

表面能梯度驱动下纳米水滴在不同微结构表面上的运动

张凯 陆勇俊 王峰会

Motion of the nanodroplets driven by energy gradient on surfaces with different microstructures

Zhang Kai Lu Yong-Jun Wang Feng-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 064703 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.064703

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.064703>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

含表面活性剂液滴在倾斜粗糙壁面上的铺展稳定性

Stability of surfactant-laden droplet spreading over an inclined heterogeneous substrate

物理学报.2015, 64(1): 014702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.014702>

连续凹槽基底对含非溶性表面活性剂薄液膜流动特性的影响

Effect of periodic grooving topography on dynamics of Insoluble surfactant-laden thin film flow

物理学报.2014, 63(22): 224703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.224703>

粗糙纳通道内流体流动与传热的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics simulation on fluid flow and heat transfer in rough nanochannels

物理学报.2014, 63(21): 214706 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.214706>

耗散粒子动力学 GPU 并行计算研究

Accelerating dissipative particle dynamics with graphic processing unit

物理学报.2014, 63(10): 104702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.104702>

含表面活性剂液膜去润湿演化的稳定性特征

Stability characteristics of thin film dewetting with insoluble surfactant

物理学报.2013, 62(23): 234702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.234702>

表面能梯度驱动下纳米水滴在不同微结构表面上的运动*

张凯 陆勇俊 王峰会†

(西北工业大学工程力学系, 西安 710129)

(2014年7月19日收到; 2014年9月12日收到修改稿)

近年来, 微观尺度下水滴在能量梯度表面上的运动情况受到了广泛关注, 然而通过实验进行研究尚存在困难. 本文利用分子动力学方法研究了不同微结构表面上纳米水滴在表面能梯度驱动下的运动情况. 结果表明: 槽状和柱状微结构可以明显提升纳米水滴在微结构表面上的运动效率, 钉状微结构会降低纳米水滴的运动效率, 尽管它具有稳定的疏水性; 结合槽状和钉状结构的混合状微结构兼具二者的优点, 不但可以有效地提高纳米水滴在粗糙表面上的运动效率, 而且具有比较高的疏水稳定性. 此外, 表面能的微小改变会明显影响水滴的运动效率.

关键词: 分子动力学模拟, 表面能梯度, 表面微结构, 纳米水滴

PACS: 47.55.N-, 47.61.-k, 83.10.Rs, 83.50.Ha

DOI: 10.7498/aps.64.064703

1 引言

自然界中存在许多具有微米或者纳米尺度微结构的生物表面, 它们能通过各种途径改变与水的相互作用, 从而直接影响水在其表面的润湿性、黏附性、流动性等. 近年来, 受到大自然的启发, 随着纳米技术的快速发展, 对此类功能表面的研究和应用也越来越多, 其中水滴在梯度表面上的运动就受到了广泛关注. Li等^[1]研究发现电场和磁场的共同作用可以使水分子在没有压力梯度存在的情况下单向通过碳纳米管. 文献^[2—4]通过在表面上制造热梯度来引导水滴的定向运动, 这种类型的运动是由热梯度引起水滴内部 Marangoni 流的结果. 葛宋和陈民^[5]利用分子动力学模拟详细分析了固体表面上液滴接触角与界面热阻的关系, 发现两者之间存在比单值对应更为复杂的关系. Zheng等^[6]研究了蜘蛛网上水滴的凝结和定向运动, 发现在表面能梯度和由几何形状引起的不同 Laplace 压力的共同作用下液滴可以定向运动, 从而达到有效收集水滴的目的. 最近, Sommers等^[7]利用渐变规律表面

的拓扑微结构梯度使水滴在金属表面上产生张力梯度的方法, 研究了水滴的自发定向运动和冷凝滞留. 文献^[8, 9]发现在具有表面自由能梯度的固体表面上, 冷凝水滴在合适条件下也可以快速地自发运动, 速度最大可以达到 $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 这一驱动力是由水滴与固体表面接触线两侧的张力不平衡引起的. 这一表面能梯度产生的驱动力为

$$dF_Y = \gamma_{LV} (\cos \theta_A - \cos \theta_R) dx, \quad (1)$$

(1) 式中, γ_{LV} 指水的表面张力, θ_A 和 θ_R 分别是水滴在梯度表面上的前进接触角和后退接触角. 图 1 是水滴在能量梯度表面上运动的横截面示意图, 它直观地表明了表面能梯度驱动水滴运动的基本原理, 水滴是向着接触角减小的方向运动的.

