаты экспериментальной работы [10].

На рис. 2 представлены равновесные конфигурации капель, отвечающие гептану и додекану. Полученные результаты качественно согласуются с результатами экспериментальной работы [10]. Согласно [10], при  $T = 300K$  растекание пентана и гептана по поверхности воды завершается полным смачиванием, хотя в некоторых случаях образуются линзы, что и подтверждает рис. 2, а. Вместе с тем, в [10] отмечается, что растекание капель додекана ( $n=12$ ) и гексадекана ( $n=16$ ) никогда не завершается полным смачиванием. Такая же ситуация наблюдалась и в наших компьютерных экспериментах.

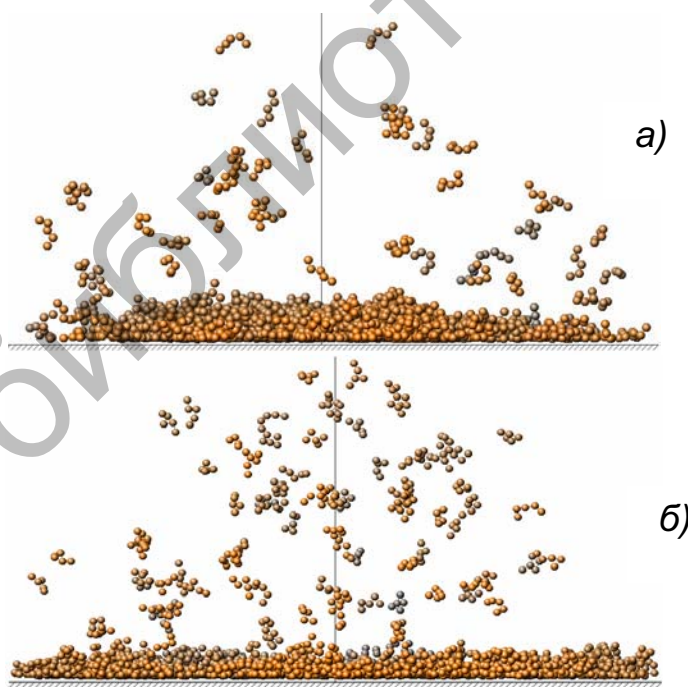


Рис. 1. Конечные конфигурации модельных молекул пентана валентный угол которого равен валентному углу алканов: а) коэффициент жесткости  $K_\theta = 0.25$ ; б) коэффициент жесткости  $K_\theta = 0$ .

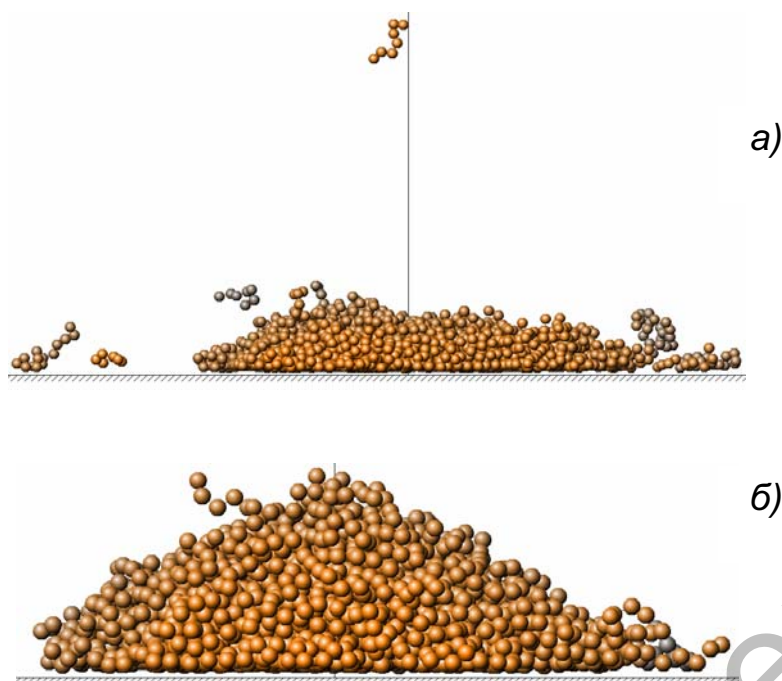


Рис. 2. Конечные конфигурации нанок капель, представленных цепями с конечной жесткостью ( $K_{\theta} = 0.25$ ), отвечающими гептану (а) и додекану (б).

Таблица. Сравнение значений показателя степени  $m$  степенной зависимости (1), полученных в компьютерных и в лабораторных экспериментах (растекание капель алканов по поверхности воды).

$n$	$K_{\theta}$	$m$	
		Молекулярная динамика	Эксперимент [18]
5	0	0.55	0.47
	0.25	0.57	
7	0	0.40	0.49
	0.25	0.50	
12	0	0.44	0.42
	0.25	0.47	
16	0	0.55	0.41
	0.25	0.55	

Совпадением с экспериментом характеризуются и данные по кинетике растекания. Как видно из таблицы, имеет место хорошее

согласие между значениями  $m$ , найденными на основе результатов компьютерных и лабораторных экспериментов. Наиболее близки значения  $m$ , отвечающие полужестким гептамерам ( $n = 7$ ,  $K_0 = 0.25$ ) и гептану на поверхности воды.

