

微液滴在不同能量表面上润湿状态的分子动力学模拟

徐威 兰忠 彭本利 温荣福 马学虎

Molecular dynamics simulation on the wetting characteristic of micro-droplet on surfaces with different free energies

Xu Wei Lan Zhong Peng Ben-Li Wen Rong-Fu Ma Xue-Hu

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 216801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.216801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

壁面材质和温度场对熔融硅润湿角的影响

[Effect of temperature field and different walls on the wetting angle of molten silicon](#)

物理学报.2015, 64(11): 116801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116801>

纳观接触角的确定方法

[The method for determining nano-contact angle](#)

物理学报.2015, 64(11): 116802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116802>

微液滴在超疏水表面的受迫振动及其接触线的固着-移动转变

[Stick-slip transition of a water droplet vibrated on a superhydrophobic surface](#)

物理学报.2014, 63(21): 216801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.216801>

纳米颗粒吸附岩心表面的强疏水特征

[The strong hydrophobic properties on nanoparticles adsorbed core surfaces](#)

物理学报.2012, 61(21): 216801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.216801>

纳米颗粒水基分散液在岩心微通道中的双重减阻机制及其实验验证

[Dual drag reduction mechanism of water-based dispersion with hydrophobic nanoparticles in core microchannel and experimental verification](#)

物理学报.2012, 61(14): 146801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.146801>

# 微液滴在不同能量表面上润湿状态的 分子动力学模拟\*

徐威 兰忠 彭本利 温荣福 马学虎†

(辽宁省化工资源清洁利用重点实验室, 大连理工大学化学工程研究所, 大连 116024)

(2014年11月17日收到; 2015年7月2日收到修改稿)

微小液滴在不同能量表面上的润湿状态对于准确预测非均相核化速率和揭示界面效应影响液滴增长微观机理具有重要意义. 通过分子动力学模拟, 研究了纳米级液滴在不同能量表面上的铺展过程和润湿形态. 结果表明, 固液界面自由能随固液作用强度增加而增加, 并呈现不同液滴铺展速率和润湿特性. 固液作用强度小于1.6的低能表面呈现疏水特征, 继续增强固液作用强度时表面变为亲水, 而固液作用强度大于3.5的高能表面上液体呈完全润湿特征. 受微尺度条件下非连续、非对称作用力影响, 微液滴气液界面存在明显波动, 呈现与宏观液滴不同的界面特征. 统计意义下, 微小液滴在不同能量表面上铺展后仍可以形成特定接触角, 该接触角随固液作用强度增加而线性减小, 模拟结果与经典润湿理论计算获得的结果呈现相似变化趋势. 模拟结果从分子尺度为核化理论中的毛细假设提供了理论支持, 揭示了液滴气液界面和接触角的波动现象, 为核化速率理论预测结果和实验测定结果之间的差异提供了定性解释.

**关键词:** 微液滴, 表面能, 润湿, 分子动力学模拟**PACS:** 68.08.Bc, 68.03.Cd, 61.30.Hn, 31.15.xv**DOI:** 10.7498/aps.64.216801

## 1 引言

液体在不同表面的润湿状态是一个历久而弥新的研究课题. 对于理想光滑表面, 经典 Young 方程给出了接触角(Contact angle, CA)和界面能之间的数值关联. 而对于包含微纳结构的粗糙表面、超疏水表面, Wenzel<sup>[1]</sup>和 Cassie等<sup>[2]</sup>模型也提供了非常明晰的理论模型来进行描述. 为了获得疏水或超疏水特征, 一方面需要具备特定的微纳粗糙结构<sup>[3-6]</sup>, 另一方面则需要进行相应的低表面能处理<sup>[3,5,6]</sup>. 液滴润湿状态与表面能量之间的关联对于基础润湿理论以及超疏水表面的制备均具有重要意义. 另一方面, 尺寸效应对液滴在固体壁面上的接触状态也有着非常显著的影响. 对于纳米尺度的液体而言, 固液接触区的大小和形状不可忽略<sup>[7]</sup>, 并因此可能导致新的界面润湿特征出现. 在

现有的润湿模型中, 所考察的对象通常处在宏观尺寸范围内. 对于微米级以至于纳米级液滴, 其不同能量表面上的润湿状态还有待进一步研究.

微液滴润湿形态的典型应用可见于非均相成核过程, 界面润湿性能的差异直接影响了液核、冰晶等的形成位置和成核速率<sup>[8,9]</sup>. 在经典核化速率模型<sup>[10,11]</sup>以及非均相核化速率理论<sup>[12-17]</sup>中, 通常采取经典的毛细假设<sup>[10,11]</sup>来描述临界液滴以及团簇在壁面的接触特征, 即认为初始液滴在壁面的接触状态与体相液体的接触状态完全一致. 由于缺少纳米尺度下的实验观测结果, 该假设的合理性一直缺少有效的实验或模型验证. 研究微小液滴在不同能量表面上的润湿状态, 有助于准确预测非均相核化速率和揭示界面效应影响液滴增长微观机理.

