

# 丁二酸-水纳米气溶胶液滴表面张力的分子动力学研究\*

张超<sup>1)2)†</sup> 布龙祥<sup>1)</sup> 张智超<sup>1)</sup> 樊朝霞<sup>1)</sup> 凡凤仙<sup>1)2)</sup>

1) (上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)

2) (上海市动力工程多相流动与传热重点实验室, 上海 200093)

(2022 年 12 月 13 日收到; 2023 年 4 月 11 日收到修改稿)

表面张力在纳米气溶胶颗粒的吸湿生长研究中具有重要意义, 然而现有实验方法不能对其准确测量. 本文基于分子动力学方法模拟了丁二酸气溶胶颗粒吸湿生长形成稳定液滴的动力学过程, 在此基础上, 建立模型计算了液滴的表面张力, 进而探究了温度、粒径和丁二酸浓度对纳米液滴表面张力的影响机制. 结果表明, 随着温度从 260 K 升高到 320 K, 液滴内分子间作用力的减弱导致了液滴表面张力的减小, 且表面张力的减小程度随丁二酸浓度的增大而增大, 究其主要原因在于液滴中丁二酸分子的径向分布随温度和丁二酸浓度变化的差异; 随着粒径的增大, 液滴表面张力先增大后趋于定值, 且粒径对表面张力的显著影响区间随着丁二酸浓度的增大而缩短; 研究还发现, 丁二酸分子的表面活性导致液滴表面张力随着丁二酸浓度的增大而减小, 且减小趋势符合对数函数形式, 尤其是在粒径小于 6.12 nm 时, 同时, 基于 Szyszkowski 公式对液滴的表面张力进行了拟合. 本文研究成果能为气溶胶颗粒的吸湿生长和相关动力学过程预测理论及模型的改进提供参数依据.

**关键词:** 气溶胶液滴, 表面张力, 分子动力学, 数值模拟

**PACS:** 47.61.Jd, 78.67.Tf, 87.10.Tf, 92.60.Mt

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222371

## 1 引言

大气气溶胶颗粒对区域和全球气候的重要影响可以体现为直接效应和间接效应, 其中直接效应主要指颗粒对太阳光和地球辐射的散射和吸收, 间接效应主要指云凝结核的形成和降水现象<sup>[1,2]</sup>. 作为气溶胶颗粒的一种关键物理特性, 吸湿生长通过改变颗粒的光学特性、相态和粒径等影响其环境气候和健康效应. 同时, 气溶胶吸湿生长机理研究也可作为蒸气相变凝并脱除细颗粒技术的改进和相关设备的研制提供基础科学依据<sup>[3,4]</sup>. 当前, 气溶胶吸湿特性 (即稳态时粒径和环境中水蒸气过饱和度的关系) 主要采用经典 Köhler 理论进行描述, 该理论将颗粒表面饱和蒸气压用拉乌尔效应和开尔文效

应描述, 表面张力为开尔文项的核心参数<sup>[5]</sup>.

对于液体表面张力测量的常规方法包括气泡压力法、吊环法和悬滴法等. 近年来, 出现了针对液滴表面张力测量的振荡液滴法和原子力显微镜法, 前者通过对比液滴阻尼振荡频率的实验和理论结果获取表面张力<sup>[6]</sup>; 后者通过基底上液滴表面探针保持力的结果获取表面张力<sup>[7]</sup>. 然而, 这些方法对纳米尺度气溶胶液滴表面张力的测量均难以奏效. 在液体表面张力的理论研究方面, Dutcher 等<sup>[8]</sup>提出了一个半经验模型用于预测电解质溶液及其混合物的表面张力, 其中电解质溶液的摩尔分数从近似 0 到 1. 该模型被集成到描述气溶胶相平衡研究领域广泛使用的 E-AIM 模型 (extended aerosol inorganics model)<sup>[9]</sup>中.

随着计算机技术的发展, 分子模拟方法在气液

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52106207) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [chaozhang@usst.edu.cn](mailto:chaozhang@usst.edu.cn)

界面结构和特性的定量描述中得到应用. Chapela 等<sup>[10]</sup>用蒙特卡罗方法和分子动力学方法研究了纯 L-J 分子组成的水平气液界面的张力, 对比了两种方法得出的表面张力等热力学参量, 验证了分子动力学模拟用于求解表面张力的可行性. Blokhuis 等<sup>[11]</sup>对 Chapela 等<sup>[10]</sup>表面张力计算方法进行改进, 通过增加尾部修正项, 获得了与宏观表面张力值更为接近的模拟结果. Chen 和 Smith<sup>[12]</sup>利用分子动力学方法模拟了由不同水分子模型 (TIP3P, SPC, SPC/E, TIP4P, TIP5P) 构成的水平液面在温度为 275—350 K 条件下的表面张力, 发现 SPC/E 模型得到的结果与实验值吻合最好. Wang 等<sup>[13]</sup>基于分子动力学方法定量描述了 NaCl 溶液由极稀到高度过饱和时的表面张力. Sun 等<sup>[14]</sup>研究了包含不同种类卤化钠 (NaF, NaCl, NaBr, NaI) 纳米液滴的表面张力. Liu 等<sup>[15]</sup>研究了由不同种类离子和水分子构成团簇的表面张力及其对离子诱导成核自由能的影响.

