

# Au(100)表面亲/疏水性质的密度泛函理论研究

韦涛, 陈建华, 陈晔

广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004

中图分类号: TD91; TD953+.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0001-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.001

**摘要** 采用密度泛函理论,研究了单个、一层、多层(两层、三层)水分子与 Au(100)表面的相互作用,从原子层面上分析 Au(100)表面的亲/疏水性质。同时结合分子动力学模拟,分析水滴在金表面的润湿过程,进而从介观层面上揭示金表面的亲/疏水性质。结果表明,单个水分子在 Au(100)表面是物理吸附。与单个水分子吸附构型相比,一层水分子吸附构型中存在层内氢键作用,多层水分子吸附构型中存在层内氢键和层间氢键作用。随着水分子层数的增多,多层水分子吸附构型的内层水分子与 Au(100)表面原子的平均作用距离呈现逐渐减小的趋势。水滴在金表面的分子动力学模拟结果表明,有机污染会对金表面的润湿性产生较大影响,导致金表面呈现一定的疏水性,而清洁金表面则为亲水性。

**关键词** Au(100); 亲/疏水性; 表面; 密度泛函理论; 润湿性

## 前言

金是人类最早开发和利用的贵金属之一,因其特有的商品价值和金融价值而备受人们青睐,在经济社会发展中发挥着不可替代的作用<sup>[1]</sup>。此外,随着科学技术的发展,金的用途不断扩大,需求量日益增多。除用于商品和货币流通,金也被广泛应用于电子、通讯、航空航天、化工、医疗等领域。而金的获取,则是以金矿资源的开发和利用为基础。金矿常用处理方法可分为浮选、重选、氰化浸出以及联合处理工艺等。其中,浮选是金矿石分离富集的重要方法之一<sup>[2-4]</sup>。金在矿石中主要以自然金的形式存在,经破碎磨矿后,大部分自然金会解离暴露出新鲜表面,捕收剂吸附使自然金表面的疏水性和可浮性进一步增强,通过泡沫浮选将其与脉石矿物分离,从而获得含金精矿。由此可见,水与金表面的相互作用强度,即金表面的亲/疏水性与金的浮选过程密切相关,很大程度上影响金的浮选效果。

关于金表面是亲水性还是疏水性,历来存在较大争议。一部分人认为金表面是疏水性。另一部分人则认为清洁的金表面是亲水性,有机污染(或碳污染)才导致金表面呈现疏水性。即问题在于金表面的亲水疏

水性差异是否是由表面清洁程度不同引起的。许多研究人员曾采取试验仪器测量或理论计算模拟的方式,对金表面的亲水疏水性进行测量或预测。固体表面的亲疏水性的评价标准有很多,一般采用接触角衡量。对于金表面的亲水疏水性,研究人员认为零接触角或接近于零的接触角为亲水性,而较大的接触角为疏水性<sup>[5]</sup>。早期的研究人员发现金的接触角在 30~80° 范围内,即金表面呈现一定疏水性。林斯等人<sup>[6]</sup>在只添加起泡剂、不添加捕收剂的条件下对 0.16 mm(80~100 目)的自然金进行浮选试验研究,金的浮选回收率近 90%,从实际浮选试验角度证明了金的疏水性。White<sup>[7]</sup>和 Erb<sup>[8]</sup>在封闭回流系统中,纯蒸汽长时间连续冷凝的条件下测量的金表面接触角在 55~85° 之间,也证实金表面存在较强的疏水性。江文峰等<sup>[9]</sup>采用 OCA 接触角测量仪在空气中测得改性前金表面的水接触角为 73°。Fowkes<sup>[10-11]</sup>基于表面上色散能对界面张力贡献的计算,也获得了金表面疏水的结论。另一方面,也有研究人员认为清洁金表面是亲水的。Bartell 等<sup>[12]</sup>在研究中发现金的接触角只有 7°。Zisman 等<sup>[13]</sup>在研究中得出结论,如果不受有机污染物的污染,水会在金等贵金属表面上自发扩散,可观察到金表面的零

收稿日期: 2022-2-25

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC 51864003)

作者简介: 韦涛(1997-),男,广西河池人,硕士研究生,主要从事矿物处理与加工研究, E-mail: 743277881@qq.com。

通信作者: 陈建华(1971-),男,四川西昌人,教授,博士生导师,主要从事浮选理论与工艺、矿物浮选量子化学、矿产资源综合利用等研究, E-mail: jhchen@gxu.edu.cn。