分子模拟的快速发展为微纳尺度下的界面现象研究提供了非常有利的研究方法, 并被迅速应用于不同的相变核化研究领域, 包括熔体凝

\* 国家自然科学基金(批准号: 51236002, 51476018)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xuehuma@dlut.edu.cn

固<sup>[18]</sup>、气泡产生<sup>[19]</sup>、凝结系数<sup>[20–23]</sup>、均相核化速率<sup>[24,25]</sup>、液体铺展<sup>[26–28]</sup>以及微液滴在疏水表面上的碰撞过程等<sup>[29]</sup>。此外, 格子 Boltzmann(LBM)方法, Surface Evolver 界面演化过程模拟, 以及耗散粒子动力学等<sup>[30]</sup>方法同样被应用于界面润湿现象的模拟研究中。和上述数值模拟方法相比, 分子动力学模拟方法的特点在于其处理的对象为直接由分子、原子组成的粒子体系, 其对于粒子间范德华力、静电力作用的描述具有明确的物理背景, 同时相关的势能函数参数也可以通过量子力学计算方法或者实验测定方法获得, 因此非常适于纳米尺度下的界面润湿过程模拟。崔树稳等也分析<sup>[7]</sup>指出, 分子动力学理论可被用于处理纳观接触角问题。

葛宋等<sup>[26]</sup>利用分子动力学方法模拟了液体氩在固体壁面上的接触角及液固界面热阻, 模拟结果显示增强液固间相互作用时, 接触角减小的同时界面热阻也随之单调减小。张明焜等<sup>[30]</sup>采用改进的耗散粒子动力学方法配合短程排斥、远程吸引的相互作用势能函数, 模拟了液滴与固体壁面的静态接触角, 其结果表明壁面浸润性和外场力对液滴流动特性的影响较大, 而液滴温度对液滴流动特性的影响较小。Khan 等<sup>[27]</sup>通过分子动力学模拟, 再现了液体在结构表面上的润湿状态, 结果发现即便是在纳米尺度范围内, 由于壁面结构形式的差异, 液体也可能出现 Wenzel 和 Cassie 两种润湿模式。Niu 和 Tang<sup>[28]</sup>通过模拟对比考察了不同纳米柱阵列表面上的液滴润湿现象, 发现纳米柱高宽比显著影响了液滴的润湿形态。Toxvaerd<sup>[31]</sup>的分子模拟中, 所考察的体系为势能函数相对简单的 Lennard-Jones(LJ) 颗粒, 固体壁面对蒸气分子的作用也简化为仅考虑  $z$  方向上的作用力。模拟结果表明, 由数百个分子构成的微液滴即已经以较稳定的接触角状态存在于固体表面, 但是其接触角与通过能量分析获得的数值存在很大差异。考虑到水体系的广泛应用背景和其更为复杂的分子间作用力, 进一步研究微尺度下水在不同能量壁面上的铺展过程和润湿特性依旧十分必要。

本文采用分子动力学方法模拟研究了纳米级液滴在不同能量表面上的润湿状态和界面特征。模拟体系为水和具有铜原子特征的面心立方结构表面, 并通过改变壁面原子和水分子之间的势能函数参数获得不同的表面能。研究中模拟计算不同势函数下的固液、气固界面自由能, 对比考察微小液

滴在不同能量表面上的铺展过程, 统计分析液滴在表面上的稳态接触特征, 并对比基于液滴润湿形态测得的接触角和基于界面能计算获得的接触角之间的差异, 揭示微尺度下的液滴润湿特征及其对成核过程的影响。

## 2 模拟体系与计算方法

### 2.1 液核铺展与接触角模拟

文中采取的液核铺展与接触角测量模拟系统如图 1 所示。模拟盒子尺寸为  $130 \text{ \AA} \times 130 \text{ \AA} \times 130 \text{ \AA}$ , 其中固体表面由 15552 个面心立方形式排列的原子组成, 其尺寸为  $130 \text{ \AA} \times 130 \text{ \AA} \times 10.83 \text{ \AA}$  (对应  $36 \times 36 \times 3$  晶胞)。其中, 壁面厚度设置为 6 层原子以保证壁面原子厚度大于计算势能函数时采取的截断半径。由 1000 个水分子构成的立方型水盒子被置于表面上方并任其演化, 该部分水分子所对应的球型液滴半径为 2 nm。表面原子参数以铜为基准进行选取, 并进行适当调整以获得不同的表面能。

考虑到描述水的气液平衡特征和表面张力等物性参数方面的较高精度, 水分子之间的相互作用采用 TIP4 P/2005 水分子模型<sup>[32,33]</sup>进行表征。根据该模型, 水分子之间的作用势表示为

$$U_{ij} = 4\epsilon_o \left[ \left( \frac{\sigma_o}{r_{o-o}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_o}{r_{o-o}} \right)^6 \right] + k_e \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 \frac{q_m q_n}{r_{m-n}}, \quad (1)$$

其中  $r_{o-o}$  和  $r_{m-n}$  分别为相邻水分子中氧原子之间以及其他作用位点之间的距离。在 TIP4P/2005 模型中, 作用位点包括氧原子、两个氢原子以及一个虚拟的  $M$  位点。(1) 式中  $m, n$  位点分别为相邻  $i, j$  水分子上的两个氢原子和  $M$  位点。

(1) 式中第一项为 LJ 势能,  $\sigma_o$  和  $\epsilon_o$  为其势能函数参数,  $\sigma_o = 3.159 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_o = 0.7749 \text{ kJ/mol}$ 。在 TIP4P/2005 模型中, 只有氧原子之间的 LJ 势能参与计算。第二项为静电作用势, 其中  $k_e$  为库仑常数,  $q_m$  和  $q_n$  为不同作用位点所带的电荷。该模型中, 引入了一个虚拟的  $M$  位点来承载氧原子所带的负电荷, 而氧原子本身的电荷量设置为零, 其中氢原子和虚拟位点所带的电荷量分别为  $0.5564e$  和  $-1.1128e$ 。



