

纳米结构表面浸润性质的分子动力学研究

曹炳阳, 陈 民, 过增元
(清华大学工程力学系, 北京 100084)

摘要 采用分子动力学方法研究了氩纳米液滴在铂金属及其模型固体表面的浸润现象, 获得了液滴在平滑表面和三角纳米结构阵列表面的接触角和展布特性。研究表明, 液滴与壁面的势能作用较强时, 液滴与纳米结构表面为均匀浸润, 但是由于迟滞效应, 接触角受表面纳米结构的影响不明显; 势能作用较弱时, 纳米结构间隙中存在类似蒸汽的低密度相, 液滴与纳米结构表面为非均匀浸润, 接触角受纳米结构的影响而增大; 表面纳米结构可以使表面具有超疏水性。

关键词 浸润性质; 接触角; 表面纳米结构; 分子动力学模拟

中图分类号 O 647 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2005)02-0277-04

近年来, 微/纳机电系统(MEMS/NEMS)、微化学分析系统和生物芯片等微纳米科学与技术发展迅速, 其中涉及重要的微纳流体和液滴的输运及控制问题^[1,2]。由于微纳流体具有极大的面体比($10^6 \sim 10^9 \text{ m}^{-1}$), 流体与通道表面间的表面力作用常常成为影响流体输运性质的主导因素^[3]。在一定程度上, 这种表面作用可通过其间的浸润性质表征。研究表明, 疏水性表面可能产生几十纳米甚至微米以上的滑移长度, 从而改变微纳通道内流体流动的阻力^[4-6]。流体与通道壁面间的浸润性和流体的种类、壁面材料的物理化学性质有关, 但另一方面, 固体表面的微观结构对浸润性质也有重要的影响。例如自然界的“荷叶效应”, 研究表明, 荷叶表面具有凹凸不平的特征纳米结构, 它会导致叶片疏水性的大大增加^[7-9]。但是, 目前对表面纳米结构影响表面浸润性质的规律及其机制的了解和研究仍然非常有限。本文应用分子动力学模拟方法研究了氩纳米液滴在铂金属及其模型固体表面的浸润性质, 通过构造不同尺度的表面纳米结构, 旨在探讨纳米结构对浸润性质的影响规律。

1 分子动力学模拟

模拟系统的切片快照如图 1 所示。系统底部为固体壁面, 原子按铂金属面心立方(FCC)晶格结构排列, 其 $[0, 0, 1]$ 面同氩纳米液滴和氩蒸汽的两相共存空间接触。系统尺度为 $60 \text{ nm} \times 27 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$, 共包括 9 600 个氩原子和 6 000 个壁面原子。模拟中液滴的直径不小于 10 nm , 以保证获得的接触角受系统尺度的影响较小^[10,11]。本文通过在表面上构造高度为 A 的正三角纳米结构阵列来反映纳米结构对浸润性质的影响。

原子间的势能作用均采用 Lennard-Jones(LJ)作用势, 即

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中, ϵ 为能量参数, σ 为原子直径, r 为原子中心之间的距离。对于氩原子之间的作用, 取 $\epsilon_{\text{Ar-Ar}} = 1.607 \times 10^{-21} \text{ J}$, $\sigma_{\text{Ar-Ar}} = 3.405 \times 10^{-10} \text{ m}$; 对于氩原子和铂原子之间的作用, 取 $\epsilon_{\text{Pt-Ar}} = 1.607 \times 10^{-21} \text{ J}$, $\sigma_{\text{Pt-Ar}} = 3.405 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

通过调整固壁和氩原子间的势能作用 $\epsilon_{\text{SoAr}} = c \cdot \epsilon_{\text{PtAr}}$ 中的系数 c 可反映流体和表面间不同的界面能, 以考察不同材料对浸润性质的影响, $c = 1.0$ 时即为氩和铂金属表面间的浸润性。

收稿日期: 2004-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 10372051)资助

联系人简介: 陈 民(1966 年出生), 男, 博士, 副教授, 主要从事相变及其它热物理现象的分子动力学与蒙特卡罗模拟研究

E-mail: mchen@tsinghua.edu.cn



在模拟计算中,系统原子相空间的演化采用 Leapfrog-Verlet 算法,粒子运动方程的积分时间步长为 $t = 21.5 \text{ fs}$,系统的温度通过阻尼力约束方法控制为 $T = 120 \text{ K}$ ^[12]。为减少粒子间相互作用的计算时间,模拟中主要采取两项措施:(1)进行势能截断(Cutoff),取 $r_{\text{cut}} = 2.5\sigma_{\text{Ar}}$;(2)采用 Link-cell 方法,即利用合适的尺度对系统进行网格划分,只有在相邻或同一网格内的粒子才计算其相互作用。计算前 200 000 时间步为系统平衡时间,统计结果不少于 500 000 时间步。

