

УДК 532.61:544.72

## **МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СМАЧИВАНИЯ И РАСТЕКАНИЯ**

**В. М. Самсонов, Л. А. Трудова**

Тверской государственной университет  
*кафедра теоретической физики*

С использованием разработанной нами компьютерной программы, основывающейся на применении метода молекулярной динамики (алгоритм скоростей Верле), моделировалось растекание леннард-джонсовских капель, содержащих 3200 и 32000 атомов. В обоих случаях наблюдался диффузионный закон для радиуса смоченной площади  $r_w$ , т.е. зависимость  $r_w \sim t^{0.5}$  ( $t$  – время растекания). Для динамического контактного угла  $\theta_d$  наблюдалась зависимость  $\theta_d \sim t^{-0.1}$ .

**Ключевые слова:** нанокapли, смачивание, растекание, молекулярная динамика

Растеканием называют процесс распространения жидкости по твердой поверхности в виде фазового слоя. Растекание является важной составной частью многих природных и технологических процессов. Вместе с тем, это явление представляет интерес с фундаментальной точки зрения. Обычно кинетику растекания характеризуют зависимостью радиуса смоченной площади  $r_w$  от времени  $t$ . Под кинетикой смачивания понимают зависимость динамического контактного угла  $\theta_d$  от времени растекания  $t$ .

В работе [1] на основе молекулярно-динамического метода моделировалось растекание леннард-джонсовских нанокapель, содержащих до 3000 одноатомных молекул или взаимодействующих центров модельных цепных молекул. Однако при использовании современных компьютеров разработанная ранее программа позволяет моделировать растекание капель на порядок большего размера, т.е. содержащих 32000 взаимодействующих центров. Учитывая это, в данной работе было проведено сравнительное молекулярно-динамическое исследование кинетики смачивания и растекания для нанокapель простого леннард-джонсовского флюида, содержащих 3200 и 32000 молекул. Были исследованы случаи низкоэнергетической твердой поверхности (относительный энергетический параметр подложки  $\epsilon_s^* = 0.5$ ) и высоко энергетической ( $\epsilon_s^* = 5$ ).

Для моделирования растекания заранее подготовленная и отрелаксированная капля в виде сферической конфигурации помещалась над поверхностью твердого тела. В результате

взаимодействия между каплей и твердой поверхностью начинался процесс растекания. В случае низкоэнергетической подложки формируется равновесный профиль капли, характеризующийся определенным значением равновесного краевого угла смачивания  $\theta_e$ . В случае высокоэнергетической поверхности растекание завершается формированием островкового монослоя с той или иной степенью дефектности.

Результаты, полученные для случая низкоэнергетической поверхности, представлены на рис. 1 и рис. 2.

