

液态 Ag 薄膜在修饰的石墨烯表面的形态演变及其界面性质

赵珍阳 李涛 李肖音 李雄鹰 李辉

Interfacial properties and morphological evolution of liquid Ag film on the modified graphene

Zhao Zhen-Yang Li Tao Li Xiao-Yin Li Xiong-Ying Li Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 069601 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.069601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.069601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

熔融 TiAl 合金纳米粒子在 TiAl(001) 基底表面凝结过程中微观结构演变的原子尺度模拟

Atomical simulations of structural changes of a melted TiAl alloy particle on TiAl (001) substrate

物理学报.2015, 64(24): 243103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243103>不同取向角下 CO₂ 分子波长

依赖的垂直谐波效率

Wavelength-dependent perpendicular-harmonics efficiency from oriented CO₂ molecule

物理学报.2015, 64(18): 183102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.183102>

硅功能化石墨烯负极材料的粗粒模型

Coarse-grain model of silicon functionalized graphene as anode material for lithium ion batteries

物理学报.2015, 64(14): 143101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.143101>

H+Li₂: 一个典型的释能反应体系及其含时动力学研究

H + Li₂: a typical exothermic reactive system and its time-dependent dynamics investigation

物理学报.2015, 64(6): 063101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.063101>

多层纳米 AlGa_N 薄膜制备及其场发射性能

Preparations and field emission properties of multilayer AlGa_N nanofilm

物理学报.2016, 65(23): 236803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.236803>

液态 Ag 薄膜在修饰的石墨烯表面的形态演变及其界面性质*

赵珍阳 李涛 李肖音 李雄鹰 李辉†

(山东大学, 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061)

(2016 年 10 月 13 日收到; 2016 年 11 月 30 日收到修改稿)

利用分子动力学方法模拟了纳米尺度下液态 Ag 在表面修饰的石墨烯表面的界面现象. 研究表明: Ag 液滴在石墨烯表面发生反润湿现象, 势函数参数、基体表面结构、Ag 液膜厚度以及液膜形状对液膜的润湿性及形态变化均有显著影响, 这些条件的改变都将会影响液滴的反润湿性, 使液滴的脱离时间和脱离速度发生改变. 此外, 通过设置双液膜体系, 研究了两液膜的桥接、断裂或融合、脱离过程. 该研究对深入认识超疏水表面以及如何控制液滴的收缩和融合具有重要意义.

关键词: 分子动力学模拟, Ag 液膜, 修饰的石墨烯, 反润湿

PACS: 96.25.jk, 31.15.xv, 68.55.-a, 81.05.U-

DOI: 10.7498/aps.66.069601

1 引言

界面润湿现象一直以来都吸引着科学家的极大关注. 润湿不仅对自然界中动物、植物的各类生命现象产生直接影响, 而且在人类社会中也起着非常重要的作用, 影响着人们的日常生活与工农业生产, 因此在科学研究领域中占据着重要地位. 用于处理界面现象的常见模型有三种: Gibbs 模型^[1,2], Guggenheim 模型^[3-6]和物理界面模型^[7]. 润湿现象主要研究的是液体对固体表面的亲和情况. 液体在固体表面上的润湿可分为附着润湿(沾湿)、浸渍润湿(浸湿)和铺展润湿三种情况. 液体与固体接触时会出现润湿、反弹、反润湿、断裂和融合等现象, 其实质就是材料表面润湿性和液滴形态演变之间的问题. 润湿在国防和工业上都具有广泛的应用, 尤其是在材料领域. 例如铸造、除渣工艺、结晶过程的形核与长大、孕育处理、复合材料的制备等都与润湿性密切相关. 例如, 铸造工艺时要求铸模与液态有合适的接触角, 不然将难以脱模; 熔炼、冶金过

程要求钢水与炉渣不润湿以便扒渣, 钢水与炉壁也不能润湿, 否则腐蚀炉壁; 熔剂热镀时使用合适的助镀剂保证耐蚀合金能够润湿基体金属等.

近来, 润湿角大于 150° 的超疏水和润湿角接近 0° 的超亲水材料引起了人们极大的兴趣, 因为这些材料具有广阔的应用前景^[8,9]. 例如, 超疏水材料已经被用来制作具有防雪、防污和防止黏附堵塞性能的天线、门窗, 船只、潜艇的光滑外壳, 注射器针尖, 纺织品、皮革制品等新型材料^[10]. 自然界中存在许多超疏水的植物叶面和花瓣面. Barthlott 和 Neinhuis^[11]在研究荷叶的自清洁效应时, 发现荷叶表面分布许多微米/纳米级乳突结构, 微米乳突大小在 $5\text{--}9\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 平均间距为 $12\text{ }\mu\text{m}$, 纳米乳突直径为 200 nm . 换言之, 荷叶表面上布满了微米突起结构, 而微米突起结构上又布满了纳米突起结构. 这些结构的尺寸以及它们的间距尺寸远小于液滴的尺寸, 所以雨水滴落到荷叶表面时就不会铺展而只能收缩形成水滴, 这些水滴在荷叶表面滚动滑落时会带走污物, 从而成就荷叶的自清洁特性. 水滴在荷叶表面的静态接触角 $>150^\circ$, 滚动角 $<5^\circ$,

* 国家自然科学基金(批准号: 51671114)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lihuilmy@hotmail.com

说明荷叶对水滴呈现出高度的排斥性, 被称为“荷叶效应”^[11,12]. 后来, 人们把具有“荷叶效应”的表面统称为超疏水表面, 这类表面因具有自清洁特性而备受瞩目. 因此, 关于材料表面润湿性的研究以及具有特殊润湿性的多功能材料的研发早已引起人们广泛关注. 而对超疏水材料的研究更是有助于自清洁材料的开发和应用.

