

شبیه سازی آب دوستی و آب گریزی سطح گرافیت در مقیاس نانو

فرزانه قاسم زاده، سلمان مهاجر

دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران

چکیده

شبیه سازی دینامیک مولکولی به منظور سنجیدن حرکت یک قطره ی آب در یک میدان خارجی روی سطح گرافیتی در مقیاس نانو انجام شد. ما سیستم آب-گرافیت را در چهار چیدمان مختلف مطالعه کردیم: قطره آب روی یک سطح صاف و سه سطح ناصاف دیگر. نخست استاتیک را مطالعه کردیم و نتایج رفتار زاویه ی تماس را متناسب و مطابق با آزمایش ها و شبیه سازی های قبل بدست آوردیم. آب دوستی سطح گرافیت با ناصاف کردن آن افزایش می یابد. ما همچنین با سیستم هایی در مقیاس نانو سروکار داریم که سازگاری نتایج را با نظریه پیوسته بیان می کند. همچنین زاویه تماس با افزایش سایز قطره ی آب به طور چشم گیری تغییر نمی کند. دینامیک ذره را در یک میدان خارجی ثابت مطالعه کردیم و دریافتیم که قطره روی یک سطح صاف نسبت به یک سطح ناصاف سریع تر حرکت می کند. ولی وقتی شیارها موازی میدان خارجی ایجاد می شوند با یک سرعت ثابت با بزرگی قابل قیاس نسبت به حرکت روی یک سطح صاف حرکت می کند. این اتفاق به خاطر این می افتد که اصطکاک بین جامد و مایع به خاطر ناصافی سطح افزایش می یابد. همچنین ما مشاهده می کنیم که قطره ی آب روی یک سطح صاف سر می خورد در حالی که روی یک سطح ناصاف می غلتد.

واژه های کلیدی: شبیه سازی دینامیک مولکولی، آب دوستی سطح گرافیت، نانوشیار، شعاع قطع.

fgh.7192@yahoo.com

۱- مقدمه

اخیراً، تحقیقات گوناگونی درباره ی قطرات مایع روی سطوح جامد توجه زیادی را به خود جلب کرده است، به ویژه برای پوشش آبگریز به منظور مطالعه ی کاهش ضریب اصطکاک، پوشش های ضد خوردگی، سطوح خود تمییز شونده مانند شیشه ها و رنگ ها و ... [1]. موضوع اصلی کار حاضر، بررسی حرکت ذره ی آب روی سطوح گرافیتی در مقیاس نانو است. می خواهیم پدیده ی اصطکاک بین جامد و مایع را بدانیم و ببینیم که آیا و تا چه حدی امکان پذیر است تا اصطکاک را با افزایش ویژگی آب گریزی سطح کاهش دهیم. کار در چارچوب نانو سیالات انجام می شود، طوری که بشود رفتار مایعات را در مقیاس نانو نسبت داد. ابزار محاسباتی مناسب در این مقیاس شبیه سازی های دینامیک مولکولی می باشد.

این گزارش با بررسی منابع و یک توصیف کوتاهی از المان های مهم دینامیک مولکولی که برای دانستن کار مفید هستند، شروع می شود. به علاوه مواد و روش هایی که مورد استفاده قرار گرفته است را توصیف می کند که خواننده را که برای بخش مباحثه و نتایج آماده کند. نتایج به دو بخش تقسیم می شوند که قسمت اول استاتیک ذره ی آب روی سطح گرافیتی را توصیف می کند. از این بخش ما زاویه ی تماس استاتیکی را بدست می آوریم و آن را با پیش بینی نظریه ی کاسی مقایسه می کنیم. قسمت دوم با دینامیک سیستم سروکار دارد که قطره ی آب روی یک سطح گرافیتی صاف و ناصاف حرکت می کند. از این بخش زاویه ی تماس دینامیکی را بدست می آوریم. سرعت مرکز جرم قطره در شرایط استاتیک هم زمان با زاویه ی تماس دینامیکی بررسی می شود.

یک میدان سرعت نیز رسم شده است تا متوجه شویم که در چه مناطقی قطره ی آب سر می خورد و در چه مناطقی روی سطح می غلتد.

اصلی ترین هدف این کار شناسایی دقیق حرکت قطره ی آب روی سطوح گرافیتی در مقیاس نانو است. می خواهیم پدیده ی اصطکاک بین جامد و مایع را بدانیم و ببینیم که آیا و تا چه حدی امکان پذیر است تا اصطکاک را با افزایش ویژگی آب گریزی سطح کاهش دهیم. در قالب نانو شاره ها این کار انجام می شود که رفتار سیالات در مقیاس نانومتر گفته می شود. مناسب ترین وسیله در این مقیاس شبیه سازی های دینامیک مولکولی است.

۲- مرور منابع علمی

۲-۱- توصیف علمی مسئله

با گسترش نانو تکنولوژی، یک رشته ی جدید فیزیک به نام نانو شاره ها به وجود آمد. در مقیاس نانو، نوسانات دمایی در مقیاسی که هیدرودینامیک غالب است نقش چندان مهمی ایفا نمی کند. در مقیاس نانو شبیه سازی دینامیک مولکولی در برخی موارد کاربرد دارد. تحقیقات گوناگونی برای آزمودن رفتار یک قطره ی مایع روی سطح جامد انجام شده است.

وردر و همکارانش: برهم کنش آب-گرافیت را به وسیله ی شبیه سازی دینامیک مولکولی قطرات آب روی سطح گرافیتی شناسایی کردند. آنها دریافتند که انرژی چسبندگی یک مولکول آب منفرد

ماتسوموتو وهمکارانش: یک قطره ی مایعی را که روی یک سطح جامد قرار گرفته بود توسط روش دینامیک مولکولی شبیه سازی کردند تا جنبه های میکروسکوپی تماس جامد-مایع را مطالعه کنند. آن ها دریافتند که زاویه ی تماس زمانی که دمای سیستم کاهش پیدا می کند، افزایش می یابد. می توان گفت که تأثیر کاهش دما مشابه تأثیر کاهش انرژی پتانسیل است [7].

پارک وهمکارانش: دریافتند که زاویه ی تماس یک قطره ی آب روی سطح TiO_2 به طور قابل ملاحظه ای توسط تغییرات دمایی تحت تأثیر قرار می گیرد، بدین معنا که زمانی که دما افزایش می یابد زاویه ی تماس کاهش می یابد و آب دوستی سطح بیشتر می شود که این می تواند بر حسب کشش سطحی تعریف شود، بدین معنی که کشش سطحی با افزایش دما کاهش می یابد. با کاهش کشش سطحی، برهم کنش بین مایع و سطح افزایش می یابد و در نتیجه زاویه ی تماس کاهش می یابد.

زمانی که دما افزایش می یابد ساختار آب بیشتر منعطف می گردد و این به کشش سطحی کوچکتر منتج می گردد [8].

لند چرن وهمکارانش: نتایج شبیه سازی دینامیک مولکولی قطره ی آب در سطوح ستونی ساخته شده از ورقه های اتم کربن را ارائه کرده اند. آن ها تغییرات زاویه ی تماس را با ارتفاع ستون ها آزمایش کردند. زاویه ی تماس قطره ی آب بر فراز یک سطح گرافیکی کاملاً

صاف برابر $83.3 \pm 5.3^\circ$ می باشد که به مقدار تجربی ماکروسکوپی نزدیک است. آن ها دریافتند که زاویه ی تماس با افزایش ارتفاع ستون ها افزایش می یابد [9].

یانگ وهمکارانش: مقیاس نانویی ترشوندگی را روی سطوحی با الگوی شیری با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی مطالعه کردند. آن ها نتایج را برای انواع سطوح آب گریز و آب دوست مقایسه کردند. آن ها پارامتر انرژی را تغییر دادند تا میل ترکیبی سطح برای قطره ی مایع را از آب دوست به آب گریز تغییر دهند. آن ها دریافتند که هرچه جذب ضعیف تر می شود بدین معنی که

هرچه پارامتر انرژی کوچکتر می شود سطح، بیشتر آب گریز می شود که به زاویه ی تماس بزرگتر منتج می گردد. برای سطح آب گریز آن ها دریافتند که زاویه ی تماس روی یک سطح صاف

109.5° می باشد. زمانی که ارتفاع شیار افزایش می یابد، زاویه ی

تماس نیز افزایش می یابد. زمانی که ارتفاع به $7.8 \text{ \AA}$ می رسد، زاویه تماس (131.8°) تقریباً بدون تغییر باقی می ماند زیرا تر کردن شیارها در مقایسه با کاری که برای آن باید انجام شود کار بیهوده ای است. آن ها همچنین دریافتند که اگر عرض شیار بزرگ باشد، مقداری از اتم های مایع به آسانی در آن نفوذ می کند و زمانی که شیارها عرضی تر باشند زاویه ی تماس بیشتر است. برای یک سطح

آب دوست، آن ها یک زاویه ی تماس 78.8° روی یک سطح صاف یافتند. اگر شیار عمیق تر شود اتم های مایع بیشتری در شیارها یافت می شود که منتج به کاهش در زاویه ی تماس می شوند. اگر عرض شیار خیلی بزرگ باشد، سطح آب دوست، بخش عمده ای از اتم های مایع را به داخل شیارها جذب می کند و مقدار کمی از مایع روی سطح باقی می ماند. در این موارد زاویه ی تماس

روی گرافیت $7.3 \frac{KJ}{mol}$ - و زاویه ی تماس برای یک قطره ی آب

85.5° است که در توافق خوبی با آزمایش ها است.

هالورسون وهمکارانش: رفتار دینامیکی یک نانو قطره ی مایع خالص روی سطح شیب دار خیس توسط شبیه سازی دینامیک مولکولی مطالعه کردند. آن ها دریافتند که حرکت بی اختیار قطره توسط یک نیروی نامتعادل در خط تماس به وجود می آید. زمانی که سطح شیب دار ناصاف باشد، قطره در یک نقطه ی میانی گیر می کند.