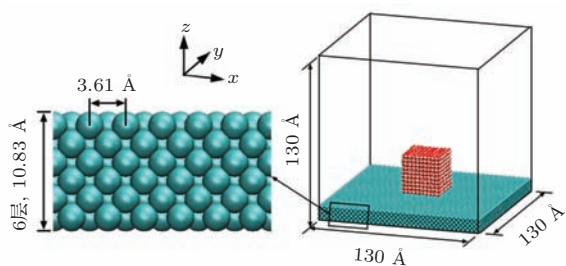


图1 液滴铺展及接触角模拟体系

Fig. 1. Simulation system for water droplet spread and contact angle measurement.

壁面原子之间的作用力由LJ势能函数表示,其基本参数为 $\sigma_w = 2.616 \text{ \AA}$ ,而 $\epsilon_w$ 以水分子LJ势函参数为基准进行调整以获得不同的表面能,当 $\epsilon_w$ 选取为 $19.7579 \text{ kJ/mol}$ 时,对应为铜表面<sup>[34]</sup>.壁面原子和水分子之间的作用力采取Lorentz-Berthelot混合原则<sup>[35]</sup>进行计算:

$$\sigma_{w-o} = (\sigma_w + \sigma_o)/2, \quad (2)$$

$$\epsilon_{w-o} = \sqrt{\epsilon_w \epsilon_o}. \quad (3)$$

文中所采取的壁面原子势函参数可见表1.其中每个表面均按照其LJ势函参数和水分子LJ参数的比值 $f$ 进行命名, $f$ 被定义为固液作用强度:

$$f = \epsilon_{w-o}/\epsilon_o. \quad (4)$$

以 $f_{1.2}$ 表面为例,说明该表面原子和水分子之间的作用势 $\epsilon_{w-o}$ 为水分子自身作用势 $\epsilon_o$ 的1.2倍,即固液作用强度为1.2. $f$ 值越高,所对应的表面能也相应较高.在此条件下,铜表面对应的 $f$ 值为5.05.

表1 水分子和不同表面原子势函参数

Table 1. Potential parameters for water molecules and surface atoms.

| 介质             | $\epsilon_o$ 或 $\epsilon_w$ /(kJ/mol) | $\epsilon_{w-o}$ /(kJ/mol) | $\epsilon_{w-o}/\epsilon_o$ |
|----------------|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| TIP4P 水        | 0.7749 ( $\epsilon_o$ )               | —                          | —                           |
| $f_{1.0}$ 表面   | 0.7749 ( $\epsilon_w$ )               | 0.7749                     | 1.0                         |
| $f_{1.2}$ 表面   | 1.1159 ( $\epsilon_w$ )               | 0.9299                     | 1.2                         |
| $f_{1.4}$ 表面   | 1.5188 ( $\epsilon_w$ )               | 1.0849                     | 1.4                         |
| $f_{\dots}$ 表面 | ...                                   | ...                        | ...                         |
| $f_{Cu}$ 铜表面   | 19.7579 ( $\epsilon_w$ )              | 3.9129                     | 5.05                        |

## 2.2 界面自由能模拟计算体系

界面自由能的模拟计算体系如图2和图3所示.其中,气固界面自由能 $\gamma_{sv}$ 的计算基于两个独

立的体系而得到.如图2所示,首先模拟计算一个尺寸为 $43.32 \text{ \AA} \times 43.32 \text{ \AA} \times 43.32 \text{ \AA}$ 的立方型壁面原子体系自由演化至稳态后的能量 $E_{uni}$ ,然后将该立方型盒子分割为两半从而获得额外的气固界面 $2A$ ( $A$ 为界面面积),同时计算该体系能量 $E_{sep}$ .两体系之间的能量差异即为气固界面自由能,可以计算为<sup>[34]</sup>

$$\begin{aligned} \gamma_{sv} &= \frac{E_{sep} - E_{uni}}{2A} - T \frac{S_{sep} - S_{uni}}{2A} \\ &\approx \frac{E_{sep} - E_{uni}}{2A}, \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $-T(S_{sep} - S_{uni})/2A$ 为熵值贡献,根据文献结果该值相对 $(E_{sep} - E_{uni})/2A$ 可以忽略<sup>[34]</sup>.

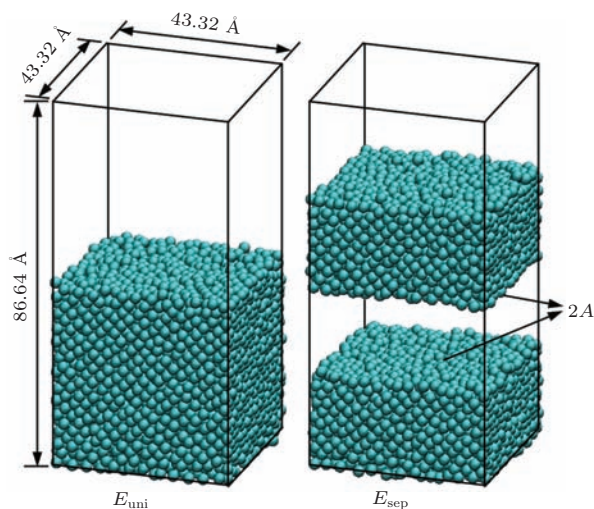


图2 气固界面自由能模拟计算体系

Fig. 2. Simulation system for the solid-vapor interfacial free energy calculation.

