

密级:_____

中国科学院研究生院

博士学位论文

纳尺度固液界面力学中的边界滑移与接触角滞后

作者姓名: _____ 王奉超 _____

指导教师: _____ 赵亚溥 研究员 博士 _____

_____ 中国科学院力学研究所 _____

学位类别: _____ 理学博士 _____

学科专业: _____ 固体力学 _____

培养单位: _____ 中国科学院力学研究所 _____

2012 年 4 月

Boundary Slip and Contact Angle Hysteresis in
the Nanoscale Liquid-Solid Interfacial Mechanics

By
Feng-Chao Wang

A Dissertation Submitted to
Graduate University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Solid Mechanics

Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences
April, 2012

致谢

本文是在我的导师赵亚溥研究员的悉心指导下完成的。特别感谢赵老师在我硕博连读期间对我学业上的教诲和生活上的关心,这五年里我的每一步成长无不凝聚着赵老师的心血。赵老师学识渊博,视野开阔,对科学前沿具有敏锐的洞察力。无论是论文的选题还是日常的谆谆教导,赵老师都让我感受到了他精深的学术造诣,严谨细致的治学风格,精益求精的处事态度和勤奋敬业的工作作风。这不仅令我获益匪浅,而且也将深刻影响着我日后的工作和生活,将是我永远学习的榜样。在此论文完成之际,我首先向赵老师表示衷心的感谢!也感谢师母孔捧端老师这几年来对我的关心和照顾。

感谢美国肯塔基大学杨福前教授在超疏水基底上液滴合并及边界滑移的理论建模等方面的讨论和指导。

感谢冯江涛博士在我刚加入课题组时针对液滴碰撞实验方面给我的指导和帮助。感谢张吟博士、杨振宇博士、王志乔博士、迟美博士、余迎松博士、王斌斌博士、袁泉子博士、臧金良、王子千、李建军、王樱、朱雪燕、左鹏、刘娟等对我的关心和帮助,同他们的相互讨论和学习是非常愉快而且卓有成效的。课题组浓厚的学术氛围是我能够完成博士论文的基础。

感谢我的父母和爱人对我一直以来默默的奉献和无私的支持,这是我一路前行的动力。

感谢国家“973”计划项目“微纳生物医学传感器及超敏感探测相关基础研究”(2007~2011,批准号:2007CB310500)对我完成博士论文所提供的资助。

中文摘要

随着微纳电子机械系统技术的飞速发展,器件特征尺寸不断减小,表面界面效应逐渐凸显。纳尺度固液界面力学问题及其机制的相关研究在微纳流体技术的应用和微纳生物学传感器的系统集成与优化设计等领域具有重要作用。固液界面力学是表面与界面物理力学的重要分支和前沿课题。纳米尺度下,多种物理机制耦合作用,多种分子间力和表面力相互竞争,研究问题本身存在的多个特征尺度集中在微纳米尺度。本文围绕受限液体,移动接触线问题,边界滑移及其机制这三个关键科学问题,开展了系统深入的研究。

分析了三种典型的固液界面跨尺度力学问题及其所对应的物理力学机制:分子动力学模拟研究了剪切作用对受限正十六烷液体分子结构及动力学性质的影响。基于润滑近似理论得到的液膜厚度演化控制方程,给出了液滴铺展的标度率的推导。通过考虑黏性耗散给出了描述超疏水粗糙表面上两个液滴合并后生成的大液滴的自推进行为的理论模型,并准确地描述了该行为的尺寸效应。

结合分子动力学模拟和分子动理论模型,研究了纳流动中的边界滑移及其机制,提出了一种针对纳尺度固液界面处流动的滑移边界条件——扩展的 MKT 滑移模型,从原子层次揭示了控制滑移发生的极限剪应力和影响固液界面处动量传递的能量耗散,提出了控制纳米管中流动模式从 Poiseuille 流向 plug-like 流转变的无量纲数——修正的 Galilei 数。

研究了不同润湿性质的刚性基底和柔性基底上纳米液滴的接触角滞后。首次将分子动理论应用于纳米液滴接触角滞后相关研究中,建立了描述纳米尺度下的接触角滞后同接触线移动的极限剪应力之间的理论模型。该理论模型定性符合分子动力学模拟结果。

关键词: 纳尺度固液界面, 边界滑移, 接触角滞后, 受限液体, 纳米润湿。

Abstract

With the rapid development of micro- and nano- electromechanical systems, the length scale of the devices decreases continuously, and thus the surface and interface effects become significant. The research of the nanoscale liquid-solid interfacial mechanics plays an important role in the applications of microfluidic and nanofluidic technologies as well as the system integration and optimal design of the micro- and nano- biomedical sensors. The liquid-solid interfacial mechanics is one of the most important branches and frontier topics of the surface and interface physical mechanics. At the nanoscale, several physical mechanisms are intercoupling; various intermolecular and surface forces compete with each other. There are many characteristic length scales which fall in the range from a few nanometers to several microns. In the present dissertation, three core problems were chosen and studied systematically: the confined liquid, the moving contact line problem, the boundary slip and its mechanisms.

Three representative problems of the multiscale mechanics at liquid-solid interface and the corresponding mechanisms were discussed. The effect of shear on the confined n-hexadecane liquid was studied using molecular dynamics (MD) simulations. Based on the evolution equation of the thin film obtained with the lubrication approximation, the scaling law for the spreading droplet was derived. A theoretical model with the viscous dissipation taken into consideration was presented for the self-propelled droplet during coalescence of two droplets of the same size over a superhydrophobic rough surface, which gives a reasonable description of the size effect on this coalescence-induced self-propelled behaviour.

Combined with MD simulations and molecular kinetics theory (MKT), the boundary slip in the nanoflow and its mechanisms were investigated. A new slip boundary condition for the nanoflow at the liquid-solid interface—the extended MKT slip model was proposed. The critical shear stress, which determines the onset of the slip, and the energy dissipation, which affects the momentum transfer near the liquid-solid interface, were interpreted on the atomic level. A dimensionless number,

termed as the modified Galilei number, was suggested to qualify the transition from Poiseuille-like to plug-like flow in the nanotubes.

Contact angle hysteresis (CAH) of nanodroplets on both rigid and flexible substrates with different wettabilities was examined. MKT was applied to study the CAH of the nanodroplets for the first time. A theoretical correlation between CAH and critical shear stress for the movement of the droplet was proposed. The theoretical model is qualitatively consistent with MD results.

Keywords: nanoscale liquid-solid interface, boundary slip, contact angle hysteresis, confined liquid, nanoscale wetting.

目录

致谢.....	I
中文摘要.....	III
Abstract.....	V
目录.....	VII
插图索引.....	XI
表格索引.....	XIII
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 固液界面的结构.....	2
1.2.1 固液界面的描述.....	2
1.2.2 固液界面的真实结构.....	4
1.3 受限液体和纳米润湿.....	6
1.3.1 受限液体.....	6
1.3.2 润湿的基本概念.....	7
1.4 固液界面力学中的跨尺度问题.....	9
1.4.1 特征尺度.....	9
1.4.2 纳尺度固液界面力学问题跨尺度研究思路.....	12
1.5 关键科学问题及研究现状.....	13
1.5.1 受限液体.....	14
1.5.2 移动接触线问题.....	16
1.5.3 边界滑移及其机制.....	18
1.6 本文主要工作.....	22
第二章 固液界面力学问题的跨尺度研究方法.....	25
2.1 概述.....	25
2.2 分子动力学模拟.....	26
2.2.1 分子动力学模拟简介.....	26
2.2.2 基本步骤和术语介绍.....	26
2.2.3 常用的分子动力学模拟软件.....	30