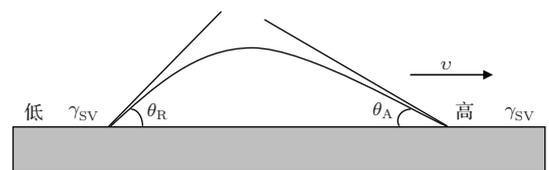


图 1 液滴在能量梯度表面上横截面示意图

* 国家自然科学基金 (批准号: 11372251) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fhwang@nwpu.edu.cn

随后, Hitoshi 和 Satoshi [10] 进一步完善了梯度表面上水滴的运动理论, 他们使用离散模型把水滴与基底表面接触的水层划分为有限个区域, 然后将每个区域看成一个固体颗粒, 这样水滴运动时就可以像颗粒系统在固体表面上运动那样处理. 从而得到如 (2) 式所示的水滴运动速度表达式:

$$V = 2Ik_0 \sinh(\beta fd), \quad (2)$$

式中, I 是相邻离散区域间的距离; k_0 是解离常数; $\beta^{-1} = k_B T$, 其中, k_B 是玻尔兹曼常数; T 是热力学温度; f 是施加在离散区域上的外力; d 是每个离散区域的直径. 可以看出速度与水滴所受合力 f 呈指数关系, 也就是说即使降低很小幅度的表面黏滞力, 水滴的运动速度也会明显增加. 另外, 文献 [11—16] 通过分子动力学方法研究了表面能驱动下水在一维碳纳米管为主的纳米通道内的运动情况; He 等 [17] 通过模拟与理论计算研究了利用碳纳米管变形来驱动水分子通过碳纳米管的情况, 并对最佳的变形位置以及碳管直径的影响做了系统分析. 通过分子自组装、表面吸附以及热去湿等 [18] 技术, 人们可以制造出具有不同微结构的纳米表面, 所以表面能梯度作为水滴的驱动力 [19] 将有希望在制备自给供能的微/纳米电子设备、纳米泵、完整 DNA 分析设备和生物医学等方面得到广泛应用.

目前, 在微观尺度下, 由于实验方面存在的困难, 水滴的运动机理还缺少相应的研究. 为了更有效地研究水滴的输送机理, 本文通过分子动力学方法研究表面能梯度驱动下纳米水滴在不同微结构表面上的运动规律和机理, 并为微结构表面的优化设计提供参考.

2 模拟方法与细节

在研究中, 水分子采用扩展的简单点电荷 (SPC/E) 模型 [20], 它可以很好地反映水的性质, 达到本文的研究目的. 模型中氧原子带电荷量为 $-0.8476 e$, 氢原子带电荷量为 $+0.4238 e$, OH 键长为 1.0 \AA , H—O—H 键角为 109.47° , 键长和键角均采用 SHAKE 算法 [21] 固定. 水分子间作用由短程的 12—6 Lennard-Jones (LJ) 势和长程的库仑力两部分组成:

$$E_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (3)$$

(3) 式中, σ_{ij} 和 ϵ_{ij} 分别是短程 LJ 作用中氧与氧之间的长度参数和能量参数, 此处分别取为 3.166 \AA

和 $0.1553 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; 对于长程库仑力, q_i, q_j 是原子所带电荷量, ϵ_0 是介电常数, r_{ij} 是两原子间的距离, 在文中采用 particle-particle particle-mesh (PPPM) [22,23] 方法来处理. 固体表面使用金属铂表面, 对其仍用 LJ 势 [24]: $\sigma_{S-S} = 2.845 \text{ \AA}$, $\epsilon_{S-S} = 7.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. 液体与固体表面的接触根据 Lorentz-Berthelot 联合法则 [25] 使用修改的 LJ 势:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2, \quad (4)$$

$$\epsilon_{ij} = c\sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}. \quad (5)$$

根据 (4) 式可得长度参数为 $\sigma_{S-O} = 3.0055 \text{ \AA}$, 然后把固体表面从中间分为两部分, 由于本文研究的需求, 能量参数在研究过程中会变化, 具体变化在下面说明.

