

盐水液滴在砂岩表面润湿性的分子动力学模拟

刘冰¹, 杨杰¹, 赵丽², 张军¹, 沈跃¹, 李振¹, 王玉斗¹

(1. 中国石油大学理学院, 山东青岛 266580; 2. 胜利油田有限公司采油工艺研究院, 山东东营 257061)

摘要:采用分子动力学模拟方法研究 NaCl 对水滴在砂岩表面的微观润湿行为的影响。结果表明:NaCl 能降低水对砂岩表面的润湿程度,强亲水的砂岩表面随 NaCl 质量分数的增大向弱亲水转化;水的润湿角随 NaCl 质量分数的增加而增大,在 NaCl 质量分数大于 19.6% 时则几乎不发生变化;粒子间的结合能垒远大于解离能垒,引起水分子聚集在 Na⁺、Cl⁻ 周围而增强了盐水液滴的聚集能力,导致润湿角的增大;砂岩表面对水的相互作用能随着 NaCl 质量分数的增加而减少,但在质量分数大于 19.6% 时吸附能的变化不大,与润湿角的变化趋势一致。

关键词:盐水; 砂岩表面; 润湿性; 分子动力学模拟; 吸附能

中图分类号: O 641 **文献标志码:** A

Molecular dynamics simulation of brine droplet wetting on sandstone surface

LIU Bing¹, YANG Jie¹, ZHAO Li², ZHANG Jun¹, SHEN Yue¹, LI Zhen¹, WANG Yu-dou¹

(1. College of Science in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Research Institute of Oil Production Technology, Shengli Oilfield Company Limited, SINOPEC, Dongying 257061, China)

Abstract: Molecular dynamics (MD) simulation was performed to investigate the microscopic wetting behavior of water droplets on the sandstone in the presence of NaCl. The simulation results show that NaCl can transform the hydrophilic SiO₂ surface into weak hydrophobicity. The wettability of water droplet on SiO₂ surface is weakened with brine concentration increasing. The contact angle increases with the increase of the NaCl concentration until the density rises to 19.6%. The potential of mean force (PMF) between water molecules and Na⁺ or Cl⁻ indicates that the binding energy barrier is higher than dissociation energy barrier, which causes water molecules gathering around Na⁺ or Cl⁻, and therefore leading to the increase of contact angle. The adsorption energy between the sandstone surface and the water molecules decreases with the increase of the NaCl concentration. However, when the concentration is beyond 19.6%, the adsorption energy changes little, which is consistent with the trend of the change in contact angle.

Key words: brine; sandstonesurface; wettability; molecular dynamics simulation; adsorption energy

流体在固体表面的润湿性研究一直受到人们的广泛关注。著名的杨氏方程将表面张力与润湿角联系起来^[1]。润湿角常被用来表征流体在固体表面的润湿性,可通过光学显微镜、原子力显微镜等多种实验方法测量^[2-5]得到。Crawford 等^[6]研究了甲基化石英表面水滴的润湿角,其结果符合 Cassie 方程^[6-7];Sghaier 等^[8]实验研究了 NaCl 水溶液对玻璃的润湿性,发现 NaCl 水溶液在亲水性玻璃表面的润

湿角随其浓度的增加而增大。目前分子模拟方法已经成为一种在分子水平上研究流体在固体表面润湿性的有效手段^[9-17],Hautman 等^[9]采用分子动力学(MD)模拟了 90 个水分子构建的水滴在亲水和疏水固体表面上的润湿行为;Lundgren 等^[10]采用 MD 模拟了水滴及水乙醇混合液滴在石墨表面上的润湿性,水滴的润湿角为 83° 与实验值一致;Kotsalis 等^[11]采用 MD 模拟了水滴在碳纳米管的润湿性;

收稿日期:2013-08-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51034007);中央高校基本科研业务费专项(11CX04061A);中国石油科技创新基金项目(2012D-5006-0207)