2.2.4 优势和局限性.....	31
2.3 分子动理论.....	31
2.3.1 分子动理论的理论框架.....	31
2.3.2 分子动理论的应用进展.....	34
2.3.3 分子动理论的局限性.....	36
2.4 膜厚演化控制方程.....	37
2.4.1 问题描述.....	37
2.4.2 膜厚演化控制方程.....	38
2.4.3 典型情况讨论.....	39
2.5 本章小结.....	42
第三章 受限液体和纳米润湿中的跨尺度力学问题.....	43
3.1 研究背景概述.....	43
3.2 剪切作用下受限液体的动力学响应.....	44
3.2.1 受限简单液体近壁面处的密度震荡.....	44
3.2.2 受限简单液体剪切黏度的尺寸效应.....	46
3.2.3 受限正十六烷液体的剪切动力学行为.....	47
3.3 液滴及前驱膜的铺展动力学研究.....	54
3.3.1 研究背景.....	54
3.3.2 基于润滑近似理论推导液滴铺展的标度率.....	56
3.3.3 液滴动态润湿的跨尺度实验观测.....	58
3.4 本章小结.....	60
第四章 液滴合并诱发垂直方向自推进行为的尺寸效应.....	61
4.1 研究背景概述.....	61
4.2 理论模型的建立.....	63
4.3 结果讨论.....	65
4.4 本章小结.....	69
第五章 纳流动中的滑移边界条件.....	71
5.1 研究背景概述.....	71
5.2 滑移发生的“极限剪应力”.....	73

5.2.1 分子动力学模拟.....	73
5.2.2 极限剪应力的 MKT 理论分析.....	75
5.2.3 结果与讨论.....	76
5.3 固液界面处的能量耗散.....	78
5.3.1 固液界面处液体分子层间的能量耗散.....	78
5.3.2 从 Poiseuille 流到 plug-like 流的转变——修正的 Galilei 数.....	79
5.4 基于 MKT 理论的新的滑移边界条件.....	80
5.4.1 扩展 MKT 滑移模型同 MD 模拟结果的对比.....	80
5.4.2 扩展 MKT 滑移模型同其它滑移模型的对比.....	82
5.5 本章小结.....	84
第六章 纳米润湿中的接触角滞后.....	85
6.1 研究背景概述.....	85
6.2 接触角滞后的分子动力学模拟.....	87
6.2.1 模拟模型的建立.....	87
6.2.2 模拟方法.....	88
6.2.3 接触角、接触角滞后以及柔性基底变形的计算.....	90
6.3 基底亲疏水性和柔性基底表面变形.....	90
6.3.1 静态接触角.....	90
6.3.2 柔性基底的表面变形.....	91
6.4 接触线移动的极限剪应力与接触角滞后.....	93
6.4.1 接触线移动的极限剪应力.....	93
6.4.2 刚性基底和柔性基底的接触角滞后.....	94
6.5 本章小结.....	97
第七章 结论与展望.....	99
7.1 全文总结.....	99
7.2 本文工作创新点.....	100
7.3 今后工作展望.....	101
参考文献.....	103
附录：液膜厚度演化控制方程的推导.....	119

作者简历.....	126
攻读学位期间发表的学术论文和研究成果.....	127

插图索引

图 1.1 对固液界面的三种描述的示意图.....	3
图 1.2 固液界面处密度分布的示意图.....	4
图 1.3 无创中子反射测量界面水结构的示意图.....	5
图 1.4 《Physics Today》发表的受限液体相关的封面论文.....	6
图 1.5 铺展系数和润湿的三种平衡态.....	8
图 1.6 固液界面的各种作用力及特征尺度.....	12
图 1.7 液滴动态润湿的跨尺度研究示意图.....	13
图 1.8 移动接触线问题的跨尺度机制示意图.....	17
图 1.9 流体力学边界条件的三种假设.....	18
图 1.10 边界滑移的主要影响因素.....	19
图 2.1 分子动力学模拟中的截断半径和近邻列表示意图.....	29
图 2.2 分子动理论描述平衡状态和剪切力作用下液体分子运动的示意图.....	33
图 2.3 分子动理论描述液滴铺展的示意图.....	36
图 2.4 固体基底上液膜运动示意图.....	37
图 2.5 膜厚演化方程的跨尺度分析示意图.....	39
图 3.1 不同膜厚的受限简单液体的密度分布.....	45
图 3.2 受限液体的剪切黏度与膜厚的关系.....	47
图 3.3 受限正十六烷液体平衡态密度震荡分布.....	49
图 3.4 不同剪切速度作用下的受限正十六烷的密度和速度分布图.....	50
图 3.5 不同剪切速度作用下,受限正十六烷分子的序参量.....	52
图 3.6 不同的剪切速度作用下,各液体分子层的剪切黏度.....	54
图 3.7 实验测量液滴的表观接触角 θ_{ap} 和真实接触角 θ_{ac}	59
图 3.8 液滴铺展中前驱膜的实验观测.....	59
图 4.1 液滴碰撞后反弹的动力学过程.....	61
图 4.2 固体表面微纳结构和表面能梯度对液滴润湿的影响.....	62
图 4.3 超疏水表面上液滴合并诱发垂直方向上的自推进行为.....	62
图 4.4 超疏水表面上两个液滴合并形成一个大液滴示意图.....	64
图 4.5 合并后液滴的速度跟液滴半径之间的关系.....	66

图 4.6 计算时选取的参数对合并后液滴速度的尺寸效应的影响.....	67
图 5.1 分子动力学模拟纳流动示意图.....	73
图 5.2 不同剪应力作用下的径向速度分布.....	75
图 5.3 分子动理论给出的分子滑移的描述.....	76
图 5.4 极限剪应力 τ_c 与相对的固液相互作用强度 $\varepsilon/\varepsilon_0$ 之间的定量关系.....	77
图 5.5 无量纲化的径向速度分布随 Ga 增大而变化.....	78
图 5.6 滑移速度同 τ_{ext} 与 ε 之间关系的 MD 模拟结果.....	82
图 5.7 扩展的 MKT 滑移模型和其它滑移模型给出的滑移长度的对比.....	83
图 6.1 接触角滞后的起源和一些影响因素.....	86
图 6.2 不同润湿性质的刚性基底表面上液滴的 MD 模拟结果.....	86
图 6.3 平衡模拟过程中液滴接触刚性基底后接触角随时间的变化关系.....	87
图 6.4 测量接触角滞后的三种方法.....	90
图 6.5 液滴静态接触角与润湿性质和液滴尺寸的关系.....	91
图 6.6 柔性基底表面液滴的 MD 模拟快照及柔性基底表面高度分布图.....	92
图 6.7 刚性基底($\varepsilon_{ls} = 0.65\varepsilon_{ll}$)上液滴的前进角和后退角随时间的变化关系....	95
图 6.8 刚性基底($\varepsilon_{ls} = 1.0\varepsilon_{ll}$)上液滴的前进角和后退角随时间的变化关系.....	95
图 6.9 柔性基底($\varepsilon_{ls} = 0.65\varepsilon_{ll}$)上液滴的前进角和后退角随时间的变化关系....	96
图 6.10 柔性基底($\varepsilon_{ls} = 1.0\varepsilon_{ll}$)上液滴的前进角和后退角随时间的变化关系....	96

表格索引

表 1.1 纳米管中受限流动的滑移长度.....	7
表 1.2 固液界面力学问题中的标度分析.....	10
表 3.1 受限正十六烷液体和金壁面间相互作用的 LJ 势函数参数.....	48
表 3.2 不同物理机制作用下的液滴铺展的标度率.....	55
表 6.1 刚性基底和柔性基底上液滴静态接触角的对比.....	91
表 6.2 计算得到的极限剪应力(CSS)和接触角滞后(CAH).....	94

