



## 纳米结构及浸润性对液滴润湿行为的影响

李文 马晓婧 徐进良 王艳 雷俊鹏

### Effects of base angle and wettability of nanostructures on droplet wetting behaviors

Li Wen Ma Xiao-Jing Xu Jin-Liang Wang Yan Lei Jun-Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 126101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201584

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201584>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 液滴在不同润湿性表面上蒸发时的动力学特性

Dynamics of evaporating drop on heated surfaces with different wettabilities

物理学报. 2018, 67(11): 114702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180159>

#### 液滴撞击液膜的穿越模式及运动特性

Kinematics and passing modes of a droplet impacting on a soap film

物理学报. 2019, 68(15): 156101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190604>

#### 单液滴正碰球面动态行为特性实验研究

Experimental investigation on dynamic behavior of single droplet impinging normally on dry sphere

物理学报. 2020, 69(2): 024702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191141>

#### 单指式微执行器端面冷凝液滴的迁移特性

Migration characteristics of droplet condensation on end surface of single-finger microgripper

物理学报. 2020, 69(18): 186801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200463>

#### 超声悬浮甲醇液滴的热诱导雾化现象

Phenomenon study on heat induced atomization of acoustic levitated methanol droplet

物理学报. 2020, 69(18): 184702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200562>

#### 非对称纳米通道内界面热阻的分子动力学研究

Molecular dynamics study of interface thermal resistance in asymmetric nanochannel

物理学报. 2020, 69(22): 224701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200491>

# 纳米结构及浸润性对液滴润湿行为的影响\*

李文<sup>1)</sup> 马骁婧<sup>1)†</sup> 徐进良<sup>1)2)</sup> 王艳<sup>1)</sup> 雷俊鹏<sup>1)</sup>

1) (华北电力大学, 低品位能源多相流与传热北京市重点实验室, 北京 102206)

2) (华北电力大学, 电站能量传递转化与系统教育部重点实验室, 北京 102206)

(2020年9月23日收到; 2021年2月20日收到修改稿)

液滴在纳米结构表面的润湿模式研究 (Dewetting, Cassie, Partial Wenzel 及 Wenzel) 对强化冷凝、表面自清洁、油水分离等具有重要意义, 现有文献主要研究了液滴在微柱阵列纳米结构表面的润湿行为. 本文采用分子动力学模拟, 研究了纳米结构倾角及表面浸润性对液滴在铂固体壁面上润湿模式及其相互转换的影响, 采用了三种纳米结构, 其倾角分别为  $60^\circ$  (倒梯形)、 $90^\circ$  (长方形) 及  $120^\circ$  (正梯形); 以本征接触角  $\theta_e$  表征表面浸润性. 研究表明, 当  $\theta_e < 118^\circ$  时, 液滴在纳米结构表面均呈 Wenzel 状态, 即液体向纳米结构缝隙完全渗透; 当  $118^\circ < \theta_e < 145^\circ$  时, 倒梯形纳米结构有助于液滴保持 Cassie 状态, 即液体不向纳米结构缝隙渗透, 正梯形纳米结构容易使液滴形成 Partial Wenzel 状态, 即液体向纳米结构缝隙部分渗透. 分析表明, 三种纳米结构倾角对液滴润湿模式的影响及转换满足自由能最小原理. 本文工作揭示出采用倒置纳米结构, 可使液滴更好维持 Cassie 模式.

**关键词:** 液滴, 纳米结构, 润湿模式, 分子动力学

**PACS:** 61.30.Pq, 61.46.-w, 68.08.Bc, 71.15.Pd

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201584

## 1 引言

液滴在固体表面的润湿行为是自然界中普遍存在的物理现象, 广泛应用于印刷工艺、涂料技术、交通运输、航空航天和能源系统等领域<sup>[1]</sup>. 众所周知, 润湿状态 (Cassie, Partial Wenzel 和 Wenzel) 是影响冷凝液滴生长和脱离的关键因素<sup>[2,3]</sup>. 受自然界中“荷叶效应”<sup>[4-6]</sup> 的启发, 越来越多的学者关注超疏水表面的滴状凝结换热及强化机理. 受液滴润湿模式的影响, 超疏水纳米结构表面冷凝存在弹跳、滚动和滑动三种液滴脱离模式<sup>[7]</sup>, 研究液滴在纳米结构表面的润湿行为对减小液滴脱离尺寸, 促进冷凝液滴脱离, 进而强化滴状冷凝传热有着重要意义.

目前研究的粗糙表面上的润湿状态主要分为

Wenzel 模型<sup>[8]</sup> 和 Cassie 模型<sup>[9]</sup> 两种理论. Wenzel<sup>[8]</sup> 认为粗糙表面的存在使得实际固-液接触面积大于所观察到的表面面积, 并假设液滴完全充满纳米结构并润湿壁面. 润湿表面的表观接触角 ( $\theta_w$ ) 和本征接触角 ( $\theta_e$ ) 之间满足关系:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_e, \quad (1)$$

其中  $r$  为粗糙度因子, 表示液滴与固体表面接触的实际面积与投影面积的比值. Cassie 和 Baxter<sup>[9]</sup> 进一步拓展了 Wenzel 方程, 认为液滴在粗糙表面上的接触是一种复合接触, 当表面较疏水时, 液滴不能完全润湿凹槽, 液滴与表面之间有空气存在, 所以表观上的固-液接触面实际上由固-液接触面和气-液接触面共同组成. 复合表面的表观接触角  $\theta_c$  可以表示为

$$\cos \theta_c = -1 + f (\cos \theta_e + 1), \quad (2)$$

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51821004) 和国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0601801) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mxj@ncepu.edu.cn

其中  $f$  表示与液体接触的实际固体表面占比, 称为相面积分数.

液滴在固体表面的润湿性主要取决于表面的化学组成<sup>[10–15]</sup>、微结构形貌<sup>[16–18]</sup>和几何结构尺寸<sup>[15,19–21]</sup>. He 等<sup>[22]</sup>采用实验方法研究了水滴在不同浸润性和几何参数的表面上的润湿行为, 研究表明, 当水滴直接在固体基板沉积时形成接触角较大的 Cassie 润湿状态, 当水滴以一定高度降落到表面时形成接触角较小的 Wenzel 润湿状态. Bico 等<sup>[23]</sup>讨论了液滴在纳米结构表面的润湿行为及不同润湿状态转换的可能性. 结果发现增大柱高和柱宽、减小柱间距均有利于 Cassie 液滴的形成. Marmur<sup>[21]</sup>通过计算润湿面积定量评价液滴在粗糙表面的润湿行为. 研究结果补充了 Wenzel<sup>[8]</sup>和 Cassie<sup>[9]</sup>理论. 由于实验技术条件和理论模型的限制, 当液滴的特征尺度为微纳米级别时, 表面积与体积的比值明显增大, 宏观尺度下能够忽略的某些影响因素 (分子间的范德瓦耳斯力、液体流动出现的壁面滑移效应、传热过程出现的温度阶跃等) 变得不容忽视. 因此, 在微纳尺度下, 物理现象所具有的尺度效应和界面效应逐渐成为探究润湿和传热等宏观尺度现象影响机理的重要因素. 近年来, 分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟技术快速发展, 并被广泛应用于探究纳米尺度下分子间相互作用及机理. Shi 和 Dhir<sup>[24]</sup>讨论了采用 MD 模拟得到的水滴在铂表面润湿的接触角和氙液滴在铂表面润湿的接触角, 与实验中水滴在铝表面润湿的接触角的关系, 发现上述三种接触角随体系温度的变化规律一致, 均随温度的增加而降低. Li 等<sup>[19]</sup>研究了氙液滴在固体铂表面上的润湿行为, 结果表明, 液滴的接触角及总蒸发量随表面浸润性的增加而减小. Yong 和 Zhang<sup>[25]</sup>研究了改变柱高和相面积分数, 汞液滴在固体铜沟槽上的润湿特性, 并将模拟结果与 Wenzel<sup>[8]</sup>和 Cassie<sup>[9]</sup>理论预测结果对比, 发现液滴在疏水表面润湿的接触角模拟值与理论计算值符合较好, 然而液滴在亲水表面润湿的接触角模拟值较理论计算值偏大, 造成该现象的原因是纳米尺度下亲水表面高的边缘密度使得钉扎效应明显. Saha 等<sup>[18]</sup>研究了水滴在不同几何参数 (柱高、柱宽、柱间距) 的石墨表面上的润湿特性, 发现在最佳柱间距下, 相较水滴在方柱列表面上的润湿, 水滴在圆柱列表面上的润湿具有更高的流动性. Chen 等<sup>[15]</sup>研究了不同参数 (柱高、柱间距

