

УДК 532.64.

Бур'ян С. А.¹, асп.,
Гребньов О.А.¹, асп.,
Сисоєв В.М.¹, д.ф.-м.н., проф.,
Ісаєв М.В.², к.ф.-м.н.

Особливості оцінки контактного кута на наномасштабі

¹Фізичний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13, e-mail: serg.buran@gmail.com
²LEMETA, Université de Lorraine, CNRS (UMR 7563), 2 Avenue de la Forêt de Haye, BP 90161, 54505, Vandoeuvre-lès-Nancy, France)

S.A. Burian¹, PhD stud.,
O.A. Hrebnov¹, PhD stud.,
V.M. Sysoev¹, Dr.Sci., Prof.,
M.V. Isaiev², PhD.

The features of the contact angle evaluation at the nanoscale

¹Faculty of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska str., 01601, Kyiv, Ukraine, e-mail: serg.buran@gmail.com
²LEMETA, Université de Lorraine, CNRS (UMR 7563), 2 Avenue de la Forêt de Haye, BP 90161, 54505, Vandoeuvre-lès-Nancy, France)

Інформація про явище змочування важлива в різних аспектах науки про поверхню. Одним з маркерів, який зазвичай використовується для опису характеристик змочування є контактний кут змочування. Оцінка величини контактного кута змочування на макромасштабі є складною проблемою через гістерезис між відступаючим та наступаючим контактними кутами. У той же час, ситуація значно складніша для наноскопічної краплини через відчутну товщину міжфазного регіону, що призводить до неоднозначності у виборі поверхні поділу, та як наслідок, до неоднозначності визначення контактного кута. У даній роботі змодельовано методами молекулярної динаміки краплину циліндричної форми та шар рідини аргону, виміряно їх мапи густини та мапи компонент тензора напружень. На основі аналізу цих мап, у рамках підходу Гіббса, визначено положення еквімолярних поверхонь та поверхонь натягу на межі рідина – газ та рідина – тверде тіло. Для циліндричної нанокраплини оцінені рівноважні контактні кути змочування, що утворені відповідними поверхнями поділу. Виміряні кути відрізняються більше ніж на 10%.

Ключові слова: явище змочування, нанокраплина, поверхневий натяг, поверхня натягу, гідрофобні сили.

The information regarding the wetting characteristic is important in various aspects of surface science. One of the markers that more frequently uses for describing of wetting characteristics is the wetting angle. Even an estimation of the wetting at the macroscale is a tricky issue, because of the hysteresis between receding and advancing values presence. In the same time, the situation is more complicated for a nanoscopic droplet due to the tangible thickness of the interphase region, what causes an uncertainty of the dividing surface determination, as a consequence it causes an uncertainty of the contact angle determination. In this work using methods molecular dynamics we performed simulations of the cylindrical nanodroplet and the layer of the argon fluid. The density maps and the maps of tension tensor were also measured. Basing on the analysis of the maps within the framework of the Gibbs approach, the equimolar surfaces and the surfaces of tension on the liquid-gas interface and the liquid-solid interface was determined. For the cylindrical nanodroplet, the equilibrium contact wetting angles formed by the corresponding dividing surfaces were estimated. The measured angles differ by more than 10%.

Key Words: wetting, nanodroplet, surface tension, surfaces of tension, hydrophobic forces.

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Вступ

Контактний кут є однією з ключових характеристик при описі явища змочування [1]. Зазвичай [2], контактний кут визначається в кожній точці лінії контакту трьох фаз термодинамічної системи як двограний кут між площинами, дотичними до поверхонь поділу двох сусідніх фаз. У макроскопічних об'єктів товщина міжфазного регіону є нехтовно малою в порівнянні із характерними лінійними розмірами досліджуваних фізичних систем, наприклад, такими, як радіус кривизни поверхні поділу фаз. Саме завдяки цьому, у межах роздільної здатності відповідних вимірювальних приладів, положення поверхні поділу макроскопічних систем визначається однозначно, і тому можна вважати, що поверхня поділу цілком збігається з міжфазним регіоном. Відповідно, з'ясування положення поверхні поділу макроскопічних фізичних тіл – не викликає значних труднощів і є переважно технічною задачею [2].