第一章 绪论

1.1 引言

固液界面在自然界和人们日常生活中无处不在,如宋词“叶上初阳干宿雨”勾勒出的荷叶表面水滴蒸发,以及“精茗蕴香,借水而发”所描绘的传统饮茶文化。在学术领域理论研究和实际工业生产过程中,普遍都涉及到固液界面,而且其中的力学问题被认为是研究的难点和重点[1]。近年来,随着微电子机械系统(microelectromechanical systems, MEMS)技术的飞速发展,器件特征尺寸不断减小,表面界面效应逐渐凸显,界面科学与技术机械、摩擦等领域的重要意义已经引起了研究者的广泛关注[2]。

固体表面的物理量(如表面应力)和表面物理特性(如表面弛豫,表面重构等)对微纳结构的力学性质具有重要影响[3]。分子间力和表面界面效应所引起的黏附失效严重制约了MEMS技术的进一步推广和应用[4]。固液界面力学问题要比固体表面还要复杂得多[5-7]。研究表明,在固液界面处,液体中邻近晶体表面的原子所呈现出的特征,既不同于体相液体中的原子,也不同于固体中的原子[8]。这表明,固体与液体的界面特征应该用一种完全不同的方式去理解。

固液界面力学是表面与界面物理力学的重要分支和前沿课题,也是国际学术界的研究热点[9]。各种分子间力和表面力作用是理解纳尺度固液界面问题的关键[10]。润湿和毛细现象及其机制的研究至今仍经久不衰[5,11]。液滴的操控及其动力学行为是当今微流体(micro-fluidics)技术的重要发展方向之一[12]。受限液体(confined liquid)[13],移动接触线(moving contact line, MCL)[14,15],边界滑移[16,17]等关键科学问题近年来得到国际学术界的广泛关注。

广义上说,固液界面也包括生物-液体界面及生物-固体界面,相关研究在与人类健康密切相关的生物医学领域具有广泛的应用前景[18]。对于细胞等软物质表面而言,情况比一般的固体表面更为复杂[19]。以芯片实验室(lab-on-a-chip)和微全分析系统(micro total analysis system, μ TAS)为基础的微纳生物医学传感器及超敏感探测的相关研究是国家公共卫生安全保障和民生健康的迫切需求,其中涉及的固液界面力学问题的研究具有重要的科学意义。

本课题组所承担的国家“973”计划课题“微纳生物医学传感器的系统集成与优化”针对“超灵敏微纳结构的表面界面效应”和“受限流体的输运”这两个

关键科学问题开展研究。微纳生物医学传感器所要求的高灵敏度、高选择性、高通量、实时、在位检测等，需要对固液界面相关的基础科学问题进行深入探索，进一步推广应用固液界面效应，为微纳生物医学传感器中的液体样品输运、生物分析与识别等关键问题的解决奠定基础，这也是本文研究的课题来源。

1.2 固液界面的结构

1.2.1 固液界面的描述

针对固液界面力学问题的研究首先要面对的便是对固液界面的描述。实际上，该问题在两百多年前就受到学者的关注。19 世纪早期，Young, Laplace, Gauss 等人认为界面是被赋予一定的物理性质（如表面张力）的厚度为零的数学分界面[20]。分界面两侧的物理量，如密度、温度等，都是不连续的，相应的数学描述为阶梯函数(step function)，如图 1.1(a)。毛细现象等固液界面处发生的物理过程由相应的边界条件来体现。例如，Young-Laplace 方程描述了两种静态流体之间不连续压强的差值同表面张力和界面曲率之间的关系[21]，如(1.1)式：

$$\Delta p = -\gamma \nabla \cdot \bar{n} = 2\gamma H = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1.1)$$

其中， Δp 是界面间压强差， γ 是界面张力， $\bar{n}$ 是界面处的单位法向量， H 是界面平均曲率(mean curvature)， R_1 和 R_2 分别是两个主曲率半径。

随后，Poisson(1831)，Maxwell(1876)，Gibbs(1876)等人认为界面处物理量的变化是急速但连续的[20,22]。而为了热力学处理方便，Gibbs 仍将界面认为是无厚度的数学表面，也叫做 Gibbs dividing surface，如图 1.1(b)所示，但是界面处产生的物理性能的过剩值被作为界面的特性[22]。如界面张力的定义是界面过剩的自由能，其形式为：

$$\gamma = \int_{-\infty}^0 [f(z) - f_A] dz + \int_0^{\infty} [f(z) - f_B] dz, \quad (1.2)$$

其中 $f(z)$ 是自由能的分布函数， f_A 和 f_B 分别是介质 A 和介质 B 体相内的自由能。

Lord Rayleigh(1892)和 van der Waals(1893)认为界面是有厚度的，并在热力学原理的基础上提出了界面的梯度理论[23]，如图 1.1(c)。1958 年 Cahn 和 Hilliard

提出了有限扩散厚度的界面模型[24], 给出了一维材料的自由能表达式:

$$F = AN_V \int_{-\infty}^{+\infty} \left[f_0(c) + k \left(\frac{dc}{dz} \right)^2 \right] dz, \quad (1.3)$$

其中, A 是体系的截面面积, N_V 是单位体积内的粒子数, $f_0(c)$ 是浓度为 c 的均匀组分体系中单个粒子的自由能, k 是描述介质对称性的依赖于浓度和温度的参数。

此时, 界面张力定义为:

$$\gamma = N_V \int_{-\infty}^{\infty} \left[f_0(c) + k \left(\frac{dc}{dz} \right)^2 - c\mu_B - (1-c)\mu_A \right] dz, \quad (1.4)$$

其中, μ_A 和 μ_B 分别表示介质 A 和介质 B 的化学势。

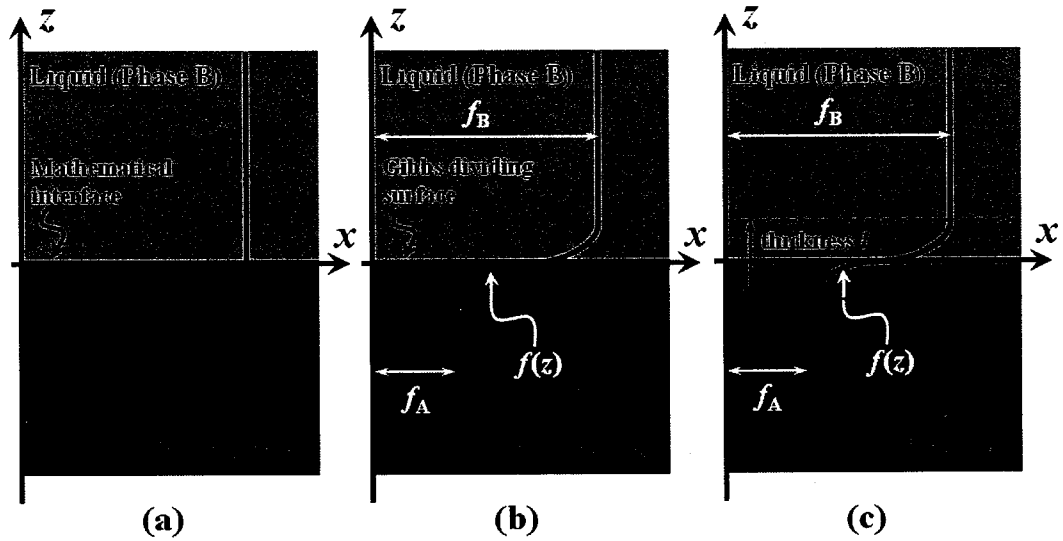


图 1.1 对固液界面的三种描述的示意图

Cahn-Hilliard 的有限扩散厚度的界面模型认为界面处物理量的分布满足双曲正切函数关系, 即

$$\frac{c - c_A}{2\Delta c_e} = \tanh \left(\Delta c_e \sqrt{\frac{\Delta f_{\max}}{k}} z \right). \quad (1.5)$$

由此可以给出界面厚度的估计: $l = 2\Delta c_e \sqrt{k/\Delta f_{\max}}$, 其中, $2\Delta c_e = c_B - c_A$ 是均匀组分体系中达到平衡状态时介质 A 和介质 B 两相的浓度差, $\Delta f_{\max}$ 是相应的自由能的最大差值。