表面活性成分是大气气溶胶颗粒中一类常见且具有特殊性质的成分, 其来源包括化石燃料燃烧、植物排放和大气中的气-粒反应等<sup>[16]</sup>. 由于表面活性成分同时包含疏水基和亲水基, 其趋向于分布于液滴表面, 同时影响表面张力和体相内组分活度. 近期, 课题组基于分子动力学方法研究了包含常见表面活性成分气溶胶吸湿生长后的结构和界面微观特性<sup>[17]</sup>. 本文在课题组前期研究的基础上, 对含表面活性物质 (丁二酸, SA) 气溶胶颗粒吸湿形成稳定液滴后的表面张力进行模拟计算, 重点探究温度、粒径和丁二酸浓度对表面张力的影响机制.

## 2 分子动力学模型

### 2.1 分子动力学模拟方法

本文的研究对象是包含不同数目丁二酸 (SA) 分子和水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 的纳米液滴, 其由丁二酸干颗粒吸湿生长形成, 分子动力学模拟主要包含以下步骤. 首先, 将不同数目丁二酸分子放置于正方体模拟区域内, 在 NPT 系综 (温度  $T = 300$  K) 下经过 2 ns 后形成初始丁二酸干颗粒, 体系中添加氮气 ( $\text{N}_2$ ) 和氧气 ( $\text{O}_2$ ) 以模拟实际空气. 然后, 在干颗粒周围放入不同数目的离散水分子 (颗粒数目  $N_w = 500, 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000$ ) 以模拟不同相对湿度的环境, 在  $T =$

100 K 条件下采用 NVT 系综进行模拟. 在经过 2 ns 后水分子均已经完全吸附在有机物颗粒上. 在此过程中, 温度设置为 100 K 是为了使得水蒸气分子在较短的时间内凝结到颗粒表面. 最后, 将混合颗粒转移到边长为 200 Å 的正方体模拟区域的中心进行平衡, 新的模拟体系仍为 NVT 系综, 模拟过程中使用 Nosé-Hoover 热浴控制模拟体系的温度<sup>[18,19]</sup>. 本文的分子模拟工作基于 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) 开源程序<sup>[20]</sup>开展.

在模拟体系中, 丁二酸采用 OPLSAA 力场参数<sup>[21]</sup>, 水分子选用 SPC/E 水分子模型, 该水分子模型已被成功应用于包含无机盐或有机物液滴中水分的蒸发和凝结过程研究<sup>[22,23]</sup>. 为了减少边界条件对模拟体系的影响, 3 个方向均采用周期性边界条件. 体系中任意两分子  $i$  和  $j$  之间势能  $U_{\text{tot}}$  为

$$U_{\text{tot}} = \sum_{\text{nonbond}} \left[ 4\varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right] f_{ij} + \sum_{\text{bond}} K_r (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angle}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torsion}} \left\{ \frac{V_1}{2} [1 + \cos(\phi)] + \frac{V_2}{2} [1 - \cos(2\phi)] + \frac{V_3}{2} [1 + \cos(3\phi)] + \frac{V_4}{2} [1 - \cos(4\phi)] \right\}, \quad (1)$$

式中, 等号右边 4 项依次代表非键接势能、键伸缩势能、键角弯曲势能和二面角势能, 当两个原子属于不同分子或者属于同一分子中相隔 3 个 ( $f_{ij} = 0.5$ ) 或更多的化学键 ( $f_{ij} = 1.0$ ) 时需要考虑非键接势能, 包括 Lennard-Jones 12-6 势能和静电势能, 截断半径取 14 Å, 采用 PPPM (particle-particle particle-mesh) 方法计算长程库仑力<sup>[24]</sup>.  $q_i$  和  $q_j$  分别为粒子  $i$  与粒子  $j$  的带电量,  $\sigma$  和  $\varepsilon$  为力场参数,  $r_{ij}$  为粒子间距离, 时间步长取 1 fs.

模拟过程中记录水分子和丁二酸分子间的势能, 如果势能函数达到平衡则认为模拟液滴达到平衡状态, 平衡后每间隔 1 ps 输出一个结果文件, 结果文件的输出持续 1 ns. 丁二酸-水液滴的形成过程如图 1 所示 (以包含 1000 水分子和 60 个丁二酸分子的情况为例), 模拟体系中稳定液滴的形成包括丁二酸干颗粒的形成 (图 1(a), (b))、吸湿生长形成含水颗粒 (图 1(b), (c)) 以及平衡 (图 1(c), (d)) 三个阶段.