Проте, слід мати на увазі, що в реальних фізичних системах, суміжні гомогенні термодинамічні фази переходять одна в іншу не різко, а поступово, тобто так, що густина та компоненти тензора тиску змінюються плавно, в межах деякого перехідного регіону, такого, що завжди має деяку скінченну й не нульову товщину та об'єм [3,4]. У зв'язку з цією особливістю, немає суттєвої необхідності розрізняти тримірний міжфазний перехідний регіон (інтерфазу) та двомірну математичну поверхню поділу (інтерфейс), яка різко розділяє дві сусідні гомогенні підсистеми [4] у макросистемах. Проте, характерні величини лінійних розмірів наномасштабних об'єктів можуть набувати значень порядків товщини перехідного регіону міжфазної області (інтерфазу). Така обставина призводить до принципових труднощів при спробі однозначно встановити положення поверхні поділу, як деякої математичної поверхні нульової товщини, і тому, виникає необхідність розрізняти поняття поверхні поділу термодинамічних фаз від поняття перехідного регіону між сусідніми фазами термодинамічної системи.

У літературі пропонуються декілька підходів до визначення положення поверхні поділу фаз на межі рідина – газ та рідина – тверде тіло, які можуть давати неоднозначні результати. Зокрема, при дослідженнях шляхом комп'ютерних симуляцій,

часто за поверхню поділу сусідніх фаз однокомпонентних систем обирають поверхню ізогустини, значення густини якої розраховують спираючись на різні міркування. Так в роботі [5] будується декілька ліній ізогустини, які апроксимуються колами, і результуючий кут змочування розглядається як середній кут між різними ізопверхнями. Інші автори [6] вважають, що поверхня поділу проходить там, де значення густини є рівним половині значення густини рідкої фази. Також є такі автори, що у своїх дослідженнях [7] положення поверхні визначають шляхом апроксимації профілю густини циліндричного шару краплини емпіричними формулами із використанням густини рідкої та газоподібної фаз; та для визначення контактного кута користуються різницями в положенні поверхонь поділу Гіббса у двох найближчих до твердої поверхні шарах.

Окрім того, іншою особливістю є те, що біля поверхні твердої підкладки в речовині краплини виникають значні осциляції густини які суттєво спотворюють ізогустинні поверхні відхиляючи їх форму від циліндричної чи сферичної. Для уникнення впливу цих осциляцій на процедуру апроксимації, зазвичай більшість авторів не враховують ту частину краплини, де густина зазнає значних осциляцій значення.

Суттєво спростити вирішення таких проблем допомагає застосування методу поверхні поділу Гіббса, в рамках якого немає необхідності з'ясовувати деталі особливостей мікроскопічної поведінки профілю густини та локальних значень компонентів тензору тиску в міжфазному регіоні [4,8,9].

У цій роботі проведено молекулярно-динамічне моделювання явища змочування на прикладі аргонової наноплівки та нанокраплини циліндричної форми, з метою визначення впливу особливостей нанорозмірних об'єктів на значення рівноважного контактного кута змочування. Вибір циліндричної морфології нанокраплини пов'язаний з подальшим спрощенням аналізу у зв'язку з особливостями впливу лінійного натягу контактної лінії трьох фаз притаманними саме прямій трьохфазній лінії. Для визначення рівноважного контактного кута змочування розраховано положення еквімолярної поверхні поділу та поверхні натягу в рамках підходу Гіббса.

Експериментальна частина

Нами були розглянуті наноплівка та краплина аргону циліндричної форми, поміщені у зовнішнє неоднорідне силове поле. Усі розрахунки методом молекулярної динаміки (МД), виконані з використанням пакету LAMMPS (Largescale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Рідина аргону перебуває в механічній та хімічній рівновазі зі своєю насиченою парою та зрівноважена потенціалом силового поля. Температура, за якої проводились симуляції, обрана з міркувань максимального наближення до реальних фізичних умов співіснування трьох агрегатних станів аргону, тобто, температура потрійної точки аргону – $T = 83,8058$ К. Для молекулярно-динамічного моделювання було обрано умови, які відповідають канонічному ансамблю Гіббса. Вибір цього статистичного ансамблю, обумовлений тим, що контрольованість об'єму системи спрощує процедуру молекулярно-динамічного розрахунку профілю густини та профілю компонент тензора тиску.