作者简介:刘冰(1972-),男,副教授,硕士生导师,博士,研究方向为分子模拟方法在石油工程中的应用。E-mail:liub@upc.edu.cn。

Chai 等^[17]采用 MD 模拟了水滴在羟基和烷基化程度不同的无定形二氧化硅表面上的微观润湿性,发现表面烷基所占比例超过 70% 时的润湿角几乎不变。笔者采用 MD 模拟方法研究温度为 318 K 下盐水 (NaCl 水溶液) 液滴在砂岩 (石英) 表面的微观润湿性,对砂岩表面进行羟基化修饰以获得亲水性固体表面,计算盐水液滴在砂岩表面的微观润湿角、液滴中粒子间的平均作用势及砂岩表面对水分子的吸附能,以反映 NaCl 及其质量分数对水在砂岩表面润湿程度的影响。

1 模型和方法

模拟计算采用 Materials Studio 软件中的 Discover 模块,选用 COMPASS 力场^[18]。其势能函数形式^[19]为

$$E = \sum_{\text{bond}} u_b(l) + \sum_{\text{angle}} u_\theta(\theta) + \sum_{\text{dihedral}} u_\omega(\omega) + \sum_{\text{out-of-plane}} u_\chi(\chi) + \sum_{\text{cross}} u(l, \theta, \omega) + E_{\text{ele}} + E_{\text{vdw}} \quad (1)$$

其中

$$E_{\text{ele}} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

$$E_{\text{vdw}} = \sum \varepsilon_{ij} \cdot \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right].$$

式中, l 、 θ 、 ω 、 χ 分别为键长、键角、二面角和离平面振动的角度;后两项为非键相互作用,分别表示静电相互作用和 van der Waals 相互作用; q 为电荷; r 为分子之间不同原子的作用距离; ε 为势阱深度; i 、 j 代表不同的原子。

式(1)右边前 5 项为成键相互作用,分别包括键长、键角、二面角、离平面和交叉项势能函数。首先,自 Material Studio 软件包数据库中选取石英晶体代替砂岩,沿其(0 1 0)晶面切割并对表面进行羟基化处理得到亲水性砂岩表面^[17,20-21],在固体层表面加 50 Å 的真空层建立尺寸为 60.12 Å × 65.64 Å × 65.78 Å 的周期性模拟盒子;然后,利用 Amorphous Cell 模块分别构建质量分数为 0%、3.9%、7.5%、14.0%、19.6%、24.5% 和 25.5% 的盐水液滴并进行优化,盐水液滴中的水分子数固定为 400 个^[19,21],将优化后的盐水液滴置于岩石的下表面并进行优化,如图 1(a) 所示。NaCl 的质量分数用 $w = \rho_s / (\rho_s + \rho_w)$ 表示,其中 ρ_s 、 ρ_w 分别为液滴中 NaCl 和水的密度。模拟温度设定为 318 K,采用 NVT 正则系综对体系进行分子动力学计算。分子的初始速度按 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生,运

动方程的求解采用 Velocity-Verlet 算法,控温方法采用 Bredersen 热浴,长程静电相互作用的计算采用 Ewald 求和方法, Van Der Waals 作用的截断半径为 9.5 Å。模拟步长为 1.0 fs,总的模拟时间为 1 ns,其中前 800 ps 用于体系达到平衡,后 200 ps 用于体系结构和动力学信息的统计分析。

2 结果分析

2.1 盐水液滴在砂岩表面的润湿角

图 1 为不同质量分数的盐水液滴在砂岩表面平衡后的模拟构型图。从图 1(b) ~ (e) 可以看出,液滴在砂岩表面的铺展程度随着 NaCl 质量分数的增加而明显减弱,这表明液滴对砂岩表面的润湿能力逐渐降低,砂岩表面的亲水性呈减弱趋势,这与实验现象^[8]相吻合;从图 1(f) ~ (h) 还可以看出,当 NaCl 质量分数超过 19.6% 时,液滴在砂岩表面的形状基本维持不变,这表明此时 NaCl 的质量分数对液滴在砂岩表面润湿性的影响不大。