和水滴尺寸) 对 Wenzel 状态向 Cassie 状态自发转换的影响. 结果表明, 水滴在硅表面上润湿状态的转换分为固-液接触面积减小和水滴上升两个阶段. 当柱高位于 21.72—48.87 Å 时, 上述润湿转换过程发生的概率随液滴尺寸的减小和柱间距的增大而减小.

目前文献对液滴润湿行为的研究主要集中于栅栏形、方柱阵列等规则形状的纳米结构<sup>[15,20]</sup>, 而低表面张力的流体容易渗入凹槽形成黏滞力较强的润湿接触, 导致液滴不易从表面脱离, 给超疏水表面的制备带来困难, 因此增强能量势垒实现复合接触成为一个重大的挑战. 可重入结构 (如“T”或蘑菇形状及悬垂形结构等) 逐渐成为研究者关注的焦点. Savoy 和 Escobedo<sup>[26]</sup>采用 MD 方法模拟了不同尺寸的液滴在“T”形结构上的润湿行为, 发现润湿与方柱相同高度的该结构表面需要克服更高的能量势垒, 一定程度上增强了表面疏水性. Wang 等<sup>[27]</sup>通过实验方法研究了不同表面边缘角和工质对液滴润湿特性的影响, 结果表明, 尖锐的表面边缘带来的强钉扎作用, 可以显著改变液滴在表面的接触角和润湿状态. Zhu 等<sup>[28]</sup>采用 MD 方法研究了不同参数 (固体底角、表面浸润性) 对水滴润湿状态转换的影响, 研究表明, Cassie 态向 Wenzel 态转换的临界本征接触角对固体底角有很强的依赖性, 而 Wenzel 态向 Cassie 态转换的临界本征接触角与固体底角呈相反的规律, 并通过模拟宏观降雨计算了润湿转换的自由能垒, 定量评估 Cassie 状态的稳定性. 本文提出了三种不同形貌 (纵截面分别为倒梯形、长方形和正梯形) 的纳米结构表面, 采用 MD 方法研究纳米结构倾角 (60°, 90°和 120°) 及表面浸润性对液滴润湿行为的影响, 为提高 Cassie 状态的稳定性、制备亲水材料的超疏水表面和强化滴状凝结换热提供一定指导意义. 本模拟采用开源 MD 模拟软件 LAMMPS 实现, 原子位型可视化采用 OVTTO 软件.

## 2 模型建立及模拟细节

### 2.1 模型构建

本文采用 MD 方法研究了纳米液滴在不同粗糙表面的润湿行为. 图 1(a) 为初始状态的 MD 模型. 模拟体系的大小为  $L_x \times L_y \times L_z = 19.58 \text{ nm} \times 19.58 \text{ nm} \times 17.62 \text{ nm}$ ,  $x$  和  $y$  方向采用周期性边

界条件,  $z$  方向采用固定边界条件. 整个体系温度恒定为 100 K (本文计算侧重于亚临界压力下的气-液相平衡, 该温度低于氩的临界温度 150.7 K, 100 K 对应的饱和压力为 0.32377 MPa, 同样低于氩的临界压力 4.863 MPa). 图 1(b) 为物理模型的俯视图, 其中红、黄色原子代表固体壁面的 Pt 原子, 固体基板厚度  $\delta$  为  $3\sigma$ , 共 6 层原子. 按照面心立方晶格结构排布, 密度为  $21.45 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , 晶格常数为  $1.15\sigma$ , 其 (111) 晶面与液体原子接触. 纳米结构形状如图 1(c) 所示, 对应三种倾角  $\varphi$  ( $60^\circ$ ,  $90^\circ$  和  $120^\circ$ ), 固体原子数为 28806—43958 个. 蓝色原子代表液滴原子 Ar, 因为 Ar 属于单原子分子, 氩原子间的 Lennard-Jones (LJ) 势函数具有广泛的理论和实验研究基础, 可定性地表征水滴在固体表面的润湿模拟 [22,29]. 液滴的初始结构为类固体原子排布的面心立方晶格晶格结构, 在体系温度下的

饱和密度为  $1.31 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , 晶格常数为  $1.72\sigma$ . 初始状态, 氩原子全部设置为液体原子, 相空间中气相氩原子数目为零. 根据纳米尺度与原子尺度量级的比较 ( $D \geq 10\sigma$ ), 本模拟中液滴直径选取  $D = 26\sigma$  (8.86 nm) [25,27], 原子数量为 7131 个, 对应的液滴体积为  $364.2 \text{ nm}^3$ .

前文依据 Wenzel [8] 及 Cassie 和 Baxter [9] 的理论分别给出了粗糙度因子  $r$  及相面积分数  $f$  的定义, 并在图 2(a)—(c) 中利用不同颜色的线段显示, 其中  $A_{sl}$  代表固-液实际接触面积,  $A_{lv}$  代表气-液接触面积,  $A_{pr}$  代表投影面积. 下面结合图 2(d) 对相关参数作如下设定, 黑色虚线包围区域作为一个单元, 单个纳米结构顶部宽度设为  $w$ , 即上表面圆直径, 高度设为  $h$ , 相邻柱间顶部宽度为  $s$ , 纳米结构倾角为  $\varphi$ , 粗糙度因子  $r$  及相面积分数  $f$  计算如下:

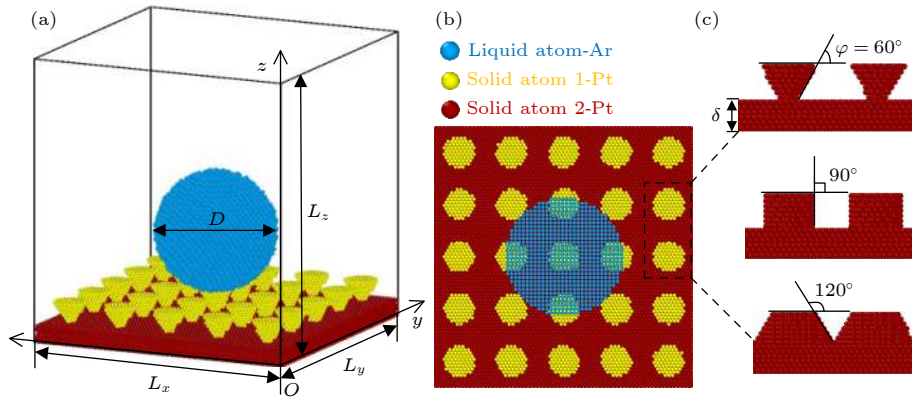


图 1 (a) 初始状态下的模拟系统图; (b) 系统俯视图; (c) 纳米结构示意图

Fig. 1. (a) Diagram of a simulated system in initial state; (b) top view of system; (c) schematic diagram of nanostructure.

