

# 微纳液滴在粗糙固体壁面上的电润湿特性

宋粉红<sup>1,2</sup> 马龙<sup>1</sup> 范晶<sup>1</sup> 陈奇成<sup>1</sup> 王刚<sup>1</sup>

(1. 东北电力大学能源与动力工程学院, 吉林 132012;

2. 重庆大学动力工程学院, 低品位能利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400030)

**摘 要** 本文构建了微纳液滴在粗糙硅壁面上润湿铺展的分子动力学模拟模型, 研究电场作用下纳米水液滴在粗糙形状不同、粗糙因子相同的固体壁面上的电润湿特性。首先纳米水液滴在无电场作用下达到平衡状态, 然后施加不同强度的电场, 根据密度分布得出液滴轮廓, 统计各工况下接触角变化。研究表明, 在弱电场作用下, 液滴在固体壁面上呈现对称润湿特性; 当  $E_x = 0.5 \text{ V/nm}$  时, 纳米液滴沿电场方向被拉伸并且在立方矩阵形表面上完全拉伸呈条状, 说明粗糙壁面形状对微纳液滴的润湿行为起着重要作用。

**关键词** 电润湿; 接触角; 粗糙因子; 分子动力学

**中图分类号**: TK123

**文献标识码**: A

**文章编号**: 0253-231X(2019)09-1963-06

## Electro-wetting Characteristics of a Nano-droplet on Rough Solid Substrate

SONG Fen-Hong<sup>1,2</sup> MA Long<sup>1</sup> FAN Jing<sup>1</sup> CHEN Qi-Cheng<sup>1</sup> WANG Gang<sup>1</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems of Ministry of Education, Chongqing 400030, China)

**Abstract** Molecular dynamic simulation method was employed to investigate the wetting behaviors of nano-droplet on rough solid substrates with same roughness factor. An equilibrium state of nano-droplet spreading on solid surface was reached firstly and then the external electric field was applied to the system to study the effect of roughness shapes on the electro-wetting profiles. The contact angle taken to represent the wetting property was obtained by fitting the contour of the droplet. Results show that the droplet undergoes a symmetric spreading on the solid substrate under a weak electric field. When the electric field strength is  $E_x = 0.5 \text{ V/nm}$ , nano-droplet was stretched in the direction of electric field and even to be strip-shaped on the pillar solid substrate. It indicates that the roughness shape of the solid substrate plays an important role in the electro-wetting behaviors of a droplet on a rough solid surface.

**Key words** electro-wetting; contact angle; roughness factor; molecular dynamic

## 0 前 言

润湿性是固体表面的一种重要属性。随着纳米技术的快速发展, 人们可以精准制造出具有某些特定形状的壁面微结构来满足工业需求, 因此, 探讨具有粗糙微结构固体基底上液体润湿的微观机理至关重要。液滴在粗糙固体基底上一般呈现两种状态: Wenzel<sup>[1]</sup> 状态和 Cassie-Baxter<sup>[2]</sup> 状态。当液滴完全填充固体基底粗糙微结构空隙时为 Wenzel 状态; 当液滴完全悬浮在固体基底粗糙微结构表面上时称之为 Cassie-Baxter 状态。

目前, 国内外研究学者对于两种状态下液体在粗糙固体表面上的润湿现象进行了模拟和实验研

究。Niu 等<sup>[3]</sup> 通过研究微纳液滴在立方矩阵形壁面上的润湿行为, 发现对于疏水性粗糙壁面, 施加正弦振动, 当频率和振幅足够大时, 可以实现液滴从 Wenzel 到 Cassie-Baxter 状态的转变。Ambrosia 等<sup>[4]</sup> 发现增加立柱高度, 可以实现液滴从 Wenzel 状态到 Cassie-Baxter 状态的转变。当液滴处于 Wenzel 状态时, 立柱高度对接触角影响较大, 当液滴处于 Cassie-Baxter 状态时, 增大立柱高度对接触角无明显影响。Zhao 等<sup>[5]</sup> 研究发现存在一个临界电压  $V_c$  使液滴处于 Wenzel 和 Cassie-Baxter 状态之间的过渡状态。Wang 等<sup>[6]</sup> 发现 Wenzel 状态和 Cassie-