模拟分为三个阶段: 第一阶段是将 8000 个水分子对应于 300 K 时水的密度, 按照 FCC 结构组成一个立方体放置于固体表面上适当的位置, 进行能量最小化, 使结构更合理; 第二阶段是对固体表面统一采用联合能量参数 ϵ_{S-O} , 模拟过程中, 对固体表面施加刚度为 $500 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}$ 的弹簧力 [26] 使其在初始位置附近振动, 以保证其与水滴具有相同的热力学温度 (300 K), 热容控制使用 Nose/Hoover 热浴, 整个体系采用 NVT 系综, 经过 300 ps 后纳米液滴达到稳定状态; 第三阶段是在前一个阶段的基础上对固体表面采用两种不同的联合能量参数, 左边的部分仍采用原来的联合能量参数 ϵ_{S-O} , 而右边的部分采用较高的联合能量参数 ϵ'_{S-O} . 其中 ϵ_{S-O} 和 ϵ'_{S-O} 分为两组, 从而制造了一个表面能量梯度, 相应参数如表 1 所示. 之后撤去温度控制, 只对系统使用 NVE 系综控制, 此阶段经过的时间为 200 ps. 整个系统在模拟过程中采用周期性边界条件, 粒子运动方程的积分采用 Velocity Verlet 算法 [25], 时间步长为 1 fs, 每隔 100 fs 统计一次液滴质心位置的数据, 库仑力的截断半径为 12 \AA , LJ 势的截断半径统一设置为 10 \AA . 粗糙固体表面有柱状、钉状、槽状 (能量梯度平行于槽方向) 和槽-钉混合状四种不同的微结构形式, 并与光滑平面情况做了对比, 如图 2 所示. 基底颜色的深/浅分别表示表面能的大/小. 对应的微结构的尺寸如图 3 所示, 其中钉状结构和槽钉状结构、柱状结构和槽状结构的侧面轮廓是相同的, 槽状和柱状的微结构表面粗糙度相同, 钉状和混合状结构的粗糙度比较大, 具体尺寸列在表 2 中. 模拟中分别统计了

纳米水滴在水平方向上即沿能量梯度方向与竖直方向上质心位置随时间的变化过程.

表1 两组不同的表面能参数及其在光滑表面上的对应接触角

组	$\epsilon_{S-O}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	接触角/($^{\circ}$)	$\epsilon'_{S-O}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	接触角/($^{\circ}$)
A	0.226	102.3	0.326	70.6
B	0.276	86.3	0.376	65.2