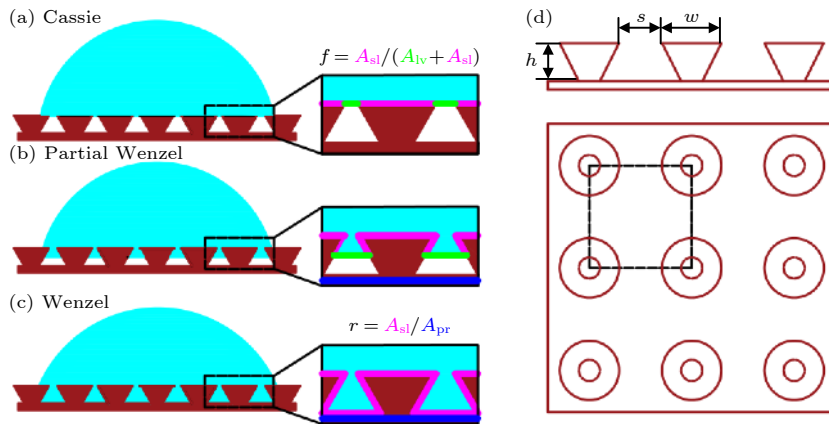


图 2 (a) Cassie, (b) Partial Wenzel, (c) Wenzel 润湿状态的示意图; (d) 粗糙度因子  $r$  及相面积分数  $f$  确定的示意图

Fig. 2. Sketches for (a) Cassie, (b) Partial Wenzel and (c) Wenzel wetting states; (d) schematic diagram for determining roughness factor  $r$  and phase area fraction  $f$ .

$$r = 1 + \frac{\pi h \left( \frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\tan \varphi} \right) \left( w - \frac{h}{\tan \varphi} \right)}{(w + s)^2}, \quad (3)$$

$$f = \frac{\pi w^2}{4(w + s)^2}. \quad (4)$$

将各结构的几何参数代入 (3) 式和 (4) 式, 可得不同  $\varphi$  的粗糙因子  $r$  和相面积分数  $f$ , 具体见表 1.

表 1 三种粗糙表面对应的结构参数  
Table 1. Structural parameters corresponding to three rough surfaces.

$\varphi/(^\circ)$	$w/\sigma$	$s/\sigma$	$h/\sigma$	$r$	$f$
60	6.9	4.6	4.025	1.758	0.283
90	6.9	4.6	4.025	1.660	0.283
120	6.9	4.6	4.025	1.509	0.283

## 2.2 模拟体系控制方程

不同种原子间的相互作用采用修正后的 LJ 势能模型, 表达式为<sup>[30]</sup>

$$\phi(r) = 4\alpha\epsilon_{sl} \left[ \left( \frac{\sigma_{sl}}{r} \right)^{12} - \beta \left( \frac{\sigma_{sl}}{r} \right)^6 \right], \quad (5)$$

式中  $r$  为原子间距, 由 Lorentz-Berthelot 守则<sup>[31]</sup> 可得能量参数  $\epsilon_{sl} = \sqrt{\epsilon_1 \cdot \epsilon_s}$ , 特征尺寸  $\sigma_{sl} = (\sigma_s + \sigma_1)/2$ . 调节能量系数  $\alpha$  和尺度系数  $\beta$  可以改变固-液间的相互作用力, 得到不同的浸润性. 其中不同类型的原子对应的特征尺寸分别为  $\sigma_s = 0.2475$  nm,  $\sigma_1 = 0.3405$  nm; 能量参数分别为  $\epsilon_s = 8.35 \times 10^{-20}$  J,  $\epsilon_1 = 1.67 \times 10^{-21}$  J. 模拟过程中的截断半径设为  $3.0\sigma$ . 对于距离大于  $3.0\sigma$  的原子, 原

子间相互作用可忽略不计.

采用 Velocity-Verlet 算法求解运动方程, 时间步长取  $\Delta t = 0.002346\tau$ , 其中  $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$  为 LJ 约化时间常数. 模拟过程对系统采用正则系综 (NVT), 维持体系温度为定值  $T = 0.827\epsilon/k_B$ ,  $k_B$  为玻尔兹曼常数, 采取 Langevin 方法控温. 体系运行 100 万步 (对应时间 5 ns) 后达到平衡. 为保证数据的有效性, 平衡后再继续运行 100 万步对相关结果进行统计平均.

通过调节固-液势能参数 ( $\alpha$  和  $\beta$ ) 可以改变表面浸润性, 图 3(a) 为体系内无量纲势能随粒子间距的变化曲线. 势能  $\phi$  随原子间距  $r$  的增大先减小后增大, 最后趋于稳定. 势阱深度代表固体原子对液体原子的束缚程度, 随固-液势能参数的增大而增大. 当吸收的能量不足以克服势能壁垒的限制时, 液体原子在平衡位置附近振动, 呈类固体排列. 图 3(b) 为本征接触角  $\theta_c$  (液滴站立在光滑表面上时, 在气-液-固三相交点处作气-液界面切线, 此切线与固-液界面间的夹角) 随固-液作用参数  $\beta$  的变化曲线. 结果显示,  $\theta_c$  与  $\beta$  呈线性关系. 本文选取了七种不同的浸润性,  $\alpha = 0.14$ ,  $\beta$  分别为 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55 和 0.6, 对应的  $\theta_c$  分别为  $157.6^\circ$ ,  $143.5^\circ$ ,  $129.4^\circ$ ,  $114.5^\circ$ ,  $101.3^\circ$ ,  $84.6^\circ$  和  $68.9^\circ$ .

## 2.3 接触角的标定

图 4 给出了三种润湿模式下液滴的密度云图及接触角测量方法. 不同颜色表示不同的数密度范围, 通过拟合连接气-液界面的等密度点, 得到等密度曲线, 图中蓝色实线代表液体主体密度与气体主

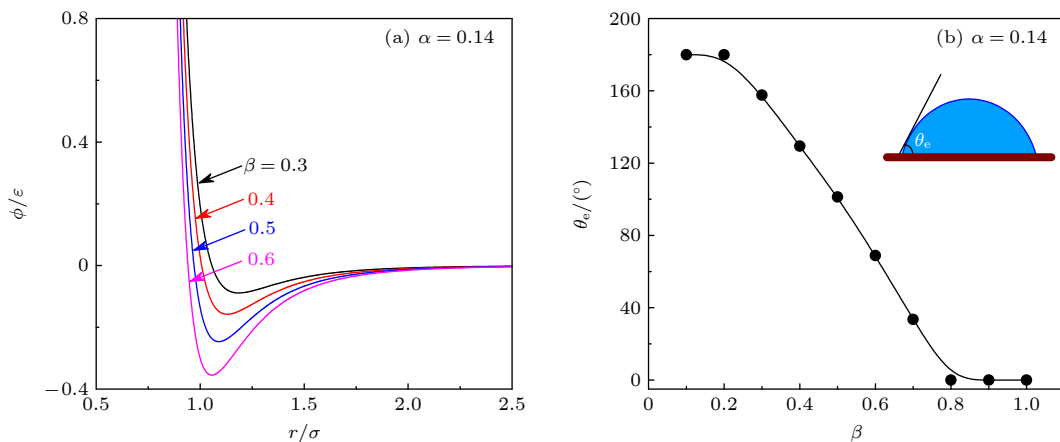


图 3 (a) 无量纲势能随粒子间距的变化曲线; (b) 本征接触角随表面浸润性的变化曲线

Fig. 3. (a) Variation curves of dimensionless potential energy with particle spacing; (b) change curves of intrinsic contact angle with surface wettability.