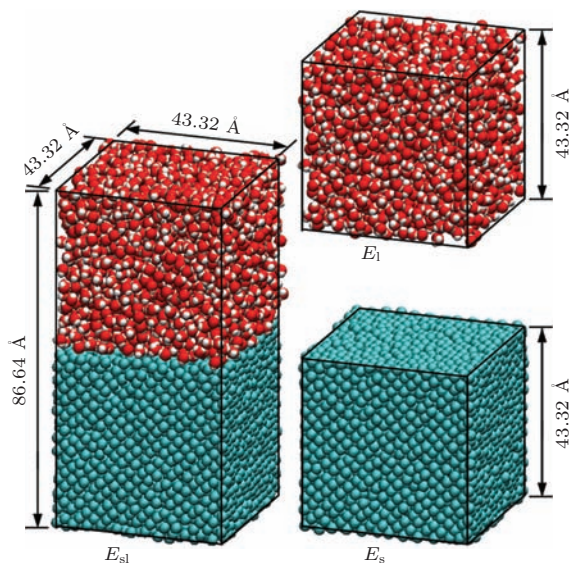


图3 固液界面自由能模拟计算体系

Fig. 3. Simulation system for the solid-liquid interfacial free energy calculation.

固液界面自由能的计算相对更为复杂, 其中涉及到三个独立体系的模拟计算, 分别为固液共存的  $E_{sl}$  体系, 以及独立的固体壁面  $E_s$  和液体  $E_l$  体系. 相应地, 固液界面自由能差可以表示为<sup>[34]</sup>

$$\gamma_{sl} = \frac{E_{sl} - E_l - E_s}{2A} - T \frac{S_{sl} - S_l - S_s}{2A}. \quad (6)$$

与气固界面能的计算不同的是, 该式中熵值的贡献不能直接忽略. 文献指出该部分熵值的贡献大约为  $0.06 \pm 0.03 \text{ J/m}^2$ <sup>[34]</sup>.

文中涉及的 MD 模拟均采用 NAMD 软件<sup>[36]</sup>(University of Illinois, ver. 2.7) 实现, 模拟结果采用 VMD 软件<sup>[37]</sup> 进行可视化处理. 模拟在 NVT 条件下进行, 温度设置为 373 K, 并采取 Langevin dynamics 方法进行恒温控制. 在计算 LJ 作用力时采取的截断半径为  $10 \text{ \AA}$ , 并采取 Particle Mesh Ewald 方法对静电力的长程效应进行加和处理. 考虑到水分子自身的快速转动和壁面原子的较强作用力, 模拟采取的时间步长选取为 2 fs. 接触角测量和界面自由能计算过程的模拟总步数分别为  $10^6$  和  $5 \times 10^5$  步, 对应总模拟时长为 2 ns 和 1 ns.

### 3 模拟结果与讨论

#### 3.1 固液作用强度与界面自由能

图 4 显示的是计算获得的不同固液作用强度下对应的气固界面自由能  $\gamma_{sv}$  和固液界面自由能  $\gamma_{sl}$ . 以  $f_{2.0}$  表面为例, 其计算获得的体系能量演化谱图如图 4(a) 所示. 可以看到,  $E_{uni}$  和  $E_{sep}$  模拟体系的能量在经历短暂的突变之后迅速趋于稳定, 尽管波动依旧存在, 但其统计平均值随时间不再发生变化. 为了避免前期模拟体系的能量波动, 在计算能量平均值时采用了 100—1000 ps 之间的数值, 相应的计算结果如图 4(b) 所示.

随着固液作用强度增加, 表面原子自身之间、表面原子和液相水分子之间的相互作用变得更加强烈, 为了形成新的固体界面、固液界面就需要克服更大的能垒, 因此界面自由能  $\gamma_{sv}$  和  $\gamma_{sl}$  均随着固液作用强度  $f$  增加而迅速增加. 从图 4 中还可以看到, 在较小的  $f$  值范围内,  $\gamma_{sl} > \gamma_{sv}$ , 显示该部分区间内的表面为疏水表面. 随着  $f$  值增大, 在 1.6—1.8 之间时,  $\gamma_{sl}$  和  $\gamma_{sv}$  的数值关系发生转变, 表面转为亲水. 将模拟获得的数据通过多项式拟合之后外推, 获得的曲线均过零点, 符合势函数参数为零时界面自由能为零的预期. 当  $f = 5.05$  时, 计算获

得的  $\gamma_{sv} = 1.78 \text{ J/m}^2$ , 而文献中通过分子动力学模拟<sup>[34]</sup> 和实验测定<sup>[38]</sup> 获得的结果为  $1.77 \text{ J/m}^2$ , 文中模拟结果与文献结果较好吻合.