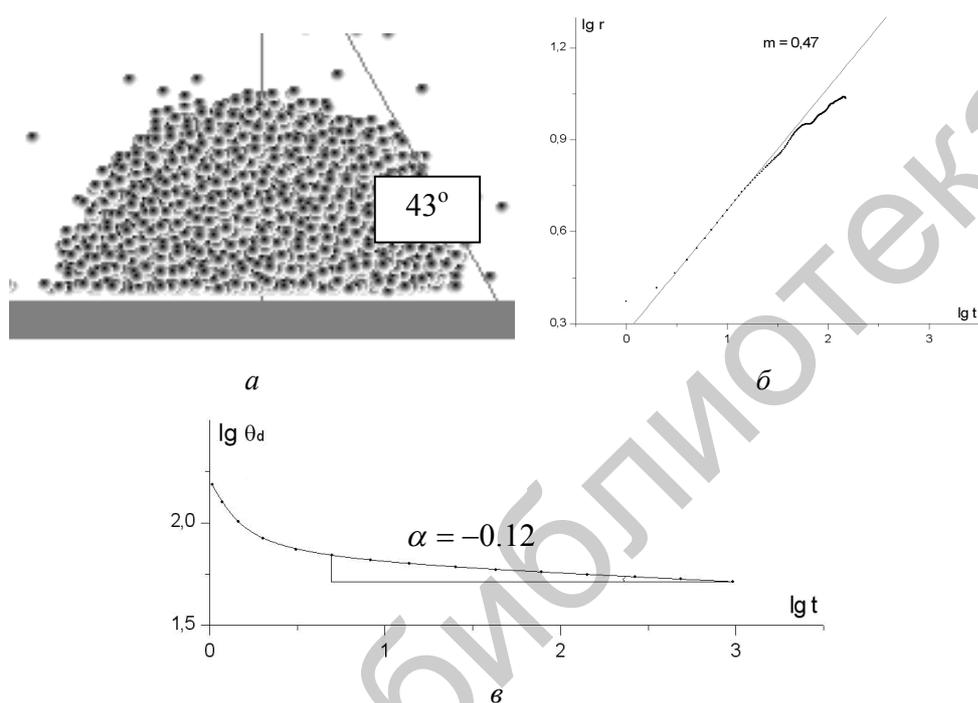


Рис. 1. Кинетика смачивания и растекания для капли содержащей 3200 молекул ( $T^* = 0.65$ ,  $\varepsilon_s^* = 0.5$ ): *a* – равновесная конфигурация капли; *б* – зависимость радиуса нижнего монослоя от времени; *в* – кинетическая зависимость для радиуса динамического угла

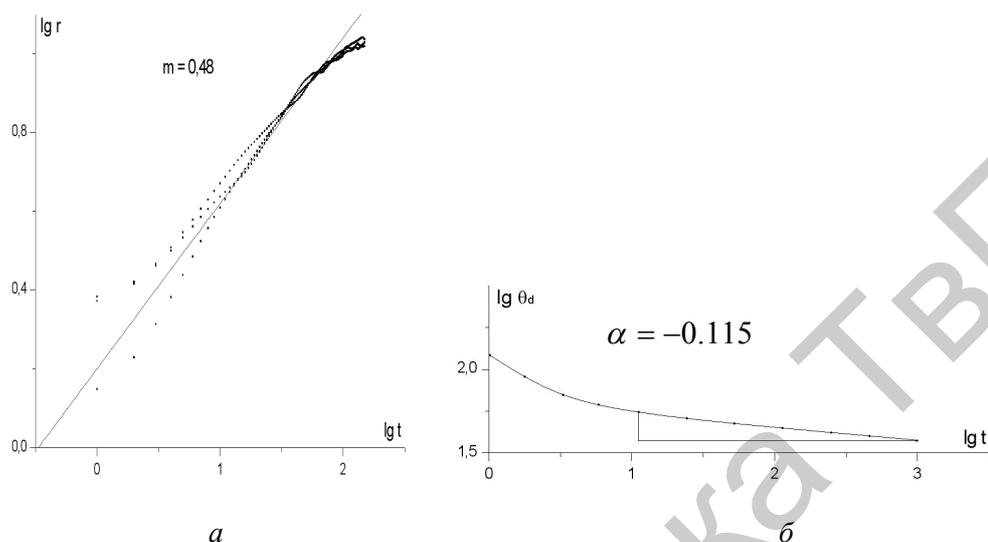


Рис. 2. Кинетические кривые, отвечающие случаю, показанному на рис. 1, и полученные усреднением результатов трех компьютерных экспериментов: *а* – кинетическая зависимость для радиуса нижнего монослоя  $r$ ; *б* – кинетическая зависимость для динамического контактного  $\theta_d$

Как видно из рисунков, для радиуса нижнего монослоя  $r_w$  достаточно хорошо выполняется диффузионный закон  $r_w \sim t^{0.5}$ , тогда как для динамического контактного угла  $\theta_d$  выполняется зависимость  $\theta_d \sim t^{-0.12}$ . Ранее кинетические зависимости для динамического контактного угла нами не исследовались. Лабораторные эксперименты по растеканию макроскопических капель неполярной жидкости – додекана по стали [2] свидетельствуют о том, что при равновесном краевом угле смачивания, примерно равным  $20^\circ$ , динамический контактный угол  $\theta_d$  следует степенной зависимости  $\theta_d \sim t^{-0.07}$ . Таким образом, показатели степени в лабораторных и компьютерных экспериментах имеют один порядок величины, но, тем не менее, существенно различаются. Очевидно, основная причина связана с разными характерными размерами объектов в лабораторных и компьютерных экспериментах.