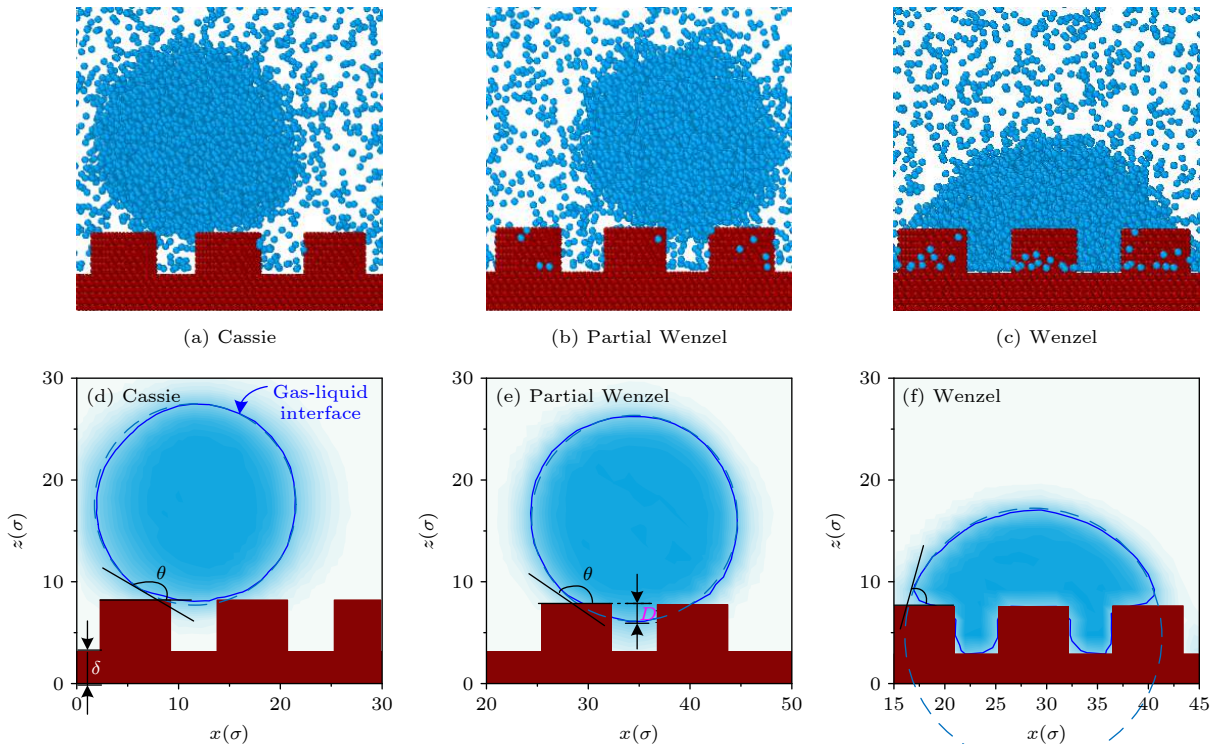


图 4 液滴在粗糙表面上三种润湿模式下的 (a)—(c) 密度云图及 (d)—(f) 接触角

Fig. 4. (a)–(c) Density nephograms and (d)–(f) contact angles of droplets in three wetting modes on rough surfaces.

体密度的平均值, 即  $\rho^* = (\rho_l + \rho_v)/2$ . 红色区域代表固体基板与纳米结构, 蓝色虚线代表对气-液界面进行圆形拟合得到的液滴外形轮廓线. 不同润湿模式均选取纳米结构顶部与液滴接触部分作为测量基准 (图 4(d)–(f) 中黑色实线所示), 与液滴外部轮廓线做切线, 与水平面夹角即为液滴在粗糙表面的表观接触角  $\theta$ , 简化表达统一写成接触角. 图 4(e) 中标示的  $D$  代表液滴在粗糙表面的渗透深度, 渗透深度与纳米结构高度之比为渗透率  $P$ , 表示液滴的润湿程度. 采用文献 [32] 中液滴润湿状态的划分方法, 以润湿程度  $P$  区分液滴润湿状态, 其中 Cassie 模式,  $P \leq 20\%$ ; Wenzel 模式,  $P = 100\%$ ; Partial Wenzel 模式,  $20\% < P < 100\%$ .

### 3 结果与讨论

#### 3.1 表面浸润性及纳米结构倾角对接触角的影响

纳米液滴在润湿过程中, 表面张力和分子间作用力是液滴变形与移动的驱动力, 控制液滴在垂直及水平方向的移动. 初始模拟环境为真空状态, 由于空间内压差及分子间力的作用, 在液滴演化过程

中, 氩原子逐渐离开液滴进入气相区域发生扩散, 随着气相原子数目不断增多, 气相空间压力趋于饱和, 液滴处于稳定状态. 图 5(a)–(c) 代表不同  $\theta_e$  和  $\varphi$  对应的液滴润湿平衡位型图. 当  $\theta_e = 157.6^\circ$  时, 液滴润湿过程中固-液接触面积较小, 导致表面张力在垂直方向的分量远大于固-液相互作用力, 使得液滴无法稳定在固体表面而发生脱离 (Dewetting 状态). 王文辉 [33] 研究结果中也提到了类似的现象.

为表示不同  $\varphi$  和  $\theta_e$  下液滴在固体表面的润湿程度, 图 5(d) 给出了渗透率 ( $P$ ) 随浸润性 ( $\theta_e$ ) 的变化曲线. 随着  $\theta_e$  的减小, 分子间作用力逐渐占主导地位,  $P$  由 0 增至 100%, 液滴逐渐向 Wenzel 模式过渡. 随着  $\varphi$  的减小,  $P$  不断减小, 一定程度上降低了液体原子向纳米结构凹槽渗透的能力.

在宏观实际中, 固体表面的各种微小结构对润湿性能都会产生一定影响, 液滴在固体表面的润湿状态和接触角会随着表面浸润性、几何尺寸和纳米结构倾角的改变而发生变化. 如图 6(a) 所示, 在相同纳米结构倾角 ( $\varphi$ ) 下, 固体表面上的  $\theta$  随着  $\theta_e$  的增加而增加. 而在相同浸润性 ( $\theta_e$ ) 下, 按照润湿模式和液体进入凹槽的数目  $N_p$  ( $N_p$  的统计方法

