

前进接触线薄液膜结构与运移机制*

刘乔^{1)†} 黄家宸¹⁾ 王昊²⁾ 邓亚骏³⁾

1) (中国石化石油勘探开发研究院, 北京 102206)

2) (北京大学工学院, 北京 100871)

3) (深圳技术大学聚龙学院, 深圳 518118)

(2023年8月9日收到; 2023年9月20日收到修改稿)

气-液-固三相接触线薄液膜微观结构认识不清使得动态接触角预测问题始终存在争议. 本文通过大规模分子动力学模拟研究液滴动态润湿过程, 获得了完全浸润液滴前进接触线区域的前驱液膜结构、部分浸润液滴前进接触线区域的纳米级凸起结构. 首次在模拟中获得了微观接触角与宏观接触角随时间的动态演变规律. 分子轨迹追踪揭示了接触线薄液膜区域流体在固体表面摩擦作用下, 随速度增大从滑动为主向滚动为主的模式转变, 进而在底层出现气体裹挟导致滑移、发生溅射的机制. 本研究为进一步构建普适的动态接触角预测模型提供了关键物理依据.

关键词: 接触线, 薄液膜, 润湿, 界面, 分子模拟**PACS:** 68.03.HJ, 68.08.Bc, 68.18.-g, 68.37.-d**DOI:** 10.7498/aps.73.20231296

1 引言

气-液-固三相接触线附近薄液膜是油气开采、相变换热和材料合成等系统的关键区域. 在提高石油采收率技术中, 润湿性接触角决定储层微纳基质孔隙中毛细管力的大小, 从而决定渗吸置换效率^[1-3]. 热管中弯液面的蒸发和沸腾中气泡底部的蒸发过程中, 此区域的薄液膜具有显著高于体相的传热效率^[4,5]. 在天然气水合物的相变研究中发现, 甲烷水合物优先在亲水石英表面的三相接触线区域生成^[6]. 接触线作为液滴动态浸润的边界, 此区域形成的动态接触角是模拟计算中的关键边界条件^[5,7]. 目前虽然有众多关于接触线区域流体的实验研究, 但只要涉及接触角的动态预测总会遇到困难, 瓶颈在于对接触线区域薄液膜这一特殊结构认识不清^[2,8-10]. 此区域具有从毫米到纳米的跨尺度特性, 同时又受

到多界面因素的共同影响, 因此对其研究存在挑战. 目前针对接触角有不同的计算模型^[1,5,11,12], 在流体动力学模型中, 接触线处的摩擦耗散被认为可以忽略不计, 动态微观接触角被认为可以采用静态接触角; 而分子运动学模型考虑了移动接触线处局部耗散的重要性, 认为动态微观接触角与速度相关^[8].

对薄液膜微观结构和运移机制认识的缺乏是导致接触角普适预测模型没有形成的重要原因. 不论是分子运动模型还是流体动力学模型, 其关键争议点主要聚焦于微观接触角是否随速度变化、微观接触角与宏观静态接触角是否相同^[7,13-16]. 因此, 关键的一步是需要对接触线薄液膜区域微观接触角的动态过程进行监测. 传统的测量手段是采用光学方法从液滴侧面对接触角区域液体进行观测, 测量结果的分辨率取决于高速摄像机的放大倍数. 光学方法获得的是杨氏方程所指出的宏观接触角, 然而随着研究对象来到接触线的薄液膜区域, 受界面

* 中石化科技部项目 (批准号: P23196)、国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0705502-4) 和中石化石油勘探开发研究院优青项目 (批准号: YK-2023-28-2) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuqiao.syky@sinopec.com