水滴超疏水性的研究和重要应用使我们意识到研究金属液滴的“超疏水性” also 具有重要意义. Habenicht 等^[13]首次证明了 Au 液滴能够通过其表面能转化为动能而收缩, 并且进一步脱离基体, 即 Au 液滴出现了反润湿行为, 表现出超疏水性质. Afkhami 和 Kondic^[14]研究了 Cu 液膜在基体上的形态演变和反润湿性, 并指出形态的演变主要依赖于它的原始形状和它与基体的接触角. 碳纳米管和石墨烯具有优异的电学和力学性能, 可以作为增强相添加到金属材料和高分子材料中以提高这些材料的综合性能. 因此使用碳纳米管和石墨烯材料来研究金属液滴的润湿性及形态演变具有重要的学术意义和应用价值, 本文研究了 Ag 金属液滴在碳纳米材料表面的反润湿性及形态演变, 讨论了利用调控液膜尺寸和微结构修饰材料表面的方法来控制石墨烯表面厌水性和反润湿性.

2 模型及模拟方法

2.1 模型构建

本文研究了不同厚度(H)和不同直径(D)的 Ag 液膜在三种碳纳米材料表面的反润湿行为. 如

图 1(a) 所示, 这三种衬底分别是: 具有完美正六边形的双层石墨烯(double graphene, DG), 由 (10, 10) 碳纳米管平行排列组成的碳纳米管衬底(vertical carbon nanotube, VCNT), 碳纳米管修饰的石墨烯(pillared graphene, PG). 所有碳纳米管直径是 13.56 Å, 在碳纳米管衬底中相邻两碳纳米管的间隙尺寸是 3.4 Å. 在 PG 衬底中, 碳纳米管处在正六边形的六个角和中心位置, 高度是 h , 间隙尺寸是 a , 见图 1(b). 银液膜的获取方法: 首先获得在 1500, 1600, 1700, 1800, 1900 和 2000 K 时平衡态的块体银, 然后切取不同厚度 (3, 5, 7 和 10 Å)、不同直径 (135.6, 150, 162.72 和 176.28 Å) 和不同形状的银液膜. 并将其放置到碳纳米材料表面的中心位置, 与衬底的间隙尺寸是 3.0 Å.

2.2 模拟过程

整个模拟过程是利用分子动力学软件 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) 在 NVT 系综下实现的^[15]. 采用嵌入原子(EAM)势函数^[16]来模拟铜原子之间的相互作用; 采用 AIREBO 势函数^[17]计算 C-C 相互作用; 采用 12-6 Lennard-Jones (LJ) 势函数(势阱深度 $\varepsilon = 0.006$ eV, 黏附直径 $\sigma = 2.5$ Å)来描述金属和碳之间的相互作用^[18]. 通过 LJ 势函数得到的银液滴与石墨烯表面的接触角为 134.2°, 与实验值 129°^[19]接近. 模拟过程中所有衬底都被固定住. 利用 Nose-Hoover 方法控制系统的温度, 采用 velocity-verlet^[20]算法求解动力学方程, 时间步长为 1.0 fs.

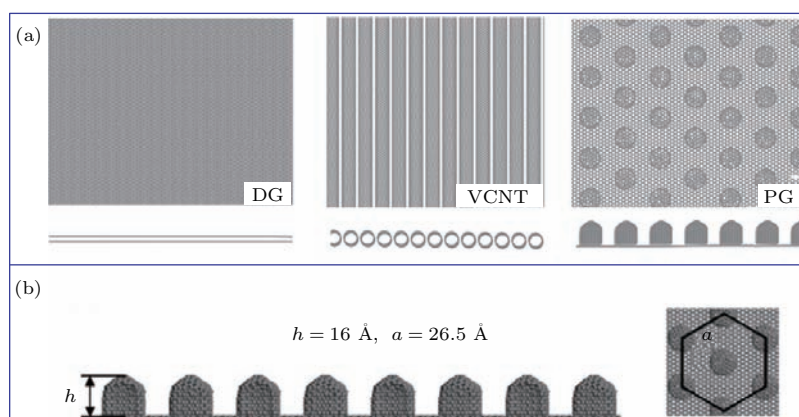


图 1 基体 (a) 三种不同碳材料基体示意图; (b) PG 基体示意图

Fig. 1. Substrates: (a) Three different carbon-based substrates; (b) PG substrate.

3 结果与讨论

3.1 LJ势函数参数 ε 对液膜形态演变的影响

图2给出了LJ势函数参数 ε 对液膜形态演变的影响. 首先, 我们发现Ag液膜在石墨烯基体上进行形态演变的过程中出现反润湿性, 在经过一定时间之后, 能够脱离基体, 形成一个球状的液滴. 我们以液滴与基体的接触面积减小到零时

的时间作为脱离时间^[21]. ε 为0.005, 0.006, 0.007, 0.008 eV时各自对应的脱离时间 t_d 分别为95, 104, 109, 132 ps. 由图2(e)和图2(f)可知, 随着 ε 数值增大, 液膜脱离速度 v_d 减小, 并且液滴脱离基体的现象发生的时刻推后. 这是因为 ε 是势阱深度, 反映的是两个原子间相互吸引作用的强弱, ε 越大, 表示C-Ag之间相互作用越强. 而C-Ag之间的作用力抑制了液膜的收缩和液滴的脱离, 因此随 ε 增大, 液膜的收缩速度和脱离速度都受到相应抑制.

