

УДК 539.196.3

DOI: 10.15372/PMTF202315331

МОДЕЛИРОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ НАНОТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

В. А. Андриющенко^{*,**}, К. В. Артишевский^{*}, Д. В. Смовж^{*,**}

^{*} Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия

^{**} Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mails: vladimir.andryushchenko@gmail.com, k.artishevskii@g.nsu.ru, dsmovzh@gmail.com

Проведено исследование смачиваемости текстурированных поверхностей медной и углеродной подложек. Установлено, что такие геометрические параметры создаваемых текстур, как глубина и регулярность, оказывают существенное влияние на лиофильность поверхности, а также на характер растекания и движения капли воды. Значения краевых углов, полученные экспериментально, согласуются со значениями углов, полученными при молекулярно-динамическом моделировании.

Ключевые слова: смачиваемость, нанотекстурирование, молекулярная динамика

Введение. В настоящее время исследование процессов, происходящих на микро- и наноуровнях в приповерхностных областях, представляет значительный интерес, что обусловлено совершенствованием микро- [1, 2] и наноустройств [3, 4], а также расширением области их применения [5]. Активно изучается влияние геометрии нанотекстур на такие процессы в приповерхностной области, как конденсация [6], формирование льда [7], кипение [8], в том числе взрывное [9], теплопередача [10], смачиваемость [11–14], адгезия [15] и т. д. Вследствие увеличения влияния указанных явлений при уменьшении размера объекта одной из основных практических задач, возникающих при разработке различных нано- и микроустройств, является управление их смачиваемостью. Традиционно создание приборов с заданной смачиваемостью поверхности осуществляется путем выбора соответствующего материала и нанесения на его поверхность различных текстур [16] или пленок. Для совершенствования процесса создания материалов с заданными поверхностными свойствами, особенно на микро- и наноуровнях, необходимо знать молекулярные механизмы смачивания различных систем. При изучении механизма смачиваемости возникает ряд трудностей, основными из которых являются сложность создания поверхности с заданной и однородной по всей площади текстурой, а также экспериментальное измерение контактного угла на микро- и наноуровнях. Для решения указанных проблем в данной работе, как и в ряде других (см., например, [6–14]) предлагается использовать молекулярно-динамическое моделирование.

Целью данной работы является изучение смачиваемости различных поверхностей методом молекулярной динамики для определения влияния глубины и периодичности создаваемых на поверхности материалов текстур на их смачиваемость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 23-29-00260).

© Андриющенко В. А., Артишевский К. В., Смовж Д. В., 2023

1. Описание алгоритма моделирования. Изучение смачиваемости текстурированных поверхностей проводится методом молекулярной динамики с использованием программного пакета LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) [17]. Поверхности рассматриваются на атомарном уровне. В качестве модели воды используется одна из наиболее распространенных моделей — модель TIP4P [18]. Начальный радиус капли равен 10 Å, что приблизительно соответствует 1000 молекул воды. Рассматриваются два существенно различающихся по лиофильности материала: углерод и медь. Как углерод [19], так и медь [20] активно изучаются с помощью метода молекулярной динамики. Для описания взаимодействия атомов меди используется потенциал Морзе, взаимодействие атомов углерода описывается потенциалом Терсоффа. В свою очередь, для учета взаимодействия атомов меди и углерода с молекулами воды используется потенциал Леннарда-Джонса. При моделировании изменяются глубина и регулярность создаваемых на поверхности текстур. Для создания текстуры на поверхности из гладкой подложки удаляется часть атомов согласно формуле

$$z(x) = \alpha \sin(2\pi x/\beta). \quad (1)$$

Параметры α и β задают глубину и регулярность создаваемой текстуры. При моделировании длина и ширина подложек составляют приблизительно 50 Å, а толщина равна толщине нескольких атомарных слоев. Система подложка — капля моделируется в рамках канонического распределения при температуре, равной 300 К. Характер смачивания оценивается по изменению геометрических характеристик изучаемых капель воды.

