纳米尺度下润湿的分子动力学模拟

张晶艳, 李晖*

北京化工大学软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029

* 联系人, E-mail: hli@buct.edu.cn

2018-08-14 收稿, 2018-09-06 修回, 2018-09-18 接受, 2018-11-08 网络版发表

摘要 表界面润湿一直是表面科学领域的热门研究课题, 了解润湿性和界面结构之间的相关性是研究表面润湿的关键. 从经典分子动力学和从头算分子动力学出发, 介绍了纳米尺度下的润湿, 主要包括以下几方面: (1) 原子尺度界面上的润湿; (2) 润湿与晶格常数的关系; (3) 具有地形表面的范德华(vdW)层状材料的润湿; (4) Wenzel态到Cassie态的转变机理研究; (5) 氨基酸侧链疏水性的表征; (6) 离子溶剂化的亲憎水性和传输选择性的微观机理.

关键词 水, 界面, 润湿, 第一性原理, 分子动力学

表界面水的润湿行为在物理、生物、化学等众多领域的过程中发挥着重要作用, 因此成为重要的研究课题. 自然界中水无处不在, 研究材料的润湿性能对其应用至关重要. 而且, 已有研究表明界面第一层水可以影响界面上整体水分子的润湿性能^[1]. 虽然目前已有很多实验表征手段可以探索相关材料润湿性能, 但其对于其浸润本质的机理探索, 依然有很大的局限性. 另一方面, 基于第一性原理的理论模拟方法成为了揭示界面水的润湿行为的微观机理的重要手段.

目前, 对表面浸润模拟较为成熟的理论研究方法包括经典分子动力学和从头算分子动力学, 前者原子运动服从经典的牛顿力学, 不涉及电子结构计算, 因此计算量小, 可模拟的体系较大; 而后者分子间作用力通过第一性原理计算获得, 模拟结果更加精确可靠, 但计算昂贵, 所能模拟尺寸较小, 一般用于研究少量水与材料表面的相互作用. 两种方法各有优点和欠缺, 是研究界面润湿的主要理论手段. 本文主要介绍利用上述2种方法研究纳米尺度下润湿的一系列理论工作, 展现了表面原子结构对润湿度的

调控特性, 包括六角硼氮片(hexagonal boron-nitride, h-BN)的表面润湿^[2]及界面润湿与晶格常数的关系^[3]; 具有地形表面的范德华(vdW)层状材料的润湿^[4]; 通过设计表面形态调控Wenzel和Cassie状态之间的转变^[5]; 氨基酸侧链疏水性的表征^[6]; 离子浸润性和选择性纳米通道的原子机理等^[7,8].

1 模拟方法

所介绍的工作中, 主要采用的模拟方法为基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的从头算分子动力学模拟和经典分子动力学模拟2种方法. 其中, DFT计算使用的泛函为Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP)^[9,10]和Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[11], 并考虑了范德华作用修正(density functional theory-dispersion corrections, DFT-D)^[12]. 从头算分子动力学模拟软件主要包括CP2K的QUICKSTEP软件包^[13,14]和VASP(Vienna *Ab-initio* simulation package)^[15,16]. 同时, 在进行从头算分子动力学模拟之前, 利用经典分子动力学对体系进行优化和预平衡. 经典分子动力学主要采用Lammps^[17]和Gromacs^[18]软件包.

引用格式: 张晶艳, 李晖. 纳米尺度下润湿的分子动力学模拟. 科学通报, 2018, 63: 3585–3597

Zhang J Y, Li H. Understanding wetting at nano scale: Atomistic simulation investigations (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3585–3597, doi: 10.1360/N972018-00832

2 纳米尺度下的润湿

2.1 原子级平整表面的润湿

理解液体润湿性与表面结构之间的相关性是研究表面润湿的核心任务. 有关石墨烯润湿, Rafiee等人^[19]于2012年发表了介绍石墨烯材料润湿透明特性的文章; 但随后Shih等人^[20]对其观点进行反驳, 并发表了有关石墨烯半透明特性的文章^[21]. 也有研究者认为石墨烯不具有润湿透明特性^[22]; 还有科学家提出“干净”的石墨烯表面是亲水的, 当吸附了空气中的碳氢化合物后才变得疏水^[23]; 以及对石墨烯表面水的接触角大小的探索^[24]和其机理的研究^[25]等. 对于石墨烯是否有润湿透明特性, 科学家们有不同的观点, 也掀起了人们对石墨烯等二维材料润湿性能的研究热潮. 除了前面所述之外, 还有基于密度泛函理论的研究. Leenaerts等人^[26]指出石墨烯具有疏水性, 他们提出水分子之间的结合能大于石墨烯表面的相关吸附能, 使得水分子在石墨烯片上形成簇. 模拟结果表明, 石墨烯片的接触角为 87° ^[2]; 而理论结果表明, 化学气相沉积(CVD)生长的石墨烯的接触角为 89.4° ^[27]. 此外, Shin等人^[28]报道外延石墨烯的静态接触角为 92° , 且无论厚度如何都略有疏水性, 接近高度有序的热解石墨(91°). 对于有缺陷的石墨烯界面^[29]和有缺陷的石墨烯氧化物界面上^[30]水的润湿性能也有相关报道, 这些研究有助于调控石墨烯的润湿性, 开发石墨烯材料在纳米器件中的应用. 无论是实验还是理论计算方面都已经进行了很多研究^[26,31], 其结果都表明水润湿性及动力学特性与表面化学组成^[32,33]和微观结构^[34]相关.