收稿日期: 2009-01-23; 修订日期: 2019-08-19

基金项目: 国家自然科学基金资助 (No.51606032); 吉林省优秀青年人才基金项目资助 (No.20190103065JH)

作者简介: 宋粉红 (1983-), 女, 副教授, 博士, 主要从事微纳尺度电润湿、相变、界面等热物理现象及流体热物性等研究。

通信作者: 范晶, 副教授, crystalan@neepu.edu.cn.

Baxter 状态的过渡过程分为两个阶段：接触面积减少和液滴上升，给出影响过渡阶段的三个重要参数为立柱高度、液滴尺寸及立柱间距。Chen 等<sup>[7]</sup>研究发现当 HI(立柱高度/立柱间距) 比例保持不变时，随着团簇尺寸的增大，润湿性先降低后增加。虽然壁面粗糙度对液体的润湿特性会产生很大影响，但是大部分研究仅考虑壁面粗糙因子大小，关于粗糙微结构形状对润湿的影响未见报道。本文针对粗糙因子  $r \approx 2.2$  时，构造了 6 种不同粗糙微结构壁面，探究电场作用下微纳液滴在粗糙微结构固体壁面上的电润湿特性。

1 分子模拟模型及细节

模拟系统的初始构型如图 1 所示，固体基底由硅原子按面心立方晶格结构排列组成，大小为 15 nm × 2.1 nm × 15 nm。3000 个水分子随机分布形成半径为 2.9 nm 的球形液滴。球形液滴的中心与基板表面之间的初始距离为 3.5 nm。水分子采用 SPC/E 模型，该模型已成功应用于研究液滴在固体基底上的润湿现象<sup>[8-11]</sup>。水分子间相互作用势函数为：

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon_{oo} \left[ \left( \frac{\sigma_{oo}}{r_{oo}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{oo}}{r_{oo}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

(1)

其中，第一项 (Lennard-Jones) L-J 势能项只计算氧-氧原子间的短程范德华力，由于氢原子质量太小可以省略其作用力， $\epsilon_{oo}$ 、 $\sigma_{oo}$  分别是氧原子间作用能量参数与尺度参数。第二项计算带电原子间的库仑力， $q_i$  是原子  $i$  的电荷， $r_{ij}$  是原子  $i$  和  $j$  之间的距离， $\epsilon_0$  是真空介电常数。

水分子与硅原子之间相互作用通过修正的 L-J 势函数来计算，

$$\phi_{ls}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ls} \left[ \left( \frac{\sigma_{ls}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ls}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

(2)

其中  $\epsilon_{ls}$ 、 $\sigma_{ls}$  可以根据 Lorentz-Berthelot 混合规则<sup>[12]</sup> 计算，表 1 给出了各个原子的作用参数和电荷数。

$$\epsilon_{ls} = \sqrt{\epsilon_l \cdot \epsilon_s}, \sigma_{ls} = (\sigma_l + \sigma_s) / 2.0$$

(3)

所有 MD 模拟均采用 LAMMPS 软件在 NVT 体系中进行计算<sup>[13]</sup>。根据模拟系统温度随机分配原子初始速度，采用 Velocity-Verlet 算法求解原子的牛顿运动方程，时间步长为 2 fs，截断半径为 1.5 nm，长程静电力由 PPPM 方法修正。采用 Nosé-Hoover