2. Результаты исследования. При исследовании смачиваемости текстурированных поверхностей подложек из углерода и меди на молекулярном уровне проводится моделирование растекания капли на этих поверхностях. В начальный момент времени создается сферическая капля, находящаяся над гладкой (рис. 1) или текстурированной поверхностью. При моделировании капля воды растекается по подложке. По характеру изменения формы и положения капли оцениваются лиофильные свойства подложки. Обычно моделирование проводится в течение нескольких десятков наносекунд до момента формирования некоторого стационарного состояния капли.

Сначала проводится моделирование растекания капли по атомно-гладким поверхностям углеродной и медной подложек. При этом варьируются линейные размеры подложки и капли воды. Увеличение длины и ширины подложки до значений, превышающих 50 Å,

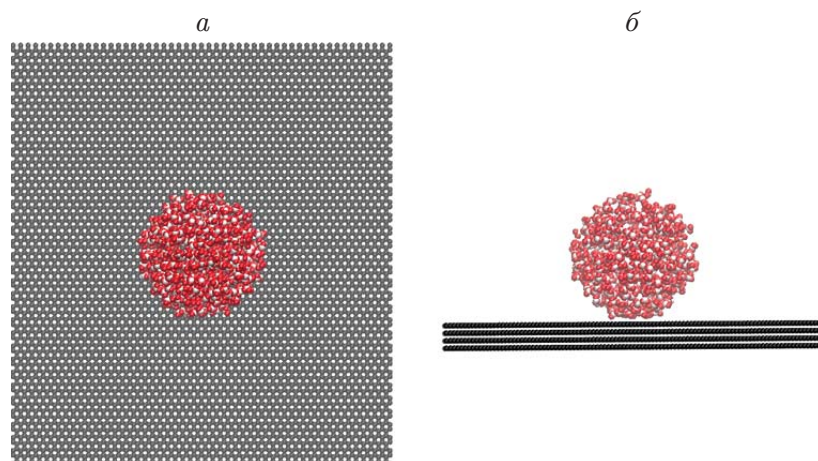


Рис. 1. Начальное состояние моделируемой системы капля — подложка:
а — вид сверху, б — вид сбоку