与石墨烯有相似结构的六角硼氮片(h-BN), 由于其独特的性能也得到了同样的关注度. 一些实验研究显示h-BN由于表面的电荷作用而表现出较强的亲水性, 接触角为 $50^\circ\sim 67^\circ$, 而另一些实验显示BN纳米管还可以形成超憎水表面^[35,36]. 除此之外, 还有研究表明当“干净”的六角氮化硼表面吸附了碳氢化合物后, 表现出非常稳定的疏水性^[37]. 为了探究非极性C-C键与极性B-N键对水和衬底的相互作用的影响, Li和Zeng^[2]采用第一性原理分子动力学模拟观察了包含125个水分子的水滴分别悬浮在被固定住的石墨烯和h-BN表面, 并测量其浸润角. 关于第一性原理的精确度, 文献[38]通过调节碳原子与SPCE模型水的相互作用, 获得了与实验值接近的接触角; 而Li

和Zeng^[2]在此使用的是无参数的DFT-D方法, 也获得了与他们一致的润湿结果, 由此看出第一性原理的模拟是较准确的. 由于不同的计算方法(包括泛函和力场)下水的冰点是不同的. 比如, 之前的计算表明, DFT计算中泛函选择PBE或BLYP时, 冰点为400 K左右; 而DFT-D计算的冰点为360 K左右, 都比实际冰点273 K高. 在此工作中, 作者选择298和385 K(分别对应着过冷水和常温水)进行浸润角模拟. 如图1所示, 0时刻为初始结构, 10 ps后, 水滴由立方体变为半球形, 同时可以根据水滴形状变化发现385 K下比298 K下弛豫的更快, 而且温度较高时可以看到有少量水分子变为气态. 通过统计后, 20 ps的轨迹可以得到如下结果: 385 K下, 石墨烯表面水滴的接触角为 87° 左右, 与实验中碳化硅表面外延生长的石墨烯上的接触角(92.5°)接近^[28]; 而在298 K时, 石墨烯上水滴的接触角为 96° , 比室温状况下的接触角大 9° 左右, 表明过冷条件下固体表面的润湿度较室温情况下降. 对于h-BN, 也得到了类似有趣的结论: 平整的BN面上的接触角为 86° , 远大于之前报道的实验值($52^\circ\sim 67^\circ$).

虽然已有理论模拟结果显示, 衬底的疏水性与表面偶极矩的大小相关联^[39], 偶极矩变大导致表面更加亲水. 为了更好地理解BN表面的润湿能, 研究者将平整的BN片制造出小幅度的褶皱, 发现此时的接触角明显减小. 他们猜测这就是模拟上得到的接触角比实验中得到的接触角大的原因. 通过分析发现, 在平整的BN表面上, 水分子大多以平躺的方式与BN接触, 而在不平整的BN表面上, 水分子的接触方式大部分是垂直或者倾斜的, 皱褶的BN表面缺陷增大了偶极矩, 使得接触角显著减小. 显而易见, 实验中合成的BN不会如理论模型那么完美, 由此认为该解释是合理的. 此外, Li和Zeng^[2]还统计了O和H沿z方向的密度分布, 经分析得到衬底表面的电荷分布确实会对材料润湿性能产生较大的影响.

除了常规界面润湿的研究, Zhao研究组对界面润湿做了很多相关研究, 比如有关溶解润湿^[40]和电润湿的内容^[41]. 溶解润湿过程分为2个阶段: 在第1阶段, 润湿效应占主导地位, 边界的演变通过转折点之前的润湿来控制. 随着润湿速度的降低, 溶解润湿进入第2阶段. 在这个阶段, 润湿速度与溶解速度相当, 因此二者共同导致了界面形状的变化. 当上盖的变形速度减慢, 总接触角保持线性增加, 随着液滴的转变, 较低的接触角将超过上接触角. 第2阶段持续

图1 (网络版彩色) 纳米水滴(125个水分子)分别在298 K的石墨烯(a), 385 K的石墨烯(b), 和385 K的BN片(c)上液滴随时间演变图, 时间单位为ps^[2]

Figure 1 (Color online) Snapshots of a water nanodroplet (125 water molecules) during the time evolution (in unit of ps) of the wetting process on a graphene sheet at 298 K (a), 385 K (b), and on the BN sheet at 385 K (c)^[2]

时间较长, 是润湿溶解的主要成分. 而对于电溶解, 顾名思义即通过调节电压来控制界面液滴的状态. 由于其所选择的衬底材料表面不平坦, 可以帮助我们了解衬底材料上褶皱表面的润湿性.

2.2 润湿与晶格常数的关系

在过去的半个世纪中, 人们已经深入研究了润湿的物理特性与衬底的性质之间的联系^[42,43], 但不断有反常浸润现象被发现, 例如最近有理论^[44]和实验^[45]分别发现了“表面水不湿水”的奇特现象, 使得人们发现从界面结构和水与吸附面相互作用的角度理解表面润湿十分必要. 从这2个角度出发, Zhu等人^[3]采用经典MD(molecular dynamics)模拟观测了包含2000个水分子(SPC/E模型)的纳米水滴在浸润性不同的界面上的接触角, 以此来探索晶格常数的改变与界面润湿性能的关系. 浸润性不同的表面通过改变表面与水相互作用的Lennard-Jones(LJ)势参数来获取, 例如 $\sigma_{\text{SW}}=3.190 \text{ \AA}$, $\epsilon_{\text{SW}}=0.4 \text{ kcal/mol}$ 代表疏水表面; $\sigma_{\text{SW}}=3.190 \text{ \AA}$, $\epsilon_{\text{SW}}=0.711 \text{ kcal/mol}$ 代表亲水表面. 结果如图2所示, 对于疏水界面, 随着晶格参数的增加, 水滴接触角单调增加; 而对于亲水界面, 二者相对变化趋势是非单调的, 浸润角随着晶格常数先增大, 然后忽然减小之后继续增大, 从而在2.8 Å处出现一个接触角极小值. 通过分析, 作者发现由于

图2 (网络版彩色) 模型fcc晶体(111)表面和水滴侧视图(a)和亲疏水表面晶格常数与接触角的关系图(b)^[3]

Figure 2 (Color online) The geometry of a model fcc crystal (111) surface and the side view of a water droplet on a model substrate (a) and relationship between lattice constant of hydrophilic and hydrophobic surface and contact angle (b)^[3]

原子表面结构影响了衬底与水的界面处第一层水分子的排列结构, 从而反过来影响了界面水滴的接触角. 因此, 对于亲水性界面, 当晶格常数为2.8 Å时, 表面原子与水分子之间的相互作用正好可以最大程度地影响第一层水分子的结构, 从而导致该表面的接触角出现最小. 此外, 还有另外一种猜测, 即表面水分子的无序排列影响了界面润湿性能. Zhu等人^[3]通过分析O, H密度分布、角度分布发现, 如果第一层水分子相对比较有序, 会使界面水与非界面水的结构有明显的不同, 这就导致接触角比较大. 而当 $a=2.8 \text{ \AA}$ 时, 可以发现其第1层水分子内的排布是最无序的. 众所周知, 在水液体中, 每1个水分子都倾向于同周边4个水分子形成1个四面体结构, 由于衬底的限制, 四面体会按照垂直于表面的C3轴的取向排列. 体相水中2个O原子之间的距离为2.97 Å, 四面体结构在固体表面上的横向投影为2.8 Å, 此时对应亲水性最强的晶格常数. 在亲水性表面, 界面水分子倾向于形成有序结构, 但是这种有序结构被衬底与水分子之间强大的原子相互作用所破坏, 当表面晶格参数与体相水O-O距离相匹配时, 界面水的无序性变得最大.