恒温热浴<sup>[14]</sup> 将系统温度控制在 300 K。 $x$ 、 $z$  方向为周期性边界， $y^+$  方向为镜像边界， $y^-$  方向为固体壁面约束分子的运动。首先，在无电场作用时，模拟运行 1.2 ns 使液滴在具有粗糙微结构的硅基底上润湿达到平衡状态。然后，分别施加水平电场 ( $E_x=0.5$  V/nm) 和竖直电场 ( $E_y=0.8$  V/nm)，模拟 1.2 ns 系统达到新的平衡状态，统计润湿接触角、水分子参数等分析复杂的电润湿特性。

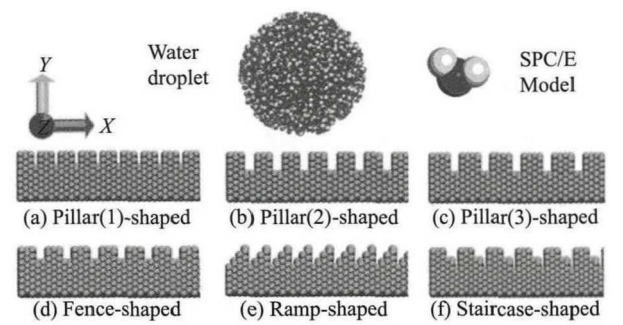


图 1 模拟系统初始结构模型图  
Fig. 1 Initial structure of the system

表 1 势函数中各原子作用参数  
Table 1 Parameter of atoms for potential function

Atom	$\sigma/\text{nm}$	$\epsilon/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$q/e$
O	0.316	0.6502	-0.8476
H	0	0	0.4238
Si	0.3615	1.26	0.0

2 模拟结果及分析

2.1 壁面粗糙微结构形状对接触角的影响

本文构建了光滑表面和六种粗糙表面。不同粗糙微结构壁面的正视图如图 1 所示，粗糙微结构形状分别为：立方矩阵 1，立方矩阵 2，立方矩阵 3，栅栏形，斜坡形，阶梯形。其中立方矩阵 1、立方矩阵 2 及立方矩阵 3 的区别在于立柱的高度、宽度以及立柱之间的距离不同。表 2 给出了每种类型粗糙壁面的粗糙因子及包含的硅原子数目，其中粗糙因子  $r$  定义为固体表面真实表面积与表观面积之比。

首先，统计无电场时纳米水液滴在光滑硅壁面 ( $r = 1.00$ ) 上的静态接触角，来检验模拟模型的正确性。采用时间平均密度分布获得液滴轮廓曲线，通过椭圆方程拟合并求切线斜率得到静态接触角大小为  $71^\circ \pm 0.5^\circ$ ，与文献<sup>[15]</sup>、<sup>[16]</sup> 实验数据基本吻合。图 2 给出了无电场作用时纳米液滴在粗糙固体基底上润湿的平衡状态和密度分布。可以看出，由于固体基底硅原子的强分子作用使得水分子在粗糙表面的凹陷

处和凸起处聚集, 导致壁面粗糙区域附近液体密度略高于内部液滴。图 3 为纳米液滴在光滑壁面和不同粗糙微结构壁面上润湿达到平衡时的静态接触角分布。显然, 纳米液滴处于 Wenzel 状态时对应的接触角小于液滴在光滑壁面上平衡时的接触角, 而液滴平衡态为 Cassie-Baxter 状态时情况则完全相反。纳米液滴在粗糙表面上润湿的微观机制主要由水分子与硅原子之间的相互作用决定。图 4 给出了不同

表 2 各粗糙固体基底的粗糙因子和包含的硅原子数目

Table 2 Roughness Factors and Numbers of silicon atoms in solid substrates

Rough shape	Roughness factor ( $r$ )	Number of atoms
Pillar1	2.20	24698
Pillar2	2.16	20852
Pillar3	2.20	21788
Fence	2.20	24980
Ramp	2.17	22235
Staircase	2.20	24248