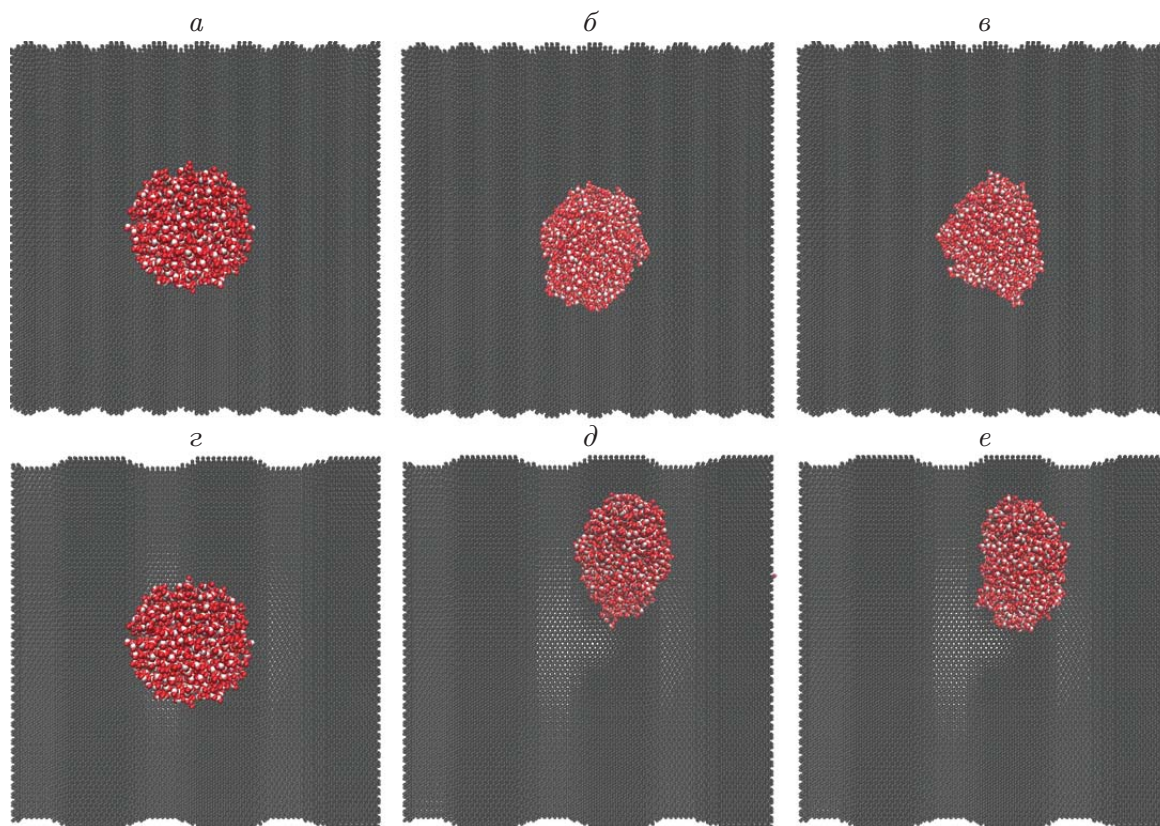


Рис. 2. Растекание капля воды по текстурированным поверхностям углеродной подложки (см. (1)):

a – $в$ — $\alpha = 2$, $\beta = 20$, $г$ – $е$ — $\alpha = 6$, $\beta = 60$; a , $г$ — $t = 0$, $б$, $д$ — $t = 12,5$ нс, $в$, $е$ — $t = 25$ нс

и радиуса капли до значений более $10 \text{ \AA}$ не приводит к существенному изменению стационарного краевого угла, поэтому большая часть расчетов проводится при этих характерных размерах капли и подложки. Величина стационарного краевого угла для гладкой поверхности подложки из углерода (графита), полученная при моделировании, составляет 84 – 86° , что согласуется с экспериментальными данными (см., например, работу [21]). В случае медной подложки оценка краевого угла затруднена, так как капля растекается по подложке до тех пор, пока не будет сформирована пленка, толщина которой равна толщине 1–2 атомарных слоев. В этом случае имеет место существенная гидрофильность поверхности медной подложки, характеризуемая краевым углом, величина которого равна нескольким градусам.

Исследуем процесс растекания капли воды по текстурированной поверхности углеродной подложки. Глубина и регулярность текстуры задавались уравнением (1). Результаты расчетов растекания капли представлены на рис. 2.

С течением времени капля воды перемещается по поверхности углеродной подложки, причем это движение направлено преимущественно вдоль нанесенных структур в отличие от атомно-гладкой поверхности, на которой движение капли не имеет выделенного направления. При этом капля деформируется, приобретая вытянутую (вдоль текстуры) форму (см. рис. 2). В случае атомно-гладкой поверхности углеродной подложки капля сохраняет форму, близкую к полусферической. При этом, несмотря на деформацию капли, значение стационарного краевого угла остается близким к значению соответствующего угла на гладкой углеродной поверхности, т. е. составляет приблизительно 84 – 86° (рис. 3).

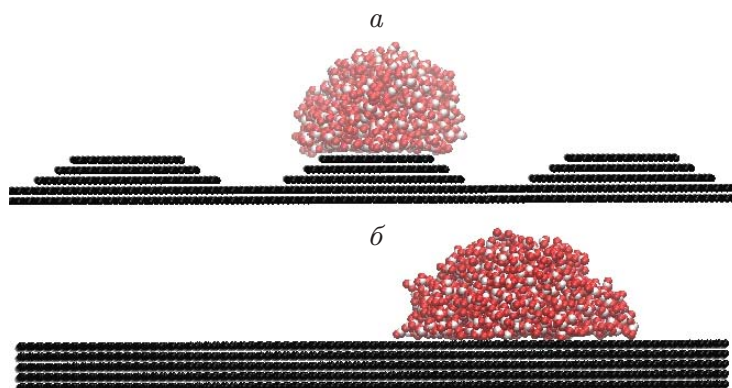


Рис. 3. Проекция капли воды на текстурированной поверхности углеродной подложки при $t = 25$ нс, $\alpha = 6$, $\beta = 60$ (см. (1)):