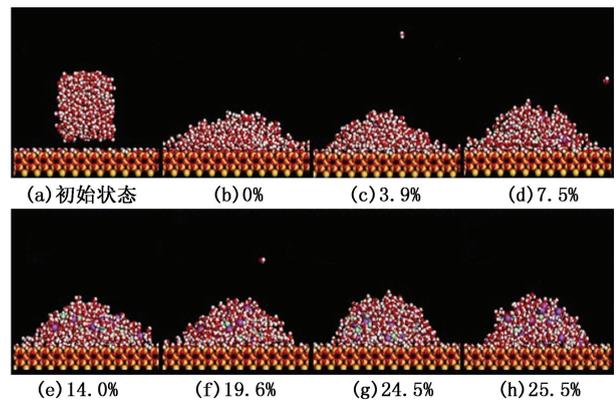


图 1 不同质量分数的盐水液滴在砂岩表面润湿行为的构型图

Fig. 1 Snapshots of droplet on silica surface in various NaCl concentrations

液体在固体表面的润湿程度常用润湿角来表征,液滴在砂岩表面的润湿角通过下列方程^[20-22]计算得出:

$$\cos \theta = 1 - \frac{h}{R}, \quad (2)$$

其中

$$R = \frac{h}{2} + \frac{S}{2\pi h},$$

$$S = \pi R_s^2.$$

式中, θ 为液滴在砂岩表面的润湿角; R 为球形液滴的半径; S 为液滴在砂岩表面的润湿面积; h 为液滴相对于砂岩表面的高度,由液滴沿砂岩表面法向的密度分布确定; R_s 为润湿半径,若液滴具有对称性,

则由液滴沿砂岩表面切向的密度分布确定,否则通过密度平均的方法确定^[22]。每种浓度下的液滴与

砂岩表面体系模拟6次取平均以确定润湿角,计算结果列于表1。

表1 不同质量分数的盐水液滴在砂岩表面的润湿角

Table 1 Contact angle in various NaCl concentrations

NaCl 质量分数 <i>w</i> /%	润湿角 θ /(°)						润湿角平均值 θ /(°)
	1	2	3	4	5	6	
0.0	55.97	62.48	53.08	68.57	52.38	54.43	57.82
3.9	63.16	58.91	54.34	66.51	52.70	62.01	59.61
7.5	70.46	69.67	67.26	69.21	67.33	67.33	68.86
14.0	74.38	66.94	71.73	70.00	71.95	71.01	71.00
19.6	77.78	71.23	73.17	75.61	73.54	76.01	74.56
24.5	80.77	77.81	68.13	76.38	76.67	77.77	75.78
25.5	76.30	75.03	72.72	72.95	72.25	74.91	74.50

由表1看出,不加NaCl时的液滴在砂岩表面的润湿角统计平均值为57.82°,Liu等^[20]的模拟结果为58°,二者非常吻合,说明该模型是合理的。液滴在砂岩表面的润湿角随着NaCl质量分数的增加而明显增大,润湿角分布在52.38°~80.77°之间,砂岩表面的润湿性由亲水向弱亲水转化,这与Sghaier等^[8]的实验结果一致。但当NaCl的质量分数超过19.6%时,液滴的润湿角变化并不明显。