除此之外, 研究者还分析了第1层水分子层内和层间的氢键个数与晶格常数之间的关系, 以及不同晶格常数下第1层水和第2层水的结构取向. 研究结果也说明了第1层水的结构可以影响表面的整体润湿度. 由此可见, 由于经典杨氏方程是基于无结构的理想的固体表面模型和宏观液体推导出来的, 而在原

子尺度下, 水分子的结构会表现出对浸润性的影响, 使得宏观杨氏方程遇到了困难. 理想的固体表面是刚性的、平坦的、化学均匀的, 当表面在微观尺度上具有物理特征时, 这些假设是不成立的. 例如, 最近有实验表明, 水能在自由组装的单层连续水薄膜上形成可观测的液滴^[46], 这个事实不能用杨氏方程解释, 但其在理论模拟中得到了支持^[45], 进一步证实了杨氏方程不足以描述微观尺度下的润湿现象. 而模拟结果显示, 当固体表面的原子结构周期与水分子尺度相当并产生一定的耦合后, 会产生特殊的表面浸润特性, 这样的特殊浸润行为也可以用第1层接触水分子的排列结构来描述. 因此, 在这种情况下, 杨氏方程对原子尺度下的微观浸润性描述必须加入合理的第1层水结构修正因子才能更加合理.

2.3 具有地形表面的范德华层状材料的浸润性描述

近些年, 以石墨烯和MoS₂为代表的范德华(vdW)层状材料受到广泛关注. 范德华层状材料是指层内以强的共价键和离子键结合而成, 而层与层之间依靠弱的范德华力堆叠在一起的材料. 除了对二维层状材料的电子、光学等特性的深入研究^[47], 对层状材料的润湿性能的研究也越来越受到重视. 然而层状材料的浸润特性一直存在着较大争议. Zhao等人^[4]以Bi₂Se₃薄膜为例, 研究典型vdW层状材料的一般润湿原理, 并提出了广义的Wenzel模型, 该模型可以合理描述非均一化学组成表面的浸润, 并且解释了多年来二维层状材料的浸润性争议.

Zhao等人^[4]在超高真空中使用分子束外延生长手段, 在SrTiO₃(111)表面生长具有一系列明确表面形态的高质量Bi₂Se₃薄膜, 并研究其表面润湿. 制作薄膜过程发现SrTiO₃(111)的平坦表面对高品质薄膜的生长至关重要, Bi₂Se₃薄膜对生长环境(尤其是衬底温度和生长时间)特别敏感. 图3是不同温度和生长时间下的Bi₂Se₃薄膜原子力显微镜(AFM)表征图. 图3(a)~(c)分别在150℃下生长40 min、190℃下生长60 min、190℃下生长90 min, 相应区域的放大图(图3(d)~(f))可以清楚地发现纳米级的准等边三角形阶梯总是存在的, 但在不同的实验条件下, 这些阶地的大小和密度明显不同. 为了避免误差, 统计过程中, 作者选择在相同样品的3个不同位置5 μm×5 μm内任意选取1 μm×1 μm进行扫描统计, 同时记录准等边三角形阶

梯的平均边长. 测量沿表面的轮廓线, 得到三角形阶梯的高度(图3(g)~(i)), 三角形梯田之间凹处的深度保持在0~3 nm的均匀深度, 猜测这是由SrTiO₃上Bi₂Se₃的岛状和层状生长之间的竞争平衡所导致.

同时, Zhao等人^[4]定义了2种指标来描述所研究表面的质量: (1) 均方根粗糙度(R_{RMS}), 由AFM图像中高度平方根计算得到; (2) 表面粗糙度(R_{SA}). 而做图结果表明, 实验得到的Bi₂Se₃薄膜表面均表现出与衬底温度非单调关系, 且 R_{SA} 的最小值(~190℃)比 R_{RMS} (~230℃)最小值的温度低40℃. 经过对比, R_{SA} 是用于表征具有地形表面的vdW层状材料的质量更合适的参数. 同时, 作者根据杨氏方程对Wenzel模型、Cassie-Baxter模型计算得到接触角的余弦 $\cos\theta_{\text{W}}$, $\cos\theta_{\text{CB}}$ 方程, 结果表明 $\cos\theta_{\text{W}}$ 与 R_{SA} 的关系曲线图斜率过大(~17.5), 同时非零截距说明Bi₂Se₃薄膜表面润湿度不符合传统Wenzel模型; $\cos\theta_{\text{CB}}$ 与 F 明显的非线性关系也使得Bi₂Se₃薄膜表面润湿明显不符合Cassie-Baxter模型. 于是, 假设Bi₂Se₃薄膜表面凸起的部分侧面有水和无水的自由能差是理想Bi₂Se₃薄膜表面的 k 倍, 那么可以对 $\cos\theta_{\text{W}}$ 方程进行改进:

$$\cos\theta_{\text{w}} = \left(1 + k \frac{3nLH}{A_0}\right) \cos\theta = (k \cos\theta)R_{\text{SA}} + \cos\theta(1 - k). \quad (1)$$

在改进的Wenzel模型中, $\cos\theta_{\text{W}}$ 与 R_{SA} 仍为线性关系, 但斜率增加了 k 倍, 截距变为 $\cos\theta(1-k)$. 用外推法得到理想Bi₂Se₃薄膜表面接触角为~98.4°, 而较大的 k 值又表明梯田的侧面是极其亲水的, 可用于调节Bi₂Se₃表面的润湿性. 由于侧面或缺陷量的微小差异都有可能亲/疏水之间的转变, 也解释了为什么层状材料(如石墨烯)的润湿性在不同组的实验报道中会有显著区别^[19,20,23]. 接触角与表面形态相关联使膜润湿性成为快速表征原子级薄膜质量的新工具, 同时调节润湿性对于Bi₂Se₃和具有独特电子结构的其他二维材料的应用十分重要.