a — вид спереди, $б$ — вид сбоку

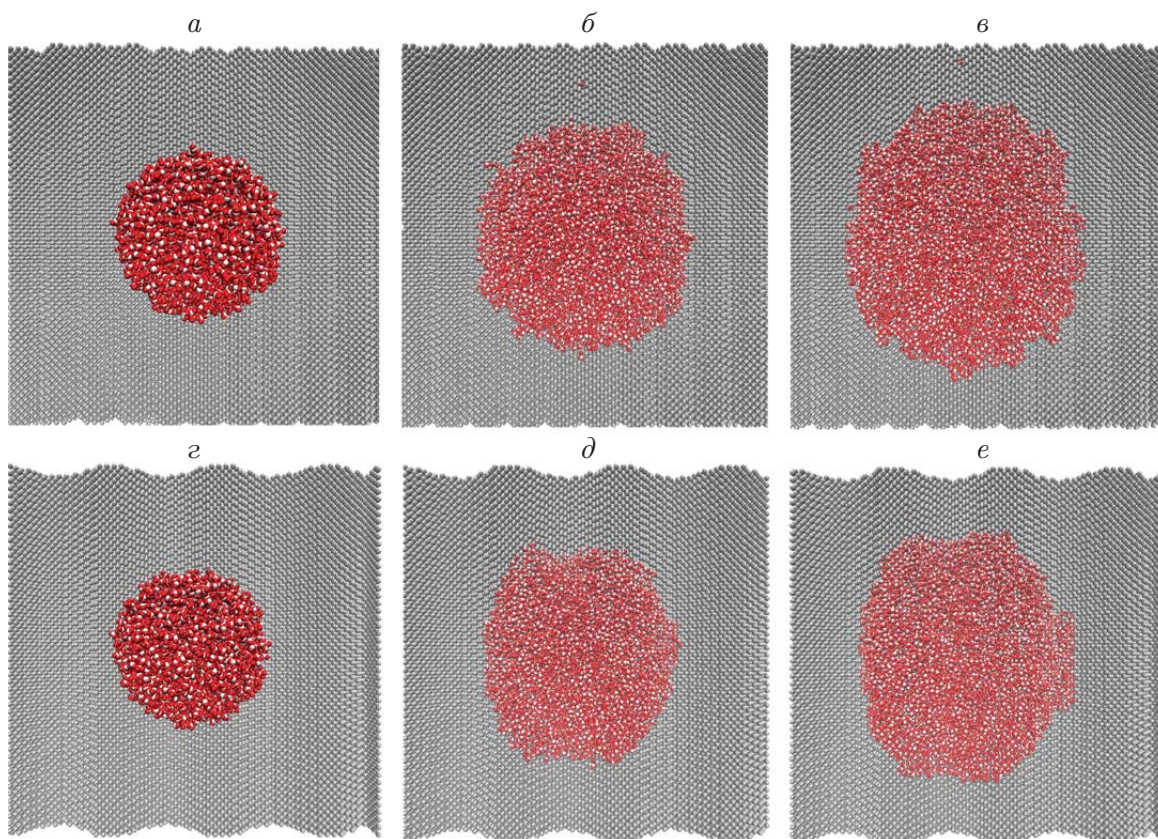


Рис. 4. Растекание капель воды по текстурированным поверхностям медной подложки (см. (1)):

$a-в$ — $\alpha = 2$, $\beta = 20$, $г-е$ — $\alpha = 6$, $\beta = 60$; $a, г$ — $t = 0$, $б, д$ — $t = 25$ нс, $в, е$ — $t = 50$ нс