2.2 Na⁺、Cl⁻与水分子间的平均作用势

径向分布函数 $g_{XY}(r)$ 定义为以X原子为中心,在距X原子r处发现Y原子的概率表示两个粒子之间在彼此空间中占有的几率,可用来研究物质的微

观结构。图2为Na⁺、Cl⁻与水中O、H的径向分布函数分布图。可以看出, $g_{Cl-O}(r)$ 的第一峰位处于 $g_{Cl-H}(r)$ 的第一峰位右边, $g_{Na-O}(r)$ 的第一个峰位在 $g_{Na-H}(r)$ 第一峰位的左边,这表明加入NaCl后,离子与水之间的强静电作用使得离子周围的水分子发生一定的取向分布形成水化离子^[23],Cl⁻周围的水分子以H靠近Cl⁻分布,Na⁺周围的水分子以O靠近Na⁺分布。由于水分子之间的排斥能相对较小,可能有更多的水分子在离子周围水化,而且Na⁺和Cl⁻之间随NaCl浓度的增加将发生缔合作用^[24],从而增强了盐水液滴的聚集能力。

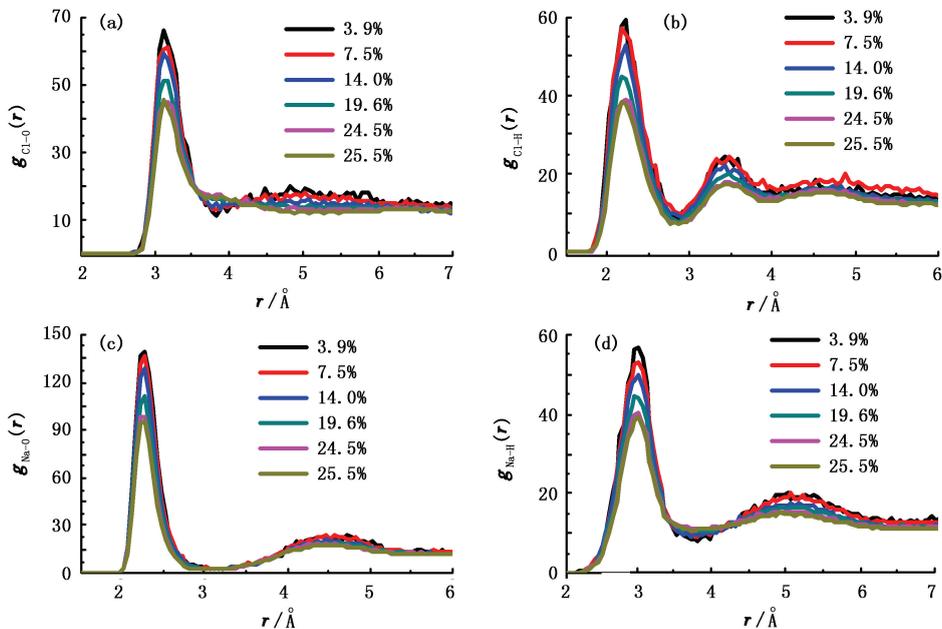


图2 液滴中Cl-O、Cl-H、Na-O、Na-H的径向分布函数

Fig. 2 Radial distribution function of Cl-O、Cl-H、Na-O、Na-H in droplet

为了说明Na⁺和Cl⁻与水分子之间的水合作用

对液滴在砂岩表面润湿性的影响,采用平均作用势

(PMF)对粒子间的结合能力进行分析。PMF 通过结合能垒和解离能垒的差异来体现成对粒子之间的结合能力,可由粒子之间的径向分布函数计算得出^[25]:

$$W(r) = -k_B T \ln g(r). \quad (7)$$

式中, k_B 为 Boltzmann 常数; T 为绝对温度; $g(r)$ 为径向分布函数。

图 3 为 Na^+ 与水分子中 O 及 Cl^- 与水分子中 H 之间的 PMF。由图 3(a) 可以看出,在 r 约为 2.3 Å 处出现 Na^+-O 粒子接触极小势;在 r 约为 4.4 Å 处出现一个溶剂分离极小势;在接触极小势和溶剂分离极小势之间(区域 II)有个溶剂层障,表明 Na^+ 周围存在不同的水层,水层之间存在能垒。如果水分子要进入 Na^+ 区域与之发生相互作用,必须克服第一、第二水层之间的溶剂层障,即需克服 Na^+ 周围第一、第二水层之间的能垒。水分子克服能垒进入第一水层与 Na^+ 形成粒子对以及脱离第一水层,从图 3(a) 区域 II 中可以看出这两个相反过程中水分子要克服的能垒并不相等(即溶剂层障能垒的顺反方向不等),水分子脱离 Na^+ 的束缚需要克服更大的能垒。