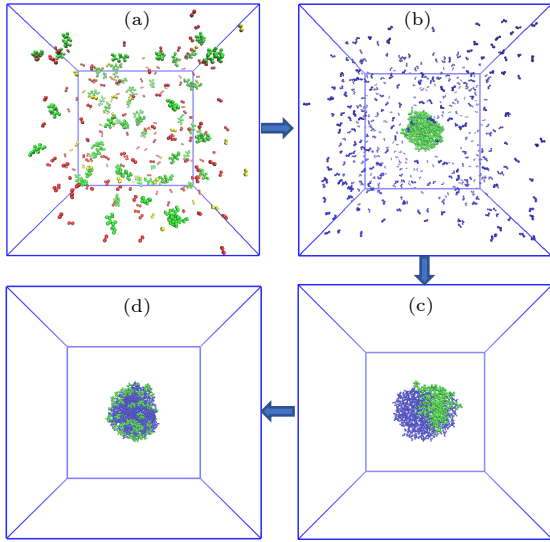


图 1 稳定液滴 (1000 H<sub>2</sub>O + 60 SA) 的形成过程, 图中绿色、红色、黄色和蓝色球分别代表丁二酸、氮气、氧气和水分子  
Fig. 1. Process of the stable droplet formation. The green, red, yellow, and blue balls represent succinic acid, nitrogen, oxygen, and water molecules, respectively.

## 2.2 纳米液滴表面张力计算模型

纳米液滴的表面张力可以基于等摩尔半径 ( $R_e$ ) 和形成功 ( $W$ ) 获取, 计算式为<sup>[14]</sup>

$$\sigma = \frac{3W}{4\pi R_e^2}, \quad (2)$$

式中, 液滴等摩尔半径的计算公式为

$$R_e^3 = -\frac{1}{\rho_\alpha - \rho_\beta} \int_0^\infty r^3 \frac{d\rho(r)}{dr} dr, \quad (3)$$

式中,  $\rho_\alpha$  和  $\rho_\beta$  分别是液相和气相的密度,  $\rho(r)$  为液滴中分子的径向数密度函数, 其计算采用如下双曲正切函数形式:

$$\rho(r) = \frac{1}{2}(\rho_\alpha + \rho_\beta) - \frac{1}{2}(\rho_\alpha - \rho_\beta) \tanh\left(\frac{r-r_0}{\xi}\right), \quad (4)$$

式中, 未知参数  $\rho_\beta$ ,  $r_0$  和  $\xi$  通过拟合分子动力学模拟结果获取.

液滴形成功的计算采用如下公式:

$$\begin{aligned} W &= 2\pi \int_0^{R_\beta} [P_N(r) - P_\beta] r^2 dr \\ &= 2\pi \int_0^{R_\beta} P_N(r) r^2 dr - \frac{2\pi}{3} P_\beta R_\beta^3, \end{aligned} \quad (5)$$

式中,  $P_N(r)$  为 Irving-Kirkwood 压力张量的法向分量,  $R_\beta$  是蒸气区域中球面半径,  $P_\beta$  是蒸气相的压力,  $P_N(r)$  采用 Thompson 等<sup>[25]</sup> 给出的方法计算:

$$P_N(r) = P_K(r) + P_U(r) = k_B T \rho(r) + S^{-1} \sum_k f_k, \quad (6)$$

式中,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度,  $S$  为半径为  $r$  的球面表面积,  $f_k$  为任意一对分子之间相互作用力在半径为  $r$  的球面的法向分量.

## 3 结果与讨论

### 3.1 温度对表面张力的影响

为了研究温度对纳米丁二酸-水液滴表面张力的影响, 本文以包含 1000 水分子的模拟体系为研究对象, 模拟计算了不同温度下 ( $T = 260, 280, 300, 320$  K) 包含 0, 10, 30, 60, 90 个丁二酸分子液滴的表面张力. 当模拟温度较高时 ( $T = 320$  K), 模拟体系中液滴水分子蒸发较多. 为减小液滴中水分子数差异引起的计算误差, 将初始颗粒在  $T = 320$  K 条件下达到平衡后, 计算体系内离散水蒸气分析的平均个数  $n$  ( $n = 10-20$ ). 然后重新将初始颗粒放入包含  $n$  个水蒸气分子的模拟体系中进行平衡计算. 基于 Köhler 理论<sup>[26]</sup> 可知, 液滴周围水蒸气的平衡蒸气压只和液滴的粒径和组分相关, 因此添加  $n$  个水蒸气分子可以抑制液滴中水分蒸发, 从而使液滴中的水分子个数近似保持在 1000 个. 不同浓度条件下液滴表面张力随温度的变化情况如图 2 所示. 此外, 为了揭示温度对液滴表面张力的影响机理, 计算了纯水 (1000 H<sub>2</sub>O)/二元 (1000 H<sub>2</sub>O + 60 SA) 液滴中所有分子组成的群体与其自身间的相互作用势能  $E$  (图 3) 和不同液滴表面区域 SA 的质量占其总质量的比例 (图 4), 定义表面区域体积为液滴总体积的 30%.

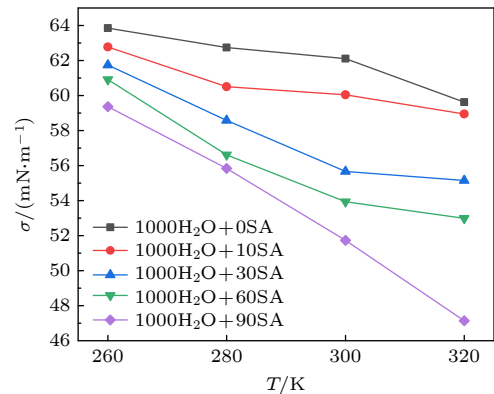


图 2 温度对丁二酸 (SA) 液滴表面张力的影响

Fig. 2. Effect of temperature on the surface tension of the succinic acid (SA) droplet.