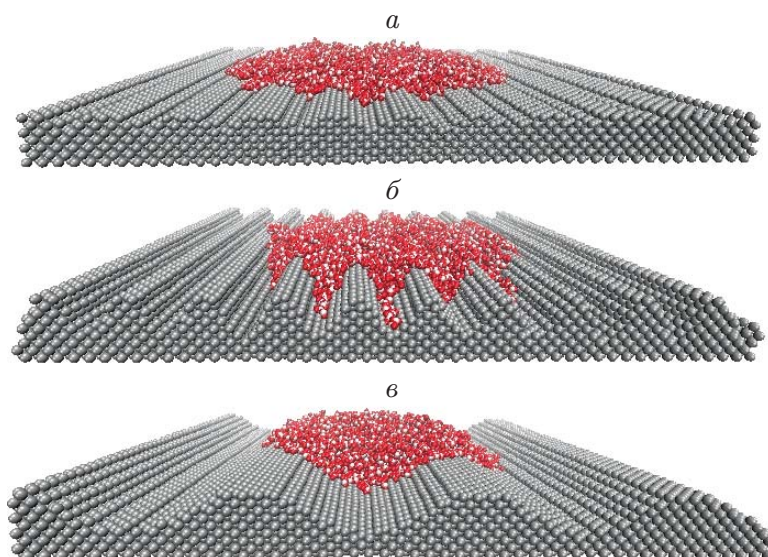


Рис. 5. Формы капель воды, растекающихся на текстурированных поверхностях медной подложки, при $t = 25$ нс (см. (1)):

a — $\alpha = 2$, $\beta = 20$, b — $\alpha = 6$, $\beta = 20$, c — $\alpha = 6$, $\beta = 60$