接触角。随后,为尽可能降低金表面有机污染对接触角测量的影响,Bernett<sup>[14]</sup>通过清洗金表面残留的抛光介质,净化用于测量接触角的气体,采取这些措施后,测量得金表面接触角为零。Schrader<sup>[15]</sup>采用气相转移技术,分别在超高真空和常规真空系统中进行测量,从而将测量过程的有机污染降至最低,确保金表面的清洁性,测定结果表明金表面与水的接触角也为零。但前人的研究都缺乏金表面清洁的直接证据。为了探究清洁金表面真实的亲疏水性,Smith<sup>[16]</sup>在试验中采用了俄歇电子能谱法,直接测定水滴接触角测量前后金表面清洁程度。研究结果表明,金表面在测量前后,总会或多或少存在碳质污染,而在此条件下所测的清洁金表面是亲水的,接触角近乎为零。同时他也发现了金暴露于空气中,接触角会随暴露时间的增加而增大。而造成这一现象的原因,主要是来自空气中的含碳物质的污染。Gardner<sup>[17]</sup>采用电化学的方法清洗金表面后,也证实金表面是亲水的,接触角为零。

但前人的研究中所定义的“清洁”表面是相对的,因为在试验条件下不可能确保金表面完全没有杂质原子或分子,保持金表面完全清洁不受任何污染。若采用计算模拟的方式,则可以很好地解决这一问题。如Neves<sup>[18]</sup>采用密度泛函理论,对单个水分子与16个原子组成的金团簇的相互作用进行研究,计算了水在Au(210)晶体表面吸附的力场。Liu<sup>[19]</sup>和Jiang等人<sup>[20]</sup>采用密度泛函理论分别研究了H<sub>2</sub>O分子在清洁的Au(111)和Au(100)表面的吸附作用。但这些研究仅局限于单个水分子,而忽略了多个水分子之间相互作用的影响,未深入开展多个水分子与金表面相互作用的研究,更未对金表面的接触角进行模拟测量。因此,为了从介观层面揭示水与清洁金表面的相互作用,进一步探究清洁金表面是亲水性还是疏水性,本文采用密度泛函理论对单个、一层、多层(两层、三层)水分子及水滴模型在Au(100)表面的相互作用进行模拟研究。研究结果对于进一步揭示金矿浮选机理和金矿浮选高效捕收剂的设计和开发具有理论指导价值。

## 1 计算模型与方法

Au属于面心立方晶系,空间群为 $Fm\bar{3}m$ <sup>[21]</sup>,Au原子占据单胞的六个面的面心和八个顶角。金的晶格常数试验值为 $a=b=c=4.072\text{ \AA}$ ( $1\text{ \AA}=0.1\text{ nm}$ ), $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ <sup>[22]</sup>。本文选取了金的常见解理面Au(100)表面作为研究对象,构建了 $3\times 3\times 1$ 的超胞模型。原子层数选择5层,固定底部三层原子,上面两层原子松弛,真空层厚度设为 $15\text{ \AA}$ ,从而避免周期性结构带来的影响。

计算模拟采用基于密度泛函理论的Materials Studio软件的CASTEP模块进行<sup>[23]</sup>。其中,交换关联函数选择GGA-PBE,采用OTFG ultrasoft超软赝势来描述

离子和价电子间的相互作用,对体系总能量在Brillouin区的积分计算采用Monkhorst-Pack方案。经测试后,截断能选择 $400\text{ eV}$ ,K点选择 $3\times 3\times 1$ 。晶胞优化采用BFGS算法,表面模型采用TPSD算法。优化参数如下:价电子构型为 $\text{Au } 5d^{10}6s^1$ ;自洽迭代收敛精度为 $2.0\times 10^{-6}\text{ eV/atom}$ ;几何优化的最大收敛位移是 $0.002\text{ \AA}$ ;最大收敛原子间作用力为 $0.05\text{ eV/\AA}$ ;最大能量变化为 $2\times 10^{-5}\text{ eV/atom}$ ;最大应力为 $0.1\text{ GPa}$ 。后续计算都采用与几何优化相同的参数。

另外,分子动力学模拟已经被证实在研究液体和固体表面的润湿性(即亲水疏水性)方面具有很好的优势<sup>[24-27]</sup>。故本文采用基于分子动力学的Forcite模块对水滴在金表面的润湿过程进行模拟。选取COMPASS力场,首先对系统的几何结构进行优化,使系统稳定。在此基础上,选择NVT正则系综在 $298\text{ K}$ 条件下进行模拟,设置计算时间为 $50\text{ ps}$ 。在模拟过程中,采用Andersen方法对H<sub>2</sub>O/Au(100)界面系统进行温度控制。