Для моделювання наноплівки було розглянуто симуляційний бокс із розмірами $78,75 \times 78,75 \times 262,5$ Å та з періодичними граничними умовами у двох напрямках, дотичних до поверхні плівки (x, y), а у напрямку z використовувалися граничні умови, які відповідають дзеркальному відбиванню. Наноплівка складалася із 17241 атома. Для досягнення рівноваги, системи нагрівалася від 1 К до температури потрійної точки протягом 1 нс і ще протягом 6 нс тривала термалізація.

Для моделюванні циліндричної нанокраплини було створено бокс із розмірами $78,75 \times 525 \times 262,5$ Å з періодичними граничними умовами вздовж осі краплини. У цьому випадку система складалася із 2535 атомів. Вона нагрівалася від 1 К до температури потрійної точки протягом 0,05 нс і протягом 1 нс проводилась термалізація.

Були отримані усереднені по часу мапи профілів густини, компоненти тензора напружень та сітка Вороной. Вимірювані величини знімалися кожну 1 нс та усереднювали протягом 5 нс, тривимірний простір був поділений на паралелепіеди із розмірами $0,25 \times 0,25 \times 78,75$ Å. Компоненти тензора тиску отримані шляхом ділення компонент тензора напружень на сітку Вороной. Під час проведення моделювання, вимірювалися лише 6 із 9 компонент тензора тиску (напружень), оскільки вважалось, що

тензор симетричним, що допустимо у рамках наближення сферичних молекул.

Положення поверхонь поділу можна визначити використовуючи метод Гіббса [4,9], який дозволяє розрахувати положення еквімолярної поверхні поділу та положення поверхні натягу на межі поділу фаз.

Положення плоскої еквімолярної поверхні, Z_e , можна визначити за формулою:

$$Z_e = \frac{1}{n_\beta - n_\alpha} \int_{Z_\alpha}^{Z_\beta} z \frac{\partial n(z)}{\partial z} dz \quad (1)$$

де, $n(z)$ – концентрація речовини в точці з координатою z , n_α – концентрація об'ємної частини рідної фази, n_β – концентрація об'ємної частини газоподібної фази, Z_α – це координата, яка відповідає точці простору де, значення концентрації стає рівним об'ємній концентрації рідкої фази $n(Z_\alpha) \equiv n_\alpha$, Z_β – об'ємній концентрації газової фази, $n(Z_\beta) \equiv n_\beta$.

Для визначення розташування плоскої поверхні натягу, Z_s спершу необхідно розрахувати поверхневий натяг $\gamma_{\alpha\beta}$ між фазами α та β :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int_{Z^\alpha}^{Z^\beta} (P_N(z) - P_T(z)) dz, \quad (2)$$

де P_N – нормальна компонента тензора тиску, P_T – тангенційна компонента тензора тиску у реальній системі.

Тоді, Z_s , визначається із формули:

$$\gamma_{\alpha\beta} Z_s = \int_{Z^\alpha}^{Z^\beta} (P_N(z) - P_T(z)) z dz. \quad (3)$$

Різниця величини Z_e та Z_s називається δ -поправкою Толмена:

$$\delta = Z_e - Z_s \quad (4)$$

Для спрощення проведення розрахунків, будемо вважати, що еквімолярна поверхня та поверхня натягу є еквідистантними та коаксіальними поверхнями у тій області, де осциляції густини, спричинені полем підкладки, не перевищують значення флуктуації густини по всьому досліджуваному поперечному перерізу краплини. Саме для цієї частини нанокраплини, положення еквімолярної поверхні визначено шляхом апроксимації колом ізоденсизації із значенням густини $0,001 \pm 0,0001$ Å⁻³, що приблизно відповідає значенню половини густини рідкої фази. Радіус поверхні натягу нанокраплини розраховуємо

додавши до радіусу еквімолярної поверхні значення δ -поправки Толмена. Поверхні поділу на межі рідина – тверде тіло є плоскими, тому їх положення легко визначається за формулами 1–3.