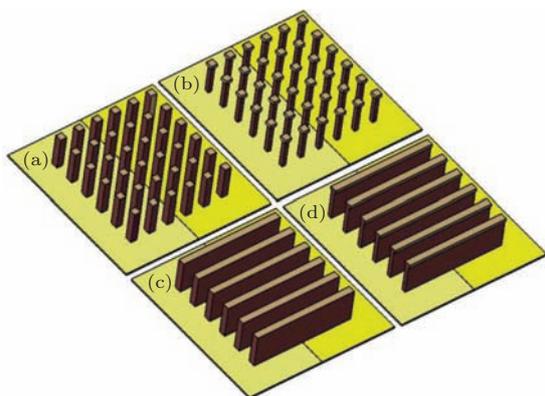


图2 (网刊彩色) 四种不同形貌的表面 (a) 柱状; (b) 钉状; (c) 槽状; (d) 槽-钉混合状

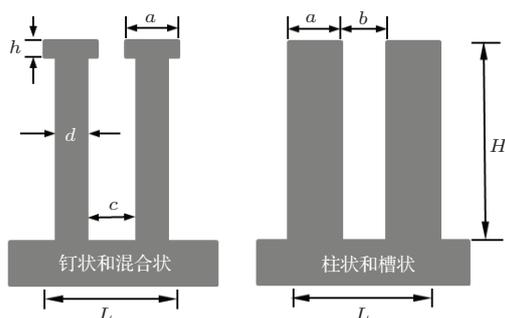


图3 表面微结构侧面图

表2 微结构尺寸

项目	a	b	c	d	h	H	L
数值/ \AA	9.8	9.8	5.9	13.7	3.9	35.3	29.4

3 结果与讨论

3.1 水滴沿梯度方向的运动特性

图4给出了纳米水滴在光滑、槽状、柱状、钉状以及混合状的表面上能量梯度驱动下沿能量梯度方向上质心的运动位移-时间曲线. 由图可知, 在相同的起始位置下经过相同的时间后, 水滴在五类表面的表面能量驱动下都产生了一定位移: 在模拟第三阶段内混合状、槽状、光滑、钉状和柱状五类表面上水滴的运动位移分别为31.75, 27.25, 24.75,

19.86和26.95 \AA , 即混合状结构表面上水滴的位移比槽状、光滑、钉状和柱状结构的位移分别多出了16.5%, 28.3%, 59.9%和17.8%. 因此, 相同粗糙度的槽状和柱状微结构相对于光滑表面可以提高纳米水滴的运动效率, 而钉状微结构的表面相对于光滑表面则会降低水滴的运动效率; 改进后的槽-钉状混合微结构表面比其他所有结构能更有效地提高水滴的运动效率. A组情况下水滴在对应表面上的平均速度可达到 $15.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 相比较于水滴在光滑表面上的速度 $12.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以及槽状和柱状表面上的 $13.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 而言, 水滴在混合状表面上的平均速度最大, 运动过程中其速度也基本恒定. 模拟过程中纳米水滴的运动速度都比实验^[3,4]中宏观尺度下水滴的运动快很多, 与Hitoshi和Satoshi^[10]的结论一致.

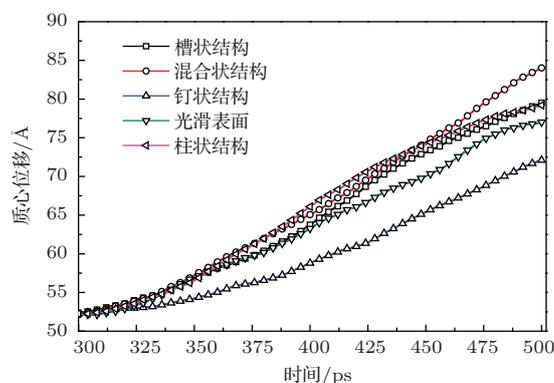


图4 水滴质心在不同表面上沿能量梯度方向的位移-时间曲线

B组在A组的基础上统一增加表面能后, 水滴在混合状表面上的最大速度为 $8.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (图5), 比A组的 $15.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 减小了近一半, 而B组的表面能参数只比A组情况增加了 $0.05 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这表明表面能的微小变化会明显影响水滴在表面能梯度驱动下的运动速度.