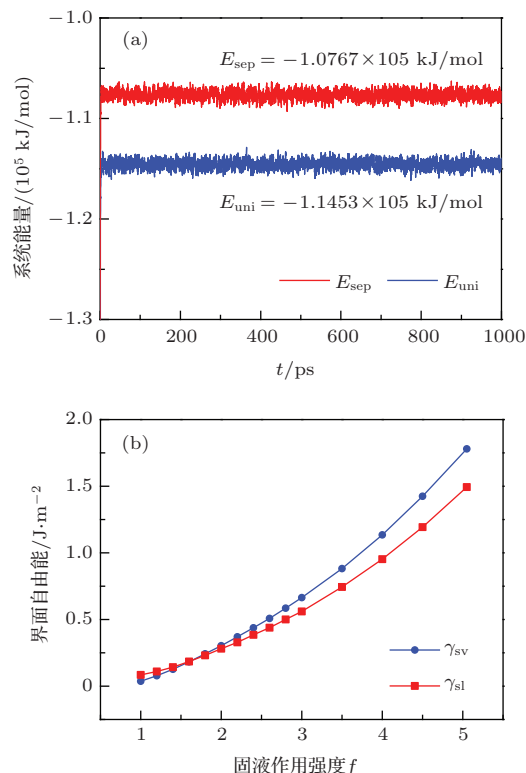


图 4 系统能量演化及不同固液作用强度对应的界面自由能 (a)  $E_{uni}$  和  $E_{sep}$  体系能量模拟结果随时间演化规律; (b) 气固界面自由能  $\gamma_{sv}$  和固液界面自由能  $\gamma_{sl}$  随固液作用强度变化关系

Fig. 4. Energy evolution of the simulation system and the relationship between the interfacial free energies and interaction intensities: (a) Evolution of simulation system energies  $E_{uni}$  and  $E_{sep}$ ; (b) the relationship between the solid-vapor interfacial free energy  $\gamma_{sv}$ , the solid-liquid interfacial free energy  $\gamma_{sl}$ , and the solid-liquid interaction intensities.

#### 3.2 液滴在不同能量表面上的铺展过程

液滴铺展过程的 MD 模拟结果如图 5 所示. 除较高能量的铜表面外, 液滴均迅速向球缺形态转变. 对于较低能量的  $f_{1.0}$  和  $f_{1.5}$  表面, 由于壁面原子与水分子之间作用力较弱, 液体与壁面的接触线出现一定程度回缩, 呈现疏水特征, 与界面自由能计算结果保持一致. 随着表面能增加, 对于  $f_{2.0}$ ,  $f_{2.5}$  和  $f_{3.0}$  表面, 液体与壁面接触线迅速外扩, 液体铺展至一定程度之后开始稳定, 并呈现一定接触角特征. 当表面能增加至更高的铜表面时, 由于壁面对于临近水分子作用非常强烈, 靠近壁面的水分子迅速沿  $x-y$  平面铺展, 而离壁面较远的上半部

分液体依旧停留在其初始位置附近. 如图5所示, 130—160 ps期间, 液体被分割为上下两部分, 且连接上下两部分的颈部随着时间延续而进一步收缩, 最终彻底断裂并在气相内部形成一个子液滴. 靠近壁面的液体则完全铺展, 最后以单分子层的形式完全润湿该表面. 该完全润湿现象与文献中实验观测 [39] 和模拟 [34] 获得的结果保持一致.

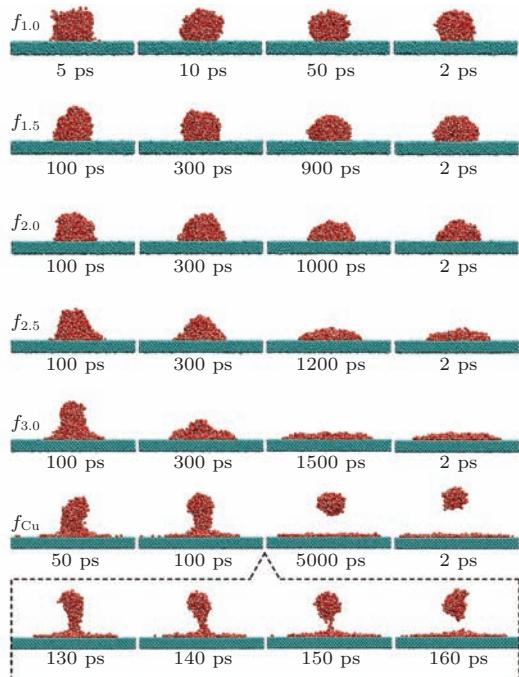


图5 液滴在不同能量表面上的铺展过程  
Fig. 5. Spreading processes of droplets on surfaces with different free energies.

从铺展速率来看, 低能和高能表面上液滴铺展均相对较快, 例如  $f_{1.0}$  表面和  $f_{Cu}$  铜表面上液滴的铺展在数十到数百 ps 时即达到稳定, 而中等能量的  $f_{2.0}$  和  $f_{3.0}$  表面上则需要超过 1 ns 的时间才能趋于稳定. 对于低能表面, 壁面原子和水分子之间的作用力较弱, 液滴在壁面的润湿演化主要由水分子自身的作用力决定, 考虑到水分子自身较强的作用力和表面张力, 其形态转变可以较快发生. 对于能量较高的金属表面, 壁面原子对于水分子的作用力非常强烈, 因此水分子会在表面  $x-y$  平面方向上以极快的速率进行铺展, 也有利于较快地达到平衡润湿状态.

