



## 纳米液滴撞击柱状固体表面动态行为的分子动力学模拟

潘伶 张昊 林国斌

### Molecular dynamics simulation on dynamic behaviors of nanodroplets impinging on solid surfaces decorated with nanopillars

Pan Ling Zhang Hao Lin Guo-Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 134704 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210094

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210094>

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

#### 水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报. 2018, 67(5): 054702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172174>

#### 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>

#### 非晶态合金表面的水润湿动力学

Wetting kinetics of water droplets on the metallic glass

物理学报. 2017, 66(17): 176101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.176101>

#### 分子动力学模拟冷却速率对非晶合金结构与变形行为的影响

Molecular dynamics simulation of effect of cooling rate on the microstructures and deformation behaviors in metallic glasses

物理学报. 2020, 69(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191781>

#### 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>

#### Fe合金FCC-BCC原子尺度台阶型马氏体相界面迁移行为的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics simulation of migration behavior of FCC-BCC atomic terrace-step phase boundary in iron-based alloy

物理学报. 2020, 69(13): 136102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191903>

# 纳米液滴撞击柱状固体表面动态行为的分子动力学模拟\*

潘伶<sup>†</sup> 张昊 林国斌

(福州大学机械工程及自动化学院, 福州 350108)

(2021年1月15日收到; 2021年2月7日收到修改稿)

液滴撞击固体表面是一种广泛存在于工农业生产中的现象. 随着微纳技术的发展, 纳米液滴撞击行为的定量描述有待完善. 采用分子动力学模拟纳米水滴撞击柱状粗糙铜固体表面的动态行为. 分别在液滴速度为 2—15 Å/ps, 五种方柱高度和六种固体表面特征能的情况下分析液滴的动态特征. 结果表明, 随着液滴初始速度  $V_0$  的增加, 其最终稳定状态先由 Cassie 态 ( $V_0 = 2-3$  Å/ps) 转变为 Wenzel 态 ( $V_0 = 4-10$  Å/ps), 然后再次呈现 Cassie 态 ( $V_0 = 11-13$  Å/ps). 当  $V_0 > 13$  Å/ps 时, 液滴发生弹跳. 液滴最大铺展时间  $t_{\max}$  与  $V_0$  关系曲线中存在拐点, 并针对不同速度区域提出  $t_{\max}$  与  $V_0$  的关系式. 随着方柱高度的增加, 液滴的稳定状态由 Wenzel 向 Cassie 态转变, 液滴稳定状态的铺展半径逐渐减小. 固体表面特征能  $\epsilon_s$  的增大使得液滴的铺展能力增强, 液滴铺展后的回缩现象逐渐减弱直至消失.

**关键词:** 纳米液滴, 分子动力学模拟, 撞击, 动态行为

**PACS:** 47.55.dr, 47.61.-k, 47.55.nd

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210094

## 1 引言

液滴撞击固体表面的现象在工农业生产生活中广泛存在, 如喷墨打印<sup>[1]</sup>、农药喷洒<sup>[2]</sup>、喷雾冷却<sup>[3]</sup>和生物打印<sup>[4]</sup>等. 液滴撞击固体表面的动态过程主要受到液滴速度、液滴成分和固体表面润湿特性等的影响<sup>[5]</sup>. 固体表面润湿性能的差异主要由接触角  $\theta$  体现. 不同的表面可以实现自清洁<sup>[6]</sup>、防止结冰<sup>[7]</sup>和雾水收集<sup>[8]</sup>等功能.

大量试验展示了宏观液滴撞击固体表面的动态行为, 并将动态过程大致分为撞击、铺展、回缩、弹跳或停留<sup>[9-11]</sup>四个阶段. Gu 等<sup>[12]</sup>使用激光-电化学沉积的方法制备微纳复合结构的超疏水铜表面, 对液滴撞击下 Cassie 状态的稳定性进行了研

究. Qi 等<sup>[13]</sup>研究了液滴撞击固体表面时下方气层的变化, 发现气层厚度随着温度的增加而增加、随着液滴粘度和韦伯数的增加而降低.

尽管液滴撞击固体表面的动态行为受到了众多的关注, 但由于工业生产不断向微纳领域发展, 纳米液滴与宏观液滴存在很多差异, 目前在纳米液滴撞击粗糙固体表面动态行为的研究仍不完善. 由于实物试验无法清楚地展示液滴撞击过程中更多的细节, 而采用分子动力学 (MD) 模拟的方法可以从原子尺度探究纳米液滴的润湿、撞击、聚并和弹跳的机理<sup>[14-17]</sup>. Liu 等<sup>[18]</sup>通过 MD 模拟了纳米液滴撞击带有脊状结构的超疏水表面, 提出脊状结构能够促进液滴的弹跳并减少液滴与固体表面的接触时间, 提高弹跳速度. Wang 等<sup>[19]</sup>通过 MD 模拟了聚合物液滴撞击疏水表面的过程, 分析液滴内部

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51875105, 51875106)、福建省产学研合作项目 (批准号: 2020H6025) 和晋江市福大科教园区发展中心科研项目 (批准号: 2019-JJFDKY-54) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: panling@fzu.edu.cn

的速度分布并提出粘性耗散机制. Yin 等<sup>[20]</sup>分析了两个等大小的液滴撞击光滑表面后的动态过程,发现当液滴速度较高时撞击后的液滴会在交界处产生径向射流现象.

本文采用分子动力学方法模拟纳米水滴撞击柱状粗糙铜固体表面的动态行为. 在较大初始速度范围内分析液滴的动态行为, 得到最大铺展时间  $t_{\max}$  与初始速度  $V_0$  的关系式, 并通过改变方柱高度  $H$  及固体的表面特征能  $\varepsilon_s$ , 探究其对液滴动态行为的影响及作用机理.

## 2 模型的建立

图 1 是纳米液滴撞击截面为正方形的柱状固体表面初始构型. 固体表面由以面心立方 (FCC) 方式排列的铜原子构成, 晶格常数为  $3.615 \text{ \AA}$ <sup>[21]</sup>. 水分子采用 TIP4P 模型<sup>[22]</sup>, 氧原子电荷为  $-1.0484e$ , 氢原子电荷为  $+0.5242e$ , 键长为  $0.9572 \text{ \AA}$ , 键角为  $104.520^\circ$ . 相比较其他模型, TIP4P 模型能够更好地表征水的动态特性<sup>[23]</sup>. 液滴半径为  $35 \text{ \AA}$ , 由 5991 个水分子组成. 为防止液滴初始结构中有原子重叠, 造成液滴内部相互作用过大而使计算无法收敛, 水分子之间按照体心立方 (BCC) 晶格排列, 晶格常数由 298 K 下水的密度值决定. 模型在  $x, y, z$  方向的总体尺寸分别为:  $318.120, 318.120$  和  $200 \text{ \AA}$ . 足够大的模拟盒子尺寸是为了防止在模拟过程中, 模拟体系与周围的镜像体系产生联系. 初始态液滴保持静止, 其最低处与固体表面的距离为  $15 \text{ \AA}$ , 该距离是为确保在能量最小化和弛豫过程中两者间没有相互作用. 方柱高度  $H = 18.075 \text{ \AA}$ , 相邻方柱间距  $B = 3.615 \text{ \AA}$ , 方柱截面边长  $W = 7.230 \text{ \AA}$ ,  $y$  方向尺寸与  $x$  方向尺寸一致.