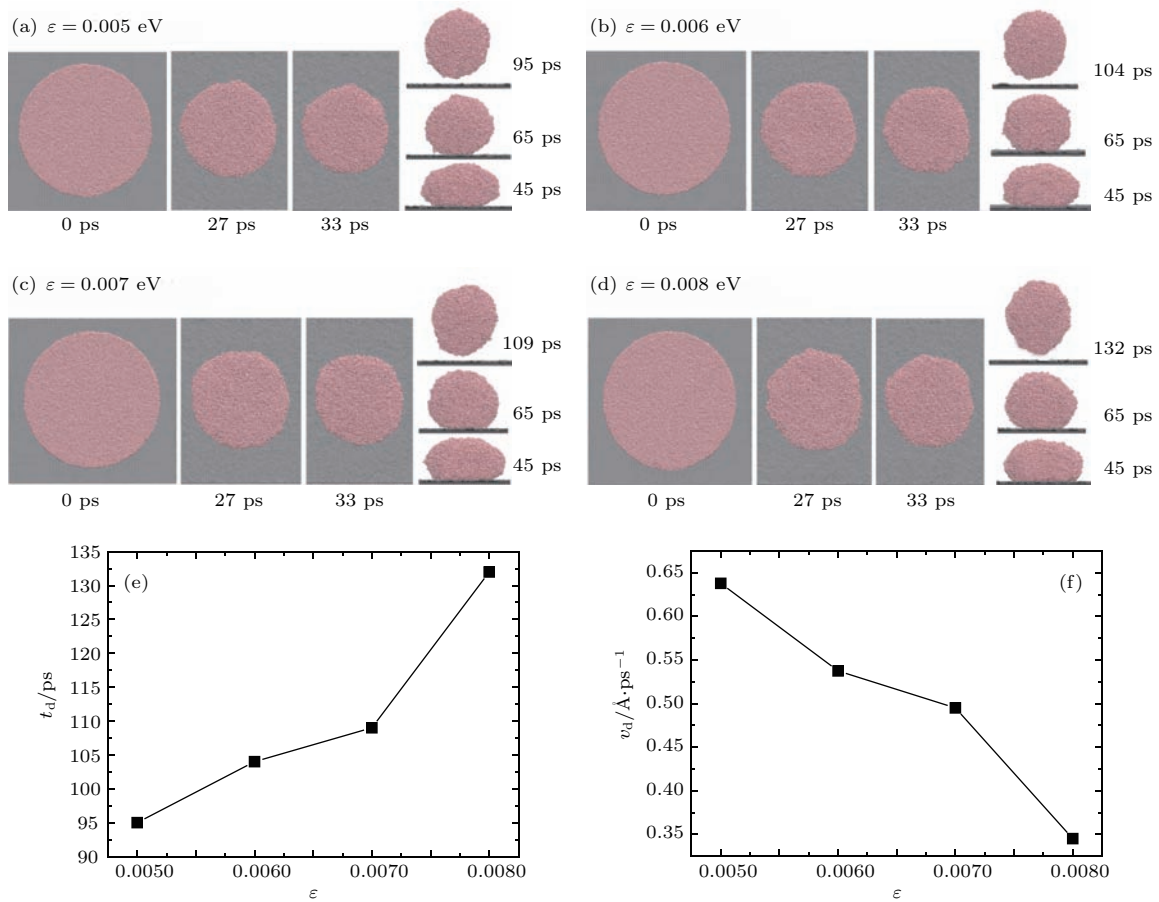


图2 (网刊彩色) LJ参数对液膜形态演变的影响 (a) $\varepsilon = 0.005$ eV; (b) $\varepsilon = 0.006$ eV; (c) $\varepsilon = 0.007$ eV; (d) $\varepsilon = 0.008$ eV; (e) t_d 随 ε 变化; (f) v_d 随 ε 变化

Fig. 2. (color online) The effects of LJ parameters on the morphological evolution of film: (a) $\varepsilon = 0.005$ eV; (b) $\varepsilon = 0.006$ eV; (c) $\varepsilon = 0.007$ eV; (d) $\varepsilon = 0.008$ eV; (e) change of t_d with ε ; (f) change of v_d with ε .

3.2 基体表面结构对Ag液膜形态演变的影响

为了研究基体表面纳米结构对液膜反润湿现象的影响, 我们选取直径 $D = 206.58$ $\text{\AA}$, 厚度 $H = 15$ $\text{\AA}$ 的Ag液膜, 并将其放在不同衬底上. 由图3可知, 液滴在不同基体上的收缩过程有很大

差异, 这导致了液滴脱离表面的时刻不同. DG表面脱离最晚, t_d 为104 ps; VCNT表面稍快, t_d 为94 ps; PG表面液滴的脱离最早, t_d 为84 ps. 此外, 液滴脱离速度 v_d 也随基体不同而不同, DG表面 v_d 为0.540 $\text{\AA}/\text{ps}$, VCNT表面 v_d 为0.631 $\text{\AA}/\text{ps}$, PG表面 v_d 为0.732 $\text{\AA}/\text{ps}$, 这与脱离时刻的早晚相对应. 从能量角度分析, 由于液滴的大小恒定, 在不同基

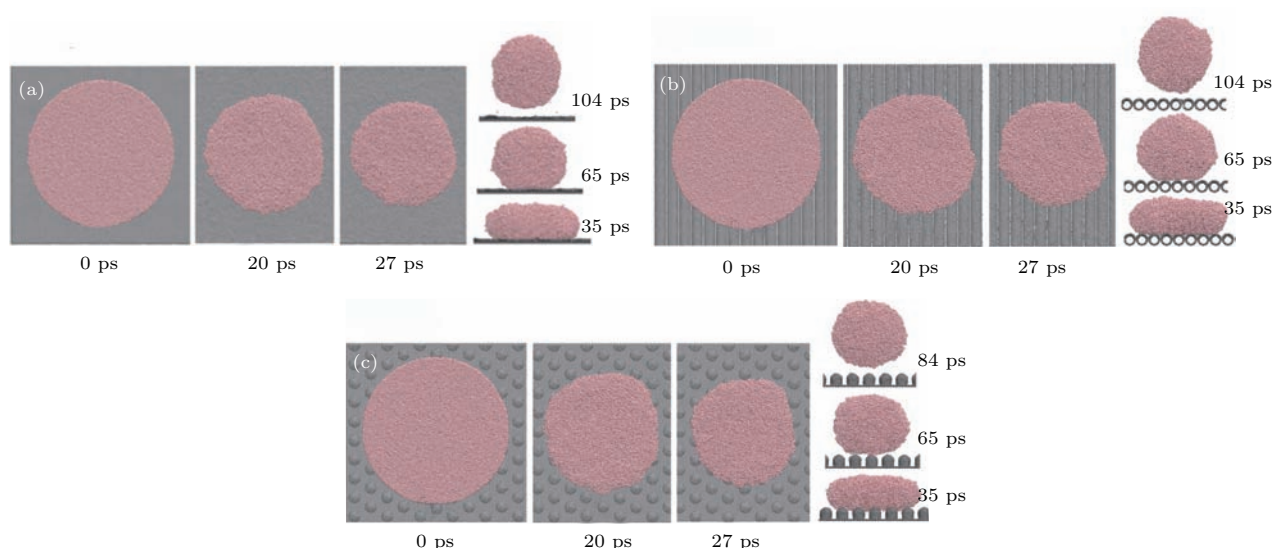


图3 (网刊彩色) 不同基体上液膜形态演变 (a) DG; (b) VCNT; (c) PG

Fig. 3. (color online) Morphological evolution of films on different substrates: (a) DG; (b) VCNT; (c) PG.