此外, Takahara研究组^[48]还探究了在织构化表面上Cassie-Baxter到Wenzel态的转变机理, 改变柱间距与柱高度的比例可以改变其表面接触角大小, 以 $x2000-h1000$ 为例(x 代表柱间距, h 代表柱高度)分析转变过程, 如图4所示, 过程分为2步, 第1步水在垂直方向上快速渗透到凹槽中. 第1步之后, 液滴的底部是六边形排列, 这是由于基板表面上柱的六边形排列. 第2步主要为水在横向上的扩散, 在第1步中产生

图3 (网络版彩色)在SrTiO₃(111)衬底上生长的Bi₂Se₃薄膜的AFM图像。(a) 150°C下生长40 min; (b) 190°C下生长60 min; (c) 190°C下生长90 min; (d)~(f)为(a)~(c)白色区域的放大图; (g)~(i)为分别沿(d)~(f)中白线的轮廓线^[4]

Figure 3 (Color online) Large scale AFM images of Bi₂Se₃ thin films grown on the SrTiO₃ (111) substrate. (a) 150°C for 40 min; (b) 190°C for 60 min; (c) 190°C for 90 min; (d)~(f) magnified views of white areas in (a)~(c), respectively; (g)~(i) outlines of white lines along (d)~(f) respectively^[4]

图4 (网络版彩色)两步润湿过渡的示意图(a)和渗透表面凹槽的水的几何形状(b)^[48]

Figure 4 (Color online) Schematic illustration of a two-step wetting transition on a textured surface (a) and geometry of water penetrating the surface grooves (b)^[48]

的Wenzel区域沿着柱的六边形网络逐渐扩展,直到最终液滴下的整个区域处于Wenzel润湿状态。然后,采用简单模型来估计通过固/液界面替换柱壁处的固/气界面在润湿转变中的能垒。结果表明,无论液体如何,转变发生在约10 mN/m的能垒处,由此提出2种状态的润湿过渡中的能垒由能量能垒和外力之间的竞争主导。而表面粗糙度对接触角的影响,Zhao和Cheng^[49]分别模拟了3个不同的表面并对其进行研究,包括1个平坦表面(Case1)和2个粗糙表面(Case2, Case3),详情见表1。其中, h 代表柱高, e 代表柱宽, p 代表柱之间的宽度, θ_0 代表静态接触角, f 定义为固相分数,其公式如下:

$$f = \frac{\cos \theta_{0,c} + 1}{\cos \theta_{0,f} + 1}, \quad (2)$$

其中, $\theta_{0,f}$ 和 $\theta_{0,c}$ 分别代表在平坦表面和粗糙表面(Cassie

表1 不同润湿表面的几何参数^[49]Table 1 Geometric parameters for each wetting case^[49]

	$e(\text{nm})$	$h(\text{nm})$	$p(\text{nm})$	$\theta_0(^{\circ})$	f
Case1	0	0	0	112.0	1.0
Case2	1.0	1.2	1.2	129.6	0.58
Case3	1.0	1.2	1.4	138.4	0.40

态)上的静态接触角. 在模拟过程中, 由于其对润湿动力学还存在其他影响, h 保持不变. 3个不同模型接触角的动力学变化曲线随着时间逐渐减小, 且都在800 ps之后达到平衡. 三者静态接触角分别为112.0°, 129.6°, 138.4°.

2.4 Wenzel向Cassie的转变

与探索二维材料的润湿性能不同, 通过设计来控制纳米结构表面润湿的能力在工业应用中也是至关重要, 比如自清洁表面等^[50]. Zhu等人^[51]运用经典分子动力学方法模拟了1个90 Å×90 Å×90 Å盒子内包含24256个水分子(SPC/E模型)的液滴, 发现表面的梯形底角(φ)和本征接触角(θ_{in})对纳米水液滴润湿状态有一定的影响. 分别取梯形底角为45°, 60°, 90°, 120°作为4个不同的体系, 对系统平衡2 ns, 平衡时液滴形状如图5所示. 图5(a)i~iv为 $\varphi=45^{\circ}$ 时, 不同的 θ_{in} 对应的润湿状态, 可以发现对于 $\theta_{\text{in}}>53.8^{\circ}$, 液滴可以呈现Cassie状态; 对于 $\theta_{\text{in}}<50.7^{\circ}$, 液滴采用Wenzel状态. 于是作者估计临界本征接触角 $\theta_{\text{in}}^{\text{cw}}$ 约52.8°±1.0°. 对于 $\varphi=60^{\circ}$, $\theta_{\text{in}}^{\text{cw}}$ 约78.9°±0.6°; 对于 $\varphi=90^{\circ}$, $\theta_{\text{in}}^{\text{cw}}$ 约106.1°±1.3°; 对于 $\varphi=120^{\circ}$, $\theta_{\text{in}}^{\text{cw}}$ 约126°±1.5°(图5(a)v~xvi). 通过拟合, 推导出以下关系: $\cos\theta_{\text{in}}^{\text{cw}} \approx -0.68 + 0.37 \exp(1.77 \cos\varphi)$. 除了探究从Cassie到Wenzel的转变之外, 作者还观察到了从Wenzel到Cassie态的反向转化, 初始液滴位置在槽的底部(图5(b)). $\varphi=45^{\circ}$, 60°, 90°, 120°的 $\theta_{\text{in}}^{\text{cw}}$ 分别约为128.3°±0.8°, 122.9°±1.5°, 123.8°±2.3°, 136.8°±0.9°. 与Cassie-Wenzel转变相反, Wenzel-Cassie状态转变的 $\theta_{\text{in}}^{\text{cw}}$ 仅与 φ 有关.

由模拟结果得出结论: 对于给定的梯形底角(φ)存在2个临界本征接触角, 即 $\theta_{\text{in}}^{\text{cw}}$ 和 $\theta_{\text{in}}^{\text{wc}}$. 当 $\theta_{\text{in}} < \theta_{\text{in}}^{\text{cw}}$ 时, Wenzel状态是唯一稳定的状态; 当 $\theta_{\text{in}} > \theta_{\text{in}}^{\text{wc}}$ 时, Cassie状态是唯一的稳定状态; 当 $\theta_{\text{in}}^{\text{cw}} < \theta_{\text{in}} < \theta_{\text{in}}^{\text{wc}}$ 时, Wenzel和Cassie状态都可以存在.