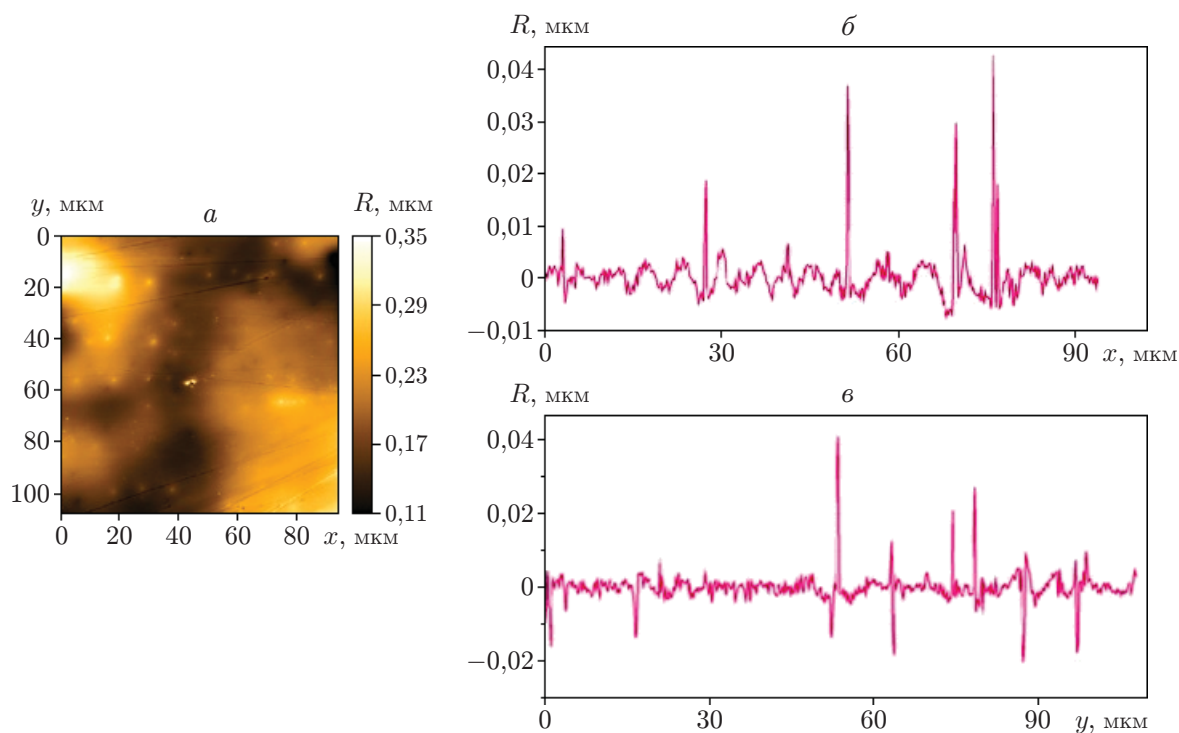


Рис. 6. Морфология фольги из А-меди (отжиг в течение 3 ч, средняя шероховатость — 2,5, среднеквадратичная шероховатость — 4,3):

a — двумерное изображение, полученное методом атомно-силовой микроскопии, b , c — профили шероховатости (b — вдоль оси x , c — вдоль оси y)

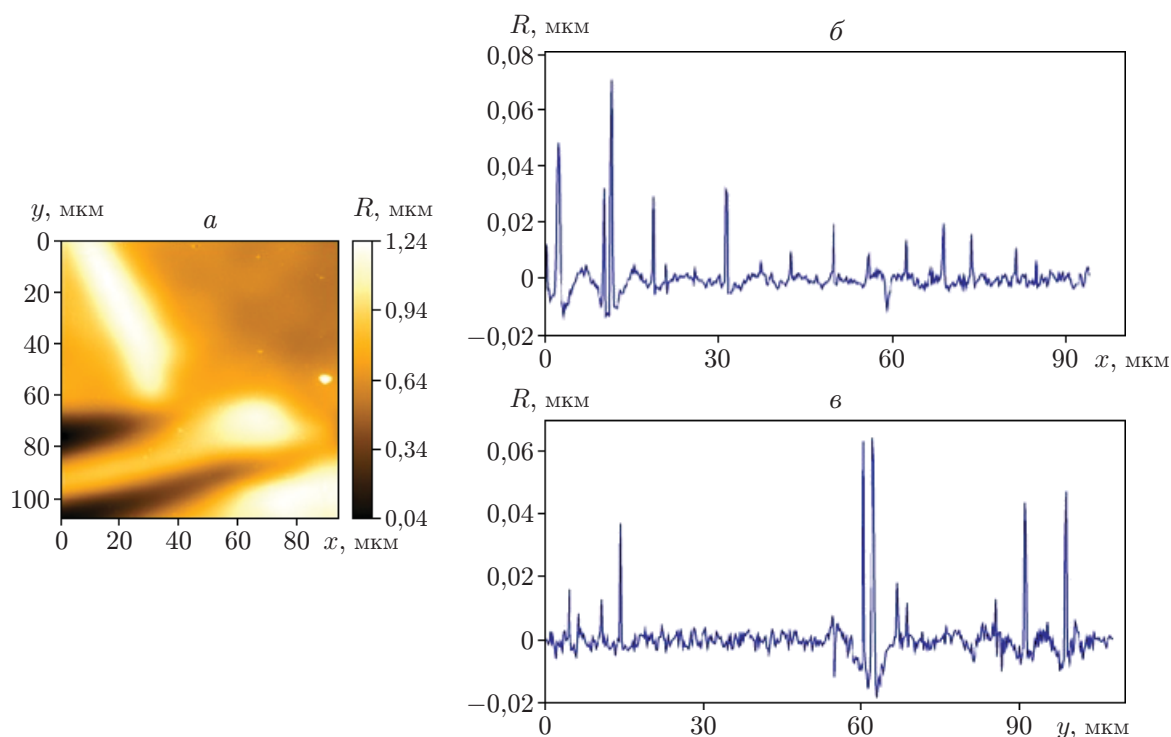


Рис. 7. Морфология фольги из М06-меди (толщина — 5 мм, отжиг в течение 3 ч, средняя шероховатость — 3,1, среднеквадратичная шероховатость — 6,8): a — двумерное изображение, полученное методом атомно-силовой микроскопии, b , $в$ — профили шероховатости (b — вдоль оси x , $в$ — вдоль оси y)

Следует отметить, что классическое определение краевого угла для нанотекстурированных поверхностей нужно применять с некоторыми ограничениями, поскольку при расположении контактной поверхности капли на пиках и впадинах текстуры можно получить существенно различающиеся значения контактных углов.