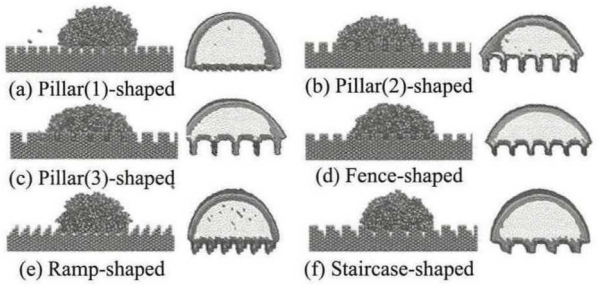


图 2 纳米液滴在粗糙微结构基底上润湿的平衡状态及时间平均密度分布

Fig. 2 The snapshots of nano-droplets wetting on rough solid substrates and the corresponding time-averaged density profiles

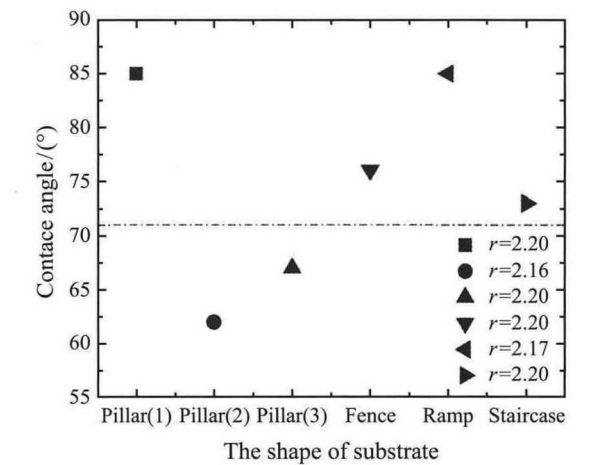


图 3 纳米液滴在不同粗糙微结构固体基底上的平衡接触角

Fig. 3 The equilibrium contact angle of nano-droplet on rough solid substrate

粗糙壁面时固液相互作用能随时间变化。当液滴处于 Wenzel 状态时, 液滴与固体间实际接触面积变大, 使得壁面对液滴的相互作用较强, 而当液滴处于 Cassie-Baxter 状态时, 在克服粗糙障碍之前分子积聚在凹陷区域上, 同时在底部出现小间隙。此时实际接触面积小于真实表面积, 壁面与液滴间相互作用较弱, 表面润湿性降低, 接触角稍有增加。

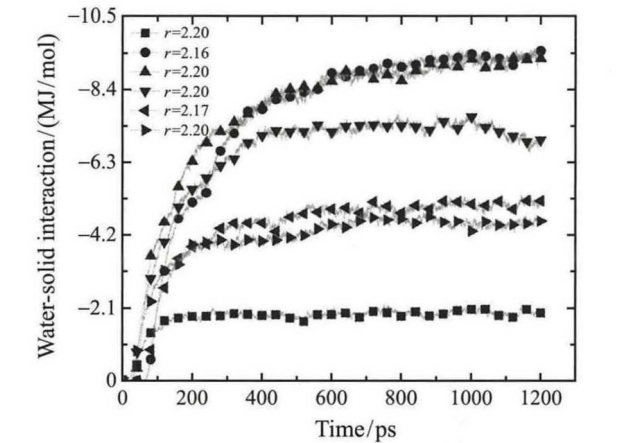


图 4 壁面粗糙微结构不同时固液相互作用能随时间的变化

Fig. 4 Time evolutions of the interaction energy between nano-droplet and solid substrate

