

非极性固体表面纳米液滴内离子结晶的分子动力学模拟*

黄永峰^{1)†} 曹智建¹⁾ 孟胜²⁾

1) (中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2025年9月8日收到; 2025年10月30日收到修改稿)

固体表面微纳米液滴中的结晶行为在工业与农业领域应用广泛, 如绿色打印、农药喷洒等. 这些应用涉及的固体基底通常是有机材料, 极性较弱或是非极性. 因此, 研究非极性固体上微纳米液滴内的结晶行为对于上述应用至关重要. 然而, 目前关于非极性固体表面微纳米液滴内离子结晶行为及其机理的研究相对匮乏, 尤其是原子尺度的机制尚不清楚. 本文采用分子动力学模拟方法研究了非极性固体表面氯化钠纳米液滴内离子的结晶行为及机理. 研究发现, 当浓度高于 3.76 mol/kg 时, 非极性固体表面的氯化钠纳米液滴内出现结晶现象. 结晶与固体的空间限制效应有关, 而与其物理性质无明显关联. 在非极性固体与溶液构成的界面处, 离子与固体表面之间形成水层, 离子被排斥到液滴内部, 从而提高了液滴内部的局域离子浓度, 促进结晶. 在相同条件下的氯化钾纳米液滴内也观察到结晶现象. 本文为理解非极性固体表面在固液界面中的作用、调控纳米液滴的结晶行为等提供了新的理论视角.

关键词: 固液界面, 结晶, 水合作用, 纳米液滴, 分子动力学

PACS: 64.60.qe, 64.70.dg, 64.75.Gh, 68.08.De

DOI: 10.7498/aps.74.20251231

CSTR: 32037.14.aps.74.20251231

1 引言

固体表面散布的水滴是普遍存在的自然现象, 涉及表面浸润^[1-5]、蒸发^[6-10]、液滴碰撞和脱离^[11-19]等基础过程, 并在能量收集^[20,21]、热量传输^[22,23]、液滴操控^[24,25]、绿色打印^[26,27]等领域具有广泛应用, 引发了持续而深入的研究. 随着技术进步, 微米乃至纳米尺度液滴在新兴产业(如绿色印刷^[28,29])中的重要性日益凸显, 液滴中颗粒或离子的聚集与结晶行为直接决定最终图案的精度与性能. 这些应用所涉及的衬底通常为弱极性甚至非极性的固体

衬底, 其物理性质与极性衬底存在显著差异, 从而对液滴内部的物理化学过程产生不同影响. 类似的非极性固体衬底还包括石墨烯、石墨等, 已被应用于科学研究和工业领域. 因此, 系统揭示非极性固体表面微/纳米液滴中离子结晶的物理机制对于相关工艺优化具有重要的理论与实践意义. 另一方面, 当受限溶液或液滴尺寸缩小至微纳米量级时, 显著的尺寸效应使得固液界面对离子空间分布的影响增强^[30-32], 其内部离子的结晶行为与宏观体系存在本质区别^[33-35]. 为实现对非极性固体表面微纳米液滴内结晶行为的精准调控, 必须首先阐明结晶的物理机制. 相较于其他无机盐, 氯化钠在海

* 中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2024QN11043)、国家自然科学基金青年基金(批准号: 11904389)和光合基金(批准号: 202202022704)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yfhuang@cumt.edu.cn

水中含量较高,且广泛参与生物体的功能发挥,因此其结晶机制具有较高的代表性和普遍意义. Zhang 等^[36]研究了氯化钠液滴在铂表面的浸润和蒸发行为及由蒸发诱导的结晶现象,但是,该研究侧重于浸润和蒸发过程的研究. 总体上,目前针对非极性固体表面纳米液滴中离子结晶行为的研究仍然较少,尤其是关于结晶的原子尺度机制及非极性表面对结晶影响的研究尚不充分.

本文采用分子动力学模拟方法系统研究了氯化钠溶液纳米液滴在非极性固体表面的结晶行为及机理. 研究发现,当溶液浓度高于 3.76 mol/kg 时,液滴内部出现明显的结晶现象;该过程主要受非极性固体的空间限制效应驱动,而与固体的具体物理性质(原子相互作用强度、固体厚度等)无明显相关性. 此外,通过对氯化钾纳米液滴的对比研究,进一步验证了上述结晶机制的普适性. 本研究为深入理解固体表面诱导纳米液滴结晶的微观机理以及精准调控结晶行为提供了新的理论视角.

2 计算方法和数据处理

将尺寸 4 nm×4 nm×4 nm、浓度 4.50 mol/kg 的氯化钠纳米液滴放置在面心立方 (111) 非极性固体表面,晶格参数按照铜的参数进行设置. 液滴包含 1906 个水分子及 154 个氯化钠离子对. 进一步考察了 4.00, 3.76 和 3.64 mol/kg 三种不同浓度纳米液滴的结晶行为. 固体由两层原子构成(另测试了 5 层原子构成的固体对纳米液滴结晶的影响),包含 3680 个原子, xy 方向的尺寸为 10.182 nm×10.224 nm,测试了 xy 方向尺寸为 13.281 nm×13.291 nm 的固体对液滴结晶的影响, z 方向尺寸分别为 10.200 nm 和 13.280 nm,与固体在 xy 方向上的大小相近. 固体原子势能函数参数选择参考了文献^[22], $\varepsilon_S = 0.7781$ kJ/mol, $\sigma_S = 0.3214$ nm,并测试了不同 ε_S 值对结晶的影响. 模拟过程中,固体原子保持不动. 石墨烯中碳原子的势能函数参数源于文献^[37],具体数值为: $\varepsilon_C = 0.0544$ kJ/mol, $\sigma_C = 0.3214$ nm. 体系采用三维周期性边界和 NVT 系综,温度设定为 320 K,另外测试了体系在其他温度下的结晶情况. 为模拟体相溶液,构建了 4 nm×4 nm×4 nm 的立方体氯化钠溶液盒子,浓度与固体表面纳米液滴保持一致,并施加三维周期性边界条件;另外,采用 NVT 和 NPT 两种系综进

行模拟,以排除某种系综对体相溶液中离子结晶的特殊影响. 水分子的力场采用 SPC/E 模型^[38];范德瓦耳斯作用的截断半径为 1 nm;静电作用的计算采用 PME 方法^[39],其在实空间的截断半径为 1 nm. 离子的参数来源于 Charmm27 力场^[40]. 孤立液滴体系的模拟是将 4 nm×4 nm×4 nm 的液滴置于 10 nm×10 nm×10 nm 的三维周期性空间中,使用 NVT 系综,温度为 320 K. 对于氯化钾体系,除了浓度为 5.50 mol/kg 外,其设置与氯化钠体系一致. 时间步长是 2 fs,每条轨迹的模拟步数为 4×10^7 ,总模拟时长为 80 ns. 所有计算均利用 Gromacs 完成^[41].