分子间相互作用影响, 杨氏方程无法预测微观接触角. Herminghaus 等^[17] 测量到己二醇液滴接触线区域 20 nm 尺度的静态薄液膜形态. Yu 等^[18] 采用轻敲模式的原子力显微镜测量了丙三醇在云母和聚苯乙烯片上百纳米高度区域静态接触角, 发现静态下液体微观接触角与宏观接触角相同. 类似地, Deng 等^[19] 利用原子力显微镜测量了水滴在达到相变平衡状态下的 100 nm 高度附近接触线形貌, 获得了微观和宏观接触角一致的结论. 那么, 动态下接触线区域薄液膜微观形貌是否有所不同呢? Chen 等^[20] 针对移动接触线进行了实验探索, 他们使用原子力显微镜成像系统揭示了前进接触线附近的纳米级形态, 发现部分浸润前进接触线薄液膜呈现一个十几纳米的凸起结构, 此凸起结构的存在使得移动接触线微观接触角不同于宏观接触角. 进一步地, 实验发现此介尺度凸起结构在部分浸润体系的前进接触线区域普遍存在, 表明接触线处局部能量耗散的重要性^[4,20,21]. 揭示接触线区域薄液膜结构与运移规律, 对于理解接触线微观局部能量耗散以及进行接触角的预测具有重要意义. 进一步地, 需要对接触线区域的流体运动规律进行微观分析, 作为纳米尺度动力学研究的重要手段, 分子动力学模拟越来越多地被应用到微观流体的研究工作中. Yuan 和 Zhao^[16] 研究了水滴在金固体基底上的铺展过程, 发现接触线前端存在一层水分子网络, 提出前驱液膜对于部分浸润体系同样具有普遍性. Blake 等^[11] 研究了有机物液滴在固体基底上的铺展细节, 在此体系中没有揭示前驱液膜, 也没有指出纳米凸起的存在. Lukyanov 等^[15] 模拟液体在平板间的运动认为动态接触角的变化受接触线区域高于体相区域的摩擦力影响. 最近一项模拟工作表明, 即使是纳米级的表面缺陷也可以对前进和后退的接触角产生不可忽略的影响^[22].

本文通过构建大规模液滴的动态润湿体系, 通过分子动力学模拟研究薄液膜的微观结构, 获取不同润湿特性下接触线薄液膜结构的差异, 揭示微观接触角与宏观接触角的演变规律. 针对纳米区域的特殊结构, 进一步采用粒子追踪的方法, 探究不同接触线速度下薄液膜流体的运移机制. 研究结果有望为构建普适的接触角预测模型提供关键物理机理.

2 模拟方法

如图 1 所示, 液滴润湿体系由固体基底和液滴组成. 模拟过程分两个步骤. 第 1 步通过能量最小化过程使位于固体基底上方的液体达到平衡. 对于初始构建的液滴, 其中每个原子的初始给定位置对于整个液滴体系来说不是处于平衡状态, 因此需要通过这一步使原子在相互作用下进行位置调整, 逐渐达到平衡. 在能量最小化过程之后, 对液滴施加一定的速度使其接近固体基底. 之后, 外部施加的此速度被取消. 第 2 步即液滴铺展, 液滴在液体和固体粒子间的相互作用下在固体基底上进行铺展. 模拟采用三维直角坐标系, 使用周期性边界条件, 体系大小 $(x, y, z) = (300, 6, 240)$ nm. 所有的模拟过程均由 NVT 系综控制 (即正则系综, 指系统原子数量, 系统体积和系统温度在模拟过程中保持恒定), 系统温度控制在 82 K, 时间步长设置为 2 fs. 关于模拟体系的材料, 选用目前势能参数最成熟、可靠性最佳的铂-氙体系, 组成气态氙-液态氙-固态铂的三相系统^[9]. 液滴是由相对原子质量为 39.95 g/mol 的氙原子构建, 直径为 50 nm, 包含 319520 个氙原子. 固体使用相对原子质量为 195.11 g/mol 的铂原子构建. 分子动力学计算的迭代过程通过 LAMMPS 软件进行.

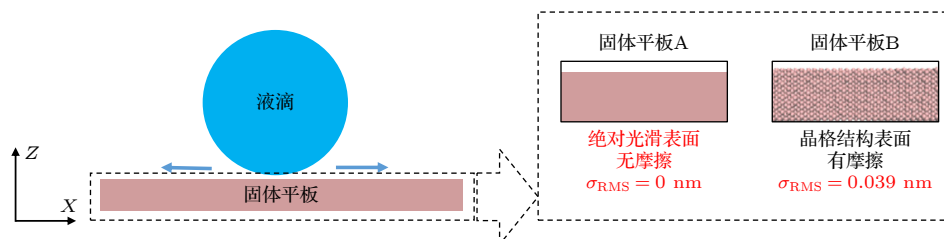


图 1 液滴在固体基底表面铺展的分子动力学模型, 液滴直径为 50 nm. 构建了两种固体基底, 分别是绝对光滑固体基底 A, 表面无摩擦; 另一种为晶格结构的固体基底 B, 单晶 Pt(110) 表面, 原子尺度粗糙, 表面有摩擦

Fig. 1. Molecular dynamics simulation model of droplet spreading on solid substrates, with a droplet diameter of 50 nm. Two kinds of solid substrates were constructed, one was an absolutely smooth solid substrate A with no friction on the surface; the other was lattice structure solid substrate B with friction, which has atomic scale roughness, single crystal Pt(110).