2.2 电场作用下微纳液滴的静态润湿特性

在水平电场  $E_x = 0.5 \text{ V/nm}$  和竖直电场  $E_y = 0.8 \text{ V/nm}$  作用下纳米液滴在不同粗糙微结构壁面上的平衡态正视图及对应的时间平均密度分布如图 5、6 所示。在水平电场作用下, 液滴在锯齿形壁面 (图 5(e)) 和阶梯形壁面 (图 5(f)) 上均呈对称润湿铺展。说明当电场强度较小时, 壁面在液滴润湿过程中起主导作用。图 5(a)~(c) 可以看出无论液滴初始状态是 Cassie-Baxter 状态还是 Wenzel 状态, 在电场作用下均被拉伸成水平条状。如图 5(a) 中液滴初始为 Cassie-Baxter 状态, 但是粗糙间隙对液滴的润湿扩展影响较小, 可近似看作为平板壁面。而图 5(b)~(c) 中液滴初始为 Wenzel 状态, 部分水分子嵌入壁面的凹陷处, 受到固体壁面强吸引作用固定在凹陷处, 此时壁面也可以看作平板壁面。图 5(d) 中出现明显的接触角滞后现象, 前接触角大于后接触角的非对称润湿。在竖直电场的的作用下, 液滴均成对称状态, 没有出现接触角滞后现象。以上现象表明即使壁面粗糙因子相同, 施加电场强度相同, 但是由于壁面粗糙微结构形状不同, 液滴仍表现出不同的润湿特性。

2.3 电场作用下微纳液滴的动态润湿过程

为进一步探讨液滴在固体壁面上的动态润湿过



程, 本文讨论了水平电场  $E_x = 0.7 \text{ V/nm}$  作用下, 纳米液滴在阶梯形壁面上的动态润湿过程。图 7 为液滴润湿铺展的动态变化图, 图 8 为动态接触角随时间的变化。在电场作用下, 液滴左右两侧界面内水分

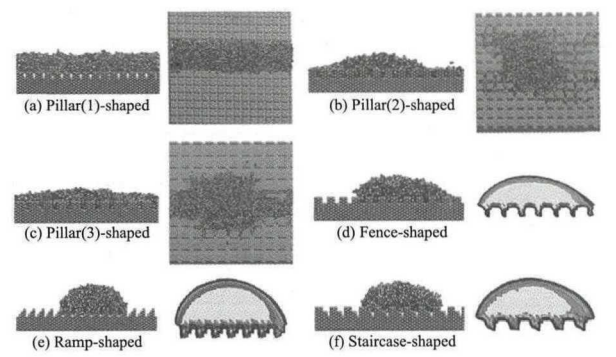


图 5 水平电场作用下微纳液滴在粗糙固体基底上的平衡状态和密度分布 ( $E_x = 0.5 \text{ V/nm}$ )

Fig. 5 The snapshots of nano-droplets wetting on rough solid substrates and the corresponding time-averaged density profiles ( $E_x = 0.5 \text{ V/nm}$ )

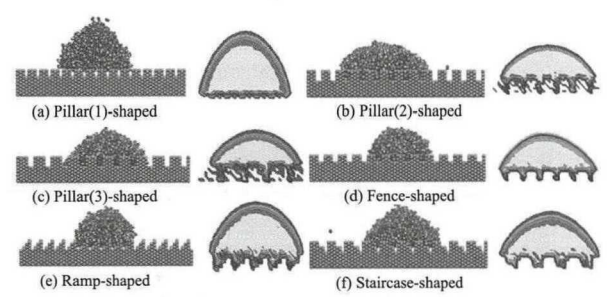


图 6 竖直电场作用下微纳液滴在不同粗糙固体基底上的平衡态和时间平均密度分布 ( $E_y = 0.8 \text{ V/nm}$ )

Fig. 6 The snapshots of nano-droplets wetting on rough solid substrates and the corresponding time-averaged density profiles ( $E_y = 0.8 \text{ V/nm}$ )