除了对上述体系中Wenzel态和Cassie态之间转

变的研究, Koishi等人^[38]对柱状疏水表面上Wenzel态和Cassie态之间的转变进行了探索, 运用分子动力学模拟了5832个水分子(SPC/E模型)分别在8个不同的柱状表面的动力学演变. 水滴的初始位置分别位于柱状表面顶端和底部, 柱的高度范围从2~5层石墨烯, 每1个体系弛豫1 ns. 当水初始位置处于凹槽底部时, 水滴的终态始终为Wenzel态, 与柱的高度无关; 当水的初始位置位于柱体顶端时, 水滴的终态与柱体高度有关, 石墨烯层数为2~3层时, 水滴终态为Wenzel态, 而石墨烯层数>4层(13.4 Å)时, 水滴终态为Cassie态. 即柱体高度较低时, Wenzel态是唯一稳定态, 但是当高度超过临界值(比如13.4 Å), Cassie态为亚稳态, 其可以通过自由能垒与Wenzel稳态区分. 因此, Wenzel态和Cassie态是有可能可以共存的, 依赖于水滴的初始位置. 同时, 作者还基于雨水实验和统计力学方法, 在分子水平上计算分离Wenzel态和Cassie态的自由能垒, 通常能垒的范围从临界高度柱状表面的十分之几的 $k_{\text{B}}T_0$ 到支柱高度大于水滴尺寸的柱状表面的8 $k_{\text{B}}T_0$.

2.5 氨基酸侧链疏水性的表征

众所周知, 宏观平面的疏水性通常以水滴的接触角来表征, 但这种测量方法不能直接应用到蛋白质表面, 因为蛋白质的表面尺度小, 曲率高, 且化学成分不均一. Garde研究组^[51]探索了新的方法——水密度波动曲线和压缩率, 来表征蛋白质表面的亲疏水性. 通过在自组装蛋白质表面分别加入亲水基团和疏水基团(—CH₃, —OCH₃, —CONHCH₃, —CN, —CONH₂, —OH), 统计其界面上方水延 z 轴的密度波动曲线, 再根据压缩率公式统计计算得到有关压缩率的曲线关系图, 发现水密度波动曲线和压缩率可以表征出界面的亲疏水性. 对于疏水界面, 其水密度波动曲线整体波动较大, 相反, 对于亲水性界面, 其水密度波动曲线整体波动较平缓, 而且最终都是趋于直线. 作者分别分析了压缩率随 z 轴的变化趋势及界面压缩率. 对于疏水性界面, 压缩率曲线在某一位置具有1个峰值, 且疏水性越强, 峰值越高, 最终趋于平缓; 相反, 对于亲水性界面, 其压缩率曲线整体都表现为平缓, 并没有太大波动. 取峰值作为界面压缩率数值, 随着界面由疏水性逐渐变为亲水性, 其值呈下降趋势. 该发现表明, 除了常规测量方法, 对于复杂界面我们可以通过水密度波动曲线和压缩率来表征界面的亲疏

图5 (网络版彩色) $t=2$ ns时MD模拟结构图. (a) 初始状态为Cassie态; (b) 初始状态为Wenzel态^[5]

Figure 5 (Color online) Snapshots of systems at $t=2$ ns from MD simulations with initial configurations with the water droplet in the Cassie state (a) and initial configurations with the water droplet in the Wenzel state (b)^[5]

水性. 另一方面, Zhu研究组^[6]根据蛋白质的一级和 β -折叠二级结构构建单层氨基酸(即人造二维肽网络), 来测量其表面水滴的接触角. 要构建人工二维平面肽网络结构, 首先, 通过结合相同类型的氨基酸构建多肽链, 其中氨基酸通过肽链连接; 其次, 基于蛋白质的二级结构, 人工多肽链通过氢键连接在一起, 形

成二维结构. 同时, 所有氨基酸的R侧链均匀地位于人造二维表面的一侧, 如图6所示.

考虑到存在2种类型的 β -折叠肽(平行和反平行 β -折叠), 相邻的肽链分别沿相同或者相反的方向堆积. 具有Ala侧链的平行和反平行二维肽网络优化结构分别如图7(a)~(c)和(d)~(f)所示. 在周期性边界条

图6 (网络版彩色)人工构建的二维肽网络结构及 θ 角定义. (a) 构建了一个由R侧链组成的人工 β 折叠二维肽网络结构,同时考虑了蛋白质的一级和二级结构; (b) 模型侧视图和 θ 角的定义^[6]

Figure 6 (Color online) Artificially constructed two-dimensional schematic structure and the definition of θ . (a) A schematic structure of artificial β -folding 2D peptide network composed of unified R-side chains, constructed considering both the primary and secondary structure of protein; (b) a side view of the MD simulation system and the definition of θ of a water nanodroplet^[6]

件下, 平行和反平行的二维肽网络结构在超晶胞中表现出原子级平坦的表面, 表明该表面的浸润度可以用测量接触角来表征.

但是, 反平行网络结构中N-H $\cdots$ O氢键更接近线性构型, 表面反平行 β -折叠在能量上比平行结构更稳定. 对于Ala侧链, 两种网络结构在MD模拟中给出几乎相同的接触角(对于反平行 β 折叠 $\theta=118^\circ$, 对于平行 β 折叠 $\theta=119^\circ$), 因此, 只关注反平行 β 折叠结构的疏水性. Zhu研究组^[6]使用分子动力学模拟, 还研究了所有20种氨基酸和相应的平面肽结构, 由于 $\theta>90^\circ$, 他们预测所有具有非极性氨基酸的平面肽网络结构都是疏水的, 而极性和带电氨基酸的所有平面肽网络结构由于 $\theta<90^\circ$ 而都是亲水的. $\theta=0^\circ$ 时, 带电氨基酸的平面肽网络结构表现出完全润湿行为.

图7 (网络版彩色)二维肽网络结构的两个侧视图和俯视图, 由平行((a)~(c))或反平行((d)~(f)) β 片与沿X((a)和(d)), Z((b)和(e))和Y((c)和(f))方向的氨基酸侧链构成^[6]

Figure 7 (Color online) Two side views and a top view of 2D peptide network, constructed by ((a)~(c)) parallel or antiparallel β -sheet with the Alanine side chains along X((a), (d)), Z((b), (e)), and Y((c), (f)) direction^[6]

这种用于表征疏水性的计算方法可以扩展到其他软物质的人工平面网络结构上.

