

中图分类号: O647

单位代码: 10425

学 号: S13090929



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

水滴在润湿梯度及各向异性表面润湿行为的研究

Study on the Wettability of Water Droplet at the

Wetting Gradient and Heterogeneous Surface

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名: 王 涛

指导教师: 张 军 教授

二〇一六年五月

中图分类号：O647

单位代码：10425

学号：S13090929



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

水滴在润湿梯度及各向异性表面润湿行为的研究

Study on the Wettability of Water Droplet at the

Wetting Gradient and Heterogeneous Surface

学科专业：材料科学与工程

研究方向：材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名：王 涛

指导教师：张 军 教授

二〇一六年五月

Study on the Wettability of Water Droplet at the Wetting Gradient and Heterogeneous Surface

A Thesis Submitted for The Degree of Master

Candidate: Wang Tao

Supervisor: Prof. Zhang Jun

College of Science

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名： 王青 日期： 2016年 4月 18日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名： 王青 日期： 2016年 4月 18日
指导教师签名： 张军 日期： 2016年 4月 18日

学位论文出版授权书

本人完全同意《中国优秀硕士学位论文全文数据库出版章程》(以下简称“章程”),愿意将本人的学位论文提交“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”在《中国博士学位论文全文数据库》、《中国优秀硕士学位论文全文数据库》中全文发表。《中国博士学位论文全文数据库》、《中国优秀硕士学位论文全文数据库》可以以电子、网络及其他数字媒体形式公开出版,并同意编入《中国知识资源总库》,在《中国博硕士学位论文评价数据库》中使用和在互联网上传播,同意按“章程”规定享受相关权益。

作者签名: 王涛
2016年5月31日

论文题目: 水滴在润湿梯度及各向异性表面润湿行为的研究
论文级别: 博士 硕士 所属院系: 理学院
毕业院校: 中国石油大学(华东) 毕业年份: 2016年6月
作者学号: S13090929 作者姓名: 王涛
作者联系电话: 18266631786 作者 E-mail: wangtao_smile@163.com
作者联系地址(邮编): 山东省青岛市经济技术开发区长江西路66号
导师姓名: 张军 导师联系电话: 15253299619
导师 E-mail: dynamic_zh@163.com
备 注: _____

注: 此授权书复制有效,填写后请统一交至学院研究生教学秘书处。

摘要

液滴的润湿及运移不仅是一种自然现象，在生物医药、冷凝换热及喷墨打印等很多方面具有广泛的应用。随着纳米技术的发展，纳米尺度液滴的润湿及运移在微纳米流体设备上的应用前景广阔。然而，目前针对纳米尺度液滴润湿的研究很少，尤其针对应用广泛的润湿梯度及各向异性表面上液滴润湿的研究更少，其微观润湿机理尚不明确。由于尺寸效应的影响，这种纳米尺度液滴的润湿现象与宏观液滴具有本质的区别。因此，亟需开展液滴在润湿梯度及各向异性表面上润湿的一些基础研究工作。鉴于此，本文采用分子模拟方法，系统研究了水滴在这两种表面的润湿及运移现象，探讨了其润湿及运移的机理。

当水滴放置在润湿梯度表面上时，其可以自发的由疏水端运移到亲水端。对其运移过程的细致研究发现，水滴的运动包括铺展和收缩两个过程。在铺展过程中水滴会在 $-\text{NH}_2$ 区域出现前驱膜现象，这对水滴的前进起到非常关键的作用。对其运动的微观分析表明，水滴与固体表面的相互作用能 E_{bind} 以及水滴内部水分子之间的相互作用能 E_{water} 对水滴的运动起着错综复杂的交织关系。此外，对修饰区段的宽度以及梯度的大小对水滴运动影响的研究表明，较小的修饰宽度和较大的梯度均会促进水滴的运移。

对于水滴在各向异性表面上润湿行为的研究发现，随着水滴半径的增加，其在表面的润湿吸附行为可以分为四种：铺展、受限、振动和滑动。对水滴的吸附过程以及接触角、密度分布函数以及相互作用能等参量的细致分析得到了不同尺寸水滴在各向异性表面的润湿机理。研究表明，当水滴半径小于 19 \AA 时，亲水区域强烈的束缚作用是影响水滴吸附的主要因素；当其半径大于 19 \AA 时，亲水区域的影响大大减弱，此时，水滴的润湿主要由疏水区域控制。

关键词：水滴，润湿梯度表面，运移，各向异性表面，润湿，分子模拟

Study on the Wettability of Water Droplet at the Wetting Gradient and Heterogeneous Surface

Wang Tao (Materials Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

The wetting and motion of droplet are natural phenomena, which have widely applied in biochips, condensation heat transfer and inkjet printing et al. As the development of nanotechnology, the wetting and motion of nanodroplet exhibit a promising application prospect. However, the study on the wetting of nanodroplet was scarce, especially on the wetting of wetting gradient and heterogeneous surfaces, and the wetting mechanism was still explicit. Due to the size effect, the wetting behavior had essential difference between macroscopical and microscopic droplet. Therefore, it is necessary to develop the fundamental research for the droplet wetting of wetting gradient and heterogeneous surfaces. Hence, in this work, molecular dynamics simulation was employed to study the wetting and motion behavior of water droplet and the mechanisms were investigated as well.

When the water nanodroplet was put onto the wetting gradient surface, it could spontaneously move from the hydrophobic segment to the hydrophilic segment. Detailed observation revealed that the motion of nanodroplet included spreading and shrinking processes, and a precursor film forming on the $-NH_2$ segment played a pivotal role on the transportation of nanodroplet. The microscopic motion mechanism was discussed, and the intricate and intriguing effects of E_{bind} and E_{water} were analyzed to unveil the driving and resisting forces. Furthermore, the modified segment width and wetting gradient were also discussed, and the results unraveled that the narrow modified segment and large wetting gradient promoted the motion of the nanodroplet.

The study on the wetting behavior of water nanodroplet on the heterogeneous surface indicates that with the increase of water droplet size, four different adsorption processes possessing distinct characteristics, i.e. spreading, restricting, vibrating and slipping, are presented. The detailed adsorption processes and some microscopic parameters including

contact angle, density distribution profile, interaction energy, etc. are proposed to unveil the wetting mechanism. Our research indicates that the strong restriction originated from hydrophilic patch plays a pivotal role in the adsorption process when the size of water droplet is small ($R < 19 \text{ \AA}$). As the water droplet is large enough ($R \geq 19 \text{ \AA}$), the influence of hydrophilic patch is largely weakened, and the wetting behavior is dominated by the hydrophobic surface.

Keywords: water droplet, wetting gradient, motion, heterogeneous, wetting, wettability, molecular simulation

目 录

第一章 前言	1
1.1 固体表面润湿性	2
1.2 润湿梯度表面	4
1.2.1 润湿梯度表面的定义.....	4
1.2.2 润湿梯度表面的制备.....	5
1.2.3 本节小结	7
1.3 各向异性表面润湿.....	7
1.3.1 化学各向异性润湿.....	7
1.3.2 几何各向异性润湿.....	8
第二章 分子模拟在研究液滴润湿行为中的应用.....	10
2.1 计算机模拟方法简介.....	10
2.2 液滴运移行为的分子模拟研究.....	11
2.3 液滴在各向异性表面润湿行为的分子模拟研究.....	12
2.4 本文研究思路	13
第三章 水滴在润湿梯度表面运移行为的研究.....	14
3.1 引言	14
3.2 模型与计算方法	15
3.2.1 模型构建	15
3.2.2 模拟细节	16
3.3 结果与讨论	17
3.3.1 水滴在润湿梯度表面的运移过程.....	17
3.3.2 水滴在润湿梯度表面上的微观运移机理.....	21
3.3.3 梯度单元宽度和梯度大小对液滴运移的影响.....	25
3.4 本章小结	26
第四章 水滴在各向异性表面润湿行为的研究.....	28
4.1 引言	28
4.2 模型与计算方法	29
4.3 结果与讨论	30

4.3.1 水滴在-CH ₃ 和-NH ₂ 修饰表面的润湿性	30
4.3.2 不同尺寸水滴在吸附过程中构型的变化.....	31
4.3.3 不同尺寸水滴在各向异性表面的润湿机理.....	33
4.4 本章小结	37
结 论	39
参考文献	40
攻读硕士期间取得的学术成果.....	48
致 谢	49

第一章 前言

液滴的润湿及移动不仅是一种自然现象，在微流体设备^[1-3]、生物医学^[4-5]、喷墨打印技术^[6-7]等实际应用领域也发挥着关键作用。例如在微流体设备中，利用液滴的定向移动，将液滴运移到目标区域，从而可以实现某些微观的化学反应。由于润湿梯度材料可以在不需任何外界能量的情况下运移液滴，目前引起了大量科学家的关注。另一方面，液滴尤其是纳米尺度的液滴在各向异性表面的润湿一直是一个研究的热点和难点。因此，能够得到液滴在各向异性表面的润湿机理及其在润湿梯度表面运移的机理，对于指导人们正确认识润湿现象、促进润湿梯度和各向异性材料的工业制造具有重要的意义。

液滴在润湿梯度表面上运移，会受到液滴粘度、液滴大小以及表面性质等多种因素的影响，且其在表面会发生固/液、液/液、液/气和固/气之间的复杂的相互作用。因此，对于液滴在润湿梯度表面运移的机理以及本质上的作用力，对于目前来说，通过实验方法很难给出合理的机理解释。所以，目前的研究主要还停留在对其表现现象的描述阶段。一般来讲，液滴运移的阻力来源是液滴和基底之间的接触角迟滞。具体来说液滴在润湿梯度表面所受到的阻力由两部分组成，一个是液滴运动时受到的介质粘滞阻力，一个是液滴三相接触线摩擦力。液滴处于润湿梯度材料表面，由于梯度的存在，液滴会发生运动，运动过程中其会与表面产生相互作用，即此时表面对液滴的作用为粘滞阻力。根据状态的不同，三相接触线摩擦力分为静态三相接触线摩擦力和动态三相接触线摩擦力。润湿梯度表面缺陷造成静态三相接触线摩擦力。梯度表面和液滴相互接触，接触的分子间会产生一定的吸引力，这就产生了液滴的动态三相接触线摩擦力。另一方面，由于润湿梯度表面是一种非均匀表面，这种表面势必会产生非均匀的表面能，因此液滴运动的主要动力来源于这种表面能所带来的表面张力差。在梯度润湿性表面上，接触线两端的张力处于不平衡的状态，这个张力差就成为了驱动液滴运动的动力。当驱动力大于阻力时，液滴就会在润湿梯度表面上向亲水方向移动，其移动速度与驱动力和阻力的差值成正比。但这些表观的解释并没有深刻的揭示液滴在梯度表面运移过程中所受到的作用力的变化情况，更无法得出其运移的机理。

当液滴处于化学成分或几何结构不均匀的表面上时，其已不能保持球状，而呈现为椭圆或半圆形，三相接触线周围的接触角也不再相等，即这种表面上的润湿具有各向异性。经过大量的实验及理论研究证实，微纳尺度液滴在各向异性表面的润湿行为是非常复杂的，不仅仅是由其固体表面的润湿性决定的。并且液滴在各向异性表面的润湿过程、

分子的运动情况及润湿机理尚不明确。然而，由于缺乏足够精确的实验设备去探究微纳液滴在各向异性表面的润湿过程，这种复杂的润湿机理仍然没有得到解答。因此，研究这些问题可以使人们更好的理解固体表面液滴的润湿及运移情况，为工业领域的实际应用提供理论指导，所以说该研究是必要的。

受益于计算机技术的快速发展，分子动力学模拟技术已经被大量应用于探究分子水平上的微观相互作用及机理。鉴于此，本文运用分子动力学模拟技术研究了水滴在润湿梯度表面的运移过程和运移机理以及水滴在各向异性表面的润湿过程和润湿机理。首先，探究了水滴在梯度表面上运移过程中形态的变化以及所发生的又去现象，利用相互作用能、氢键等参量揭示了水滴运移的微观机制；其次，研究了不同大小的水滴在各向异性表面的润湿铺展行为，提出了四种不同的润湿过程并利用润湿角、作用能等参量对其进行了机理上的解释。综合以上两部分研究工作，有望系统的解释水滴润湿及运移的微观机制，为更加深入理解润湿现象提供理论指导。

1.1 固体表面润湿性

润湿性是指一种液体（通常指水）在固体表面收缩或铺展的趋势^[8]，是固体表面固有的物理性质。若一种液体在固体表面铺展良好，则称该固体表面可以被该液体润湿，反之为不润湿。润湿性也可以是介于润湿与不润湿这两种极端情况之间的任意情况。比如，水滴在荷叶表面保持球形，为不润湿状态；在洁净岩石表面呈铺展状态，为润湿状态；还有呈不同程度的椭球形或其他形态的情况即为中间情况。

通常我们采用润湿角的大小来衡量表面润湿性的强弱，润湿角又称接触角，如图 1-1 中 θ 所示。一般认为，当润湿角为 0° 时，表面具有超亲水特性（假定液体为水），此时液滴在表面完全铺展；当润湿角介于 0° 到 90° 之间时，表面具有亲水特性，此时液滴在表面不完全润湿；当润湿角介于 90° 到 180° 之间时，表面具有疏水特性，此时液滴不能润湿表面；当润湿角为 180° 时，表面具有超疏水特性，此时液滴在表面呈球状结构。

润湿角的大小是有固体表面自身的性质决定的，根据杨氏方程^[9]，对于光滑均一的固体表面，其润湿角大小可有以下方程推导得出：

$$\sigma_{gs} = \sigma_{ls} + \sigma_{gl} \cos \theta \quad (1-1)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{ls}}{\sigma_{gl}} \quad (1-2)$$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{ls}}{\sigma_{gl}} \quad (1-3)$$

式中， σ_{gl} 为气-液表面张力、 σ_{gs} 为固-气表面张力、 σ_{ls} 为液-固表面张力。由公式可以看出，如果能够精确的测量这三个界面的表面张力，就可以求得润湿角。但是，目前实验上无法精确测量 σ_{gs} 、 σ_{ls} ，所以很难由表面张力计算接触角，而多采用直接测量的方法来表征润湿角的大小。

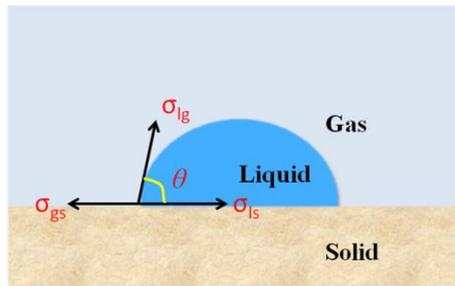


图 1-1 光滑表面接触角示意图^[9]

Fig. 1-1 The contact angle of droplet on the surface

此外，杨氏方程仅仅适用于光滑、均一的表面，如果表面存在粗糙度或者各项异性，其润湿状态如图 1-2 所示，其公式就应该进行进一步修正。

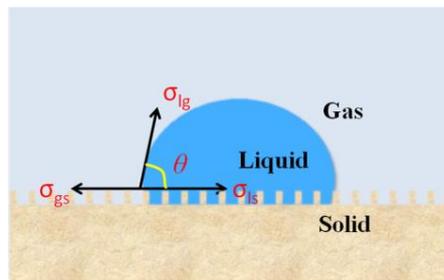


图1-2 Wenzel状态示意图^[10]

Fig. 1-2 The Wenzel contact angle of droplet on the surface

Wenzel 认为在粗糙表面，水滴会浸入凹槽，这就使水滴与表面接触的实际面积大于表观面积。因此，Young's 方程需要进行修正^[10]：

$$\cos \theta = r \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{ls}}{\sigma_{gl}} \quad (1-4)$$

式中 r 为表面粗糙度，其数值大于1，根据Wenzel方程，可以看出，对于亲水表面，

粗糙度越大，其亲水性越强；对于疏水表面，随着表面粗糙度的增加，其疏水性进一步增强。目前关于超亲水以及超疏水材料制备正是基于这种基本原理。

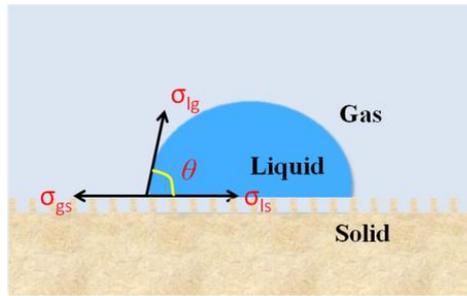


图1-3 Cassie状态示意图^[11]