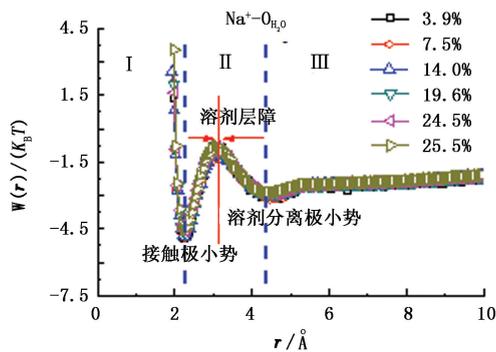


图 3 $\text{Na}^+-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\text{Cl}^--\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 间的平均作用势

Fig. 3 Potential of mean force profiles of $\text{Na}^+-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ and $\text{Cl}^--\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$

2.3 盐水液滴的势能及砂岩表面对水的吸附能

为解释盐水液滴中 NaCl 对液滴微观结构的影响,计算分析了模拟平衡后液滴中水分子与 NaCl 之间的相互作用能以及水分子之间内聚能变化。水分子与 NaCl 之间的相互作用能 $E_{\text{Interaction}}$ 以及水分子之间的内聚能 E_{Cohesive} 可以通过下列方程^[19,26]求得:

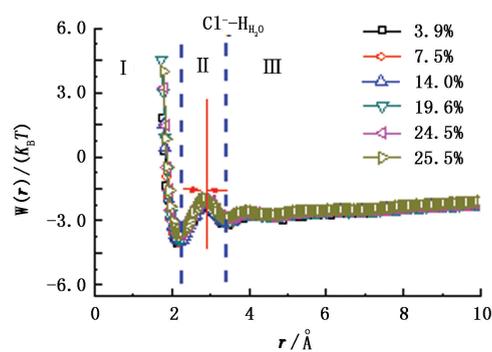
$$E_{\text{Interaction}} = \frac{1}{n} [E_{\text{NaCl};n\text{H}_2\text{O}} - (E_{n\text{H}_2\text{O}} + E_{m\text{NaCl}})], \quad (8)$$

$$E_{\text{Cohesive}} = \frac{1}{n} (E_{(n\text{H}_2\text{O})} - nE_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (9)$$

式中, $E_{\text{NaCl};n\text{H}_2\text{O}}$ 为液滴保持吸附构型时 NaCl 和水的总能量; $E_{m\text{NaCl}}$ 为体系中所有 NaCl 的能量; $E_{n\text{H}_2\text{O}}$

由图 3(b) 可以看出, Cl^- 和水分子之间形成的粒子对与 Na^+ 和水分子之间形成的粒子对有所不同,在水分子和 Cl^- 相互靠近的过程中,水分子需要越过两个能垒才能进入到 Cl^- 周围形成粒子对,而位于区域 III 的能垒顺反两个方向几乎相等,说明该能垒对水分子的迁移不会有限制作用;而区域 II 的能垒中水分子同 Cl^- 的结合要远小于水分子脱离 Cl^- 需要克服的能垒,表明水分子进入 Cl^- 周围形成粒子对后,需要克服较大的能垒才能脱离 Cl^- 的束缚。