为了探究固体表面对于液滴铺展的影响, 构建了不同结构的固体表面. 首先构建绝对光滑的理想表面 A, 这是一个绝对光滑表面, 没有任何缺陷和晶格间隙, 在平行于表面的方向上没有摩擦. 液态氩原子与表面 A 之间的相互作用为

$$\varphi_{ab} = \varepsilon_{ab} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^3 \right], \quad (1)$$

其中, ε 和 σ 是 Lennard-Jones 参数. 下标 a 和 b 分别表示不同种类的原子, 它们可分别由 l (液体) 和 s (固体) 替代. 同时, 构建了具有晶格结构的表面 B, 即面心立方晶格结构的表面, 晶格常数为 0.392 nm. 在 B 表面上原子间相互作用为

$$\varphi_{ab} = 4\varepsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

对于氩原子间相互作用, ε_{ll} 和 σ_{ll} 分别为 0.2404 kcal/mol 和 0.3405 nm. 对于铂固体原子间相互作用, ε_{ss} 和 σ_{ss} 分别为 12.0181 kcal/mol 和 0.2475 nm^[9]. 为了控制不同表面上液滴浸润性相同, 表面 A, B 上液-固原子间相互作用参数见表 1. 在探讨薄液膜液体分子的运移机制部分, 研究表明接触线在高速运动时, 气压对接触线区域气体裹挟的发生存在一定影响^[23], 因此在体系中加入氮气气氛, 组成氮气+气态氩-液态氩-固态铂的三相系统, 其中, 氮气分子与铂、氩原子间相互作用参数见表 2.

表 1 不同固体表面粗糙度、液固原子间 (液态氩、固态铂) 相互作用参数和对应的体系平衡接触角
Table 1. Surface roughness of different solids, interaction parameters between liquid-solid atoms (argon in liquid state, platinum in solid state) and corresponding equilibrium contact angles of systems.

表面	均方根粗糙度/nm	$\varepsilon_{ls}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	σ_{ls}/nm	平衡接触角/(°)
A	0	0.6130	0.294	64
B	0.039	0.1346	0.294	64
		1.6996	0.294	0

表 2 气液固原子间相互作用参数
Table 2. Parameters of gas-liquid-solid atomic interaction.

原子 a	原子 b	$\varepsilon_{ab}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	σ_{ab}/nm
N	Ar	0.0343	3.3575
N	Pt	0.0854	2.8925
N	N	0.0740	3.3100

$$\sigma_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_n [h_n - \langle h \rangle]^2}. \quad (3)$$

采用均方根粗糙度对不同固体表面的粗糙情况进行描述, 与 Semal 等^[24]接触线微观实验中原子力显微镜获取固体表面的均方根粗糙度原理一致. 其中, h_n 为 n 点的表面高度, $\langle h \rangle$ 为表面平均高度值, N 为采样点总数. 微观接触角与宏观接触角的计算与 Santiso 等^[25]采用的方法相一致, 在模拟中提取液滴密度分布, 在接触线区域做切线获取接触角, 宏观接触角与微观接触角获取方式一致.

值得指出的是, 本模拟体系具有两点优于以往分子动力学模拟体系的优势. 1) 构建了大规模分子模拟体系. 以往的模拟体系在综合考虑模拟时间和体系合理性的基础上, 普遍集中在十几纳米甚至几纳米范围. 而纳米凸起结构在实验中被首次观测到的高度约为 20 nm, 因此在模拟中显著观测到凸起结构及微观接触角演变, 需要采用大规模的模拟体系, 从而避免小尺寸体系对结果的掩盖. 2) 采用不同类型固体表面来研究液滴前进接触线, 实现了有无摩擦因素的模拟对比.

3 液滴前进接触线薄液膜结构

完全浸润液滴在固体 B 表面上薄液膜结构对比如图 2(a) 所示. 对于动态铺展过程中的完全浸润液滴, 其前进接触线薄液膜为液滴主体平滑过渡至 2—3 个分子层厚度的前驱液膜, 前驱液膜覆盖了固体表面, 改变了固体表面属性. 该结果验证了前人对于完全浸润体系实验获得的结论^[26]. 对于完全浸润体系, 前驱液膜距离接触线处越近液膜越厚. 本文所采用的大规模分子动力学模拟在揭示前驱液膜分子结构的同时, 也证明了模拟方法的有效性.

部分浸润液滴在固体 B 基底上的铺展如图 2(b) 所示. 从液滴整体来看, 根据杨氏方程依据的液滴球冠状理论所做的圆形白色拟合虚线在接触线附近与实际形貌发生偏离, 由此形成了接触线区域的纳米凸起结构, 这是部分浸润体系与完全浸润体系不同的特殊结构. 图中白色拟合虚线与固体基底在相交点 M 处形成宏观接触角, 红色虚线与固体基底在相交点 N 处形成微观接触角. 点 M 与点 N 之

间的长度,来自于根据液滴球冠状理论所做的拟合虚线与实际形貌之间的偏离量,称为纳米凸起的长度.此模拟体系中的纳米凸起高度可达到 18 nm,这也验证了采用大规模模拟体系能够成功获得此纳米结构的猜想.