计算所得的数据每 100 ps 保存一帧用于分析. 径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 及水分子、离子的空间分布的计算统计了 40 帧,其平均值作为中间时刻对应的结果,例如,对于 RDF 计算,利用模拟初始阶段 ($t = 0-4$ ns) 前 40 帧的数据计算每一帧的 RDF 后,取其平均值作为 $t = 2$ ns 时离子的 RDF. 对于离子分布的分析,由于氯离子与钠离子的空间分布相似,本文选取钠离子的分布作为分析对象.

3 结果与讨论

固体表面纳米液滴模型的侧视图如图 1(a) 所示,氯化钠液滴置于非极性固体表面,固体采用常见的面心立方 (111) 晶面. 氯化钠溶液浓度为 4.50 mol/kg,浓度定义为 $n_{\text{NaCl}}/(n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}})$,其中, n_{NaCl} 和 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别表示氯化钠和水分子的数目, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示水的摩尔质量^[42]. 非极性固体中的原子与水分子、离子之间的相互作用由 Lennard-Jones 函数表示:

$$E = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (1)$$

其中, E 表示相互作用势, ε 和 σ 分别表示势能函数的势阱深度与作用直径参数, r 表示粒子的间距. 不同种类原子间的势能函数参数通过 Lorentz-Berthelot 规则计算得到.

非极性固体表面的纳米液滴内部出现结晶现象. 经过 80 ns 的模拟,纳米液滴中的离子由初始的离散无序状态 (图 1(a)) 变成有序晶体 (图 1(b)). 计算了离子在不同时刻的径向分布函数 (RDF), 见图 1(c). 在 $t = 78$ ns 时,径向分布函数出现尖

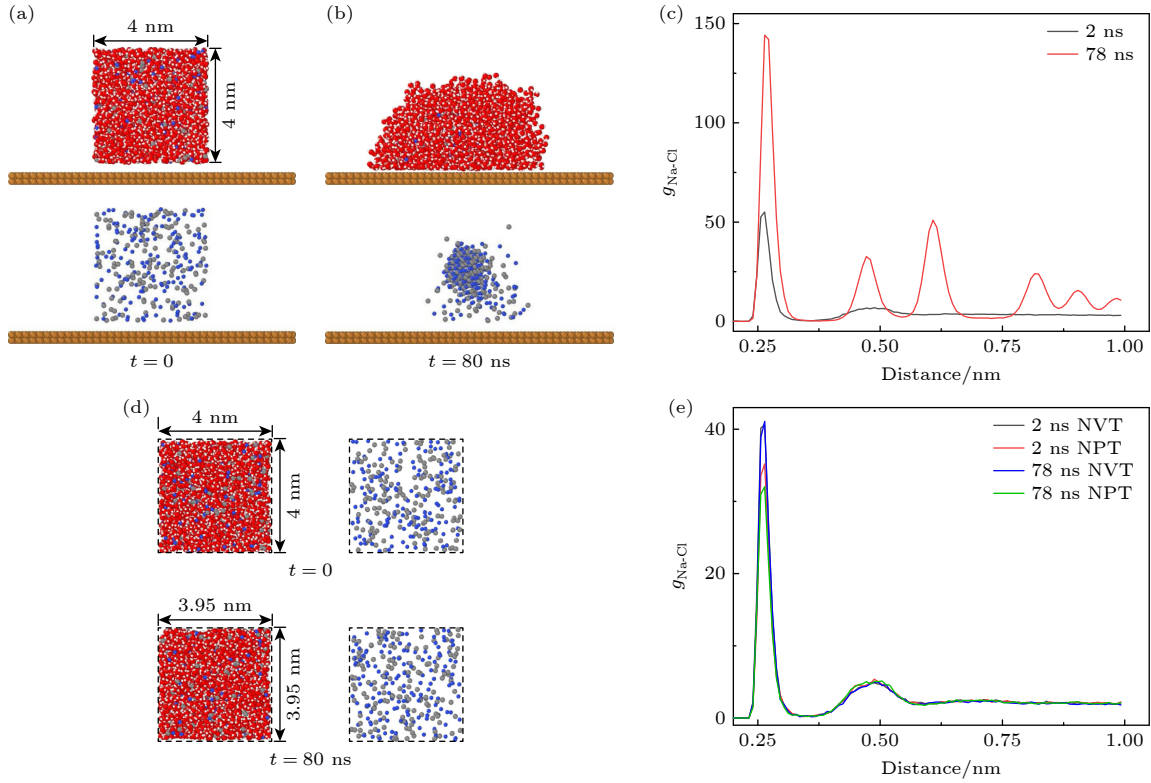


图 1 (a) 模拟初始构型 ($t = 0$, 液滴的尺寸为 $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$, 离子浓度为 4.50 mol/kg , 衬底在 xy 方向的尺寸分别为 10.182 nm 和 10.224 nm) 的侧视图, 其中红色、白色、蓝色和灰色分别表示氧、氢、钠、氯; (b) 模拟结果 ($t = 80 \text{ ns}$) 侧视图, 80 ns 后液滴中的离子形成了氯化钠晶体; (c) 不同时刻的离子径向分布函数 (RDF, g); (d) 体相溶液的初始构型 (液滴的尺寸为 $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$, 浓度为 4.50 mol/kg , 采用三维周期性边界条件) 和 80 ns 后液滴的状态和离子分布侧视图 (NPT 系综), 虚线框表示周期性边界; (e) 体相溶液中离子在不同时刻的 RDF, 分别采用 NVT 系综和 NPT 系综进行计算, 均没有出现结晶

Fig. 1. (a) Side-view of the simulation setup, the aqueous droplet with a size of $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ is placed on the substrate of $10.182 \text{ nm} \times 10.224 \text{ nm}$ in xy -axis, the red sphere represents oxygen atom, white hydrogen, blue sodium and grey chloride, respectively; (b) after 80 ns simulation, ions in the droplet form the NaCl crystal; (c) the radial distribution function (RDF, g) of the crystal for different simulation times; (d) side-view of initial structure of the bulk aqueous solution with size of $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ together with the distribution of ions, and final structure of bulk solution with ions after 80-ns simulations, the NPT ensemble is used, the dashed line means the periodic boundary; (e) the RDF of ions in bulk solution, both NVT and NPT ensembles are applied but no crystal is noticed after 80-ns simulations.