体上液滴的 $E_{\text{Ag-Ag}}$ 相同, 但是不同基体与液滴的接触面积不同, 导致 $E_{\text{C-Ag}}$ 不同, 因而产生的对液滴运动的阻力也不同, 造成不同基体上液滴的脱离时间和脱离速度均不同. 由于 PG 基体与液滴的接触面积最小, $E_{\text{C-Ag}}$ 最小, 液滴获得的动能最大, 因此液滴的脱离速度最大, 脱离时间最早.

3.3 Ag 液膜尺寸对形态演变的影响

3.3.1 Ag 液膜厚度对形态演变的影响

我们选取直径 $D = 206.58 \text{ \AA}$, 厚度分别为 15, 13, 10, 9, 7, 5 $\text{\AA}$ 的圆盘状 Ag 液膜来研究 Ag 液膜厚度对形态演变的影响, 基体选用 PG, 其他模拟条件不变. 如图 4 所示, 不同厚度 Ag 液膜的收缩速度不同, 自基体脱离的时间也不同, 图 4(a)–(f) 分别对应的脱离时间为 84, 77, 69, 62, 59, 57 ps, 脱离速度也随液膜厚度的不同而发生变化. t_d , v_d 随液膜厚度变化情况如图 5 所示. 从能量角度来说, 液膜厚度不同, Ag 原子数目也不同, 因此体系的 $E_{\text{Ag-Ag}}$, $\Delta E_{\text{Ag-Ag}}$ 以及 $E_{\text{C-Ag}}$, $\Delta E_{\text{C-Ag}}$ 也不同, 使得不同体系中液滴获得的动能不尽相同, 液膜收缩速度及液滴脱离速度也会随之发生变化, 相应地, 液滴的脱离时刻也发生变化.

此外, 随液膜厚度的减小, 脱离时刻提前. 厚度在 7 $\text{\AA}$ 以上时, 脱离速度随液膜厚度的减小而增大, 但当厚度减小到 5 $\text{\AA}$ 时, 脱离速度反而减小, 这与 $H = 5 \text{ \AA}$ 时特殊的形态演变行为有关. 如图 4 所

示, 液膜厚度在 7 $\text{\AA}$ 以上时均未出现孔洞, 而当厚度降到 5 $\text{\AA}$ 时, 液膜先是破裂出现多个纳米微孔, 随后这些小的纳米微孔逐渐聚合成一个大的孔洞, 最后随着液膜的收缩孔洞消失. 此后液膜将继续收缩并最终出现液滴的脱离现象, 由于孔洞的出现, 使其脱离时获得动能减小, 因此出现脱离速度减小的情况. 这表明可以通过改变液膜的厚度来防止孔洞的产生, 这一现象对控制薄膜和涂层的均匀性和稳定性有很大作用.

3.3.2 Ag 液膜形状参数对形态演变的影响

为了研究液膜初始形状对反润湿行为的影响, 我们分别选用初始形状为圆形、正六边形、正方形的 Ag 液膜进行模拟计算. 为保证这三个体系中 Ag 原子数目一致, 设置圆形液膜直径 $D = 206.58 \text{ \AA}$, 正六边形液膜边长 $a = 113.581 \text{ \AA}$, 正方形液膜边长 $a = 183.077 \text{ \AA}$, 液膜厚度 H 均为 15 $\text{\AA}$. 基体仍选取 PG, 其他模拟条件不变.

图 6(a) 所示为圆形液膜在 PG 表面的形态演变过程. 我们可以看到, 整个过程中液膜均保持圆形, 过程仍可分为液膜收缩阶段和液滴自基体的脱离阶段这两部分, 84 ps 时液滴脱离基体表面, 计算得到的液滴脱离速度 v_d 为 0.732 $\text{\AA}/\text{ps}$.

图 6(b) 为正六边形液膜在 PG 表面的形态演变过程图. 由图 6(b) 可得, 正六边形液膜在向中心收缩的过程中边角逐渐钝化, 尖角逐渐变为平滑的曲线, 最后正六边形演变为圆形, 这是由于液滴在

收缩的过程中为了减小表面能而使形状变的更加圆整。随后发生球形液滴自基体表面的脱离现象。这种情况下液滴的脱离时间 t_d 为89 ps, 脱离速度 v_d 为0.700 Å/ps. 图6(c)为正方形液膜在PG表面的形态演变过程图。由图6(c)可得, 正方形液膜在

向中心收缩的过程中也发生了尖角的钝化, 且正方形液膜边上的收缩速度大于四个角上的收缩速度, 因此才使得正方形的边出现如图所示内凹的现象。最后正方形液膜也收缩成圆形, 其脱离时刻 t_d 和脱离速度 v_d 分别为90 ps和0.697 Å/ps.