吸附能计算公式如式(1)所示:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate/slab}} - (E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{slab}}) \quad (1)$$

其中: $E_{\text{ads}}$ 为吸附能; $E_{\text{adsorbate}}$ 为水分子的能量; $E_{\text{slab}}$ 为表面模型的能量; $E_{\text{adsorbate/slab}}$ 为吸附后水分子和表面模型的总能量。 $E_{\text{ads}}$ 的值越负,说明水分子在表面的吸附作用越强。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单个水分子与Au(100)表面的相互作用

Au(100)表面存在顶位、桥位、穴位三个不同的吸附位点,如图1所示。三个不同吸附位点的初始吸附构型中,单个水分子均放置于距离Au(100)表面 $2.20\text{ \AA}$ 处。进行几何优化后,单个水分子在对应吸附位点的吸附能及作用距离如表1所示。三个不同吸附位点的吸附能相互之间相差不大,数值在 $-11.28\sim -6.40\text{ kJ/mol}$ ,吸附能较小,属于物理吸附。其中吸附构型稳定性由高到低为:顶位>桥位>穴位。从作用距离看,H<sub>2</sub>O分子的O原子与表面Au原子之间的距离从 $2.564\sim 3.251\text{ \AA}$ 不等,H原子与表面最近的Au

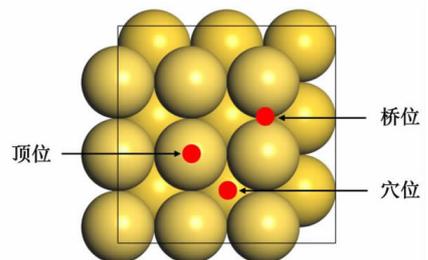


图1 Au(100)面的吸附位点

Fig. 1 Adsorption site on Au(100) surface

原子之间的距离从 2.681 ~ 2.809 Å 不等,两者明显大于 O 原子与 Au 原子的共价半径之和(2.10 Å),以及 H 原子与 Au 原子的共价半径之和(1.74 Å)。

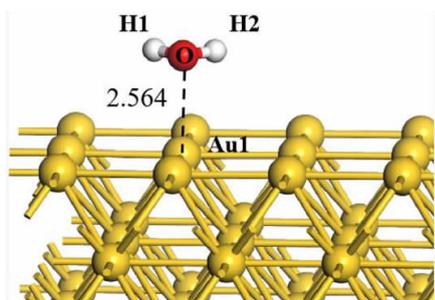


图 2 单个水分子在 Au(100)面顶位的吸附构型  
Fig. 2 Adsorption configuration of a single water molecule at the top of Au(100) surface

表 1 单个水分子在 Au(100)面的吸附能及作用距离

Table 1 Adsorption energy and action distance of a single water molecule on Au(100) surface

吸附构型	吸附位点	$E_{\text{ads}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$d_{\text{O-Au}}/\text{Å}$	$d_{\text{H-Au}}/\text{Å}$
单个水分子	顶位	-11.28	2.564	2.796
单个水分子	桥位	-7.14	3.086	2.809
单个水分子	穴位	-6.40	3.251	2.681

为了进一步研究单个 H<sub>2</sub>O 分子与 Au(100) 表面吸附的作用,选择了单个水分子吸附的最稳定吸附构型——顶位吸附进行探究,如图 2 所示。对吸附前后水分子和作用距离最近的 Au1 原子,进行态密度、Mulliken 布居及电子密度的计算和分析。

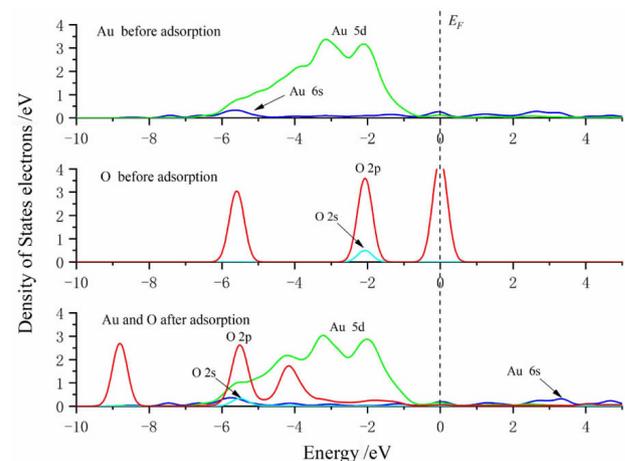


图 3 单个水分子在 Au(100)表面顶位吸附前后的态密度  
Fig. 3 Density state of a single water molecule before and after adsorption on the top of Au(100) surface