1.2.2 固液界面的真实结构

图 1.1 总结了对固液界面的三种描述。实际上，真实的固液界面更为复杂。以下本文以界面水(interfacial water)[25]为例，介绍固液界面的真实结构。

纳米尺度下，表面界面效应可以显著改变液体的性质[26]。纳米管道对其中流体的限制将影响其分子聚集方式、抗压缩能力以及迅速混合和流动的性质[27]。Israelachvili 在《Intermolecular and Surface Forces》一书中介绍了固液界面处的短程相互作用，一般叫做溶剂化力(solvation force)或结构力(structural force)。如果液体是水，该相互作用也被称为水合力(hydration force)[10]。固液间相互作用和壁面的几何约束效应使界面液体产生密度震荡，震荡周期约为一个分子直径，范围约为几个分子直径，如图 1.2 所示。固液界面处的密度分布可以表示为

$$\rho(z) \approx -k_B T \rho_{\text{bulk}} \cos \frac{2\pi z}{\sigma} \exp\left(-\frac{z}{\sigma}\right), \quad (1.6)$$

其中 z 是与固体壁面之间的距离， ρ_{bulk} 是体相液体密度， σ 可以认为是分子直径，对水分子来说 σ 约为 3.0 Å。X 射线衍射(x-ray diffraction)实验也观察到了界面处的 4 层有序水分子结构，而且最靠近壁面的两层水分子固着在壁面上，高度有序，表现出类似冰的性质[28]。

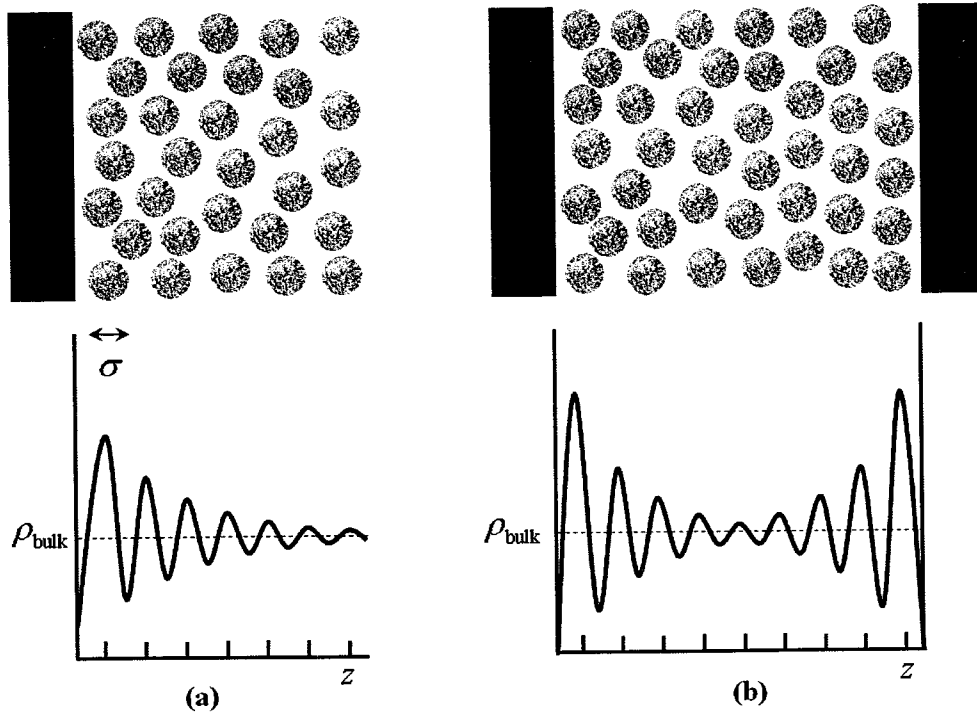


图 1.2 固液界面处近壁面液体密度分布的示意图[10]

2005 年, Doshi 和 Israelachvili 等人在无创中子反射(noninvasive neutron reflectivity)的实验中发现[29], 在疏水表面和体相水之间存在一个低密度的区域, 其密度分布可用误差函数来拟合, 如图 1.3 所示。

$$\rho(z) \propto \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sigma}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp\left[-\left(\frac{t}{\sigma}\right)^2\right] dt, \quad (1.7)$$

其中, z 是与疏水壁面之间的距离, 2σ 是界面水层的厚度。该文同时指出, 也可以使用双曲正切函数来拟合界面处的密度分布。实验测得的界面水层厚度约为 0.6 nm, 界面层中心位置与疏水表面间的距离 δ 约为 1 nm。

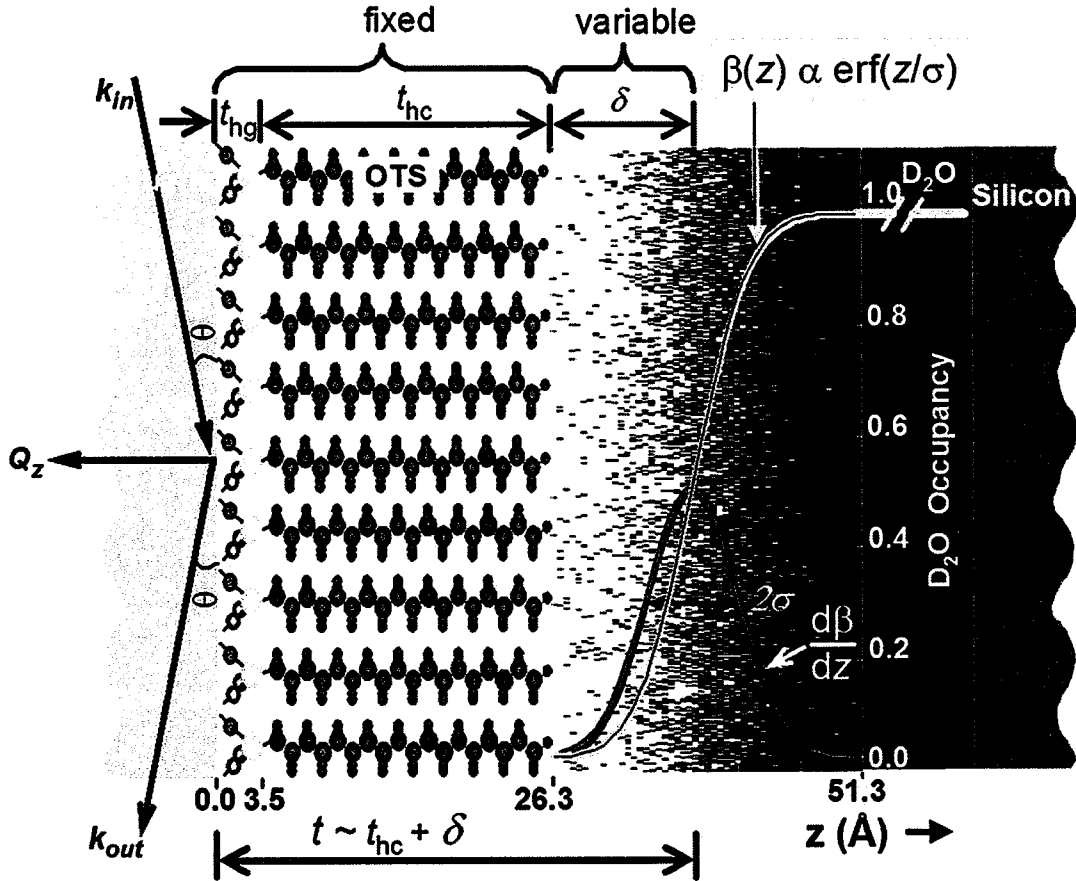


图 1.3 无创中子反射测量界面水结构的示意图[29]。图中左侧 OTS 单分子层, 厚度约为 2.63nm。右侧黄色曲线为散射长度密度分布曲线, 正比于界面水密度。