Результати та обговорення

Розглянемо міжфазний регіон рідина газ. За формулою (1) можна розрахувати значення положення плоскої еквімолярної поверхні поділу. Для змодельованої нами наноплівки на межі рідина – газ в координатах симуляційного боксу це положення рівне $140 \pm 0,5 \text{ \AA}$ (рис.1.).

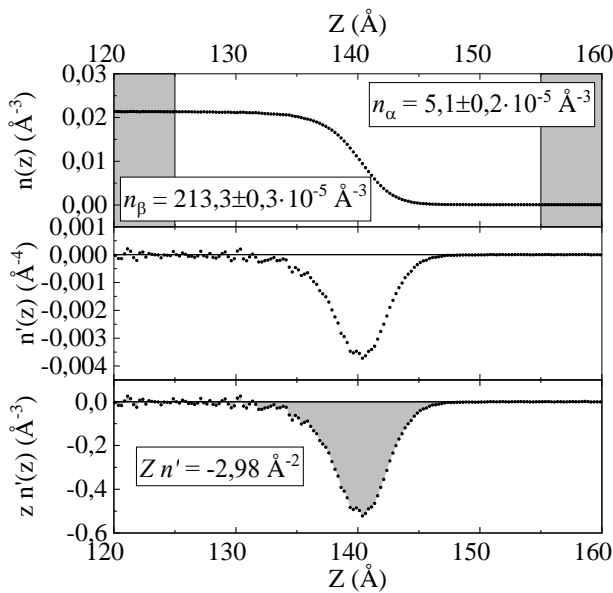


Рис. 1. Чисельна концентрація речовини (зверху), її похідна по координаті z (посередині) та добуток похідної на відповідну координату (знизу) на межі поділу рідина-газ наноплівки.

Із рисунку 2 видно, що арифметична площа під кривою на межі поділу тверда підкладка – рідина (формула 2) дає значення відповідного компонента тензора поверхневого натягу, так само як і на межі рідина-газ. Із аналізу графіка функції дотичної та нормальної компонент тензора тиску на межі рідина – тверде тіло та рідина – газ (рис. 2.), з використанням формули (2) та формули (3), визначається положення поверхні натягу, яке в координатах симуляційного боксу рівне $132 \pm 0,5 \text{ \AA}$.

Із отриманих значень положень вищезгаданих поверхонь поділу за формулою (4) розраховано значення поправки Толмена – $\delta = 8 \pm 1 \text{ \AA}$. Додатне

значення величини δ -поправки Толмена означає, що поверхня натягу знаходиться на відстані 8 \AA від еквімолярної поверхні поділу у бік рідини, що узгоджується із відомими літературними результатами [8].

Для циліндричної нанокрапли, аналізуючи вузький регіон біля осевого перерізу, перпендикулярного до основи краплини, було зроблено аналогічні розрахунки, як і для наноплівки. Значення величини поправки Толмена у межах похибки співпадає із значення для наноплівки на межі рідина – газ.

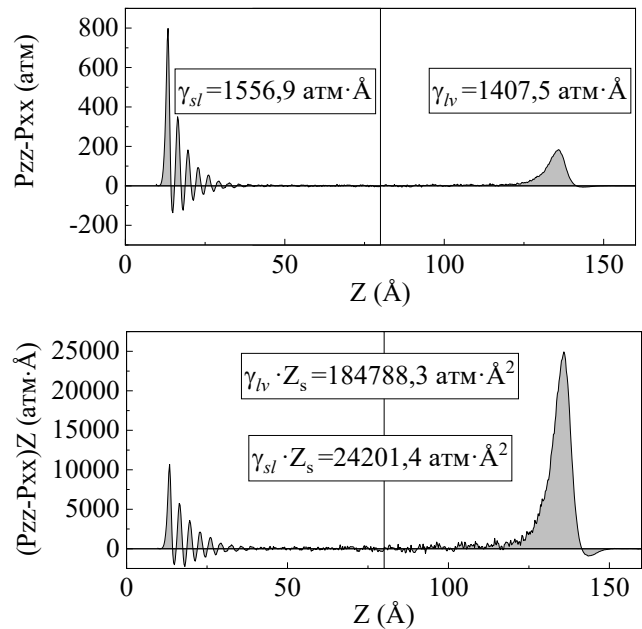


Рис. 2. Різниця нормальної та тангенційної компонент тензора тиску у одному із напрямків дотичних до плоскої поверхні поділу та добуток цього значення на відповідну йому координату.