### 3.3 液滴在不同能量表面上的接触角

对于文中所考察的大部分表面, 当模拟进行到超过 1.5 ns 时, 液滴铺展均达到稳定状态, 这可

以通过对系统的能量进行监测来判定. 但是, 从图6显示的液滴图像来看, 即便是在相对稳定的铺展状态下, 液滴气液界面上也存在一定程度的波动特征. 从分子尺度来看, 气液界面并不光滑、稳定, 而是存在一定程度的分子密度涨落. 同时固液接触线也存在瞬态的收缩与外扩, 例如在图6中 2.0 ns 时刻的固液接触线相对 1.7 ns 时即有了较为明显的收缩. Angéilil 等 [40] 进行了均相核化过程的分子模拟, 其结果同样证实处于纳米量级的微液滴明显偏离球型特征, 并存在不同程度的波动.

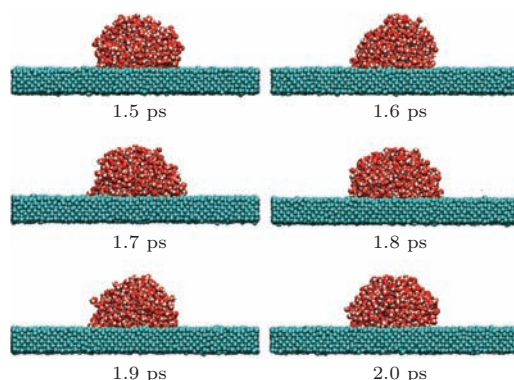


图6 不同时刻  $f_{1.5}$  表面上液滴气液界面波动特征  
Fig. 6. Fluctuation of liquid-vapor interface for a droplet on  $f_{1.5}$  surface.

从壁面角度考虑, 由于壁面原子存在一定程度的热运动, 壁面原子与水分子之间的距离总是存在一定程度的持续变化, 因此作用力也会发生相应改变, 随之而来的则是固液接触线位置的液相分子扰动. 此外, 从气相角度考虑, 由于液滴所处的尺寸为纳米量级, 在此尺度下气相分子不再满足连续介质假设, 因此, 由气相蒸汽分子随机碰撞引起的气液界面作用力不再对称, 这也会导致气液界面出现大量的随机波动. 液滴气液界面的随机波动成为其有别于宏观尺寸下润湿性能的重要特征.

为获得具有统计学意义的接触角值, 参照 Toxvaerd [31] 的处理方法对不同时刻的液滴图像进行叠加处理. 其中, 参与叠加的图像数为 20, 每幅图像的获取时间间隔为 1 ps. 叠加处理后获得的典型  $f_{2.0}$  表面液滴图像如图7中插入的图像所示. 可以看到, 液滴中心水分子明显比较致密, 说明该部分分子相对比较稳定, 而处于气液界面位置的水分子则相对较为疏松, 显示该区域液相分子出现的概率相对较低, 这同样是因为气液界面水分子的波动所导致. 尽管如此, 从统计学角度来看, 获得的液滴图像界面已足够光滑, 可用于接触角测量. 测量过



程中, 首先进一步去除图像中未与液滴直接接触的水分子, 然后根据球缺假设选取与气液界面最为吻合的圆形截面, 最后以该图像为基准进行接触角测量. 通过该图像所测量得到的接触角可以被认为是该表面的平衡接触角.

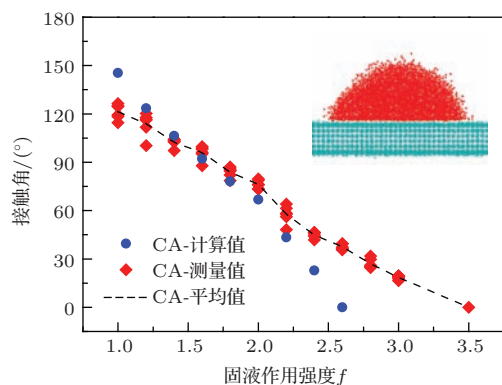


图7 接触角 CA 随固液作用强度变化趋势 (插入图片为经叠加处理后获得的典型  $f_{2.0}$  表面上的液滴图像)

Fig. 7. Contact angle as a function of solid-liquid interaction intensity (Inserted image is the droplet profile on  $f_{2.0}$  surface, which is obtained by the overlapping method).

模拟获得的所有液滴图像均采用上述方法处理并进行接触角测量, 统计结果如图 7 所示. 其中, 为获得更具代表性的结果, 每个表面的接触角均在 1.5—2 ns 时间内等间隔选取 6 组数据进行处理. 可以看到, 不同时刻获得的接触角存在一定幅度的波动, 说明气液界面波动同时对固液接触角产生了较为明显的影响. 随着固液作用强度  $f$  增加, 测得的接触角之间的差值逐渐缩小, 这主要是因为固液作用强度增加之后, 壁面原子与水分子之间的作用力明显增强, 较强的壁面约束力很大程度上对液滴的动态行为产生了限制作用. 随着  $f$  增加, 界面自由能相应增加, 较强的固液界面作用促使液体在表面发生更大程度的铺展, 接触角因此迅速减小. 模拟获得的结果显示接触角随固液作用强度的变化趋势呈线性关系, 葛宋等 [26] 针对 LJ 流体的模拟结果也观察到相似的演化趋势.