2 结果与讨论

表面的浸润性质由平衡状态下液滴在表面的分布形态来反映。液滴在平滑表面的浸润性质如图 2 所示,图 2(A)和(B)的左半部分为系统的分子位形快照,右半部分为统计得到的密度分布。

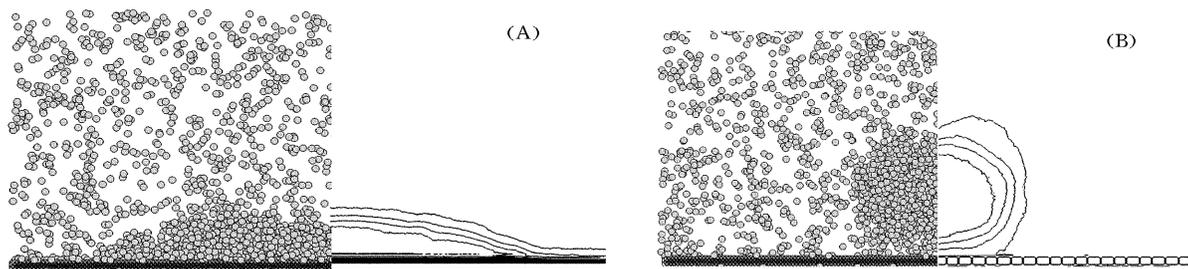


Fig 2 Droplets on the flat surfaces

Potential interaction coefficient (A) $c = 1.0$; (B) $c = 0.4$

在模拟的各种表面及势能作用下,液滴的轮廓线都近似于球形,其接触角可由液滴界面轮廓线获得。对于液滴的接触角,Young 方程基于表面自由能的理论分析为:

$$\cos\theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

式中, γ_{SV} , γ_{SL} 和 γ_{LV} 分别为固汽、固液和汽液界面张力。对于本文采用的 LJ 势能模型,Young 接触角可表示为^[13]

$$\cos\theta_Y = \left[2 \frac{\epsilon_{\text{OAr}}}{\epsilon_{\text{ArAr}}} - 1 \right] \quad (3)$$

表 1 为模拟得到的氩液滴在平滑表面的接触角以及 Young 接触角的理论预测。本文模拟计算了 4 种界面的自由能,结果与 Young 方程的理论预测结果一致。模拟得到氩液滴在铂金属表面(势能 $c = 1.0$)的接触角约为 34° ;与文献[11]的分子动力学模拟结果基本相同。由模拟结果还可以看出,随着势能系数 c 的减小,由于流体和壁面原子间作用势减弱,界面自由能降低,液滴接触角增大,液滴和表面由“亲水性”变为“疏水性”。 $c = 0.4$ 时,接触角约为 117° ;这接近于通常状况下汞在玻璃表面的接触角(约为 130°)。

Table 1 Contact angles of the flat surfaces

Potential factor c	1.0	0.8	0.6	0.4
Simulation $\theta_Y / (^\circ)$	34	63	95	117
Young $\theta_Y / (^\circ)$	38	64.5	86	107

从模拟结果还发现,由于受壁面势能作用的影响,浸润性不同时,液滴在壁面处的微观展布表现出不同形式(图 2)。对于亲水性表面[图 2(A)],由于氩原子和壁面之间的势能作用比较强,液滴在壁面处呈密度比较大的分层分布,这个吸附层的厚度大约为 3 个氩原子直径(1 nm)。亲水性减弱时,这种分层分布也减弱。对于疏水性表面[图 2(B)],液滴和蒸气的界面也延伸至液滴和壁面的交界处,在