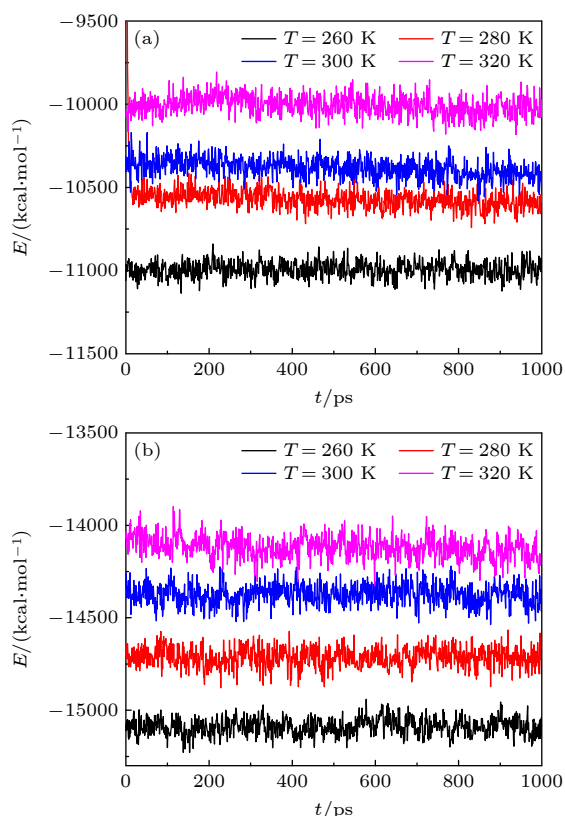


图3 液滴中所有分子组成的群体与其自身间相互作用势能  $E$  (a) 纯水液滴 (1000  $\text{H}_2\text{O}$ ); (b) 二元液滴 (1000  $\text{H}_2\text{O}$  + 60 SA)

Fig. 3. The interaction energies between the group consisted of all molecules with itself: (a) Pure water droplet (1000  $\text{H}_2\text{O}$ ); (b) binary droplet (1000  $\text{H}_2\text{O}$  + 60 SA).

从图2可以看出, 随着温度的升高, 纯水液滴和丁二酸-水液滴的表面张力均减小. 这与文献[27]中水平液面表面张力的实验结果一致, 原因主要包含以下两个方面. 首先, 从图3可以看出, 随着温度的升高, 纯水/丁二酸-水液滴内部分子间相互作用势能的绝对值减小, 表明分子热运动增强, 分子间距离增大, 作用力减弱, 因此液体分子由液滴内部运动到表面所需能量减少. 其次, 气液界面两侧密度差随温度的升高而减小, 但由于模拟体系中不同温度下水蒸气分子数目的差异较小, 因此密度差异的影响较小. 如图2所示, 随着丁二酸浓度的增大, 液滴表面张力减小, 究其原因在于丁二酸同时包含亲水基(羧基)和疏水基(烷基), 趋向于聚集在气液界面, 减小液滴的表面张力. 从图2还可以看出, 随着丁二酸浓度的增大, 表面张力随温度升高而减小的幅度减小. 这可以基于温度和丁二酸浓度对丁二酸分子在液滴中径向分布的影响机制进行解释. 从图4可以看出, 一方面, 随着温度的升高, 液滴表面区域内丁二酸分子质量在总质量中占

比减少, 表明丁二酸分子向液滴内部移动, 这和已有文献[17]中针对丙二酸/己二酸-水液滴的研究结果一致, 这种现象会抑制液滴表面张力的减小. 另一方面, 当液滴中丁二酸相对含量增大后, 随着温度升高, 丁二酸分子向液滴内部运动的趋势减弱, 这会导致对表面张力减小抑制作用的减弱. 综合而言, 丁二酸浓度较高时, 温度对液滴表面张力的影响程度增强.

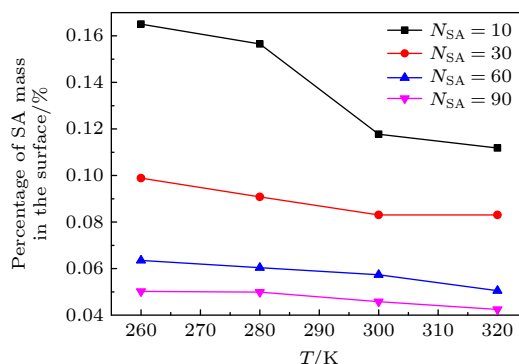


图4 液滴表面区域中SA质量占总质量的比例,  $N_{\text{SA}}$  为液滴中SA分子个数

Fig. 4. Percentage of SA mass in the surface region of droplets, and  $N_{\text{SA}}$  represents the number of SA molecules in the droplet.