对比部分浸润液滴在固体 A, B 两种不同结构表面的动态铺展过程. A, B 两个系统唯一的不同是固体表面是否具有粗糙结构带来的水平摩擦.如图 2(c) 所示,不同于表面 B 上纳米凸起结构的产生,在无摩擦的表面 A 上,根据液滴球冠状理论所

做的圆形白色拟合虚线在接触线附近与实际形貌发生向内的偏离,没有纳米凸起结构形成.此对比直接揭示了部分浸润液滴纳米凸起结构产生的原因是固-液界面动摩擦.如图 3 所示,分析液滴在表面 A, B 上的接触角变化全过程可知,液滴在理想无摩擦的表面 A 上铺展时,始终保持接触角恒定,即等于静态接触角,无动态接触角变化现象.而在表面 B 上,微观接触角随铺展过程而变化,始终大于静态接触角,当液滴达到平衡时纳米凸起消失,宏观接触角、微观接触角与静态接触角相等.

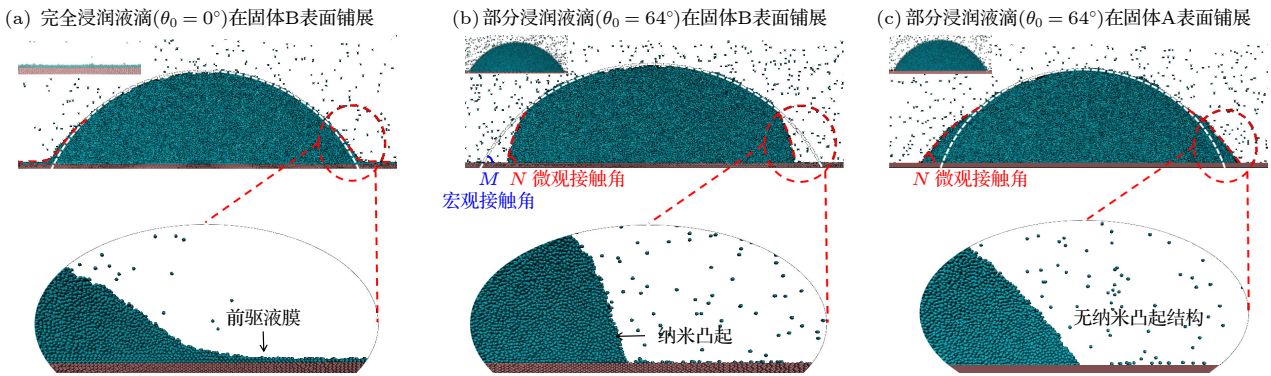


图 2 固体 A, B 表面上不同浸润性液滴在 1600 ps 时刻动态铺展结构对比,白色拟合虚线根据液滴球冠状理论所做,红色为接触线真实形貌,左上角分别对应各体系平衡态 (a) 完全浸润液滴前进接触线区域存在数层分子厚度的前驱液膜; (b) 部分浸润液滴前进接触线区域存在纳米凸起结构; (c) 部分浸润液滴在绝对光滑固体 A 表面前进接触线区域没有纳米凸起结构

Fig. 2. Comparison of dynamic spreading structures of liquid droplets with different wettability on the surface B at 1600 ps, the white fitted line was based on the droplet spherical crown theory, and the red was the real morphology of the contact line, the upper left corner corresponds to the equilibrium state of each system: (a) There was several molecular-layer thick precursor films in the vicinity of advancing contact line of complete wetting droplet; (b) there was convex nanobending in the vicinity of the advancing contact line of the partially wetting droplet; (c) no convex nanobending structure appeared in the vicinity of the advancing contact line on absolutely smooth surface A.