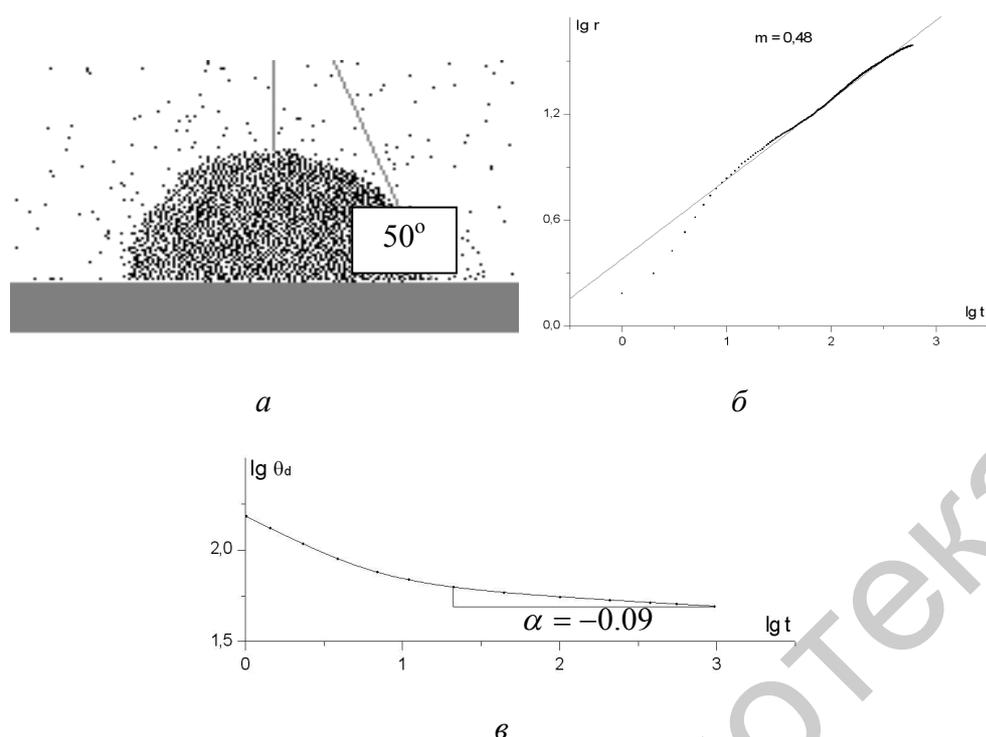


Рис. 3. Конечная конфигурация, кинетика растекания и смачивания для капли, содержащей 32000 молекул ( $T^* = 0.65$ ,  $\varepsilon_s^* = 0.5$ ): *a* – равновесная конфигурация капли; *б* – зависимость радиуса нижнего монослоя от времени; *в* – кинетическая зависимость для радиуса динамического угла

Результаты, относящиеся также к низкоэнергетической поверхности, но каплям на порядок большего размера (по числу содержащихся молекул) представлены на рис. 3 и рис. 4. Видно, что кинетика растекания существенно не меняется при переходе от  $N = 3200$  к  $N = 32000$ . Следует особо отметить, что в отдельных экспериментах (рис. 3) показатель степени  $\alpha$  ( $\alpha = -0.09$ ) приближался к значению  $\alpha = -0.07$ , полученному в лабораторных экспериментах. Это подтверждает адекватность полученных нами результатов. Тем не менее, среднее значение  $\alpha = -0.11$  (рис. 4) практически не отличается от значения, полученного при  $N = 3200$ .