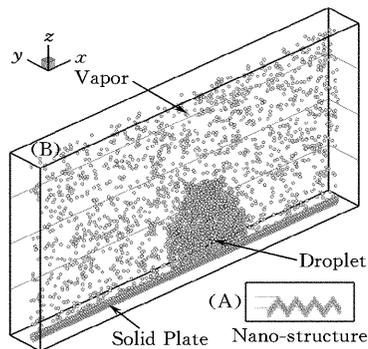


Fig 1 Snapshot of the simulated system slice

液滴壁面形成一个密度介于液体和蒸气之间的, 也呈层状分布, 但并不是文献[10]所认为的气相

在固体表面设置 0.4~ 2.0 nm 的三角纳米结构阵列以研究其对浸润性质的影响, 模拟获得接触角受纳米结构尺寸大小的影响如图 3 所示。可以看出, 液滴与壁面的势能作用较强时 ($c= 1.0$ 和 $c= 0.8$), 表面纳米结构对接触角的影响不太明显, 与平滑表面的结果相比, 接触角的变化约在 10° 以内。但是, 势能作用较弱时 ($c= 0.4$ 和 $c= 0.6$), 表面纳米结构对接触角的影响则非常显著。此时, 表面纳米结构会使得液滴接触角增大, 并且, 在本文的模拟范围内, 纳米结构尺度越大, 液滴接触角的增加也越大。对于势能作用系数为 $c= 0.4$ 的情况, 液滴在 2.0 nm 的三角纳米结构表面的接触角约为 167°; 这时的表面已具有“超疏水性”。

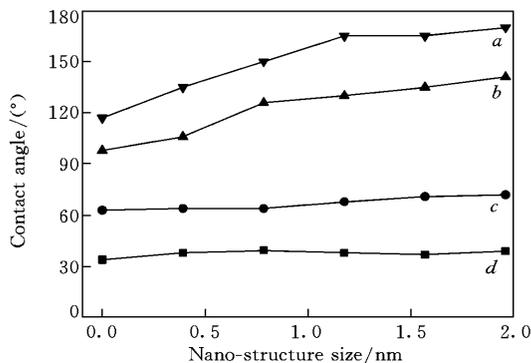


Fig 3 Effects of nano-structure on contact angles
Potential interaction coefficient: a $c= 0.4$;
b $c= 0.6$; c $c= 0.8$; d. $c= 1.0$

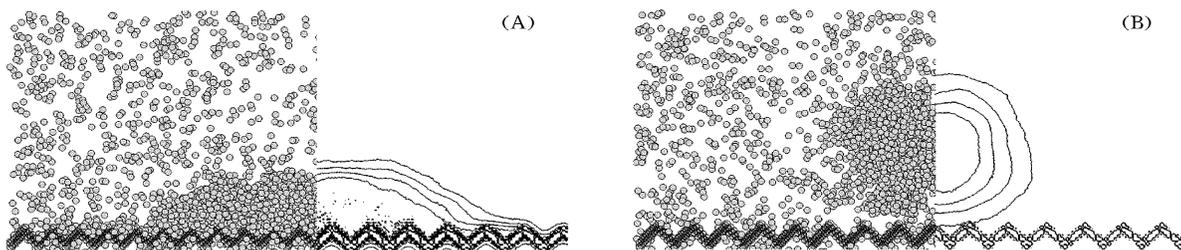


Fig 4 Droplets on surfaces with nano-structures(A= 2.0 nm)
Potential interaction coefficient: (A) $c= 1.0$; (B) $c= 0.4$

以尺寸为 2.0 nm 的纳米结构为例, 液滴在纳米结构表面的展布如图 4 所示。液滴与壁面的势能作用较强时[图 4(A)], 液滴能够很充分地填充在纳米结构所形成的间隙中, 为均匀(Homogeneous)浸润模式。此时, 纳米结构表面的接触角 θ 可以由Wenzel模型描述^[14], 考虑表面粗糙而导致的滞后张力, 接触角可以表示为

$$\cos\theta = r\cos\theta_m - \frac{f}{\alpha_v} \tag{4}$$

式中 r 为粗糙度因子(实际表面积和投影面积之比), f 为滞后张力, α_v 为液汽界面张力, θ_m 为平滑表面的接触角。本文中由 $r= 2.0$ 可见, 纳米结构对接触角的影响不大是由于迟滞效应的结果, 滞后张力约为 $f = \alpha_v \cos\theta_m$ 。模拟结果表明, 液滴和壁面间的势能作用较弱时[图 4(B)], 液滴不能充分地填充于纳米结构的间隙, 间隙中存在类似蒸汽的低密度相, 为非均匀(Heterogeneous)浸润模式。此时, 纳米结构表面的接触角可以由Cassie模型描述为

$$\cos\theta = r\phi\cos\theta_m + \phi - 1 \tag{5}$$

式中, ϕ 为纳米结构表面的液固接触面积的份额^[15]。式(5)表明, 纳米结构间隙低密度相的存在使得 $\phi < 1$, 导致表面自由能的降低, 从而使接触角增大。在本文的模拟中, 随着纳米结构尺度的增加, ϕ 变小, 纳米结构表面的浸润性质表现出超疏水性。