锐峰, 与初始阶段的平缓状态 ($t = 2 \text{ ns}$) 截然不同, 证实液滴中的离子已形成晶体. 此外, 我们考虑了结晶的动力学过程, 计算了模拟过程中 Q 因子、体系势能和结晶的离子数随模拟时间的变化 (见补充材料图 S2—S5 (online))^[43,44]. 为验证非极性固体对纳米液滴中结晶行为的促进作用, 我们模拟了等浓度体相溶液在相同条件下的情形作为对照. 如图 1(d) 所示, 经过 80 ns 的模拟, 采用 NPT 系综计算的液滴仅轻微收缩, 由初始时刻的 $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ 变为 $3.95 \text{ nm} \times 3.95 \text{ nm} \times 3.95 \text{ nm}$; 溶液中的离子在 80 ns 后依然呈现无序状态, 未发生结晶; 离子的径向分布函数在 $t = 78 \text{ ns}$ 时与 $t = 2 \text{ ns}$ 几乎重合 (图 1(e)), 无晶体特征. 为排除系综的影响, 考察了采用 NVT 系综时体相溶液的结晶

情况. 模拟结果显示溶液中未出现晶体, 该溶液中离子的径向分布函数相比初始时刻几乎未发生变化. 综上, 体相溶液中未出现结晶现象, 而非极性固体表面的液滴内部出现结晶. 这表明固体的存在促进了纳米液滴内部的结晶. 此外, 离子在固体表面的纳米液滴内和体相溶液中的空间分布存在差异. 在纳米液滴中, 离子形成的晶体与固体表面并不直接接触, 两者之间存在空隙; 在体相溶液中, 离子几乎遍布整个模拟空间.

纳米液滴内的结晶现象取决于溶液浓度. 溶液浓度影响结晶, 浓度越高, 结晶出现的概率越大. 为此, 考察了 4.00 , 3.76 和 3.64 mol/kg 三种不同浓度纳米液滴内的结晶情况. 当浓度为 4.00 mol/kg 和 3.76 mol/kg 时, 纳米液滴内部在 80 ns 后均出

现结晶现象; 而当浓度为 3.64 mol/kg 时, 纳米液滴内部未出现结晶现象 (图 2(a)). 这表明浓度是决定结晶的关键因素, 固体表面纳米液滴内的离子仅在较高浓度时才可结晶.

结晶现象几乎不受温度影响. 考察了温度对结晶的影响. 保持其他参数不变, 将模拟温度分别设定为 280, 300, 340 和 360 K. 经过 80 ns 的模拟, 纳米液滴内部均出现氯化钠晶体, 对应的径向分布函数也证实了晶体的形成 (图 2(b)). 这表明在所

考察的温度范围内, 纳米液滴中的离子是否发生结晶与温度无关.

非极性固体表面纳米液滴内的结晶行为与固体的物理性质无明显关联. 为进一步探究非极性固体对结晶行为的影响, 考察了非极性固体原子的势能函数参数 ϵ_S 对纳米液滴中离子结晶的影响 (溶液浓度为 4.50 mol/kg), 选取了 0.4781, 1.0781, 1.3781 和 1.6781 kJ/mol 四个数值. ϵ_S 数值的变化改变了固体表面的浸润特性, 表现为液滴形貌的变