Рассмотрим процесс растекания капли воды по текстурированной поверхности медной подложки (рис. 4). На этой поверхности, в отличие от поверхности углеродной подложки, капля воды с течением времени не перемещается (центр масс покоится), а лишь растекается (см. рис. 4). Преимущественное направление растекания, так же как и в случае углеродной подложки, определяется направлением нанесенных текстур, вследствие чего капля деформируется. При растекании капли по атомно-гладким поверхностям медной и углеродной подложек не происходит нарушения осевой симметрии капли. Ось симметрии проходит через центр масс капли перпендикулярно плоскости подложки. Капля, хорошо смачивающая поверхность медной подложки, стремится занять все впадины структуры (режим смачивания Вензеля [22]) и растечься вдоль них (рис. 5). Данное обстоятельство затрудняет определение контактного угла, что приводит к нерегулярной зависимости величины краевого угла от параметра β , определяющего регулярность текстуры поверхности. Изменение параметра β в уравнении (1) может приводить как к увеличению, так и к уменьшению величины краевого угла. В целом увеличение глубины наносимых структур приводит к некоторому увеличению значений контактных углов (с 10 до 20°), что обусловлено увеличением расстояния между поверхностными молекулами капли и медной подложкой (см. рис. 5, в).

Для оценки применимости получаемых результатов проводится экспериментальное изучение смачиваемости различных по текстуре поверхностей. Параметры эксперимента

для поверхности медной подложки с различной текстурой приведены в работе [23]. Морфология двух различных медных образцов представлена на рис. 6 (А-медь) и рис. 7 (М06-медь). В целом высота микрошероховатости R для меди марки М06 больше, чем для А-меди. Измерения краевого угла непосредственно после отжига медных поверхностей показали, что его значение для фольги из меди марки М06 составляет приблизительно 20° , для фольги из А-меди — 10° . Таким образом, зависимость, определенная при молекулярно-динамическом моделировании, согласуется с экспериментальными данными, несмотря на различие размеров шероховатости, составляющее два порядка.

Заключение. В результате проведенного молекулярно-динамического моделирования установлено, что нанесение текстуры на поверхность может приводить к изменению лиофильности этой поверхности в зависимости от геометрических характеристик наносимых текстур. Кроме того, показано, что текстурирование поверхности влияет не только на статические свойства капли (форма, краевой угол), но и на динамические. Так, на медной подложке капля растекается преимущественно вдоль нанесенных на поверхность канавок, при этом сохраняется горизонтальное положение центра масс. В свою очередь, на поверхности углеродной подложки капля воды в меньшей степени, чем на медной, деформируется и растекается с сохранением величины краевого угла, но при этом быстро перемещается вдоль нанесенных текстур. Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления смачиваемостью поверхности путем создания на ней текстур с определенными геометрическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Polla D. L., Erdman A. G., Robbins W. P., et al. Microdevices in medicine // Annual Rev. Biomed. Engng. 2000. V. 2, N 1. P. 551–576.
2. Lindström S., Andersson-Svahn H. Overview of single-cell analyses: microdevices and applications // Lab Chip. 2010. V. 10, N 24. P. 3363–3372.
3. Shafiq M., Anjum S., Hano C., et al. An overview of the applications of nanomaterials and nanodevices in the food industry // Foods. 2020. V. 9, N 2. 148.
4. Maiti U. N., Lee W. J., Lee J. M., et al. 25th anniversary article: chemically modified/doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures & nanodevices // Adv. Materials. 2014. V. 26, N 1. P. 40–67.
5. Zang D., Tarafdar S., Tarasevich Y. Y., et al. Evaporation of a droplet: From physics to applications // Phys. Rep. 2019. V. 804. P. 1–56.
6. Gao S., Liu W., Liu Z. Tuning nanostructured surfaces with hybrid wettability areas to enhance condensation // Nanoscale. 2019. V. 11, N 2. P. 459–466.
7. Nikiforidis V. M., Datta S., Borg M. K., Pillai R. Impact of surface nanostructure and wettability on interfacial ice physics // J. Chem. Phys. 2021. V. 155, N 23. 234307.
8. Shahmardi A., Tammisola O., Chinappi M., Brandt L. Effects of surface nanostructure and wettability on pool boiling: A molecular dynamics study // Intern. J. Thermal Sci. 2021. V. 167. 106980.
9. Bai P., Zhou L., Du X. Molecular dynamics simulation of the roles of roughness ratio and surface potential energy in explosive boiling // J. Molecular Liquids. 2021. V. 335. 116169.
10. Wu N., Zeng L., Fu T., et al. Mechanism of heat transfer enhancement by nanochannels copper plate interface wettability: A molecular dynamics study // Intern. J. Thermal Sci. 2021. V. 159. 106589.
11. Macko J., Podrojkova N., Orinakova R., Orinak A. New insights into hydrophobicity at nanostructured surfaces: Experiments and computational models // Nanomaterials Nanotechnol. 2022. V. 12. 18479804211062316.