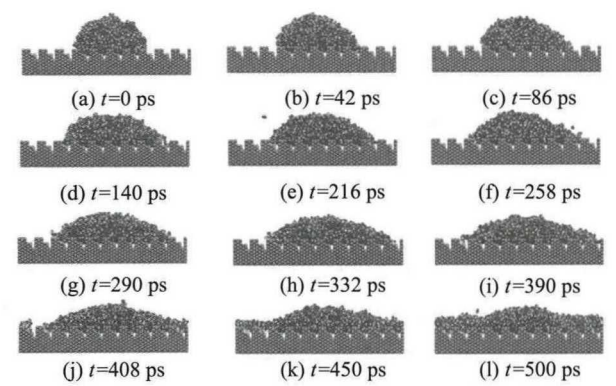


图 7 电场作用下纳米液滴在阶梯形固体壁面上的动态润湿过程 ( $E_x = 0.7 \text{ V/nm}$ )

Fig. 7 Dynamic spreading process of nano-droplet on staircase solid substrate with electric field ( $E_x = 0.7 \text{ V/nm}$ )

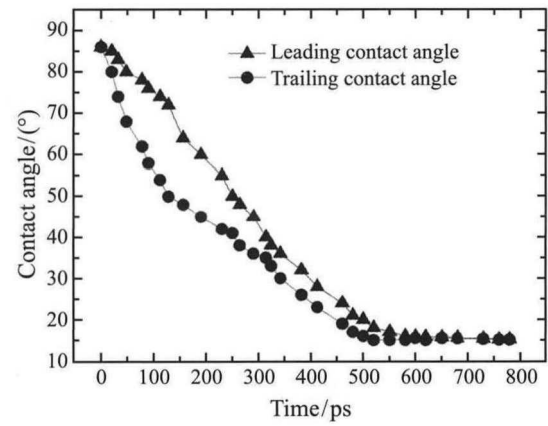


图 8 电场作用下纳米液滴在阶梯形固体壁面润湿的前后接触角的动态变化 ( $E_x = 0.7 \text{ V/nm}$ )

Fig. 8 Dynamic contact angle of nano-droplet spreading on staircase solid substrate ( $E_x = 0.7 \text{ V/nm}$ )

子转动并沿电场方向重新排布, 氢键断裂重组。前后气液固界面处分子在壁面上形成前驱膜, 氢原子指向电场方向, 氧原子背离电场方向, 在多力耦合作用下达到新的平衡态。模拟初始阶段, 前接触角较后接触角减小速度慢, 液滴呈现非对称性。随着模拟时间增加, 液滴在壁面上的润湿面积增加, 壁面作用变强, 使得前接触角减小趋势增大, 后接触角减小趋势相对减弱, 当  $t = 600 \text{ ps}$  时液滴达到平衡状态, 呈现对称分布, 此时前后接触角相等约  $15^\circ$ , 液滴在水平方向铺展成条状。

2.4 水分子参数分布

2.4.1 氢键

在 MD 模拟中, 常采用几何标准来确定两水分子之间是否形成氢键。如果满足氧原子之间的距离小于  $0.35 \text{ nm}$ ; 氧氢键与氧氧键方向的夹角小于  $30^\circ$  [17] 这两个条件, 则认为两水分子之间形成一个氢键。理论上, 每个水分子所能形成的氢键数最大为 4.0。在纳米尺度下, 由于比表面积增加, 每个分子的氢键数量会小于 4.0。图 9 为无电场作用时, 不同粗糙微结构固体壁面上固液界面处水分子的平均氢键数量分布。液滴处于 Wenzel 状态时, 固液界面处水分子的平均氢键数远大于液滴处于 Cassie-Baxter 状态, 这是由于大量液滴分子嵌入在壁面的凹陷处, 增加了氢键形成的几率。

2.4.2 偶极矩

极性水分子在电场作用下有重新排列的趋势。在水平/竖直方向电场作用下, 水分子偶极矩沿平行/垂直于固体表面方向上的平均极化分布如图 10 所示, 其中  $\theta$  是水分子的偶极矩矢量与  $x$  轴 ( $x^+$ )/ $y$  轴 ( $y^+$ ) 之间的夹角。无电场作用时, 水分子呈无序