在图 7 中, 同时对比考察了通过界面自由能计算得到的 Young's 接触角, 其中参与 Young 方程计算的气液界面能  $\gamma_{lv}$  从文献 [41] 中 TIP4P/2005 水分子模型的模拟结果中直接获得, 而气固、固液界面能  $\gamma_{sv}$  和  $\gamma_{sl}$  根据图 4 的模拟计算结果进行选取. 结果显示, 通过界面能计算得到的 Young's 接触角同样随着固液作用强度  $f$  增加而线性减小, 计算值与实测值呈现相同的变化趋势. 在固液作用强度

较小的区间内, 计算得到的 Young's 接触角与模拟直接测得的结果吻合相对较好, 而随着势函参数增大, 两者之间的差异逐渐增大. 导致上述差异的原因包括: 测量接触角时存在的误差; 利用 Lorentz-Berthelot 混合原则处理壁面原子和液相分子间作用力时存在的偏差 [42]; 以及利用 (6) 式计算界面自由能过程时熵值部分引起的偏差等. 尽管存在上述数值差异, 对于尺寸为纳米量级的微小液滴而言, 其不同能量壁面上铺展之后仍然可以形成相对稳定的接触角, 而且其结果可以用经典的润湿理论模型进行描述. 模拟结果从分子尺度为核化理论中的毛细假设 [10,11] 提供了理论支持, 而研究中观察到的液滴气液界面波动则为经典核化速率模型预测结果与实验测定的核化速率之间存在的差异 [43] 提供了可能的解释. 在经典核化速率理论中, 液滴形态通常采取毛细假设根据宏观条件下的液相物性参数进行选取, 其中与核化速率相关的成核自由能垒和动力学因子均与接触角、气液界面面积密切相关 [17], 因此液滴界面波动毫无疑问会影响液滴稳定性与增长速率等, 从而影响最终的成核速率. 有关该部分影响的定量描述需要更为详细和更大规模的模拟计算, 将在后续研究中继续进行.

## 4 结 论

采用分子动力学方法模拟计算了纳米级液滴在不同能量表面上的铺展过程和润湿形态, 得到以下结论:

1) 固液界面自由能和气固界面自由能均随着固液作用强度增加而增加. 在较小固液作用强度范围内,  $\gamma_{sl} > \gamma_{sv}$ , 表面疏水; 固液作用强度增大至 1.6—1.8 之间时,  $\gamma_{sl} < \gamma_{sv}$ , 表面转为亲水.

2) 液滴在表面铺展过程中迅速向球缺形态转变. 固液作用强度小于 1.6 的低能表面上, 液体与壁面接触线回缩, 呈现疏水特征, 与界面自由能预测结果一致; 随着固液作用强度增加, 液体与壁面接触线迅速外扩, 并呈现相对稳定的接触角特征; 对于固液作用强度大于 3.5 的高能表面, 液体呈现完全润湿状态.

3) 液滴气液界面和接触角存在明显波动, 与宏观液滴形态存在明显差异. 统计意义上, 纳米量级的微小液滴在不同能量壁面上铺展后仍然可以形成相对稳定的接触角. 该接触角随固液作用强度增加而线性减小, 模拟结果与经典润湿理论计算获得

的结果呈现相似变化趋势. 模拟结果从分子尺度为核化理论中的毛细假设提供了理论支持, 液滴气液界面和接触角波动为核化速率理论预测结果和实验测定结果之间的差异提供了定性解释.