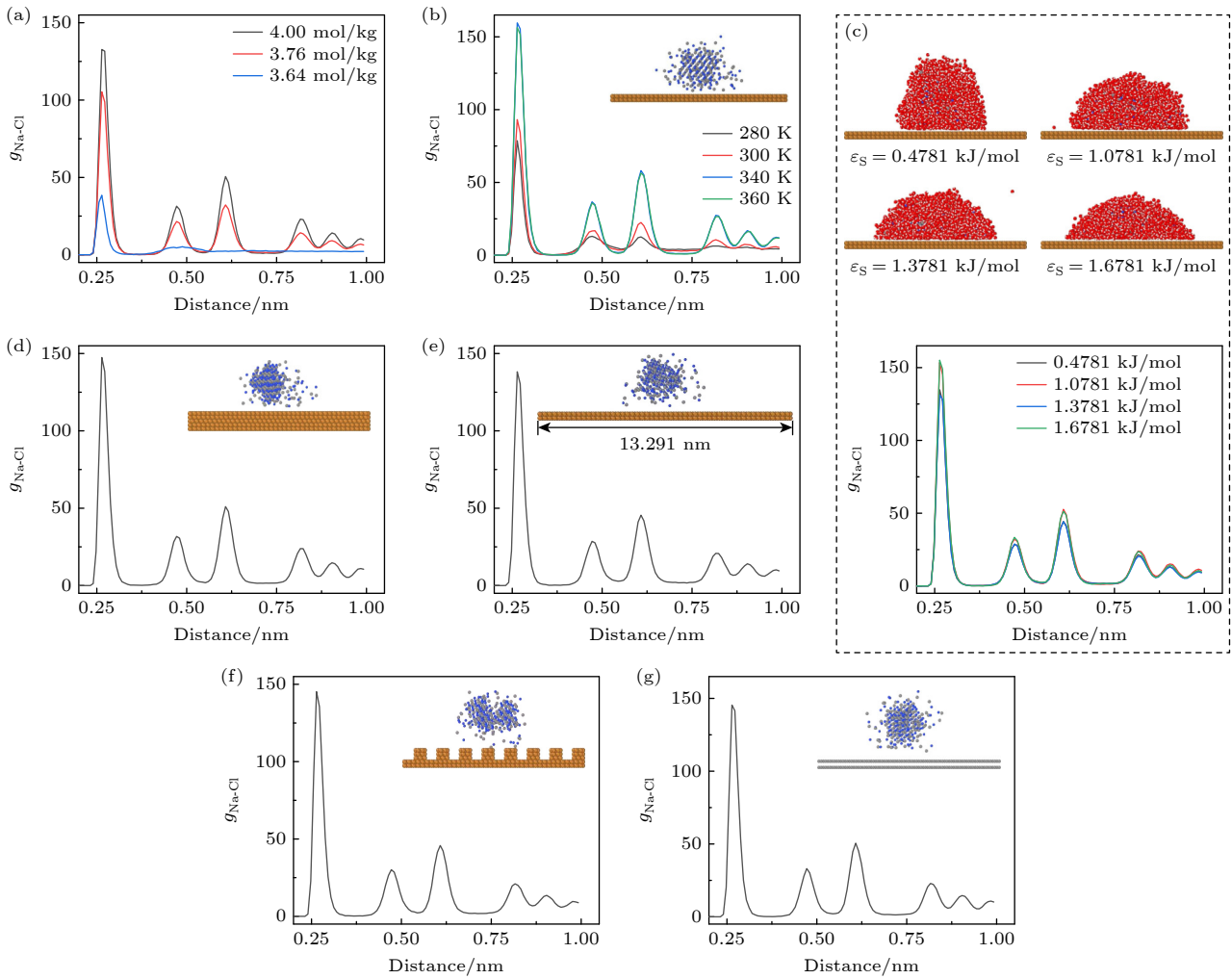


图 2 纳米液滴在不同条件下的结晶行为 (a) 浓度分别为 4.00, 3.76 和 3.64 mol/kg 氯化钠液滴中离子的 RDF; (b) 在 280, 300, 340 和 360 K 下, 氯化钠溶液中得到的晶体的 RDF, 插图为 300 K 下结晶的侧视图; (c) 在不同势能参数的原子构成的固体上, 液滴中出现的晶体对应的 RDF; (d) 增大固体厚度至 0.835 nm 后, 氯化钠液滴中得到的晶体的 RDF; (e) 增大固体 xy 方向的尺寸至 13.281 nm \times 13.291 nm 后形成的晶体的 RDF; (f) 增加固体表面纳米结构 (沟道在 x 方向的宽度为 0.89 nm, y 方向的宽度为 0.77 nm) 后形成的晶体的 RDF; (g) 双层石墨烯 (尺寸为 10.226 nm \times 10.332 nm) 表面氯化钠液滴中形成的晶体的 RDF

Fig. 2. Crystallization under different conditions: (a) The RDF of ions in the droplet with concentrations of 4.00, 3.76, 3.64 mol/kg; (b) the RDF of crystals at 280, 300, 340 and 360 K, the inset is the side view of crystal formed at 300 K; (c) side views of water droplets on solids composed of atoms with different Lennard-Jones parameters and the RDF of crystals formed in the droplet on solid surfaces; (d) the RDF of crystals on the solid with thickness of 0.835 nm (five atom layers); (e) the RDF of crystals on the solid with size of 13.281 nm \times 13.291 nm; (f) the RDF of crystals on the solid with structures, the size of channel is 0.89 nm (x -axis) and 0.77 nm (y -axis); (g) the RDF of crystals on the bilayer graphene with size of 10.226 nm \times 10.332 nm in x -axis and y -axis.

化,如图 2(c) 所示,这与文献 [37] 报道的内容相符. 但是,不同 ϵ_s 数值对应的非极性固体表面的纳米液滴内部均出现结晶现象,径向分布函数证实离子已形成晶体(图 2(c)),这表明由参数 ϵ_s 变化引起的固体浸润差异不影响纳米液滴中是否出现结晶. 此外,考察了固体厚度、面内尺寸、表面结构以及曲率等对纳米液滴结晶的影响,结果证实这些性质均未显著影响结晶行为的发生(图 2(d)–(f), 补充材料图 S7 (online)). 还考察了另一种非极性材料石墨烯对纳米液滴内部结晶的影响. 在本体系中,由于结晶行为与固体厚度无关,此处不考虑石墨烯层数的影响,采用两层石墨烯作为研究对象. 图 2(g) 的径向分布函数和插图证实双层石墨烯表面纳米液滴内部已发生结晶,表明结晶与固体材质无关. 综上,在本文讨论的参数范围内,非极性固

体表面纳米液滴内的结晶行为与固体厚度、面内尺寸、表面结构、曲率、材质等物理性质无明显关联.

水分子数密度峰值位于固液界面处,而离子数密度峰值位于液滴内部,液滴内的局域离子浓度较液滴整体浓度增大,促进结晶. 图 3(a) 展示了纳米液滴在不同时刻 (4 ns 和 80 ns) 的截面图,靠近固体表面的是水分子(黑色虚线以下),而离子位于水分子上方,这与文献 [45] 报道的受限体系中水分子和离子空间分布结果相符. 为探究纳米液滴中离子结晶的物理机制,我们计算了结晶前水分子和离子的空间分布(图 3(b), $Z = 0$ 处位于固体下表面). 如图所示,在 $Z = 0.544$ nm 处,水分子达到数密度的峰值 (77.19 nm⁻³),对应靠近固体表面的水分子,而钠离子数密度较低 (<1 nm⁻³); 然而,在 1–3 nm 区域内,水分子数密度迅速降至 ~ 30 nm⁻³,钠离子