به هر حال یک سطح شیب دار با صافی یکنواخت یافت شد که یک قطره شامل 2000 مولکول آب را به اندازه ی فاصله ی 25 nm یا تقریباً 10 برابر شعاع اولیه ی آن در مدت 10 ها نانو ثانیه جا به جا کرده بود. آن ها نتیجه گیری کردند که صافی سطح عامل مهمی است که بفهمیم که آیا قطره می تواند تمام سطح را برود یا جایی گیر می کند.

شی و همکارانش: زاویه ی تماس مایعات روی سطوح جامد را به عنوان یک تابع دمای سیستم و پتانسیل برهم کنش جامد-مایع مطالعه کردند. آن ها دریافتند که زاویه ی تماس با افزایش دمای سیستم و پتانسیل برهم کنش جامد-مایع کاهش می یابد. وابستگی زاویه ی تماس به پتانسیل برهم کنش جامد-مایع و دمای سیستم توسط شبیه سازی مستقیم و با به کار بردن معادله ی یانگ در سطح نانو تعیین شد [5]. معادله ی یانگ در اینجا یادآوری می شود:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

به طوری که γ_{SV} کشش سطحی جامد-بخار، γ_{SL} کشش سطحی جامد-مایع و γ_{LV} کشش سطحی مایع-بخار می باشد.

مارایوما وهمکارانش: ساختار تماس قطره ی مایع روی یک سطح جامد را توسط شبیه سازی دینامیک مولکولی مطالعه کردند. آن ها دریافتند که پتانسیل برهم کنش روی شکل قطره ی مایع تأثیر می گذارد. با افزایش قدرت پتانسیل برهم کنش بین مولکول های سطح و قطره ی مایع، حالت ترشوندگی بیشتری مشاهده شد، بدین معنا که زاویه ی تماس کوچکتری دیده شد. همان طور که معادله ی یانگ پیش بینی می کند، زمانی که پارامتر انرژی بین مولکول های مایع و جامد تغییر می کند، γ_{LV} ثابت نگه داشته می شود و γ_{SV} در مقایسه با γ_{SL} چندان تغییر نمی کند زیرا چگالی بخار در مقایسه با چگالی مایع خیلی کمتر است. به دلیل بهره ی انرژی پتانسیل در سطح تماس مایع-جامد زمانی که پتانسیل برهم کنش افزایش می یابد γ_{SL} باید به طور متناسب کاهش یابد. سپس $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ باید افزایش یابد و معادله ی یانگ افزایش $\cos \theta$ را پیش بینی می کند [6] که به معنی کاهش زاویه ی تماس در مورد سطوح ترشونده می باشد.

۲-۲- امان‌های مفد شبه‌سازی‌های دینامیک مولکولی

شبیه سازی‌های دینامیک مولکولی از بسیاری جهات شبیه به آزمایشات واقعی می‌باشند. زمانی که یک آزمایش واقعی انجام می‌شود یک نمونه آماده می‌گردد و به یک وسیله اندازه‌گیری (برای مثال: ترمومتر، فشار سنج، یا ویسکوزیومتر) متصل می‌گردد و سپس این امکان وجود دارد تا ویژگی دلخواه را در طی یک فاصله‌ی زمانی مشخص مشاهده کنیم.

در یک شبیه‌سازی MD، افراد روش مشابهی را دنبال می‌کنند. نخست، لازم است تا نمونه آماده شود. برای انجام آن یک سیستم مدل شامل N ذره انتخاب می‌شود. سپس یک مسیر توسط حل معادله ی حرکت نیوتن برای این سیستم به وجود می‌آید تا زمانی که ویژگی‌های سیستم با زمان تغییر زیادی نکنند، بدین معنا که تعادل حاصل شده است.

سپس امکان پذیر است تا اطلاعات خواسته شده درباره ی مشاهده پذیرها را با انجام یک عملیات اجرایی بدست آوریم.

یک تفاوت مهم بین شبیه‌سازی‌ها و آزمایش‌ها آن است که در شبیه‌سازی MD امکان پذیر است سیستم را در شرایط فرین مانند دمای زیاد یا کم، فشاری که به طور تجربید در دسترس نیست، مطالعه کنیم. همچنین امکان پذیر است پارامترهای ورودی را تغییر دهیم تا رفتار سیستم را بهتر بفهمیم.

با شبیه‌سازی MD، ما مسیر یک قطره‌ی آب را روی یک سطح گرافیتی تولید کردیم. بدین معنی که معادله‌ی حرکت تمام اتم‌ها در سیستم حل شد. (یعنی توانستیم معادله‌ی حرکت تمام اتم‌ها را حل کنیم). آن‌ها بر پایه‌ی قانون نیوتن هستند.

$$\sum_{i \neq j}^N \vec{F}_{ij} = m_i \vec{a}_i \quad (1)$$

به طوریکه N تعداد ذرات داخل سیستم، m_i جرم اتم i ، و a_i شتاب آن می‌باشد و جمع روی تمام جفت‌های ممکن انجام می‌پذیرد. (یعنی هر بار همه ی مولکول ها با یک مولکول مرجع تشکیل جفت می دهند وجمع روی همه ی آن ها انجام می شود.)

در یک شبیه‌سازی MD معادلات حرکت به صورت گسسته به هم ملحق می‌شوند. توزیع مکان‌ها و سرعت‌ها با استفاده از یک نرم افزار انجام می‌شود. در برنامه از یک نرم افزار تکمیل شده، استفاده کردیم. آن نرم افزار یک توصیف برای مکان‌های توزیع شده با استفاده از مکان‌ها و سرعت‌های قبلی ارائه می‌کند:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (2)$$

به طوری که r مکان و v سرعت هر ذره می‌باشد و Δt گام زمانی است. سپس، سرعت از معادله ی زیر به دست می‌آید:

$$\overline{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \overline{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \Delta t \frac{\overline{F}_i(t)}{m_i} \quad (3)$$

در شبیه‌سازی‌هایمان $\Delta t = 1 \text{ fs}$ را انتخاب کردیم. نیروی برابند برای هر ذره با مشتق‌گیری از پتانسیل U به دست می‌آید:

می‌تواند به 0° برسد. زمانی که عرض شیار کاهش می‌یابد، زاویه ی تماس افزایش می‌یابد [10].

هیروی وهمکارانش: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی را برای مطالعه ی ترشوندگی نانو شیرهای سطوح پلیمری PE و PVC استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که قطره آب روی یک سطح PE ناصاف به داخل شیرها نفوذ نمی‌کند در حالی که آب، شیرهای مشابه اما کمی عمیق‌تر را در سطح PVC پر می‌کند. رفتار ترشوندگی سطوح PE و PVC که به طور مشابه شیربندی شده‌اند، بسیار متفاوت است. بدین دلیل که سطح PVC صاف آب‌پذیری ضعیف‌تری دارد و در نتیجه، زاویه ی تماس کوچک‌تری خواهد داشت. تفاوت بین مقادیر نظری و شبیه‌سازی شده با افزایش ابعاد شیرهای سطح کاهش می‌یابد. آن‌ها دریافتند که زاویه ی تماس در جهت شیرها از زاویه ی تماس در سطح عمودی کمتر است و اختلاف بین این دو زاویه با افزایش سایز قطره ی آب کاهش می‌یابد [11].

هانگ وهمکارانش: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی را برای مطالعه ی تفاوت بین زاویه ی تماس پسمین و پیشین یک قطره ی آب متحرک روی یک سطح جامد، استفاده کردند. آن‌ها همچنین نتایج یک قطره ی آب متحرک را با نتایج یک قطره آب ثابت مقایسه کردند. آن‌ها یک نیروی خارجی (نیروی که به طور هم زمان به تمام اجزای قطره اعمال می شود) در جهت مثبت محور افقی وارد کردند.

آن‌ها برهم کنش بین مولکول‌های آب و سطح جامد را به وسیله ی تغییر در پارامترهای انرژی جامد از ۲۰ تا ۱۰۰ $\frac{kcal}{mol}$ تغییر دادند. آن‌ها دریافتند که زاویه ی تماس استاتیکی یک قطره ی آب

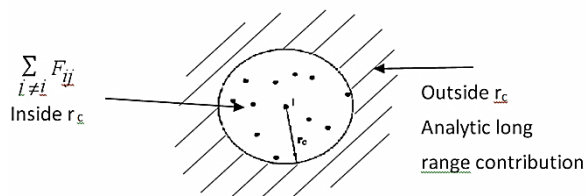
روی یک سطح جامد به اِزاء $\varepsilon_s = 1, 1.5, 2 \frac{kcal}{mol}$ به ترتیب

برابر است با 106° ، 98.8° ، 70.7° . برای زاویه ی تماس دینامیکی آن‌ها در یافند زمانی که پارامتر انرژی جامد افزایش می‌یابد، بر هم کنش بین مولکول‌های آب و جامد افزایش می‌یابد و زاویه ی تماس کاهش می‌یابد. به علاوه تفاوت بین زاویه ی تماس پیشین و پسین یک قطره ی متحرک زمانی که پارامتر انرژی افزایش می‌یابد، بیشتر می‌شود. آن‌ها دریافتند که آن زاویا برای $\frac{kcal}{mol}$ $\epsilon_s = 1, 1.5, 2$ به ترتیب برابر 114.3° و 100° ،

52.2° و 83.8°، 68.7° و 97.2° هستند [12].

هدف کار فعلی، مطالعه ی حرکت القا شده ی یک قطره ی آب روی یک سطح گرافیتی به خاطر اثر یک میدان خارجی، می باشد. به عنوان یک روش اصلی، برای بهینه کردن ذات برهم کنش بین مایع و سطح، سطح را ناصاف می کنیم. توسط پال و همکارانش فهمیده شد [۱۳] که ناهموار کردن یک سطح جامد در مقیاس نانو آب دوستی سطح را افزایش می دهد.

کنش بین ذرات خارج از ناحیه ی قطع همانطور که در شکل (۲) نشان داده شده به صورت تحلیلی در نظر گرفته شده است.