Fig. 1-3 The Cassie contact angle of droplet on the surface

Cassie 提出对于某些具有粗糙度的表面，水滴不能渗透进入凹槽，这时表面可以看成是固体与空气组成的混合表面，其润湿状态如图 1-3 所示，此时水滴的接触角计算公式为^[11]

$$\cos \theta = f(\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad (1-5)$$

其中, f 为水滴/固体接触面积与水滴/混合表面接触面积之比, θ_0 为均一、光滑固体表面的润湿角。关于液体在固体表面何时处于 Cassie 状态, 何时处于 Wenzel 状态, 目前研究人员尚无定论, 围绕着这两种状态的转变也已经展开的大量的研究^[12-15]。

1.2 润湿梯度表面

1.2.1 润湿梯度表面的定义

润湿梯度表面又被称为润湿梯度接触角表面, 是一种特殊的润湿性表面。通过控制表面的形貌结构或表面的化学成分, 从而使得固体表面的平衡接触角沿着平行于表面的某一个方向产生连续变化。由上一小结可知, 固体表面的接触角是固-气(γ_{sv})、固-液(γ_{sl})以及气-液(γ_{lv})三者表面张力相互平衡的结果^[16], 是表征固体表面润湿性的重要物理量之一。一般来说, 通过改变 γ_{sv} 和 γ_{sl} , 便可形成润湿梯度表面。我们知道, 影响接触角的因素包括固体表面的化学组成, 表面的粗糙度以及表面多相性和表面污染情况等, 因此, 影响固体表面润湿梯度的因素也包括以上几个方面。从理论上来说, 润湿梯度表面的接触角可在 0° 到 180° 范围内变化, 但实际上很难达到超疏水 ($\theta \geq 150^\circ$) 以及超亲水 ($\theta \approx 0^\circ$) 的情况。近年来, 随着对材料表面润湿性研究的深入, 以及工业制造技术的

突飞猛进，特别是在一些特异性润湿表面上，研究者实现了理论与技术的重大突破，为扩大梯度润湿表面的变化范围打下了坚实基础。

人们对润湿梯度表面的研究最早起始于 1855 年。Thomson^[17]对挂在酒杯内壁上的酒进行观察，发现在酒杯内壁形成由下到上酒精浓度逐渐减小的浓度梯度薄膜；这层非常微小的浓度梯度薄膜引起酒杯内壁和液体酒精薄膜间固-液表面张力的梯度变化，因此会形成不平衡的表面张力。而且这种表面张力会在液滴两端形成向上的牵引力，当牵引力和重力相等时，液滴便可以保持稳定，悬挂于杯壁上，形成类似眼泪的形状。此后，意大利物理学家 Marangoni 在具有梯度的表面张力基础上提出了 Marangoni 效应，即梯度表面张力对流体的流动起到促进作用。近年来，润湿梯度表面作为梯度功能材料中的一个重要组成部分，已经在液滴移动、微流体流动、蛋白质吸附和细胞行为等领域展现出了广阔的应用前景，引起了研究者越来越广泛的研究兴趣。在微纳尺度领域，尤其是微机电系统快速发展的今天，由于流体的尺度减小，存在尺度效应，微系统中传统的流体驱动方式并不适合微纳尺度的流体，其流动方式与宏观尺度流体有本质区别。在这种情况下，表面张力已取代体积力成为影响流体运动的主要因素。因此，通过梯度表面产生的具有梯度的张力来驱动液滴移动，进而发展适用于微纳系统的驱动和控制技术，正成为人们亟需解决的问题。前面已经介绍，固体表面的化学成分或表面微观形貌决定了其润湿性^[18-19]。因此，若想制造这种润湿梯度表面材料，可以通过改变固体表面的化学组成或其表面的微观形貌，从而改变固体表面的固-气以及固-液表面张力，进而形成润湿梯度表面。

1.2.2 润湿梯度表面的制备

通过上部分内容的分析，润湿梯度材料的制备可以分为两种方法：一种是改变固体表面的化学组成，即沿着材料表面的某个方向构造梯度变化的表面活性分子；另一种是通过物理方法，将固体表面的微观形貌梯度化，形成润湿接触角梯度变化的表面。也就是说，润湿梯度表面包括表面化学梯度和微观形貌梯度两种。

目前常用自组装法^[20]、离子交换法^[21]、光照法^[22]等化学方法将材料表面的活性分子梯度化，以形成化学润湿梯度表面。Spencer 等人^[20]将薄的金层涂装在硅表面，并置于十二硫醇和羟基十一硫醇的混合溶液中，通过控制溶液浓度和浸润时间，来改变表面活性分子组成，使十二硫醇中的甲基基团和羟基十一硫醇中的羟基基团在金与硫醇的自组装作用下形成梯度分布。最终，他们在 4 cm 长的平滑金底上得到了接触角从 85°依

次减小到 20° 的润湿梯度表面。此外，由于金表面具有很多空位，因此清华大学张希教授研究小组在 Spencer 等的研究基础上，利用硫醇与金表面空位的化学吸附作用，在粗糙金底上得到了表面接触角从超疏水(156.4°)到超亲水($<10^\circ$)转变的润湿梯度材料。随着微/纳米材料的发展，研究者也把目光放在了对微/纳米材料的表面改性上。最近有科学家通过控制溶液滴加速度，在具有微/纳米双微观结构的粗糙表面上形成了接触角梯度变化的润湿梯度表面。实验结果表明：溶液滴加的加速度越慢，梯度接触角变化范围越大。通过对粗糙度影响润湿性的结果分析可知，粗糙度是形成润湿梯度范围从超疏水到超亲水变化的主要原因，在粗糙度较大的表面上，润湿行为会随着接触角减小从 Cassie 状态转变为 Wenzel 状态^[23]。而若液滴为 Wenzel 润湿状态时，便会使得液滴的润湿出现较大的接触角滞后。此外，Ichimura 等研究者发现光照能使偶氮苯类物质发生异构，这些发生异构的表面物质会使得其结构产生变化，并使其表面能产生巨大的差异。因此，通过改变光照种类或光照强度，或许可以在材料表面产生具有一定梯度的表面能，从而形成润湿梯度表面。利用这点，研究者将偶氮苯类物质置于不同的光照下。在紫外光照射下，发现表面能大的基团趋向于在表面聚集，使得材料表面的接触角变小；而在蓝光照射下，表面能小的基团趋向于在表面聚集，使得材料表面的接触角变大。

通过聚合物熔融法、离子聚合法、激光刻蚀法^[24]等物理方法使固体表面的微观形貌发生梯度变化，也可形成润湿梯度表面。韩艳春研究小组在这方面做了大量研究工作，他们将超疏水且具有多孔表面的低密度聚乙烯(LPDE)置于梯度温度场内，通过控制加热温度和加热时间来研究其对梯度表面形成的影响。实验发现，将聚乙烯放置在温度场内十分钟后，当热端温度高于聚乙烯的融熔温度时，聚乙烯的晶型结构被破坏，导致其表面孔隙度降低，疏水性能减弱。因此，在此基础上，沿着温度升高的方向，聚乙烯表面的微观形貌会产生一系列的梯度变化，以此便可以形成超疏水到疏水的润湿梯度表面。此外，他们还将聚苯乙烯(PS)薄膜置于梯度温度场内，通过温度变化也得到了具有润湿梯度的聚苯乙烯材料。Xu 等将阴离子溶于水滴中，并将水滴作为驱动，利用阴离子的聚合来制备具有核-壳结构的微粒，然后将水滴干燥，在干燥时可以控制阴离子形成微粒的形状以及密度。不同形状以及沉积密度的微粒在固体表面聚合，从而可以得到具有梯度变化的表面。通过润湿性测试发现，这样的沉积微粒可以形成超疏水到疏水的润湿梯度表面。

此外,同时改变固体表面的化学组成和表面微观形貌来制备润湿梯度材料成为了目前研究的热点。Shieh^[25]等在物理微观形貌梯度的表面上,利用化学物质的自组装作用将其沉积在固体表面,使得固体表面的活性分子发生了梯度变化。在物理和化学的共同作用下,得到了接触角从 151° 减小到 39° 的润湿梯度表面。利用相同的思路,Han等在聚乙烯平面上,在表面横向方向上,通过温度梯度形成了梯度变化的微观表面形貌,同时在纵向方向上,通过磺化作用形成了具有润湿梯度的化学表面。实现了在一个平面上同时改变表面微观形貌和表面化学组成,得到了可以在多种接触角范围内变化的润湿梯度表面;在此基础上,对该表面对角线方向上接触角的变化进行研究发现,化学组成形成的梯度比表面形貌形成的梯度更容易使得液滴呈现 Wenzel 状态,即通过改变表面化学组成得到的润湿梯度材料会更容易的造成液滴的接触角滞后现象。

1.2.3 本节小结

液滴在润湿梯度表面的运移在很多领域都有广泛的应用,尤其在微流体系统中,得到了广泛关注,大大促进了微粒系统的发展。液滴的运移已经成为物理、化学、生物、材料等多学科交叉的前沿研究课题,是一个充满挑战,同时又充满机遇的研究热点。

1.3 各向异性表面润湿

上文我们提到,日常生活中水滴在平滑、光洁的玻璃表面和在粗糙、有污渍的玻璃表面上的润湿行为是有所不同的。平滑,光洁表面是水滴会呈现有规则的球型或半球形,而在粗糙、有污渍的玻璃表面上,水滴会呈现出不规则的几何形貌。这就是各向异性润湿在我们生活中的生动体现。各向异性润湿就是由于固体表面上的微观几何结构不同或表面化学组成不均而造成的液滴在其上表现出不规则的几何形貌的现象。根据造成各向异性润湿的原因,可以把各向异性润湿分为几何各向异性润湿和化学各向异性润湿。

1.3.1 化学各向异性润湿

固体表面的润湿性主要由两个因素决定:第一是表面化学组成,第二是表面微观几何结构。据此我们可以有两种制造各向异性表面的途径:一是在固体表面构建各向异性排列的几何结构,二是在构建几何结构的基础上再对表面进行化学修饰。固体表面的化学组成对润湿性的影响为:能量越高的表面越容易被润湿,极性越强越容易被润湿;因此,有机物要比无机物要容易被润湿;极性化合物要比非极性化合物容易被润湿。另外,掺入杂原子也可以改变表面润湿性。部分原子对润湿性的增强效应顺序为: $F < H < Cl <$

$\text{Br} < \text{I} < \text{O} < \text{N}$ 。值得注意的是，固体表面的润湿性是由固体表面最外层原子的性质或排列方式所决定的，因此人们一般只对固体表面进行化学修饰来改变最外层原子的性质。

自从上个世纪末以来，就陆续有研究人员通过对固体表面进行化学修饰制得了具有特殊润湿特性的材料。例如：将利用溶胶-凝胶法制得的 Al_2O_3 膜浸入热水中，从而在膜表面形成粗糙结构，最后再利用氟硅烷对其进行修饰^[26-27]。利用等离子体腐蚀玻璃表面使其变得粗糙。而后再利用氟硅烷对其进行修饰^[28]。随着科技的发展，越来越多的化学改性方法被应用于各向异性材料的制备当中。其中大部分都是利用不同化学能物质来修饰固体表面达到让固体表面拥有特殊润湿特性的效果。本次工作利用 MS 软件构建的各向异性表面是在数据库已有的石英晶体表面先覆盖上一层甲基，然后再将该表面中间一定半径范围内的甲基替换成氨基，从而形成四周是疏水表面而中间是亲水表面的各向异性表面，进而对水滴在其上的吸附行为进行研究。

1.3.2 几何各向异性润湿

固体表面的微观几何结构是决定其润湿性的另一个决定性因素。特别是对于制造超疏水、超亲水的材料，增大亲水表面的粗糙度，可以大大提高其亲水性；相反，增大疏水表面的粗糙度，亦可以提高其疏水性。这一理论是制备这两种材料的基础。只有在比较合适的粗糙度（微观几何结构）下才能制备出比较理想的具有特殊润湿性的表面材料^[29-31]。相对于化学组成对固体表面润湿性的影响，表面微观几何结构对润湿性的影响作用更为明显。从二十世纪早期开始，就有许多研究人员参与到微观几何结构对表面润湿性影响的研究中来。在这个过程中，大自然中的植物叶片给了人们很大的启发^[32]，也为我们进一步理解微观几何结构对表面润湿性的影响提供了宝贵的研究材料。进入二十一世纪以来，随着纳米技术以及材料科学的飞速发展，通过改变表面微观几何结构来调节固体表面润湿性的手段层出不穷^[33]。Pantankar 等人^[34]利用激光雕刻和铸模的方法在聚二甲基硅氧烷（PDMS）表面上构造出了周期为 $48.6 \mu\text{m}$ 、宽度为 $25.6 \mu\text{m}$ 、深度为 $30 \mu\text{m}$ 的平行沟槽结构，测量该表面不同方向的接触角发现，垂直于沟槽方向和平行于沟槽方向的接触角是不同的并且垂直方向的接触角要小于平行方向的接触角。这是由于水滴在扩散过程中在垂直沟槽方向上需要跨越能垒较大，受到的阻力较大造成的。因此，水滴不在呈现球形而是椭球形。相似地，Watanabe 等人^[35]的晶圆切片实验表明：构造出的平行沟槽结构，在宏观上是具有润湿各向异性的。除了平行方向和垂直方向的接触角不同外，他们还发现，水滴沿着平行于沟槽方向滚落要比沿着垂直于沟槽方向滚落更

加容易。这是因为垂直于沟槽方向的三项接触线是断开的，不连续的。因此，水滴要想跨越沟槽结构需要跨越较大的能垒，因此本身需要较大的能量，而沿着平行沟槽方向的扩散则不需要。

这种因表面微观几何结构所造成的各向异性润湿现象在我们的日常生活中屡见不鲜。我国的江雷等^[36]在研究水稻叶片表面润湿行为的过程中发现：水滴更容易沿着平行于叶片边缘的方向滚动，在垂直与叶片边缘方向上运动相对缓慢。用电子显微镜观察水稻叶片的微观结构发现其表面存在着各向异性排列的乳突结构。他们沿着叶片边缘方向是有序排列的，而垂直水稻叶片边缘方向上的排列是杂乱无章的。除了水稻，江雷^[54]还在蝴蝶的翅膀表面发现了类似的排列方式。拥有这种特殊的微观几何结构的表面拥有特殊的润湿特性，因此被广泛应用于各个领域，例如：仿生学、微流体运输等，并逐渐成为研究材料表面润湿性的一大热门领域。

第二章 分子模拟在研究液滴润湿行为中的应用

随着计算机技术在近年来的迅猛发展和相关理论的不完善,分子模拟技术在研究材料的微观结构、性质以及开发新型材料方面拥有着非常大的优势。它可以模拟实验研究无法得到的现象,跟踪模拟体系的动态演化过程,已成为一种研究复杂问题的有效手段。借助分子模拟技术,我们可以细致了解有机物分子在固体表面的吸附行为,解释不同物质在界面的吸附机制;研究表面活性剂在界面吸附时,可以通过其单层膜在水/气及油/水界面的排布状态和吸附能,分析其亲水及疏水基团对其界面活性的影响规律;研究表面活性剂在岩石表面的吸附时,可以通过观察表面活性剂分子在岩石表面的聚集状态分析其改变润湿性的性能等,进而获得与实验研究相互补充的结果。这样,利用分子模拟技术,可以更全面、细致、深入的理解表面活性剂的驱油机理,并可为新型表面活性剂的设计研发提供理论指导。

2.1 计算机模拟方法简介

计算机模拟方法(Molecular Simulation)有别于实验和理论方法。它将实验得到的数据作为基本事实,并根据一些基本的数学物理原理对这些数据进行整合,进而得到符合客观事实的算法,根据这样的算法,利用计算机来模拟分子的结构以及行为,进而得到物质在分子水平上的各种物理化学性质。分子模拟不仅可以帮助人们解决实验上无法实现的客观条件,还可以模拟分子的静态以及动态行为,并且可以给出分子水平上的物质的运动过程,为人们更加深入研究其机理提供了详细的信息。根据模拟原理,计算机模拟主要包括量子力学、分子动力学模拟以及耗散动力学模拟等。

量子化学方法是利用量子力学来研究化学问题的科学。1927年, Heitler 和 London 在分析氢分子的结构问题时,首次利用量子力学方法解释了两个中性氢原子结合形成氢分子的原因,突破性的实现了量子力学和化学的融合。量子化学方法主要包含从头算方法、密度泛函理论以及固态量子力学方法。其中以密度泛函理论的应用最为广泛,该方法由于考虑了电子的交换效应,可以把复杂的多体问题(例如电子的基态计算)转化为一组自恰的单电子轨道方程,并根据电子效应受到原子核以及核周围电子的影响大小,对交换效应引起的势能改变采用区域密度近似,这种方法可以最大化的利用量子力学的优势,因此成为了量子化学的一种重要方法。