X 射线反射(x-ray reflectivity)实验也观测到了类似的结果, 固液界面间疏水间隙的厚度约为 4.0 Å[30]。该工作排除了该耗尽层(depletion layer)的产生是由于液态水中溶有气体的原因。在另外一个 X 射线反射的实验工作中, 发现疏水界面处的耗尽层的厚度约为 2~4 Å [31]。

1.3 受限液体和纳米润湿

1.3.1 受限液体

受限液体是指被限制在一个很小的空间（如两个固体平板间的狭缝或者纳米管）中的液体薄层[13]。一般狭缝的尺寸只有几个纳米，也就是若干个液体分子层的厚度。受限液体的研究起源于 Israelachvili 等人关于结构化力的奇异震荡特性的相关实验[32]。相对于体相液体(bulk liquid)，受限液体分子的自由运动受到很大限制，这使得受限液体表现出很奇特的结构和力学性质，在本章 1.5.1 中会详细介绍，Granick 等人在这方面进行了一系列深入研究[13,33]。受限液体的相关机制在纳米摩擦和润滑[34,35]、生物通道中的液体输运[25,36]、纳米制造[37]等领域中有着重要的应用背景，已经引起学术界的广泛关注[38-43]。图 1.4 为《Physics Today》期刊以封面论文形式所发表的有关受限液体的文章[33]。

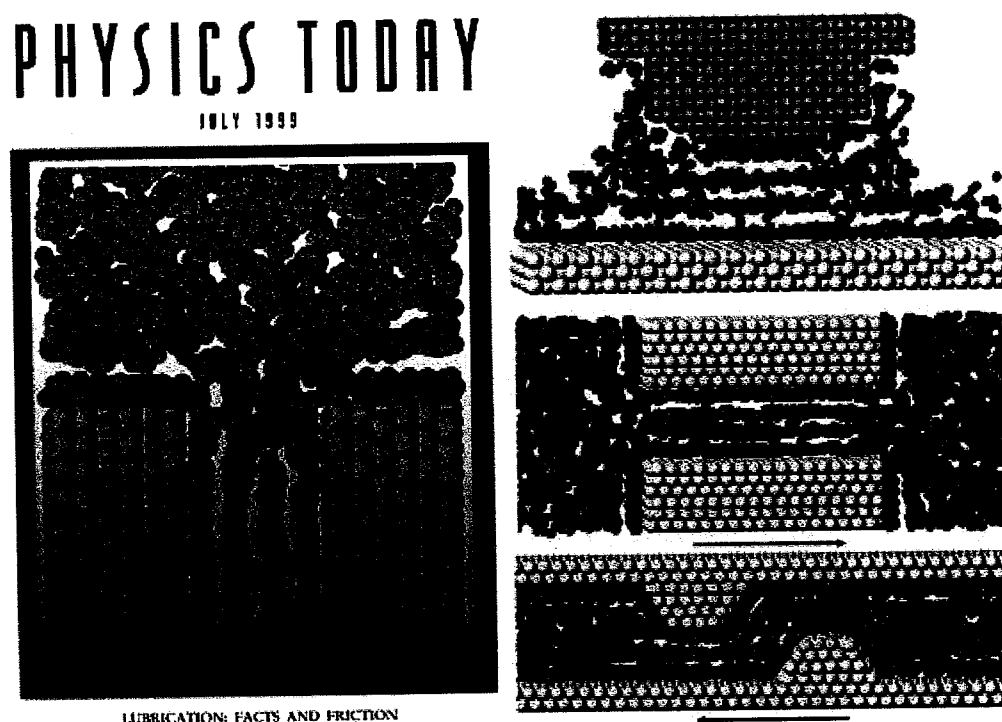


图 1.4 《Physics Today》发表的受限液体相关的封面论文[33]

纳米管中的流动是典型的受限液体[25,44-49]。纳米尺度的受限效应将减小管内的化学势[44]，并影响管内水的氢键结构[50,51]。针对碳纳米管内受限流动的研究在能量收集与转换[52-55]，纳米器件的设计[56,57]，液体输运的纳米通道[44,45,58]及泵(pump)[59-63]、开关[64,65]、阀(valve)[66]等功能部件的机制等方

面表现出极大的潜在应用。一般认为,当纳米管管径小于 10 倍液体分子直径时, Navier-Stokes 方程不再适用,此时的流动属于纳流动(nanofluidics)的范畴[46,67,68]。研究表明,在纳米管中的受限流动存在明显的边界滑移[17,69]。边界滑移是指固液界面间动量传递引起的切向速度不连续[16,17]。它反映的是固液界面间的耦合程度[70]。滑移长度(slip length)是表征边界滑移的特征长度。根据 Navier 的定义,滑移长度是速度分布沿界面处的速度梯度外延至跟固体壁面速度一致的点与固液界面之间的距离[71]:

$$l_s = \frac{V_s}{\partial V / \partial x} = \frac{\mu}{k}, \quad (1.8)$$

其中, V_s 是界面处的滑移速度,即近壁面处的液体速度与壁面速度的差值, μ 是液体黏度, k 是摩擦系数[17]。表 1.1 中列出了近期实验或者分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟工作得到纳米管中受限流动的滑移长度。实验或 MD 模拟中测得的滑移长度一般为几个 nm 到 μm 的量级[16,17]。

表 1.1 纳米管中受限流动的滑移长度

序号	研究方法	管径(nm)	滑移长度(nm)	流量增加因子*	参考文献
1	实验	7.0	39000-68000	43860-77017	[72]
2	实验	1.3-2.0	140-1400	560-8400	[73]
3	MD 模拟	2.17-2.44	-	4.7-2052	[68]
4	实验	43±3	35±3	22-34	[74]
5	MD 模拟	1.66-4.99	30-105	47-433	[75]
6	MD 模拟	0.83-1.66	-	200-5000	[76]
7	实验	0.81-1.59	8-53	51-882	[77]

* 此处的流量增加因子表示实验或模拟测得的纳米管受限流体的流量与采用无滑移边界条件的 Hagen-Poiseuille 流动的流量理论值 $Q = \pi R^4 \Delta p / 8 \mu L$ 的比值。

1.3.2 润湿的基本概念

润湿是指在表面力和分子间力的作用下,液体与固体发生接触,液体附着在固体表面的现象。润湿是液体和固体之间的黏着力(adhesive force)和液体内部分子间的内聚力(cohesive force)之间相互竞争的结果,是最典型的固液界面问题之

一[78,79]。将固液界面分开而形成两个等面积的液气界面和固气界面所需要的（单位面积的）能量定义为黏着功(work of adhesion)，其形式为：

$$W_a = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1.9)$$

而将液体分开形成两个液气界面所需要的能量定义为内聚功(work of cohesion)：

$$W_c = 2\gamma_{lv} \quad (1.10)$$

黏着功和内聚功之差可以定义铺展系数(spreading parameter)的概念：

$$S = W_a - W_c = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) \quad (1.11)$$