شکل ۲: برهم کنش های شعاع قطع

یکی از بحث برانگیزترین مسائل در محاسبه ی شعاع قطع، تعیین طول بهینه ای است که باید در محاسبات منظور شود. اگر ما شعاع قطع را خیلی کوچک در نظر بگیریم سهم عمده ای از انرژی ذرات که به ازاء شعاع قطع بیشتر برهم کنش داشته باشند را نادیده بگیریم. خطای حاصل زمانی که ما برهم کنش های بین ذرات را در فواصل بزرگ، نادیده می گیریم با انتخاب شعاع قطعی به اندازه ی کافی بزرگ می توانده طور دلخواه کوچک شود [۱۵]. از طرف دیگر اگر شعاع قطع خیلی خیلی بزرگ باشد زمان محاسبات را افزایش می دهیم. معرفی شعاع قطع باید دقیق باشد و فاصله ی قطع به اندازه ی کافی بزرگ انتخاب شود تا این معرفی اطمینان بخش باشد [۱۴].

شعاع قطع معمولاً ۲.۵ برابر پارامتر σ لنارد- جونز در شبیه سازی MD شاره ها انتخاب می شود [۱۴]. در پروژه ی ما، استفاده از پارامتر σ آب، شعاع قطع تقریباً ۰.۹ nm رابدهست می دهد.

علاوه براین، اسمیت و وان گانسترن [۱۶] نوشته اند که اگر یک شعاع قطع برای سیستمی که شامل مولکول های قطبی مانند آب هستند، به کار گرفته شوند، خطای قابل توجهی به وجود می آید که دقت مدل را کاهش می دهد. یک تکنیک ساده برای کاهش آن خطاها، تکنیک میدان برهم کنش می باشد. در این رهیافت هدف در برگیری برهم کنش های نادیده گرفته شده با فرض اینکه مولکول های خارج از شعاع قطع مانند یک دی الکتریک پیوستار دارای یک ثابت مشخص، می باشد. برهم کنش بین توزیع بار درون کره ی قطع و محیط دی الکتریک می تواند بر حسب یک عکس العمل محیط پیرامون به توزیع بار بیان شود، که تحت عنوان میدان عکس العمل شناخته می شود (RF). این نوع روش می تواند دقت یک مدل خاص را مخصوصاً اگر تأثیرات دی الکتریک مانند آب مهم باشد به طور چشم گیری بهبود دهد. در روش قبلی پتانسیل کولنی در معادله ی (۵) توسط یک عبارت تصحیح کننده که به میدان عکس العمل وابسته است، تکمیل می شود و به صورت معادله ی (۶) در می آید.

$$U = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{ij}} + \frac{\epsilon_{RF} - 1}{2\epsilon_{RF} + 1} \frac{r_{ij}^2}{r_c^3} \right) \quad (6)$$

ما از روش میدان عکس العمل با یک ثابت دی الکتریک آب در شرایط عادی، استفاده کردیم. یعنی $\epsilon_{RF} = 72$ [۱۷].

به طوری که $\vec{\nabla}$ عملگر گرادیان می باشد. (4)

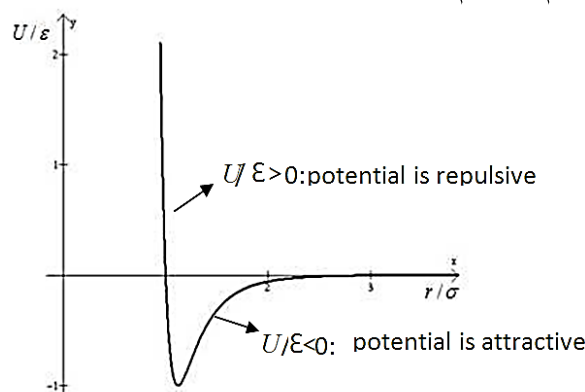
$$\vec{F} = \sum_{j \neq i}^N -\vec{\nabla}_j U(r_{ij})$$

پتانسیل برابر است با :

(5)

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{r_{ij}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}$$

بخش اول، پتانسیل لنارد- جونز (LJ) می باشد که توسط پارامتر انرژی ϵ_{ij} و پارامتر فاصله σ_{ij} تعیین می شود. همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، ϵ_{ij} ماکزیمم شدت برهم کنش LJ می باشد و σ_{ij} فاصله ی بین اتم i و j می باشد که در کمتر از آن برهم کنش دافعه است. بنابراین σ_{ij} شامل همه ی اتم های حجم غیر از اتم های i و j مربوط می شود.



شکل ۱: انرژی پتانسیل لنارد- جونز در واحد انرژی نسبت به فاصله. بیشترین برهم کنش ϵ و پتانسیل در $r = \sigma$ صفر است.

بخش دوم معادله ی (۵) پتانسیل کولنی بین دو بار q_i و q_j می باشد که به ترتیب مربوط به اتم های i و j هستند.

ϵ_0 فاد گذردهی خلأ می باشد. در ساختار LJ، عبارت $\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6$ برای توصیف جاذبه ی برهم کنش واندروالس به کار می رود، و عبارت $\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12}$ برهم کنش دافعه را توصیف می کند.

طبق معادله ی (۴)، باید تمام زوج برهم کنش های ممکن را در سیستم لحاظ کنیم تا اینکه نیروی کلی که روی یک ذره عمل می کند را محاسبه نماییم. اما، تمام ذرات نقش یکسانی در برهم کنش ندارند: ذرات دورتر در مقایسه با آنها که نزدیکترند نقش قابل اغماضی دارند. همچنین، محاسبه ی تمام برهم کنش ها زمان بر می باشد.

بنابراین، می توان یک حد بهینه (r_c)، تعیین کرد که برهم کنش بین ذره ی مرکزی با ذرات درون ناحیه قطع، حداکثر باشد. برهم

۳. مواد و روش‌ها

موادی که در این کار مطالعه شد به آب روی سطوح با پایه ی گرافیتی مربوط می‌شود. بررسی ها با یک قطره ی آب روی یک سطح صاف آغاز می‌شود. سپس، آب روی یک سطح ناصاف قرار می‌گیرد. در این مورد می‌توان سه نوع سطح ناصاف متفاوت را آنالیز کرد که به صورت جزئی تر در بخش 3.2 توصیف می‌شود. ابزاری که انتخاب کردیم شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌باشد. پارامترهای مدل آب از مدل بسیار مشهور SPC/E (مدل گسترده شده ی بارنقطه‌ای) استفاده شد [18]. این پتانسیل، یک مولکول آب تنها را مانند مجموعه ای از اجرام نقطه ای صلب در نظر می‌گیرد.

جدول ۱: پارامترهای مدل آب

$\epsilon_{ii}[\text{kJ/mol}]$		$\sigma_{ii}[\text{nm}]$		q/e	
H	0	0	0.4238	d_{OH}	0.1 nm
O	0.65017	0.3166	-0.8476	$\angle HOH$	109.47°

از سوی دیگر، انرژی پتانسیل برای توصیف برهم کنش‌های درون لایه‌های گرافیتی جامد مانند زیر نوشته می‌شود:

$$U = U_{bonds} + U_{angles} + U_{harmonic} \quad (7)$$

$$+ U_{non-bonded} + U_{dihedrals}$$

به طوری که U_{n-b} یک پتانسیل LJ می‌باشد. U_{bonds} ، U_{angles} و U_{h-a} توسط یک پتانسیل هارمونیک دارای شرایط عمومی مدل می‌شوند:

$$U_y = \frac{K_y}{2} \sum_{i=1}^{M_y} (X_i - X_0)^2 \quad (7)$$

اندیس y می‌تواند توسط پیوندها، زوایا و هماهنگ‌های دو سطحی جایگزین شود.

M_y تعداد پیوندها یا زوایا می‌باشد. X_0 مقدار تعادلی طول پیوندها و اندازه ی زوایا می‌باشد. K_y ثابت نیروی برهم کنش مربوط به پیوند یا زاویه می‌باشد. پتانسیل غیر پیوندی بخشی از برهم کنش درون مولکولی را تشکیل می‌دهد و از پتانسیل LJ که قبلاً بیان شد، محاسبه می‌شود. پارامترهای گرافیت در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲: پارامترهای گرافیت^[19]

	$\epsilon_{ii} [\text{kJ/mol}]$	$\sigma_{ii} [\text{nm}]$	q	K_y	X_0
C	0.2363	0.3214	0	-	-
Bonds	-	-	-	25.86 (kJ/mol/nm ²)	0.142 nm
Angles in plane	-	-	-	418.4 (kJ/mol/rad ²)	120°
Angles out plane	-	-	-	334.72 (kJ/mol/rad ²)	90°
Dihedral angles	-	-	-	0 or 100.42 (kJ/mol/rad ²)	0 or 180°

برای محاسبه ی برهم کنش کربن-آب ما از $\sigma_{CO} = 0.319 \text{ nm}$ و $\epsilon_{CO} = 0.4389 \text{ KJ.mol}^{-1}$ استفاده کردیم. بدلیل اینکه آن‌ها مقدار زاویه ی تماس آب روی سطح گرافیتی را نزدیک با مقادیر تجربی نتیجه می‌دادند [3].

در این کار از بسته ی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی YASP توسط فلورین مولر-پلاته [20] تولید شده است، برای انجام شبیه‌سازی‌ها استفاده شد. شبیه‌سازی‌ها با استفاده از شبکه

ای از خوشه‌های کامپیوتری که محاسبات موازی را با حداکثر هشت پردازشگر امکان پذیر می‌کرد انجام شد.

۱-۳- آماده سازی نمونه‌ها

این قسمت از کار آماده سازی نمونه‌های مطالعه شده را توضیح می‌دهد. باید از آماده سازی قطره ی آب از مولکول‌های آب روی سطوح گرافیتی آغاز کرد.