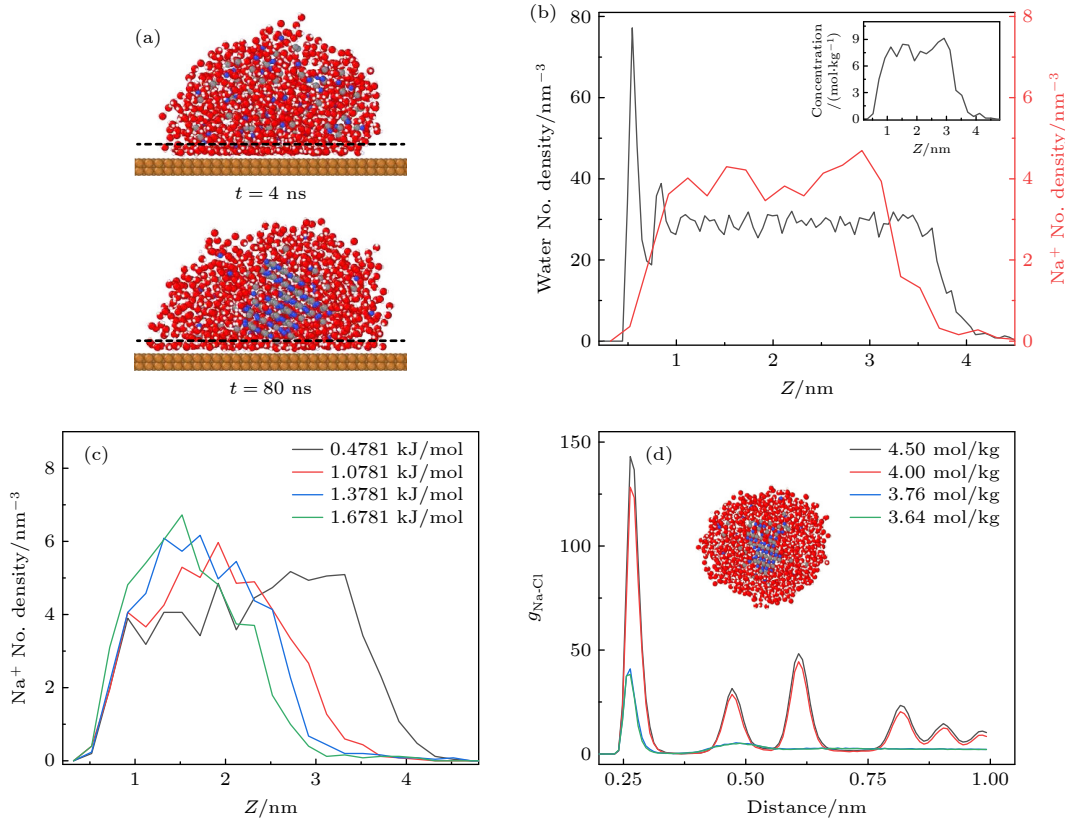


图 3 (a) 纳米液滴在不同时刻截面侧视图 ($t = 4$ ns 和 $t = 80$ ns), 水分子层位于离子与固体表面之间(黑色虚线以下); (b) 液滴内部的水分子和离子在竖直方向上的空间分布, 插图为离子浓度的分布; (c) 非极性固体原子不同 ϵ_s 数值对应的钠离子空间分布变化情况; (d) 不同浓度的孤立液滴内部离子在 78 ns 时的径向分布函数, 当浓度为 4.50 mol/kg 和 4.00 mol/kg 时, 液滴内部的离子发生结晶, 插图为浓度为 4.50 mol/kg 的孤立纳米液滴的截面侧视图

Fig. 3. (a) The side view of the cross-section of the nano-droplet at 4 ns and 80 ns, the water molecule layer occupies the space between ions and the solid surface as denoted by the dashed black line; (b) the spatial distribution of water molecules and Na⁺ ions, inset represents the distribution of the concentration of NaCl; (c) the spatial distribution of Na⁺ ion for different ϵ_s in Eq. (1); (d) the RDF of ions in the isolated droplets with different concentrations at 78 ns, the ions inside the droplet with concentrations of 4.50 mol/kg and 4.00 mol/kg form the NaCl crystal, inset represents the side view of the cross-section of the crystal formed in the isolated nano-droplet with concentration of 4.50 mol/kg.

的数密度升至 4 nm^{-3} , 形成离子富集区. 纳米液滴内水分子和离子的空间分布导致离子浓度呈现非均匀变化, 如图 3(b) 插图所示, 离子浓度的最大值出现在液滴内部, 显著高于液滴的整体浓度. 这种由非极性固体诱导的局域高浓度状态是离子结晶的必要条件.

固体表面纳米液滴内粒子空间分布的差异源于固体的空间限制效应. 空间限制效应和物理作用是固体影响溶液结晶的两个因素: 前者是指固体的存在占据溶液的几何空间, 打破了溶液各个组分空间分布的连续性 [34]; 后者则由固体与溶液之间的相互作用决定 [35,46]. 对于非极性固体表面的氯化钠液滴, 固体的存在破坏了水分子和钠离子空间分布的连续性. 钠离子通过水合作用与水分子形成较为稳定的水合离子, 水分子分布于离子周围. 这种水合作用诱导水分子在非极性固体表面与离子之间的区域紧密排列而形成水层, 促使离子分布于液滴内部以降低体系能量, 不同于体相溶液. 这种分布是由固体的空间限制效应驱动的, 与固体的物理性质无关. 以作用参数 ε_S 为例, 虽然 ε_S 的改变在一定程度上影响了水分子和离子在不同区域内的数密

度, 但是固体表面处仍存在水分子层, 离子数密度的最大值仍位于 1—3 nm 区域内 (图 3(c)), 导致液滴内部离子局域浓度升高. 不同 ε_S 数值对应的非极性固体, 其表面纳米液滴内部均出现结晶现象. 由此可见, 作用参数 ε_S 对离子结晶几乎无影响. 非极性固体的空间限制效应促进了纳米液滴结晶行为. 该限制效应源于非极性固体对空间的几何占据, 与固-液之间的作用强度无关, 这与文献 [34] 报道相符.

空间的限制效应使得孤立氯化钠纳米液滴中出现结晶现象. 我们进一步考察了孤立纳米液滴的情形: 气相对液滴只有空间限制效应, 而无额外相互作用. 将氯化钠液滴置于大于自身体积的周期性空间中, 由于气相空间的粒子数密度远小于液滴内部, 暂不考虑其对液滴的影响. 当液滴浓度为 4.50 mol/kg 和 4.00 mol/kg 时, 径向分布函数的峰值表明孤立液滴内部已发生结晶 (图 3(d)); 插图给出浓度为 4.50 mol/kg 液滴结晶后的侧视图, 新产生的氯化钠晶体主要分布于液滴内部, 该现象同样源于离子与水分子之间的水合作用, 该作用使得离子分布于液滴内部以降低体系能量, 从而导致液