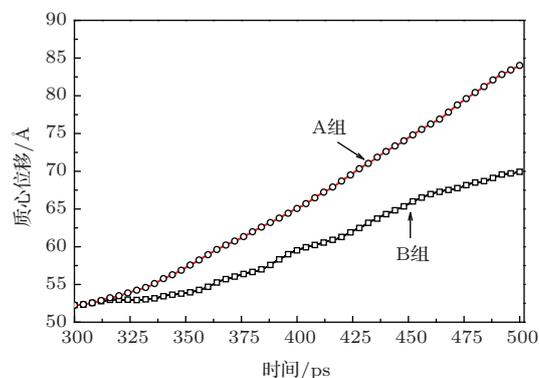


图5 混合表面上两组不同表面能下水滴质心的位移-时间曲线

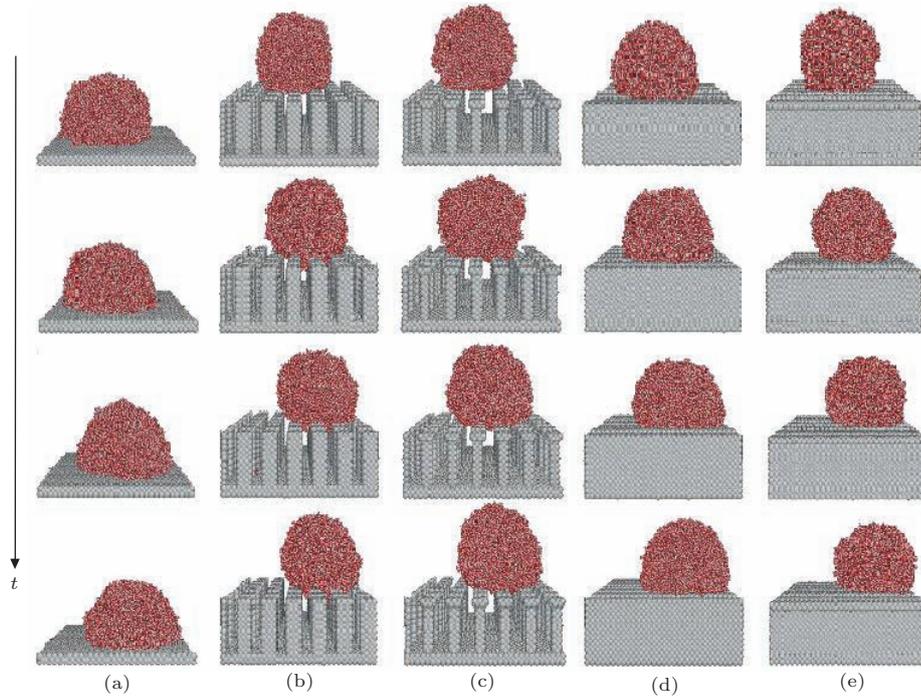


图6 (网刊彩色) 水滴在不同表面上的运动过程 (a) 光滑表面; (b) 柱状结构; (c) 钉状结构; (d) 槽状结构; (e) 混合状结构

由图6水滴在各表面上的运动过程可以看出, 纳米水滴的运动形式基本上都是向接触角小的一侧运动, 即水滴与粗糙表面的接触部分向着自由能增大的一侧运动, 然后再通过水分子间的相互作用带动水滴的其余部分一起运动, 从而起到了驱动水滴运动的作用.

3.2 水滴在竖直方向的疏水稳定性

水滴在粗糙表面有多种润湿状态 [27,28], 其中 Cassie 状态属于低黏附状态, 具有较高的疏水特性, 水滴易于运动; Wenzel 状态属于高黏附状态, 水滴难以运动. 随着表面能的增加, 润湿状态会逐渐由 Cassie 状态向 Wenzel 状态过渡, 过渡过程中固体表面的疏水性能会下降, 表现为疏水稳定性的丧失; 随着过渡过程中水侵入到微结构间隙内部, 对应的质心位置也随之下落, 因此水滴质心高度的变化反映了疏水稳定性的丧失程度. 由于这种过渡状态受到微结构形貌的影响, 所以不同表面上水滴质心的位置能够反映微结构几何形貌对疏水稳定性的影响.

为了进一步研究纳米水滴与粗糙表面间的相互作用, 本文同时对比了上述几种微结构表面上水滴的质心高度的变化, 如图7所示. 图7(a)给出了A组情况下的水滴在四种微结构表面竖直方向上的质心位移-时间曲线. 由图可以看出: 经过300 ps后, 即在均匀表面上达到平衡后, 水滴的质心的位