2.6 离子溶剂化和选择性

在空气-水界面中, 离子倾向于存在哪个位置在对流层的化学反应中起关键作用, 因此了解离子对空气-水界面的这种位置倾向对大气化学有重要意义^[52,53]. 尽管已从经典的MD模拟中获得了许多结果, 但是在描述复杂的电荷重排、极化和多体效应以及为更精确的水/离子力场的研究提供基准结果时, 需要更准确的基于DFT第一性原理的MD模拟. Zhao等人^[7]采用Born-Oppenheimer分子动力学(BOMD)模拟研究了在室温环境中溶解的卤素阴离子(F^- , Cl^- , Br^- , I^-)在水滴(~ 1.8 nm)中的结构和动力学性质, 建立了包含124个水分子和1个卤素阴离子的水滴模型, 卤素离子位于2个截然不同的初始位置, 分别位于表面区域附近和内部区域. 由于已有研究表明第一性原理模拟冰/水两相共存系统时, BLYP-D泛函倾向于高估水的冰点, 并且计算的冰点约360 K^[12,54], 因此作者在模拟研究中选择了2个不同的温度: 300 K(对应超冷状态)和380 K(对应室温).

结果表明, 重卤素阴离子(Br^- 和 I^-)倾向位于过冷水滴的表面区域附近, 而 F^- 仍然在过冷水滴中表现出内部溶剂化. 但是, 在过冷或室温条件下, Cl^- 似乎没有表现出如上2种趋势. 离子从内部移动到表面区域(在过冷条件下)的速率遵循以下顺序: $Cl^-<I^-<Br^-$, 但其不一定与离子的大小相关. 为了表征表面区域, 计算了氧位点的密度分布作为水分子质心(COM)的径向距离函数(图8), 距离质心7 Å以上的区域可视为表面区域(图8(a), (b)中的点划线). 卤化物的离子密度图清楚地表明了 Br^- 和 I^- 倾向存在于纳米水滴的表面, 而 F^- 并没有. 在图8(a)中, 将卤素离子相对于水滴的COM的位置(R)绘制为时间的函数, 可以看出随着模拟时间的增加, 卤素离子(Br^- 和 I^-)由中心内部逐渐趋向表面, 而 F^- 则一直停留在纳米水滴内部. 相反, 无论是过冷还是常温条件下, Cl^- 都不具有停留在纳米水滴外层的强烈倾向, 并且随着模拟时间的增加, Cl^- 并没有表现出存在于表面还是内部的趋势, 而是2个位置都可以稳定存在.

除了探究卤素离子在纳米水滴中的位置倾向性, 揭示疏水亚纳米通道中选择性离子迁移的机制也同样有非常重要的意义. 离子通道是膜蛋白复合物, 其

图8 (网络版彩色)卤素离子与水滴COM之间的距离和氧位点密度分布图。(a) 卤素离子与水滴COM(300 K)之间的距离(R)与时间的关系,虚线表示水滴的表面区域和内部区域之间的划分; (b) 300 K时水滴和卤素离子的氧位点的密度分布^[7]

Figure 8 (Color online) The distance between halide ion and the COM of water droplet (at 300 K) versus the time. The dashed lines refer to a division between the surface and interior regions of the water droplet. (b) Density profiles of oxygen site of water droplet and halide ions at 300 K^[7]

在促进离子在生物膜上的扩散有重要应用^[55]。最近报道的合成有机纳米孔(SONP)可以模拟天然离子通道的关键特征——选择性离子传输^[56], 然而SONP的 K^+/Na^+ 选择性的物理机制与天然离子通道的选择性显著不同。已有研究表明离子通道的半径在 K^+ 的选择性中起重要作用^[57], 为了更好地理解疏水亚纳米通道中选择性离子的运输, 特别是SONP, Li等人^[8]进行了一系列从头算分子动力学模拟, 以研究 Na^+ 和 K^+ 在两个疏水纳米通道中的扩散: (1) 半径为3.2 Å的SNOP; (2) 半径为3~5 Å的单壁碳纳米管(CNTs), 即从(7,7)到(10,10)CNT, 这些半径与生物钾通道半径大小相似。合成的SNOP由大环组装而成, 形成一个半径约为3.2的刚性疏水孔(图9)。作者分别从 Na^+ , K^+ 的溶剂化结构、能量、动力学性质方面分析, 发现 Na^+

的水合壳小于 K^+ 的水合壳, 但是结构明显、刚性强。水合离子不会降低CNT中水分子的扩散系数, 但在SNOP中, 由于粗糙的内表面, 水合离子(特别是 Na^+)的扩散性受到严重抑制。同时, 在疏水性纳米通道中, Na^+ 需要比 K^+ 更高的生成能。经过比较发现(8,8)CNT的离子(K^+ 对 Na^+)选择性比SNOP高约20倍, 因此猜测(8,8)CNT可能是最有效的人工 K^+ 离子通道。

此外, Song研究组^[58]基于密度泛函理论从头算分子动力学模拟研究了锂离子在CNT中的嵌入和扩散。结果表明, 锂离子很快渗透到CNT和相邻碳纳米管之间的空间, 并且倾向于保留在那些空间中。当锂离子的密度低时, 它们优选保持靠近纳米管末端, 但锂离子可以穿透碳纳米管。当锂离子的密度大大增加时, 所有锂离子都保留在CNT内部或相邻CNT

图9 (网络版彩色)SONP 的结构. (a) 组成大环的结构; (b) SONP的俯视图; (c) 侧视图^[8]

Figure 9 (Color online) The structure of SONP. (a) Structure of constituent macrocycle; (b) top view; (c) side view of the optimized SONP^[8]

之间的间隙空间中,即使CNT内部的离子有离子之间的相互排斥作用,也几乎均匀分布.由于离子也可以保留在2个相邻的CNT之间,就产生了锂离子嵌入和储存的新方法.随着锂离子密度增加,在相邻纳米管之间的区域中出现更多离子.重要的是3个相邻CNT之间的锂离子具有非常强的吸附电位,是沿着CNT中心轴定位的锂离子的吸附点位的4倍,表明位于3个相邻CNT中的任何锂离子非常难以从纳米管束中移除,在锂离子和纳米管之间存在非常强的吸附能量,其发生在3个纳米管之间的位置.但是,当纳米管之间的距离非常大时,这种能量会减少,因此纳米管之间的距离对于那些位置中锂离子的吸附能量是很重要的.这些研究对锂离子电池的开发应用具有重要意义.