分子动力学模拟(Molecular Dynamics Simulation Method)是利用热力学和统计力学

方法，模拟体系内各种原子运动轨迹的方法。1957年，Wainwright^[37]第一次依靠分子动力学模拟的方法，验证了气体和液体在不同状态下的状态方程，并得到了与实验以及理论相吻合的数据，从而成功的将分子模拟技术引进到科研中。分子动力学模拟可以得到各种原子的运动轨迹以及运动方式，此外亦可以使人们非常清晰的观察到原子的运动过程，这对于人们理解现象的本质，进而得到造成这种现象的深层次的机理具有里程碑式的意义。因此，分子动力学模拟是非常适合研究液滴在各种表面的润湿现象的。在模拟过程中，通过观察液滴的润湿过程，可以得到实验上无法得到的非常细微的分子运动情况，进而更好的理解润湿机理。因此，分子动力学模拟已经成了研究润湿方面不可缺少的工具，为研究者带来了极大的便利。

耗散动力学(DPD)方法最早是由 Hoogerbrugge^[38]和 Keolman^[39]提出的，经过近十几年的发展，其理论基础已相当完善。在 DPD 系统中，以“珠子”为基本载体，每个珠子在力场规定的规则下像独立的原子一样运动，它们之间可以发生相互作用，珠子的运动过程也会被力场记录下来。按照力场，DPD 模拟首先要赋予每个珠子一定的位置及初始速度，将其作为初始状态；其次要决定粒子间的碰撞或相互作用强度。DPD 模拟中最核心也是最困难的问题是弄清珠子所代表的物质受到的作用力与真实物质所受作用力的相互关系，这种关系越精确，DPD 模拟所得到的结果就越能反映真实的情况。Groot 等^[40]通过 Flory-Huggins 理论计算得到的自由能与 DPD 计算得到的自由能比较，结果发现 Flory-Huggins 理论可以精确的反映 DPD 模拟中的力场设置，因此该理论很好的解决了珠子与真实物质间的相互映射关系。

随着科学技术的不断发展，计算机模拟的研究趋势正在向多尺度方向发展，相应的多尺度模拟及相关对接技术的研究越来越受到人们的重视。目前，人们能够根据所研究体系性质的不同，来选择合适的模拟方法，做到取长补短，从不同层次加深对物质的微观结构及性质的理解。

2.2 液滴运移行为的分子模拟研究

液滴的运移在微流体、生物医学、冷凝换热方面起到关键作用，深入理解液滴运移的围观机理对于扩展其应用领域具有重要意义。液滴的运移主要存在于固体表面，很少涉及气/液、液/液界面。大量从事分子模拟的研究人员研究了液滴在各种表面的运移行为，获得了许多实验上无法得到的信息。

Halverson 等人^[41]采用分析动力学模拟(MS)的方法,通过在金表面构造浓度变化的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{OH}$ 得到了润湿梯度表面,并研究了水滴在其表面运移的动力学行为。研究发现水滴的运移很大程度上依赖于梯度表面的修饰是否均一。当表面性质不均一时,水滴在 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{OH}$ 的中间位置会出现停滞现象;当表面为均匀修饰时,水滴会自发的发生运移,50 ns的时间内运移距离为25 nm或接近水滴半径的十倍。为了进一步研究不同大小水滴对运移的影响,他们将水滴半径增加一倍,发现水滴仍然能够发生长距离的运移行为。

在应用广泛的微流体设备里,由于微电流的存在,会产生各种电场。那么,存在于微流体设备里的液滴在电场作用下会发生运移吗?其构型会发生什么样的变化?为此,Liu 等人^[42]研究了包含 Na^+/Cl^- 的水滴在水平电场作用下的运移行为。研究表明,阴阳离子在电场作用下可以自由移动,但极性水分子会重新排列他们的取向。这些离子和极性水分子的行为受电场和离子浓度共同的影响,反过来这些行为又会影响水滴在表面的铺展运移行为,使得包含离子的水滴与纯水的铺展情况发生很大差异;同时,电场强度也会影响水滴在表面的铺展情况,使得水滴呈现出不同的铺展形态。也就是说,电场的存在会使水滴发生云意行为且对水滴的润湿产生重要的影响。

此外,为了实现液滴的运移,研究者运用了多种方法,施加外力就是其中的方法之一。Matthew 等人^[43]采用分子动力学模拟技术,研究了水滴在施加一定外力情况下,在纳米柱状粗糙表面的运移情况。研究发现,水滴的滑移程度取决于三种因素:水滴的初始状态、柱状表面间沟槽的间距以及施加外力的大小。他们测量了水滴运移过程中前进角以及后退角的大小,并由此得到了水滴相应的接触角滞后,根据其滞后情况解释了水滴的运移机理。但水滴运移过程中,会有少量水分子滞留在其路径上,从而影响了水滴的运移效果。

除了上面介绍的促使液滴运移的方法,人们还通过对液滴施加压力、热量以及气流等多种方法实现了其运移行为。可以说,目前围绕液滴的运移已经展开了大量的研究工作,使人们能够逐渐认识液滴的运移过程,但液滴运移的复杂的机理一直是研究的难点,目前并没有公认的准确的结论,所以需要人们投入大量的精力,致力于此方面的研究中。

2.3 液滴在各向异性表面润湿行为的分子模拟研究

最近二十年来，液滴在各向异性表面的润湿一直是研究的难点。不仅因为液滴在其表面会受到液滴粘度、液滴大小以及表面性质等多种因素的影响，且其在表面会发生固/液、液/液、液/气和固/气之间的复杂的相互作用；而且各向异性表面不均一的特性，使得液滴在其表面的受力更加复杂。这就大大加剧了研究其润湿行为以及机理的难度。

当液滴很小甚至可以与各向异性表面上不同区块的大小相提并论时，如图其润湿行为会变得更加非常复杂。Mathias^[44]的研究表明，当液滴大小与各向异性表面长度相当时，液滴的接触角将和其在均匀表面的接触角大小相同。然而，Gao^[9]的实验结果表明，微纳尺度液滴的接触角是由水滴与固体表面三相接触线的相互作用决定的。类似地，Ritchie^[45]也发现纳米尺度液滴的润湿与三相接触线附近的面积有关。这些研究表明，微纳尺度液滴在各向异性表面的润湿行为是非常复杂的，不仅仅是由其固体表面的润湿性决定的。然而，由于缺乏足够精确的实验设备去探究微纳液滴在各向异性表面的润湿过程，这种复杂的润湿机理仍然没有得到解答。因此，我们需要做出更多的研究来弄清这些问题。

2.4 本文研究思路

本文采用分子模拟的方法，首先利用润湿梯度表面，研究水滴的运移过程，揭示水滴运移的围观机理；其次利用各向异性表面，探究不同大小水滴在表面上润湿的差异，分析造成这种差异的机制。

对于水滴在梯度表面运移的研究，首先选用 SiO_2 作为基底材料，将不同的亲疏水基团修饰在其表面。利用水滴在这些表面形成的不同平衡接触角，得到表面的亲疏水程度，将这些表面按照亲水性逐渐增强的方式，组合形成润湿梯度表面。其次，水滴在表面运移过程中，通过计算其长宽高来研究其形态变化；通过计算水与表面的相互作用能、水滴的能量以及氢键，明确水滴的运移机理，揭示微观阻力与驱动力。最后，调整不同修饰基团的宽度以及表面梯度差，研究水滴在各种梯度表面的自发运移行为及构型变化。

对于水滴在各向异性表面润湿研究，首先构建中间为亲水周围为疏水的各向异性表面。其次，通过改变水滴的大小，观察其在各向异性表面的润湿现象；通过计算润湿角及作用能等参量得到不同大小水滴在各向异性表面润湿差异的微观机理。通过本文的研究工作，可从分子水平上使人们更好的理解固体表面液滴的润湿及运移情况，明确水滴运移及润湿的微观机理，为更加深入理解润湿现象及工业领域的实际应用提供理论指导。

第三章 水滴在润湿梯度表面运移行为的研究

3.1 引言

固体表面液滴的运移在微流体、冷凝换热以及生物芯片等领域具有广泛应用。为了在这些应用领域更好的操控液滴，人们运用电场、外力以及梯度表面（比如热力学梯度或润湿梯度）等方法来实现这样的目的。在这些方法中，润湿梯度表面已经被证明是最有效的驱动液滴运移的方法之一。因为在这样的表面，由于表面张力的存在，液滴可以不需要任何外力便可自发移动。

Greenspan^[46]首先在理论上研究了液滴在润湿梯度表面上的运移行为。此后，这种有趣的现象引起了大量研究者的关注，Chaudhury 和 Whitesides^[47]在实验上首次制造了润湿梯度表面并实现了水滴的自发运移。Nakajima^[22]等人证明水滴在润湿梯度表面的运移速度与表面的梯度大小有密切关系，即梯度越大，水滴运移速度越大。同时，研究表明水滴的前进角和后退角在运移过程也会相应的发生变化^[48-51]。通过以上总结，我们发现目前的研究主要针对相对较大液滴的宏观运动。然而，随着微纳流体技术的发展，液滴正在趋向于纳米尺度，所以说目前的研究并没有赶上时代的潮流。为了控制这种微纳尺度的液滴，润湿梯度是理想的手段。但是，由于尺寸效应的影响，微纳尺度的液滴的运动以及运动机理与宏观的大液滴有非常大的差别。因此，原子水平上详细描绘微纳尺度液滴的运动过程以及原子间的微观相互作用，对于探究其运动机理是至关重要的。然而，以目前的实验水平来说，这种微观的描述是很难或者不可能实现的。

受益于计算机技术的快速发展，分子动力学模拟技术已经被大量应用于探究分子水平上的微观相互作用^[52-55]。Koishi^[14]等人研究了水滴在纳米柱状疏水表面 Wenzel 和 Cassie 两种状态的微观转变过程，并且通过计算水滴的自由能势垒，他们得到了水滴状态转变的微观机制。其他的有关液滴在各种表面润湿的模拟也得到了大家认可的微观机理^[56-62]。这些运用模拟技术的研究表明，分子动力学模拟技术可以被用来探究水滴在润湿梯度表面的运移过程及运移机理。

本文中，我们运用分子动力学模拟技术研究了水滴在润湿梯度表面的运移过程及运移机理。我们以 SiO_2 为基底，在其表面分别用 $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ ， $-(\text{CH}_2)_9\text{SH}$ ， $-(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$ 和 $-(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ 修饰，便构成了梯度表面。首先，我们讨论了水滴在自发运移过程中构型的变化以及自发运移的机理；其次，在其运动过程中，我们发现了一个非常有趣的现象—

前驱膜，并对其形成机制进行了探讨；最后，探讨了不同的润湿梯度以及修饰基团宽度对水滴运移的影响。

3.2 模型与计算方法

3.2.1 模型构建

模拟工作是由 Accelrys 公司 Materials Studio 软件中的 Discover 模块完成的。模拟中所用的模型包括 SiO_2 梯度表面以及水滴。二氧化硅表面上不同的官能团具有不同的润湿性，这是构建润湿梯度表面的关键。我们首先导入原始的二氧化硅晶格结构，然后沿(0 0 1)晶向切割出尺寸为 $98.2 \text{ \AA} \times 58.8 \text{ \AA} \times 18.9 \text{ \AA}$ 的二氧化硅作为基底。然后用 $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)_9\text{SH}$, $(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$, $(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ 分别对该表面修饰改性，最终构建出表面官能团分别为 $-\text{CH}_3$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 的四种二氧化硅表面。

为了验证表面梯度的存在，我们分别测定了水滴在这四种表面的润湿性。首先，将 4 个相同的水滴分别放在 4 个不同的基底上，一段时间后，水滴将达到稳定的平衡状态。然后，运用 Fan and Cagin^[63]方法计算出水滴在这 4 个表面上的最大平衡接触角。结果显示在表面官能团为 $-\text{CH}_3$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 的表面上水滴的最大平衡接触角分别为 93° , 52° , 28° 和 23° 。我们知道接触角越小，表面的亲水性越强，所以这 4 种表面的亲水性顺序是 $-\text{CH}_3 < -\text{SH} < -\text{NH}_2 < -\text{OH}$ 。由此我们可以将 $-\text{CH}_3$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 这 4 种具有不同润湿能力的官能团按照亲水性强弱顺序排列，分别修饰在 SiO_2 基底上，便可得到本文中需要的润湿梯度表面。首先，将 $-\text{CH}_3$ 修饰到大小为 $98.2 \text{ \AA} \times 58.8 \text{ \AA} \times 18.9 \text{ \AA}$ 的 SiO_2 基底上以确保平面足够水滴移动；然后，沿着 x 轴方向，分别用 $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 将部分 $-\text{CH}_3$ 取代，便得到了梯度表面。最后构建一个由 480 个水分子组成，半径为 15 \AA 的水滴，并将水滴放在润湿梯度表面上的疏水端。这样，“润湿梯度表面\水滴”模型就构建出来了，如图 3-1 所示。

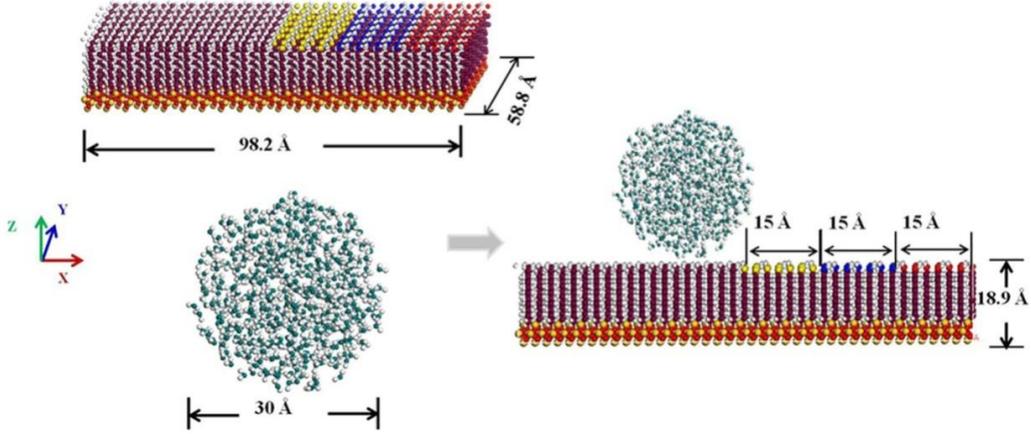


图 3-1 “润湿梯度表面\水滴”系统。各元素的颜色标记：C 为紫色；与 Si 和 C 相连的 O 为红色；水滴中的 O 为深蓝色；S, 为黄色；N 为蓝色；Si 为橘黄色；H 为白色

Fig. 3-1 Preparation of initial configuration of water droplet on the wetting gradient surface. The atoms are colored as follows: C, purple; O connected by Si or C, red; O in the water droplet, aquamarine blue; S, yellow; N, blue; Si, orange; and H, white. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.2.2 模拟细节

本章中的所有动力学模拟均采用 COMPASS 力场来规范原子的运动行为^[64]。该力场包括原子间相互作用、交叉项以及非键相互作用，其可以表述为公式(3-1)：

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_b [k_2(b-b_0)^2 + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b-b_0)^4] + \sum_\theta [k_2(\theta-\theta_0)^2 + k_3(\theta-\theta_0)^3 + k_4(\theta-\theta_0)^4] \\
 & + \sum_\varphi [k_1(1-\cos\varphi) + k_2(1-\cos 2\varphi) + k_3(1-\cos 3\varphi)] + \sum_\chi k_2\chi^2 + \sum_{b,b'} k(b-b_0)(b'-b'_0) \\
 & + \sum_{b,\theta} k(b-b_0)(\theta-\theta_0) + \sum_{b,\varphi} (b-b_0)[k_1\cos\varphi + k_2\cos 2\varphi + k_3\cos 3\varphi] \\
 & + \sum_{\theta,\varphi} (\theta-\theta_0)[k_1\cos\varphi + k_2\cos 2\varphi + k_3\cos 3\varphi] + \sum_{b,\theta} k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) \\
 & + \sum_{\theta,\theta,\varphi} k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0)\cos\varphi + E_{ele} + E_{vdW}
 \end{aligned} \tag{3-1}$$

其中，非键相互作用包括静电和范德华相互作用，可以分别用 $E_{ele} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$ 和

$E_{vdW} = \sum E_{LJ} [2(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}})^9 - 3(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}})^6]$ 描述。体系均在正则系综(NVT)下进行模拟计算，系统温度

设定为 298 K。运用 Velocity Verlet^[65]算法求解牛顿运动方程且时间步长设置为 1 fs，每 1 ps 记录一次体系的轨迹信息。控温方法采用为 Andersen^[66]恒温模式。范德华相互作用利用 Atom Based 计算，截断半径数值为 9.5 Å，处于截断半径之外的分子间相互作用按