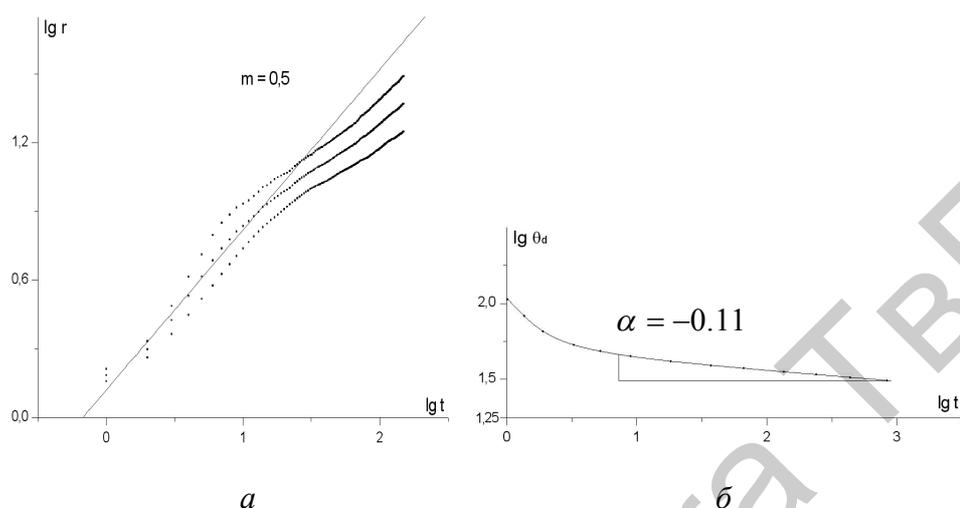


Рис. 4. Кинетические зависимости, отвечающие рис. 3, и полученные усреднением результатов трех компьютерных экспериментов: *а* – зависимость радиуса нижнего монослоя от времени; *б* – кинетическая зависимость для радиуса динамического угла

Случай растекания каплей, содержащих 3200 молекул, по высокоэнергетической поверхности ( $\varepsilon_s^* = 5$ ) представлен на рис. 5 и рис. 6: рис. 5 отвечает отдельному компьютерному эксперименту, рис. 6 – усреднению результатов трех компьютерных экспериментов. Как видно из рисунков, переход к высокоэнергетической подложке практически не влияет на показатель степени  $m$ , характеризующий кинетику растекания. Как и следовало ожидать, при растекании по высокоэнергетической поверхности наблюдается полное смачивание, т.е. формирование островкового монослоя. Результаты, относящиеся к случаю  $\varepsilon_s^* = 5$  и  $N = 32000$ , представлены на рис. 7 и рис. 8. В данном случае, также не наблюдается заметного изменения кинетики растекания при переходе к каплям большего размера.

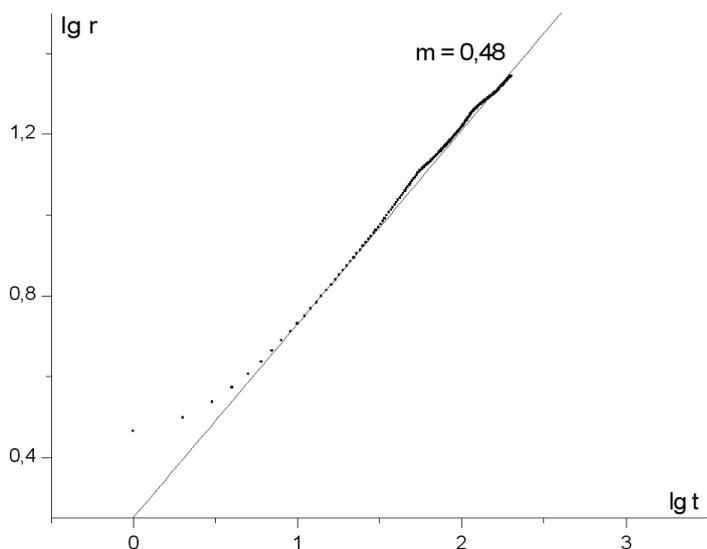


Рис. 5. Логарифмическая зависимость радиуса нижнего монослоя от времени растекания для  $N = 3200$ , 1000 шагов,  $T^* = 0.65$ ,  $\varepsilon_s^* = 0.5$