从图 3 中还可看出, Na^+ 、 Cl^- 与水分子的距离达到 10 Å 时, PMF 仍未达到零,非零的 PMF 表明 Na^+ 、 Cl^- 与水分子之间具有很强的长程相关性, Na^+ 与水分子之间通过静电相互作用、 Cl^- 与水分子之间通过氢键和静电相互作用容易形成有序的水层结构。综合 Na^+ 、 Cl^- 与水分子之间的 PMF 分析可知,当液滴中加入 NaCl 后,液滴中的水分子易于向 Na^+ 和 Cl^- 的周围聚集形成水化离子,增强了盐水液滴分子间的聚集,削弱了液滴在砂岩表面的铺展能力,减弱了水滴对砂岩表面的润湿能力。



为体系中水的能量; n 、 m 分别为液滴中水分子和 NaCl 的数目; $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 为单个水分子在真空中的能量。计算结果见图 4。从图 4 看出,水分子与 NaCl 之间的相互作用能(绝对值,下同)随溶液中 NaCl 质量分数的增大而增强;水的内聚能 E_{Cohesive} 随 NaCl 质量分数的增大而减小。由于 NaCl 对水分子间的氢键有破坏作用,水分子之间的氢键随 NaCl 质量分数的增大而减少(表 2),导致了水分子之间的内聚能降低,说明增大 NaCl 的质量分数会减弱水分子间的结合能力,这和王晓琳等^[27]的研究结果是一致的。

从图 4 还看出,水分子与 NaCl 之间相互作用能

的增量大于水分子间内聚能的减少量,导致液滴对水分子的作用能力增强。当液滴对水分子的作用能力增强时,水分子在液滴中更稳定,减弱了水分子对砂岩表面的润湿能力。

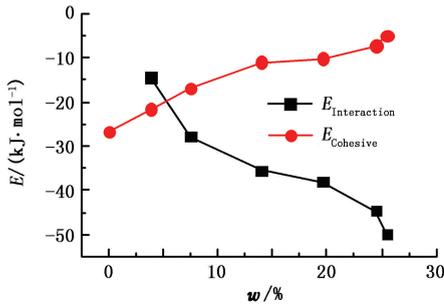


图4 NaCl质量分数对 $E_{Interaction}$ 和 $E_{Cohesive}$ 的影响

Fig. 4 Effects of NaCl concentrations on $E_{Interaction}$ and $E_{Cohesive}$

表2 不同NaCl质量分数下水分子之间以及水分子与岩石表面之间形成的氢键数目

Table 2 Number of H-bond in various NaCl concentrations

氢键类型	氢键数目						
	0.0%	3.9%	7.5%	14.0%	19.6%	24.5%	25.5%
H ₂ O—H ₂ O	608	578	558	521	474	456	441
H ₂ O—SiO ₂	115	99	95	95	91	86	88

盐水液滴在砂岩表面的润湿能力变化可以通过砂岩表面对水分子的吸附能来反映,吸附能越大表明水滴对砂岩表面的润湿能力越强。为此,计算砂岩表面对水的吸附能以进一步分析加入NaCl后对砂岩表面润湿性的影响。砂岩表面对水分子的吸附能 $E_{ads}^{[28]}$ 为

$$E_{ads} = E_{nH_2O:SiO_2} - (E_{SiO_2} + E_{nH_2O}) \quad (10)$$

式中, $E_{nH_2O:SiO_2}$ 为体系中液滴保持吸附构型时不含NaCl时的总能量; E_{SiO_2} 为砂岩表面的能量; E_{nH_2O} 为水滴保持吸附构型时所有水分子的能量; n 为水分子数。

图5为不同质量分数的盐水液滴中砂岩表面对水分子的吸附能变化曲线图。由图5可以看出,加入NaCl后,砂岩表面对水的吸附能 E_{ads} 明显减小,表明砂岩表面对水分子做功的能力减弱,有更多水分子不能被吸附到砂岩表面,水分子和砂岩表面之间形成的氢键数量减少(表2),水对砂岩表面的润湿能力明显降低,导致润湿角增大;当NaCl质量分数超过19.6%时,砂岩表面对水分子的吸附能 E_{ads} 没有明显变化,表明此时水对砂岩表面的润湿能力趋于稳定,水的润湿角基本保持不变。