平均密度近似方法进行校正。为了保证长程静电相互作用计算精确，本章选用了 E_{wald} 方法求解库仑作用^[67]。在模拟过程中，考虑到在室温下岩石表面原子的振动非常微弱甚至可以忽略，所以除了表面的 $-CH_2CH_3$, $-CH_2SH$, $-CH_2NH_2$ 和 $-CH_2OH$ 外，其他表面原子均被固定。同时， $-CH_3$, $-SH$, $-NH_2$ 和 $-OH$ 基团中的原子带点大小，均列于表 3-1 中。此外，为了避免三维周期性引起邻近的周期性晶胞相互作用，我们在模型的顶部设置了 6 nm 厚的真空层。最后，进行 2 ns 的分子动力学模拟计算，1ns 后，温度波动在 298 ± 10 K 范围内，能量偏差在 0.5% 左右，表明体系已达到平衡，故选择后 1ns 进行取样平均，求得各参量的统计平均值，并分析和提取数据。

表 3-1 $-CH_3$, $-SH$, $-NH_2$ and $-OH$ 基团中 C, S, N 和 O 原子的电荷

Table 3-1 The electrostatic charges of C, S, N and O in $-CH_3$, $-SH$, $-NH_2$ and $-OH$ functional groups

Atom	C	S	N	O
Charge (e)	-0.159	-0.316	-0.893	-0.570

3.3 结果与讨论

3.3.1 水滴在润湿梯度表面的运移过程

图 3-2 描述了水滴在模拟过程中不同时刻的形态。起初，水滴保持着球形状态(0ps)。紧接着便开始吸附在表面上并快速变形为半球形(400 ps)，同时，水滴铺展到了 $-SH$ 部分。随着水滴进一步铺展，其很快便到达了 $-NH_2$ 部分，此时我们发现水滴表面的一些水分子优先快速铺展到了 $-NH_2$ 表面并形成了一个很薄的水膜(700 ps)。这是因为相对于水滴内部的水分子来说，表面水分子具有大量不饱和的氢键和静电相互作用，使得这些水分子很不稳定，处于很活跃的状态^[68]。这些不稳定的表面水分子和未被水分子吸附的强亲水性的 $-NH_2$ 表面之间的强吸引力使得部分表面水分子优先吸附，形成了一层由少量水分子构成的水膜，即前驱膜。通常来说，前驱膜是传播在水滴接触线前端的一层厚度有限的薄膜，它可以控制水滴的润湿性为^[69]。

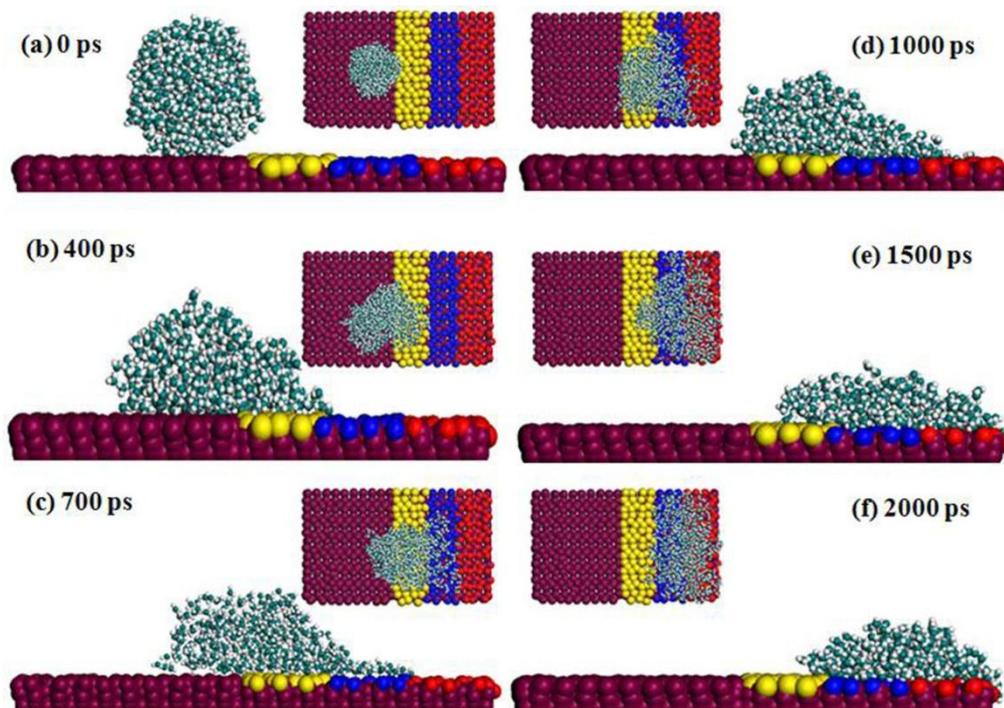


图 3-2 水滴在润湿梯度表面上运动的不同时刻侧视图和顶视图。深红色，黄色，蓝色和红色分别代表 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 官能团

Fig. 3-2 The side view and top view of the structural evolution of water droplet moving on the wetting gradient surface as a function of simulation time. Burgundy, yellow, blue and red represent $-\text{CH}_3$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ and $-\text{OH}$, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Hardy 第一次预测了水滴在固体表面润湿过程中前驱膜的存在。在这之后，很多有关水滴铺展的理论和实验研究都证实了 Hardy 的前驱膜理论^[70-71]。Zhao 等人^[68]通过计算氢键数目及结构来研究前驱膜，他发现前驱膜中的水分子之间可以形成二维的、单层的氢键结构，这种结构控制着水分子在前驱膜中的行为。在本文工作中，我们也探究了前驱膜中的氢键，其构型列于 3-3 (b)。从图 3-3 (b)可知，在我们的工作中，氢键形成了一个三维结构，而不是二维结构，即前驱膜并不是单层的。之所以具有这样的差异，是因为在 Zhao 的工作中，他们使用的是表面原子固定的金表面，这样便使得 Au 原子的位置是不能移动的。前驱膜中的水分子在润湿过程中被金原子吸引，这些水分子会优先吸附于金原子势井中以降低界面能，由此便会使得水分子有规律的排布在金原子之间，形成非常规整的二维结构。然而，在我们的工作中，由于固体表面原子可以自由活动，使得水分子并不能稳定的吸附于 N 原子之间的势井中，而是随着 N 原子运动，即这些

前驱膜中的水分子受到了固体表面振动的巨大影响。最终导致前驱膜中的水分子形成了一个相对无序的氢键结构。

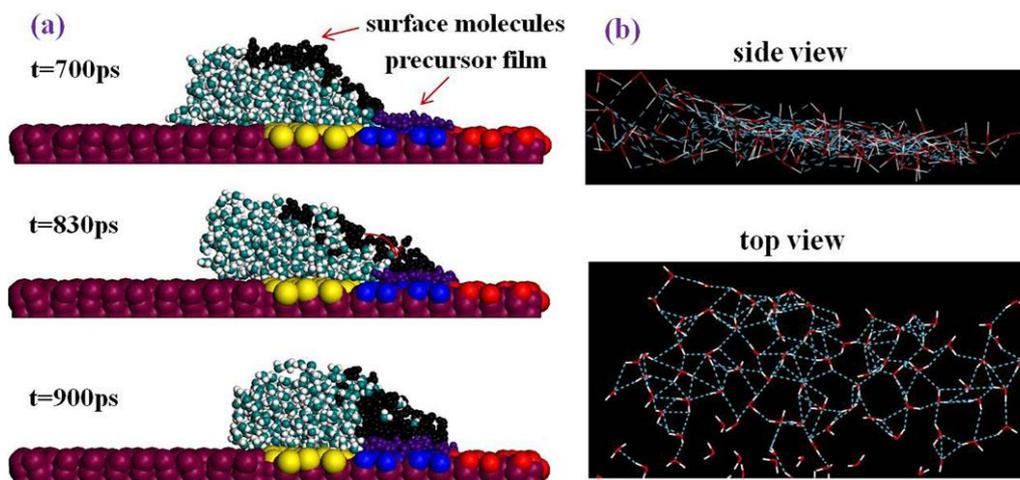


图 3-3 (a)水分子在前驱膜上的滑落过程。黑色和紫色表示表面分子和前驱膜；(b)前驱膜中 HBs 结构的侧视图和俯视图

Fig. 3-3 (a) The slipping process of water molecules on the precursor film. Black and purple respect surface molecules and precursor film, respectively. (b) The side view and top view of 3D HBs network in the PF. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

在此基础上，通过观察前驱膜结构的变化，我们发现了一种现象——“水分子在前驱膜上铺展”。由图 3-2 (c)可以观察到，前驱膜的后面部分有一个斜坡，这个斜坡使得水滴表面的水分子更容易的扩散，即前驱膜上的水分子可以沿着斜坡滑下来，而且由水分子组成的斜坡对于水分子来说近乎无摩擦，从而大大促进了水分子的运动。同时，为了更清晰的获得这个过程中水分子的运动轨迹，我们截取了 700 ps 至 900 ps 的三个构型图，如图 3-3 (a)所示。由此图可知，前驱膜大约在在 700 ps 时形成，随后液滴表面的水分子离开液滴，沿着前驱膜向下滑动，就像皮球在斜坡上滚动一样。按照这样的运动方式，水滴表面的水分子持续不断的从前驱膜顶端滑落到低端。在 830 ps 左右，这些水分子逐渐滚动到前驱膜的上面并成为前驱膜的一部分，从而增加了前驱膜的厚度。最终，在 900ps 时前驱膜消失。借助这些水分子的运动，整个水滴也随之沿着润湿梯度表面运动。随着液滴的移动，液滴逐渐地到达了 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 的边界。由于水滴在 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 表面上的接触角分别为 28° 和 23° ，因此其与这两种表面之间的相互作用近乎相同，两种表面对水滴表面水分子的吸引力很接近，所以前驱膜并未在表面官能团为 $-\text{OH}$ 的部分

形成。此后，在润湿梯度的影响下，水滴继续向前移动，直到其前端到达固体表面的最右端(1200 ps)。此后，即 1200 ps 到 2000 ps 之间，水滴前端的水分子不再向前移动，然而位于水滴后端的水分子仍然会不停的向前移动。因此这会导致水滴的收缩。最终，球形的水滴会逐渐转变成半圆柱形，在 2000 ps 时，体系达到平衡状态。

为了定量的研究水滴的几何构型变化，我们定义了 3 个参数：沿着 X 轴方向，水滴的长度为 L；沿着 Y 轴方向水滴的宽度为 W；沿着 Z 轴方向，水滴的高度为 H。模拟过程中水滴长 L、宽 W、高 H 随时间的变化关系列于图 3-4 中。

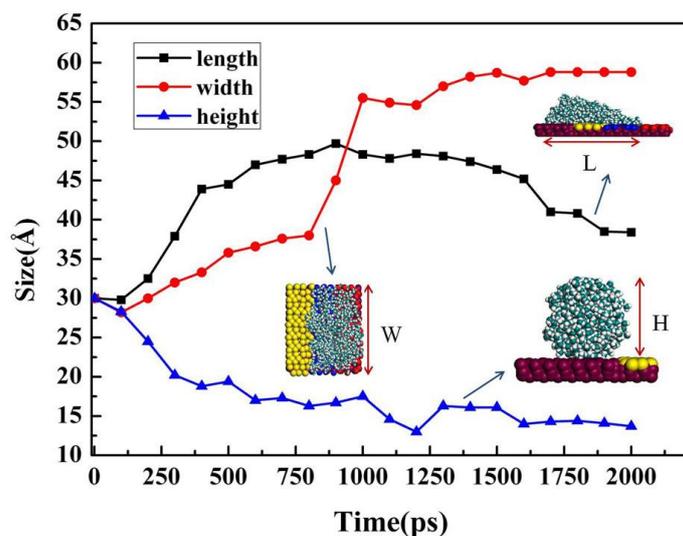


图 3-4 模拟过程中水滴几何构型的变化

Fig. 3-4 Geometrical change of water droplet in Fig2-2 along with simulation time

如图 3-4 所示，水滴起始未变形时的长宽高都是 30 Å。随着水滴在润湿梯度表面的铺展，水滴的高度 H 持续降低。同时水滴的宽度在增加，直到与表面梯度的宽度相同时停止。在这个过程中，值得注意的是在 800 ps 到 1000 ps 之间水滴的宽度增长的非常快。从图 3-2 可知，800 ps 之前，水滴主体部分处于官能团为-SH 的表面上，此时液滴的接触角相对较大，所以液滴的宽度改变很小；此后，当水滴接触到亲水性更强的官能团-NH₂ 的表面上时，水滴的接触角从 52°变到了 28°，相比于-SH 表面，-NH₂ 表面与水滴表面的水分子之间的相互作用更强，水滴将会同时沿着+Y 和 -Y 的方向迅速铺展。然而，水滴在官能团为-NH₂ 和 -OH 的表面上接触角近乎相等，表面与水滴之间的相互作用近乎相同，润湿梯度驱动水滴运动的作用非常弱，因此相比于水滴长度的变化，此时宽度变化的更加明显。从图 3-4 中我们可以看出水滴的长度开始时呈增长趋势，随后减少。这是因为起初水滴的铺展导致长度增加，而在 1200 ps 之后，水滴发生了收缩，

长度减少。总是，水滴在润湿梯度表面上的运移不仅改变了其长度，其宽度和高度都发生了变化，即水滴的运动是一个三维的几何变化。

3.3.2 水滴在润湿梯度表面上的微观运移机理

通过分析系统整体的能量可以让我们更清晰的了解水滴的运动。从能量角度来讲，要想使水滴在润湿梯度表面上发生运动，需要足够强的驱动力来克服阻力。所以关键的问题就是明确水滴运动过程中的驱动力和阻力。因此，我们提取了整个体系的能量随时间的变化关系。分子模拟过程中系统整体的能量 E_{total} 满足以下公式：

$$E_{bind} = E_{total} - (E_{surface} + E_{water}) \quad (3-2)$$

式中， E_{total} 包含水滴的能量和润湿梯度表面的能量两部分； E_{water} 代表水滴的能量； $E_{surface}$ 代表了润湿梯度表面的能量； E_{bind} 代表了水滴与润湿梯度表面之间的非键相互作用能。由于润湿梯度表面原子的振动很微弱，所以在模拟过程中， $E_{surface}$ 通常是不变的。因此， E_{total} 的变化主要是取决于 E_{bind} 和 E_{water} 的变化。由此可知， E_{bind} 和 E_{water} 决定了水滴的运动情况。为了说明其对运动的影响情况，我们得到了他们的数值并列在图 3-5 中。

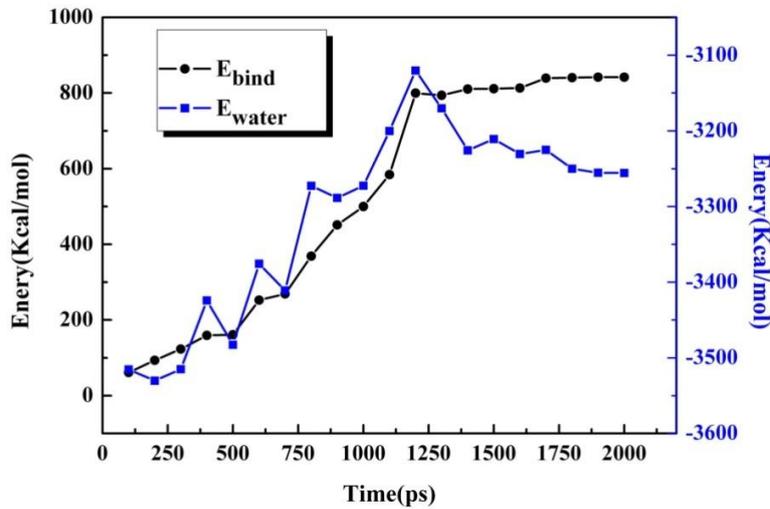


图 3-5 E_{bind} 和 E_{water} 随时间的变化曲线。 E_{bind} 代表水滴和润湿梯度表面之间的相互作用能， E_{water} 代表水滴的能量

Fig. 3-5 The nonbond interaction energy between the water droplet and wetting gradient surface, E_{bind} and the energy of the water droplet, E_{water}