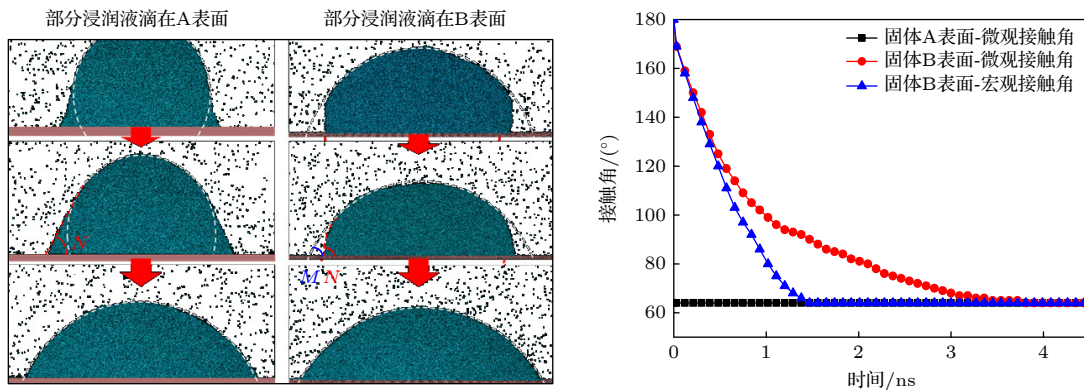


图 3 部分浸润液滴在固体 A, B 表面铺展过程接触角随时间变化.在绝对光滑 A 表面,微观接触角始终保持与静态接触角相同(64°),不随时间发生变化.在单晶 B 表面,宏观接触角与微观接触角均随时间发生变化,微观接触角大于宏观接触角,达到平衡时,接触角相同

Fig. 3. Contact angle changed with time during the spreading process of partial wetting droplets on the surface of solid A and B. On an absolutely smooth A surface, the microscopic contact angle was always the same as the static contact angle (64°) and did not change with time. On the surface of single crystal B, both the macro contact angle and the micro contact angle change with time, and the micro contact angle was larger than the macro contact angle, and the contact angles were similar to equilibrium angle when the equilibrium was reached.

4 薄液膜液体分子的运移

为了进一步探究纳米凸起结构的存在对于薄液膜液体分子运动的影响,从微观层面揭示其运动轨迹.采用粒子标记追踪的方法,通过对接触线区域液体分子的染色标记,追踪此部分液体分子的位置,并统计粒子最终分布数据.如图4所示,液滴主体粒子标记为蓝色,接触线区域液体分子标记为红色,固体标记为褐色,氮气分子标记为粉色.模拟分为3组,如图4(a)所示,液滴为自发铺展,定义从图中 t_0 时刻到 (t_0+7320) ps时刻液滴前进接触线铺展位移与时间之比为平均铺展速度,则此时液滴铺展过程的接触线平均速度约为 0.007 nm/ps;如图4(b)所示,液滴通过施加恒定速度场,实现从 t_0 时刻到 (t_0+1660) ps时刻接触线平均速度约为 0.03 nm/ps;如图4(c)所示,进一步提高液滴的

铺展速度,实现从 t_0 时刻到 (t_0+240) ps时刻铺展过程中接触线平均速度约为 0.21 nm/ps.整个铺展过程中,选取5个主要代表时刻,对红色标记粒子的位置和分布进行追踪统计.

在图4(a)中,对于自发铺展的平均速度约为 0.007 nm/ps液滴,红色标记粒子首先从液体主体右下侧运动至前进接触线区域,此时,粒子比较集中地聚集在前进接触线前沿区域,保持集中向前滑动,在接触线前进过程中,此部分粒子始终保持在前沿位置齐头并进,进一步追踪,待液滴铺展结束后,红色粒子水平移动至静态接触角的接触线区域,呈现为聚集在静态接触角附近,有一定的扩散.对比图4(b),平均速度约为 0.03 nm/ps,红色粒子运动至接触线前沿区域,顶端粒子开始向下方运动至固体表面,并停留在固体基底表面,粒子不断同上方运动至固体表面呈滚动模式,待液滴主体铺展结束,红色标记粒子继续滚动前进,最终呈现为水