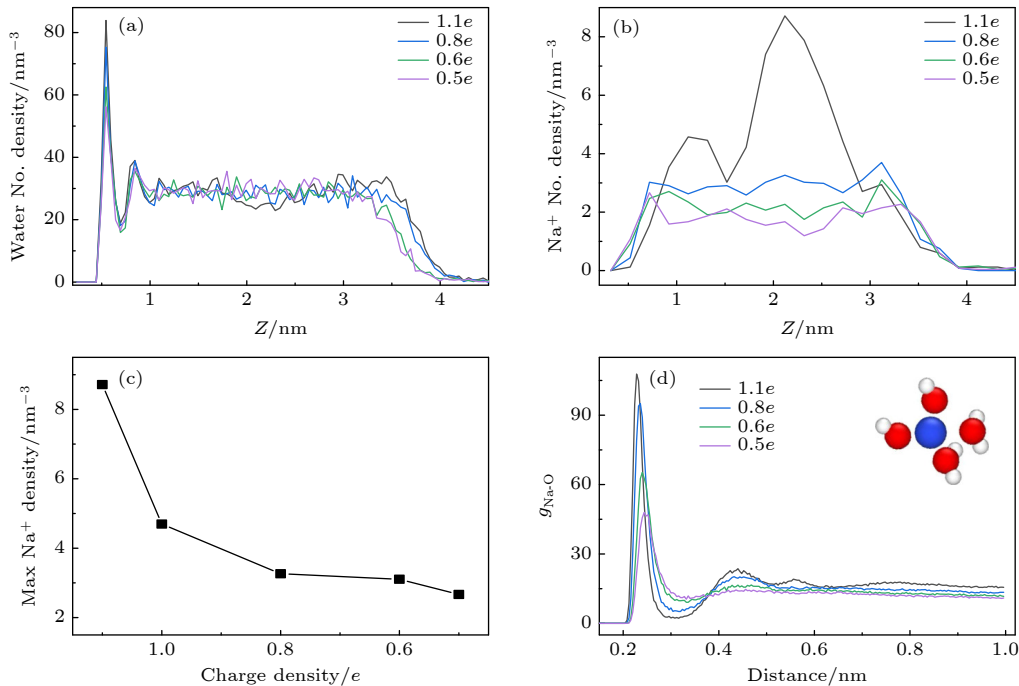


图 4 改变离子电荷密度后, 水分子 (a) 和钠离子 (b) 在竖直方向的空间分布, 对于液滴内部的离子而言, 其数密度随着电荷密度的增大而增大; (c) 液滴中离子浓度最大值随钠离子电荷密度的变化; (d) 钠离子-水分子 (以氧原子代替) 的径向分布函数, 插图是水分子在钠离子周围的分布图

Fig. 4. (a) The spatial distribution of water molecules mediated by the charge density of the ions; (b) the number density of ions inside the nano-droplet increase as the charge density of ions increases; (c) maximum spatial density of Na^+ ions as a function of ion charge density; (d) RDF of Na-O in the solution as the charge density, inset represents water molecules around Na^+ ion.

滴内局域离子浓度增大, 促进液滴内部的离子形成晶体. 孤立氯化钠纳米液滴内离子的结晶表明气相空间的限制破坏了液滴内离子分布的连续性, 使得离子聚集在液滴内部而非分布于整个液滴.

离子的电荷密度通过影响水合强度, 进而决定水分子与离子的空间分布. 在非极性固体表面的纳米液滴内部, 离子与水分子通过静电作用结合成水合离子, 其电荷密度决定水合强度. 通过改变离子的电荷密度可以调控水分子和离子的空间分布. 为此, 将钠离子的电荷设置为 $1.1e$, $0.8e$, $0.6e$ 和 $0.5e$, 分别计算液滴中的水分子和钠离子的空间分布. 当离子电荷密度降低时, 固体表面处水分子层内的分子数密度降低, 如图 4(a) 所示. 液滴内部离子的数密度显著下降, 离子的空间分布均匀, 且靠近固液界面处的离子数目明显上升 (图 4(b)). 当离子电荷密度小于 $0.8e$ 时, 离子富集区扩展至 $0.70\text{--}3.2\text{ nm}$. 特别地, 液滴内部离子的最大数密度与离子电荷密度直接相关, 见图 4(c). 当电荷密度降低到 $0.5e$ 时, 离子的最大数密度仅为 2.67 nm^{-3} , 而该值在电荷密度等于 $1.1e$ 时为 8.71 nm^{-3} . 通过计算钠离子与水分子 (以氧原子代替) 的径向分布函数, 我们发现随着离子电荷密度的下降, 径向分布函数第 1 个尖峰的位置由 0.228 nm 增大至 0.244 nm , 且对应的峰值明显减小, 表明离子电荷密度的降低导致离子与近邻水分子之间的水合作用减弱. 反之, 离子电荷密度增大时, 离子与水分子之间的水合作用增强. 上述分析表明, 离子电荷密度影响非极性固体

表面纳米液滴内离子空间分布, 较大的电荷密度可以提高液滴内部的离子数密度, 引起局域浓度增大, 促进结晶.

非极性固体表面的氯化钾纳米液滴中同样存在结晶行为. 除了氯化钠溶液外, 还研究了非极性固体表面氯化钾纳米液滴内部的结晶行为. 如图 5(a) 所示, 经过 80 ns 的模拟, 氯化钾纳米液滴内出现了晶体; 而相同浓度的体相氯化钾溶液内未观察到结晶现象 (图 5(b)). 图 5(c) 的径向分布函数进一步证实了氯化钾晶体的形成. 与氯化钠溶液不同, 氯化钾溶液在非极性固体表面结晶的浓度为 5.50 mol/kg . 这一结果表明, 非极性固体表面纳米液滴内部出现的结晶行为并非某种溶液的特殊现象, 具有一定的普适性.

4 结 论

非极性固体表面的纳米液滴涉及喷墨打印、农药喷洒、石墨烯器件研发等应用领域. 本文采用分子动力学模拟研究了非极性固体表面氯化钾溶液纳米液滴内部离子的结晶行为. 结果表明, 当浓度为 $3.76\text{--}4.50\text{ mol/kg}$ 时, 纳米液滴内出现结晶, 这是由非极性固体的空间限制效应所驱动的, 与固体的具体物理性质无明显关联. 离子通过静电作用与水分子形成水合离子而分布于液滴内部, 从而造成离子局域浓度增大, 促进液滴内部出现结晶现象. 该机制对于非极性固体表面的氯化钾纳米液