为方便理解，我们要首先弄清水滴能量和几何形状之间的关系。我们知道，水滴呈

球形时最稳定，其能量也最低。当水滴的形状改变时，水滴的能量也在发生改变。从图 3-5 可知，最初水滴呈球形时的能量最低在-3500 Kcal/mol 左右。随着模拟进行，水滴一直在润湿梯度表面上运移，知道 1200 ps，水滴运移相对减缓。在此过程中，水滴不能维持其球形状态，其长度和宽度不断增加，导致水滴表面积增加。水滴表面积的增加表明使得水滴的整体能量增加。在 1200 ps 时，水滴的能量达到峰值-3100 Kcal/mol。1200 ps 后，水滴开始收缩，其表面积减少，所以整体的能量也减少，最终水滴的能量为-3250 Kcal/mol。总之，由以上讨论得知，水滴能量的变化与其在润湿梯度表面上的吸附构型具有非常密切的联系。同时，由图 3-5 我们还可以看出， E_{bind} 在 500 ps 之前的增长速率很慢，500 ps 到 1200 ps 之间的增长速率相对较快，而在 1200ps 后为稳定的常数。这种情况仍可以用水滴在润湿梯度表面上的运动过程来解释。在 500 ps 之前，水滴大部分处于官能团为-SH 的表面，此时 E_{bind} 很弱。在 500 ps 到 1200 ps 之间，水滴向着表面官能团为-NH₂ 和 -OH 亲水性很强的部分移动，水滴和润湿梯度表面之间的相互作用很强，所以 E_{bind} 增加的速度非常快。在 1200 ps 之后，水滴的大部分处于表面官能团为-NH₂ 和 -OH 的部分，水滴基本不移动，所以 E_{bind} 也基本保持不变。

在水滴的整个运移过程中，水滴和润湿梯度表面之间的相互作用(E_{bind})驱动着水滴的铺展。但是，这就意味着 E_{bind} 仅仅是水滴的驱动力吗？事实上，当液滴在固体表面移动时，液体分子不断的从固体表面解吸附才能不断前进；同时，固体表面趋向于吸附并固定液体分子^[72-73]。这表明，在液滴和固体表面之间，不仅有驱动力，还会存在粘滞力。在我们的模拟工作中，水分子与还未铺展到的亲水性表面的强相互作用承担着水滴的驱动力；同时，水分子与其已经铺展占据的亲水性表面的作用扮演者阻力的作用并阻止其脱离表面。然而，由于润湿梯度的存在，更强的驱动力可以驱使着水滴向前移动。此外，值得注意的是，水滴内部的相互作用在其铺展和收缩过程中扮演着完全不同的角色。我们知道，在自然状态下，水滴内部水分子之间的相互作用会使得水滴收缩，从而降低水滴的表面积。当水滴铺展时，其表面积会增大，水滴内部水分子之间的相互作用会阻止这种情况发生。因此，此时的内部相互作用是阻力。然而当水滴收缩时，其表面积会减小，水滴内部水分子之间的相互作用会促进水分子的聚集，此时的内部相互作用是动力。总之， E_{bind} 在水滴运动过程中即扮演着动力也是阻力的一部分；当在水滴铺展过程时，水分子之间的作用力是阻力，在收缩过程时，水分子之间的作用力是动力。以上，我们得到了水滴运动过程中相对宏观的驱动力和阻力。然而，从微观的角度来讲，

E_{bind} 和 E_{water} 是如何影响水滴运动的？在下一部分，我们将对其展开讨论。

(1) 水分子间的相互作用

我们知道，从微观角度， E_{water} 由 E_{vdw} 和 E_{ele} 两个部分组成。 E_{vdw} 和 E_{ele} 分别反映了水分子之间的范德瓦尔斯和静电相互作用。为了进一步揭示水滴运移的微观机理，我们对 E_{vdw} 和 E_{ele} 进行了计算，计算结果如图 3-6 所示。从图中可以看到， E_{ele} 的变化趋势与图 3-5 中 E_{water} 的变化是同步的，而 E_{vdw} 只发生了微小的改变。这说明水滴中水分子之间的微观静电相互作用在水滴发生铺展和收缩过程中起着主要的作用。此外可以看到， E_{ele} 的绝对值在 1200 ps 之前呈减少的趋势，而在 1200 ps 之后增加。我们知道，水分子间的距离增加会使得其静电相互作用减小。在 1200 ps 之前，水滴在润湿梯度表面一直铺展，水分子之间的距离增加，造成水分子之间的静电相互作用会减弱。而在 1200 ps 之后，水滴在润湿梯度表面收缩，水分子之间的距离减少，水分子之间的静电相互作用就会增加。

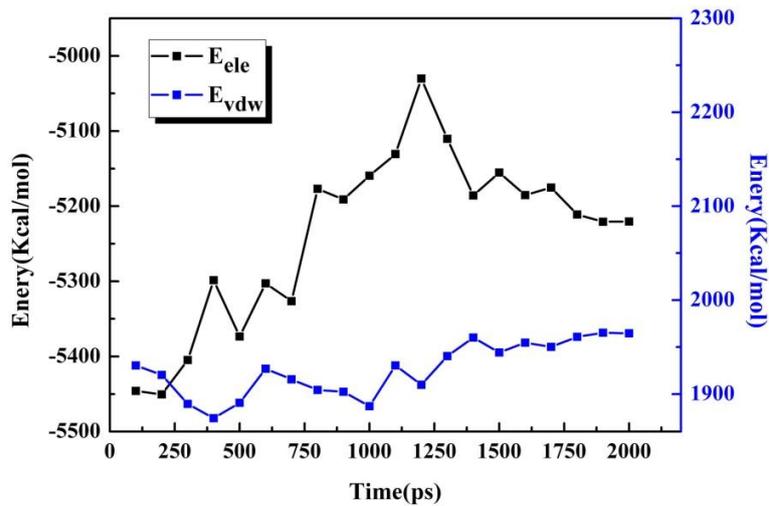


图 3-6 水滴运移过程中 E_{vdw} 和 E_{ele} 的变化

Fig. 3-6 The E_{vdw} and E_{ele} among water molecules as a function of simulation time

(2) 水分子与润湿梯度表面之间的相互作用

我们同时也计算了水滴与润湿梯度表面之间的非键相互作用 E_{vdw} 和 E_{ele} ，得出的结果如图 3-7 所示。我们发现， E_{ele} 的变化趋势与图 3-5 中 E_{bind} 的变化是同步的，而 E_{vdw} 只发生了微小的改变。这说明水滴中水分子之间的微观静电相互作用在水滴发生铺展和收缩过程中起着主要的作用。因此 E_{ele} 很大程度上决定了水滴的运动。图 3-7 中，1200 ps 之前 E_{ele} 增长的速度非常快，随后增长变得很缓慢。这是因为在 1200 ps 之前，水滴

在润湿梯度表面上快速铺展，增加了水滴与亲水性区域(-NH₂和-OH)接触的面积，这样就造成了 E_{ele} 的快速增加。而在 1200 ps 之后，水滴的大部分都处于 -NH₂ 和 -OH 部分，所以 E_{ele} 的增加很缓慢。

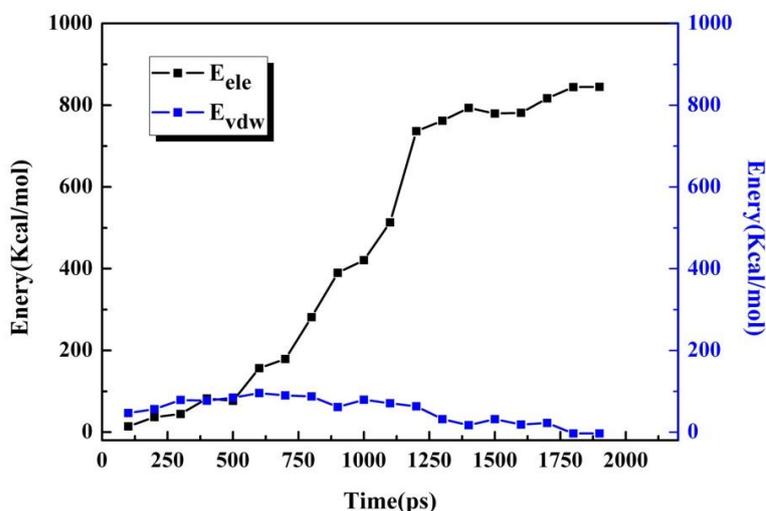


图 3-7 水滴运移过程中水滴和润湿梯度表面之间 E_{vdw} 和 E_{ele} 的变化

Fig. 3-7 The E_{vdw} and E_{ele} between water droplet and wetting gradient surface as a function of simulation time

(3) 氢键对水滴运动的影响

除上述微观作用以外，氢键对水滴运动的影响是不可忽略的因素。一方面，水分子可以与 -NH₂ 和 -OH 形成氢键，一次可以增加水分子与固体表面的相互作用。因此，水分子与固体表面间的氢键是驱动水滴运动的重要驱动力。另一方面，随着水滴的铺展，水滴内部水分子之间形成的氢键将会被破坏，这是一个消耗能量的过程。因此，此时的氢键会是一种阻力。为了更加直观描述氢键的变化及作用，我们计算了水滴内部水分子之间以及水分子与固体表面之间氢键的变化情况，如图 3-8 所示。一般来说，形成的氢键越多，相互作用会越强烈。由图 3-8 可知，水分子与固体表面之间的氢键数目一直处于增加状态，而水滴内部水分子之间的氢键数目在 1200 ps 前减小，1200 ps 后增加。氢键数目增加是由于水滴的收缩，使得水滴内水分子聚集，减小了水分子之间的距离从而增加了氢键形成的几率。

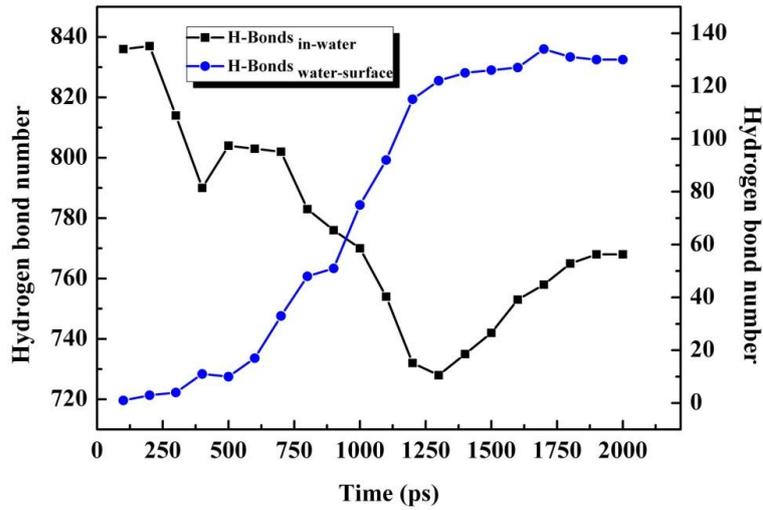


图 3-8 水滴内部水分子之间以及水分子与固体表面之间氢键随时间的变化情况

Fig. 3-8 The total number of HBs among water molecules and between water molecules and wetting gradient surface

3. 3. 3 梯度单元宽度和梯度大小对液滴运移的影响

对于润湿梯度表面上水滴的运移，梯度单元的修饰宽度和梯度大小对液滴运移具有重要的影响。因此，下一部分我们进一步探究了这两种因素的影响机制。

(1) 修饰梯度单元宽度对水滴运移的影响

在此，我们研究了相同的水滴在在修饰宽度分别为为 4.5 nm 和 9 nm 的润湿梯度表面上的运动模型。他们在两种固体表面上吸附运移的过程列于图 3-9 中。

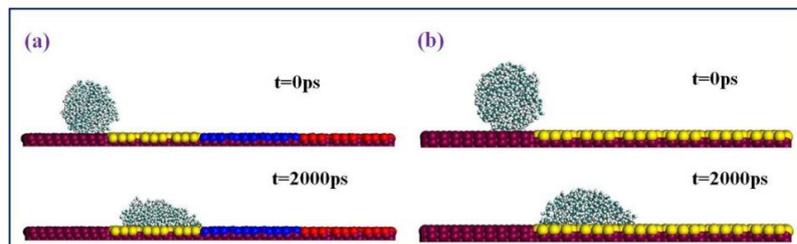


图 3-9 水滴在不同润湿梯度表面上的运动(a)和(b)分别代表了表面官能团宽度为 4.5 nm 和 9 nm 的润湿梯度表面，为了便于比较，我们只截取了表面官能团宽度为 9nm 的一部分

Fig. 3-9 The motion of water droplets on different modified gradient surfaces. (a) and (b) Respect the different modified width with 4.5 nm and 9 nm, respectively. For clarify, we take part of the surface when the modified width is 9 nm

如图 3-9 所示，当修饰梯度单元的宽度增加到 4.5 nm 时，水滴将花费更多的时间

越过-SH 基团。增加模拟时间后，我们可以得知水滴可以穿过-SH 和-NH₂ 表面的边界，这表明修饰梯度单元的宽度为 4.5 nm 时，水滴是可以被这样的梯度表面驱使前进的。当修饰梯度单元的宽度增加到 9 nm 时，我们发现，水滴只能铺展在-SH 的表面上，且水分子在其左侧形成了稳定的吸附结构。

通过以上研究比较可以得出，较小修饰宽度的润湿梯度表面可以驱动固定尺度的水滴运动。而具有较小修饰宽度的润湿梯度表面不能使得水滴在其表面运动。基于上一部分对水滴驱动力和阻力的分析，这种现象可以这样解释。当修饰宽度很大时，会增加水分子与前端亲水表面的距离，距离的增加会使得水分子与固体表面的静电吸引作用减小，以至这种吸引作用力不足以克服阻力，水滴向前运动会变得非常困难。

(2) 润湿梯度大小对水滴运移的影响

为了做出比较和判断，我们在官能团为-CH₃ 和-SH 的表面之间加入了-OCH₃ 官能团，所以就形成了润湿梯度为 93°, 85°, 52°, 28°, 23° 的表面。同时，通过将-SH 官能团表面删除，构建出一个润湿梯度为 93°, 28°, 23° 的具有更大润湿梯度的润湿梯度表面。图 3-10 为模拟过程中不同时刻的构型，我们发现水滴在较小的润湿梯度表面上不能发生移动，但是在润湿梯度较大的表面上水滴移动的速度可以很快。由此可知，水滴若想移动，需要由足够大的润湿梯度来提供足够大的驱动力。

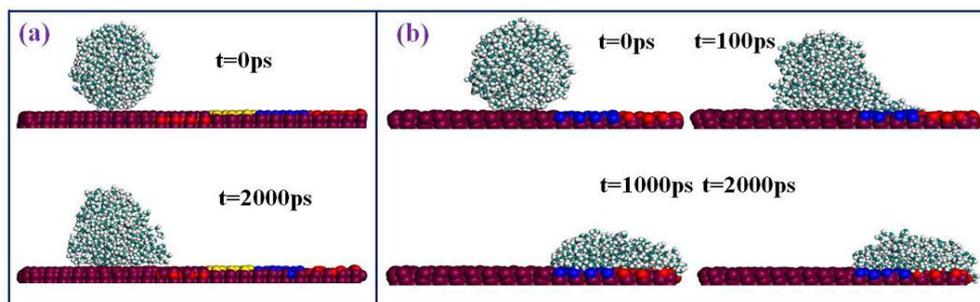


图 3-10 水滴在不同润湿梯度表面上的运动(a)和(b)分别代表了梯度为 93°, 85°, 52°, 28°, 23°和 93°, 28°, 23°的表面

Fig. 3-10 The motion of water droplet on different wetting gradient surface. (a) and (b) Respect the gradient of 93°, 85°, 52°, 28°, 23°and 93°, 28°, 23°, respectively

通过以上分析可以得出，表面官能团的宽度和梯度差都将对水滴的运动产生巨大的影响。而且，对于修饰宽度以及梯度差，可能会有一个临界值，小雨这个值，水滴便不能自发移动。同时，更小的修饰宽度和更大的润湿梯度可以促进水滴的运动。

3.4 本章小结

本章中我们运用分子动力学模拟技术探究了水滴在润湿梯度表面上的运移现象及微观机理。结果表明水滴在润湿梯度表面上可以自发的由疏水端向亲水端移动。当水滴运动到由 -NH_2 改性的表面上时，部分水分子会优先形成前驱膜。随后，“水分子在前驱膜上滑动”的现象被我们发现，这样的运动会促进水滴整体的前进。此外，我们分析了水滴在润湿梯度表面上运动的微观驱动力和阻力。分析表明微观的静电相互作用在水滴运移的过程中起着主要的作用。同时，氢键亦是一个不可忽视的影响因素。更进一步研究表明修饰宽度和润湿梯度大小都将对水滴的运移起明显的作用。本文利用理论方法研究了水滴在润湿梯度表面上的微观运移过程和微观运移机理，有助于更好的理解科学和工业领域的一些现象，例如液滴采集、涂料涂装、以及自清洁等。