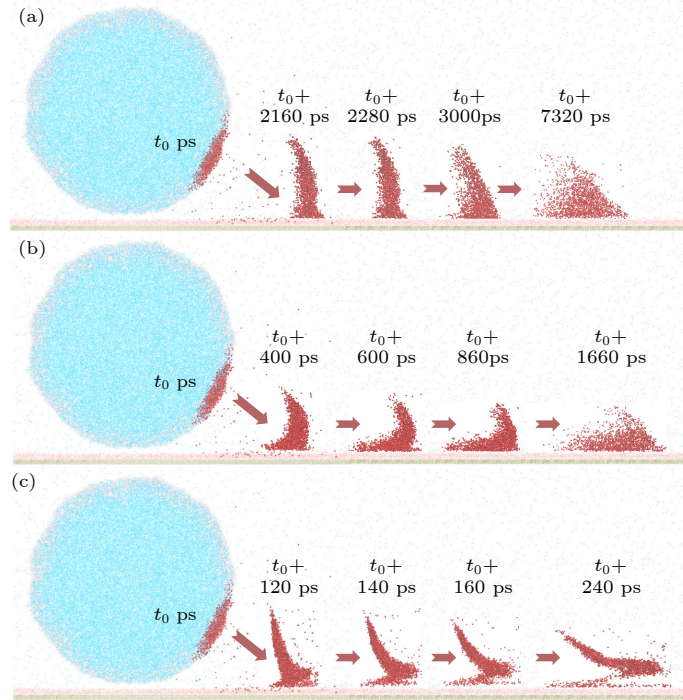


图4 液滴在固体B表面不同速度下接触线区域红色粒子运动模式,液滴主体粒子标记为蓝色,接触线区域液体分子标记为红色,固体标记为褐色,氮气分子标记为粉色 (a) 自发铺展液滴,从 t_0 时刻到 (t_0+7320) ps时刻平均接触线移动速度 0.007 nm/ps; (b) 从 t_0 时刻到 (t_0+1660) ps时刻平均接触线移动速度 0.03 nm/ps; (c) 从 t_0 时刻到 (t_0+240) ps时刻平均接触线移动速度 0.21 nm/ps. 接触线区域液体分子的运动模式随速度提高,出现从滑动为主向滚动为主的转变模式,进一步发生气体入侵导致接触线滑移

Fig. 4. Droplet contact line particles movement mode at different velocities on the surface of solid B, the droplet body particles are marked in blue, the liquid molecules in the contact line area are marked in red, the solids are marked in brown, and the nitrogen molecules are marked in pink: (a) Spontaneous spreading droplet with an average contact line moving speed of 0.007 nm/ps from time t_0 to time (t_0+7320) ps; (b) average contact line moving speed is 0.03 nm/ps from time t_0 to time (t_0+1660) ps; (c) average contact line moving speed is 0.21 nm/ps from time t_0 to time (t_0+240) ps. The liquid sliding and rolling modes at the advancing contact line coexist, and tend to be the rolling mode as the speed increases. As the speed increases, air entrainment at the bottom of the contact line causes slippage.

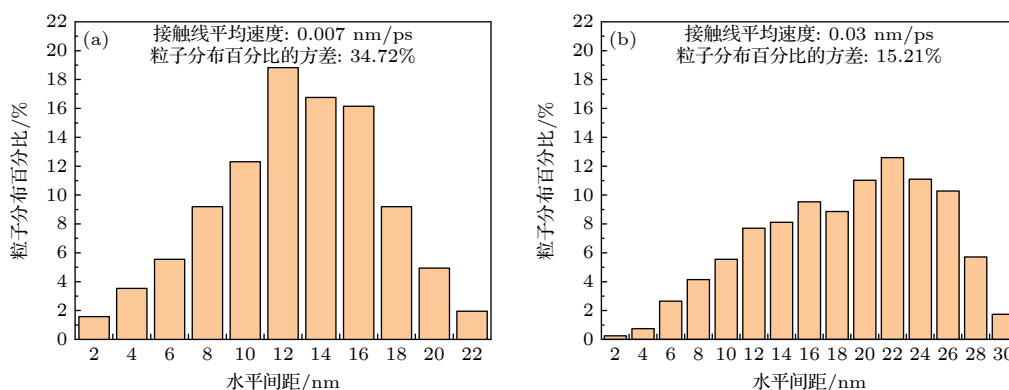


图5 (a) 平均接触线移动速度 0.007 nm/ps 时, 接触线处标注红色原子分布百分比方差为 34.72%; (b) 平均接触线移动速度 0.03 nm/ps 时, 接触线处标注红色原子分布百分比方差为 15.21%

Fig. 5. (a) When the average contact line moving speed is 0.007 nm/ps, the variance of the distribution of atoms marked in red at the contact line is 34.72%; (b) when the average contact line moving speed is 0.03 nm/ps, the variance of the distribution of atoms marked in red at the contact line is 15.21%.

平铺展在固体基底表面的状态. 进一步提高平均速度至 0.21 nm/ps, 如图 4(c) 所示, 气体侵入接触线下方, 导致接触线前沿发生滑移, 此时即发生溅射现象, 即高速下气体入侵导致接触线处发生滑移.