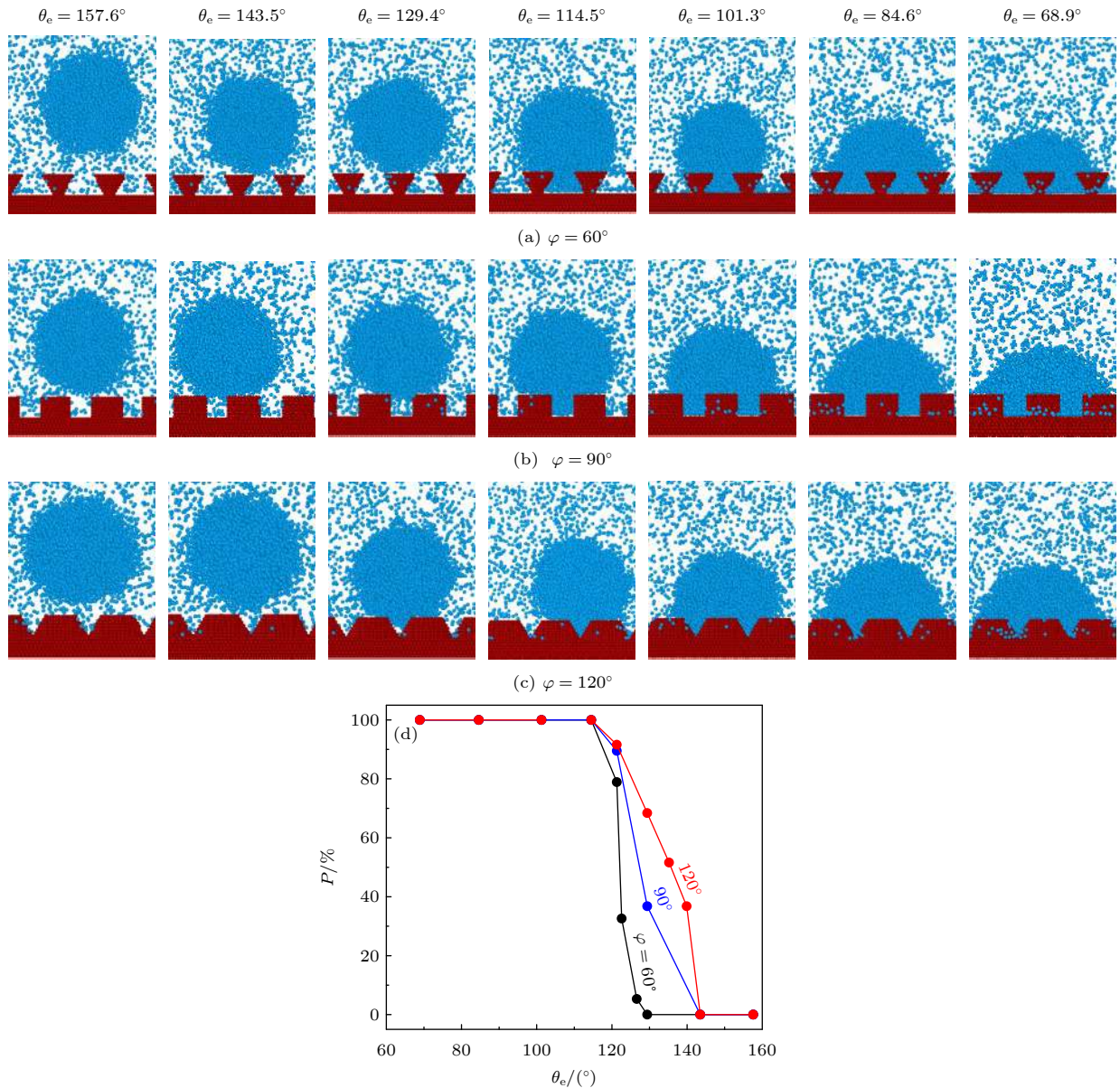


图 5 (a)–(c) 当  $\varphi = 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$  时, 不同  $\theta_e$  的平衡状态位型图; (d) 当  $\varphi = 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$  时, 渗透率随表面浸润性的变化曲线  
 Fig. 5. (a)–(c) Bitmaps of equilibrium states for different  $\theta_e$  with  $\varphi = 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ ; (d) permeability curves with surface wettability with  $\varphi = 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ .

为: 截取沿  $z$  方向  $7\sigma$  的位型图对应的俯视图), 可将  $\theta$  随着  $\varphi$  的变化划分为 I 和 II 两类.

在 I 类情况下,  $\theta$  随着  $\varphi$  的增加而增加. 当  $\theta_e = 84.6^\circ$  (润湿模式与  $N_p$  相同) 时, 液滴在固体表面呈 Wenzel 状态 (图 5(a)–(c) 所示), 对应的  $N_p = 4$  (图 6(b) 所示), 此时  $\theta_{60^\circ} < \theta_{90^\circ} < \theta_{120^\circ}$ . 造成上述现象的原因是, 单个凹槽的体积随着  $\varphi$  的增加而减小, 导致纳米结构内部可容纳的总原子数 ( $N_{\text{total}}$ ) 随  $\varphi$  的增加而减小 (图 6(c) 所示).

在 II 类情况下,  $\theta$  随着  $\varphi$  的增加而减小. 当  $\theta_e = 129.4^\circ$  (润湿模式不同、 $N_p$  相同) 时, 随着  $\varphi$  的

增加, 润湿模式依次为 Cassie, Partial Wenzel 和 Partial Wenzel, 对应的  $N_p = 1$  (图 6(b)), 此时,  $\theta_{60^\circ} > \theta_{90^\circ} > \theta_{120^\circ}$ . 主要原因为:  $\varphi$  对液体原子向凹槽内部的渗透能力有一定影响, 且  $N_{\text{total}}$  随着  $\varphi$  的增加逐渐增加 (图 6(c)); 当  $\theta_e = 101.3^\circ$  (润湿模式相同、 $N_p$  不同) 时, 液滴在固体表面呈 Wenzel 状态 (图 5(a)–(c)), 对应的  $N_{p, 90^\circ} = N_{p, 120^\circ} = 4$  和  $N_{p, 60^\circ} = 1$  (图 6(c)), 此时,  $\theta_{60^\circ} > \theta_{90^\circ} > \theta_{120^\circ}$ . 造成上述现象的原因是: 当液滴外缘位于纳米结构边缘时, 高的表面边缘密度导致近壁面处接触线固定, 限制了液体原子的水平移动.

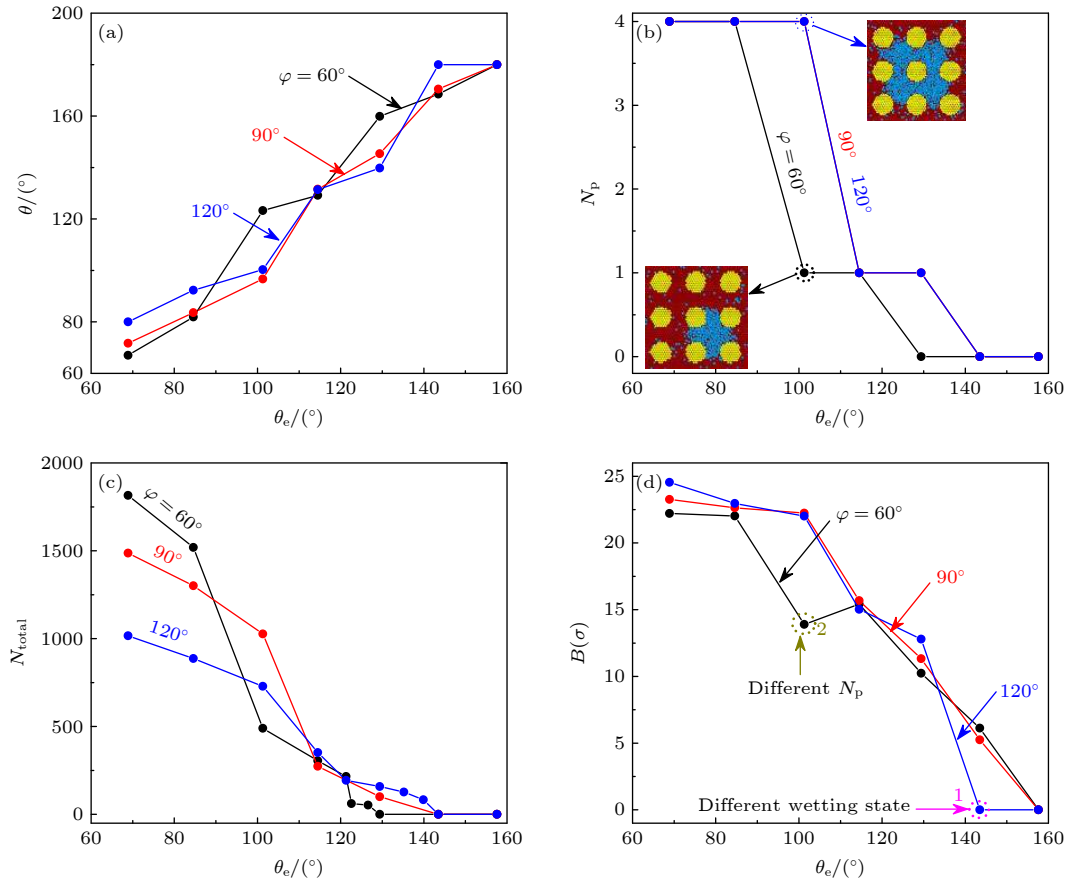


图 6 (a) 当  $\varphi = 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$  时, 表现接触角随  $\theta_e$  的变化曲线; (b) 液体润湿凹槽数目随  $\theta_e$  的变化曲线, 其中,  $\varphi = 90^\circ$  和  $120^\circ$  时的曲线完全重合; (c) 液体原子渗入到凹槽的数量随  $\theta_e$  的变化曲线; (d) 液滴基底圆半径随  $\theta_e$  的变化曲线

Fig. 6. (a) Curves of apparent contact angle with  $\theta_e$  when  $\varphi = 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ ; (b) change curves of the number of liquid wetting grooves with  $\theta_e$ , where the curves at  $\varphi = 90^\circ$  and  $120^\circ$  are completely coincident; (c) amount of liquid atoms entering the groove varies with  $\theta_e$ ; (d) change curves of the droplet base circle radius with  $\theta_e$ .