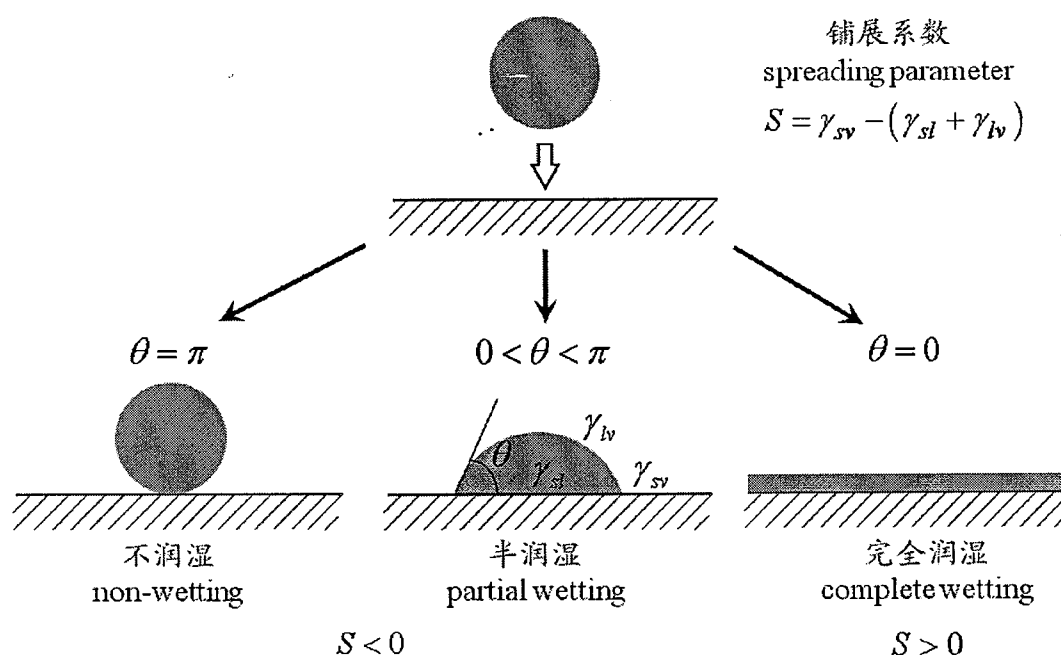


图 1.5 铺展系数和润湿的三种平衡态

考虑一个液滴接触固体表面后的最终平衡状态：如果铺展系数 S 大于零，则表明固液界面间的黏着功大于液滴本身的内聚功，此时液滴将完全铺展，发生完全润湿；如果铺展系数 S 小于零，液滴在固体表面形成一定的几何形状，一般为球冠形，如图 1.5 所示。接触角(contact angle)是液气界面与固体表面之间的夹角，是固体表面润湿性能的直观描述。Young 方程建立起了接触角与固液、固气、液气界面张力之间的定量关系：

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}. \quad (1.12)$$

如果固体表面 $\theta < 90^\circ$ ，则称为是亲水表面；反之，如果 $\theta > 90^\circ$ ，则称之为疏水表面。特别地，如果 $\theta > 150^\circ$ ，则称为是超疏水表面。

根据(1.9)式给出的黏着功和(1.12)式的 Young 方程，可得 Young-Dupré 方程：

$$W_a = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta). \quad (1.13)$$

纳米润湿的相关研究中，表面张力不再是唯一起主导作用的因素，需要考虑各种分子间力和表面力的影响。实际上，如果考虑线张力(line tension)[80]，分离压力(disjoining pressure)[81]和电润湿(electrowetting on dielectric, EWOD)[82]的修正，可以给出广义的 Young 方程[3]：

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} - \frac{\tau}{\gamma_{lv} R} + \frac{A}{12\pi h^2 \gamma_{lv}} + \frac{\epsilon_0 \epsilon_D}{2d \gamma_{lv}} V^2, \quad (1.14)$$

其中， τ 是线张力， R 是固液接触面的半径； A 是 Hamaker 常数； $\eta_e = \frac{\epsilon_0 \epsilon_D}{2d \gamma_{lv}} V^2$ 为

电润湿数(electrowetting number)[82]， ϵ_0 是真空中介电常数， ϵ_D 是厚度为 d 的电介层的相对介电常数， V 是施加的电压。线张力对 Young 方程的修正反映了液滴接触角的尺寸效应。分离压力对 Young 方程的修正给出了 van der Waals 力和表面张力的竞争关系对接触角大小的影响。最后一项的电润湿数对 Young 方程的修正实际上就是 Young-Lippmann 方程[83]，它表示的是外加电场对固液界面张力及其进一步对接触角的影响。

1.4 固液界面力学中的跨尺度问题

1.4.1 特征尺度

在固液界面力学问题的研究中，存在表面力和分子间力，以及重力，惯性力等多种相互作用。标度分析(scaling analysis)和无量纲数(dimensionless number)的相关研究可简化复杂问题，抓住其物理本质[84]。固液界面力学问题中的标度分析如表 1.2。通过对几个无量纲数的讨论，本文将给出从毫米到埃 7 个量级跨度

范围内的三个特征尺度，分别是：毛细尺度(capillary length)、黏性特征尺度(viscous length)，以及分子特征尺度(molecular length)。

表 1.2 固液界面力学问题中的标度分析[84]

物理量或无量纲数	表达式	尺度
长度	L	L^1
面积	$S = L \times L$	L^2
体积	$V = L \times L \times L$	L^3
速度	$U = L/T$	L^1
重力	$mg = \rho \times V \times g$	L^3
Stokes 阻力	$F = 6\pi\mu RU$	L^1
Reynolds 数	$Re = \rho UL/\mu$	L^2
Bond 数	$Bo = \rho g L^2 / \gamma_{lv}$	L^2
Ohnesorge 数	$Oh = \mu / (\rho \gamma_{lv} L)^{1/2}$	$L^{-1/2}$
Capillary 数	$Ca = \mu U / \gamma_{lv}$	L^1
Weber 数	$We = \rho U^2 L / \gamma_{lv}$	L^3
Marangoni 数	$Ma = \Delta \gamma_{lv} L / \mu \alpha$	L^1
Galilei 数	$Ga = \rho^2 L^3 / \mu^2$	L^3
毛细管内液体爬升高度	$h = 2\gamma_{lv} \cos\theta / \rho g L$	L^{-1}
Lord Rayleigh 特征时间	$T = (\rho R^3 / \gamma_{lv})^{1/2}$	$L^{3/2}$

Bond 数用来表征重力和表面张力的竞争关系，其定义为 $Bo = \rho g l^2 / \gamma_{lv}$ 。一般认为，Bo 远远小于 1 时，表面张力占主导作用，重力效应可忽略不计。当 Bo = 1 时，可以得到一个特征尺度，即毛细尺度：

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma_{lv}}{\rho g}} \quad (1.15)$$

对 25 °C 的水来说，毛细尺度约为 2.7 mm。

Ohnesorge 数表征的是液体黏性力与表面张力及惯性力的比，其形式为 $Oh = \mu / \sqrt{\rho l \gamma_{lv}}$ 。其中 μ 为液体黏度。一般认为 $Oh < 0.1$ 时，黏性效应可忽略不计[85]。此时得到的黏性特征尺度为：

$$l_{\text{vis}} = \frac{\mu^2}{\rho\gamma_{lv}(\text{Oh}_c)^2}, \quad (1.16)$$

其中 $\text{Oh}_c = 0.1$ 是其临界值, 25 °C 的水的黏性特征尺度约为 1.1 μm 。

Hamaker 数描述了 van der Waals 力和表面张力之间的竞争关系[86], 其定义为 $\text{Ha} = A/(\pi\gamma_{lv}l^2)$, 其中 A 为 Hamaker 常数。由 Hamaker 数可以得到分子特征尺度[5]:

$$a = \sqrt{\frac{A}{6\pi\gamma_{lv}}}. \quad (1.17)$$

Hamaker 常数的取值范围一般在 $(0.4\sim 4)\times 10^{-19}$ J 之间, 对 25 °C 的水来说, (1.17) 式给出的分子特征尺度约为 1.7~5.4 Å。

前驱膜是指在分离压力的作用下, 在液滴的名义接触线的前端存在的一层非常薄的液膜[5]。它是解释 Huh-Scriven 佯谬的主要机制之一[11], 见 1.5.2 节。其厚度可由(1.17)式的分子特征尺度给出, 而前驱膜铺展的长度为[87]:

$$L_p = a \frac{\gamma_{lv}}{\mu U} \sqrt{\frac{S}{\gamma_{lv}}} = \frac{1}{\text{Ca}} \sqrt{\frac{SA}{6\pi\gamma_{lv}^2}}, \quad (1.18)$$