## 参考文献

- [1] Wenzel R N 1936 *Industrial and Engineering Chemistry* **28** 988
- [2] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Transactions of the Faraday Society* **40** 546
- [3] Yang Z, Wu Y Z, Ye Y F, Gong M G, Xu X L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 126801
- [4] Gong M G, Liu Y Y, Xu X L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 106801
- [5] Liu S S, Zhang C H, Zhang H B, Zhou J, He J G, Yin H Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 106801
- [6] Gong M G, Xu X L, Yang Z, Liu Y S, Liu L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056701
- [7] Cui S W, Zhu R Z, Wei J A, Yang H X, Xu S H, Sun Z W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 116802 (in Chinese) [崔树稳, 朱如曾, 魏久安, 杨洪秀, 徐升华, 孙祉伟 2015 物理学报 **64** 116802]
- [8] Xu W, Lan Z, Peng B L, Wen R F, Ma X H 2015 *RSC Adv.* **5** 812
- [9] Zang D Y, Lin K J, Wang W K, Gu Y X, Zhang Y J, Geng X G, Binks B P 2014 *Soft Matter* **10** 1309
- [10] Volmer M, Weber A 1926 *Z. Phys. Chem.* **119** 277
- [11] Fisher J C, Hollomon J H, Turnbull D 1948 *J. Appl. Phys.* **19** 775
- [12] Laaksonen A, Ford I J, Kulmala M 1994 *Phys. Rev. E* **49** 5517
- [13] Talanquer V, Oxtoby D W 1995 *Physica A* **220** 74
- [14] Kashchiev D 2000 *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Burlington: Butterworth-Heinemann) p32
- [15] Carey V P 2008 *Liquid-vapor Phase-Change Phenomena* (New York: Taylor and Francis)
- [16] Abyzov A S, Schmelzer J W P 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 164504
- [17] Xu W, Lan Z, Peng B L, Wen R F, Ma X H 2014 *RSC Adv.* **4** 31692
- [18] Jian Z Y, Gao A H, Chang F E, Tang B B, Zhang L, Li N 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 056102 (in Chinese) [坚增运, 高阿红, 常芳娥, 唐博博, 张龙, 李娜 2013 物理学报 **62** 056102]
- [19] Wang J Z, Chen M, Guo Z Y 2003 *Chinese Science Bulletin* **48** 623
- [20] Tsuruta T, Tanaka H, Masuoka T 1999 *Int. J. Heat Mass Tran.* **42** 4107
- [21] Tsuruta T, Nagayama G 2005 *Energy* **30** 795
- [22] Yang T H, Pan C 2005 *Int. J. Heat Mass Tran.* **48** 3516
- [23] Tanaka K K, Kawano A, Tanaka H 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 114302
- [24] Merikanto J, Vehkamäki H, Zapadinsky E 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 914
- [25] Diemand J, Angéilil R, Tanaka K K, Tanaka H 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 074309
- [26] Ge S, Chen M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 110204 (in Chinese) [葛宋, 陈民 2013 物理学报 **62** 110204]
- [27] Khan S, Singh J K 2014 *Molecular Simulation* **40** 458
- [28] Niu D, Tang G H 2014 *Int. J. Heat Mass Tran.* **79** 647
- [29] Hu H B, Chen L B, Bao L Y, Huang S H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 074702
- [30] Zhang M K, Chen S, Shang Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 034701 (in Chinese) [张明焜, 陈硕, 尚智 2012 物理学报 **61** 034701]
- [31] Toxvaerd S 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10303
- [32] Abascal J L F, Vega C 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 234505
- [33] Vega C, Abascal J L F, Conde M M, Aragonés J L 2009 *Faraday Discuss.* **141** 251
- [34] Heinz H, Vaia R A, Farmer B L, Naik R R 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17281
- [35] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer simulation of liquids* (Oxford: Clarendon Press) p20
- [36] Phillips J C, Braun R, Wang W, Gumbart J, Tajkhorshid E, Villa E, Chipot C, Skeel R D, Kale L, Schulten K 2005 *Journal of Computational Chemistry* **26** 1781
- [37] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Molec. Graphics* **14** 33
- [38] Tyson W R, Miller W A 1977 *Surf. Sci.* **62** 267
- [39] Osman M A, Keller B A 1996 *Appl. Surf. Sci.* **99** 261
- [40] Angéilil R, Diemand J, Tanaka K K, Tanaka H 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 074303
- [41] Pérez A, Rubio A 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 244505
- [42] Boda D, Henderson D 2008 *Mol. Phys.* **106** 2367
- [43] Gunton J D 1999 *Journal of Statistical Physics* **95** 903



# Molecular dynamics simulation on the wetting characteristic of micro-droplet on surfaces with different free energies\*

Xu Wei Lan Zhong Peng Ben-Li Wen Rong-Fu Ma Xue-Hu<sup>†</sup>

(Liaoning Provincial Key Laboratory of Clean Utilization of Chemical Resources, Institute of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

( Received 17 November 2014; revised manuscript received 2 July 2015 )

## Abstract

The wetting characteristic of micro-droplets on surfaces with different free energies is crucial to heterogeneous nucleation theory and the growth mechanism of micro-droplets during vapor condensation. In this paper, the spreading processes and wetting characteristics of nanoscale water droplets on various surfaces are explored by molecular dynamics simulation method. The surfaces are constructed from face centered cubic copper-like atoms with different Lennard-Jones potential parameters. The Lennard-Jones interaction energy well-depth of the surface atoms is adjusted to acquire different surface free energies, and the ratio of surface-water interaction energy well-depth to the water-water interaction energy well-depth is defined as the interaction intensity. In the present study, the relationship between interfacial free energies and solid-liquid interaction intensities is evaluated using molecular dynamics simulations. The wetting characteristics of TIP4P/2005 water droplets on surfaces with various free energies are simulated and analyzed as well, using molecular dynamics simulations under an NVT ensemble. Results indicate that the solid-liquid interfacial free energy increases as the solid-liquid interaction intensity increases, with different spreading processes and wetting characteristics achieved for the water droplets on these surfaces. For the surfaces with lower interaction intensities, water cannot spread on the solid surfaces and hydrophobic surfaces are obtained when the interaction intensity ratio between surface atoms and water molecules is lower than 1.6. As the interaction intensity increases, the surface translates from hydrophobic into hydrophilic, and finally into a complete wetting state as the interaction intensity reaches up to 3.5. Due to the limitation of nanoscale dimensions, the forces that exert on droplet surface are non-continuous and asymmetric. As a result, significant fluctuations of liquid-vapor interface and local solid-liquid contact line can be observed for the droplet in nanoscale. The transient contact angle of nano-droplets is also fluctuating within a certain range, which is different from that observed for macro-droplets. From the viewpoint of statistics, an apparent contact angle can be obtained for the droplet on each surface. The contact angle decreases with solid-liquid interaction intensities linearly, which is in accordance with the calculated results of classic Young's theory using the interfacial free energies obtained from molecular dynamics simulations. The fact that an apparent contact angle is already established for a droplet in nanoscale, supporting the capillary assumption that is widely adopted in classic nucleation theory. The fluctuation of liquid-vapor interface and contact angle also provides a qualitative explanation for the discrepancy between experimental nucleation rates and predictions in classic nucleation theory.

**Keywords:** micro droplet, surface free energy, wetting, molecular dynamics simulation

**PACS:** 68.08.Bc, 68.03.Cd, 61.30.Hn, 31.15.xv

**DOI:** 10.7498/aps.64.216801

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51236002, 51476018).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xuehuma@dlut.edu.cn](mailto:xuehuma@dlut.edu.cn)