۱-۱-۳ قطره ی آب

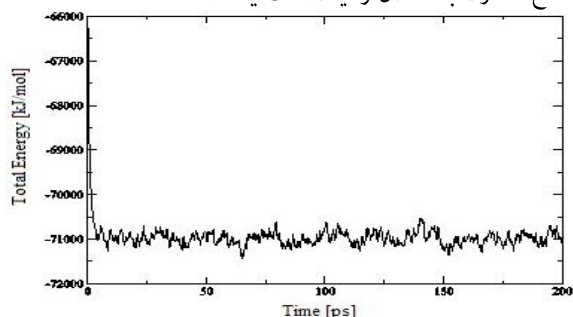
این قسمت توضیح می‌دهد که چگونه می‌توان یک قطره ی آب از یک جعبه ی شبیه‌سازی که شامل فاز مایع می‌باشد، تولید کرد. به منظور انجام آن، ما با متعادل کردن یک جعبه ی شبیه‌سازی مکعبی با ۴۰۰۰ مولکول آب قرار گرفته شده روی یک شبکه مکعبی، شروع می‌کنیم. (شکل ۳ سمت چپ). در پایان، جعبه ی شبیه‌سازی شامل یک فاز مایع به تعادل رسیده از آب می‌باشد که از آن یک قطره خارج می‌کنیم. آخرین گام، همانند سازی قطره ی آب می‌باشد، بدلیل اینکه یک سطح مشترک به وجود آمده است. در نهایت، یک قطره ی ۱۹۴۳ مولکولی بدست آمد. (شکل ۳ سمت راست). در پاراگراف بعد توضیحات بیشتری درباره مراحل که توصیف شد، می‌دهیم.

ما با قرار دادن ۴۰۰۰ مولکول آب در یک جعبه ی مکعبی که دارای طول ضلع ۰.۵ nm بود، آغاز کردیم. ما از شعاع قطع ۰.9 nm و دمای ۲۹۸ K و فشار ۱ atm با زمان تعادلی ۲۰۰ ps استفاده کردیم. در نهایت شبیه‌سازی شامل آب مایع با چگالی 1000 Kg/m^3 شد.

با دنبال کردن آن، گام دوم تهیه ی قطره بود. از جعبه ی مایع تعادل یافته امکان پذیر بود که قطره ی آب را تهیه کرد. یک برنامه نوشته شد تا یک قطره از جعبه ی مایع بدست آید. آن برنامه مکان هر مولکول را می‌خواند و فاصله ی مولکول تا مبدأ را محاسبه می‌کرد. به علاوه برنامه مولکول‌هایی را که در فاصله ی تقریبی کمتر از 2.5 nm بودند را نگه داشت. سپس یک قطره آب ۱۹۴۳ مولکولی حاصل می‌شد.

در مرحله ی قبل با تولید قطره از یک فاز مایع، ما یک سطح مشترک مایع-خلأ تولید کردیم که همگن نبود.

بخش آخر، همانند سازی قطره ی آب با $r_c = 1.5 \text{ nm}$ بود. (در پاراگراف 3.1.2 این توضیح داده خواهد شد که چرا شعاع قطع به ۱.۵ nm تغییر می‌کند). آزمایش در طی ۲۰۰ Ps در دمای ثابت انجام شد. در انتهای شبیه‌سازی این امکان وجود داشت تا همگرایی انرژی کل سیستم را تغییر دهیم و بررسی کنیم که آیا سطح مشترک به تعادل رسیده است یا نه؟



شکل ۴: انرژی کل قطره ی آب در خلأ نسبت به زمان



جدول ۳: نتایج محاسبات کشش سطحی

Cut-off [nm]	γ_{LV} [mN/m]
0.9	55 +/-3
1.1	56 +/-3
1.3	56 +/-3
1.5	58 +/-3
1.7	60 +/-3

تمام شعاع قطع ها به طور تقریبی مقدار یکسانی از کشش سطحی را بدست می‌دهند. با اینکه یک روند افزایشی برای مقدار آن وقتی که شعاع قطع افزایش می‌یابد وجود دارد، این با نتایج بایداکوف در توافق است [۲۱].

به طور کمی، نتایج با مطالعه ی وگا و همکارانش [۲۲] هم خوانی دارد که آن‌ها دریافتند که مدل SPC/E یک کشش سطحی 60.2 mN/m را با 1.25 nm در همان شرایط به دست می‌دهد.

ما در نهایت تصمیم گرفتیم شعاع قطع 1.5 nm را با یک ثابت دی الکتریک میدان بر هم کشش 72 برای قسمت‌های بعدی مطالعه مان نگه داریم زیرا مقدار خوبی برای کشش سطحی به ما می‌دهد و تعداد برهم کنش‌ها را برای محاسبه در مقایسه با شعاع قطع های بزرگتر به حداقل می‌رساند. این توضیح می‌دهد که چرا ما 1.5 nm را برای به تعادل رساندن قطره ی آب در خلأ استفاده کردیم.

۲-۳- توصیف سطح جامد

بعد از به تعادل رساندن قطره در خلأ، آن را روی یک سطح گرافیتی (شکل ۵ سمت چپ) قرار دادیم. یک برنامه نوشته شد تا سطح گرافیتی را تولید کند. پارامترهایی که در شکل گیری آن مؤثر بودند در جدول ۲ نشان داده شده است. سطح دو لایه دارد. طبق گزارش وردر و همکارانش [۳] ورقه‌هایی از گرافیت که در خارج از شعاع قطع هستند تأثیر چشم گیری روی قطره آب به واسطه ی به کارگیری شعاع قطع ندارد، لازم نیست. (یعنی وقتی که شعاع قطع را در نظر گرفتیم دیگر تأثیری ندارد و ما دیگر آن‌ها را محاسبه نمی‌کنیم). سطوح جامد در انتهای شبیه سازی شامل 4704 اتم می‌باشد و ابعاد آن‌ها $12 \times 5 \text{ nm}^2$ در صفحه xy می‌باشد. ما ابعاد جعبه را به این خاطر که آخرین قطره به شکل استوانه‌ای درآید، انتخاب کردیم. (شکل ۵ سمت راست) این شکل تحلیل زاویه ی تماس قطره روی سطح گرافیتی را ساده می‌کند [23]. در واقع ما با انجام محاسبات با یک قطره کروی آغاز کردیم و دریافتیم که سطح مشترک به خاطر سائز قطره که آنالیز زاویه ی تماس و شکل را مشکل می‌کند، به طور چشمگیری بالاو پایین می‌رفت (نوسان می‌کرد). به خاطر سائز قطره، که آنالیز زاویه تماس و شکل را مشکل می‌کند.

همان‌طور که در شکل ۴ می‌توان ملاحظه کرد، انرژی کل به طور وسیع (در کمتر از 5 ps) کاهش می‌یابد و حول یک مقدار میانگین ثابت، نوسان می‌کند. پس می‌توان نتیجه گرفت که سیستم به تعادل رسیده است. زمان محاسبه ی این فرایند با استفاده از دو ماشین پردازشگر در گروه محاسباتی کامپیوتر خوشه ای $15h$ بود.

۲-۱-۳- انتخاب شعاع قطع

قطره سیستمی با مرزهای داخلی است است و دیگر یک سیستم پیوسته نیست. بنابراین می‌توان پرسید که آیا کاربرد شعاع قطع با برهم کنش بلند برد معمولی به انرژی مرتبط هست یا نه؟ به طور ایده آل، می‌توان تمام بر هم کنش‌های ممکن را به دلیل اینکه سیستم در فضا توسط مرز مشترک جدا شده است، محاسبه کرد. با این وجود، باتوجه به اندازه سائز قطره ی داده شده، محاسبات بسیار طولانی مورد نیاز خواهد بود. بنابراین ما هنوز از روش قطع و میدان عکس العمل استفاده می‌کنیم. همان‌طور که توضیح دادیم این روش به دلیل اینکه میدان عکس العمل به سیستم پیوسته اعمال می‌شود، دقیق نیست. ما تخمین خود را با محاسبه ی کشش سطحی آب در مرز مایع- بخار آزمایش کردیم. چون آن انرژی بخش مهمی از انرژی آزاد قطره می‌باشد.

بایداکوف و همکارانش: تأثیر شعاع قطع را روی کشش سطحی مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که افزایش γ_c با افزایش چگالی فاز مایع و نیز با کاهش چگالی فاز بخار و نیز افزایش کشش سطحی همراه است [21].

وگا و همکارانش: برآورد کشش سطحی برای آب را از شبیه سازی های چندین مدل آب بدست آوردند. مقدار کشش سطحی برای مدل SPC/E طوری به دست آمد که به طور منطقی در توافق خوبی با مقادیر تجربی (71.7 mN/m) [۲۲] و در شرایط شبیه شرایط ما 60.2 mN/m به دست آمد.

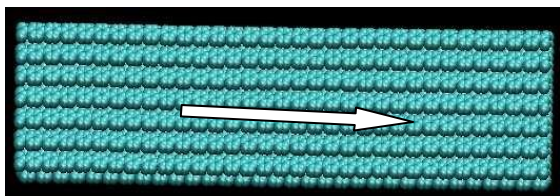
کشش سطحی یا کشش بین جوه بین دو فاز می‌تواند با جمع کردن فشار نامنظم در طول سطح مشترک بدست آید. می‌توان از این فرمول استفاده کرد:

$$\gamma_{LV} = \frac{L_z}{2} [P_N - P_T] \quad (9)$$

به طوری که $P_N = P_{zz}$ برابر اجزای نرمال (مربوط به جهت عمود بر سطح) تانسور فشار و $P_T = 1/2(P_{xx} + P_{yy})$ برابر تانسور فشار مماسی است. L_z سائز سیستم در جهت z و فاکتور $1/2$ از این حقیقت ناشی می‌شود که در شبیه‌سازی سیستم دو سطح مشترک وجود دارد.

ما ساختن یک سطح مشترک مایع- بخار را با استفاده از یک سیستم که شامل 1555 مولکول آب و یک جعبه با شکلی که در امتداد محور z کشیده شده و سائز $3.6 \times 3.6 \times 7.2 \text{ nm}^3$ می‌باشد، آغاز کردیم. ما از γ_c متفاوت استفاده کردیم. بعد از تعادل کشش سطحی با استفاده از معادله (۹) محاسبه شد. نتایج در جدول (۳) گزارش شده‌اند.

نوع آخر به شیارهای مسیریابی شده در محور x مربوط می‌شود. چگالی اتم‌های کربن غیر برهم کنشی همان چگالی موجود در نوع اول می‌باشد، همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است.