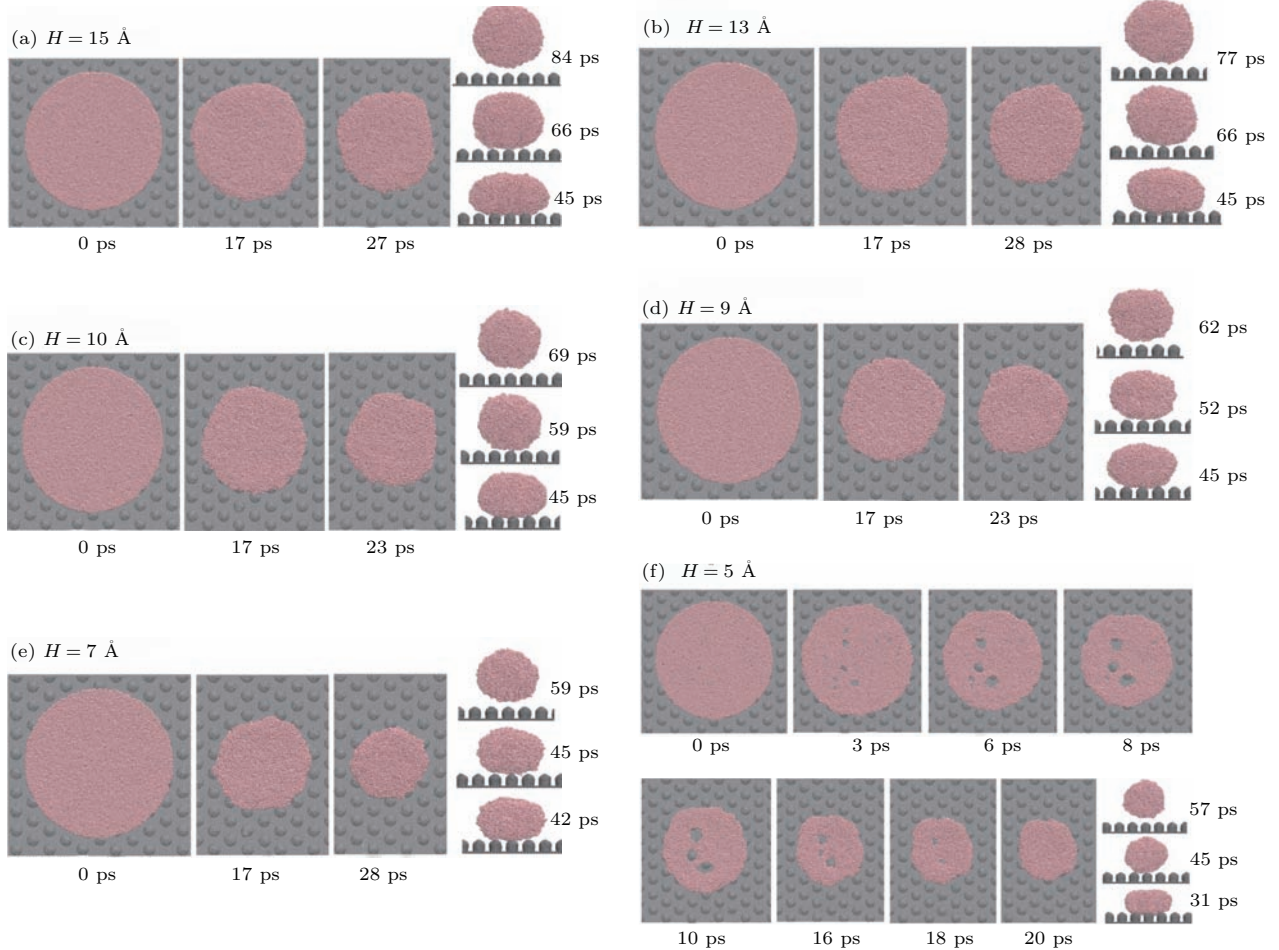


图4 (网刊彩色) 不同厚度Ag液膜在PG上的形态演变 (a) $H = 15$ Å; (b) $H = 13$ Å; (c) $H = 10$ Å; (d) $H = 9$ Å; (e) $H = 7$ Å; (f) $H = 5$ Å

Fig. 4. (color online) Morphological evolution of Ag films with different thickness on the PG: (a) $H = 15$ Å; (b) $H = 13$ Å; (c) $H = 10$ Å; (d) $H = 9$ Å; (e) $H = 7$ Å; (f) $H = 5$ Å.

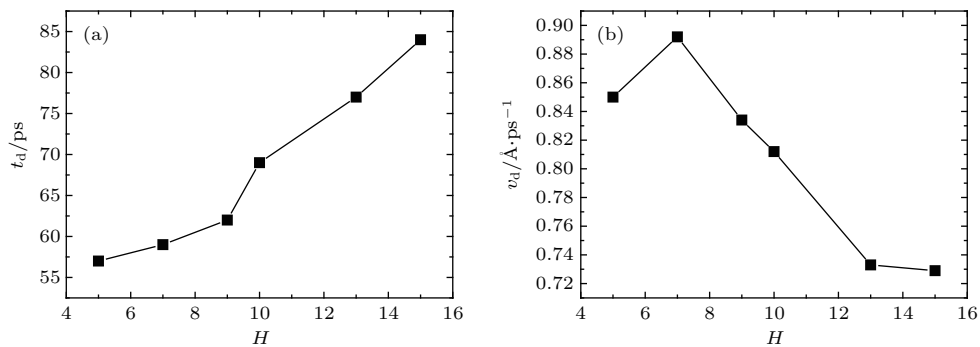


图5 不同厚度液膜的脱离时刻和脱离速度 (a) t_d 随薄膜厚度 H 的变化; (b) v_d 随液膜厚度 H 的变化

Fig. 5. The detachment time and velocity of films with different thickness: (a) Change of t_d with the thickness of films H ; (b) change of v_d with the thickness of films H .