第四章 水滴在各向异性表面润湿行为的研究

上一章中我们研究了水滴在润湿梯度表面的运移现象，揭示了其在运移过程中的微观机理，本章我们将开展水滴在各向异性表面润湿行为的研究。

4.1 引言

各向异性表面在微流体系统、喷墨打印以及蛋白质水合等领域具有广阔的应用，并且这些应用与各向异性表面不同寻常的润湿性有非常密切的联系。各向异性表面的润湿通常由水滴的接触角 θ 来表示。对于宏观尺度液滴来说，其可能会跨越各向异性表面上的很多亲水和疏水的区域，如图 4-1 所示。此时， θ 可以由 Cassie 方程得到：

$$\cos\theta=f_1\cos\theta_1+f_2\cos\theta_2 \quad (4-1)$$

式 4-1 中， f_1 和 f_2 分别为不同区块的摩擦系数， θ_1 和 θ_2 为液滴在这两种区块上对应的接触角。

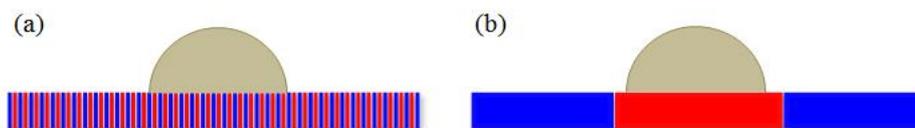


图 4-1 (a)宏观液滴在各向异性表面的润湿情况；(b)纳米尺度液滴在各向异性表面的润湿情况

Fig. 4-1 (a) The macroscale droplet stretches across several blocks of the heterogeneous surface; (b) The nanoscale droplet sits on a single block of the heterogeneous surface. The two components of the heterogeneous surface are represented by red and blue block

当液滴很小甚至可以与各向异性表面上不同区块的大小相提并论时，如图 4-1 (b) 所示，其润湿行为会变得非常复杂。Mathias Lundgren^[44]的研究表明，当液滴大小与各向异性表面长度相当时，液滴的接触角将和其在均匀表面的接触角大小相同。然而，Lichao Gao^[9]的实验结果表明，微纳尺度液滴的接触角是由水滴与固体表面三相接触线的相互作用决定的。类似地，John A. Ritchie^[45]也发现纳米尺度液滴的润湿与三相接触线附近的面积有关。这些研究表明，微纳尺度液滴在各向异性表面的润湿行为是非常复杂的，不仅仅是由其固体表面的润湿性决定的。然而，由于缺乏足够精确的实验设备去探究微纳液滴在各向异性表面的润湿过程，这种复杂的润湿机理仍然没有得到解答。因此，我们需要做出更多的研究来弄清这些问题。

在过去的二十年间，分子动力学模拟已经被用来研究水滴和固体表面的相互作用。

这种模拟技术可以使我们得到分子水平上的动力学、能量以及结构转变的详细信息^[74-82]。通过这种技术，我们可以得到各种尺寸的水滴，以此来研究各种水滴在各种表面的润湿性。因此，本文中，我们便利用分子动力学模拟技术来探究纳米尺度水滴在各向异性表面的润湿机理以及不同大小水滴的润湿行为。

4.2 模型与计算方法

各向异性表面的构建是通过在疏水表面区域中心插入亲水区域完成的。首先我们从MS 数据库调用石英格子，从(0 0 1)的定向结晶晶体上截出高度为 14.1 Å 的二氧化硅重复单元；然后，将其表面完全甲基化，同时，构建一个 16×9×1 的超级单体，在此基础上构建维度为 78.6 Å×76.5 Å×14.1 Å 的疏水区域；最后在其中心选取半径为 20.0 Å 的圆形区域，将其内的甲基替换为氨基，从而获得亲水区域。我们的模拟中构建了半径为 8-22 Å 的水滴，依次将其放置在已构建的各向异性表面上，形成初步的模型(如图 4-2)。模拟参数的设置参考 3.2.2 节。

模拟中，由于二氧化硅表面原子振动很微弱可以忽略，故为了节省计算资源，我们在模拟过程中将其表面原子固定。此外，为了避免三维周期性引起邻近的周期性晶胞相互作用，我们在模型的顶部设置了 55 Å 厚的真空层。最后，进行 1 ns 的分子动力学模拟，500 ps 后，温度波动在 298±10 K 范围内，能量偏差在 0.5%左右，表明体系已达到平衡，选择后 100 ps 进行取样平均，求得各参量的统计平均值，并分析和提取数据。

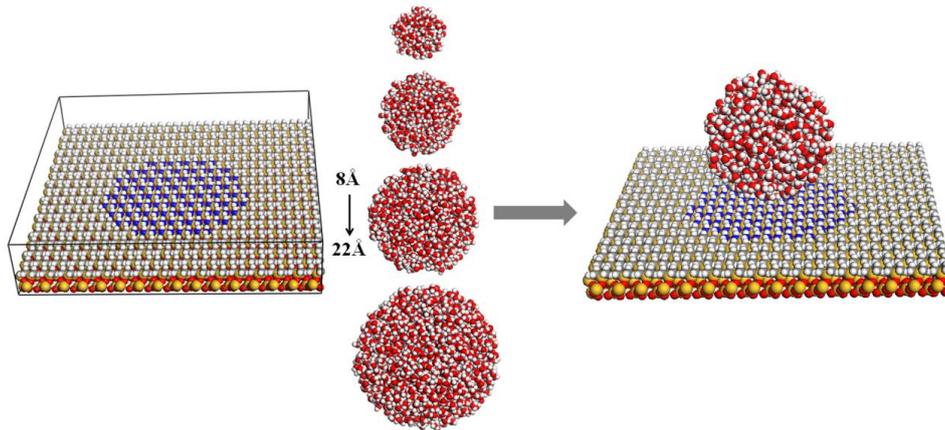


图 4-2 吸附在各向异性表面上的水滴初始构型。颜色表示：O 为红色；C 为灰色；N 为蓝色；Si 为橙色；H 为白色

Fig. 4-2 Preparation of initial configuration of water droplet adsorbed on the heterogeneous surface.

The atoms are colored as follows: O, red; C, gray; N, blue; Si, orange; and H, white

4.3 结果与讨论

4.3.1 水滴在 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{NH}_2$ 修饰表面的润湿性

首先，我们对亲水表面($-\text{NH}_2$)和疏水表面($-\text{CH}_3$)的润湿能力进行了研究。水滴在两种表面上单独铺展过程如图 4-3 所示。开始时水滴在两者表面上都呈球形。随着模拟的进行，由于其与 $-\text{NH}_2$ 表面非常强的作用力，水滴的球形结构被破坏，水滴在 $-\text{NH}_2$ 表面上快速铺展形成弧形结构。相反地，由于水滴与 $-\text{CH}_3$ 表面的作用力较弱，水滴最后的平衡结构为半球型。

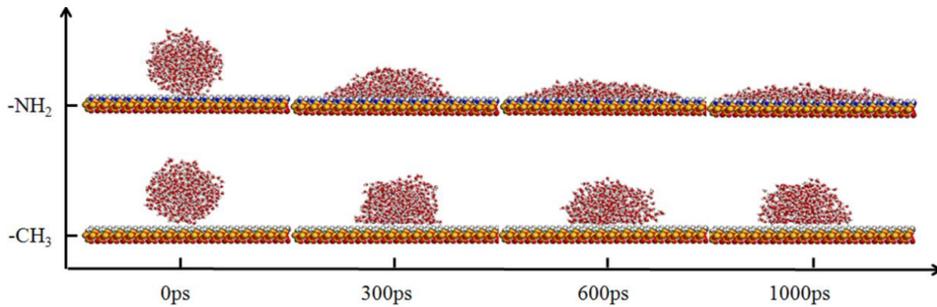


图 4-3 水滴在经过 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{NH}_2$ 改性后的二氧化硅表面的吸附构型

Fig. 4-3 The adsorption configurations of water droplets on silica surface modified by $-\text{CH}_3$ and $-\text{NH}_2$

水滴的接触角(θ)是表征表面润湿性的一个重要的参数。本文中利用 Fan 和 Cagin^[66]的方法来计算接触角，该方法中 θ 可以用以下等式计算：

$$\cos \theta = 1 - \frac{h}{R} \quad (4-2)$$

$$R = \frac{h}{2} + \frac{S}{2\pi h} \quad (4-3)$$

以上公式中的参数如图(4-4)所示。基于上述方法计算出水滴在 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{NH}_2$ 修饰过的二氧化硅表面上的接触角分别为 90.51° 和 25.81° 。从二者的接触角来看 $-\text{CH}_3$ 表面是疏水的而 $-\text{NH}_2$ 表面是亲水的。

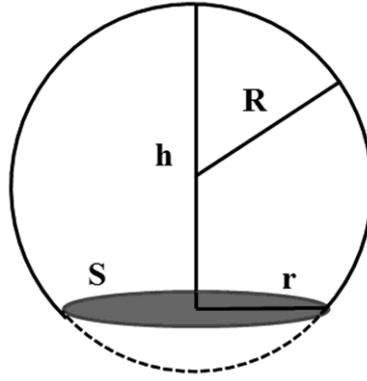


图 4-4 接触角 θ 几何示意图

Fig. 4-4 Geometrical parameters for the calculation of contact angle θ

为了系统的研究水分子的宏观吸附过程,我们得到了水分子垂直于固体表面的剖面密度分布函数,如图 4-5 所示。我们将固体表面的坐标作为坐标零点,由图可知水滴在两种表面具有不同的特征密度峰。这些特征密度峰可反映靠近固体表面的水分子的结构信息,即水分子的分布情况^[83-85]。在图 4-5 中, $-\text{CH}_3$ 表面只在 3.58 \AA 处有一个弱峰,而 $-\text{NH}_2$ 表面在 0.78 \AA , 1.38 \AA 和 2.18 \AA 处有三个明显强峰。从这些密度峰的强度和位置可以推断出 $-\text{NH}_2$ 表面和水滴之间的相互作用要比 $-\text{CH}_3$ 表面强, $-\text{NH}_2$ 表面的亲水性要比 $-\text{CH}_3$ 要强。

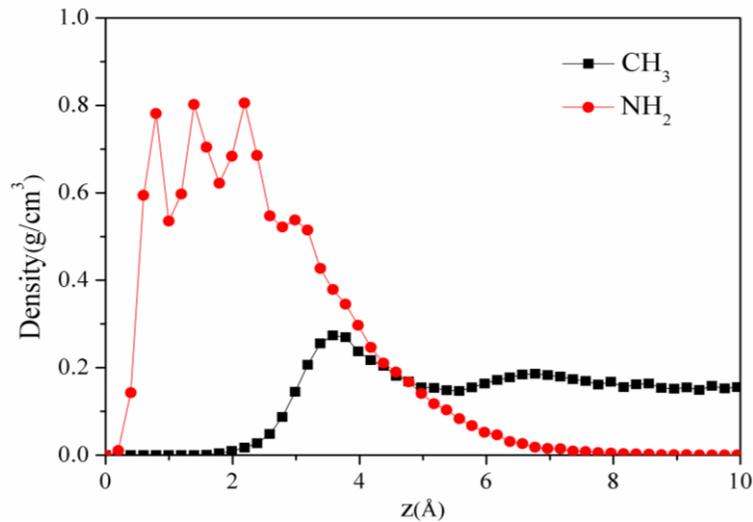


图 4-5 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 表面上水滴沿 z 轴方向上的密度分布

Fig. 4-5 The density distribution profiles of water molecules along z axis on $-\text{CH}_3$ and $-\text{NH}_2$ surfaces

4.3.2 不同尺寸水滴在吸附过程中构型的变化

在上一部分， $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 表面的润湿性已经被评估。在此基础上，我们利用这两种润湿性表面构建各向异性表面来研究纳米水滴在其上的润湿性能。构建成功后，我们将不同尺寸的水滴放置于其表面，并得到了这些水滴在其表面的接触角，如图 4-6。同时，我们也会描述纳米水滴的吸附构型。

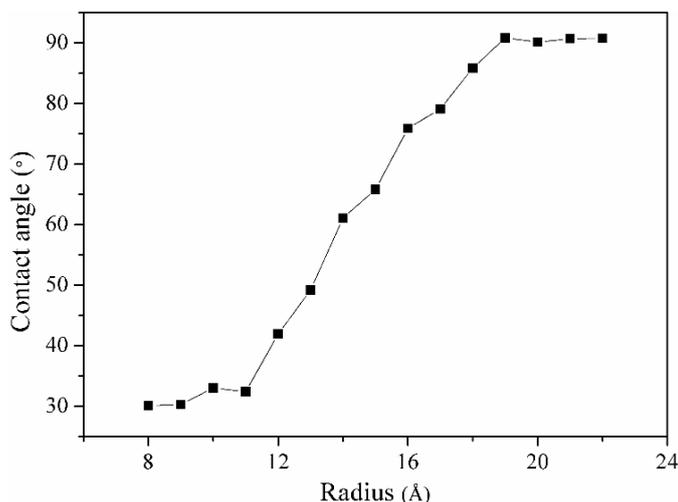


图 4-6 不同半径水滴在各向异性表面上的接触角

Fig. 4-6 The contact angles of water droplets with different sizes on heterogeneous surface

如图 4-6 所示，不同大小水滴的接触角的变化过程可以分为三部分。第一，水滴半径为 8-11 Å 时，接触角变化很小且约等于 30°。这比其在单独的亲水性 $-\text{NH}_2$ 表面上的 25.81° 略大，这可能是因为邻近的 $-\text{CH}_3$ 疏水表面的边界效应的影响所致；第二，当水滴半径在 12-19 Å 时，接触角迅速从 30° 增加至 90°；第三，当水滴半径超过 19 Å 时，接触角的变化再次变的很微弱。且值得注意的是，其接触角接近于疏水性 $-\text{CH}_3$ 表面上的 90.51°。为了方便我们对水滴吸附构型的描述，我们在这些模拟中挑选出一些典型的例子来进行研究。图 4-7 展示了水滴在各向异性表面上吸附过程中的侧视图和俯视图。

当水滴半径为 8 Å 时，从图 4-7 中的俯视图可知，所有的水分子都吸附在了亲水区域，但并没有完全覆盖整个亲水区域。当水滴半径增大到 12 Å 时，整个亲水区都被水分子占据(4-7 中 12 Å 水滴的俯视图)，但没有水分子越过亲水区域和疏水区域的边界。当水滴半径增长到 16 Å 时，从图 4-7 中有关 16 Å 水滴的俯视图可知，少数水分子已经越过亲疏区域的边界，且这些水分子被束缚在了边界附近。最后，当水滴半径增大到 19 Å 时，从图 3-7 中有关 19 Å 水滴的俯视图可知，大量水分子已经能够越过亲疏水边界铺展到疏水表面，且其中大部分水分子甚至可以到达远离亲疏水边界的地方。

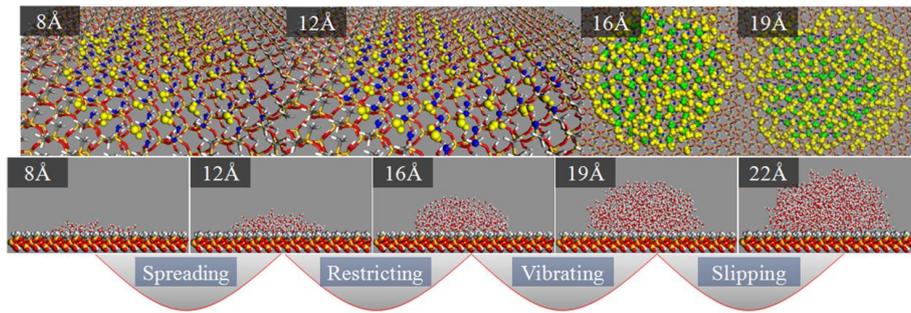


图 4-7 水滴在各向异性表面上吸附过程的侧面图和俯视图。照片左上角为水滴半径，俯视图中黄色部分为水分子；侧视图中 O 为红色，C 为灰色，Si 为橙色，H 为白色

Fig. 4-7 The top views of the water molecules near to surface and the side views of water droplets on heterogeneous surface. The radius of water droplet is listed at the left corner of each snapshot. For the top view, the water molecules are colored as yellow. For the side view, the atoms are colored as follows: O, red; C, gray; Si, orange; and H, white