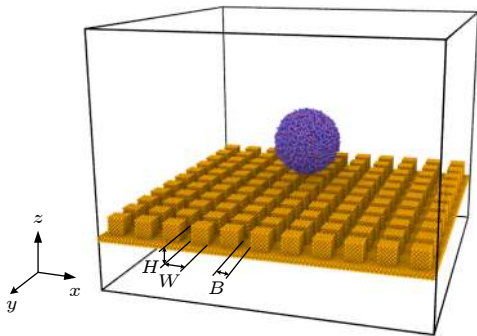


图 1 模拟体系的初始构型

Fig. 1. Initial configuration of the simulation system.

## 3 模拟方法

采用大规模原子/分子并行模拟器 (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, LAMMPS<sup>[24]</sup>) 编程实现整个模拟过程. 模型的各个方向均采用周期性边界条件以消除边界影响. 为了在保证模拟结果正确的同时提高计算效率, 采用 SHAKE 算法对水分子的键长和键角加以约束, 同时将固体原子约束在初始平衡位置<sup>[25-28]</sup>. 水分子与铜原子之间、铜原子与铜原子间均采用 12-6 Lennard-Jones(LJ) 势函数描述相互作用<sup>[18,20]</sup>. 水分子间的相互作用为<sup>[29]</sup>

$$U = 4\varepsilon_{OO} \left[ \left( \frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}} \right)^6 \right] + \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 \frac{q_{ia}q_{jb}}{4\pi\varepsilon_0 r_{ia,jb}}, \quad (1)$$

其中  $r_{OO}$  为两水分子  $i, j$  中氧原子间的距离;  $\varepsilon_{OO}, \sigma_{OO}$  分别为氧原子间的相互作用参数;  $r_{ia,jb}$  为水分子  $i$  中电荷位置  $a$  与水分子  $j$  中电荷位置  $b$  的距离,  $q_{ia}, q_{jb}$  分别为  $a$  和  $b$  处的电荷量;  $\varepsilon_0$  为真空中介电常数. 氧的相互作用参数  $\varepsilon_O = 0.1628 \text{ kcal/mol}$ ;  $\sigma_O = 3.1644 \text{ \AA}$ ; 铜的相互作用参数  $\varepsilon_{Cu} = 0.2379 \text{ kcal/mol}$ ,  $\sigma_{Cu} = 2.3400 \text{ \AA}$ <sup>[30]</sup>.

水和铜之间的 LJ 相互作用参数  $\sigma_{mn}$  和  $\varepsilon_{mn}$  由 Lorentz-Berthelot 规则<sup>[31]</sup> 获得

$$\sigma_{mn} = \frac{1}{2}(\sigma_m + \sigma_n), \quad (2)$$

$$\varepsilon_{mn} = \sqrt{\varepsilon_m \varepsilon_n}, \quad (3)$$

其中  $\sigma_m, \varepsilon_m, \sigma_n, \varepsilon_n$  分别是原子  $m, n$  的势能参数.

模拟过程中 LJ 相互作用和库伦相互作用的截断半径分别取为  $10 \text{ \AA}$  和  $12 \text{ \AA}$ . 采用 Velocity-Verlet 算法求解牛顿运动方程, 积分时间步长为  $1 \text{ fs}$ , 采用 PPPM 算法 (particle-particle particle mesh) 计算长程库仑力<sup>[32,33]</sup>.

为使模拟过程更符合物理规律, 确保模拟结果的准确, 首先对非平衡态的初始体系进行能量最小化, 随后对其进行 NVT 系综下的弛豫. 弛豫过程选择 Nose-Hoover 方法进行控温<sup>[34,35]</sup>, 目标温度为  $298 \text{ K}$ . 弛豫过程中, 水分子的速度设置符合 Maxwell-Boltzmann 分布. 经过足够长时间的弛

豫, 模拟体系达到能量稳定状态, 此时模拟区域中有气相水分子存在<sup>[36]</sup>. 然后, 取消 NVT 系综, 消除对温度的控制, 对模拟体系施加 NVE 系综, 同时对液滴施加竖直向下的初始速度  $V_0$ , 当液滴刚接触固体表面时开始数据收集.

## 4 结果与讨论

### 4.1 液滴接触角的计算

接触角是表征固体表面性能的重要参数. 为了计算液滴在光滑铜表面的接触角, 用小立方体对模拟体系进行划分, 立方体的尺寸为  $1 \text{ \AA} \times 1 \text{ \AA} \times 1 \text{ \AA}$ . 由于液滴在  $x$ - $y$  平面投影的对称性, 故只分析右半部分. 计算每个立方体内水分子的密度进而获得液滴密度云图, 如图 2 所示. 选择密度为  $0.5 \text{ g/cm}^3$  的等密度线作为液态-气态的分界线<sup>[16,30]</sup> (图 2 中黑色曲线). 液滴的形状可假设为圆的一部分, 根据圆的方程 (4) 式拟合出液滴轮廓, 进而根据 (5) 式计算接触角  $\theta$ <sup>[30]</sup>.

$$(x - a)^2 + (z - b)^2 = R^2, \quad (4)$$

$$\theta = \arcsin\left(\frac{b - z_{\text{sub}}}{R}\right) + 90^\circ, \quad (5)$$

其中  $a$ ,  $b$  分别是圆心的  $x$  和  $z$  方向坐标;  $R$  是圆的半径;  $z_{\text{sub}}$  为基面位置. 计算得到  $\theta = 108.7^\circ$ . 已有试验测得液滴在光滑铜表面上的接触角为  $102^\circ$ <sup>[37]</sup>, 模拟值与试验值相近. 误差主要来源于试验与模拟过程中铜表面的光滑程度差异.

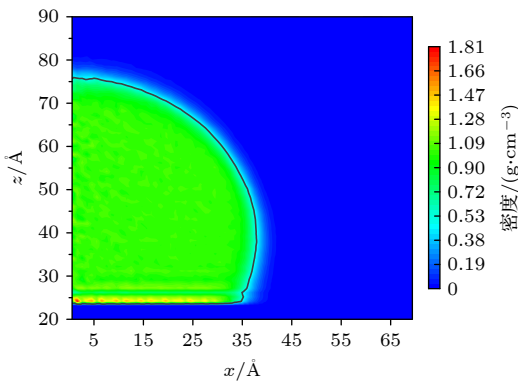


图 2 液滴右半部分密度云图  
Fig. 2. Density profile of the right-sided droplet.