3 总结与展望

本文介绍了有关纳米尺度下界面润湿的6个

不同方面的内容.原子尺度界面上的润湿,比如石墨烯及石墨烯氧化物、有缺陷的石墨烯及其氧化物和六角硼氮片等,经过人们的设计得到的界面(具有vdW层状材料的界面、柱状疏水表面等)上的润湿,以及与蛋白质有关的相关润湿及其表征方法,通过这一系列的研究来理解浸润行为的微观机制,对于控制材料性能、设计新型材料有重要意义.无论对工业还是对基础科研理论的发展,都是有价值的.通过上述有关纳米尺度下润湿的研究工作的介绍,在模拟研究方法方面,可以发现分子动力学模拟对研究表界面水的动力学行为起到了重要作用,利用经典分子动力学可以研究较大体系的界面润湿行为;而对于小体系,从头算分子动力学可以提供更加准确的结果,同时利用经典分子动力学对体系进行优化.随着时代发展,这种经典分子动力学与从头算分子动力学结合的方法将会在研究界面润湿方向继续发挥重要作用.

参考文献

- 1 Ewing G E. Ambient thin film water on insulator surfaces. *Chem Rev*, 2006, 106: 1511–1526
- 2 Li H, Zeng X C. Wetting and interfacial properties of water nanodroplets in contact with graphene and monolayer boron nitride sheets. *ACS Nano*, 2012, 6: 2401–2409
- 3 Zhu C Q, Li H, Huang Y F, et al. Microscopic insight into surface wetting: Relations between interfacial water structure and the underlying lattice constant. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 126101
- 4 Zhao P, Wu K H, Li H, et al. A modified Wenzel model for water wetting on van der Waals layered materials with topographic surfaces. *Nanoscale*, 2017, 9: 2843–2849
- 5 Zhu C Q, Li H, Zeng X C, et al. Controlling states of water droplets on nanostructured surfaces by design. *Nanoscale*, 2017, 9: 18240–18245
- 6 Zhu C Q, Gao Y R, Li H, et al. Characterizing hydrophobicity of amino acid side chains in a protein environment via measuring contact angle of a water nanodroplet on planar peptide network. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 12946
- 7 Zhao Y, Li H, Zeng X C. First-principles molecular dynamics simulation of atmospherically relevant anion solvation in supercooled water droplet. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15549–15558
- 8 Li H, Francisco J S, Zeng X C. Unraveling the mechanism of selective ion transport in hydrophobic subnanometer channels. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 10851–10856
- 9 Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A*, 1988, 38: 3098–3100

- 10 Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 11 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 12 Yoo S, Xantheas S S. Communication: The effect of dispersion corrections on the melting temperature of liquid water. *J Chem Phys*, 2011, 130: 121105–121109
- 13 VandeVondele J, Krack M, Mohamed F, et al. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Comput Phys Commun*, 2005, 167: 103–128
- 14 Lippert G, Hutter J, Parrinello M. A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme. *Mol Phys*, 1997, 92: 477–487
- 15 Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B*, 1993, 47: 558
- 16 Kresse G, Furthmüller J, Hafner J. *Ab initio* force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169
- 17 Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J Comput Phys*, 1995, 117: 1–19
- 18 Lindahl E, Hess B, van der Spoel D. GROMACS 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis. *J Mol Model*, 2001, 7: 306–317
- 19 Rafiee J, Mi X, Gullapalli H, et al. Wetting transparency of graphene. *Nat Mater*, 2012, 11: 217–222
- 20 Shih C J, Wang Q H, Lin S C, et al. Breakdown in the wetting transparency of graphene. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 176101
- 21 Shih C J, Strano M S, Blankschtein D. Wetting translucency of graphene. *Nat Mater*, 2013, 12: 866–869
- 22 Raj R, Maroo S C, Wang E N. Wettability of graphene. *Nano Lett*, 2013, 13: 1509–1515
- 23 Li Z T, Wang Y J, Kozbial A, et al. Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite. *Nat Mater*, 2013, 12: 925–931
- 24 Taherian F, Marcon V, van der Vegt Nico F A. What is the contact angle of water on graphene? *Langmuir*, 2013, 29: 1457–1465
- 25 Xu K, Heath J R. Wetting: Contact with what? *Nat Mater*, 2013, 12: 872–873
- 26 Leenaerts O, Paroens B, Peeters F M. Water on graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory. *Phys Rev B*, 2009, 79: 235440
- 27 Dong X, Chen J, Ma Y, et al. Superhydrophobic and superoleophilic hybrid foam of graphene and carbon nanotube for selective removal of oils or organic solvents from the surface of water. *Chem Commun*, 2012, 48: 10660–10662
- 28 Shin Y J, Wang Y, Huang H, et al. Surface-energy engineering of graphene. *Langmuir*, 2010, 26: 3798–3820
- 29 Rana M K, Chandra A. *Ab initio* and classical molecular dynamics studies of the structural and dynamical behavior of water near a hydrophobic graphene sheet. *J Chem Phys*, 2013, 138: 204702
- 30 Xu K, Zhang J, Hao X, et al. Wetting properties of defective graphene oxide: A molecular simulation study. *Molecules*, 2018, 23: 1439
- 31 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, 442: 282–286
- 32 Meng S, Zhang Z, Kaxiras E. Tuning solid surfaces from hydrophobic to superhydrophilic by submonolayer surface modification. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 036107
- 33 Giovambattista N, Debenedetti P G, Rossky P J. Hydration behavior under confinement by nanoscale surfaces with patterned hydrophobicity and hydrophilicity. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1323–1332
- 34 Yang C, Tartaglino U, Persson B N J. Influence of surface roughness on superhydrophobicity. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 116103
- 35 Li G X, Liu Y, Wang B, et al. Preparation of transparent BN films with superhydrophobic surface. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 5299–5303
- 36 Lee C H, Drelich J, Yap Y K. Superhydrophobicity of boron nitride nanotubes grown on silicon substrates. *Langmuir*, 2009, 25: 4853–4860
- 37 Li X, Qiu H, Liu X, et al. Wettability of supported monolayer hexagonal boron nitride in air. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1603181
- 38 Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, et al. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 8435–8440
- 39 Giovambattista N, Debenedetti P G, Rossky P J. Effect of surface polarity on water contact angle and interfacial hydration structure. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 9581–9587
- 40 Yang J, Yuan Q, Zhao Y P. Evolution of the interfacial shape in dissolutive wetting: Coupling of wetting and dissolution. *Int J Heat Mass Transfer*, 2018, 118: 201–207
- 41 Wang Z, Zhao Y P. Wetting and electrowetting on corrugated substrates. *Phys Fluids*, 2017, 29: 067101
- 42 Thiel P A, Madey T E. The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects. *Surf Sci Rep*, 1987, 7: 211–385
- 43 Feibelman P J. Partial dissociation of water on Ru(0001). *Science*, 2002, 295: 99–102
- 44 Wang C L, Lu H J, Wang Z G, et al. Stable liquid water droplet on a water monolayer formed at room temperature on ionic model substrates. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 137801