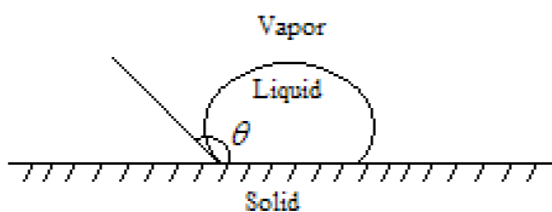


شکل ۸

در این شرایط در بخش بعد نشان داده خواهد شد که زاویه ی تماس مشابه سطح نوع اول است.

۳-۳- اندازه‌گیری زاویه ی تماس استاتیکی

پس از به تعادل رساندن قطره ی آب روی سطح گرافیتی امکان‌پذیر بود تا زاویه ی تماس استاتیکی را به دست آوریم که به صورت زیر تعریف می‌شود: زمانی که یک قطره ی مایع روی یک سطح جامد قرار می‌گیرد در شرایط تعادل یک شکل خاصی به خود می‌گیرد که توسط زاویه ی تماس θ داده می‌شود (شکل ۹).

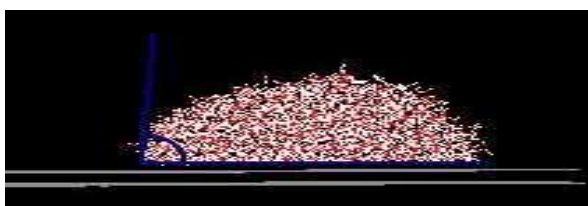


شکل ۹

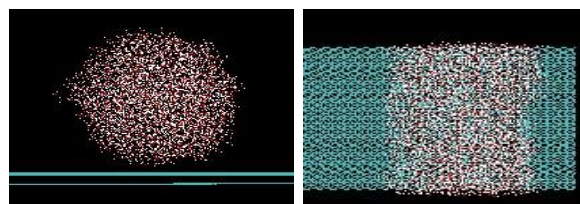
معادله ی یانگ نشان می‌دهد که θ به کشش‌های سطحی در سیستم بستگی دارد، یعنی کشش سطحی جامد-بخار، γ_{SV} ، کشش سطحی جامد-مایع، γ_{SL} ، و کشش سطحی مایع-بخار، γ_{LV}

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (10)$$

در مورد آب، اگر $\theta > 90^\circ$ ، جامد آب‌گریز در نظر گرفته می‌شود، در حالی که اگر $\theta < 90^\circ$ ، جامد آب دوست می‌باشد. در شکل ۱۰ می‌توان دید که سیستم متعادل ما یک زاویه ی تماسی را که تقریباً برابر با 90° است نمایش می‌دهد که با شبیه‌سازی‌های پیشین با استفاده از مدل یکسان و همچنین با زاویه ی تماس تجربی معرفی شده ی 86° [۳] در توافق است. ارزیابی‌های دقیق بیشتری از زاویه ی تماس در ادامه آورده خواهد شد.



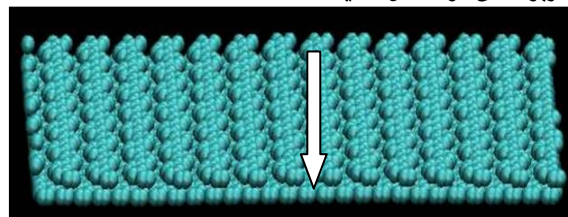
شکل ۱۰



شکل ۵

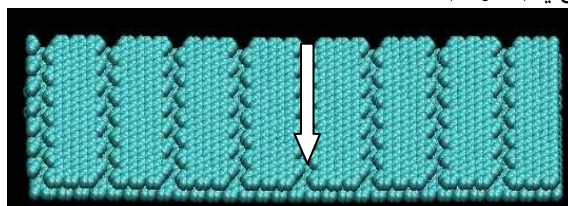
ما یک شبیه‌سازی ۵۰۰ پیکو ثانیه‌ای انجام دادیم تا سیستم تولید شده از قطرات آب روی گرافیت را به تعادل برسانیم. زمان محاسبه این عمل ۷۴h با استفاده از شبیه‌سازی‌های موازی با هشت پردازشگر بود. نظر بر این بود که زمانی که انرژی کل به یک مقدار کمینه برسد تعادل حاصل می‌شود. بعد از تنظیم قطره آب روی یک سطح آب دوست ضعیف مانند سطح گرافیت جامد صاف، می‌خواهیم نتایج را با زمانی که قطره آب روی یک سطح آب گریز قرار دارد، مقایسه می‌کنیم. همان طور که لند جرن و همکارانش اشاره کردند، زمانی که ناهمواری سطح افزایش می‌یابد سطح بیشتر آب گریز می‌شود که یک افزایش در زاویه تماس به دست می‌آید [24]. همچنین پال و همکارانش بیان کردند که ویژگی آب دوستی به تعداد تماس‌هایی که مولکول‌های آب با اتم‌های سطح ایجاد می‌کنند، بستگی دارد. بدین معنا که هرچه تعداد تماس بیشتری وجود داشته باشد، آب دوستی کمتر است [25]. در این جا، سطح آب گریز با ایجاد شیارهایی در سطح صاف ساخته شده‌اند. شیارها توسط کندن تعدادی از اتم‌های کربن از سطح صاف ساخته شدند. در عمل، برهم کنش بین آب و اتم‌های کنده شده صفر در نظر گرفته شده است و مولکول‌های آب حضور آن‌ها را روی سطح احساس نمی‌کردند.

در تمام مطالعاتمان، موقعیت ورقه‌های گرافیتی را به گونه‌ای تعیین می‌کنیم که در فضای صفحه xy باشند و بعد بزرگتر در طول محور x است. در تحقیق ارائه شده، سه نوع متفاوت از سطوح شیاردار وجود دارد. نوع اول به شیارهایی در امتداد محور y مربوط می‌شود (فلش سفید در شکل ۶).

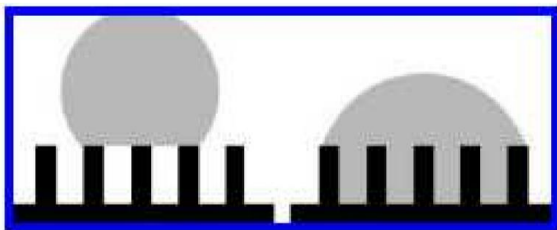


شکل ۶

در نوع دوم، شیارها در همان مسیر ساخته شده‌اند اما فاصله بین آن‌ها بیشتر است. بنابراین، تعداد اتم‌های کربن غیر برهم کنشی کمتری با آب، نسبت به آنچه در شکل ۱ وجود دارد، به دست می‌آید (شکل ۷).



شکل ۷



شکل ۱۲

در محاسبات ما، شرایط رطوبتی مشاهده شده به شرایط رطوبتی تئوری کاسی نزدیکتر است که در بخش نتایج نشان داده خواهد شد.

۴- نتایج و بحثها

ما ذرات با سایزهای مختلف شامل ۱۹۴۳، ۲۸۲۹، ۳۷۷۷، ۴۷۳۸ مولکول آب را شبیه سازی کردیم. برای هر مجموعه ای از قطره ی آب روی سطح گرافیتی، زاویه ی تماس استاتیکی را اندازه گرفتیم و نتایج در جدول ۴ نشان داده شده اند. در مورد صفحات با شیار، فاکتور f که در معادله ی کاسی تعریف شد، از رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$f = 1 - \frac{N_{C, grooves}}{N_{C, sheet}} \quad (16)$$

که $N_{C, grooves}$ تعداد اتم های کربن است که از صفحه جدا شده است تا شیارها ایجاد شوند و $N_{C, sheet}$ تعداد اتم های کربن در یک تک صفحه ی گرافن است.

جدول ۴

Flat Surface

Size	R	θ
1943	2.63 ± 0.08	79 ± 3
2829	3.02 ± 0.08	84 ± 3
3777	4.00 ± 0.08	87 ± 3
4738	4.09 ± 0.08	80 ± 2

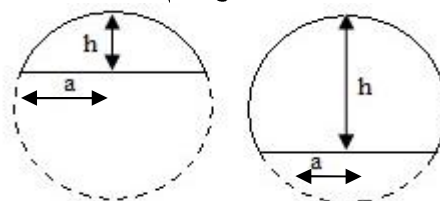
Rough Surface Type 1

Size	R	θ
1943	2.08 ± 0.08	113 ± 5
2829	2.25 ± 0.08	116 ± 5
3777	2.61 ± 0.08	116 ± 5
4738	3.03 ± 0.08	111 ± 4

Rough Surface Type 2

Size	R [nm]	θ
1943	2.17 ± 0.08	101 ± 5
2829	2.74 ± 0.08	91 ± 3
3777	2.99 ± 0.08	98 ± 3
4738	3.16 ± 0.08	104 ± 3

در حالت تعادل، این زاویه، زاویه ی تماس استاتیکی نامیده می شود. زاویه ی تماس استاتیکی از طریق پروفایل چگالی یا برش عمودی چگالی در قطره ی استوانه ای اندازه گرفته می شود. در این روش، امکان پذیر است تا طرح قطره از سطوح مایع- بخار و جامد- مایع را متصور سازیم. سطح مشترک بین مایع- بخار به صورت یک دایره درآمده تا ارتفاع h و فاصله a را همان طور که در شکل ۱۱ تعریف شده، استخراج کنیم.



شکل ۱۱

اگر a از h بزرگتر باشد، قطره ی آب روی یک سطح آب دوست باقی می ماند و زاویه ی تماس از رابطه زیر به دست می آید:

$$\theta = A \operatorname{rcsin}\left(\frac{a}{R}\right) \quad (11)$$

در حالی که اگر a کمتر از h باشد، قطره روی یک سطح آب گریز باقی می ماند و زاویه ی تماس از رابطه ی زیر به دست می آید:

$$\theta = \pi - A \operatorname{rcsin}\left(\frac{a}{R}\right) \quad (12)$$

توجه کنید که R شعاع دایره منطبق شده است:

$$R = \frac{1}{2h}(a^2 + h^2) \quad (13)$$

این روش تاکنون برای اندازه گیری زاویه ی تماس در کارهای پیشین مانند کار یانگ و همکارانش [۱۵] استفاده شده است [10].