3 结 论

本文采用分子动力学方法研究了氩纳米液滴在固体表面的浸润性质, 通过人工设置的表面正三角纳米结构阵列探讨了表面纳米结构对浸润性质的影响。研究表明, 液滴与壁面的势能作用较强时, 液滴能够较充分地填充在纳米结构的间隙中, 但是由于迟滞效应, 接触角受表面纳米结构的影响不明显; 而作用较弱时, 纳米结构间隙中存在着类似蒸汽的低密度相, 使得液滴的接触角增大; 表面

纳米结构可以使表面具有超疏水性, 这对通过表面纳米结构进行微纳流体输运控制具有重要的意义

参 考 文 献

- [1] Craighead H. G. Science[J], 2000, **290**: 1532_ 1535
- [2] Ho C. M. , Tai Y. C. Annu Rev FluidMech [J], 1998, **30**: 579_ 612
- [3] Gad-el-Hak M. . Mec Ind [J], 2001, (2): 313_ 341
- [4] Baudry J. , Chariaix E. , Tonck A. et al. Langmuir[J], 2001, **17**: 5232_ 5236
- [5] Choi C. H. , Johan K. , Westin A. et al. Phys Fluids[J], 2003, **15**(10): 2897_ 2902
- [6] Zhu Y. X. , Granick S. Phys Rev Lett [J], 2002, **88**(10): 106102_ 106105
- [7] Barthlott W. , Neinhuis C. . Planta[J], 1997, **202**: 1_ 8
- [8] Jia X. Q. , McCarthy T. J. . Langmuir[J], 2003, **19**: 2449_ 2457
- [9] LI Shu-Hong(李书宏), FENG Lin(冯 林), LI Huan-Jun(李欢军) et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(2): 340_ 342
- [10] Nijmeijer M. J. P. , Bruin C. , Bakker A. F. et al. Phys Rev A[J], 1990, **42**: 6052_ 6059
- [11] Maruyama S. , Kimura T. , Lu M. C. . Thermal Sci Eng [J], 2002, **10**(6): 23_ 29
- [12] Allen M. P. , Tildesley D. J. . Computer Simulation of Liquids[M], New York: Oxford University Press, 1989
- [13] De Gennes P. G. . Rev. of Mod Phys [J], 1985, **57**(3): 827_ 863
- [14] Wenzel R. N. . Ind Eng Chem. [J], 1936, **28**: 988_ 994
- [15] Cassie A. B. D. , Baxter S. . Tran Faraday Soc [J], 1944, **40**: 546_ 551

Wettability of Surface with Nano-structures Studied by Using Molecular Dynamics Simulation

CAO Bing-Yang, CHEN Min*, GUO Zeng-Yuan

(Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The molecular dynamics simulation method was applied to investigate the wettability of argon nano-droplets on platinum and other model solids. The contact angle and spreading characteristics of flat and triangle-array nano-structure surfaces were obtained. For the hydrophilic fluid-solid interaction, the homogeneous wetting took place between the droplet and the nano-structure surface, while the apparent contact angle was little affected due to the hysteresis. For the hydrophobic interaction, vapor-like phase appeared inside the nano-structure diastemata, and the wetting between the droplet and the nano-structure surface turned to be heterogeneous. Within the simulation scales, the contact angle increased with increasing the nano-structure size, and might even show superhydrophobicity.

Keywords Wettability; Contact angle; Surface nano-structure; Molecular dynamics simulation

(Ed : D, D)

2003 年度总被引频次较高的 20 种中国科技期刊*

排序	期 刊	总被引频次	排序	期 刊	总被引频次
1	世界华人消化杂志	5249	11	分析化学	2513
2	科学通报	3958	12	中国实用外科杂志	2499
3	物理学报	3333	13	中华放射学杂志	2494
4	中国临床康复	3306	14	中华护理杂志	2441
5	高等学校化学学报	3266	15	中草药	2410
6	中华外科杂志	2920	16	中华儿科杂志	2396
7	生态学报	2904	17	中华结核和呼吸杂志	2333
8	中华骨科杂志	2821	18	中国中西医结合杂志	2315
9	植物学报	2806	19	应用生态学报	2253
10	中华医学杂志	2719	20	中华内科杂志	2193

* 转载自中国科学技术信息研究所 2003 年度中国科技论文统计结果。