从以上关于接触角和吸附构型的分析中可知，水滴的吸附行为可以划为四类：第一类，当水滴半径为 8-11 Å 时，亲水区域有足够大的空间供水分子铺展，他们的润湿行为和和在单一的亲水表面上基本类似，其接触角也相当；第二类，当水滴半径增大到 12-15 Å 时，亲水区域没有足够的空间供水分子吸附，一些水分子试图摆脱来自亲水区域作用力的约束，但是由于束缚作用过强，这些分子只能被限制在亲水区内，这就导致了水滴高度的增加；第三类，当水滴半径达到 16-18 Å 时，水分子数目增加，使得其摆脱亲水区束缚的能力增强，但是虽然一些水分子越过了亲疏水区的边界，他们却不能完全摆脱亲水区域的束缚作用，所以他们只能在边界附近振动，因此接触角增大不明显，而且增加的水分子主要用于增加水滴的高度。但这个半径范围内的接触角仍然是增加的；第四类，当水滴半径大于或等于 19 Å 时，大量水分子可以摆脱亲水区的束缚，吸附到疏水区上，随着半径的增加，接触角变化很小，大致和其在疏水表面相当。所以，根据水滴半径的不同，其各向异性表面的吸附行为可以分为四个阶段：铺展（8-11 Å），受限（12-15 Å），振动（16-18 Å），滑动（≥19 Å）。

4.3.3 不同尺寸水滴在各向异性表面的润湿机理

(1) 水滴的铺展作用

首先，我们研究的是铺展的机理。一般而言，由于静电和氢键的作用，水滴在亲水表面上受到的作用力要比疏水表面大的多。所以，当液滴很小，半径在 8-11 Å 范围时，

相比疏水表面，水分子更倾向于吸附在亲水表面上。

为了更详细的解释吸附机理，我们观测了水分子在亲水区域的宏观吸附构型。图 4-8 是半径为 8-11 Å 液滴底部水分子在亲水区域吸附后的俯视图。由图可以看出，水分子在固体表面上可以形成六元环结构。当水滴尺寸较小时（参见 8 Å 的俯视图），完整的六元环结构被破坏，许多水分子的空隙出现在了亲疏水区的边界。所以，此时，亲水区还有许多空间以供水分子铺展。随着水滴半径的增加（水分子数随即增加），这些空隙也慢慢被水分子占据。当水滴尺寸增加至 11 Å 时，亲水区域只有少量空隙剩余，水分子几乎铺满了整个亲水区域。所以，在水滴铺展过程中，亲水区域有足够的空间供水滴吸附。因此，水滴在各向异性表面上的接触角和其单独在亲水表面上的相当。

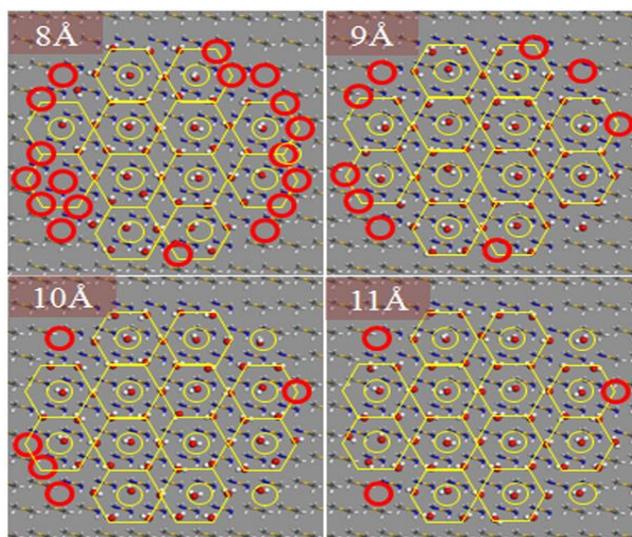


图 4-8 半径为 8-11 Å 的液滴底部水分子的俯视图

Fig. 4-8 The top view of water molecules located at the bottom of the droplet with radius of 8-11 Å

(2) 水滴的受限作用

当水滴半径继续增加时，水分子仍会被束缚在亲水区域。图 4-9 表示了半径为 15 Å 的水滴在各向异性表面上的吸附过程，它可以作为半径为 12-15 Å 的水滴的吸附行为的典型代表。由图 4-9 可知，水滴的初始构型是球型。由于水滴底部的水分子和亲水表面有很强的氢键作用和静电作用，这些水分子会迅速吸附在亲水区，水滴随即形成类似蘑菇的构型(60 ps)。

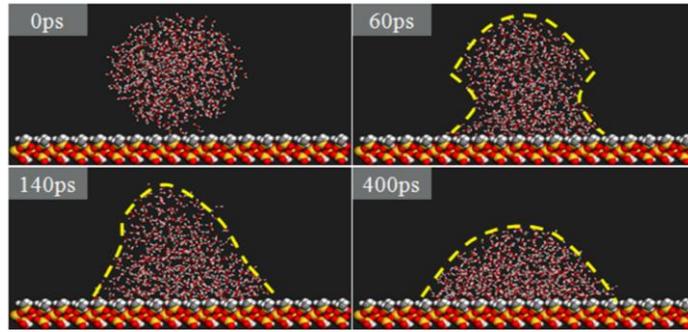


图 4-9 半径为 15 Å 的水滴在各向异性表面的吸附过程示意图

Fig. 4-9 The adsorption process of water droplet (15 Å) on heterogeneous surface

由于水分子和-NH₂ 表面之间强烈的相互吸引作用，已吸附的水分子会被固定在亲水的-NH₂ 表面难以移动。这一点可以由这些已吸附水分子的扩散系数(D)证实。水分子的扩散系数我们列于表 4-1 中。作为对比，我们计算了水滴在-NH₂ 表面和-CH₃ 表面上的分散系数并列在表 4-1 中。分散系数可由以下公式计算而得^[86]：

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_i^n \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle \quad (3-4)$$

表 4-1 不同表面上水分子的自分散系数(D)

Table 4-1 The Self-diffusion Coefficients of Water Molecules on Different Surfaces

水分子	$D(10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$			
	总计	X	Y	Z
-NH ₂ 表面	0.0092	0.0023	0.0032	0.0036
-CH ₃ 表面	1.5200	0.7400	0.4800	0.3100
体相	2.9683	0.9300	1.0517	0.9850

从表 4-1 中，我们可以看出，水分子在-NH₂ 表面上的扩散系数要远小于在-CH₃ 和各向异性表面上的。这表明这些水分子被牢牢吸附在了-NH₂ 表面上。在水分子的吸附过程中，预先吸附的水分子起到了“锚”的作用，它们通过水分子之间的非键相互作用吸附更多的剩余水分子。最后使得蘑菇型的水滴形成了弧形水滴。

(3) 水滴的振动作用

为了解释振动机理，图 4-10 展示了各向异性表面上半径为 18 Å 的水滴的吸附过程。

可以看出这个吸附过程与受限过程很相似。但是由于水滴中含有大量的水分子，来自亲水区的束缚作用已难以控制住全部的水分子。所以，一些水分子越过了亲疏水区的边界。详细的平衡构型观察结果显示，这些脱离了束缚的水分子将在亲疏水区边界振动。

为什么这些逃逸的水分子不稳定地吸附在疏水区，而是在亲疏水区边界来回振动呢？原因可能是水滴的铺展能力和收缩能力之间的竞争。水滴的铺展能力主要取决于水滴的尺寸。水滴越大，铺展能力越强。收缩能力主要取决于表面的非均一结构，即中间的亲水区域和其四周的疏水表面。亲水区和水分子之间有很强的作用力使得水分子紧紧吸附在其表面，而疏水表面与水分子之间相互作用力较弱，阻止了水分子的吸附。因此，当这些逃脱亲水区束缚的水分子铺展到疏水表面后，会受到来自亲水区强烈的吸引力以阻止他们铺展。因此，在铺展和收缩能力的竞争下，这些逃逸水分子将在亲水区边界附近一直振动以保持吸附平衡构型。

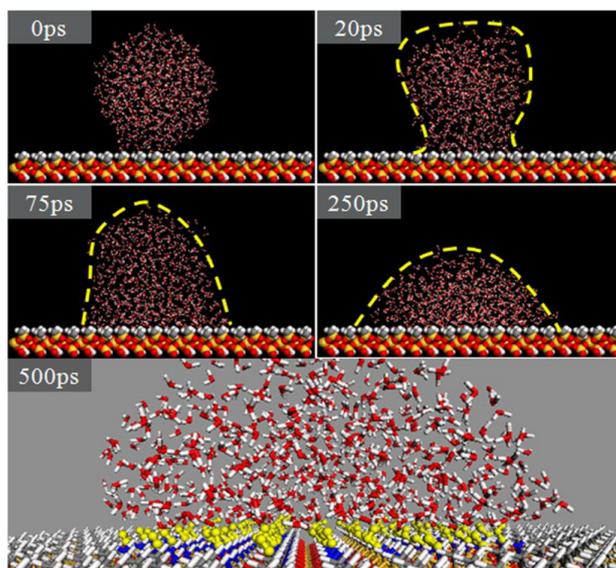


图 4-10 各向异性表面上半径为 18 \AA 的水滴的吸附过程

Fig. 4-10 The adsorption process of water droplet (18 \AA) on heterogeneous surface

(4) 水滴的滑动作用

当水滴半径增加至 19 \AA 时，大量水分子溢出亲疏水区边界，吸附到疏水表面上。由图 4-6 可知，半径大于等于 19 \AA 的水滴与固体表面的接触角变化较小，其值约为 90° ，这和其在疏水表面上的接触角相当。这说明此时的吸附行为主要是由疏水表面决定的。但是，从上文对铺展，受限，振动过程的讨论中我们知道，水滴的吸附行为和亲水区有着密切的关系。那么，问题来了，在滑动过程中，亲水区有着什么样的影响呢？作为对

比，图 4-11 同时展示了半径为 17 Å 和 21 Å 的水滴在各向异性表面上水分子的密度分布函数。对于半径为 17 Å 的小水滴来说，其密度峰和其在亲水表面上的密度峰（见图 4-5）有相同的特征。这说明此时水滴的吸附行为是由亲水表面控制的。对于半径为 21 Å 的大水滴来说，其密度分布函数呈现出亲水和疏水表面的混合特征。邻近表面处，出现 0.78 Å 和 1.38 Å 两个峰，而第三个峰(2.18 Å)几乎消失。在 3.58 Å 处，在疏水表面出现了一个明显的峰。比较整个密度分布函数的变化趋势以及峰强度，我们可以推断，亲水表面对水滴润湿的影响已经大大减弱，其吸附行为主要由疏水表面控制。

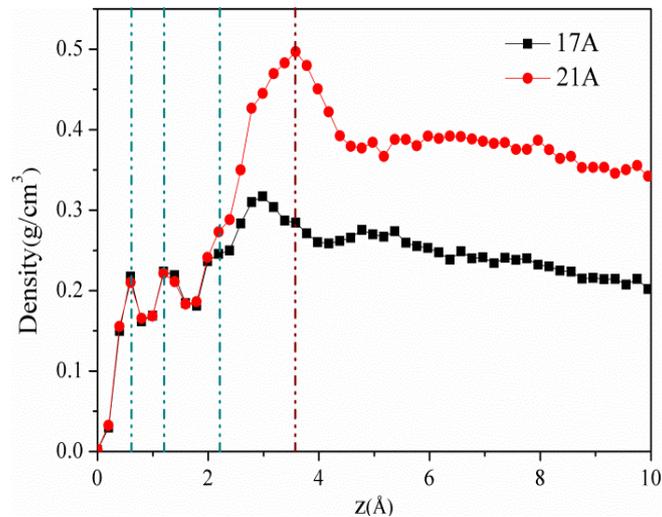


图 4-11 半径为 17 Å 和 21 Å 的水滴底部分子在各向异性表面上沿 z 轴方向上的剖面密度分布

Fig. 4-11 The density distribution profiles of water molecules along z axis on heterogeneous surface as the droplet radius are 17 Å and 21 Å

4.4 本章小结

本章中，我们利用分子动力学模拟的方法研究了不同尺寸水滴在各向异性表面上的润湿行为。我们详细讨论了水滴的吸附过程。随着水滴半径的增大，我们将其吸附行为分为四种：当水滴较小时(<12 Å)亲水区域足够水分子铺展，吸附行为与其在亲水表面类似；随着水滴半径的增大，水滴和亲水表面之间的束缚效应开始起作用，所有水分子都被束缚在亲水区以内，水滴高度的增加，接触角增大；当水滴半径达到 16-18 Å 时，一些水分子可以摆脱亲水区的束缚，在中心亲水区的吸引力和周围疏水表面排斥力的混合作用下，这些逃逸的水分子将在亲疏水边界附近一直振动以保持吸附平衡构型；最后，当水滴半径超过 18 Å 时，大量的水分子越过亲疏水区边界，吸附到疏水表面上，亲水

区束缚作用大大减弱,吸附行为主要由疏水表面控制,从而与其在疏水表面类似。另外,在此过程中,我们利用一些微观参数包括接触角、密度分布函数、相互作用力等来研究吸附机理。我们的研究揭示了不同尺寸水滴在各向异性表面上的微观润湿行为。这将有助于我们理解液滴在各向异性表面上的吸附机理,并将引起关于各向异性表面应用更深入的研究。

结 论

本文采用分子模拟技术,对水滴在润湿梯度表面的运移以及在各向异性表面的润湿进行了系统研究。对于水滴在润湿梯度表面的运移,细致分析了其在运移过程中形态的变化及出现的微观现象;并利用相互作用能等参量在微观上对水滴的运移机理进行了深入的探讨。对于水滴在各向异性表面的润湿,研究了水滴在铺展过程中出现的形态变化;其次对造成这种变化的机理进行了细致的解释。通过研究,本文得到的结论主要有以下几点:

(1) 水滴在润湿梯度表面上可以自发的由疏水端向亲水端移动。当水滴运动到由 $-\text{NH}_2$ 改性的表面上时,部分水分子会优先形成前驱膜。水滴 1200 ps 前一直处于铺展状态,1200 ps 后,水滴会产生收缩现象。

(2) 水滴在运动过程中会与梯度表面产生相互作用能 E_{bind} 。 E_{bind} 对水滴的运动即扮演着驱动力也是阻力。水分子与还未铺展到的亲水性表面的强相互作用承担着水滴的驱动力;同时,水分子与其已经铺展占据的亲水性表面的作用扮演着阻力的作用并阻止其脱离表面。此外,当水滴铺展过程时,水分子之间的作用力是阻力,在收缩过程时,水分子之间的作用力是动力。

(3) 水滴尺寸不同,其各向异性表面的润湿性是完全不同的。根据其半径大小,我们将水滴润湿分为四个阶段:铺展(8-11 Å),受限(12-15 Å),振动(16-18 Å),滑动(≥ 19 Å)。

(4) 当水滴较小时(<12 Å)亲水区域足够水分子铺展,吸附行为与其在亲水表面类似;随水滴半径增大,水滴和亲水表面之间的束缚效应开始起作用,所有水分子都被束缚在亲水区以内,水滴接触角增大;当水滴半径达到 16-18 Å 时,一些水分子可以摆脱亲水区的束缚,在中心亲水区的吸引力和周围疏水表面排斥力的混合作用下,这些逃逸的水分子将在亲疏水边界附近一直振动;当水滴半径超过 18 Å 时,大量的水分子越过亲疏水区边界,吸附到疏水表面上,吸附行为主要由疏水表面控制。

参考文献

- [1] Daniel S., Chaudhury M. K., de Gennes P. G. Vibration-Actuated Drop Motion on Surfaces for Batch Microfluidic Processes [J]. *Langmuir*, 2005, 21(9): 4240-4248.
- [2] Chou I. H., Benford M., Beier H. T., et al. Nanofluidic Biosensing for β -Amyloid Detection Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1729-1735.
- [3] You I., Lee T. G., Nam Y. S., Lee H. Fabrication of a Micro-omnifluidic Device by Omniphilic/Omniphobic Patterning on Nanostructured Surfaces [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9016-9024.
- [4] Sun S., Kennedy R. T. Droplet Electrospray Ionization Mass Spectrometry for High Throughput Screening for Enzyme Inhibitors [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(18): 9309-9314.
- [5] Mei N., Seale B., Ng A. H. C., Wheeler A. R., et al. Digital Microfluidic Platform for Human Plasma Protein Depletion [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(16): 8466-8472.
- [6] Xu T., Zhao W., Zhu J. M., Albanna M. Z., Yoo J. J. Complex Heterogeneous Tissue Constructs Containing Multiple Cell Types Prepared by Inkjet Printing Technology [J]. *Biomaterials*, 2013, 34(1): 130-139.
- [7] Wang M., Shen S., Yang J., Dong E., Xu R. 3D Printing Method for Freeform Fabrication of Optical Phantoms Simulating Heterogeneous Biological Tissue [J]. *International Society for Optics and Photonics*, 2014, 2(1): 894509-894509-9.
- [8] Zhang H., Dong M., Zhao S. Which One Is More Important in Chemical Flooding for Enhanced Oil Recovery, Lowering Interfacial Tension or Reducing Water Mobility? [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24: 1829-1836.
- [9] Gao L., McCarthy T. J. How Wenzel and Cassie Were Wrong [J]. *Langmuir*, 2007, 23(7): 3762-3765.
- [10] McHale G. Cassie and Wenzel: Were They Really So Wrong? [J]. *Langmuir*, 2007, 23(15): 8200-8205.
- [11] Marmur A., Bittoun E. When Wenzel and Cassie Are Right: Reconciling Local and Global Considerations [J]. *Langmuir*, 2009, 25(3): 1277-1281.