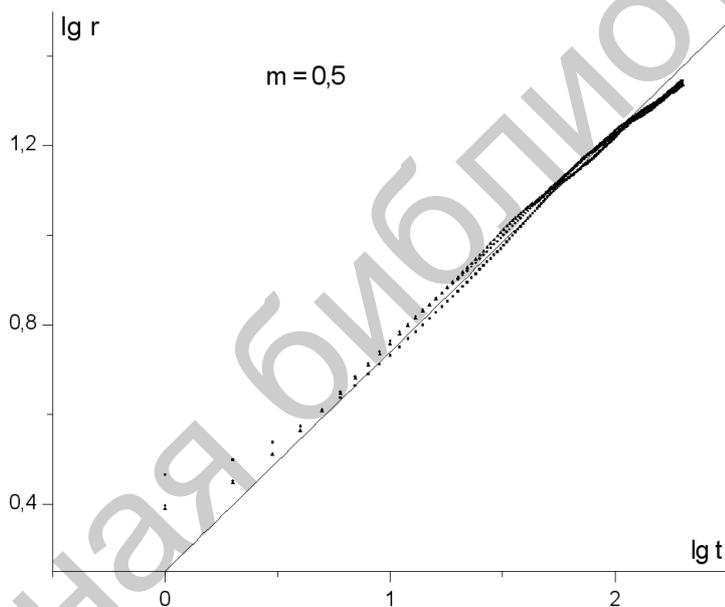
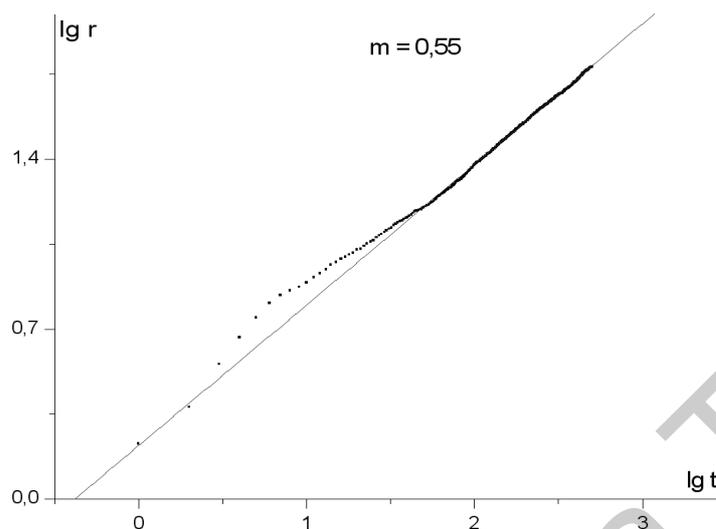
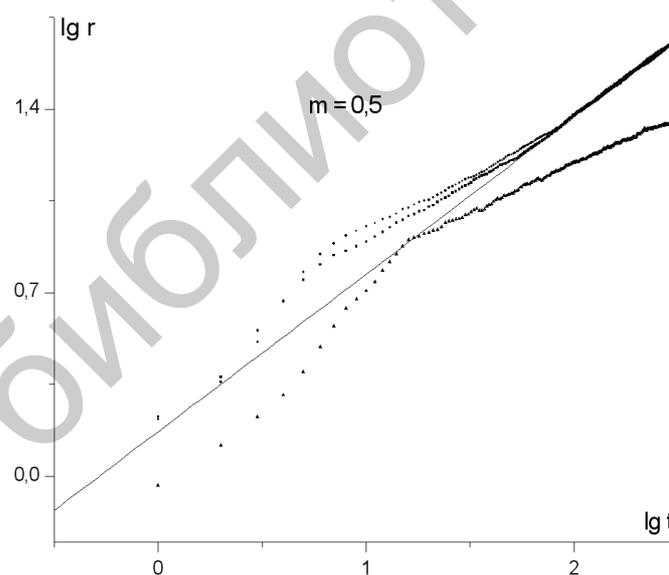