图5为包含1000个水分子和10, 30, 60或90个丁二酸分子液滴等摩尔半径  $R_e$ , 密度  $\rho_\alpha$  和形成功  $W$  随温度  $T$  的变化情况. 从图5可以看出, 在  $T = 300 \text{ K}$  时, 纯水滴的密度大于SPC/E水分子模型的密度 ( $0.988 \text{ g/cm}^3$  [28],  $33.361 \text{ nm}^{-3}$ ), 这是由于表面张力引起的液滴收缩所致. 随着丁二酸浓度的增大, 液滴的密度明显减小, 这是由于丁二酸主要分布在液滴表面, 从而导致分子排列不紧密. 从图5还可以看出, 随着温度的升高, 液滴等摩尔半径增大, 但液滴形成功减小. 结合液滴表面张力的计算公式(2)可以解释图2中液滴表面张力和温度的负相关关系.

### 3.2 粒径对表面张力的影响

为了探究纳米液滴粒径对表面张力的影响机制 ( $T = 300 \text{ K}$ ), 所研究纳米液滴中水分子含量设定为500—6000, 近似对应8种液滴粒径 (3.16—7.42 nm), 对于每种粒径的液滴在丁二酸浓度 ( $C_{\text{SA}}$ ) 分别为0, 1.11, 3.33, 6.66 mol/L条件下计算表面张力. 图6给出了表面张力的计算结果. 从图6可以看出, 在纯水模拟体系中, 随着水分子增

多, 表面张力先逐渐增大, 但增幅减小, 在  $N_w = 3000$  后液滴表面张力结果趋于恒定 (70 mN/m), 该恒定值与水平液面表面张力实验结果 (72.4 mN/m) 的差异小于 5%. 当液滴中包含不同浓度丁二酸时, 其表面张力随水分子含量增大的变化趋势同样为先增大后趋于稳定. 当丁二酸浓度为 1.11 mol/L 时, 液滴的表面张力趋向于恒定值 65 mN/m, 与

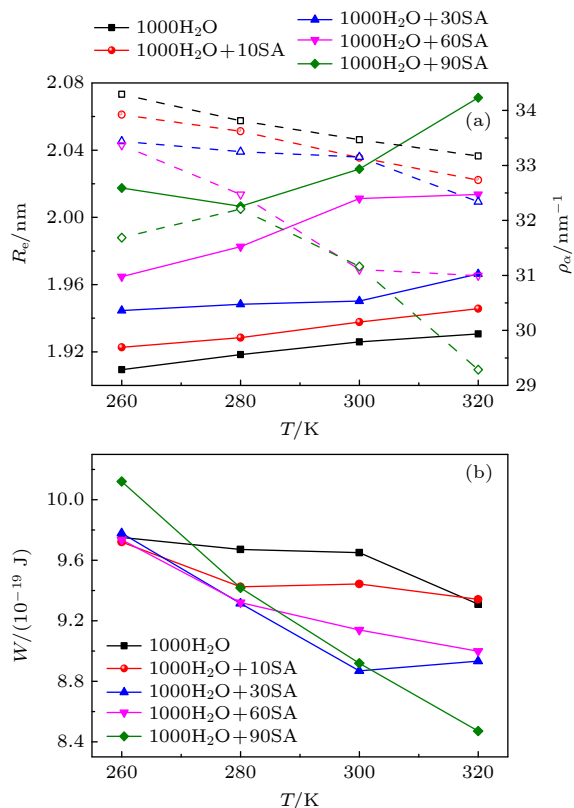


图 5 不同温度条件下包含 1000 水 (H<sub>2</sub>O) 和 10, 30, 60 或 90 个丁二酸 (SA) 分子液滴的等摩尔半径  $R_e$ 、密度  $\rho_\alpha$  (a) 和形成功  $W$  (b)

Fig. 5. At different temperatures, radius for equimolar dividing surface  $R_e$ , density  $\rho_\alpha$  (a) and the work of formation  $W$  (b) for droplets containing 1000 H<sub>2</sub>O and 10, 30, 60 or 90 SA.

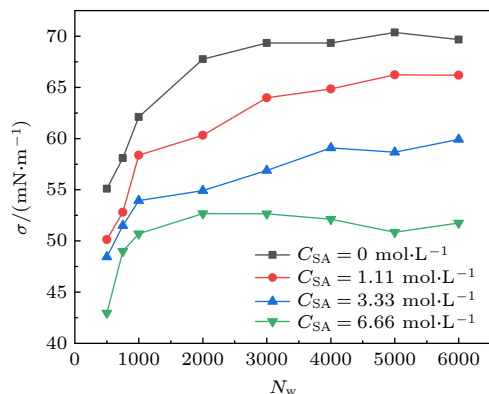


图 6 液滴粒径对表面张力的影响

Fig. 6. Effect of droplet size on the surface tension.

相等浓度条件下水平丁二酸溶液液面的实验结果 66.1 mN/m<sup>[29]</sup> 近似一致. 上述与实验结果的对比表明本文所采用模拟方法是可靠的. 由图 6 还可以看出, 随着丁二酸浓度的增大, 粒径对液滴表面张力的显著影响出现在更小的粒径范围内.