图 3 是水分子顶位吸附前后的态密度,从图中可以看出吸附后 H<sub>2</sub>O 分子的氧原子的态密度产生了变化,说明 H<sub>2</sub>O 分子吸附过程中 O 原子与表面 Au 原子存在一定的相互作用。O 的 2s 和 2p 轨道整体向低能

级方向移动,变得更稳定。且其中 -2.8 ~ 0.8 eV 的 O 原子的 2p 轨道局域性减弱,分布范围变宽。Au 的 5d 轨道整体的态密度峰值跨度变大,局域性增强,在 -4.2 eV 处有形成新态密度峰的趋势。同时 Au 的 5d 轨道最高峰值由 3.4 eV 降至 3.0 eV 左右,此外,Au 的 5d 轨道与 O 的 2s、2p 轨道在 -6.1 ~ -1 eV 处重叠程度较大,存在一定的“共振”现象,说明 H<sub>2</sub>O 分子与 Au(100) 表面存在一定的相互作用。

水分子以及 Au(100) 表面 Au1 原子吸附前后的 Mulliken 电荷布居列于表 2。由表 2 可知,吸附后水分子中的两个 H 原子的 s 轨道均获得电子,两个 H 原子带正电。而 O 原子的 s 轨道和 p 轨道均失去电子,吸附后 O 原子带负电。Au1 原子的 s 轨道和 d 轨道失去电子, f 轨道得到电子,吸附后 Au1 原子带正电。

表 2 水分子的 H、O 原子和 Au(100) 表面的 Au1 原子吸附前后的 Mulliken 布居

Table 2 Mulliken populations of H and O atoms of water molecules and Au1 atoms before and after adsorption on Au(100) surface

元素	吸附状态	s	p	d	f	total	Charge/e
H1	吸附前	0.48	0.00	0.00	0.00	0.48	0.52
	吸附后	0.56	0.00	0.00	0.00	0.56	0.44
H2	吸附前	0.48	0.00	0.00	0.00	0.48	0.52
	吸附后	0.56	0.00	0.00	0.00	0.56	0.44
O	吸附前	1.90	5.14	0.00	0.00	7.04	-1.04
	吸附后	1.87	4.96	0.00	0.00	6.83	-0.83
Au1	吸附前	2.91	6.41	9.68	14.00	33.00	-0.00
	吸附后	2.82	6.48	9.66	14.00	32.96	0.04

为了进一步研究单个 H<sub>2</sub>O 分子和表面 Au1 原子的相互作用,绘制了如图 4 所示的电子密度图。从图中可以看出吸附后 H<sub>2</sub>O 的 O 原子与 H1 原子的电子云重叠程度很大,即成键作用很强,未发生断键脱氢现象。而 O 原子与 Au1 原子周围的电子云只有轻微的重叠,即只分布有少量电荷,作用较弱。O - Au1 的键

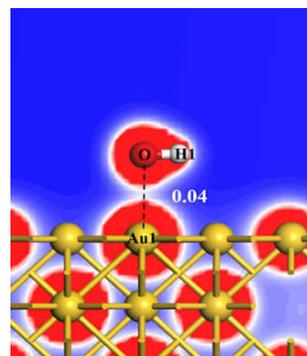


图 4 单个水分子在 Au(100)表面顶位吸附的电子密度  
Fig. 4 Electron density diagram of a single water molecule adsorption on the top of Au(100) surface

居值仅为 0.04,也证实了 O 和 Au1 之间只存在弱相互作用。综合来看,Mulliken 布居分析结果与前面的吸附能结果相符,即  $H_2O$  分子与 Au(100) 表面存在物理吸附作用,而不存在较强的化学吸附作用。

## 2.2 一层及多层水分子与 Au(100) 表面的相互作用

为进一步研究水分子在金表面的状态,将六个水分子放置于 Au(100) 表面,模拟一层水分子与 Au(100) 表面的相互作用。优化后的几何构型如图 5(a) 所示。一层、两层、三层水分子在 Au(100) 面吸附的内层水分子与金表面原子作用距离如表 3 所示。一层水分子吸附构型中, $H_2O$  中 O 和表面 Au 原子之间的作用距离范围在 3.265 ~ 3.692 Å,平均作用距离为 3.472 Å,整体保持着相对平坦的平铺结构。与单个水分子吸附相比,一层水分子在 Au(100) 表面的吸附构型多了同一层水分子的层内氢键作用,此时同层水分子间的氢键作用距离为 1.704 ~ 2.539 Å。另外,一层水分子的吸附中,并非所有水分子的两个氢原子都能与其他水分子形成氢键,只有其中一部分水分子的两个 H 原子与邻近水分子的 O 原子通过氢键结合。这与 Michaelides<sup>[28]</sup> 和 Schnur<sup>[29]</sup> 等人的研究结论相符。因此,在考虑水分子的吸附时,只分析孤立的单个水分子还不足以反映近真实状态下水与金表面的相互作用,还需要考虑水分子间的相互作用。