其中 Ca 是 Capillary 数, U 是液滴铺展的特征速度, S 为前文定义的铺展系数。

Young 方程(1.12)式仅描述了表面润湿中三个界面张力在水平方向的平衡关系。法国学者 Shanahan 和 de Gennes 给出了弹性基底在液气界面张力垂直分量 $\gamma_{lv}\sin\theta$ 作用下, 基底表面变形凸起的特征高度的估计[88]:

$$h \sim \frac{\gamma_{lv}\sin\theta}{G}, \quad (1.19)$$

式中 G 为基底的剪切弹性模量。对于 Bio-MEMS 中常用的材料聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 来说, 该凸起高度可达数百纳米的量级[89]。

此外, 固液界面处的特征尺度还有: 线张力作用的特征尺度[12], Tolman 长度[90], 疏水特征尺度(hydrophobic length scale)[91,92], 水合作用的跨界尺度(crossover length)[93], Egelstaff-Widom 尺度[94], 等等。总结如图 1.6 所示。

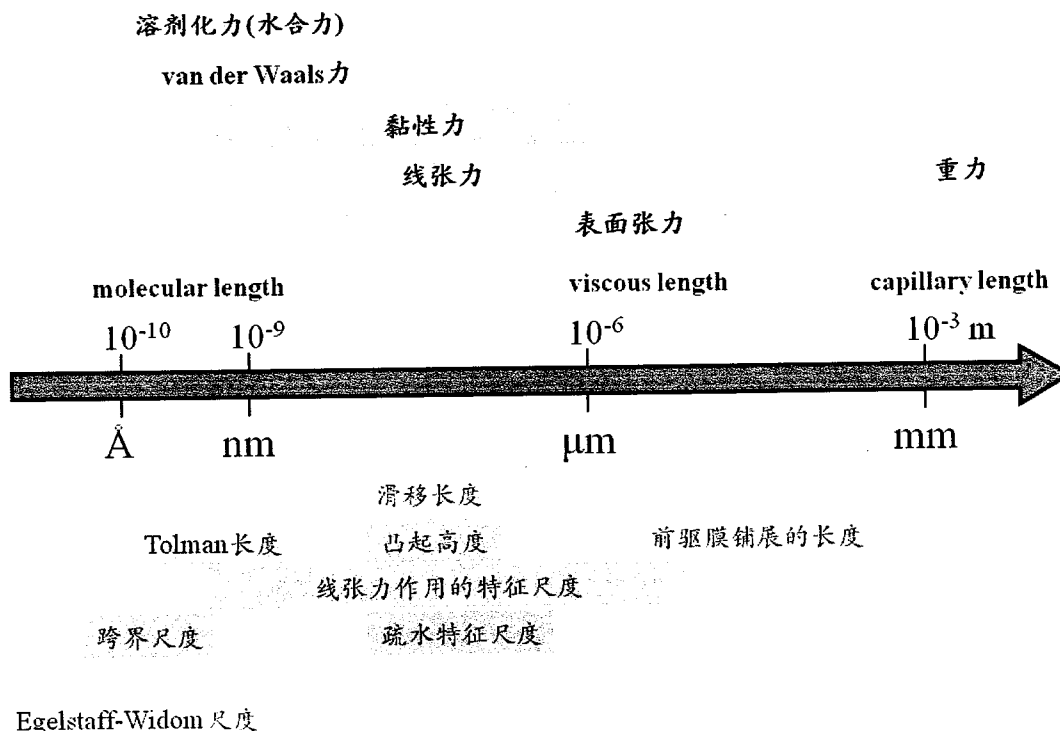


图 1.6 固液界面的各种作用力及特征尺度

1.4.2 纳尺度固液界面力学问题的跨尺度研究思路

从前面的介绍以及图 1.6 可以看出，纳尺度固液界面问题中各种作用力相互竞争并存在多个特征尺度，而且各个特征尺度及其物理机制相互耦合在一起，这使得该问题的研究变得十分复杂。任何针对某一尺度的研究方法都不可能准确地全面地描述固液界面的跨尺度力学行为。目前跨尺度研究的主要思路有：

(1) 建立考虑力学行为尺寸效应的跨尺度理论模型，描述随尺度变化的对应物理机制的变化及内在的演化规律。不同的特征尺度可以反映出控制方程及边界条件中相应的主导项。实际上，线张力对 Young 方程的修正就是相关的简单示例。液滴动态润湿的跨尺度研究也是该方法应用的典型案例[5,11,95,96]，如图 1.7 所示。液滴的动态润湿可以划分为三个区域：在外部区域(outer region)，一般的特征尺度小于毛细尺度而大于黏性特征尺度，毛细作用占主导地位；在中间区域(intermediate region)，需要考虑黏性作用；在内部区域(inner region)，即前驱膜部分，其特征厚度为(1.17)式给出的分子特征尺度。本文第二章第 4 节、第三章第 3 节及第四章将介绍这方面的研究内容。

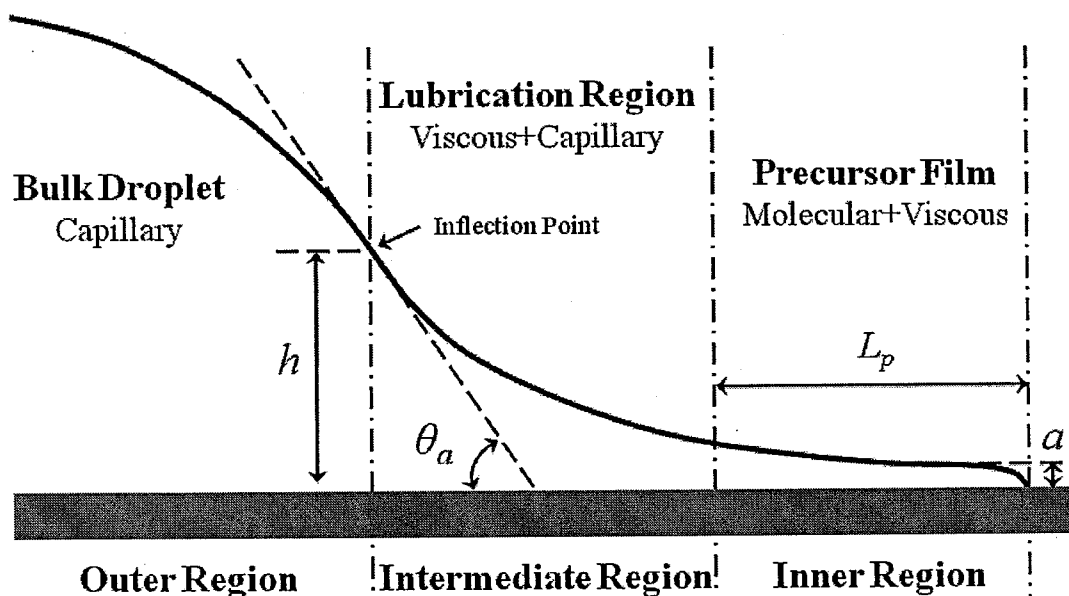


图 1.7 液滴动态润湿的跨尺度研究示意图

(2) 采用物理力学[97]的研究方法,从物质的微观结构及其运动规律出发,以统计力学为基础,通过分析研究和数值计算,对介质和材料的宏观性质及其运动规律做出微观解释。本文第二章第3节介绍的分子动理论(molecular kinetic theory, MKT)[98,99]就是典型的物理力学研究方法。它以液体的空穴理论和液体分子“振动-扩散”形式的热运动为基础[98],可以将微观尺度分子运动的率相关过程(rate process)[99]与宏观尺度的黏度、液滴铺展速度、边界滑移速度等物理量联系起来。本文第五、六章将采用该方法。