### 4.2 液滴初始半径对动态行为的影响

对半径分别为 35, 40, 及 45  $\text{\AA}$  的液滴在光滑表面和柱状固体表面的铺展过程进行分析. 由图 3

可知, 尽管液滴的半径不同, 但无量纲量  $R/R_0$  ( $R$  是铺展半径, 即液滴与固体表面接触区域的半径;  $R_0$  是液滴初始半径) 随铺展时间  $t$  的变化高度重合, 最大相对误差为 6.9%. 为在保证模拟精度的同时提高计算效率, 采用  $R_0 = 35 \text{ \AA}$  的液滴进行进一步的研究.

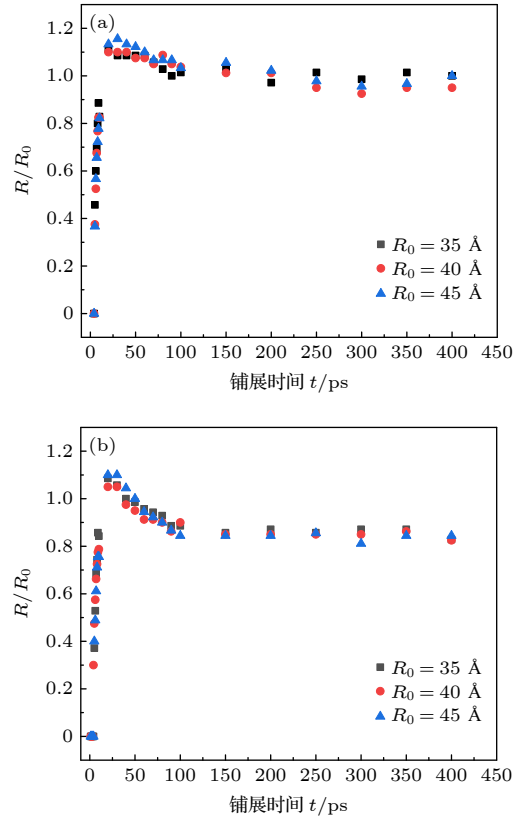


图 3 液滴尺寸对铺展时间  $t$  的影响 (a) 液滴在光滑固体表面上; (b) 液滴在柱状固体表面上

Fig. 3. Effects of droplets size on spreading time: (a) Droplets on the flat solid surfaces; (b) droplets on the nanopillared solid surfaces.

### 4.3 初始速度的影响

由于尺度差异, 纳米液滴需要更大的初始速度  $V_0$  才能获得与宏观液滴相似的变形<sup>[38]</sup>, 也只有在高速的情况下, 纳米液滴才能与宏观或试验中的液滴有相同的韦伯数  $We$ :

$$We = \rho R_0 V_0^2 / \gamma, \quad (6)$$

其中  $\rho$  为液滴密度;  $\gamma$  为表面张力. 因此对  $V_0 = 2\text{--}15 \text{ \AA/ps}$  的液滴撞击柱状固体表面的动态行为进行模拟. 当液滴停留在固体表面上时, 根据液滴是否完全充满粗糙结构可以分为 Wenzel 态和 Cassie 态<sup>[39]</sup>. 图 4 展示了液滴的动态行为. 将液滴

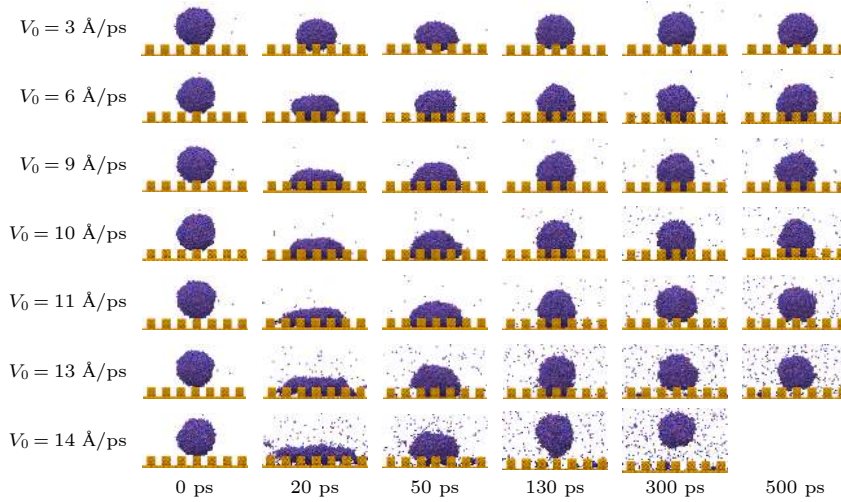


图 4 不同速度的液滴撞击柱状固体表面的动态行为

Fig. 4. Dynamic behaviors of droplets with various velocities impinging on nanopillared solid surfaces.

铺展后小幅波动或液滴弹跳后处于匀速运动的状态定义为稳定状态 (匀速运动对应图 5 中  $V_0 = 15 \text{ \AA/ps}$  的液滴在 150 ps 后质心高度  $h$  与  $t$  基本呈线性关系阶段). 不同  $V_0$  的液滴其稳定态的润湿模式如表 1 所列.

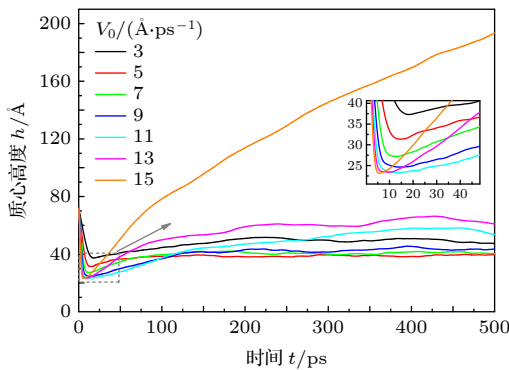


图 5 液滴质心高度  $h$  随铺展时间  $t$  的变化

Fig. 5. Time evolution of central height of droplets with different velocities.

表 1 液滴撞击柱状固体表面稳定状态时的润湿模式

Table 1. Wetting patterns of steady state of droplets impinging on nanopillared solid surfaces.

$V_0/(\text{\AA}\cdot\text{ps}^{-1})$	2—3	4—10	11—13	14—15
润湿模式	Cassie	Wenzel	Cassie	弹跳

当  $V_0 = 3 \text{ \AA/ps}$  时, 液滴具有的动能较小, 铺展过程中很快被消耗完, 在表面张力的作用下, 变形的液滴开始回缩, 液滴最终呈现 Cassie 态. 随着  $V_0$  增加至  $5\text{--}9 \text{ \AA/ps}$ , 具有更高动能的液滴促使铺展区域进一步扩展. 在回缩阶段, 由于液滴完全充满柱间空隙并接触固体表面底层, 固液间相互作

用增强, 液滴的表面能不足以克服该相互作用, 液滴最终呈现 Wenzel 态. 当  $V_0$  进一步增大至  $11\text{--}13 \text{ \AA/ps}$ , 回缩阶段液滴的表面能虽然可以克服前述两者的吸引, 但未能克服柱状结构上表面对液滴的吸引, 从而近似球状地停留在固体表面上呈现 Cassie 态. 当  $V_0$  继续增加至  $14 \text{ \AA/ps}$  时, 液滴在 130 ps 时被拉伸产生显著变形, 最终完全挣脱固体表面的吸引发生弹跳. 液滴发生弹跳的临界速度为  $13 \text{ \AA/ps}$ . 需要指出, 尽管在  $V_0$  较大时, 有部分水分子脱离液滴主体, 以  $V_0 = 14 \text{ \AA/ps}$  为例对液滴前后尺寸进行计算, 液滴尺寸仅有 4% 的改变, 即脱离液滴主体的水分子由于占比很小, 其对液滴动态过程研究的影响可以忽略.