此外由图 6(d) 可知, 对于相同纳米结构倾角 ( $\varphi$ ) 的固体表面, 基底圆半径  $B$  (指纳米结构顶部固-液接触面积对应的半径) 随  $\theta_e$  的减小而增大, 表明浸润性越强, 液滴在粗糙表面的铺展程度越大. 对于相同浸润性的固体表面,  $B$  随  $\varphi$  的增大而增大. 但  $\varphi = 120^\circ$  与  $60^\circ$  时,  $B$  存在突降, 如图 6(d) 中 1 和 2 标识所示, 其中标识 2 对应的表面浸润性下, 呈现相反的变化规律. 出现该现象的原因是不同  $\varphi$  对应的润湿状态或  $N_p$  不同. 当  $\theta_e = 143.5^\circ$  时 (图 6(d) 中的标识 1),  $\varphi = 60^\circ$  与  $90^\circ$  对应的为 Cassie 状态, 而  $\varphi = 120^\circ$  对应的为 Dewetting 状态; 当  $\theta_e = 101.3^\circ$  时 (图 6(d) 中的标识 2),  $\varphi = 90^\circ$  与  $120^\circ$  对应的  $N_p = 4$ , 而  $\varphi = 60^\circ$  对应的  $N_p = 1$ .

## 3.2 理论计算与 MD 模拟比较

### 3.2.1 理论自由能的计算

本节中建立三维空间内液滴在粗糙表面的润

湿模型, 假设液滴分布为球型, 每种状态的总能量为液滴和其接触表面之间所产生的所有能量之和. 系统的自由能差可表示为

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_{\text{int}} + E_g \\ &= A_{\text{lv}}\sigma_{\text{lv}} + A_{\text{sl}}(\sigma_{\text{sl}} - \sigma_{\text{sv}}) + F_g, \end{aligned} \quad (6)$$

固体表面上的 Young 方程为

$$\sigma_{\text{sv}} = \sigma_{\text{sl}} + \sigma_{\text{lv}} \cos \theta_e, \quad (7)$$

结合 (6) 式和 (7) 式得到:

$$\Delta E = \sigma_{\text{lv}} (A_{\text{lv}} - A_{\text{sl}} \cos \theta_e) + F_g. \quad (8)$$

(6) 式对于微观系统的能量计算同样适用<sup>[34,35]</sup>. 值得指出的是, 纳米尺度下重力对液滴动力学行为的影响很小, 所以本文忽略了纳米液滴的重力. 即公式中的重力项  $F_g = 0$ . 其中,  $\Delta E_{\text{int}}$  为固体表面上有无液滴时的固-液-气界面能差值;  $E_g$  为重力势能;  $\sigma_{\text{lv}}$  为气-液表面张力,  $A_{\text{lv}}$  为气-液接触面积,  $A_{\text{sl}}$  为固-液接触面积.



对于 Cassie 模型:

$$A_{lv}^C = 2\pi R^2(1 - \cos \theta_C) + \pi B^2(1 - f), \quad (9)$$

$$A_{ls}^C = \pi B^2 f, \quad (10)$$

$$\Delta E_C = \sigma_{lv} \{ 2\pi R^2(1 - \cos \theta_C) + \pi B^2 [1 - f(1 + \cos \theta_e)] \}; \quad (11)$$

对于 Wenzel 模型:

$$A_{lv}^W = 2\pi R^2(1 - \cos \theta_W), \quad (12)$$

$$A_{ls}^W = \pi B^2 r, \quad (13)$$

$$\Delta E_W = \sigma_{lv} [2\pi R^2(1 - \cos \theta_W) - \pi B^2 r \cos \theta_e]. \quad (14)$$

这里  $R$  为液滴半径,  $B$  为基底圆半径, 表达式为

$$B = R \sin \theta. \quad (15)$$

### 3.2.2 理论预测与模拟结果的比较

图 7(a)–(c) 为理论自由能的计算结果, 且对比 MD 模拟结果 (图 5), 发现二者符合较好. 当  $\theta_e = 129.4^\circ$ ,  $\varphi = 90^\circ$  时, 理论预测结果显示  $\Delta E_W > \Delta E_C$ , 基于自由能最低原理判断液滴呈 Cassie 润湿模式, MD 模拟结果同样得出该表面浸润性下液滴呈 Cassie 润湿模式.