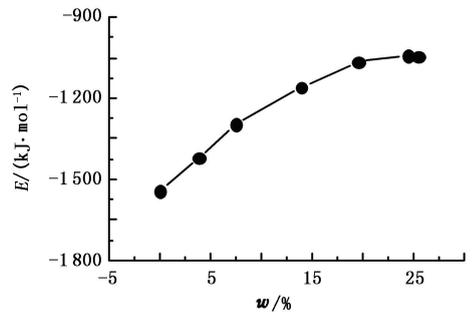


图5 盐水液滴中砂岩表面对水的吸附能
Fig. 5 Effect of NaCl concentrations on adsorption energy of water molecules

3 结论

- (1) 液滴的润湿角随NaCl质量分数的增大而明显增大,亲水性砂岩表面向弱亲水性转化,但当NaCl的质量分数超过19.6%后润湿角无明显变化。
- (2) Na⁺和Cl⁻与水分子之间的水化作用以及Na⁺和Cl⁻之间的缔合作用增强了盐水液滴的聚集能力,降低了液滴在砂岩表面的润湿程度。
- (3) 砂岩表面对水分子的吸附能随NaCl质量分数的增加而明显减小,导致水在砂岩表面的润湿能力明显降低,而在NaCl质量分数超过19.6%时,水在砂岩表面的润湿能力没有明显变化。

参考文献:

- [1] COULSON S R, WOODWARD I, BADIYAL J P S, et al. Super-repellent composite fluorometry surfaces [J]. J Phys Chem B, 2000,104(37):8836-8840.
- [2] KO J A, CHOI H J, HA M Y, et al. A study on the behavior of water droplet confined between an atomic force microscope tip and rough surfaces [J]. Langmuir, 2010, 26(12):9728-9735.
- [3] MRIRON T S, MARMUR A, SAGUY I S. Contact angle measurement on rough surfaces [J]. J Colloid Interface Sci, 2004,274(2):637-644.
- [4] MCHALEL G, KAB N A, NEWTON M I, et al. Wetting of a high-energy fiber surface [J]. J Colloid Interface Sci, 1997,186(2):453-461.
- [5] KAROUSSI O, HAMOUDA A. Macroscopic and nano-scale study of wettability alteration of oil-wet calcite surface in presence of magnesium and sulfate ions [J]. J Colloid Interface Sci, 2008,317(1):26-34.
- [6] CRAWFORD R, KOOPAL L K, RALSTON J. Contact angles on particles and plates [J]. J Colloids Surf, 1987,27(4):57-64.
- [7] MIWA M, NAKAJIMA A, FUJISHIMA A, HASHIMOTO