为了进一步揭示粒径和丁二酸对液滴表面张力影响的机理, 本文对 Irving-Kirkwood 压力张量法向分量 ( $P_N$ ) 进行了分析, 纯水滴和丁二酸浓度  $C_{SA} = 1.11$  mol/L 液滴中  $P_N$  和  $P_N$  (SA) 的计算结果以及其间的差异如图 7 所示. 从图 7(a) 可以

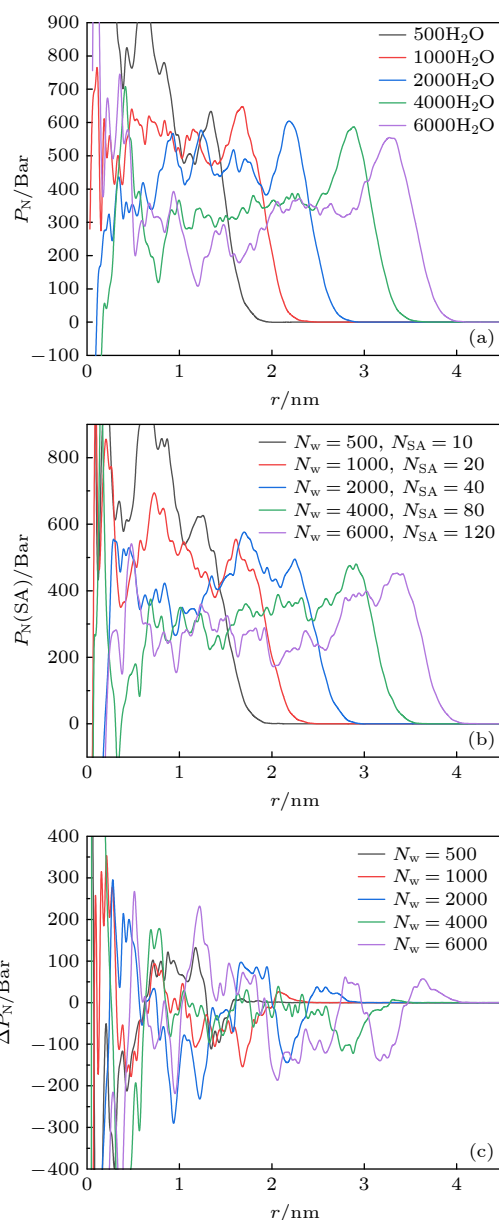


图 7 不同粒径纯水液滴 (a) 和丁二酸-水液滴 (b) 的 Irving-Kirkwood 压力张量法向分量以及其差值 (c)

Fig. 7. Normal component of the Irving-Kirkwood pressure tensor of pure water droplet (a) and SA droplet (b), and the differences are in (c).

看出, 在纯水体系中, 不同大小的水滴在靠近表面处  $P_N$  都有一个波峰, 这主要是由于气液界面上存在的表面张力. 随着液滴粒径增大, 在每个液滴的体相中,  $P_N$  曲线开始趋于稳定, 且体相中  $P_N$  的值随着水滴粒径的增大而减小, 这说明了表面张力对液滴体相的影响随着液滴的增大而减小. 此外, 随着粒径的增大,  $P_N$  在液滴表面的波峰减小, 但  $P_N$  的积分半径增大, 依据 (5) 式获得的形成功  $W$  增大, 最终导致表面张力和粒径的正相关关系. 由图 7(b) 中可知, 对于丁二酸浓度为 1.11 mol/L 的液滴,  $P_N$  曲线在表面附近也会出现与纯水滴工况相似的峰值. 通过对比可以看出, 加入丁二酸后, 法向分量  $P_N$  在液滴表面处波峰高度有明显的减小. 从纯水液滴与含丁二酸液滴中 Irving-Kirkwood 压力张量法向分量之差 ( $\Delta P_N = P_N(\text{SA}) - P_N$ ) (图 7(c)) 中可以看出, 丁二酸分子对  $P_N$  的影响在液滴体相和表面处都较明显, 且在液滴内部和表面  $\Delta P_N$  均有部分负值的出现, 最终导致了液滴表面张力的减小.

### 3.3 丁二酸浓度对表面张力的影响

图 8 为包含不同数目水分子 ( $N_w = 500-6000$ ) 和不同浓度丁二酸 ( $C_{\text{SA}} = 0, 1.11, 3.33, 6.66$  mol/L) 液滴表面张力的计算结果 ( $T = 300$  K). 从图 8 可以看出, 当粒径近似相等时, 液滴表面张力随着丁二酸浓度的增大而减小, 且减小程度随着粒径的增大而增大. 此外, 表面张力和丁二酸浓度的关系呈现近似对数曲线函数. 在已有研究中通常将液滴表面张力与溶质的浓度近似为线性关系 [22,30], 本文的研究结果表明这种处理方法在液滴粒径较大时 (近似大于等于 6.12 nm, 对应水分子数大于等于 4000) 是合理的, 但是在液滴粒径较小时 (近似小于 6.12 nm) 将带来较大的误差. 基于 Szyszkowski 公式 [31] ((7) 式) 对表面张力和丁二酸浓度间的函数关系进行拟合, 获得的拟合参数列于表 1. 该结果能为表面张力的进一步定量研究提供参照.

表 1 不同液滴中 Szyszkowski 公式中拟合参数  $\Gamma_{\text{max}}$  和  $\gamma$   
Table 1. Fitted coefficients  $\Gamma_{\text{max}}$  and  $\gamma$  in Szyszkowski equation for different droplets.