Полученные результаты подтверждают выдвинутую выше рабочую гипотезу о том, что полярный характер молекулы воды не оказывает существенного влияния на растекание неполярных жидкостей. Существенно также качественное и количественное согласие между результатами компьютерных экспериментов относящихся к наноразмерным каплям, и результатами лабораторных экспериментов для малых, но макроскопических капель. Тем самым, мы впервые убедительно показали, что взаимодействие нанокapель с твердыми поверхностями можно рассматривать, используя терминологию и концептуальный аппарат, сложившийся в классической теории растекания [1-3, 21]. Следует также отметить, что полученные нами значения показателя степени  $m$  близки к 0,5. Такое же значение было получено в отмеченных выше экспериментах А. М. Казабат с сотрудниками. Однако А. М. Казабат обращала особое внимание, что это значение является специфическим для наноразмерных капель и объясняется диффузионным механизмом их растекания. Вместе с тем, сопоставление результатов компьютерных экспериментов с лабораторным экспериментом [10] позволяет заключить, что более высокие значения показателя степени  $m$  по сравнению с растеканием по твердым поверхностям объясняются не особенностью наноразмерного растекания, а олигомерной структурой молекул, из которых состоят капли, и использованию молекулярно-гладкой подложки. В компьютерных экспериментах молекулярно-гладкую подложку воспроизводит континуальная модель твердого тела, а в лабораторных экспериментах эта модель идеально соответствует случаю растекания одной жидкости по поверхности другой.

**Выводы.** Как кинетика растекания, так и тип смачивания для модельных нанокapель алканов, растекающихся по континуальной поверхности в условиях молекулярно-динамического эксперимента согласуются с результатами лабораторных экспериментов, отвечающих растеканию алканов по поверхности воды.

Согласие результатов компьютерного и лабораторного эксперимента свидетельствует о сходстве между поведением нанокапель на континуальной поверхности и смачиванием неполярной жидкостью поверхности полярной жидкости.

В свою очередь, это подтверждает как правомерность использования терминов «смачивание» и «растекание» применительно к нанокаплям, так и рабочую гипотезу о том, что специфика поверхности воды как подложки сводится, прежде всего, к тому, что она является молекулярно-гладкой и, соответственно, идеально соответствует в этом плане континуальной поверхности, воспроизводимой в условиях компьютерного эксперимента.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-03-97511-р\_центр\_а).

#### **Список литературы**

1. de Gennes P. G. Wetting: statics and dynamics // *Rev. Mod. Phys.* 1985. V.57. P.827-863.
2. Leger L., Joanny J. F. Liquid spreading // *Rep. Prog. Phys.* 1992. V. 55. P. 431-486.
3. Summ B. D., Samsonov V. M. Concepts of Rehbinder's School and Modern Theories of Spreading // *Colloids and Surfaces A.* 1999. V. 160. P. 63-77.
4. Френкель Я. И. О поведении капель на поверхности твердого тела // *ЖЭТФ.* 1948. Т. 18. № 7. С. 659-667.
5. Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н. Поверхностная энергия и процессы на поверхности твердых тел // *УФН.* 1962. Т. 76. P. 283.
6. Benny D. J. and Timson W. J. The rolling motion of a viscous fluid on and off a rigid surface // *Studies in Applied Math.* 1980. V. 63. P. 93-98.
7. Hocking L. M. Sliding and Spreading of Two-Dimensional Drops // *Q. Journ. Mech. Applied Math.* 1981. V. 34. Part 1. P. 37-55.
8. Самсонов В. М. Ратников А. С. Сравнение молекулярно-динамическое изучение растекания простых и полимерных нанокапель // *Физика-химия полимеров.* Тверь: 2006, В. 12, С. 118-124.
9. Samsonov V. M., Ratnikov A. S.. Comparative molecular dynamics study of simple and polymer nanodroplet spreading // *Colloids and surfaces,* 2007. V. 2. 98. P. 52 – 57.
10. Drelich J., Miller J. D. Spreading kinetics for low viscosity n-alkanes on a water surface as recorded by the high-speed video system // *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska Lublin-Polonia.* 1999/2000. V. LIV/LV.7. P. 105-115

11. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ. 1961. С. 179
12. Щукин Е. Д., Ющенко В. С. // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. №2. С. 331.
13. Ющенко В. С., Гривцов А. Г., Щукин Е. Д. // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. №2. С. 335.
14. Yang J., Koplik J., and Banavar J. R. Molecular dynamics of drop spreading on a solid surface // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 3539-3542.
15. Niemenen J. A., Abraham D. B., Karttunen M., Kaski K. Molecular dynamics of a microscopic droplet on solid surface // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 124-127.
16. Niemenen J. A., Ala-Nissila T. Spreading Dynamics of Polymer Microdroplets: A Molecular-Dynamics study // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. No. 5. P. 4228-4236.
17. Abraham D. B., Collet P., de Coninck J., Dunlop F. Langevin dynamics of spreading and wetting // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 195-198.
18. Heslot F., Fraysse N., Cazabat A. M. Molecular layering in the spreading of wetting liquid drops // Nature. 1989. V. 338. P. 640-647.
19. Heslot F., Cazabat A.M., Levinson P. and Fraysse N. Experiments on wetting on the scale of nanometers: Influence of the surface energy // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 599-602.
20. Samsonov V. M., Dronnikov V. V., Pushkar M. Yu., Nikiforova E. V., Filippov A. I., Muravyev S. D. Molecular dynamics study of nanoscale structure formation in droplet spreading of solid surfaces. // Journ. Mater. Science. 2005. V. 40. P. 2389-2394.
21. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976.