Рис. 6. Результирующая логарифмическая зависимость радиуса нижнего монослоя от времени растекания для  $N = 3200$ ,  $\varepsilon_s^* = 5$



Р и с . 7. Логарифмическая зависимость радиуса нижнего монослоя от времени растекания для  $N = 32000$ , 1000 шагов,  $T^* = 0,65$ ,  $\varepsilon_s^* = 5$



Р и с . 8. Результирующая логарифмическая зависимость радиуса нижнего монослоя от времени растекания для  $N = 32000$ ,  $\varepsilon_s^* = 5$

**Заключение.** Переход к моделированию нанок капель большего размера ( $N = 32000$ ) по сравнению с нашей предыдущей работой [1] ( $N = 3200$ ) не выявил существенного влияния на кинетику растекания, характеризуемую степенной зависимостью радиуса смоченной площади

от времени: во всех исследованных случаях наблюдалась диффузионная зависимость  $r_w$  от времени растекания  $t$  ( $r_w \sim t^{0.5}$ ). При этом мы наблюдали меньшие отклонения от данной зависимости, чем в работе [1]. Аналогичные результаты получили американские авторы [3], которые с помощью суперкомпьютера моделировали растекание капель, содержащих до 200000 взаимодействующих центров. Очевидно, необходимы гораздо большие размеры, для того, чтобы достичь гидродинамического (макроскопического) поведения. Таким образом, результаты компьютерных экспериментов по растеканию первоначально сферических нанокapель хорошо согласуются с результатами лабораторных экспериментов А.М. Казабат и др. [4] квазипланарных капель полидиметилсилоксанов (силиконовых масел), т.е. дискообразных капель, наноразмерных только по высоте.

По сравнению с работой [1] мы также исследовали кинетику смачивания, характеризующуюся зависимостью динамического контактного угла  $\theta_d$  от времени растекания. Было установлено, что поведение этой характеристики более чувствительно к увеличению размера капель. При  $N = 32000$  показатель степени  $\alpha$  степенной зависимости  $\theta_d \sim t^\alpha$  несколько уменьшается по модулю и приближается к величине  $\alpha = -0.07$ , которая отвечает лабораторным экспериментам [2].

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России, 2009 – 2013 годы».

### **Список литературы**

1. Самсонов В.М., Жукова Н.А., Дронников В.В. Молекулярно-динамическое моделирование растекания наноразмерных капель по континуальной твердой поверхности // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71, № 6. С. 817–828.
2. Соболева О.А. Растекание смесей угле-водородов по поверхности металлов. Дис. канд. хим. наук. М., 1990. 133 с.
3. Heine D.R., Grest G.S., Webb III E.B. Spreading dynamics of polymer nanodroplets // Phys. Rev. E, 2003. V. 68. P. 68 061603-1 06 16033-10.
4. Heslot F., Fraysse N., Cazabat A.M. Molecular layering in the spreading of wetting liquid drops // Nature 1989. V. 338. P. 640–647.

## MOLECULAR DYNAMICS MODELING OF WETTING AND SPREADING KINETICS

V. M. Samsonov, L. A. Trudova

Tver State University  
Chair of Theoretical Physics

Using our computer program based on the isothermal molecular dynamics (the Verlet velocity algorithm) spreading of Lennard-Jones nanodroplets containing 3200 and 32000 atoms was simulated. In both cases the diffusion law for the wetted area radius  $r_w$ , i.e. the dependence  $r_w \sim t^{0.5}$  ( $t$  is the spreading duration) was observed. For the dynamic contact angle  $\theta_d$  the power dependence  $\theta_d \sim t^{-0.1}$  was found.

**Keywords:** nanodroplets, wetting, spreading, molecular dynamics

*Об авторах:*

САМСОНОВ Владимир Михайлович – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33, *e-mail:* samsonoff@inbox.ru;

ТРУДОВА Любовь Алексеевна – студентка 4 курса кафедры теоретической физики ТвГУ, *e-mail:* l.trudova@mail.ru.