12. **Chen L., Wang S. Y., Xiang X., Tao W. Q.** Mechanism of surface nanostructure changing wettability: A molecular dynamics simulation // *Comput. Materials Sci.* 2020. V. 171. 109223.
13. **Dong H., Zhou Y., Zheng C., Zhou J.** On the role of the amphiphobic surface properties in droplet wetting behaviors via molecular dynamics simulation // *Appl. Surface Sci.* 2021. V. 544. 148916.
14. **Liao M. J., Duan L. Q.** Dependencies of surface condensation on the wettability and nanostructure size differences // *Nanomaterials.* 2020. V. 10, N 9. 1831.
15. **Nakade K., Jindai K., Sagawa T., et al.** Adhesion and bactericidal properties of a wettability-controlled artificial nanostructure // *ACS Appl. Nano Materials.* 2018. V. 1, N 10. P. 5736–5741.
16. **Петрова А. В., Богословцева А. Л., Старинский С. В., Сафонов А. И.** Структурирование поверхности кремния плазмой тлеющего разряда // *ПМТФ.* 2023. Т. 64, № 3. С. 131–136.
17. **Thompson A. P., Aktulga H. M., Berger R., et al.** LAMMPS—a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // *Comput. Phys. Comm.* 2022. V. 271. 108171.
18. **González M. A., Abascal J. L. F.** A flexible model for water based on TIP4P/2005 // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135, N 22. 224516.
19. **Seaton N. A., Friedman S. P., MacElroy J. M. D., Murphy B. J.** The molecular sieving mechanism in carbon molecular sieves: a molecular dynamics and critical path analysis // *Langmuir.* 1997. V. 13, N 5. P. 1199–1204.
20. **Болеста А. В., Фомин В. М.** Молекулярно-динамическое моделирование поликристаллической меди // *ПМТФ.* 2014. Т. 55, № 5. С. 86–99.
21. **Osborne K. L.** Temperature-dependence of the contact angle of water on graphite, silicon, and gold: Thesis. Worcester: Worcester Polytech. Inst., 2009.
22. **Wenzel R. N.** Resistance of solid surfaces to wetting by water // *Industr. Engng Chem.* 1936. V. 28, N 8. P. 988–994.
23. **Misyura S. Y., Andryushchenko V. A., Smovzh D. V., Morozov V. S.** Graphene wettability control: Texturing of the substrate and removal of airborne contaminants in the atmosphere of various gases // *J. Molecular Liquids.* 2022. V. 349. 118116.

*Поступила в редакцию 5/VI 2023 г.,
после доработки — 19/VI 2023 г.
Принята к публикации 26/VI 2023 г.*