Як видно із рисунків 3 та 4, контактні кути, котрі виміряні між еквімолярними поверхнями на межі рідина – газ та рідина – тверде тіло та відповідними поверхнями натягу, виявляються відмінними, а саме $89,4 \pm 0,3^\circ$ та $101,3 \pm 0,2^\circ$ відповідно. Зважаючи на те, що товщина міжфазного регіону практично незмінна при зміні кривизни поверхні поділу, то очевидно, що ця відмінність в значеннях контактних кутів визначених між поверхнями натягу та еквімолярними поверхнями поділу, відповідно, зростає при зменшенні розмірів поперечного перерізу краплини та стає зовсім непомітною при макроскопічних розмірах.

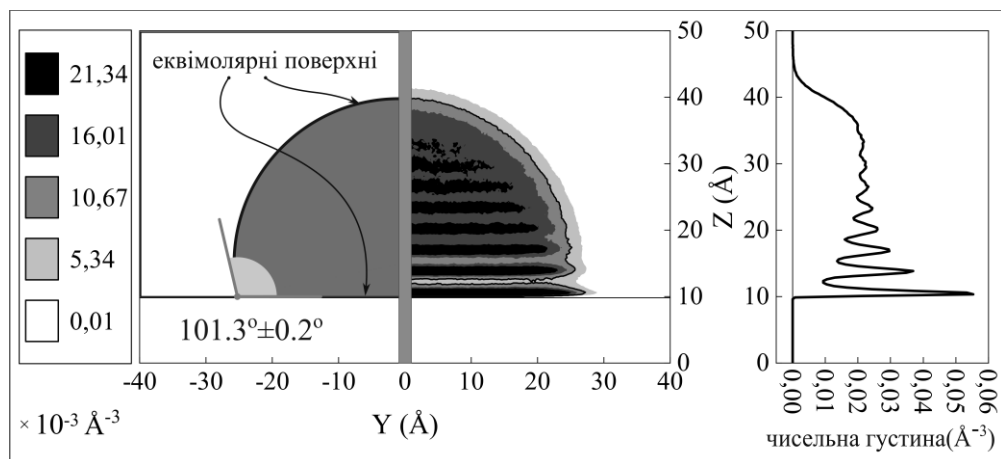


Рис. 3. Схематичне зображення положення еквімолярних поверхонь, розрахованих за методом Гіббса (зліва) в референтній системі, яка моделює реальну краплину, та усереднена мапа розподілу густини в площині поперечного перерізу циліндричної нанокраплини (справа).

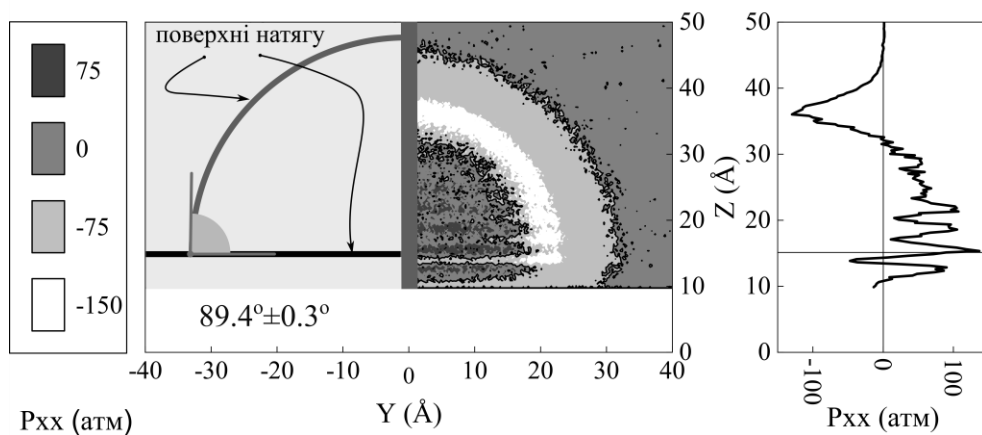


Рис. 4. Схематичне зображення положення поверхонь натягу, розрахованих за методом Гіббса (зліва) в референтній системі, яка моделює реальну краплину, та усереднена мапа розподілу поздовжньої компоненти тензора тиску в площині поперечного перерізу циліндричної нанокраплини (справа).