آنالیز یک سیستم شیاردار دو احتمال را به دست می دهد. یا مولکول های آب در شیارها نفوذ نمی کنند (شکل ۱۲ سمت چپ) یا مولکول های آب داخل شیار نفوذ می کنند (شکل ۱۲ سمت راست) بسته به آنکه کدام شرایط مساعدتر است [10].

معادله ی ونزل تماس رطوبتی را توصیف می کند. (شکل ۱۲ سمت راست). بدین معنا که مولکول های آب داخل شیارها نفوذ می کنند و زاویه ی تماس از رابطه ی زیر به دست می آید:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (14)$$

به طوری که θ^* زاویه ی تماس رطوبتی، θ زاویه ی تماس یانگ برای یک سطح صاف و r فاکتور ناصافی می باشد که نسبت فضای حقیقی سطح جامد به فضای آشکار تعریف می گردد. بنابراین r همیشه از ۱ بزرگتر است.

وقتی مولکول های آب در شیارها نفوذ نمی کنند و قطره روی ستون ها باقی می ماند زاویه ی تماس توسط معادله ی کاسی توصیف می شود (شکل ۱۲ سمت چپ).

$$\cos \theta^* = f \cos \theta - (1-f) \quad (15)$$

به طوری که θ^* زاویه ی تماس ترکیبی، f و $(1-f)$ به ترتیب کسر سطح از سطح مشترک مایع- جامد و مایع- هوا می باشد.

جدول ۵

Rough Surface Type 3

Size	R [nm]	θ
1943	2.03 ± 0.08	116 ± 6
2829	2.20 ± 0.08	118 ± 6
3777	2.65 ± 0.08	116 ± 5
4738	3.06 ± 0.08	114 ± 4

سطح شیاردار نوع ۱

Size	f	θ_{flat}	θ^* computed from eq.15	θ Measured
1943	0.5	79	114	113
2829	0.5	84	117	116
3777	0.5	87	118	116
4738	0.5	80	114	111

سطح شیاردار نوع دوم

Size	f	θ_{flat}	θ^* computed from eq.15	θ Measured
1943	0.75	79	96	101
2829	0.75	84	100	91
3777	0.75	87	102	98
4738	0.75	80	97	104

سطح شیاردار نوع سوم

Size	f	θ_{flat}	θ^* computed from eq.15	θ Measured
1943	0.5	79	114	116
2829	0.5	84	117	118
3777	0.5	87	118	116
4738	0.5	80	114	114

صفحات هر دو نوع یک و سه اندازه گیری شد با پیش‌بینی‌های مدل کاسی در معادله ی ۱۵ که مبتنی بر اندازه گیری زاویه ی تماس ما روی یک سطح صاف است، قابل قیاس هستند. در واقع، یک نتیجه ی قابل ملاحظه است زیرا نظریه ی کاسی یک نظریه ی پیوستار ماکروسکوپی است. بنابراین، توانایی اش برای توصیف کردن سیستم های با مقیاس نانومتر محل بحث است چرا که اخیراً آزمایش شده است.

در حقیقت، نتایج آن با نتایج ما که اخیراً توسط یانگ و ژانگ [۱۰] گزارش شده است، مشابه می‌باشد. در این کار یک سیستم مدل مورد مطالعه قرار گرفت، و قابلیت کاربرد نظریه ی کاسی در مقیاس نانومتر تا مادامی که مایعات به داخل شیارها نفوذ نکنند، تصدیق شده است.

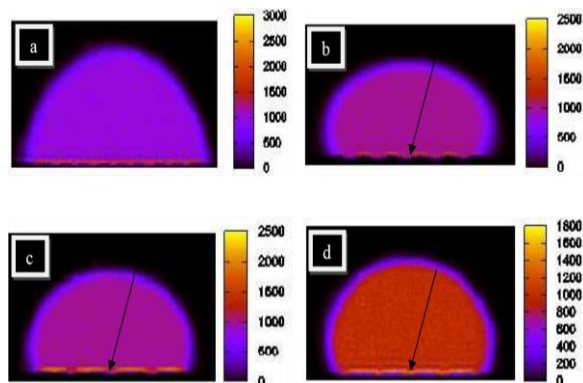
همچنین باید متذکر شویم که تغییر در زاویه ی تماسی که در اینجا گزارش شده است به طور کمی با یک مطالعه در گروهی که بر اساس محاسبه ی کشش های سطحی سیستم های مشابه انجام شده بود، سازگار است.

زاویه ی تماس قطرات روی سطح گرافیتی نوع دوم در مقایسه با صفحات نوع یک و سه مقدار کمتری دارد ولی از صفحات صاف بیشتر است. از جدول ۵ می‌توان ملاحظه کرد بزرگی تغییر از مرتبه 16° است. بنابراین، می‌توان گفت که سطح، آب دوستی کمتری در مقایسه با سطح نوع یک و سه دارد. بار دیگر نتایج از لحاظ کمی با نظریه ی کاسی در توافق است. در واقع می‌توان از معادله ی ۱۵ دید که با بزرگتر شدن فاکتور ناصافی، اثر آن بیشینه می‌شود. فاکتور ناصافی (f)، سطح نوع دو نسبت به نوع یک و سه زیاده‌تر است. بنابراین نظریه ی کاسی یک زاویه ی تماس بزرگتر برای سطوح نوع یک و سه پیش‌بینی می‌کند. این چیزی است که ما در محاسبات مربوط به زاویه ی تماسمان اندازه گرفتیم.

۱-۴- پروفایل‌های چگالی

مطابق توضیحات قبلی، زاویه ی تماس از حد فاصل (محیط مرئی) ذره به دست می‌آید که از پروفایل چگالی در قطره ی آب تعریف می‌شود. به منظور به دست آوردن این پروفایل‌ها، جعبه ی

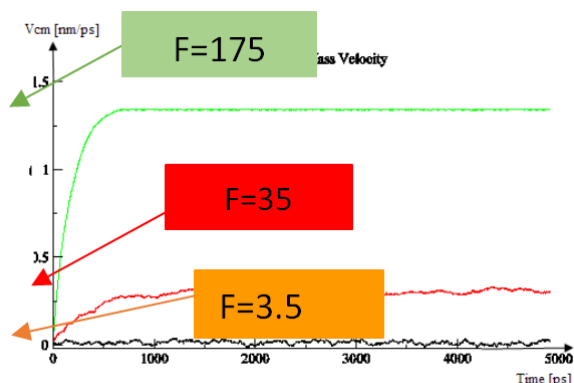
شبه سازی دراضلاع موازی به ابعاد $2A \times 51.6 \times 2$ تقسیم شده است. چگالی مکان های نقاط جعبه به ازاء هر 1ns تخمین زده شده و روی همه شبهه‌سازی‌ها میانگین گرفته شده بود.



شکل ۱۳

نتایج برای قطرات آب روی سطح صاف با مقدار تجربی و همچنین با شبهه‌سازی‌های قبلی سازگار است [۳]. همچنین ما می‌توانیم بیان کنیم که تغییر زاویه ی تماس با افزایش سایز و اندازه ی قطره ی آب قابل توجه نیست.

در مقایسه با قطره روی یک سطح صاف، نتایج قطره آب روی سطح شیاردار نوع یک و سه نشان داده شده است که در واقع سطح بسیار آب گریز است که با مطالعات قبلی همخوانی دارد [۲۴] [۲۵]. تغییر در زاویه ی تماس به اندازه ی 33° را به سختی مشاهده کردیم. باید توجه شود که هر دو صفحه فقط از لحاظ جهت شیارها فرق دارند. با وجود این، کسری از اتم‌های کربن که جدا شده بودند دقیقاً یکسان و مشابه بودند همان طور که در جدول ۵ نشان داده شده است. زاویه ی تماسی که در هر



شکل ۱۴

در جدول ۷ سرعت های ثابت میانگین (V_∞) و انحراف معیار استانداردشان (σ) بدست آمده اند. آنها برای هر سیستم به ازاء $t \geq 2ns$ محاسبه شده اند.

جدول ۷

Flat Surface

F [kJmol ⁻¹ nm ⁻¹]	V _∞ [nm/ps]	σ [nm/ps]
3.5	1.28x10 ⁻²	0.97x10 ⁻²
35	29.82x10 ⁻²	1.52x10 ⁻²
175	134.12x10 ⁻²	0.08x10 ⁻²

Surface type 1

F [kJmol ⁻¹ nm ⁻¹]	V _∞ [nm/ps]	σ [nm/ps]
3.5	0.26x10 ⁻²	1.1x10 ⁻²
35	1.0x10 ⁻²	1.1x10 ⁻²
175	6.6x10 ⁻²	1.3x10 ⁻²

Surface type 2

F [kJmol ⁻¹ nm ⁻¹]	V _∞ [nm/ps]	σ [nm/ps]
3.5	0.001x10 ⁻²	1.1x10 ⁻²
35	0.23x10 ⁻²	1.15x10 ⁻²
175	7.2x10 ⁻²	1.5x10 ⁻²

Surface type 3

F [kJmol ⁻¹ nm ⁻¹]	V _∞ [nm/ps]	σ [nm/ps]
3.5	0.6x10 ⁻²	1.0x10 ⁻²
35	4.75x10 ⁻²	1.2x10 ⁻²
175	95.4x10 ⁻²	4.7x10 ⁻²

از جدول ۷، می توان یک روند کلی را دریافت که می گوید قطره ی آب روی سطح صاف سریعتر از سطح ناصاف حرکت می کند. اما وقتی شیارها موازی نیروی خارجی ایجاد شوند، قطره با

از عکس فوری در شکل ۱۳ پروفایل چگالی تعدادی از لایه های مربوط به مولکول های سطحی آب رانشان می دهد می توان مشاهده کرد. این مطلب در مطالعات متعددی از شبیه سازی مولکولی آب- گرافیت آمده است. به غیر از آن لایه ها، همیشه از روی تابع چگالی می توان مجموعه را یک توده ی آبدار نظر گرفت. عکس d,c,b به ترتیب پروفایل چگالی قطره ی آب روی سطح گرافیت نوع یک، دو سه را نشان می دهد. فلش ها روی شکل ۱۳ به حضور چگالی بین شیارها اشاره دارند. به نظر می رسد که مولکول های آب می خواهند به داخل شیارها نفوذ کنند. اما، فاصله ی بین شیارها خیلی به اندازه ی مولکولی آب نزدیک است، بنابراین ممکن است از نفوذ جلوگیری شود. در واقع، آن چگالی جرم های ناشی از اتم های هیدروژن و نه اتم های اکسیژن که مشاهده شده اند می توانند به شیارها نفوذ کنند.