$N_w$	500	750	1000	2000	3000	4000	5000	6000
$R_e/\text{nm}$	1.528	1.751	1.926	2.427	2.780	3.061	3.296	3.504
$\sigma_w/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	55.100	58.099	62.112	67.760	69.334	69.339	70.371	70.688
$\Gamma_{\text{max}}/(10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2})$	0.711	0.872	2.598	1.910	3.743	7.368	10.963	11.018
$\gamma/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.074	0.123	1.363	1.274	1.297	4.326	6.366	6.755

$$\sigma = \sigma_w - RT\Gamma_{\text{max}} \times \ln\left(1 + \frac{C_{\text{SA}}}{\gamma}\right), \quad (7)$$

式中,  $\sigma_w$  为纯水滴的表面张力 (mN/m),  $R$  为理想气体常数,  $\Gamma_{\text{max}}$  为表面活性剂最大表面过剩量, 单位为  $10^{-6} \text{ mol}/\text{m}^2$ ,  $C_{\text{SA}}$  为液滴中 SA 的浓度,  $\gamma$  为反吸附系数 (mol/L).

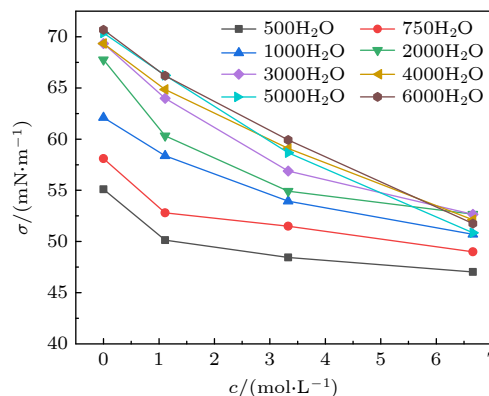


图 8 丁二酸浓度对液滴表面张力的影响

Fig. 8. Effect of succinic acid concentration on the surface tension of droplet.

## 4 结 论

本文基于分子动力学模拟方法模拟了丁二酸气溶胶颗粒吸湿生长形成稳定液滴的现象, 在此基础上建立物理模型定量获取了丁二酸气溶胶液滴的表面张力, 探究了温度、粒径和丁二酸浓度对表面张力的影响机制.

1) 随着温度升高 (260—320 K), 纯水液滴和丁二酸-水液滴的表面张力减小, 且随着液滴中丁二酸浓度的增大 (0—6.66 mol/L), 温度对液滴表面张力的影响程度增强. 前者的主要原因在于温度升高导致了液滴内分子间作用力的减小. 后者主要因为丁二酸向液滴内部移动的趋势随着温度的升高而增大, 抑制了温度对表面张力的影响程度, 而丁二酸浓度的增大使得其向液滴内部移动的趋势减弱.

2) 随着粒径的增大 (3.16—7.42 nm), 纯水/丁二酸-水液滴表面张力先急剧增大后趋于稳定, 稳定后的表面张力值和相同浓度下水平液面表面张力实验结果趋于一致. 此外, 表面张力的粒径效应会随着丁二酸浓度的增大而集中在更小的粒径范围内. 同时, 基于 Irving-Kirkwood 压力张量法向分量揭示了粒径和丁二酸对液滴表面张力的影响机理.

3) 随着丁二酸浓度的增大, 液滴表面张力减小, 且表面张力和粒径间的关系在粒径大于 6.12 nm 时可以近似为线性关系, 然而当粒径小于 6.12 nm 时, 更接近为对数函数形式. 此外, 本文基于 Szyszkowski 公式对不同粒径下液滴表面张力和浓度间的关系进行了拟合.

## 参考文献

- [1] Mahowald N 2011 *Science* **334** 794
- [2] Scott C E, Arnold S R, Monks S A, Asmi A, Paasonen P, Spracklen D V 2018 *Nat. Geosci.* **11** 44
- [3] Fan F X, Zhang S H, Wang W Y, Yan J P, Su M X 2019 *Process Saf. Environ. Prot.* **125** 197
- [4] Fan F X, Zhang S H, Peng Z B, Chen J, Su M X, Moghtaderi B, Doroodchi E 2019 *Can. J. Chem. Eng.* **97** 930
- [5] Cheng Y, Su H, Koop T, Mikhailov E, Poschl U 2015 *Nat. Commun.* **6** 5923
- [6] Yamada T, Sakai K 2012 *Phys. Fluids* **24** 022103
- [7] Morris H S, Grassian V H, Tivanski A V 2015 *Chem. Sci.* **6** 3242
- [8] Dutcher C S, Wexler A S, Clegg S L 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 12216
- [9] Wexler A S, Clegg S L 2002 *J. Geophys. Res. Atmos.* **107** ACH 14
- [10] Chapela G A, Saville G, Thompson S M, Rowlinson J S 1977 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **73** 1133
- [11] Blokhuis E M, Bedeaux D, Holcomb C D, Zollweg J A 1995 *Mol. Phys.* **85** 665
- [12] Chen F, Smith P E 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 221101
- [13] Wang X X, Chen C C, Binder K, Kuhn U, Pöschl U, Su H, Cheng Y F 2018 *Atmos. Chem. Phys.* **18** 17077
- [14] Sun L, Li X, Hede T, Tu Y Q, Leck C, Ågren H 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 3198
- [15] Liu L, Guo S, Zhao Z, Li H 2022 *J. Phys. Chem. A* **126** 2407
- [16] Petters S S, Petters M D 2016 *J. Geophys. Res. Atmos.* **121** 1878
- [17] Zhang C, Zhang Z C, Bu L X, Yang Y, Xiong W, Wang Y S 2023 *Particuology* **77** 128
- [18] Nosé S C 1984 *Mol. Phys.* **52** 255
- [19] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [20] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [21] Jorgensen W L, Maxwell D S, Tirado-Rives J 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11225
- [22] Li X, Hede T, Tu Y, Leck C, Ågren H 2011 *Atmos. Chem. Phys.* **11** 519
- [23] Wang B B, Wang X D, Duan Y Y, Chen M 2014 *Int. J. Heat Mass Transfer* **73** 533
- [24] Eastwood J W, Hockney R W, Lawrence D N 1980 *Comput. Phys. Commun.* **19** 215
- [25] Thompson S M, Gubbins K E, Walton J P R B, Chantry R A R, Rowlinson J S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 530
- [26] Köhler H 1936 *Trans. Faraday Soc.* **32** 1152
- [27] Vargaftik N B, Volkov B N, Voljak L D 1983 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12** 817
- [28] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 6269
- [29] Booth A M, Topping D O, McFiggans G, Percival C J 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 8021
- [30] Liu L Y, Li H 2023 *Atmos. Environ.* **294** 119500
- [31] Szyszkowski B V 1908 *Z. Phys. Chem.* **64** 385