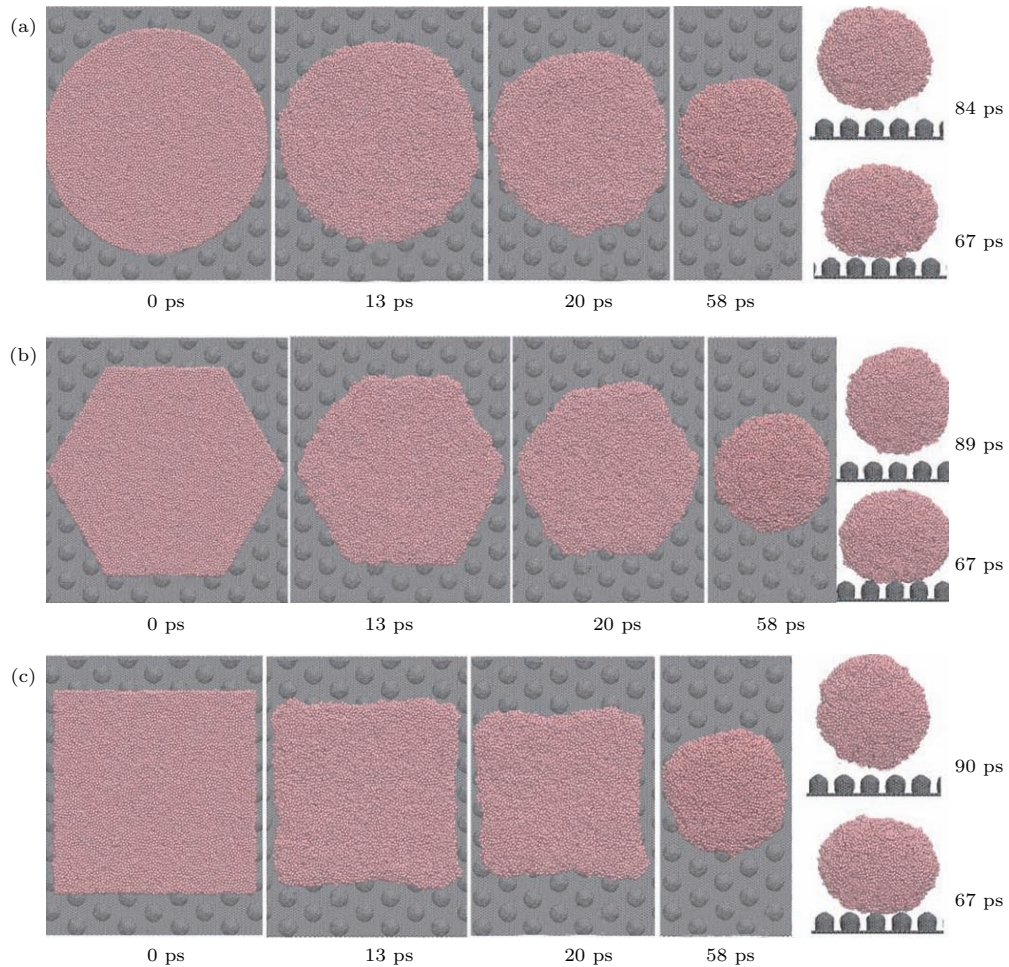


图6 (网刊彩色) 不同形状 Ag 薄膜的形态演变 (a) 圆形; (b) 正六边形; (c) 正方形

Fig. 6. (color online) Morphological evolution of Ag films with different shapes: (a) Circle; (b) regular hexagon; (c) square.

对比不同形状液膜的形态演变行为可知, 圆形液膜的脱离时刻最早, 脱离速度最大, 正六边形液膜次之, 正方形液膜的脱离发生最晚, 脱离速度也最小. 此现象的出现可能是由于在液膜收缩的过程中, 尖角处要比平滑的曲线处消耗更多的形成能, 相应地获得的动能较小, 速度也较小. 但由上述研究结果可知, 液膜初始形状对其反润湿行为的影响相对较弱, 三种体系的液滴脱离时刻和脱离速度相差不多.

3.4 液滴的融合

大多数情况下, 相互接触的液体有直接融合形成一个单一液体的趋势, 以此来使表面能达到最低. 当有两个 Ag 液膜接触时, 就会发生液桥的形成、断裂或融合, 液滴的脱离这些特殊过程. 为了研究液膜初始尺寸参数对其形态演变过程的影响, 我们选取厚度 $H = 15 \text{ \AA}$, 直径 D 分别为 206.58,

176.18, $146.10 \text{ \AA}$ 的圆盘状液膜进行模拟, 基体仍选用 PG, 其余模拟条件不变.

图 7 所示为 Ag 液膜直径为 $206.58 \text{ \AA}$ 时体系的形态演变过程图. 此过程经历了液桥的形成、液膜向各自中心收缩、液桥的断裂、液滴自基体的脱离四个阶段. 两个银液膜被放置在 PG 表面, 一经接触便形成细小的液桥, 这些液桥会快速加粗, 发射表面张力波使得液膜边缘上升. 向中心收缩的液膜将会进一步聚集成一个单独的大液滴, 以使表面积减小. 但由于单一液膜的快速收缩, 液桥将会在一定时间周期时变窄, 最后在 64 ps 时发生断裂. 由于反润湿性, 两个分离的液滴在 87 ps 时自基体表面脱离, 并可由图 7 看出, 两液滴在上升过程中有相互靠近聚集成一个液滴的趋势. 液滴脱离基体表面时的速度 v_d 为 $0.716 \text{ \AA/ps}$. 将上述模拟结果与单一液膜体系的形态演变结果对比, 我们可以看出两液膜之间的相互作用会影响反润湿性.

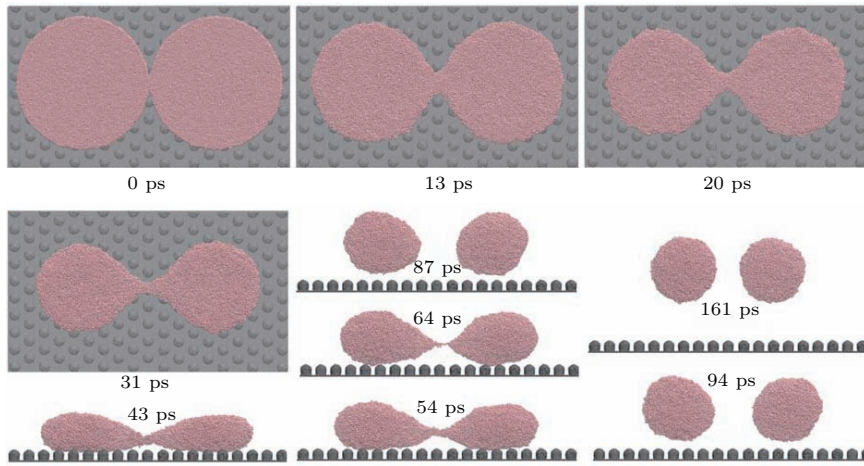
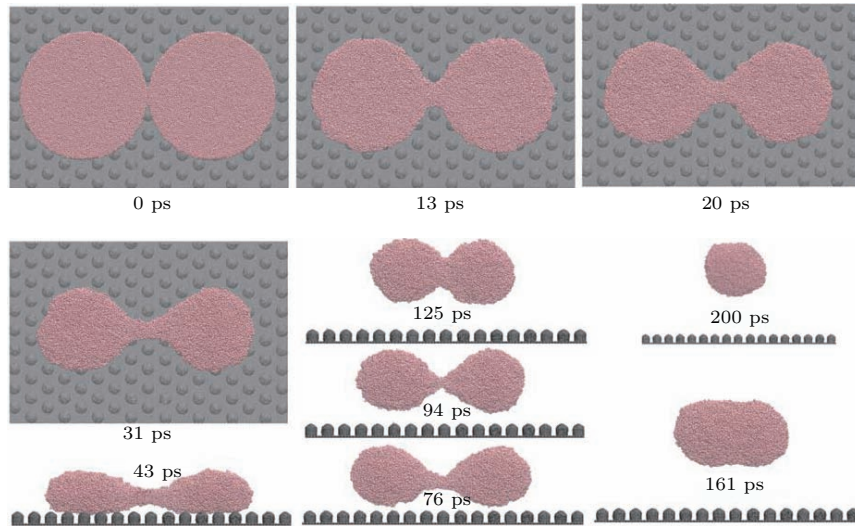
图7 (网刊彩色) $D = 206.58 \text{ \AA}$ 的两液滴的融合过程Fig. 7. (color online) Coalescence behavior of two drops with the size of $206.58 \text{ \AA}$ in diameter.图8 (网刊彩色) 直径 $D = 176.18 \text{ \AA}$ 的两液膜的融合过程Fig. 8. (color online) Coalescence behavior of two drops with the size of $176.18 \text{ \AA}$ in diameter.