置并不相同, 其中钉状的最高, 表明水滴侵入微结构的深度是最小的; 槽状的最低, 表明水滴侵入微

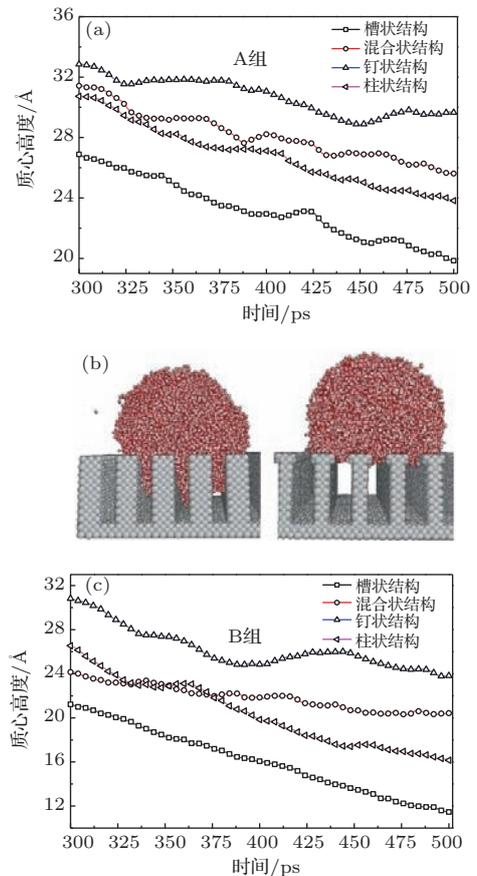


图7 (网刊彩色) 水滴质心高度的变化 (a) A组中水滴质心竖直方向的位移-时间曲线; (b) 槽状和混合状表面上水滴侵入深度侧面图; (c) B组中水滴质心竖直方向的位移-时间曲线

结构的深度最大. 在施加表面能梯度并驱动水滴运动 200 ps 后, 水滴质心位置变化与第一阶段有相同的趋势: 槽状微结构的表面上的水滴侵入深度最大, 钉状结构的表面上水滴侵入的最小, 柱状结构时侵入深度介于槽状和钉状结构之间, 而混合状结构的表面上水滴的侵入深度比槽状结构明显少很多(图 7(b)). 由此可知, 槽状结构疏水稳定性最差, 钉状结构疏水稳定性最好, 混合状结构的疏水稳定性介于两者之间, 比槽状和柱状结构的疏水稳定性高出许多. B 组中水滴侵入深度变化与 A 组具有相同的趋势, 如图 7(c) 所示. 由图可知, 随着表面能的增加, B 组下水滴的侵入深度比 A 组情况要多, 也即随着表面自由能的增加, 水滴在表面上保持疏水稳定性的能力变差.

4 结 论

本文研究了能量梯度驱动作用下纳米水滴在不同微结构表面上的运动特性, 其中包括运动方式、位移和速度以及运动过程中纳米水滴的疏水稳定性问题, 并得出了一些具有参考意义的结论:

1) 表面能梯度可以有效地驱动纳米水滴在固体表面上的运动, 并且在表面能比较小时比宏观尺度下的水滴具有更高的速度;

2) 对于不同形貌的表面微结构, 槽状和柱状微结构的表面粗糙结构相对于光滑表面可以有效地提高纳米水滴的运动效率, 但是疏水稳定性不够理想; 相对于其他表面而言, 钉状微结构虽然可以提高表面疏水状态的稳定性, 但它对于纳米水滴运动的阻碍作用最大;

3) 表面能的微小变化会明显影响纳米水滴在表面能梯度驱动下的运动速度, 相同表面能梯度下, 低表面能微结构对纳米水滴具有更高的驱动速度;

4) 混合状微结构表面具有槽状和钉状结构的优良特性, 在提高纳米水滴运动效率的同时还具有较高的疏水稳定性;

5) 纳米水滴在能量梯度驱动下是向着接触角小的一侧运动, 即为界面部分带动其余部分运动, 这与施加压力梯度驱动纳米水滴的运动机理是相反的.

综上所述, 结合运动性好和稳定性高两个特性, 本文提出的混合状表面微结构对于提高表面能梯度驱动下纳米水滴的运动性有很好的促进作用. 与此同时, 为了提高纳米水滴的运动效率, 可以适当降低表面能. 本文的研究有利于深理解纳米水

滴在微表面上的运动机理, 同时对功能梯度表面的微结构优化设计具有一定指导意义.