- [12] Lundgren M., Allan N. L., Cosgrove T. Modeling of Wetting: A Study of Nanowetting at Rough and Heterogeneous Surfaces [J]. *Langmuir*, 2006, 23(3): 1187-1194.
- [13] Koishi T., Yasuoka K., Fujikawa S., Zeng X. C. Measurement of Contact-Angle Hysteresis for Droplets on Nanopillared Surface and in the Cassie and Wenzel States: A Molecular Dynamics Simulation Study [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 6834-6842.
- [14] Koishi T., Yasuoka K., Fujikawa S., Ebisuzaki T., Zeng X. C. Coexistence and Transition between Cassie and Wenzel State on Pillared Hydrophobic Surface [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of U S A*, 2009, 106(21): 8435-8440.
- [15] Daub C. D., Wang J., Kudesia S., Bratko D., et al. The Influence of Molecular-Scale Roughness on the Surface Spreading of an Aqueous Nanodrop [J]. *Faraday Discussions*, 2010, 146: 67-77.
- [16] Young T. An Essay on the Cohesion of Fluids [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65-87.
- [17] James T. XLII. On Certain Curious Motions Observable at the Surfaces of Wine and Other Alcoholic Liquors [J]. *Philosophical Magazine Series 4*, 1855, 10(67): 330-333.
- [18] Herminghaus S., Brinkmann M., Seemann R. Wetting and Dewetting of Complex Surface Geometries [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2008, 38: 101-121.
- [19] Ralston J., Popescu M., Sedev R. Dynamics of Wetting from an Experimental Point of View [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2008, 38: 23-43.
- [20] Yu X., Wang Z. Q., Jiang Y. G., et al. Surface Gradient Material: From Superhydrophobicity to Superhydrophilicity [J]. *Langmuir*, 2006, 22(10): 4483-4486.
- [21] Wang L. M., Peng B., Su Z. H. Tunable Wettability and Rewritable Wettability Gradient from Superhydrophilicity to Superhydrophobicity [J]. *Langmuir*, 2010, 26(14): 12203-12208.
- [22] Ito Y., Heydari M., Hashimoto A., et al. The Movement of a Water Droplet on a Gradient Surface Prepared by Photodegradation [J]. *Langmuir*, 2007, 23(4): 1845-1850.
- [23] Bormashenko E., Pogreb R., Whyman G., et al. Vibration-Induced Cassie-Wenzel Wetting Transition on Rough Surfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(20): 1-2.
- [24] Sun C., Zhao X. W., Han Y. H., et al. Control of Water Droplet Motion by Alteration of Roughness Gradient on Silicon Wafer by Laser Surface Treatment [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(12): 4059-4063.

- [25] Lai Y. H., Yang J. T., Shieh D. B. A Microchip Fabricated with a Vapor-diffusion Self-assembled-monolayer Method to Transport Droplets across Superhydrophobic to Hydrophilic Surfaces [J]. *Lab on a Chip*, 2010, 10(4): 499-504.
- [26] Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K., et al. Preparation of Transparent Superhydrophobic Boehmite and Silica Films by Sublimation of Aluminum Cetylacetate [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(16): 1365-1368.
- [27] Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T. Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-cleaning Properties [J]. *Langmuir*, 2000, 16(17): 7044-7047.
- [28] Ogawa K., Soga M., Takada Y., et al. Development of a transparent and Ultrahydrophobic Glass Plate [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, 32: L614-L615.
- [29] Zhu M., Zuo W., Yu H., et al. Superhydrophobic Surface Directly Created by Electrospinning Based on Hydrophilic Material [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(12): 3793-3797.
- [30] Cao L., Hu H. H., Gao D. Design and Fabrication of Micro-textures for Inducing a Superhydrophobic Behavior on Hydrophilic Materials [J]. *Langmuir*, 2007, 23(8): 4310-4314.
- [31] Liu J. L., Feng X. Q., Wang G., et al. Mechanisms of Superhydrophobicity on Hydrophilic substrates [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19(35): 356001-356012.
- [32] Adam N. K. Principles of Water-repellency [J]. Amsterdam: Elsevier, 1963, 1-23.
- [33] Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T. Recent Studies on Super-hydrophobic Films [J]. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 2001, 132 (1): 31-41.
- [34] Chen Y., He B., Lee J., Patankar N. A. Anisotropy in the Wetting of Rough Surfaces [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 281(2): 458-464.
- [35] Yoshimitsu Z., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K. Effects of Surface Structure on The Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets [J]. *Langmuir*, 2002, 18(15): 5818-5822.
- [36] Feng L., Li S., Li Y., Li H., et al. Super-hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [37] Alder B. J., Wainwright T. E. Phase Transition for a Hardsphere System [J]. *The Journal*

of Chemical Physics, 1957, 27(5): 1208-1209.

[38] Hoogerbrugge P., Koelman J. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics [J]. Europhysics Letters, 1992, 19(3): 155-160.

[39] Koelman J., Hoogerbrugge P. Dynamic Simulations of Hard-sphere Suspensions under Steady Shear [J]. Europhysics Letters, 1993, 21(3): 363-368.

[40] Groot R., Warren P. Dissipative Particle Dynamics: Bridging the Gap between Atomistic and Mesoscopic Simulation [J]. Journal of Chemical Physics, 1997, 107(11): 4423.

[41] Jonathan D., Halverson, et al. A Molecular Dynamics Study of the Motion of a Nanodroplet of Pure Liquid on a Wetting Gradient [J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 129(16): 124708-124715.

[42] Liu C., Song F. H. Molecular Dynamics Simulation of the Electrically Induced Spreading of an Ionically Conducting Water Droplet [J]. Langmuir, 2014, 30(9): 2394-2400.

[43] Jeong W. J., Ambrosia M. Dynamic Behavior of Water Droplets on Solid Surfaces with Pillar-Type Nanostructures [J]. Langmuir, 2012, 28(12): 5360-5371.

[44] Lundgren M., Allan N. L., Cosgrove T. Modeling of Wetting: A Study of Nanowetting at Rough and Heterogeneous Surfaces [J]. Langmuir, 2007, 23(3): 1187-1194.

[45] Ritchie J. A., Yazdi J. S., Bratko D., Luzar A. Metastable Sessile Nanodroplets on Nanopatterned Surfaces [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(15): 8634-8641.

[46] Greenspan H. P. On the Motion of a Small Viscous Droplet That Wets a Surface [J]. Journal of Fluid Mechanics, 1978, 84(1): 125-143.

[47] Chaudhury M. K., Whitesides G. M. How to Make Water Run Uphill [J]. Science, 1992, 256(5063): 1539-1541.

[48] Yang J. T., Yang Z. H., Chen C. Y., Yao D. J. Conversion of Surface Energy and Manipulation of a Single Droplet across Micropatterned Surfaces [J]. Langmuir, 2008, 24(15): 9889-9897.

[49] Mettu S., Chaudhury M. K. Motion of Liquid Drops on Surfaces Induced by Asymmetric Vibration: Role of Contact Angle Hysteresis [J]. Langmuir, 2011, 27(11): 10327-10333.

[50] Sommers A. D., Brest T. J., Eid K. F. Topography-based Surface Tension Gradients To Facilitate Water Droplet Movement on Laser-etched Copper Substrates [J]. Langmuir, 2013,

29(12): 12043-12050.

[51] Bliznyuk O., Jansen H. P., Kooij E. S., Zandvliet H. J. W., Poelsema B. Smart Design of Stripe-Patterned Gradient Surfaces to Control Droplet Motion [J]. *Langmuir*, 2011 27(17): 11238-11245.

[52] Xu X., Vereecke G., Chen C., et al. Capturing Wetting States in Nanopatterned Silicon [J]. *ACS Nano* 2013, 8(1): 885-893.

[53] Wang J., Liu M., Ma R., Wang Q., et al. In Situ Wetting State Transition on Micro- and Nanostructured Surfaces at High Temperature [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(17): 15198-15208.

[54] Falk K., Sedlmeier F., Joly L., Netz R. R., et al. Molecular Origin of Fast Water Transport in Carbon Nanotube Membranes: Superlubricity versus Curvature Dependent Friction [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(10): 4067-4073.

[55] Ritos K., Dongari N., Borg M. K., Zhang Y., Reese J. M. Dynamics of Nanoscale Droplets on Moving Surfaces [J]. *Langmuir*, 2013, 29(23): 6936-6943.

[56] Li H., Zeng X. C. Wetting and Interfacial Properties of Water Nanodroplets in Contact with Graphene and Monolayer Boron–Nitride Sheets [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2401-2409.

[57] Miljkovic N., Enright R., Wang E. N. Effect of Droplet Morphology on Growth Dynamics and Heat Transfer during Condensation on Superhydrophobic Nanostructured Surfaces [J]. *ACS Nano*, 2012,6(2): 1776-1785.

[58] Li X., Li L., Wang Y., Li H., Bian X. Wetting and Interfacial Properties of Water on the Defective Graphene [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(16): 14106-14112.

[59] Chen S., Wang J., Chen D. States of a Water Droplet on Nanostructured Surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(32): 18529-18536.

[60] Mezger M., Sedlmeier F., Horinek D., et al. On the Origin of the Hydrophobic Water Gap: An X-ray Reflectivity and MD Simulation Study [J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2010, 132(9): 6735-6741.

[61] Shahraz A., Borhan A., Fichthorn K. A. Wetting on Physically Patterned Solid Surfaces: The Relevance of Molecular Dynamics Simulations to Macroscopic Systems [J]. *Langmuir*, 2013, 29(37): 11632-11639.

[62] Zhang L., Wang X. Computational Insights of Water Droplet Transport on Graphene

- Sheet with Chemical Density [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(19): 194306-1-5.
- [63] Fan C. F., Cağın T. Wetting of Crystalline Polymer Surfaces: A Molecular Dynamics Simulation [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(20): 9053-9061.
- [64] Sun H. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications – Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [65] Braun W., Gō N. Calculation of Protein Conformations by Proton-Proton Distance Constraints: A New Efficient Algorithm [J]. *Journal of Molecular Biology*, 1985, 186(3): 611-626.
- [66] Andersen H. C. Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [67] Ewald P. P. Die Berechnung Optischer und Elektrostatischer Gitterpotentiale [J]. *Annalen der Physik*, 1921, 369(3): 253-287.
- [68] Yuan Q., Zhao Y. P. Precursor Film in Dynamic Wetting, Electrowetting, and Electro-Elasto-Capillarity [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104: 246101.
- [69] Xu H., Shirvanyants D., Beers K., Matyjaszewski K., et al. Molecular Motion in a Spreading Precursor Film [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(20): 206103.
- [70] Poon T. W., Yip S., Ho P. S., Abraham F. F. Equilibrium Structures of Si(100) Stepped Surfaces [J]. *Physical Review Letters*, 1990, 65(17): 2161-2164.
- [71] de Gennes P. G. Wetting: Statics and Dynamics [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1985, 57(3): 827-863.
- [72] Blake T. D. The Physics of Moving Wetting Lines [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 299(1): 1-13.
- [73] Yuan Q., Zhao Y. P. Wetting on Flexible Hydrophilic Pillar-arrays [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1-6.
- [74] Shenogina N., Godawat R., Keblinski P., Garde S. How Wetting and Adhesion Affect Thermal Conductance of a Range of Hydrophobic to Hydrophilic Aqueous Interfaces [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(105): 156101.

- [75] Wang C., Lu H., Wang Z., Xiu P., et al. Stable Liquid Water Droplet on a Water Monolayer Formed at Room Temperature on Ionic Model Substrates [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(13): 137801.
- [76] Shih C. J., Wang Q. H., Lin S., Park K. C., et al. Breakdown in the Wetting Transparency of Graphene [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(17): 176101.
- [77] Koishi T., Yasuoka K., Willow S. Y., Fujikawa S., Zeng X. C. Molecular Insight into Different Denaturing Efficiency of Urea, Guanidinium, and Methanol: A Comparative Simulation Study [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, 9(6): 2540-2551.
- [78] Raj R., Maroo S. C., Wang E. N. Wettability of Graphene [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1509-1515.
- [79] Zhu C., Li H., Huang Y., Zeng X. C., et al. Microscopic Insight into Surface Wetting: Relations between Interfacial Water Structure and the Underlying Lattice Constant [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(12): 126101.
- [80] Metya A. K., Khan S., Singh J. K. Wetting Transition of the Ethanol–Water Droplet on Smooth and Textured Surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(8): 4113-4121.
- [81] Kashaninejad N., Chan W. K., Nguyen N. T. Eccentricity Effect of Micropatterned Surface on Contact Angle [J]. *Langmuir*, 2012, 28(10): 4793-4799.
- [82] Savoy E. S., Escobedo F. A. Simulation Study of Free-Energy Barriers in the Wetting Transition of an Oily Fluid on a Rough Surface with Reentrant Geometry [J]. *Langmuir*, 2012, 28(46): 16080-16090.
- [83] Godawat R., Jamadagni S. N., Garde S. Characterizing Hydrophobicity of Interfaces by Using Cavity Formation, Solute Binding, and Water Correlations [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of U S A*, 2009, 106(36): 15119-15124.
- [84] Dai Z. W., Ling J., Huang X. J., et al. Molecular Simulation on the Interactions of Water with Polypropylene Surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(21): 10702–10708.
- [85] Chai J., Liu S., Yang X. Molecular Dynamics Simulation of Wetting on Modified Amorphous Silica Surface [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(22): 9078-9084.
- [86] Salles F., Jobic H., Devic T., Llewellyn P. L., et al. Self and Transport Diffusivity of CO₂

in the Metal–Organic Framework MIL-47(V) Explored by Quasi-elastic Neutron Scattering Experiments and Molecular Dynamics Simulations [J]. ACS Nano, 2009, 4(1): 143-152.

攻读硕士期间取得的学术成果

发表的文章:

[1] **Tao Wang**, Wen Li, Jun Zhang, Youguo Yan. The Mechanism for the Motion of Nanoscale Water Droplet Induced by Wetting Gradient: A Molecular Dynamic Study [J]. Computational Materials Science, 2015, 105: 39-46.

[2] Wen Li, **Tao Wang**, Jun Zhang, Youguo Yan. A novel method for designing carbon nanostructures: tailoring-induced self-scrolling of graphene flakes [J]. Carbon, 2015, 89: 272-278.

致 谢

因梦想与科研结缘，因优异生与张军老师结缘。从进入课题组到毕业的这5年，我最引以为傲的就是能够跟随恩师张军教授学习做人、做事、做学问的道理。从畏首畏尾到敢做敢为，从专注个人到顾全大局，从研究迷茫到思路清晰，这一切都凝聚着张军老师的心血与汗水。每当我遇到挫折，垂头丧气、萎靡不振的时候，张老师总能像父亲一般，给我鼓励，为我出谋划策。每当我取得些成绩，好高骛远，得意忘形的时候，张老师总能像长者一般，教我脚踏实地，谦虚谨慎。真诚感谢张老师给予我科研的启蒙，生活的帮助，做人的指点和梦想的支持。这一切我都会铭记于心，并将终生受用。再次向张老师致以诚挚的谢意，祝福他身体健康，工作顺利，阖家幸福！

课题组优良的平台和浓厚的学术氛围使我的研究生生活充实而又开心。在这里，我要感谢课题组燕友果老师、胡松青老师及孙霜青老师对我的指导；感谢已经毕业的师兄张扬、钟杰、曹旭辉、王磊、王润、杜建平等在科研和生活上给予的帮助；感谢课题组大师兄王攀，同学房体明、马云云以及所有师弟师妹给予的帮助和建议。作为其中的一员，我倍感荣幸。

在中国石油大学七年的时光，我经历了最灿烂的青春，留下了最宝贵的记忆，这里的一草一木我都倍感留恋，谢谢母校-这个曾经被我骂七八遍却不许别人骂的地方。感谢理学院每一位老师和同学。感谢本科应用物理09级所有同学对我的帮助。

最后，我要深深感谢父母对我生活、学业的支持，这份感情无以言表。我定会尽自己最大的努力让他们开开心心过好今后的生活。愿他们身体健康，开心快乐。