为深入研究多层水分子与金表面的相互作用,并尽可能模拟实际环境,分别将十二个水分子和十八个水分子放置于 Au(100) 表面,模拟两层和三层水分子与 Au(100) 表面的吸附。多层水结构可分为内层和外层。内层水分子与金表面直接相互作用,同时也与外层水分子发生水-水相互作用。而外层水分子主要为水-水相互作用,其次为较弱的外层水分子与金表面作用。随着水分子层数的增加,外层水分子与金表面的距离也不断增加,故外层水分子对金表面的影响越来越小,可以忽略不计。

优化后的多层水分子吸附构型分别如图 5(b)、(c) 所示。从图中可以看出,多层吸附构型中,同一水层中相邻水分子之间形成层内氢键,不同水分子层之间形成层间氢键。两层水分子吸附构型已经初步形成了空间网状结构。两层水分子吸附构型的内层水分子与表面 Au 原子作用距离范围在 2.534 ~ 3.668 Å,平均作用距离为 3.203 Å,即在一层水分子吸附构型的平均作用距离的基础上进一步减小。而外层水分子通过 O 原子与内层水分子的 H 原子相互作用形成氢键,其氢键作用距离为 1.620 ~ 2.246 Å。三层水分子吸附构型中,水分子已经形成明显的空间网状结构。三层水分子吸附构型的内层水分子与 Au 表面作用距离范围在 2.649 ~ 3.675 Å,平均作用距离为 3.083 Å,相比两层

水分子吸附构型的平均作用距离进一步减小。内层水分子与外层水分子的氢键作用距离为 1.732 ~ 2.373 Å,外层水分子间的上下层氢键作用距离为 1.630 ~ 2.481 Å。

综合来看,一层及多层水分子在 Au(100) 表面的吸附结构较为稳定,会通过氢键形成空间网状结构。与一层水分子吸附构型相比,多层水分子吸附构型随着水分子层数的增多,其内层水分子与 Au(100) 表面原子的平均作用距离仍大于 Au 原子与 O 原子的共价半径和(2.10 Å),但呈现逐渐减小的趋势。

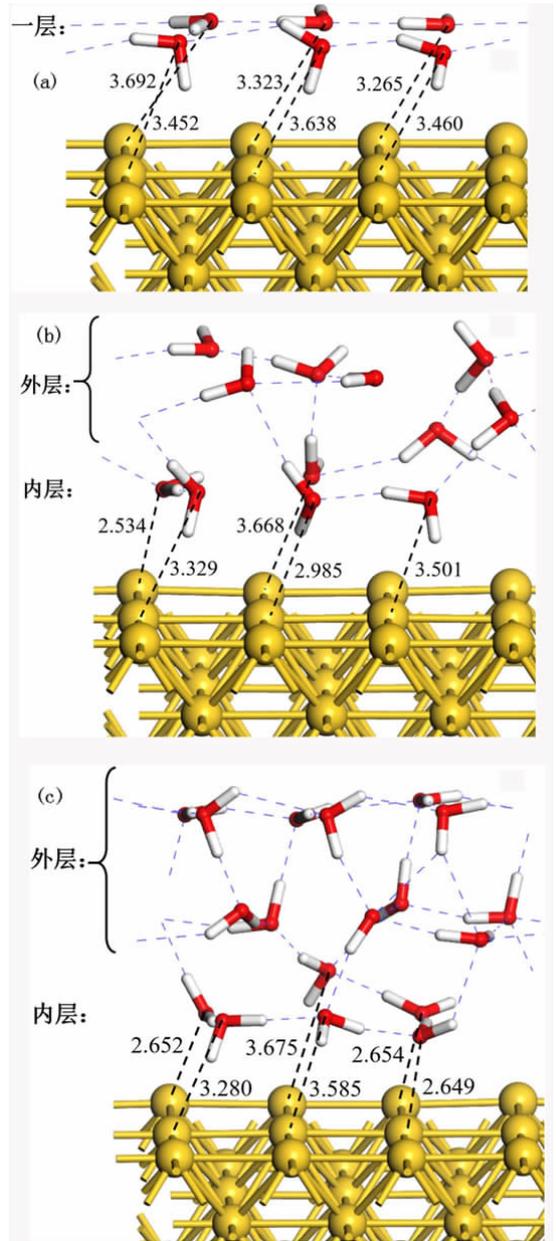


图5 一层(a)、两层(b)、三层(c)水分子在 Au(100) 面的吸附构型(紫色虚线表示氢键)