结构, 水分子偶极矩的取向分布呈圆形对称。当电场

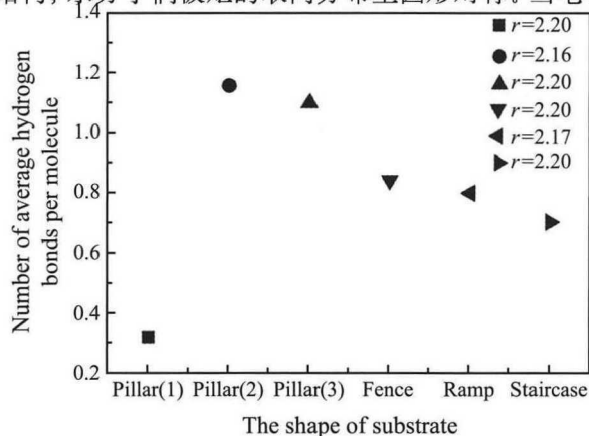
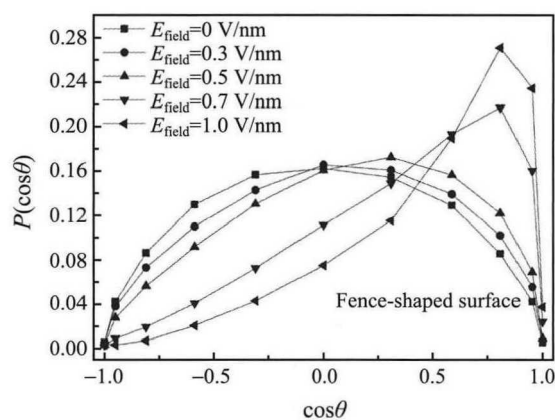
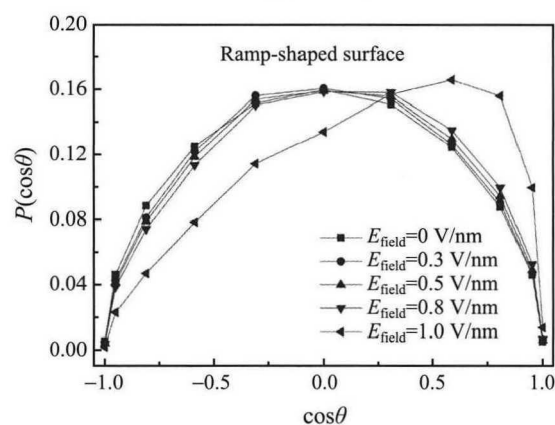


图 9 不同粗糙微结构固体基底上水分子平均氢键数量分布

Fig. 9 Average number of hydrogen bonds per water molecule on rough solid substrate



(a) 水平电场



(b) 竖直电场

图 10 (a) 水平电场和 (b) 竖直电场作用下水分子偶极子分布

Fig. 10 Distribution of water dipole moment vector under (a) parallel electric field and (b) perpendicular electric field

较弱时, 壁面的作用力相对较大, 壁面在水分子偶极子的排布上起主导作用, 如图 10(a), 电场强度小于 0.5 V/nm 时固液界面内水分子偶极子与无电场作用

时的分布基本相同。当电场强度为 0.7 和 1.0 V/nm 时电场力在水分子重排中起着决定性的作用, 50% 或更多的水分子偶极子趋于平行于电场方向, 水分子沿电场方向排布更加有序。图 10(b) 为在竖直电场作用下水分子偶极矩沿垂直壁面方向平均极化分布, 当电场强度较小时, 由于壁面的强吸引作用, 界面处水分子沿电场方向的旋转被束缚, 水分子仍呈现无序状态。当电场强度为 1.0 V/nm 时, 电场力占主导地位, 使水分子克服分子间作用力及壁面束缚, 大量偶极子沿垂直壁面方向排布, 液滴开始沿竖直方向被拉伸, 从而影响液滴在固体壁面上的润湿性。