为进一步证实液体分子运移模式的转变, 对图 4(a), (b) 中铺展结束的红色标记粒子的水平分布进行统计. 平行于固体基底方向, 以 2 nm 为单位, 统计红色粒子的粒子数分布百分比. 如图 5(a) 所示, 对于接触线平均移动速度为 0.007 nm/ps 的液滴, 红色标记粒子的分布较为集中, 百分比数据方差为 34.72%. 正如图 4(a) 所示, 从中间时刻至铺展结束时刻, 粒子主要以滑动的方式前进, 最终粒子主要聚集在静态接触角附近区域. 而对于接触线平均速度为 0.03 nm/ps 的液滴, 红色标记粒子的分布较为分散, 每个单位间隔内的粒子数占粒子总数的百分比均低于 13%, 数据方差为 15.21%. 如图 4(b) 结果所示, 从中间时刻至铺展结束时刻, 接触线区域上方粒子不断向下滚动, 粒子主要以滚动前进的方式运动, 最终粒子水平铺开在固体基底表面. 可以明确, 从 0.007 nm/ps 到 0.03 nm/ps 的前进接触线区域液体分子随速度增大, 逐渐从滑动为主转变为滚动前进为主. 综上分析可知, 在固体 B 表面由于摩擦的存在产生了接触线纳米凸起结构, 使得接触线薄液膜液体随速度增大从滑动为主转变为滚动模式为主, 进而接触线底部出现气体裹挟导致滑移、发生溅射.

5 结 论

本文通过大规模分子动力学模拟液滴接触线

薄液膜结构与运移机制, 结论如下.

1) 通过模拟直径为 50 nm 液滴的动态铺展过程, 复现了完全浸润体系的前驱液膜结构和部分浸润体系的纳米凸起结构.

2) 通过对比绝对光滑和实际固体表面动态润湿过程的不同, 首次在模拟中获得了微观接触角与宏观接触角各自随时间的动态演变规律.

3) 采用粒子示踪的方式对接触线区域液体分子进行追踪和统计, 揭示了接触线薄液膜液体在固体表面摩擦作用下随速度增大从滑动为主转变为滚动模式为主, 进而接触线底部出现气体裹挟导致滑移、发生溅射的机制.

研究结果有望为以下 3 类方向提供理论指导:

- 1) 基于润湿性调控提高微纳米器件传热效率;
- 2) 基于润湿性调控提高页岩油储层基质渗吸置换效率;
- 3) 构建普适的接触角预测模型.

参考文献

- [1] Wang H, Garimella S V, Murthy J Y 2007 *Int. J. Heat Mass Tran.* **50** 3933
- [2] Wang H 2019 *Langmuir* **35** 10233
- [3] Yang W, Brownlow J W, Walker D L, Lu J 2021 *Water Resour. Res.* **57** e2020WR029522
- [4] Mehrizi A A, Wang H 2017 *Int. J. Heat Mass Tran.* **107** 1
- [5] Starov V M 2013 *Colloid and Polymer Sci.* **291** 261
- [6] Rao S H, Li Z C, Deng Y J, Huang X, Lu H L 2022 *Chem. Eng. J.* **450** 138120
- [7] Hu H, Sun Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 263110
- [8] Blake T D 2006 *J. Colloid Interf. Sci.* **299** 1
- [9] Yu J P, Wang H 2012 *Int. J. Heat Mass Tran.* **55** 1218
- [10] Mohammad Karim A 2022 *J. Appl. Phys.* **132** 080701
- [11] Blake T D, Fernandez-Toledano J C, Doyen G, De Coninck J 2015 *Phys. Fluids* **27** 112101

- [12] Cox R G 1986 *J. Fluid Mech.* **168** 169
- [13] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Noca F, Koumoutsakos P 2001 *Nano Lett.* **1** 697
- [14] Noble B A, Mate C M, Raeymaekers B 2017 *Langmuir* **33** 3476
- [15] Lukyanov A V, Likhtman A E 2016 *ACS Nano* **10** 6045
- [16] Yuan Q, Zhao Y P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 246101
- [17] Herminghaus S, Pompe T, Fery A 2000 *J. Adhes. Sci. Technol.* **14** 1767
- [18] Yu J P, Wang H, Liu X 2013 *Int. J. Heat Mass Tran.* **57** 299
- [19] Deng Y J, Chen L, Yu J P, Wang H 2015 *Int. J. Heat Mass Tran.* **91** 1114
- [20] Chen L, Yu J P, Wang H 2014 *ACS Nano* **8** 11493
- [21] Liu Q, Chen L, Deng Y J, Wang H 2017 *Chem. Phys. Lett* **680** 17
- [22] Giacomello A, Schimmele L, Dietrich S 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113** E262
- [23] Marchand A, Chan T S, Snoeijer J H, Andreotti B 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 204501
- [24] Semal S, Blake T, Geskin V, et al. 1999 *Langmuir* **15** 8765
- [25] Santiso E E, Herdes C, Müller E A 2013 *Entropy* **15** 3734
- [26] Hoang A, Kavehpour H P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 254501