液滴质心高度  $h$  的变化如图 5 所示, 质心高度最小值  $h_{\min}$  随着液滴初始速度  $V_0$  的增大而逐渐降低. 这是因为液滴速度的增大使其具有更大的动能进行铺展, 增大了液滴铺展面积,  $h_{\min}$  随之减小.

图 6 为液滴最大铺展时间  $t_{\max}$  随  $V_0$  的变化.  $t_{\max}$  定义为液滴从接触固体表面至达到最大铺展状态所需时间. 根据变化规律不同, 将其按  $V_0$  大小分为低速区 ( $0\text{--}6 \text{ \AA/ps}$ )、中速区 ( $6\text{--}9 \text{ \AA/ps}$ ) 和高速区 ( $9\text{--}15 \text{ \AA/ps}$ ).  $t_{\max}$  与  $V_0$  的关系如下式所示:

$$t_{\max} = \begin{cases} 28V_0^{-0.559}, & 2 < V_0 \leq 6 \text{ \AA/ps}, \\ 0.157(V_0 - 6)^{2.520} + 10, & 6 < V_0 < 9 \text{ \AA/ps}, \\ 0.089V_0^3 - 3.412V_0^2 + 41.285V_0 - 148, & 9 \leq V_0 < 15 \text{ \AA/ps}. \end{cases} \quad (7)$$

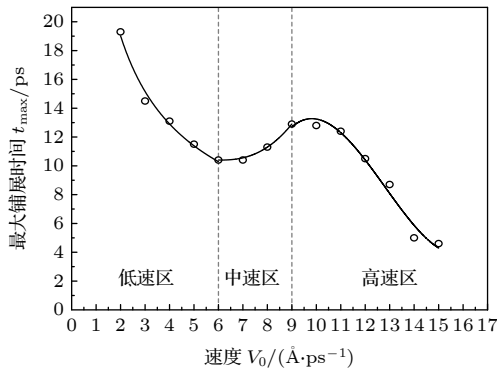


图 6 最大铺展时间  $t_{\max}$  随速度  $V_0$  的变化

Fig. 6. The dependence of the maximum spreading time of droplets on velocities.

$V_0$  处于低速区的液滴,  $t_{\max}$  随  $V_0$  的增加逐渐减小. 当  $V_0$  增加到 6—9 Å/ps 中速区, 图线出现拐点,  $t_{\max}$  有增加的趋势. 为探究拐点出现的原因,

$V_0$  为 2—15 Å/ps 的液滴其最大铺展状态展示如图 7. 速度处于 2—6 Å/ps 低速区的液滴撞击固体表面后在柱顶铺展, 但由于受到钉扎效应<sup>[40, 41]</sup>的影响, 铺展半径几乎没有增加, 而接触角却显著增大.

$V_0$  处于 6—9 Å/ps 中速区的液滴, 由于动能的增加, 液滴得以克服钉扎效应带来的铺展阻碍. 液滴开始进入并向更多的方柱间隙铺展. 由于克服钉扎效应消耗了液滴的动能, 导致液滴继续铺展的速度降低.  $V_0$  较小的液滴其动能很快被消耗尽, 而  $V_0$  较大的液滴有着相对高的动能, 其动能的耗尽需要更多的时间, 也即增加了液滴达到最大铺展状态所需时间  $t_{\max}$ .

当  $V_0$  达到 9—15 Å/ps 的高速区时, 液滴开始向更多的方柱顶铺展. 虽然铺展过程中同样受到钉扎效应的阻碍, 但液滴有着足够高的动能可以将其克服. 因此  $t_{\max}$  仍呈现下降趋势.

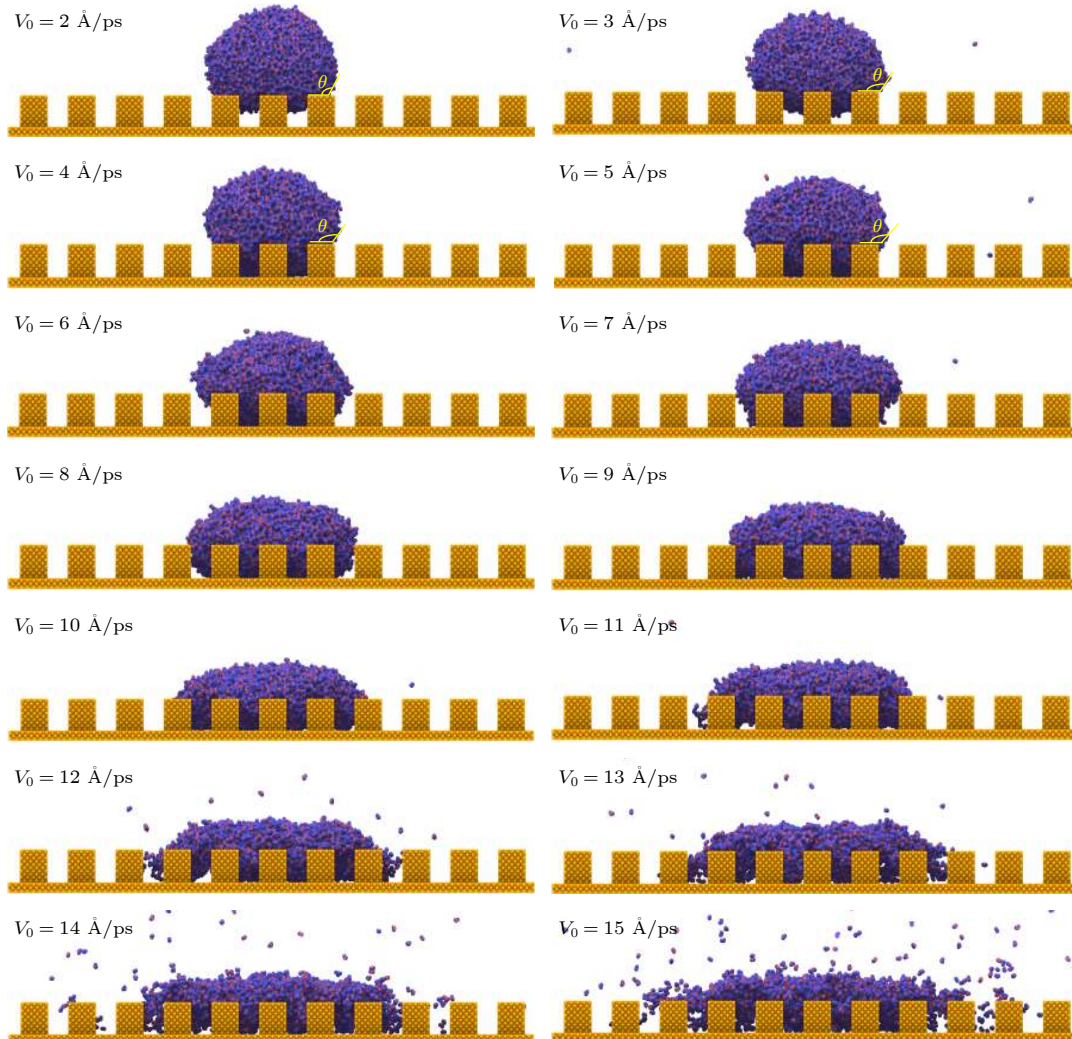


图 7 不同速度液滴的最大铺展状态

Fig. 7. The maximum spreading states of droplets with different velocities.