۲-۴- حرکت قطره ی آب توسط نیرو های خارجی

بعد از به تعادل رسیدن قطره ی آب روی سطوح گرافیتی، یک نیروی خارجی به منظور شروع حرکت قطره ی آب به کار برده شد. نیروی خارجی در جهت مثبت x روی جرم تک تک اتم های اکسیژن و هیدروژن و در جهت منفی x به هر اتم کربن اعمال گردید. نیروی خارجی به کار برده شده ی کلی به صورت F_{ex} بیان می شود:

$$F_{ex} = \sum_{i=1}^{N_H} m_H f_w + \sum_{i=1}^{N_O} m_O f_w - \sum_{i=1}^{N_C} m_C f_c \quad (17)$$

که F_{ex} صفر می باشد. N_H ، N_O و N_C به ترتیب تعداد اتم ها، m_H ، m_O و m_C جرم و f_w و f_c نیروی خارجی برای اتم های مایع و کربن هستند.

نیروهای خارجی را برای یک قطره ی آب متشکل از ۱۹۴۳ مولکول آب قرار گرفته شده روی یک سطح صاف و سه سطح ناصاف مختلف که در بخش ۳.۲ با اتم های یکسان در تمام سیستم ها به کار بردیم. تعداد اتم ها و اندازه ی نیروی خارجی در جدول ۶ گزارش شده است.

جدول ۶

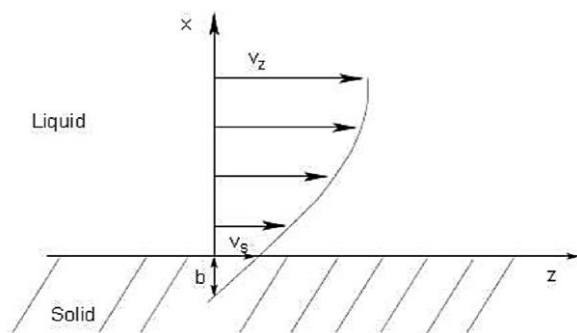
f_w [kJmol ⁻¹ nm ⁻¹ kg ⁻¹]	f_c [kJmol ⁻¹ nm ⁻¹ kg ⁻¹]	N_H	N_O	N_C	F_{ex} (fluid) [kJmol ⁻¹ nm ⁻¹]	F_{ex} (solid) [kJmol ⁻¹ nm ⁻¹]
0.0001	0.000062	3886	1943	4704	3.50	-3.50
0.001	0.00062	3886	1943	4704	34.99	-34.99
0.005	0.0031	3886	1943	4704	174.97	-174.97

ما سرعت مرکز جرم یک قطره ی آب را نسبت به زمان در طول شبیه سازی هایی با زمان 5ns محاسبه کردیم. رفتار وابستگی زمانی عنصر x و سرعت مرکز جرم قطره روی سطح صاف در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

شکل ۱۶ می توان متوجه شد که در حالت یکنواخت، قطره می غلتد.

زمانی که قطره روی یک سطح صاف قرار دارد، اکثر بردارها شدتشان صفر است، این نشان می دهد که مولکول آب یک حرکت براونی در چارچوب مرکز جرم آب دارد. از مطالعه ی میدان سرعت، نتیجه می گیریم که قطره ی آب روی سطح صاف سر می خورد در حالی که روی سطح ناصاف می غلتد.

دی ژن و یانگ و همکارانش اظهار داشتند که حرکت یک قطره ی ماکروسکوپیک توسط هندسه تماس (شکل تماس با سطح) کنترل می شود. یک قطره روی یک سطح آب گریز دارای یک شکل تقریباً کروی با توانایی غلتیدن روی یک سطح است، می باشد. در مقابل یک قطره روی یک سطح آب دوست به جای اینکه بغلتد سر می خورد، زیرا حرکتشان توسط هندسه ی سطح مشترک جامد و مایع کنترل می شود [28] [29]. نتایجی که به دست آوردیم، نشان می دهند که این رفتارها همچنین برای نانو-قطرات به کار می رود. یک روش برای فهمیدن پدیده ی اصطکاک می تواند بررسی شرط مرزی سرعت و طول لغزش باشد.



شکل ۱۷

با استفاده از شبیه سازی MD، سندر و همکارانش اخیراً دریافتند که درمورد آب روی الماس، مقدار طول لغزش به برهم کنش جامد-مایع و ناصافی سطح بستگی دارد. آنها دریافتند که طول لغزش برای یک سطح ناصاف همیشه کوچک تر از یک سطح صاف است. یعنی، اصطکاک در برهم کنش مایع-جامد توسط ناصافی سطح افزایش می یابد [27].

در مقایسه با مطالعات سندر و همکارانش، سیستم های ما رفتار مشابه دارند در حالی که سرعت قطره در مجاورت سطح روی یک سطح صاف نسبت به سطح ناصاف سریع تر است. در جدول ۷، سرعت ثابت برای تمام سیستم ها آورده شده است. می بینیم که قطره ی آب روی یک سطح صاف نسبت به یک سطح ناصاف سریع تر حرکت می کند. این بدین معنی است که اصطکاک بین جامد و مایع با ناصافی افزایش می یابد و حرکت قطره را مشکل می کند.

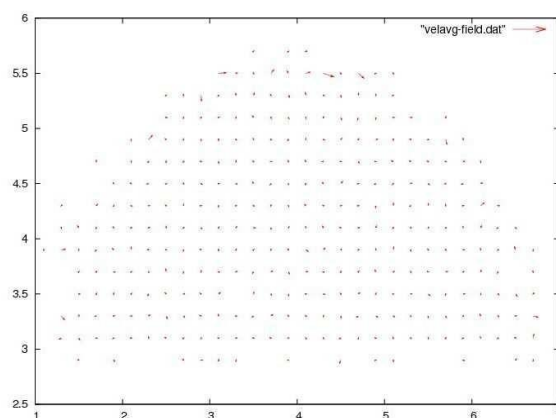
۳-۴- زاویه ی تماس دینامیکی

پسماند زاویه ی تماس نقش مهمی را در حرکت قطره به اندازه ی پدیده ی اصطکاک که مخالف حرکت است ایفا می کند، همانطور که هالورسون و همکارانش اشاره کردند در روی صفحاتی که شیب

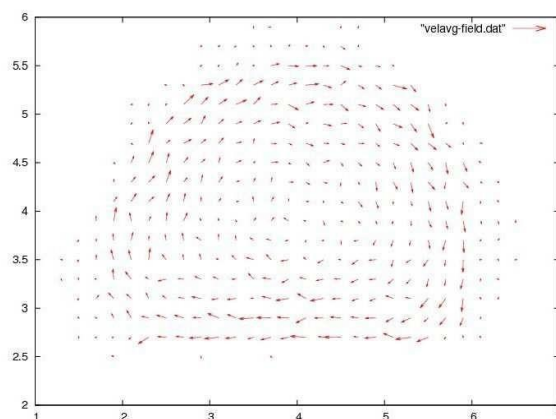
یک بزرگی قابل مقایسه با حرکت روی سطح صاف حرکت می کند. (یعنی سرعتش نسبت به دو سطح ناصاف دیگر بیشتر بوده و می توان آن را با سطح صاف مقایسه کرد).

از محاسبه σ بیان می کنیم که روی سطح صاف در حضور شدیدترین نیروی خارجی نوسانات V_{∞} نسبت به سیستم های دیگر بسیار کوچک است. در مقابل، این اختلافات برای شدید ترین میدان اعمال شده به مجموعه ی سطح ناصاف با شیارهای موازی میدان خارجی نسبت به سیستم های دیگر بزرگتر هستند. از جدول ۷ درمی یابیم که سرعت قطره ی آب روی یک سطح ناصاف نسبت به زمانی که روی یک سطح صاف حرکت می کند کند تر است. به نظر می رسد که ضریب اصطکاک وقتی که سطح شیاردار است، افزایش می یابد.

برای فهمیدن بهتر مطلب، میدان های سرعت ثابت در قطره را وقتی که روی سطح صاف و ناصاف نوع ۱ حرکت می کند، رسم کرده ایم. این پروفایل ها در چارچوب مرکز جرم قطره محاسبه شده اند.



شکل ۱۵



شکل ۱۶

همانطور که ملاحظه می کنیم میدان سرعت ثابت در قطره ی آب روی سطح صاف (شکل ۱۵) و روی سطح ناصاف (شکل ۱۶)، رفتار متفاوتی را نشان می دهد. در هر دو نمودار بردارها سرعت میانگین یک المان با حجم $2 \times 51.6 \times 2 A^{\circ 3}$ در چارچوب مرکز جرم قطره را بیان می کند. در مورد قطره ی روی سطح ناصاف

می توانیم ملاحظه کنیم که در تمام موارد زاویه ی تماس پسین مقدار کم تری نسبت پیشین دارد. به علاوه، وقتی نیروی خارجی افزایش می یابد، اختلاف بین آنها زیاد می شود. این اختلاف ناشی از اندازه گیری زاویه ی تماس از تصویر چگالی با یک بررسی اجمالی است.

با این وجود نتایج با مطالعه های قبلی نظیر کار هانگ و همکارانش [12] سازگار است. اختلاف در زاویه ی تماس برای تمام سیستم ها کاملاً مشابه است. این اختلافات تنها بین 1° تا 5° تغییر می کند.