图8为液膜直径为 $176.18 \text{ \AA}$ 的两液膜体系形态演变过程图. 如图8中所示, 液膜被放置在 PG 表面, 两液膜一经接触便形成了微小的液桥, 随着液膜分别向各自的中心位置收缩, 液桥经历了变粗、伸长、细化的过程. 两液膜之间形成液桥是由于组成液膜的 Ag 原子之间的相互作用, 而液桥后期的细化是由于原子向液膜中心迁移的数目较之向液桥迁移的数目前者更多一些, 这就使得液桥逐渐变细, 但并未出现如图8所示的液桥的断裂现象. 两液膜收缩成球状的液滴后, 中间仍以液桥相连接, 并在 76 ps 时共同以 $0.668 \text{ \AA/ps}$ 的脱离速度离开基体表面, 这与液膜直径为 $206.58 \text{ \AA}$ 时的情况有明显不同. 脱离基体后, 两个相连的液滴因惯性作

用沿 z 方向以恒定的速度向上移动, 并通过液桥相互融合, 最终聚集成一个球形液滴.

图9所示为液膜直径为 $146.10 \text{ \AA}$ 时的形态演变过程. 该体系中液桥所经历的过程与液膜直径为 $176.18 \text{ \AA}$ 时大致相同, 均未出现液桥的断裂现象. 在该体系中, 两液膜出现桥接后, 液桥逐渐加粗, 液膜也开始向各自的中心位置收缩, 但由于原子向液桥处的迁移速率与向液膜中心的迁移速率相差不多, 因此液桥的细化并不明显. 有显著融合现象的两液滴在 72 ps 时脱离基体表面, 随后沿 z 方向以恒定的速度向上移动, 脱离速度为 $0.626 \text{ \AA/ps}$. 脱离后两液滴继续融合, 最终聚合为一个单一的液滴, 形成单一液滴的时间要早于液膜直径为 $176.18 \text{ \AA}$

的双液膜体系.

对比以上三组不同尺寸液滴的融合过程和反润湿性行为, 我们可以发现接触的液膜并不一定能融合成为一个大的液滴, 当液膜的尺寸较大时, 两个液膜在减小表面能的过程中, 它们的原子朝各自

液滴的中心运动来形成较大的液滴, 导致了液桥的断裂, 也就无法形成一个整体. 当液膜尺寸减小时, 即使原子仍会朝液滴中心运动, 但是由于原子数较少, 形成的液滴也较小, 液桥未发生断裂, 因此最终仍能够融合到一块.

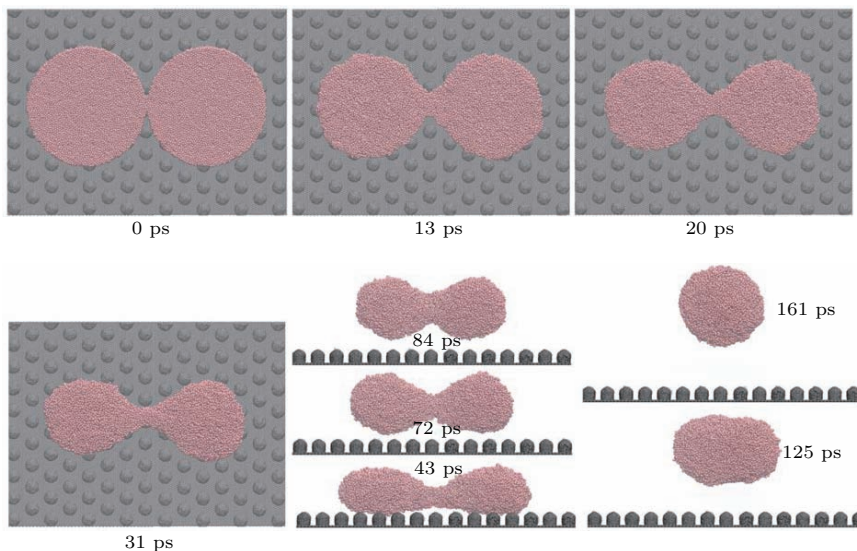


图9 (网刊彩色) 直径为 $D = 146.10 \text{ \AA}$ 的两液膜的融合过程

Fig. 9. (color online) Coalescence behavior of two drops with the size of $146.10 \text{ \AA}$ in diameter.

4 结 论

本文通过建立几种不同的Ag液膜/碳纳米材料体系和双Ag液膜/碳纳米材料体系, 利用经典分子动力学方法模拟了纳米级液态Ag在碳纳米材料表面的形态演变过程, 从原子尺度上探索了纳米Ag薄膜在碳纳米材料表面上的反润湿性, 以及双液膜的桥接、断裂或融合、液滴的形成和自基体表面的脱离等重要演变阶段的机理, 取得了如下结论.

1) LJ势函数参数对Ag液膜在碳纳米材料表面的形态演变有显著影响. 随着 ϵ 的减小, 液膜的反润湿性将会增加, 脱离现象也将提前.