Fig. 5 Adsorption configurations of one (a), two (b) and three (c) layers of water molecules on Au(100) surface (The purple dotted line indicates the hydrogen bond)

表 3 一层、两层、三层水分子在 Au(100) 面的作用距离范围及平均作用距离

Table 3 Action distance range and average action distance of water molecules in the first, second and third layers on Au(100) surface

吸附构型	分层	内层水分子的氧 与金原子作用距离 范围 $d_{0-Au}/\text{Å}$	内层水分子的 氧与金原子平均作用 距离 $d_{0-Au}/\text{Å}$
一层水分子	一层	3.265 ~ 3.692	3.472
两层水分子	内层	2.534 ~ 3.668	3.203
三层水分子	内层	2.649 ~ 3.675	3.083

### 2.3 水滴在 Au(100) 表面微观润湿过程的模拟

接触角是衡量润湿性的一个重要标准,但在实际测量金的接触角的试验中,要制备一个完全清洁的金表面,并在接近大气压力的条件下长时间保持清洁以进行测量,这是极其困难的。而采用理论模拟的方式,则可以很好地解决这一问题。由 Smith<sup>[16]</sup> 的研究结果可知,来自空气中的有机污染(含碳物质的污染)会导致金表面接触角变大。因此,为研究金表面的润湿性,并考虑有机污染是否会对金表面的接触角产生影响,本文选择空气中常见的挥发性有机污染物—甲醛进行研究。将少量甲醛吸附于 Au(100) 表面,从而模拟金表面的有机污染,并与清洁金表面形成对照。

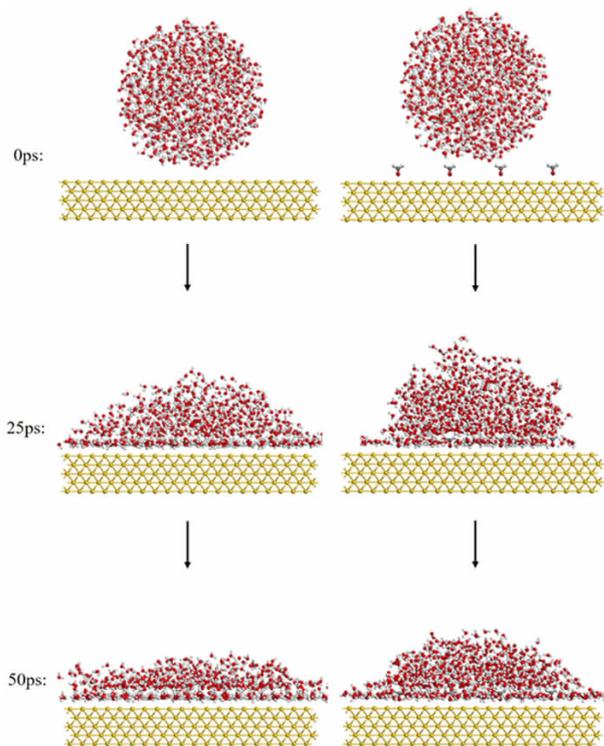


图 6 水滴在 Au(100) 表面清洁及吸附少量甲醛状态下的润湿过程

Fig. 6 The wetting process of water droplets on Au(100) surface cleaning and adsorbing a small amount of formaldehyde

采用分子动力学模拟水滴在清洁金表面和吸附少

量甲醛的金表面润湿过程如图 6 所示。初始 0 ps 时,水滴位于金表面的中心,均保持球状形态。随着模拟时间延长,水滴开始逐渐向四周铺展润湿。当模拟时间为 25 ps 时,水滴在清洁金表面已几乎无法保持形态。而水滴在预先吸附甲醛的金表面仍保持明显的团聚状态,呈现半球形。说明清洁金表面对水滴有较强的亲和能力,而有机污染则导致水滴在金表面的润湿过程受阻。当模拟时间达 50 ps 时,水滴在清洁金表面已完全变平铺展,模拟接触角  $\theta$  近乎为零,呈现亲水性。而水滴在吸附少量有机污染物(甲醛)的金表面仍保持近  $35^\circ$  的模拟接触角,呈现一定的疏水性。由此可知,有机污染会对金表面的润湿性产生较大影响,导致金表面呈现一定的疏水性,而清洁金表面则为亲水性。这与 Zisman<sup>[13]</sup> 和 Smith<sup>[16]</sup> 的研究结论相符。