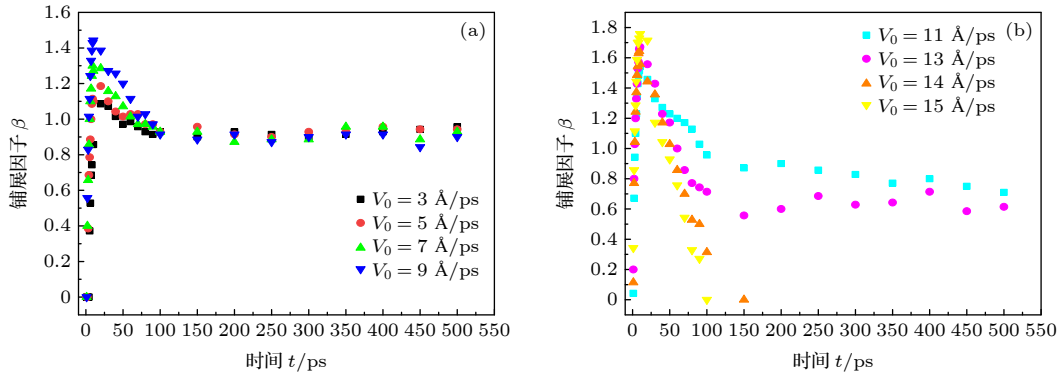


图 8 不同初始速度的液滴铺展因子  $\beta$  随时间  $t$  的变化 (a)  $V_0 = 3-9 \text{ \AA/ps}$ ; (b)  $V_0 = 11-15 \text{ \AA/ps}$

Fig. 8. Time evolution of spreading factor for droplets with different velocities: (a)  $V_0 = 3-9 \text{ \AA/ps}$ ; (b)  $V_0 = 11-15 \text{ \AA/ps}$ .

为定量描述液滴的动态铺展, 定义铺展半径  $R$  与初始半径  $R_0$  的比值为铺展因子  $\beta$ . 图 8 是不同  $V_0$  的液滴其  $\beta$  随时间  $t$  的变化. 由图 8 可见, 随着  $V_0$  的增加最大铺展因子  $\beta_{\text{max}}$  逐渐增大, 当  $V_0$  增大到  $15 \text{ \AA/ps}$  时,  $\beta_{\text{max}} = 1.757$ . 当  $V_0 < 9 \text{ \AA/ps}$  时, 液滴稳定态的  $\beta$  基本相等. 当  $V_0 > 9 \text{ \AA/ps}$  时, 液滴稳定态的  $\beta$  逐渐减小, 直到  $V_0$  增至  $14 \text{ \AA/ps}$  时, 弹跳离开固体表面, 此时  $\beta = 0$ .

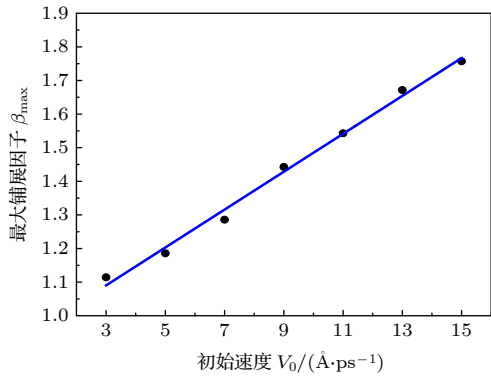


图 9 不同初始速度液滴的最大铺展因子  $\beta_{\text{max}}$

Fig. 9. The maximum spreading factor of droplets with different velocities.

图 9 为不同  $V_0$  的液滴对应的最大铺展因子  $\beta_{\text{max}}$ , 两者近似线性关系, 拟合得到该线性方程为

$$\beta_{\text{max}} = 0.056V_0 + 0.921. \quad (8)$$

#### 4.4 方柱高度的影响

选定  $V_0$  为  $3 \text{ \AA/ps}$  的液滴, 改变方柱高度  $H$ , 探究其对液滴动态行为的影响. 设置方柱高度分别  $H_1 = 10.845 \text{ \AA}$ ,  $H_2 = 14.460 \text{ \AA}$ ,  $H_3 = 18.075 \text{ \AA}$ ,  $H_4 = 21.690 \text{ \AA}$  和  $H_5 = 25.305 \text{ \AA}$ . 图 10 和表 2 展示了液滴撞击后的稳定状态及润湿模式. 当方柱高度为  $H_1$  和  $H_2$  时, 液滴完全充满方柱间隙, 呈现 Wenzel 态; 当方柱高度为  $H_3$ ,  $H_4$  和  $H_5$  时, 液滴渗入方柱间隙的深度随着高度的增加而减小.

图 11 记录了方柱高度为  $H_5$  时, 不同时刻液滴底部的  $z$  向坐标. 在模拟过程中  $z_{\text{min}} = 20 \text{ \AA}$ . 据此, 可得到液滴渗入方柱间隙最大深度为  $8.920 \text{ \AA}$ , 与固体表面底层最大距离为  $16.385 \text{ \AA}$ , 大于 LJ 势的截断半径  $10 \text{ \AA}$ , 因此可以认为方柱高度为  $H_5$  的固体表面, 液滴的动态行为不受固体表面底层影响. 对方柱高度为  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  和  $H_4$  的表面, 假设

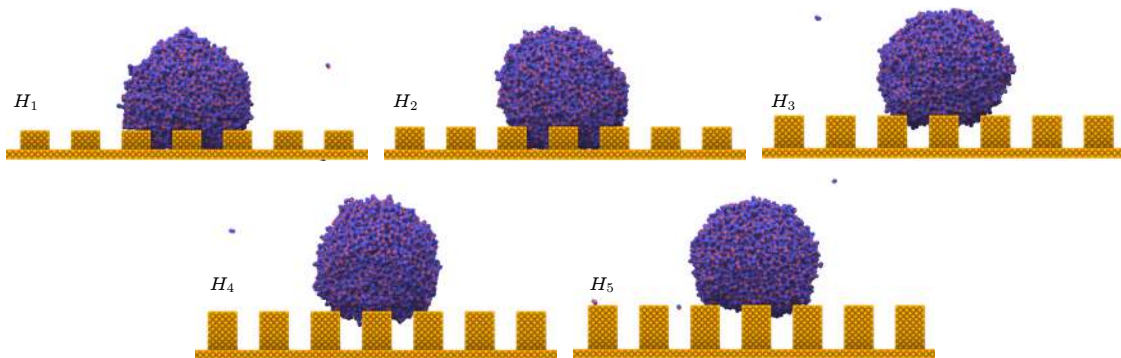


图 10 液滴撞击不同方柱高度固体表面的稳定状态

Fig. 10. Steady states of droplets impinging on solid surfaces with nanopillars of different height.