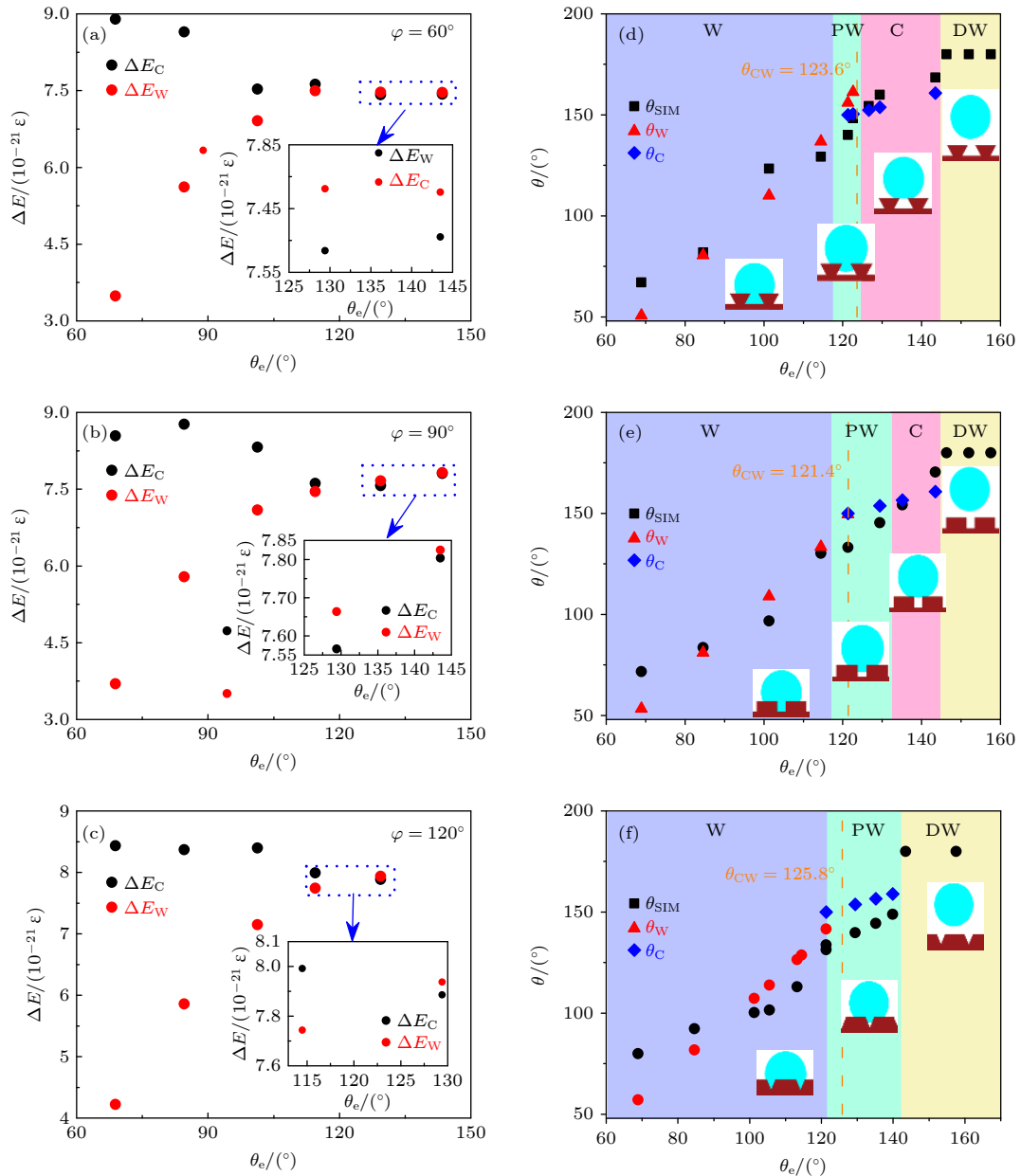


图 7 (a)–(c) 不同  $\varphi$  和  $\theta_e$  下的理论自由能值; (d)–(f) 不同  $\varphi$  和  $\theta_e$  下接触角的变化

Fig. 7. (a)–(c) Theoretical free energy values under different  $\varphi$  and  $\theta_e$ ; (d)–(f) change of contact angle under different  $\varphi$  and  $\theta_e$ .

由图 7(d)—(f) 发现,  $\theta$  随  $\theta_e$  增加而增加, 变化趋势与  $\varphi$  无关, 但数值上存在略微差别. 通过对处于 C (Cassie) 和 W (Wenzel) 两种区域内的模拟值 ( $\theta_{\text{SIM}}$ ) 与对应润湿模式的预测值 ( $\theta_C, \theta_W$ ) 进行比较, 发现在不同  $\varphi$  值下,  $\theta_C$  都近似等于  $\theta_{\text{SIM}}$ ; 在大多数情况下  $\theta_W$  与  $\theta_{\text{SIM}}$  符合良好. 但  $\theta_e = 68.9^\circ$  时  $\theta_{\text{SIM}} > \theta_W$ , 此时液滴外缘位于纳米结构边缘 (图 5), 高表面边缘密度使得接触线固定, 钉扎作用显著, 但 Wenzel 与 Cassie 理论模型未考虑上述钉扎效应的影响, 所以理论预测值偏小. 而处于 PW (Partial Wenzel) 区域的  $\theta_{\text{SIM}}$  与  $\theta_C, \theta_W$  的大小关系为  $\theta_W < \theta_{\text{SIM}} < \theta_C$ , 且渗透程度越高,  $\theta_{\text{SIM}}$  越接近  $\theta_W$ . 通过理论公式 ( $\cos \theta_{\text{CW}} = \frac{f-1}{r-f}$ ) 计算的 C 与 W 润湿模式的转换接触角  $\theta_{\text{CW}}$  近乎相等 ( $\theta_{\text{CW}, 60^\circ} = 123.6^\circ, \theta_{\text{CW}, 90^\circ} = 121.4^\circ, \theta_{\text{CW}, 120^\circ} = 125.8^\circ$ ), 均位于 PW 区域.

### 3.2.3 不同浸润性及纳米结构倾角下的润湿模式分区

为了讨论不同  $\theta_e$  和  $\varphi$  对润湿模式的影响, 对润湿模式进行统计 (如图 8 所示). 研究发现, 可将  $\varphi$ - $\theta_e$  相图划分为 4 个区域: C, W, PW 和 DW (Dewetting), 随着  $\theta_e$  的增加, 液滴逐渐实现 W→PW→C→DW 的润湿转换.

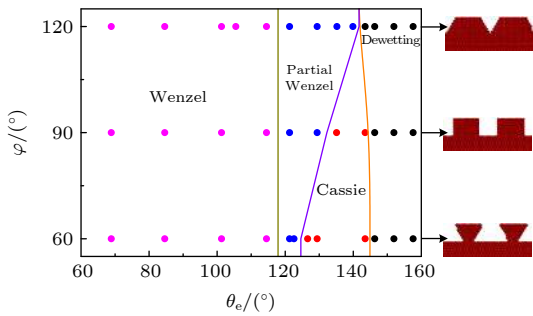


图 8 不同  $\varphi$  和  $\theta_e$  下的润湿模式分区图  
Fig. 8. Wetting mode partition diagram under different  $\varphi$  and  $\theta_e$ .

在  $60^\circ < \theta_e < 118^\circ$  时, 液滴在纳米结构表面呈现 W 状态, 该润湿状态在相图中占比最高, 约为总区域面积的 1/2, 在该区域内表面浸润性占主导作用 (即固-液间作用力较强). 随着  $\theta_e$  的增加 ( $125^\circ < \theta_e < 145^\circ$ ), 液滴在纳米结构表面呈现 C 与 PW 状态, 且 C 与 PW 区域分别呈三角形和反梯形分布, 两种润湿区域所占面积近乎相等. 其中 C 区域面积随  $\varphi$  的减小而增大, 表明  $\varphi$  减小增

强了由锐边效应引起的钉扎作用, 使得壁面外缘可以容纳更多的流体原子; 但当  $\varphi$  较大时 ( $\varphi \geq 120^\circ$ ) 不存在 C 状态, 微柱列表面的液体原子在毛细力和固-液相互作用力<sup>[27]</sup>的共同作用下, 更容易渗透至纳米结构内部, 不利于形成超疏水表面. 在  $\theta_e > 145^\circ$  时, 液滴在纳米结构表面呈现 DW 状态, 表面张力占主导作用 (即固-液间作用力较弱), 且发现在该区域内固体原子数目随  $\varphi$  的增加而增加.

## 4 结 论

采用 MD 方法研究不同纳米结构倾角 ( $\varphi$ ) 及表面浸润性 ( $\theta_e$ ) 下, 结构尺寸与液滴大小相当时, 纳米氩液滴在粗糙铂表面的润湿行为. 讨论表观接触角的影响因素及检验是否符合 Wenzel 及 Cassie 理论预测模型<sup>[8,9]</sup>, 根据不同结构及浸润性进行润湿模式分区. 具体结论如下:

1) 液滴在不同纳米结构倾角 ( $60^\circ, 90^\circ$  和  $120^\circ$ ) 及浸润性的表面达到润湿平衡后存在四种润湿状态, 分别为 Dewetting, Cassie, Partial Wenzel 和 Wenzel, 随着表面浸润性的减弱, 润湿状态逐渐由 Wenzel 向 Dewetting 过渡;

2) 通过比较表观接触角模拟值 ( $\theta_{\text{SIM}}$ ) 与理论预测值 ( $\theta_W, \theta_C$ ) 的大小关系, 发现不同纳米结构倾角在 Cassie 与 Wenzel 润湿状态的表观模拟值与预测值基本符合, 而 Partial Wenzel 润湿状态由于部分液体原子渗入凹槽内, 模拟值较预测值偏小 ( $\theta_{\text{SIM}} < \theta_C$ ), 且渗透程度越高  $\theta_{\text{SIM}}$  越接近  $\theta_W$ ;

3) 不同润湿模式基本满足自由能最小原理, 根据  $\varphi$  和  $\theta_e$  对润湿模式进行分区: 随着浸润性  $\theta_e$  的减小,  $\varphi$  对最终润湿状态的影响减弱, 尤其当  $\theta_e < 118^\circ$  时, 液滴在纳米结构表面均呈 Wenzel 状态; 对于超疏水表面 ( $118^\circ < \theta_e < 145^\circ$ ), 倒梯形 ( $\varphi = 60^\circ$ ) 纳米结构有利于保持 Cassie 状态, 而正梯形 ( $\varphi = 120^\circ$ ) 纳米结构容易形成 Partial Wenzel 液滴, 其一由于  $\varphi$  减小增强了锐边效应引起的钉扎作用, 相同浸润性降低了液体原子向凹槽内渗透的能力, 其二是当液滴扩散至纳米结构外缘时, 可以容纳更多的流体原子.