### 3 结论

采用密度泛函理论研究了金表面的亲/疏水性质,并从介观角度对水滴在金表面的润湿过程进行了分析。主要结论如下:

(1) 单个水分子在 Au(100) 表面不同吸附位点的吸附稳定性由高到低依次为:顶位 > 桥位 > 穴位。结合分态密度、Mulliken 电荷可以看出,水分子与表面金原子只存在物理吸附作用,不存在较强的化学吸附。

(2) 水分子数量增加到一层和多层(两层、三层)会显著改变吸附构型。与单个水分子吸附构型相比,一层水分子吸附构型中存在层内氢键作用,多层水分子吸附构型中存在层内氢键和层间氢键作用。随着水分子层数的增多,多层水分子吸附构型的内层水分子与 Au(100) 表面原子的平均作用距离呈现逐渐减小的趋势。

(3) 水滴在金表面的模拟润湿过程表明,有机污染会对金表面的润湿性产生较大影响,导致金表面呈现一定的疏水性,而清洁金表面则为亲水性。

#### 参考文献:

- [1] 王燕东. 2009—2019 年我国金矿资源勘查形势分析与对策[J]. 中国矿业, 2020, 29(11): 7—13.  
WANG Y D. Analysis and suggestions of gold resources prospecting situation in China from 2009 to 2019[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(11): 7—13.
- [2] 任慧, 刘杰, 王勋, 等. 内蒙古某金矿阶段磨矿—阶段浮选试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 106—111.  
REN H, LIU J, WANG X, et al. Experimental study on stage grinding and stepwise flotation of a gold ore in inner mongolia[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(2): 106—111.
- [3] 倪青青, 高志, 宋祖光. 提高河南某低品位金矿金回收率试验研究[J]. 金属矿山, 2020(9): 125—130.  
NI Q Q, GAO Z, SONG Z G. Experiment on improving the gold recovery rate of a low-grade gold mine in Henan[J]. Metal Mine, 2020(9): 125—130.
- [4] 陈桥, 杨洪英, 佟琳琳. 海南某金矿尼尔森重选—浮选试验[J]. 东北