Structure and migration mechanism of thin liquid film in vicinity of advancing contact line*

Liu Qiao^{1)†} Huang Jia-Chen¹⁾ Wang Hao²⁾ Deng Ya-Jun³⁾

1) (*SINOPEC Petroleum Exploration and Production Research Institute, Beijing 102206, China*)

2) (*College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

3) (*Julong College, Shenzhen Technology University, Shenzhen 518118, China*)

(Received 9 August 2023; revised manuscript received 20 September 2023)

Abstract

Thin liquid film near the gas-liquid-solid three phase contact line is the core area of oil and gas production, phase-change heat transfer, and material synthesis systems. Although there are many experimental studies on fluid dynamics in the contact line region, the prediction of contact angle is still difficult, and the bottleneck lies in the special structure of thin liquid film in the contact line region. Because the microstructure of thin liquid film is not well understood, the prediction of dynamic contact angle is always controversial. At present, the main controversial points focus on whether the microscopic contact angle changes with speed, and whether the microscopic contact angle is the same as the macroscopic contact angle. Therefore, it is crucial to monitor the dynamic process of the microscopic contact angle in the thin liquid film region of the contact line. In this work, the wetting system of 50 nm liquid droplets on different solid surfaces is constructed by molecular dynamics simulation, and the structure and migration mechanism of thin liquid film are studied. The structure of the precursor liquid film in the completely wetting droplet advancing contact line region and the nanoscale convex structure in the partially wetting droplet advancing contact line region are obtained. The precursor liquid film is 2–3 molecular layers in thickness, leading the droplet to move forward. However, there is no precursor liquid film in a partially wetting system, and the convex nano-bending larger than 10 nm is formed in the wetting process, resulting in the microscopic contact angle. By comparing the difference between the absolute smooth surface dynamic wetting process and the actual solid surface dynamic wetting process, the dynamic evolution law of the micro contact angle and the macro contact angle with time are obtained for the first time in the simulation. The liquid molecules in the contact line region are tracked and statistically analyzed by means of particle tracer. It is revealed that the liquid molecules in thin liquid film change from sliding mode to rolling mode with speed increasing under the action of solid surface friction, and then the air entrainment at the bottom of the contact line leads to slip and sputtering. The research results are expected to provide theoretical guidance for the following three directions: 1) improving heat transfer efficiency of micro and nano device based on wettability control; 2) improving the imbibition displacement efficiency of shale oil micro-nano matrix based on wettability regulation; 3) constructing universal contact angle prediction model.

Keywords: contact line, thin liquid film, wetting, interface, molecular simulation

PACS: 68.03.HJ, 68.08.Bc, 68.18.–g, 68.37.–d

DOI: [10.7498/aps.73.20231296](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231296)

* Project supported by the Sinopec Science and Technology Department Project, China (Grant No. P23196), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFA0705502-4), and the Sinopec Petroleum Exploration and Development Research Institute Outstanding Youth Project, China (Grant No. YK-2023-28-2).

† Corresponding author. E-mail: liuqiao.syky@sinopec.com

前进接触线薄液膜结构与运移机制

刘乔 黄家宸 王昊 邓亚骏

Structure and migration mechanism of thin liquid film in vicinity of advancing contact line

Liu Qiao Huang Jia-Chen Wang Hao Deng Ya-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 016801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231296

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231296>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

带电纳米颗粒与相分离的带电生物膜之间相互作用的分子模拟

Molecular simulation of interaction between charged nanoparticles and phase-separated biomembranes containing charged lipids

物理学报. 2019, 68(2): 028701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181891>

自润湿流体液滴的热毛细迁移特性

Thermocapillary migration characteristics of self-wetting drop

物理学报. 2018, 67(18): 184704 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180660>

纳米晶CoNiCrFeMn高熵合金力学性能的原子尺度分析

Mechanical performance analysis of nanocrystalline CoNiCrFeMn high entropy alloy: atomic simulation method

物理学报. 2022, 71(19): 199601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220733>

界面结构对Cu/Ni多层膜纳米压痕特性影响的分子动力学模拟

Influence of interface structure on nanoindentation behavior of Cu/Ni multilayer film: Atomic scale simulation

物理学报. 2018, 67(19): 190202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180958>

自由流体层与多孔介质层界面的盐指现象的统一域法模拟

Numerical study on salt finger at interface between fluid layer and porous layer by single-domain approach

物理学报. 2020, 69(21): 214701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200351>

锂磷氧氮(LiPON)固态电解质与Li负极界面特性

Properties of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) solid electrolyte – Li anode interfaces

物理学报. 2021, 70(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202214>