- K, et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on super hydrophobic surfaces [J]. *Langmuir*, 2000,16(13):5754-5760.
- [8] SGHAIER N, PRAT M, NASRALLAH S B. On the influence of sodium chloride concentration on equilibrium contact angle [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 122(1-2):47-53.
- [9] HAUTMAN J, KLEIN M L. Microscopic wetting phenomena [J]. *Phys Rev Lett*, 1991,67(13):1763-1766.
- [10] LUNDGREN M, ALLAN N L, COSGROVE T, et al. Wetting of water and water/ethanol droplets on a non-polar surface: a molecular dynamics study [J]. *Langmuir*, 2002,18(26):10462-10466.
- [11] KOTSALIS E M, DEMOSTHENOUS E, WALTHER J H, et al. Wetting of doped carbon nanotubes by water droplets [J]. *Chemical Physics Letters*, 2005,412(4/6):250-254,
- [12] WERDER T, WALTHER J H, JAFFE R L, et al. On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes [J]. *J Phys Chem B*, 2003,107(6):1345-1352.
- [13] SCHNEEMILCH M, QUIRKEL N, HENDERSON J R. Wetting of nanopatterned surfaces: the hexagonal disk surface [J]. *J Chem Phys*, 2004,120(6):2901-2912.
- [14] VORONOV R S, PAPAVALASSILOU D V, Lee L L. Boundary slip and wetting properties of interfaces: correlation of the contact angle with the slip length [J]. *J Chem Phys*, 2006,124(20):204701.
- [15] HIRVI J T, PAKKANEN T A. Molecular dynamics simulations of water droplets on polymer surfaces [J]. *J Chem Phys*, 2006,125(14):144712.
- [16] INGEBRIGTSEN T, TEXVAERD S. Contact angles of Lennard-Jones liquids and droplets on planar surfaces [J]. *J Phys Chem C*, 2007,111(24):8518-8523.
- [17] CHAI J C, LIU S Y, YANG X N. Molecular dynamics simulation of wetting on modified amorphous silica surface [J]. *Applied Surface Science*, 2009,255(22):9078-9084.
- [18] SUN H. The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphatase [J]. *Comput Theor Polym Sci*, 1998(1):229-246.
- [19] 于维钊,乔贵民,张军,等. 沥青质在石英表面吸附行为的分子动力学模拟 [J]. *石油学报:石油加工*, 2012,28(1):76-82.
YU Wei-zhao, QIAO Gui-min, ZHANG Jun, et al. Molecular dynamics simulation of asphaltene adsorption on quartz surface [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2012,28(1):76-82.
- [20] LIU S Y, YANG X N, QIN Y. Molecular dynamics simulation of wetting behavior at CO₂/water/solid interfaces [J]. *Chinese Sci Bull*, 2010,55(21):2252-2257.
- [21] FAN C F, CAGIN T. Wetting of crystalline polymer surfaces: a molecular dynamics simulation [J]. *J Chem Phys*, 1995,103(20):9053-9061.
- [22] NIETO D R, SANTESE F, TOTH R, et al. Simple, fast, and accurate in silico estimations of contact angle, surface tension, and work of adhesion of water and oil nanodroplets on amorphous polypropylene surfaces [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012,4(6):2855-2859.
- [23] 周健,陆小华,王延儒,等. 离子水化的分子动力学模拟[J]. *化工学报*, 2000,51(2):143-149.
ZHOU Jian, LU Xiao-hua, WANG Yan-ru, et al. Molecular dynamics simulation of ionic hydration [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2000,51(2):143-149.
- [24] 周健,陆小华,王延儒,等. 不同浓度下 NaCl 水溶液的分子动力学模拟[J]. *化学学报*, 2001,59(12):2070-2075.
ZHOU Jian, LU Xiao-hua, WANG Yan-ru, et al. Molecular dynamics study of aqueous sodium chloride solutions of different concentrations [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2001,59(12):2070-2075.
- [25] 宋其圣,郭新利,苑世领,等. 十二烷基苯磺酸钠在 SiO₂ 表面聚集的分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*, 2009,25(6):1053-1058.
SONG Qi-sheng, GUO Xin-li, YUAN Shi-ling, et al. Molecular dynamics simulation of sodiumdodecyl benzene sulfonate aggregation on silica surface [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009,25(6):1053-1058.
- [26] ZHAO Z Y, LI Z S, ZOU Z G. Structure and properties of water on the anatase TiO₂(101) surface: from single-molecule adsorption to interface formation [J]. *J Phys Chem C*, 2012,116(20):11054-11061.
- [27] 王晓琳,韩海波,郭斌. 海水浓度的变化对其微观结构和动力学性质的影响[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2011,43(11):80-83.
WANG Xiao-lin, HAN Hai-bo, GUO Bin. The effect of seawater concentration on seawater's microstructure and dynamics [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2011,43(11):80-83.
- [28] ZHANG X F, LU G W, WEN X M, et al. Molecular dynamics investigation into the adsorption of oil-water-surfactant mixture on quartz [J]. *Applied Surface Science*, 2009,255(13/14):6493-6498.