液滴不受固体表面底层影响, 其在动态过程中与固体表面底层最大距离分别为: 1.925 Å, 5.540 Å, 9.155 Å和 12.770 Å. 可见当方柱高度为  $H_1$  和  $H_2$  时, 液滴能够完全充满方柱间隙处于 Wenzel 态, 是因为液滴与固体表面底层的距离过近, 明显小于 LJ 势的截断半径, 此时固液间有着非常大的吸引力.

图 12 展示了液滴撞击不同高度柱状固体表面时质心高度  $h$  的变化. 对于  $H_1$  和  $H_2$ ,  $h$  在经历前期的下降后几乎保持水平且两者基本重合. 表明当液滴能够完全充满方柱间隙时, 方柱高度

表 2 液滴撞击不同高度柱状表面后的稳态润湿模式

Table 2. Wetting patterns of steady state of droplets impinging on surfaces with different height nanopillars.

方柱高度	$H_1$	$H_2$	$H_3$	$H_4$	$H_5$
	10.845 Å	14.460 Å	18.075 Å	21.690 Å	25.305 Å
润湿模式	Wenzel	Wenzel	Cassie	Cassie	Cassie

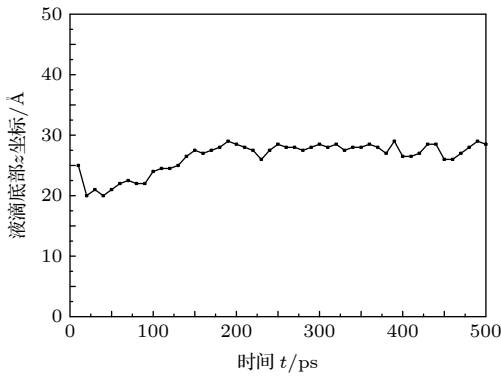


图 11 不同时刻液滴底部  $z$  坐标

Fig. 11. Time evolution of  $z$  coordinates for the bottom of droplets.

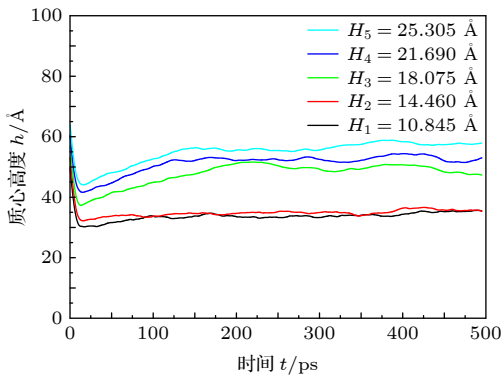


图 12 不同方柱高度对液滴质心高度的影响

Fig. 12. Effects of nanopillars with different height on centroid height of droplets.

的变化对  $h$  没有影响. 但当方柱高度达到临界值 18.075 Å 时, 液滴最终呈现 Cassie 态,  $h$  有突然的增加. 当方柱高度  $H > 18.075$  Å 时, 对应液滴质心高度的增加量等于方柱高度的增加. 由图 13 可知, 方柱高度为  $H_1$  和  $H_5$ , 液滴达到稳态时  $\beta$  约为 0.800, 小于其他三种情况, 表明随着  $H$  的增加, 液滴的铺展能力减小. 方柱高度的变化对  $\beta_{\max}$  几乎没有影响且液滴在达到最大铺展状态前  $\beta$  基本一致. 因此, 方柱高度对铺展过程的影响主要作用在液滴的回缩阶段.

图 14 展示了不同高度的方柱对液滴稳定状态下铺展半径  $R$  的影响. 随着  $H$  的增加, 液滴稳定时  $R$  逐渐下降且下降程度逐渐减小, 表明  $H$  虽然对液滴的铺展过程有影响, 但影响逐渐减弱.

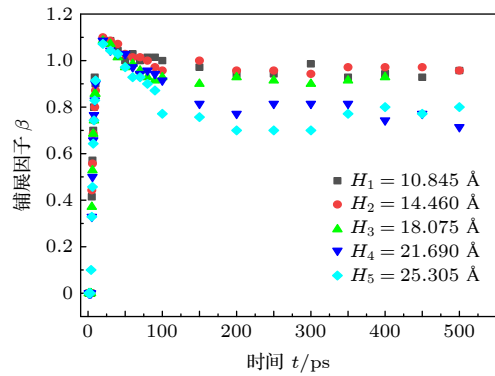


图 13 方柱高度对铺展因子的影响

Fig. 13. Dependence of spreading factor on the height of nanopillars.

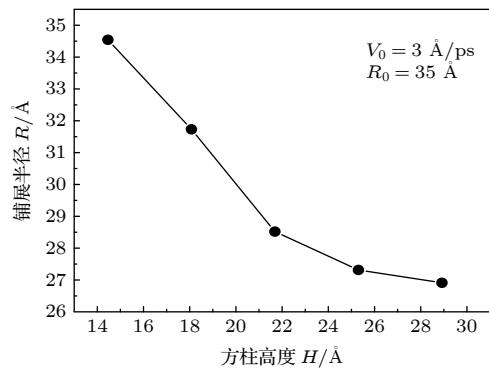


图 14 方柱高度对铺展半径  $R$  的影响

Fig. 14. Dependence of spreading radius on the height of nanopillars.

#### 4.5 固体表面特征能的影响

固体的表面特征能  $\epsilon_s$  是影响液滴撞击固体表面动态行为的重要因素. 为进一步探究其作用机



理, 选择不同的  $\epsilon_s$  进行分析, 其对应的固液间势能参数  $\epsilon_{s-0}$  及液滴在该光滑固体表面的接触角如表 3 所列,  $\epsilon_{s-0}$  由 (3) 式得到.

表 3 不同  $\epsilon_s$  固体表面对应的  $\epsilon_{s-0}$  及液滴接触角  $\theta$   
Table 3. Corresponding  $\epsilon_{s-0}$  and contact angles of droplets for solid surfaces with different  $\epsilon_s$ .