۵- نتیجه گیری

محاسبات برای یک سیستم که از قطره ی آب مایع تولید شده بود و تعادل آن روی یک سطح گرافیت به وسیله ی شبیه سازی های دینامیک مولکولی شرح داده شد. ما قطره با سایزهای مختلف را تولید کردیم. همچنین، یک مطالعه در مورد انتخاب شعاع قطع برای واکنش های بین مولکولی لازم بود. متعاقباً، برای چهار سیستم مختلف، شبیه سازی هایی انجام دادیم: قطره ی آب روی یک سطح صاف و سه سطح شیاردار مختلف.

در قسمتی که سیستم ها در حالت استاتیک قرار گرفتند، زاویه ی تماس قطره ی روی سطح گرافیت را به دست آوردیم. مقادیر را سازگار با آزمایشات و مطالعات قبلی یافتیم.

همچنین با افزایش سایز قطره، زاویه ی تماس تغییر خاصی نمی کند. آب گریزی با ناصافی سطح افزایش می یابد.

از نظر کمی، نتایجمان را که با سیستم های نانو متری سروکار داشت، با نظریه ی ماکروسکوپی کاسی سازگار یافتیم.

در ارتباط با دینامیک سیستم ها، دریافتیم زمانی که نیروی ثابت به قطره اعمال می گردد و آن قطره روی سطح صاف نسبت به سطح ناصاف سریع تر حرکت می کند. اما وقتی شیارها موازی نیروی خارجی هستند، قطره با سرعت ثابتی که اندازه ی آن قابل مقایسه با سرعت حرکت روی سطح صاف است حرکت می کند. به دلیل این که اصطکاک بین جامد و مایع در اثر ناصافی افزایش می یابد، این اتفاق می افتد.

همچنین مشاهده کردیم که قطره ی آب روی یک سطح صاف سر می خورد در حالی که روی یک سطح ناصاف می غلتد که این رفتار متناسب است با قطرات ماکروسکوپیکی که حرکتشان به وسیله ی هندسه ی سطح تعیین می شود.

پسماند زاویه ی تماس در حالت ثابت تنها از 1° تا 5° تغییر می کند. فعالیت های گسترش یافته در افزایش مطالعات در حوزه ی مهندسی مواد بسیار مهم بودند.

۶- منابع

[1] H. Asakura, A. Nakajima, M. Sakai, S. Suzuki, Y. Kameshima and K. Okada "Deformation and motion by gravity and magnetic field of a droplet of waterbased magnetic fluid on a hydrophobic surface" Applied Surface Science, 2007, Volume 253, pages 3098–3102

رطوبتی دارند حرکت یک قطره باعث ایجاد تعادل بین نیروی اصطکاک و اختلاف زاویه ی تماس می شود [4].

زمانی که قطره ی آب حرکتش را تحت میدان خارجی شروع می کند، بین زاویه ی تماس پسین و پیشین اختلافی وجود دارد. برای اندازه گیری زاویه ی تماس دینامیکی، یک روش مشابه با روش استاتیکی استفاده می شود. تفاوتی که اینجا وجود دارد این است که به جای یک دایره لازم است دو دایره رسم کنیم. مقادیر زاویه ی تماس پسین و پیشین در جدول ۸ آمده است.

جدول ۸

زاویه ی پسین

Flat	R	θ_R
F_1	2.60	77 ± 2
F_2	25.16	77 ± 2
F_3	25.34	82 ± 2
Type 1	R	θ
F_1	19.68	114 ± 4
F_2	19.11	115 ± 4
F_3	18.91	112 ± 4
Type 2	R	θ
F_1	20.87	96 ± 3
F_2	20.21	100 ± 3
F_3	21.26	95 ± 3
Type 3	R	θ
F_1	19.82	111 ± 4
F_2	19.29	110 ± 4
F_3	19.16	110 ± 4

زاویه ی پیشین

Flat	R	θ_A
F_1	2.47	78 ± 2
F_2	24.46	79 ± 2
F_3	24.74	84 ± 2
Type 1	R	θ
F_1	19.63	115 ± 2
F_2	19.02	116 ± 2
F_3	18.38	115 ± 2
Type 2	R	θ
F_1	20.42	99 ± 3
F_2	19.66	104 ± 3
F_3	20.22	100 ± 3
Type 3	R	θ
F_1	19.57	112 ± 4
F_2	18.70	113 ± 4
F_3	18.40	114 ± 4

- [2] T. Werder, J. H. Walther, R. L. Jaffe and P. Koumoutsakos "Water-Carbon Interactions: Potential Energy Calibration Using Experimental Data" Proceedings of the Nano Technology Conference and Trade Show, 2003, Volume 3, pages 546-548
- [3] T. Werder, J. H. Walther, R. L. Jaffe, T. Halicioglu, and P. Koumoutsakos, "On the Water-Carbon Interaction for Use in Molecular Dynamics Simulations of Graphite and Carbon Nanotubes", The Journal of Physical Chemistry, 2003, Volume 107, page 1345
- [4] J. D. Halverson, C. Maldarelli, A. Couzis, and J. Koplik, "A molecular dynamics study of the motion of a nanodroplet of pure liquid on a wetting gradient", The Journal of Physical Chemistry, 2008, Volume 129, page 164708
- [5] B. Shi and V. K. Dhir, "Molecular dynamics simulation of the contact angle of liquids on solid surfaces", The Journal of Chemical Physics, 2009, Volume 130, pages 034705-1 – 034705-5
- [6] S. Maruyama, T. Kimura and M. Lu, "Molecular scale aspects of liquid contact on a solid surface", Thermal Science & Engineering, 2002, Volume 10, pages 23-29
- [7] S. Matsumoto, S. Maruyama and H. Saruwatari, "A molecular dynamics simulation of a liquid droplet on a solid surface", Thermal Engineering Conference, ASME, 1995, Volume 2, pages 557 – 562
- [8] J. H. Park and N. R. Aluru, "Temperature-dependent wettability on a titanium dioxide surface", Molecular Simulation, 2009, Volume 35, pages 31 – 37
- [9] M. Lundgren, N. L. Allan, and T. Cosgrove. "Molecular dynamics study of wetting of a pillar surface", Langmuir, 2003, Volume 19, pages 7127 – 7129
- [10] X. Young and L. T. Zhang, "Nanoscale wetting on groove-patterned surfaces", Langmuir, 2009, Volume 25, pages 5045 – 5053
- [11] J. T. Hirvi and T. A. Pakkanen, "Wetting of nanogrooved polymer surfaces" Lagmuir, 2007, Volume 23, pages 7724 – 7729
- [12] S. D. Hong, M. Y. Ha, S. Balachandar, "Static and dynamic contact angles of water droplet on a solid surface using molecular dynamics simulation" Journal of Colloid and interface Science, 2009, Volue 339, pages 187 – 195.
- [13] S. Pal, H. Weiss, H. Keller and F. Müller-Plathe, "Effect of nanostructure on the properties of water at the water-hydrophobic interface: a molecular dynamics study", Langmuir, 2005, Volume 21, pages 3699-3709
- [14] M. P. Allen and D. J. Tildesley, "Computer simulation of liquids", Oxford University Press 1987, Volume 2, pages 71-108.
- [15] D. Frenkel and B. Smit, "Understanding Molecular Simulation", Academic Press 2002, Volume 2, page 63-105.
- [16] P. E. Smith, and W. F. van Gunsteren., "Reaction Field Effects on the Simulated Properties of Liquid Water", Molecular Simulation, 1995, Volume 15, pages 233-245
- [17] S. Senapati and A. Chandra, "Dielectric Constant of Water Confined in a Nanocavity", The Journal of Physical Chemistry, 2001, Volume 105, pages 5106-5109.
- [18] D. Bedrov and G. D. Smith, "Molecular Dynamics Simulation Study of the Structure of Poly(ethylene oxide) Brushes on Nonpolar Surfaces in Aqueous Solution", Langmuir, 2006, Volume 22, pages 6189–6194
- [19] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, "The Missing Term in Effective Pair Potentials" Journal of Physical Chemistry, 1987, Volume 91, pages 6269-6271
- [20] F. Müller-Plathe, "YASP: A molecular simulation package", Computer Physics Communications, 1993, Volume 78, pages 77-94
- [21] V. G. Baidakov, G. G. Chernykh and S. P. Protsenko, "Effect of the cut-off radius of the intermolecular potential on phase equilibrium and surface tension in Lennard-Jones systems", Chemical Physics Letters, 2000, Volume 321, pages 315 – 320
- [22] C. Vega and E. de Miguel, "Surface tension of the most popular models of water by using the test-area simulation method", The Journal of Physical Chemistry, 2007, Volume 126, page 154707
- [23] J. Servantie and M. Müller "Statics and dynamics of a cylindrical droplet under an external body force", The Journal of Physical Chemistry, 2008, Volume 128, page 14709
- [24] M. Lundgren, N. L. Allan and T. Cosgrove "Modeling of Wetting: A Study of Nanowetting at Rough and Heterogeneous Surfaces" Langmuir, 2007, Volume 23, pages 1187 – 1194
- [25] S. Pal, H. Weiss, H. Keller, and F. Müller-Plathe "Effect of Nanostructure on the



Properties of Water at the Water-Hydrophobic Interface: A Molecular Dynamics Simulation” *Langmuir*, 2005, Volume 21, pages 3699-3709

[26] N. K. Ahmed and M. Hecht “A boundary condition with adjustable slip length for Lattice Boltzmann Simulations” *Soft condensed materials*, 2009, arXiv:0907.2877v2, pages 1 – 14

[27] C. Sendner, D. Horinek, L. Bocquet, and R. R. Netz, “Interfacial Water at Hydrophobic and

Hydrophilic Surfaces: Slip, Viscosity, and Diffusion” *Langmuir*, 2009, Volume 25, pages 10768 - 10781

[28] P. G. Gennes, “Wetting: Statics and Dynamics” *Reviews of Modern Physics*, 1985, Volume 57, pages 827 – 863

[29] C. Yang, U. Tartaglino, and B. N. J. Persson, “Influence of Surface Roughness on Superhydrophobicity” *Physical Review Letters*, 2006, Volume 97, page 116103