- 45 Kimmel G A, Petrik N G, Dohnálek Z, et al. Crystalline ice growth on Pt(111): Observation of a hydrophobic water monolayer. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 166102
- 46 James M, Darwish T A, Ciampi S, et al. Nanoscale condensation of water on self-assembled monolayers. *Soft Matter*, 2011, 7: 5309
- 47 Li X M, Zhu H W. The graphene-semiconductor schottky junction. *Phys Today*, 2016, 69: 46–51
- 48 Murakami D, Jinnai H, Takahara A. Wetting transition from the Cassie-baxter state to the Wenzel state on textured polymer surfaces. *Langmuir*, 2014, 30: 2061–2067
- 49 Zhao L, Cheng J. The mechanism and universal scaling law of the contact line friction for the Cassie-state droplets on nanostructured ultrahydrophobic surfaces. *Nanoscale*, 2018, 10: 6426–6436
- 50 Blossey R. Self-cleaning surfaces-virtual realities. *Nat Mater*, 2003, 2: 301–306
- 51 Acharya H, Vembanur S, Garde S, et al. Mapping hydrophobicity at the nanoscale: Applications to heterogeneous surfaces and proteins. *Faraday Discuss*, 2010, 146: 353–365
- 52 Coleman C, Hub J S, van Maaren P J. Atomistic simulation of ion solvation in water explains surface preference of halides. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 6838–6843
- 53 Cheng M H, Callahan K M, Margarella A M. Ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy and molecular dynamics simulation studies of liquid/vapor interfaces of aqueous NaCl, RbCl, and RbBr solutions. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 4545–4555
- 54 Yoo S, Zeng X C, Xantheas S S. On the phase diagram of water with density functional theory potentials: The melting temperature of ice Ih with the Perdew-Burke-Ernzerhof and Becke-Lee-Yang-Parr functionals. *J Chem Phys*, 2009, 130: 221102
- 55 Doyle D A, Cabral J M, Pfuetzner R A, et al. The structure of the potassium channel: Molecular basis of K⁺ conduction and selectivity. *Science*, 1998, 280: 69–77
- 56 Zhou X B, Liu G, Yamato K, et al. Self-assembling subnanometer pores with unusual mass-transporting properties. *Nat Commun*, 2012, 3: 1–8
- 57 Siwy Z, Fulinski A. Fabrication of a synthetic nanopore ion pump. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 198103
- 58 Song B, Yang J, Zhao J, et al. Intercalation and diffusion of lithium ions in a carbon nanotube bundle by *ab initio* molecular dynamics simulations. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1379–1384

Summary for “纳米尺度下润湿的分子动力学模拟”

Understanding wetting at nano scale: Atomistic simulation investigations

Jingyan Zhang & Hui Li*

International Research Center for Soft Matter, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

* Corresponding author, E-mail: hli@buct.edu.cn

The wetting property of water is crucial in a variety of chemical, biological and technological systems. Finding the relevance between water and the structure of material surface is the key to understand the wettability of water and other implications such as those design nanostructured devices. In those work, we attempt to use the classical and the first-principles molecular dynamics simulations to explore the interactions between water and material surfaces. We have achieved a series of results, mainly including the following aspects: (1) Wettability of graphene and h-BN. (2) Relations between wettability and lattice constant. (3) Wetting of synthesized Bi_2Se_3 . The water contact angle of the ideal Bi_2Se_3 surface is $\sim 98.4^\circ$, and the edge of the terrace on its surface is extremely hydrophilic. (4) Wenzel to Cassie state transition. (5) Characterizing hydrophobicities of amino acid side chains. (6) Hydrophobicity and ion-selectivity. According to these examples, it is found that the molecular dynamics simulation is an extremely important tool to reveal the mechanism of wetting. In wettability of graphene and h-BN, we used Born-Oppenheimer quantum molecular dynamics (QMD) simulations and investigated interfacial properties of water droplets on a graphene sheet or a monolayer BN sheet. The QMD simulations reveal that the contact angle of the graphene is 87° , while the contact angle of the monolayer BN sheet is 86° . So they all show weakly hydrophobic. Compared with nanodroplets of water in a supercooled state on the graphene, the results show that under the supercooled condition, water droplets exhibit an appreciably larger contact angle than under the ambient condition. In addition, there are also related introductions about evolution of the interfacial shape in dissolutive wetting and electrowetting. In the relations between wettability and lattice constant, the MD simulation presents a small uniform strain ($\pm 3\%$) applied to the lattice constant of a multilayer hydrophilic surface can generate a marked change in the wetting tendency. Meanwhile, when the lattice constant of a hydrophilic surface matches the projected oxygen-oxygen distance of bulk water to the surface, a contact-angle minimum is resulted. They surmised that the structure of the first water layer next to the surface can strongly affect the contact angle of water droplets. For vdW layered materials surface and nanostructured surfaces by design, the MD simulations show that a modified Wenzel model can proposed for describing the wetting behavior of van der Waals layered materials with topographic surfaces and the water contact angle of the ideal Bi_2Se_3 surface is $\sim 98.4^\circ$. The Cassie state may translate into Wenzel state via precisely designed trapezoidal nanostructures. Two key parameters—The base angle of the trapezoids and the intrinsic contact angle—can be controlled the transition. For example, there will be three regimes for a given base angle. For characterizing hydrophobicity of amino acid side chains in a protein environment, the hydrophobicity of 20 types of amino acids has been studied by measuring the CA (θ) of a water nanodroplet. The results show that all nonpolar amino acid side chains are hydrophobic and the difference in θ among the nonpolar amino acid side chains is very small. Finally, we introduced the mechanism of selective ion transport in hydrophobic subnanometer channels, intercalation and diffusion of lithium ions in a carbon nanotube bundle and a series of related issues.

water, surface, wetting, first-principles, molecular dynamics

doi: 10.1360/N972018-00832