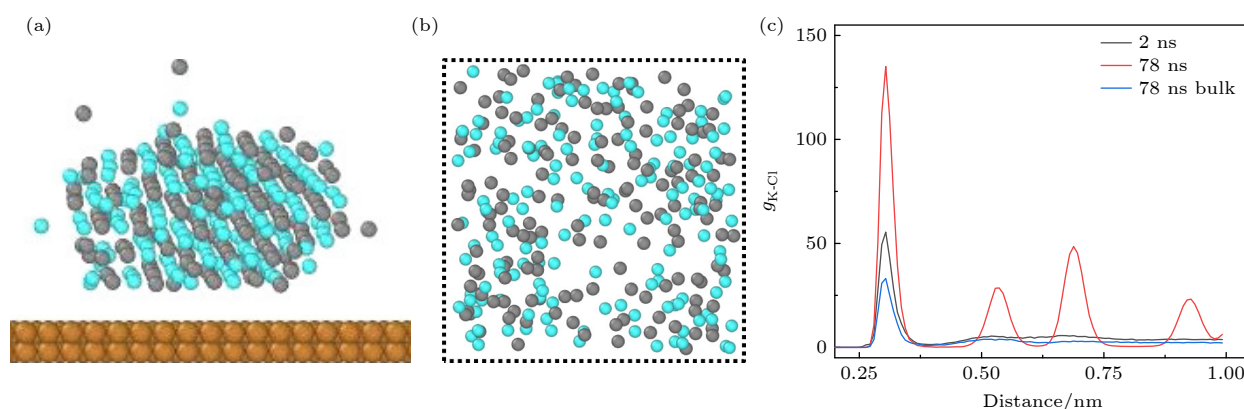


图 5 非极性固体表面的氯化钾液滴和体相氯化钾溶液的结晶情况对比 (a) 经过 80 ns 的模拟后, 固体表面的氯化钾纳米液滴 (浓度为 5.50 mol/kg) 内离子分布的侧视图, 其中青色表示钾; (b) 相同浓度体相氯化钾溶液中离子分布的侧视图, 虚线框表示周期性边界; (c) 固体表面液滴与体相溶液内离子 RDF 的对比, 固体表面的纳米液滴 2 ns (黑)、 78 ns (红) 和体相溶液 (蓝) 的 RDF

Fig. 5. Comparison of the crystallization in the nano-droplet KCl solution on the solid and that in the bulk KCl solution: (a) The side view of ions in the nano-droplet of KCl solution on solid surface, the cyan spheres denote potassium ions; (b) bulk solution with the same concentration of 5.50 mol/kg , the dashed line means the periodic boundary; (c) the RDF of ions in the nano-droplet on solid at 2 ns (black) and 78 ns (red), compared to that in the bulk solution at 78 ns (blue).

滴同样成立,具有一定的普适性. 本文的研究结果
为理解非极性固体表面在固液界面中的作用、调控
纳米液滴的物理化学行为等提供理论依据.

本工作的计算模拟得到“东方”超级计算系统、中国科
学院物理研究所量子模拟科学中心的支持与帮助.

参考文献

- [1] Wang C L, Lu H J, Wang Z G, Xiu P, Zhou B, Zuo G H, Wan R Z, Hu J, Fang H P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 137801
- [2] Zhu C Q, Li H, Huang Y F, Zeng X C, Meng S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 126101
- [3] Xu W, Lan Z, Peng B L, Wen R F, Ma X H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 216801 (in Chinese) [徐威, 兰忠, 彭本利, 温荣福, 马学虎 2015 物理学报 **64** 216801]
- [4] Si Y F, Yu C L, Dong Z C, Jiang L 2018 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **36** 10
- [5] Shen Y T, Lin T, Yang Z Z, Huang Y F, Xu J Y, Meng S 2022 *Chin. Phys. B* **31** 016801
- [6] Zang D Y, Tarafdar S, Tarasevich Y Y, Choudhury M D, Dutta M T 2019 *Phys. Rep.* **804** 1
- [7] Huang Y F, Zhang C, Meng S 2022 *Nanoscale* **14** 2729
- [8] Huang Y F, Liang Y Z, Xu S 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 10894
- [9] Wan R Z, Wang C L, Lei X L, Zhou G Q, Fang H P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 195901
- [10] Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, Huber G, Nagel S R, Witten T A 1997 *Nature* **389** 827
- [11] Josserand C, Thoroddsen S T 2016 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **48** 365
- [12] Xu H C, Zhang B, Lv C J 2024 *Appl. Phys. Lett.* **125** 091602
- [13] Zhang B, Ma C, Zhao H L, Zhao Y G, Hao P F, Feng X Q, Lv C J 2023 *Phys. Fluids* **35** 112111
- [14] Gao Y S, Jung S, Pan L 2019 *ACS Omega* **4** 16674
- [15] Gao N, Geyer F, Pilat D W, Wooh S, Vollmer D, Butt H J, Berger R 2018 *Nat. Phys.* **14** 191
- [16] Butt H J, Berger R, Coninck J D, Tadmor R 2025 *Nat. Rev. Phys.* **7** 425
- [17] Chao Y C, Jeon H, Karpitschka S 2025 *Phys. Rev. Lett.* **134** 184001
- [18] Tang X X, Chen H Y, Wang J J, Wang Z J, Zang D Y 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 196801 (in Chinese) [唐修行, 陈泓樾, 王婧婧, 王志军, 臧渡洋 2023 物理学报 **72** 196801]
- [19] Feng S Q, Gong L Y, Quan S L, Guo Y L, Sheng S Q 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 103106 (in Chinese) [冯山青, 龚路远, 权生林, 郭亚丽, 沈胜强 2024 物理学报 **73** 103106]
- [20] Bachhuber C 1983 *Am. J. Phys.* **51** 259
- [21] Xue G B, Xu Y, Ding T P, Li J, Yin J, Fei W W, Cao Y Z, Yu J, Yuan L Y, Gong L, Chen J, Deng S Z, Zhou J, Guo W L 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 317
- [22] Rafiee J, Mi X, Gullapalli H, Thomas A V, Yavari F, Shi Y F, Ajayan P M, Koratkar N A 2012 *Nat. Mater.* **11** 217
- [23] Raj R, Maroo S C, Wang E N 2013 *Nano Lett.* **13** 1509
- [24] Cira N J, Benusiglio A, Prakash M 2015 *Nature* **519** 446
- [25] Zhang K, Lu Y J, Wang F H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 064703 (in Chinese) [张凯, 陆勇俊, 王峰会 2015 物理学报 **64** 064703]
- [26] Kuang M X, Wang L B, Song Y L 2014 *Adv. Mater.* **26** 6950
- [27] Su M, Sun Y L, Chen B D, Zhang Z Y, Yang X, Chen S S, Pan Q, Zuev D, Belov P, Song Y L 2021 *Sci. Bull.* **66** 250
- [28] He E Q, Guo D, Li Z H 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1900446
- [29] Li Y N, Yang Q, Li M Z, Song Y L 2016 *Sci. Rep.* **6** 24628
- [30] Yu Y Z, Fan J C, Esfandiari A, Zhu Y B, Wu H A, Wang F C 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 1462
- [31] Chialvo A A, Cummings P T 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 5918
- [32] Kalluri R K, Ho T A, Biener J, Biener M M, Striolo A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 13609
- [33] Zhao W H, Xu W W, Jiang J, Zhao X R, Duan X M, Sun Y X, Francisco J S, Zeng X C 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 18976
- [34] Zhao W H, Sun Y X, Zhu W D, Jiang J, Zhao X R, Lin D D, Xu W W, Duan X M, Francisco J S, Zeng X C 2021 *Nat. Commun.* **12** 5602
- [35] Shi G S, Chen L, Yang Y Z, Li D Y, Qian Z, Liang S S, Yan L, Li L H, Wu M H, Fang H P 2018 *Nat. Chem.* **10** 776
- [36] Zhang J, Borg M K, Sefiane K, Reese J M 2015 *Phys. Rev. E* **92** 052403
- [37] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Kounmoutsakos P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 1345
- [38] Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, Impey R W, Klein M L 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 926
- [39] Petersen H G 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 3668
- [40] MacKerell A D, Bashford D, Bellott M, Dunbrack R L, Evanseck J D, Field M J, Fischer S, Gao J, Guo H, Ha S, Joseph-McCarthy D, Kuchnir L, Kuczera K, Lau F T K, Mattos C, Michnick S, Ngo T, Nguyen D T, Prodhom B, Reiher W E, Roux B, Schlenkrich M, Smith J C, Stote R, Straub J, Watanabe M, Wiorkiewicz-Kuczera J, Yin D, Karplus M 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 3586
- [41] Hess B, Kutzner C, Spoel D, Lindahl E 2008 *J. Chem. Theory Comput.* **4** 435
- [42] Tong J H, Peng B L, Kontogeorgis G M, Liang X D 2023 *J. Mol. Liq.* **371** 121086
- [43] Zhou L L, Pan J M, Lang L, Tian Z A, Mo Y F, Dong K J 2021 *RSC Adv.* **11** 39829
- [44] Zheng Q, Tian Z A, Gao T H, Liang Y C, Chen Q, Xie Q 2023 *Appl. Surf. Sci.* **637** 157952
- [45] Kalluri R K, Konatham D, Striolo A 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 13786
- [46] Shi G S, Liu J, Wang C L, Song B, Tu Y S, Hu J, Fang H P 2013 *Sci. Rep.* **3** 3436