- 大学学报(自然科学版), 2020, 41(3): 413–417.
- CHEN Q, YANG H Y, TONG L L. Processing a gold ore from Hainan province using knelson gravity concentration – flotation [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2020, 41(3): 413–417.
- [5] R G J. The hydrophilic nature of gold and platinum [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry & Interfacial Electrochemistry, 1977, 81(2): 285–290.
- [6] 林斯, 马树江. 金矿浮选中某些化学状态 [J]. 国外金属矿选矿, 1994, 31(9): 20–24.
- LIN S, MA S J. Some chemical states in gold flotation [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1994, 31(9): 20–24.
- [7] WHITE M L. The wetting of gold surfaces by water [J]. Journal of Physical Chemistry, 2002, 68(10): 3083–3085.
- [8] Erb, Robert A. Wettability of metals under continuous condensing conditions [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1965, 69(4): 1306–1309.
- [9] 江文峰, 陈建新, 吁松瑞, 等. 光响应“线性–超支化”超分子嵌段共聚物的制备及其对金表面的可逆亲疏水修饰 [J]. 高分子学报, 2014(10): 1398–1407.
- JIANG W F, CHEN J X, YU S R, et al. An amphiphilic linear–hyperbranched supramolecular block copolymer and its application in rendering phototuning wettability to gold surface [J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(10): 1398–1407.
- [10] FOWKES F M. Dispersion force contributions to surface and interfacial tensions, contact angles, and heats of immersion [J]. Advances in Chemistry, 1964, 43(6): 99–111.
- [11] FOWKES F M. Attractive forces at interfaces [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1964, 56(12): 40–52.
- [12] BARTELL F E, SMITH J T. Alteration of surface properties of gold and silver as indicated by contact angle measurements [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1953, 57(2): 165–172.
- [13] BEWIG K W, ZISMAN W A. The wetting of gold and platinum by water. [J]. Journal of Physical Chemistry, 1965, 69(12): 4238–4242.
- [14] BERNETT M K, ZISMAN W A. Confirmation of spontaneous spreading by water on pure gold [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1970, 74(11): 2309–2312.
- [15] SCHRADER, MALCOLM E. Ultrahigh – vacuum techniques in the measurement of contact angles. II. water on gold [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1970, 74(11): 2313–2317.
- [16] SMITH T. The hydrophilic nature of a clean gold surface [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1980, 75(1): 51–55.
- [17] GARDNER J R. The hydrophilic nature of gold and platinum [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry & Interfacial Electrochemistry, 1977, 81(2): 285–290.
- [18] NEVES R S, MOTHEO A J, RUI P, et al. Modelling water adsorption on Au(210) surfaces. I. A force field for water – Au interactions by DFT [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, 609(2): 140–146.
- [19] LIU R. Adsorption and dissociation of H<sub>2</sub>O on Au(111) surface: A DFT study [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2013, 1019: 141–145.
- [20] JIANG Z, LI M, YAN T, et al. Decomposition of H<sub>2</sub>O on clean and oxygen – covered Au (100) surface: A DFT study [J]. Applied Surface Science, 2014, 315: 16–21.
- [21] VERTEGEL A A, SHUMSKY M G, SWITZER J A. Epitaxial electrodeposition of thallic oxide on single crystal gold [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(20): 3233–3239.
- [22] SUH I K, OHTA H, WASEDA Y. High – temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X – ray diffraction [J]. Journal of Materials Science, 1988, 23(2): 757–760.
- [23] MARZARI N, VANDERBILT D, PAYNE M C. Ensemble density – functional theory for ab – initio molecular dynamics of metals and finite – temperature insulators [J]. Physical Review Letters, 1997, 79(7): 1337–1340.
- [24] XIAO C, XUE Q, LI X, et al. Inherent wettability of different rock surfaces at nanoscale: a theoretical study [J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 73–81.
- [25] GAO Y, ZHANG Y, YANG Y, et al. Molecular dynamics investigation of interfacial adhesion between oxidised bitumen and mineral surfaces [J]. Applied Surface Science, 2019, 479: 449–462.
- [26] GUO J, ZHANG L, LIU S, et al. Effects of hydrophilic groups of nonionic surfactants on the wettability of lignite surface: Molecular dynamics simulation and experimental study [J]. Fuel, 2018, 231: 449–457.
- [27] YI H, JIA F, ZHAO Y, et al. Surface wettability of montmorillonite (001) surface as affected by surface charge and exchangeable cations: A molecular dynamic study [J]. Applied Surface Science, 2018, 459: 148–154.
- [28] MICHAELIDES A. Density functional theory simulations of water – metal interfaces: waltzing waters, a novel 2D ice phase, and more [J]. Applied Physics A, 2006, 85(4): 415–425.
- [29] SCHNUR S, GRO A. Properties of metal – water interfaces studied from first principles [J]. New Journal of Physics, 2009, 11(12): 125003.

# Density Functional Theory Study on Hydrophilic/hydrophobic Properties of Au (100) Surface

WEI Tao, CHEN Jianhua, CHEN Ye

*Guangxi University, College of Resources, Environment and Materials, Nanning 530004, Guangxi, China*

**Abstract:** The interaction of single, one layer, multilayer (two layer, three layer) water molecules with Au(100) surface was studied Using density functional theory, and the hydrophilic/hydrophobic properties of Au(100) surface were analyzed at atomic level. In addition, the hydrophilic/hydrophobic properties of the gold surface were revealed from the mesoscopic level through analyzing the wetting process of water droplets on the gold surface by molecular dynamics simulation. The results show that individual water molecules are physically adsorbed on Au(100) surface. Compared with a single water molecule, hydrogen bond interaction exists between one and multiple layers of water molecules, and the adsorption energy of one or multiple layers of water molecules is obviously higher than that of a single water molecule. The adsorption energy increases with the increase of the number of water layers. Molecular dynamics simulation results of water droplets on gold surface show that organic pollution has a great influence on the wettability of gold surface, resulting in a certain hydrophobicity of gold surface while clean gold surface is hydrophilic.

**Keywords:** Au(100); hydrophilic/hydrophobic; surface; density functional theory; wettability

引用格式: 韦涛,陈建华,陈晔. Au(100)表面亲/疏水性质的密度泛函理论研究[J]. 矿产保护与利用,2022,42(1):1-7.

WEI Tao, CHEN Jianhua, CHEN Ye. Density functional theory study on hydrophilic/hydrophobic properties of Au (100) surface[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 1-7.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)