### 3 结 论

本文建立了纳米水液滴在不同粗糙形状固体壁面上润湿的分子动力学模型, 研究微纳水液滴在相同粗糙因子不同粗糙形状壁面上的电润湿过程, 根据时间平均密度分布统计接触角的变化来表征电润湿特性。研究表明壁面粗糙形状对壁面润湿特性影响较大, 在无电场作用时, 液滴在不同粗糙壁面分别呈现 Wenzel 状态和 Cassie-Baxter 状态。当施加电场强度较小时, 壁面的相互作用仍起主导作用液滴沿壁面呈对称润湿扩展。同时分析发现在水平电场作用下 ( $E_x=0.7$  V/nm) 液滴的动态润湿过程出现接触角滞后现象, 但随着时间的进行, 液滴最终呈现对称分布。通过分析水分子内部参数发现, 固液界面内水分子平均氢键数随着电场强度的增加而增大, 偶极矩分布揭示了壁面作用力及电场力对水分子旋转重新排布的影响。因此, 液滴在粗糙表面的润湿铺展是壁面粗糙形状、电场力、壁面与水分子间作用力、水分子间相互作用力之间共同作用的结果。

### 参 考 文 献

- [1] Wenzel R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994
- [2] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of Porous Surfaces [J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(1): 546-551
- [3] NIU Dong, TANG Guihua. Static and Dynamic Behavior of Water Droplet on Solid Surfaces with Pillar-type Nanostructures from Molecular Dynamics Simulation [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 79: 647-654
- [4] Ambrosiaa M S, Ha M Y, Balachandar S. The Effect of Pillar Surface Fraction and Pillar Height on Contact Angles Using Molecular Dynamics [J]. Applied Surface Science, 2013, 282(5): 211-216
- [5] YUAN Quanzi, ZHAO Yapu. Statics and Dynamics of Electrowetting on Pillar-arrayed Surfaces at the Nanoscale

- [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(6): 2561–2567
- [6] WANG Jiadao, CHEN Shuai, CHEN Darong. Spontaneous Transition of a Water Droplet from the Wenzel State to the Cassie State: a Molecular Dynamics Simulation Study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(45): 30533–30539
- [7] CHEN Jiaxuan, CHEN Wenyang, XIE Yajing. Wettability Behavior of Water Droplet on Organic-polluted Fused Quartz Surfaces of Pillar-type Nanostructures Applying Molecular Dynamics Simulation [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1058–1066
- [8] SONG Fenhong, LI Ben, LIU Chao. Molecular Dynamics Simulation of Nanosized Water Droplet Spreading in an Electric Field [J]. *Langmuir*, 2013, 29(13): 4266–4274
- [9] SONG Fenhong, MA Long, FAN Jing, et al. Electrowetting of a Nanoscale Water Droplet on a Polar Solid Surface in Electric Fields [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(17): 11987–11993
- [10] Christopher D Daub, Dusan Bratko, Kevin Leung, et al. Electrowetting at the Nanoscale [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 111(2): 505–509
- [11] SONG Fenhong, MA Long, FAN Jing, et al. Wetting Behaviors of a Nano-Droplet on a Rough Solid Substrate under Perpendicular Electric Field [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(340): 1–12
- [12] Allen M P, Tildesley D J, Banavar J R. *Computer Simulation of Liquids* [M]. New York: Oxford University Press, USA, 1989
- [13] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-range Molecular Dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1–19
- [14] Hünenberger P H. Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations [J]. *Advances in Polymer Science*, 2005, 173: 105–149
- [15] Bertrand E, Blake T D, Coninck J D. Influence of Solid-liquid Interactions on Dynamic Wetting: a Molecular Dynamics Study [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(46): 464124
- [16] Suzuki S, Nakajima A, Yoshida N, et al. Freezing of Water Droplets on Silicon Surfaces Coated with Various Silanes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 445(1-3): 37–41
- [17] Suk M E, Aluru N R. Water Transport Through Ultrathin Graphene [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(10): 1590–1594