$\epsilon_s / (\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\epsilon_{s-0} / (\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	接触角 $\theta / (^\circ)$
$\epsilon_{s1} = 0.5\epsilon_{Cu} = 0.119$	0.139	125.9
$\epsilon_{s2} = 1.5\epsilon_{Cu} = 0.357$	0.241	97.1
$\epsilon_{s3} = 2.0\epsilon_{Cu} = 0.476$	0.278	80
$\epsilon_{s4} = 3.0\epsilon_{Cu} = 0.714$	0.341	63
$\epsilon_{s5} = 4.0\epsilon_{Cu} = 0.952$	0.394	45
$\epsilon_{s6} = 5.0\epsilon_{Cu} = 1.190$	0.440	22

由表 3 可知: 随着  $\epsilon_s$  的增大, 接触角逐渐减小, 表明固体表面的润湿性能增加, 表面更有利于液滴铺展. 在此基础上进一步分析  $\epsilon_s$  对液滴撞击柱状固体表面动态行为的影响. 由图 15 可知, 当  $\epsilon_s = \epsilon_{s1}$  时, 液滴的质心高度  $h$  先快速减小后增大, 最后仅略低于初始高度, 说明液滴先铺展、进入方柱, 然后又回缩、退出方柱. 当  $\epsilon_s$  增加到  $\epsilon_{s2}$  和  $\epsilon_{s3}$  时, 液滴达到最大铺展状态后  $h$  稍有增大, 之后  $h$  减小, 直至达到稳定状态. 表明液滴铺展后只有少量的回缩, 这是由于  $\epsilon_s$  较大, 固体表面对液滴的吸引力较强, 致使液滴表面能很快被耗尽. 当  $\epsilon_s$  继续增大到  $\epsilon_{s4}$ ,  $\epsilon_{s5}$  和  $\epsilon_{s6}$  时,  $h$  持续减小, 没有增高的趋势, 表明此时液滴的表面张力不足以克服固液间相互作用, 液滴铺展后不回缩.

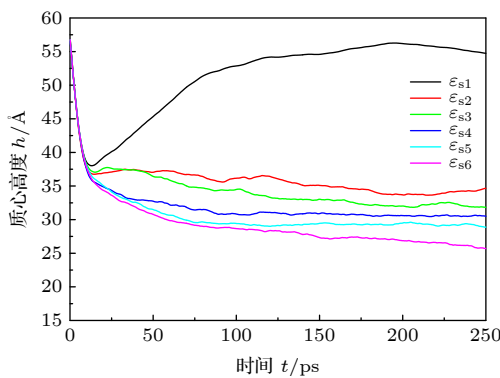


图 15 液滴撞击不同特征能柱状固体表面的质心高度  
Fig. 15. Centroid height of droplets impinging on surfaces with different characteristic energy.

图 16 展示了铺展因子  $\beta$  的变化. 当  $\epsilon_s \leq \epsilon_{s3}$  时,  $\beta$  在达到最大值后有减小的过程, 但该过程经历的时间随着  $\epsilon_s$  的增加逐渐减小, 与上述结论相互验证.

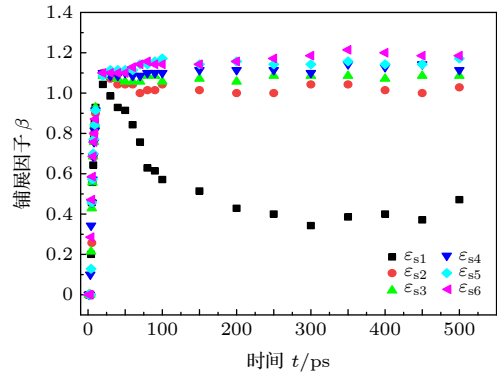


图 16 液滴撞击具有不同特征能方柱表面时的铺展因子  
Fig. 16. Time evolution of spreading factor of droplets impinging on surfaces with different characteristic energy.

不同于质心高度随  $\epsilon_s$  的改变有着明显的变化, 当  $\epsilon_s \geq \epsilon_{s2}$  时  $\beta$  间的差异较小. 特别地, 对于  $\epsilon_{s5}$  和  $\epsilon_{s6}$ , 液滴的质心高度是显著持续下降的, 但铺展因子仅有微弱增大趋势. 这是因为铺展区域的增大, 液滴底部有着较大的铺展面积, 但液滴底部以上的部分由于尚未铺展, 其横截面积随着远离液滴底部而逐渐减小. 因此, 只有液滴质心高度有显著下降的情况下, 才有足够的水分子在动能和固液相互作用的驱动下完全覆盖甚至超越原有的铺展区域从而继续向外铺展, 故铺展因子  $\beta$  受  $\epsilon_s$  的影响较小.

## 5 结 论

采用分子动力学的方法模拟纳米水液滴撞击柱状铜固体表面的动态行为. 探究了初始速度  $V_0$ 、方柱高度  $H$  及表面特征能  $\epsilon_s$  等对纳米液滴动态行为的影响, 得出下述结论:

- 1) 随着液滴撞击的初始速度增加, 液滴的稳定状态先由 Cassie 态转变为 Wenzel 态, 然后再次呈现 Cassie 态, 并得到液滴发生弹跳离开固体表面的临界初始速度  $V_0 = 13 \text{ \AA}/\text{ps}$ ;
- 2) 首次发现液滴最大铺展时间  $t_{\text{max}}$  与初始速度  $V_0$  关系曲线中拐点的存在, 并提出不同速度区域中  $t_{\text{max}}$  与  $V_0$  的关系式;
- 3) 方柱高度对液滴动态过程的影响主要在液滴的回缩阶段, 但随着方柱高度的进一步增加影响逐渐减小, 方柱高度的增加有助于液滴的稳定态由 Wenzel 向 Cassie 态转变;
- 4) 表面特征能  $\epsilon_s$  的增大有助于液滴铺展, 当表面特征能  $\epsilon_s$  增大至  $0.714 \text{ kcal/mol}$  时, 液滴撞击

柱状固体表面后不会经历回缩阶段, 而是持续铺展直至达到稳定状态.