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

Zhang Chao<sup>1)2)†</sup> Bu Long-Xiang<sup>1)</sup> Zhang Zhi-Chao<sup>1)</sup>  
Fan Zhao-Xia<sup>1)</sup> Fan Feng-Xian<sup>1)2)</sup>

1) (*School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China*)

2) (*Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering, Shanghai 200093, China*)

( Received 13 December 2022; revised manuscript received 11 April 2023 )

## Abstract

The surface tension plays a significant role in the hygroscopicity of aerosol particles on a nanoscale. However, it cannot be obtained by using the existing measurement techniques. In this study, we simulate the hygroscopic growth of one single succinic acid (SA) particle by using the molecular dynamic (MD) method. Based on the MD simulation results, the surface tension of the stable SA-water droplet is calculated by using a numerical model. Furthermore, the influencing mechanisms of temperature, diameter and concentration of SA on the surface tension of the nanoscale droplet are investigated. The results show that with the temperature increasing from 260 K to 320 K, the surface tension of the droplet decreases, which is mainly caused by the weakening of the intermolecular forces inside the droplet. Besides, the sensitivity of the surface tension to the temperature increases with the increasing SA concentration, which can be explained by the effect of the temperature and the SA concentration on the radial distribution of SA molecules. With the increase of the particle diameter, the surface tension of droplet first increases and then tends to be constant. The normal components of the Irving-Kirkwood pressure tensors are calculated to explain the effect of diameter and SA on the surface tension. In addition, when the SA concentration is increased, the particle diameter range which has an obvious effect on the surface tension is reduced. Moreover, the surface tension of the nanodroplet is negatively correlated with the SA concentration, and the correlation fits into the logarithmic function form, especially for droplet with a diameter smaller than 6.12 nm. The Szyszkowski equation is employed to fit the relationship between SA concentration and the surface tension of droplet. These findings can provide parameter support for improving the theoretical model of particle hygroscopicity and related kinetic processes. This study emphasizes further research on the surface tension of nano-droplets with more complex components.

**Keywords:** aerosol droplets, surface tension, molecular dynamics, numerical simulation

**PACS:** 47.61.Jd, 78.67.Tf, 87.10.Tf, 92.60.Mt

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222371

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52106207).

† Corresponding author. E-mail: [chaozhang@usst.edu.cn](mailto:chaozhang@usst.edu.cn)



## 丁二酸-水纳米气溶胶液滴表面张力的分子动力学研究

张超 布龙祥 张智超 樊朝霞 凡凤仙

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

Zhang Chao Bu Long-Xiang Zhang Zhi-Chao Fan Zhao-Xia Fan Feng-Xian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 114701 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222371

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222371>

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

最优输运无网格方法及其在液滴表面张力效应模拟中的应用

Optimized transportation meshfree method and its application in simulating droplet surface tension effect

物理学报. 2021, 70(24): 240203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211078>

水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报. 2018, 67(5): 054702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172174>

夸克介子模型的相图和表面张力

Phase structure and surface tension in quark meson model

物理学报. 2019, 68(18): 181101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190798>

疏水表面振动液滴模态演化与流场结构的数值模拟

Numerical simulation of modal evolution and flow field structure of vibrating droplets on hydrophobic surface

物理学报. 2021, 70(14): 144701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210161>

表面张力对高雷诺数Rayleigh-Taylor不稳定性后期增长的影响

Effect of surface tension on late-time growth of high-Reynolds-number Rayleigh-Taylor instability

物理学报. 2021, 70(11): 114701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201960>

楔形铜基底-单层石墨烯覆层表面液滴自驱动研究

Uni-directional self-driving of water droplets on monolayer graphene-covered wedge-shaped copper substrate

物理学报. 2021, 70(20): 200202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210905>