Molecular dynamics simulation of ion crystallization in nano-droplet on nonpolar solid surface^{*}

HUANG Yongfeng^{1)†} CAO Zhijian¹⁾ MENG Sheng²⁾1) (*School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China*)2) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 8 September 2025; revised manuscript received 30 October 2025)

Abstract

Crystallization of ions in aqueous micro-droplet or nano-droplet on solid surfaces is ubiquitous, with applications ranging from inkjet printing to pesticide spraying. The substrates involved are typically nonpolar. Yet, the atomistic mechanism of crystallization within sessile droplets on such nonpolar substrates is still unclear. Here, we employ molecular dynamics simulations to investigate the crystallization of sodium chloride inside an aqueous nano-droplet on a nonpolar face-centered-cubic (111) surface. Crystallization occurs inside the droplet rather than at the liquid-gas or solid-liquid interface, when the concentration of the sodium chloride in the droplet exceeds 3.76 mol/kg. The phenomenon originates from the spatial distributions of water molecules and ions: a dense interfacial water layer forms at the solid-liquid interface, whereas ions accumulate in the droplet interior, increasing the local concentration. The ion-water hydration caused by the electrostatic interaction outweighs the ion-solid interaction. The spatial confinement provided by the solid, rather than the physical properties of the solid, enriches ions inside the nano-droplet, thereby triggering the crystallization. We further apply this mechanism to the separated aqueous sodium chloride nanodroplets, in which the gas phase destroys the continuous spatial distribution of ions in the droplet. Analogous crystallization is observed in the sessile droplets of potassium chloride solution on nonpolar solid surfaces, indicating the generality of crystallization in nano-droplets. These findings provide atomic-scale guidance for controlling crystallization in nano-droplets related to microelectronics, inkjet printing, and related technologies.

Keywords: solid-liquid interface, crystallization, hydration, nano-droplet, molecular dynamics

PACS: 64.60.qe, 64.70.dg, 64.75.Gh, 68.08.De

DOI: [10.7498/aps.74.20251231](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251231)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251231](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251231)

^{*} Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2024QN11043), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11904389), and the GHfund B of China (Grant No. 202202022704).

[†] Corresponding author. E-mail: yfhuang@cumt.edu.cn

非极性固体表面纳米液滴内离子结晶的分子动力学模拟

黄永峰 曹智建 孟胜

Molecular dynamics simulation of ion crystallization in nano-droplet on nonpolar solid surface

HUANG Yongfeng CAO Zhijian MENG Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 236401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251231

CSTR: 32037.14.aps.74.20251231

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251231>

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

纳米液滴撞击柱状固体表面动态行为的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on dynamic behaviors of nanodroplets impinging on solid surfaces decorated with nanopillars

物理学报. 2021, 70(13): 134704 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210094>

丁二酸-水纳米气溶胶液滴表面张力的分子动力学研究

Molecular dynamics study on the surface tension of succinic acid-water nano-aerosol droplets

物理学报. 2023, 72(11): 114701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222371>

纳米液滴撞击高温平板壁的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of nanodroplet impacting on high-temperature plate wall

物理学报. 2024, 73(10): 103106 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240034>

外电场作用下纳米结构表面的固-液界面传热特性

Heat transfer characteristics of solid-liquid interface on nanostructure surface under external electric field

物理学报. 2024, 73(15): 156801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240698>

润湿性影响薄液膜沸腾传热的分子动力学研究

Molecular dynamics study on effect of wettability on boiling heat transfer of thin liquid films

物理学报. 2024, 73(9): 090201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232026>

不同尺寸Cu₆₄Zr₃₆纳米液滴的快速凝固过程分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of rapid solidification of Cu₆₄Zr₃₆ nanodrops of different sizes

物理学报. 2021, 70(24): 246401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211235>