2) 基体表面结构对Ag液膜反润湿行为有重要影响. Ag液滴在DG, PG和VCNT基体表面上均出现脱离现象, 但却存在不同的脱离时刻和脱离速度. 脱离时刻由快到慢分别为PG, VCNT, DG, 脱离速度由大到小排列顺序亦同上.

3) Ag薄膜的厚度和初始形状参数也显著影响液滴的形态演变. 随着液膜厚度的减小, 液滴脱离速度增大, 在厚度为 $7 \text{ \AA}$ 时达到最大, $5 \text{ \AA}$ 时又开始

减小, 而脱离现象发生的时刻则随液膜厚度的减小而提前. 此外, 不同初始形状的液膜脱离时间表明, 边界越平滑的液膜脱离现象出现得越早.

4) 在有两个液膜存在的体系中, 两液膜一经接触便形成微小的液桥, 液桥随液膜直径的不同经历不同的演变阶段. 液膜直径为 $206.58 \text{ \AA}$ 时出现液桥的断裂现象, 两液膜最终形成两个独立的液滴从PG表面脱离, 脱离后的两液滴在上升过程中有相互靠近的趋势. 而直径为 $176.18 \text{ \AA}$ 和 $146.10 \text{ \AA}$ 的液膜并未出现液桥的断裂现象, 从PG表面脱离的两液滴之间将以液桥相连接, 最终会融合为一个单一的液滴.

参考文献

- [1] DiMasi E, Tostmann H, Shpyrko O G, Huber P, Ocko B M, Pershan P S, Deutsch M, Berman L E 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1538
- [2] James W M, George P D 1927 *J. Am. Chem. Soc.* **49** 2230
- [3] Adamson A W 1976 *Physical Chemistry of Surface* (3rd Ed.) (New York: John Wiley) pp225–230
- [4] Adamson A W, Gast A P 1997 *Physical Chemistry of Surface* (6th Ed.) (New York: John Wiley) pp225–230

- [5] Guggenheim E A, Adam N K 1933 *Proc. R. Soc. London* **139** 218
- [6] Guggenheim E A 1940 *Trans. Faraday Soc.* **36** 397
- [7] Zhang F T 2001 *J. Colloid Interface Sci.* **244** 271
- [8] Feng X J, Jiang L 2006 *Adv. Mater.* **18** 3063
- [9] Zhang X Y, Zhao N, Liang S M, Lu X Y, Li X F, Xie Q D, Zhang X L, Xu J 2008 *Adv. Mater.* **20** 2938
- [10] Mishchenko L, Hatton B, Bahadur V, Taylor J A, Krupenkin T, Aizenberg J 2010 *ACS Nano* **4** 7699
- [11] Barthlott W, Neinhuis C 1997 *Planta* **202** 1
- [12] Feng L, Zhang Z Y, Mai Z H, Ma Y M, Liu B Q, Jiang L 2004 *Angew. Chem. Int. Edit.* **43** 2012
- [13] Habenicht A, Olapinski M, Burmeister F, Leiderer P, Boneberg J 2005 *Science* **309** 2043
- [14] Afkhami S, Kondic L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 034501
- [15] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546
- [16] Nosonovsky M 2007 *Langmuir* **23** 3157
- [17] Ren W 2014 *Langmuir* **30** 2879
- [18] Li T, Li J, Wang L, Duan Y R, Li H 2016 *Sci. Rep.* **6** 34074
- [19] Weltsch Z, Lovas A, Takacs J, Cziraki A, Toth A, Kapitay G 2013 *Appl. Surf. Sci.* **268** 52
- [20] Barbieri L, Wagner E, Hoffmann P 2007 *Langmuir* **23** 1723
- [21] Zang D Y, Wang X L, Geng X G, Zhang W J, Chen Y M 2013 *Soft Matter* **9** 394

Interfacial properties and morphological evolution of liquid Ag film on the modified graphene^{*}

Zhao Zhen-Yang Li Tao Li Xiao-Yin Li Xiong-Ying Li Hui[†]

(Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China)

(Received 13 October 2016; revised manuscript received 30 November 2016)

Abstract

The interfacial wettability and morphological evolution of liquid on a solid substrate, as natural phenomena, have received great attention in recent years. Although much work has been done to study this process, existing studies mainly focus on the wetting properties of water. Therefore, in this paper, we use molecular dynamics simulation method to study the interfacial phenomena of the nanoscale liquid silver on graphene, whose surface has been modified. By making different comparisons, such as Lennard-Jones (LJ) potential parameters, the surface structures of substrates, the thickness values of films and the shapes of films, the influences of these variables on wetting properties of liquid silver on graphene are studied. The results show that the dewetting of liquid silver occurs on graphene, implying that the wettability of liquid silver is weak, and that the potential parameters, the surface structure of substrates, the thickness of film and the shape of film have great influences on the wettability and morphology evolution of film: the change of these factors can affect the dewetting properties of liquid silver, which is evident by the detachment time and detachment speed. With the increase of LJ potential parameters, the detachment time is larger while the contraction speed and the detachment speed are smaller. Compared with the detachment times on different carbon-based substrates, the detachment time is small on the pillared graphene, followed by the vertical carbon nanotube, and the detachment time is large on the graphene. With increasing the thickness of the film, the detachment time becomes larger. The detachment time of the circle film is smaller than those of the regular hexagon film and square film, manifesting that the films with smooth boundary are beneficial to separating from the substrate. Moreover, by setting a system of two liquid films, we study the formation of silver bridge of two films and the fracture or fusion of the bridge. When two liquid films initially contact each other, the liquid bridge forms. However, the growth behaviors of liquid bridges are different from each other, some liquid bridges become slim and finally fractures, other liquid bridges do not fracture and help two droplets form one bigger drop. These different behaviors mainly depend on the size of film. This study is very valuable for well understanding the superhydrophobic surfaces and the morphological evolutions of Ag films on the graphene. Furthermore, these findings can provide an effective method to control the dewetting behavior of liquid Ag and the fracture or fusion of the two liquid drops by tuning the size of the films.

Keywords: molecular dynamics simulation, Ag film, modified graphene, dewetting properties

PACS: 96.25.jk, 31.15.xv, 68.55.-a, 81.05.U-

DOI: 10.7498/aps.66.069601

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51671114).

[†] Corresponding author. E-mail: lihuilmy@hotmail.com