参考文献

- [1] Li X P, Kong G P, Zhang X, He G W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 143117
- [2] Young N O, Goldstein J S, Block M J 1959 *J. Fluid Mech.* **6** 350
- [3] Brochard F 1989 *Langmuir* **5** 432
- [4] Barton K D, Subramanian R S 1989 *J. Colloid. Interf. Sci.* **133** 211
- [5] Ge S, Chen M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 110204 (in Chinese) [葛宋, 陈民 2013 物理学报 **62** 110204]
- [6] Zheng Y M, Bai H, Huang Z B, Tian X L, Nie F Q, Zhao Y, Zhai J, Jiang L 2010 *Nature* **463** 640
- [7] Sommers A D, Brest T J, Eid K F 2013 *Langmuir* **29** 12043
- [8] Chaudhury M K, Whitesides G W 1992 *Science* **256** 1539
- [9] Daniel S, Chaudhury M K, Chen J C 2001 *Science* **291** 633
- [10] Hitoshi S, Satoshi Y 2003 *Langmuir* **19** 529
- [11] Kou J L, Mei M F, Lu H J, Wu F M, Fan J T 2012 *Phys. Rev. E* **85** 056301
- [12] Whitby M, Quirke N 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 87
- [13] Berezhkovskii A, Hummer G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 064503
- [14] Liu Y C, Wang Q 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085420
- [15] Grunze M 1999 *Science* **283** 41
- [16] Hu H B, Bao L Y, Huang S H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 124705 (in Chinese) [胡海豹, 鲍路瑶, 黄苏和 2013 物理学报 **62** 124705]
- [17] He J X, Lu H J, Liu Y, Wu F M, Nie X C, Zhou X Y, Chen Y Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 054703
- [18] Chang T W, Gartia M R, Seo S, Hsiao A, Liu G L 2014 *Nanotechnology* **25** 145304
- [19] Wasan D T, Nikolov A D, Brenner H 2001 *Science* **291** 605
- [20] Berebdsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 6269
- [21] Miyamoto S, Kollman P A 1992 *J. Comput. Chem.* **13** 952
- [22] Hockney R W, Eastwood J W 1988 *Computer Simulation Using Particles* (New York: Taylor & Francis Group) pp287–323
- [23] Deserno M, Holm C 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 7678
- [24] Hendrik H, Vaia R A, Farmer B L, Naik R R 2008 *J. Phys. Chem.* **112** 17281
- [25] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press) pp20–22
- [26] Kamali R, Kharazmi A 2011 *Int. J. Thermal Sci.* **50** 226
- [27] Wang S T, Jiang L 2007 *Adv. Mater.* **19** 3423
- [28] Patankar N A 2010 *Langmuir* **26** 8941

Motion of the nanodroplets driven by energy gradient on surfaces with different microstructures*

Zhang Kai Lu Yong-Jun Wang Feng-Hui[†]

(Department of Engineering Mechanics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

(Received 19 July 2014; revised manuscript received 12 September 2014)

Abstract

In recent years, the motion of nanodroplets on energy gradient surface on a microscale has attracted widespread attention, however, experimental studies are still unrealizable. In this work, the motions of nanodroplets driven by the energy gradient on surfaces with different microstructures are studied by molecular dynamics method. The results show that: the groove-shaped and post-shaped microstructures can remarkably enhance the motion efficiency of the nanodroplets, while the nail-shaped microstructures decrease the motion efficiency, despite they can achieve a stable hydrophobicity. The hybrid microstructures composed of groove-shaped and nail-shaped textures inherit both the advantages of the two microstructure, which not only enhances the motion efficiency of nanodroplets, but also increases the hydrophobic stability. Furthermore, small change in surface energy can significantly affect the velocity of nanodroplet.

Keywords: molecular dynamics simulation, surface energy gradient, surface microstructure, nanodroplets

PACS: 47.55.N-, 47.61.-k, 83.10.Rs, 83.50.Ha

DOI: 10.7498/aps.64.064703

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11372251).

[†] Corresponding author. E-mail: fhwang@nwpu.edu.cn