## 参考文献

- [1] Galliker P, Schneider J, Eghlidi H, Kress S, Sandoghdar V, Poulidakos D 2012 *Nat. Commun.* **3** 782
- [2] Bergeron V, Bonn D, Martin J Y, Vovelle L 2000 *Nature* **405** 772
- [3] Zhou Z F, Chen B, Wang R, Wang G X 2017 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **82** 189
- [4] Chen X L, Li X M, Shao J Y, An N L, Tian H M, Wang C, Han T Y, Wang L, Lu B H 2017 *Small* **13** 1604245
- [5] Pan K L, Chou P C, Tseng Y J 2009 *Phys. Rev. E* **80** 036301
- [6] Deng X, Mammen L, Butt H, Vollmer D 2012 *Science* **335** 67
- [7] Wang N, Xiong D S, Deng Y L, Shi Y, Wang K 2015 *ACS. Appl. Mater. Interfaces* **7** 6260
- [8] Peng Y, He Y X, Yang S A, Ben S, Cao M Y, Li K, Liu K, Jiang L 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 5967
- [9] Rioboo R, Tropea C, Marengo M 2001 *Atomization Spray.* **11** 155
- [10] Shi Q M, Jia Z H, Lin Q Y 2016 *Chem. Ind. Eng. Prog.* **35** 3818 (in Chinese) [施其明, 贾志海, 林琪焱 2016 *化工进展* **35** 3818]
- [11] Peng J L, Guo H, You T Y, Ji X B, Xu J L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 044701 (in Chinese) [彭家略, 郭浩, 尤天涯, 纪献兵, 徐进良 2021 *物理学报* **70** 044701]
- [12] Gu Q M, Zhang C Y, Zhou H, Zhang K F, Xu K, Zhu H 2020 *J. Mech. Eng.* **56** 223 (in Chinese) [顾秦铭, 张朝阳, 周晖, 张凯峰, 徐坤, 朱浩 2020 *机械工程学报* **56** 223]
- [13] Qi H C, Wang T Y, Che Z Z 2020 *Phys. Rev. E* **101** 043114
- [14] Gao S, Liao Q W, Liu W, Liu Z C 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 13
- [15] Gao S, Liao Q W, Liu W, Liu Z C 2017 *Langmuir* **33** 12379
- [16] Xie F F, Lv S H, Yang Y R, Wang X D 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 2818
- [17] Qiu F, Wang M, Zhou H G, Zheng X, Lin X, Huang W D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 120203 (in Chinese) [邱丰, 王猛, 周化光, 郑璇, 林鑫, 黄卫东 2013 *物理学报* **62** 120203]
- [18] Liu H Y, Chu F Q, Zhang J, Wen D S 2020 *Phys. Rev. Fluids* **5** 074201
- [19] Wang Y B, Wang X D, Yang Y R, Chen M 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 12841
- [20] Yin Z J, Ding Z L, Zhang W F, Su R, Chai F T, Yu P 2020 *Comput. Mater. Sci.* **183** 109814
- [21] Zhang M Y, Ma L J, Wang Q, Hao P, Zheng X 2020 *Colloids Surf., A* **604** 125291
- [22] Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, Impey R W, Klein M L 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 926
- [23] Fu T, Wu N, Lu C, Wang J B, Wang Q L 2019 *Mol. Simul.* **45** 35
- [24] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [25] Song F H, Li B Q, Li Y 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 5543
- [26] Gonzalez-Valle C U, Kumar S, Ramos-Alvarado B 2018 *The Journal of Physical Chemistry C* **122** 7179
- [27] Koishi T, Yasuoka K, Zeng X C 2017 *Langmuir* **33** 10184
- [28] Cordeiro J, Desai S 2017 *ASME J. Micro Nano-Manuf.* **5** 031008
- [29] Xiang H 2008 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [向恒 2008 博士学位论文 (北京: 清华大学)]
- [30] Chen L, Wang S Y, Xiang X, Tao W Q 2020 *Comput. Mater. Sci.* **171** 109223
- [31] Chen Z L 2007 *Practice and Theory of Molecular Simulations* (Beijing: Chemical Industry Press) p8 (in Chinese) [陈正隆 2007 分子模拟的实践与理论 (北京: 化学工业出版社) 第8页]
- [32] Bekele S, Evans O G, Tsige M 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 20109
- [33] Essmann U, Perera L, Berkowitz M, Darden T, Lee H, Pedersen L 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 8577
- [34] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [35] Song F H, Li B Q, Liu C 2013 *Langmuir* **29** 4266
- [36] Zhang J J 2020 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: 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)]
- [37] Cheng Z J, Du M, Lai H, Zhang N Q, Sun K N 2013 *Chem. J. Chin. Univ.* **34** 606 (in Chinese) [成中军, 杜明, 来华, 张乃庆, 孙克宁 2013 *高等学校化学学报* **34** 606]
- [38] Hu H B, Chen L B, Bao L Y, Huang S H 2014 *Chin. Phys. B.* **23** 074702
- [39] Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem.* **28** 988
- [40] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Trans. Farad. Soc.* **40** 546
- [41] Jiao Y L, Liu X J, Liu K 2016 *Chin. J. Theor. Appl. Mech.* **48** 353 (in Chinese) [焦云龙, 刘小君, 刘焜 2016 *力学学报* **48** 353]

# Molecular dynamics simulation on dynamic behaviors of nanodroplets impinging on solid surfaces decorated with nanopillars\*

Pan Ling<sup>†</sup> Zhang Hao Lin Guo-Bin

(School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

( Received 15 January 2021; revised manuscript received 7 February 2021 )

## Abstract

Droplets' impinging on a solid surface is a common phenomenon in industry and agriculture. With the development of micro and nano technology, the quantitative descriptions of impinging behaviors for nanodroplets are expected to be further explored. Molecular dynamics (MD) simulation is adopted to investigate the behaviors of water nanodroplets impinging on copper surfaces which have been decorated with square nanopillars. The dynamical characteristics of nanodroplets are analyzed at 5 different pillar heights, 6 different surface characteristic energy values, and a wide range of droplet velocities. The results show that there is no obvious difference among the dynamical behaviors for nanodroplets, whose radii are in a range from 35 to 45 Å, impinging on a solid surface. With the increase of droplet velocity, the wetting pattern of steady nanodroplets first transfers from Cassie state ( $V_0 = 2-3$  Å/ps) to Wenzel state ( $V_0 = 4-10$  Å/ps), then it returns to the Cassie state ( $V_0 = 11-13$  Å/ps) again. Nanodroplets bounce off the solid surface when  $V_0 > 13$  Å/ps. The relationship between the maximum spreading time and droplet velocity is presented. Inflection points in the curve of the relationship are discovered and their formation mechanism is studied. The spreading factors of steady states for nanodroplets with velocity lower than 9 Å/ps are nearly the same; however, they decrease gradually for nanodroplets with velocity higher than 9 Å/ps. In addition, the increasing height of square nanopillars facilitates the transition from Wenzel state to Cassie state and reduces the spreading radius of steady nanodroplets. The mechanism, which yields Wenzel state when the nanodroplets impinge on solid surface with lower height nanopillars, is investigated. In the spreading stage, spreading radii of nanodroplets impinging on surfaces with different height nanopillars are almost identical. The influence of nanopillar height mainly plays a role in the retraction stage of droplets and it fades away as the height further increases. Moreover, the higher surface characteristic energy benefits the spreading of nanodroplets and reduces the retraction time. Especially, nanodroplets do not experience retraction stage, and the spreading stage is kept until the nanodroplets reach a stable state when the surface characteristic energy is increased to 0.714 kcal/mol. Compared with the spreading factor, the centroid height of nanodroplet is very sensitive to the change of surface characteristic energy.

**Keywords:** nanodroplet, molecular dynamics simulations, impinge, dynamic behavior

**PACS:** 47.55.dr, 47.61.-k, 47.55.nd

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210094

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51875105, 51875106), the Industry-Academy Cooperation Project of Fujian Province (Grant No. 2020H6025), and the Scientific Research Program of the Jinjiang Science and Education Park Development Center Fuzhou University, China (Grant No. 2019-JJFDKY-54).

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