Висновки

На наномасштабі товщина міжфазного регіону має порядок характерних лінійних розмірів об'ємної частини наноб'єкта, що призводить до неоднозначності при виборі положення поверхні поділу, як наслідок, контактного кута, оскільки міжфазну область не можна вважати математичною поверхнею. Тому, на наномасштабі вибір поверхні поділу є критичним для визначення контактного кута, який є основною характеристикою явища змочування. Ми пропонуємо послідовно використовувати метод поверхні поділу Гіббса в рамках якого поверхня натягу забезпечує механічну еквівалентність модельного представлення та

реальної фізичної системи. Тому ми під контактним кутом розуміємо двограний кут на трифазній лінії натягу між поверхнями дотичними до відповідних поверхонь натягу. У даній роботі, провівши молекулярно динамічні симуляції наноплівки та циліндричної нанокраплини аргону, було визначено положення поверхонь поділу. Поправка Толмена, при температурі потрійної точки скала 8 Å, що складає близько чверті радіуса поверхні натягу нанокраплини. Для циліндричної нанокраплини було визначено величини контактних кутів, утворених еквімолярними поверхнями та поверхнями натягу, $89,4 \pm 0,3^\circ$ та $101,3 \pm 0,2^\circ$ відповідно.

Список використаних джерел

1. J. Drelich, E. Chibowski, and A. Marmur, "Contact angles : history of over 200 years of open questions," no. March, 2019.
2. A. Marmur, "Soft contact : measurement and interpretation of contact angles," pp. 12–17, 2006.
3. A. W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: A Wiley-Interscience Publication, 1997.
4. G. G. Láng, "Basic interfacial thermodynamics and related mathematical background," *ChemTexts*, vol. 1, no. 4, p. 16, Dec. 2015.
5. T. Werder, et al. On the water– carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003
6. G. Hong-Kai and F. Hai-Ping, "Drop Size Dependence of the Contact Angle of Nanodroplets," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 22, no. 4, pp. 787–790, Apr. 2005.
7. T. Ingebrigtsen and S. Toxvaerd, "Contact angles of Lennard-Jones liquids and droplets on planar surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 24, pp. 8518–8523, 2007.
8. S. Ono and S. Kondo, "Molecular Theory of Surface Tension in Liquids," in *Structure of Liquids / Struktur der Flüssigkeiten*, S. Flügge, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 1960, pp. 134–280.
9. J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford: Dover Publications, 2013.

References

1. DRELICH, J., CHIBOWSKI, E. and MARMUR A. (2019) Contact angles : history of over 200 years of open questions. *Surface Innovations*. p.1-25.
2. MARMUR A. (2006) Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter* 2(1). p.12-17.
3. ADAMSON, A. W. and GAST, A. P. (1997) Electrical aspects of surface chemistry. *Physical chemistry of surfaces*. p. 185-187.
4. LÁNG, G. G. (2015) Basic interfacial thermodynamics and related mathematical background. *ChemTexts*. 1(4). p. 16.
5. WERDER, T. et al. (2003) On the water– carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 107(6). p. 1345-1352.
6. HONG-KAI, G. and HAI-PING, F. (2005) Drop size dependence of the contact angle of nanodroplets. *Chinese Physics Letters*. 22(4). p. 787.
7. INGEBRIGTSEN, T. and TOXVAERD, S. (2007) Contact angles of Lennard-Jones liquids and droplets on planar surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*. 111(24). p. 8518-8523.
8. ONO, S. and KONDO, S. (1960) Molecular theory of surface tension in liquids. In *Structure of Liquids/Struktur der Flüssigkeiten*. Springer, Berlin, Heidelberg. p. 134-280.
9. ROWLINSON, J. S. and WIDOM B. (2013) *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford: Dover Publications

Надійшла до редколегії 27.04.18