## 参考文献

[1] Qiang W L 2018 *M. S. Thesis* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [强伟丽 2018 硕士学位论文 (大连:

- 大连理工大学]]
- [2] Wen R F, Zhong L, Peng B L, Xu W, Ma X H 2015 *Appl. Therm. Eng.* **88** 265
- [3] Birbarah P, Miljkovic N 2017 *Int. J. Heat Mass Transfer* **114** 1025
- [4] Neinhuis C, Barthlott W 1997 *Ann. Bot.* **79** 667
- [5] Lin F, Li S H, Li Y S, Li H J, Zhang L J, Zhai J, Song Y L, Liu B Q, Jiang L, Zhu D B 2002 *Adv. Mater.* **14** 24
- [6] Blosser R 2003 *Nat. Mater.* **2** 301
- [7] Xie J, Xu J L, Shang W, Zhang K 2018 *Int. J. Heat Mass Transfer* **127** 1170
- [8] Wenzel R N 1936 *J. Ind. Eng. Chem.* **28** 988
- [9] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546
- [10] Zhuang Y X, Hansen O, Knieling T, Wang C, Rombach P, Lang W, Benecke W, Kehlenbeck M, Koblitz J 2007 *J. Microelectromech. Syst.* **16** 1451
- [11] Nishino T, Meguro M, Nakamae K, Matsushita M, Ueda Y 1999 *Langmuir* **15** 4321
- [12] Li Y S, Quéré D, Lv C J, Zheng Q S 2017 *Mono Super Mater.* **114** 3387
- [13] Fu T, Wu N N, Lu C, Wang J B, Wang Q L 2019 *Mol. Simulat.* **45** 35
- [14] Shahraz A, Borhan A, Fichthorn K A 2013 *Langmuir* **29** 11632
- [15] Chen S, Wang J, Chen D 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 18529
- [16] Wang J J, Li T, Li Y F, Duan Y R, Jiang Y Y, Arandiyana H, Li H 2018 *Molecules* **23** 2407
- [17] Mao Y, Chen C L, Zhang Y 2013 *Appl. Phys. A* **111** 747
- [18] Saha J K, Matin M A, Jang J, Jang J 2013 *Bull. Korean Chem. Soc.* **34** 1047
- [19] Li Q, Wang B, Chen Y, Zhao Z 2016 *Chem. Phys. Lett.* **662** 73
- [20] Wang J, Chen S, Chen D 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 30533
- [21] Marmur A 2004 *Langmuir* **20** 3517
- [22] He B, Patankar N A, Lee J 2003 *Langmuir* **19** 4999
- [23] Bico J, Uwe T, Quéré D 2002 *Colloids Surf., A* **206** 41
- [24] Shi B, Dhir V K 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 204715
- [25] Yong X, Zhang L T 2009 *Langmuir* **25** 5045
- [26] Savoy E S, Escobedo F A 2012 *Langmuir* **28** 16080
- [27] Wang Z, Lin K, Zhao Y 2019 *Colloid Interface Sci.* **552** 563
- [28] Zhu C Q, Gao Y R, Huang Y Y, Li H, Meng S, Francisco J S, Zeng X C 2017 *Nanoscale* **9** 18240
- [29] Zhang J J 2020 *Ph. D. Dissertation* (Anhui: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [章佳健 2020 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [30] Niu Z X, Huang T, Chen Y 2018 *Front. Phys.-Beijing* **13** 137804
- [31] Nagayama G, Kawagoe M, Tokunaga A, Tsuruta T 2010 *Int. J. Therm. Sci.* **49** 59
- [32] Chen J X, Chen W Y, Xie Y J, Wang Z G, Qin J B 2017 *Appl. Surf. Sci.* **396** 1058
- [33] Wang W H 2018 *M. S. Thesis* (Haerbin: Harbin Engineering University) (in Chinese) [王文辉 2018 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工程大学)]
- [34] Li W, Amirfazli A 2005 *J. Colloid Interface Sci.* **292** 195
- [35] Shahraz A, Borhan A, Fichthorn A K A 2012 *Langmuir* **28** 14227

# Effects of base angle and wettability of nanostructures on droplet wetting behaviors\*

Li Wen<sup>1)</sup> Ma Xiao-Jing<sup>1)†</sup> Xu Jin-Liang<sup>1)2)</sup> Wang Yan<sup>1)</sup> Lei Jun-Peng<sup>1)</sup>

1) (*Beijing Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer for Low Grade Energy Utilization, North China Electric Power University, Beijing 102206, China*)

2) (*Key Laboratory of Power Station Energy Transfer Conversion and System, Ministry of Education, North China Electric Power University, Beijing 102206, China*)

( Received 23 September 2020; revised manuscript received 20 February 2021 )

## Abstract

The wetting modes of droplet on nanostructure surface including Cassie, Partial Wenzel, and Wenzel are of great importance in enhancing the condensation heat transfer, surface self-cleaning and oil-water separation. Previous studies focused mainly on the behaviors of droplets on the surface of nano-pillar structures. In this work, the wetting behaviors of argon nanodroplet on platinum surface is investigated by the molecular dynamics simulations. The effects of nanostructure geometry parameters and characteristic contact angle  $\theta_e$  on the wetting mode and the transition between different modes are investigated. The three-dimensional simulation box includes a bottom wall containing trapezoid wires (TWs) with different geometry parameters and other five surfaces. The TWs are populated on the wall based on the array arrangement. The periodic boundary conditions are imposed on the four side surfaces of the simulation box. The base angles of the side surface of TW with respect to horizontal plane are chosen as  $60^\circ$  (inverted TW),  $90^\circ$  (rectangular pin fin) and  $120^\circ$  (TW), respectively. For all the three base angles, the nanostructure surface can be completely wetted by liquid, behaving as the Wenzel mode when  $\theta_e < 118^\circ$ , under which the gaps of nanostructures are filled with liquid. However, when the characteristic contact angle  $\theta_e$  is in a range of  $118^\circ$ – $145^\circ$ , the base angles of nanostructures have different effects on wetting modes. The surface with inverted TWs ( $60^\circ$  base angle) is conducive to keeping droplet in Cassie mode, in which the liquid does not penetrate into any gap of nanostructures. The surface with rectangular pin fins behaves as either Partial Wenzel mode or Cassie mode. The transition between the two modes takes place at  $\theta_e \sim 130^\circ$ . The surface with TWs ( $120^\circ$  base angle) keeps the droplet in Partial Wenzel mode, in which the gaps of nanostructures are partially wetted by liquid. For  $\theta_e$  larger than  $145^\circ$ , the dewetting process takes place on the surface of the nanostructure, in which the droplet leaves the solid surface. We conclude that the wetting modes on nanostructured surface satisfy the minimum surface energy principle. Our work discloses a new finding that the surface with inverted TWs is easy to maintain Cassie mode, which is good for dropwise condensation applications.

**Keywords:** droplet, nano-structure, wetting mode, molecular dynamics

**PACS:** 61.30.Pq, 61.46.–w, 68.08.Bc, 71.15.Pd

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201584

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51821004) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFB0601801).

† Corresponding author. E-mail: [mxj@ncepu.edu.cn](mailto:mxj@ncepu.edu.cn)