(3) 不同尺度的研究手段的杂交方法(hybrid method),对研究对象中的不同区域分别使用相应的研究方法,并采用合适的耦合方案(coupling schemes)将两种描述在中间交叠区域进行衔接。已由此发展出了多种跨尺度模拟方法,如量子力学和分子力学(QM/MM)组合方法[100,101],密度泛函理论和分子动力学(DFT/MD)的耦合迭代方法[102],连续介质力学和分子动力学(continuum/MD)的杂交方法[103-105]等等。

1.5 关键科学问题及研究现状

1.5.1 受限液体

以下从几个侧面分别阐述受限液体的主要力学性质及其与体相液体的差别。

(1) 受限液体的分层结构及密度分布的震荡特性

体相液体的密度分布特征是均匀和长程无序的。然而,从图 1.4 中可以看出,受限液体在垂直于壁面方向上呈现有序的分层(layering)结构。图 1.2(b)中给出了受限液体的密度分布的震荡特性,震荡周期约为一个分子直径,这是受限液体呈现分层结构的有力证据,而且 MD 模拟中也证实了该结论[41,106,107]。由于这种分层结构的出现,狭缝的尺寸不能随施加压力的增加而连续变化[108]。

(2) 等效剪切黏度急剧增大及剪切致稀(shear thinning)

以十二烷(dodecane)为例,其体相液体的剪切黏度仅为 $0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,而且当剪切率高达 10^{10} s^{-1} 时,其剪切黏度仍与剪切速率无关。然而,受限的十二烷液体的等效剪切黏度约为 $10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,比体相液体高 5 个数量级,而且随着膜厚减小,等效黏度剧增[13,109]。

受限十二烷液体在极低的剪切率作用下,等效黏度基本保持为常数。但随着剪切率进一步升高($> 20 \text{ s}^{-1}$),等效黏度呈现指数规律衰减,即剪切致稀现象[83]。

受限液体的等效剪切黏度也跟压缩速率(quench rate)有关。高压压缩速率导致其分层不明显,在剪切作用下层与层之间相互作用发生“拥堵(jam)”,故等效黏度很大;而低压压缩速率导致的液体分层非常规则,层间的滑动相对容易,使剪切时测得的摩擦力很低,产生“超润滑(superlubricity)”的现象[110]。

(3) 松弛时间(relaxation time)若干个数量级的提高

松弛时间表征的是研究对象对外加载荷的响应快慢。受限十二烷液体的松弛时间至少为 $5 \times 10^{-2} \text{ s}$,这至少比体相液体的松弛时间大 8 个数量级[13]。该松弛时间是根据受限液体开始发生剪切致稀时的临界剪切率的倒数确定的[109]。根据液体的黏度 μ 和剪切模量 G 的比值也可以定义一个松弛时间[111]: $\tau = \mu/G$ 。

(4) 扩散与分子的协同运动

荧光关联光谱(Fluorescence Correlation Spectroscopy, FCS)实验研究表明,受限液体的扩散系数沿平行于壁面方向从边缘到中间呈指数规律递减,在半径约为 $10 \mu\text{m}$ 的接触面积内减少约 3 个数量级[112]。进一步推算出受限液体的活化体积

(activation volume)为 $15\sim 20\text{ nm}^3$ ，而相应的体相液体的活化体积约为 0.2 nm^3 ，相差 3 个数量级。活化体积被认为是分子协同运动(cooperative motion)的一个量度，其增加也暗示受限液体在与壁面平行的方向也形成了有序化结构[113]。剪切致稀现象的发生是因为剪切作用破坏了分子协同运动的结构[109]。

(5) 固化(solidification)与相变(phase transition)

通过以上介绍可以看出，受限液体是一种介于传统流体和固体之间的“流变体”。Deborah 数是流变学中用来表征研究对象的流动性的无量纲数[114]，其定义是松弛时间 τ 和观测时间 T 的比值： $De = \tau/T$ 。对于流体， De 远远小于 1；而对于固体， De 远远大于 1；中间态的物质 De 的值跟 1 相当。由于受限液体的松弛时间有几个数量级的提高，所以其 De 数从流体向中间态过渡，从而呈现出类固体(solid-like)行为。

对于受限液体的固化机理存在不同的解释。一种观点认为受限液体的类固化行为是一级相变(first-order transition)[115-117]，是由于受限效应导致的结晶化，从静摩擦到动摩擦的转变是剪切引起的熔融(shear-induced melting)[34]。而另外一种观点认为受限液体的类固化是连续的玻璃态相变(glasslike transition)[118,119]，随液膜厚度降低刚度逐渐增加，动力学响应逐渐减缓。两种观点存在长期争论[110,120-124]。近期研究表明，之前的分歧是由于实验中的压缩速率及液膜厚度的不同而导致对不同测量结果的解释差异引起的[125-128]。

(6) 纳流动中的亚连续性

碳纳米管中的流动是一种典型的受限液体。MD 模拟研究表明[76]，当碳纳米管的直径小于 1.39 nm 时，受限水的松弛时间明显增加。随管径进一步减小，分别呈现出堆积的六角环形(1.25 nm)、堆积的五角环形(1.10 nm)、倾斜的五角环形(0.96 nm)、单分子水链(0.83 nm)等轴向有序结构。轴向分布函数(axial distribution function, ADF)结果表明碳纳米管内受限水的轴向有序结构的范围在 $4\sim 10\text{ nm}$ 。这意味着，直径小于 1.39 nm 及长度小于 10 nm 的碳纳米管内的受限水表现出亚连续特性。此时的流动行为与连续流动存在明显差异，具体表现为：在相同的压强梯度作用下，管内平均流动速度不再随管径的减小而单调增加。

(7) 受限液体中的对称性破缺(symmetry breaking)

对称性破缺是描述物质性态变化的一种重要理论,在物理、化学、流体力学等领域有广泛应用[129]。伴随物质性态的变化,其对称性也发生了变化,对称性的降低称之为对称性破缺。量子世界中自发性对称破缺机制的发现已被授予2008年诺贝尔物理学奖。近些年,已有学者将对称性破缺引入纳尺度受限流体的研究中[130]。对于宏观流动中的平板 Poiseuille 流问题,其密度及速度分布都是沿中心线对称的。而受限液体表现出密度震荡特性,这是一种典型的对称性破缺[129],也是导致受限液体流动行为异于宏观流动的原因之一。

1.5.2 移动接触线问题

接触线是在固体表面上不能混合的两种流体(液体/液体或液体/气体)两两之间的界面交汇形成的。接触线的移动对静态和动态润湿都有重要影响[14]。

P.G. de Gennes 在他著名的综述文章《Wetting: Statics and dynamics》中指出,润湿领域的几大难题主要有[5]: (1) 接触角滞后(contact angle hysteresis); (2) “干润湿(dry spreading)”; (3) 润湿相变(wetting transition)[131]; (4) 铺展动力学(dynamics of spreading)。可以说,这四个难题均属于移动接触线问题。特别地,在铺展动力学中,有一个著名的问题——Huh-Scriven 佯谬(paradox)[132]。

1971年, Huh 和 Scriven 研究了移动接触线问题,给出了接触线处的剪应力:

$$\tau_{r\theta} = \frac{2\mu}{r}(c \cos \theta - d \sin \theta), \quad (1.25)$$

该式是在极坐标中的表达式,其中 r 为与接触线的距离, c 和 d 为系数。可以看出,接触线处的剪应力具有 r^{-1} 奇异性。单位时间内单位长度上的黏性耗散为[11]:

$$\dot{E}_{\text{vis}} \approx \frac{\mu U^2}{\theta} \ln \left(\frac{L}{r} \right), \quad (1.26)$$

其中, U 为固体壁面的运动速度, L 为该问题中的特征长度,如液体半径。(1.26)式表明,接触线处的黏性耗散存在对数奇异性,当 $r \rightarrow 0$, 能量耗散趋向无穷大,因此接触线将不能发生移动。该结论可以形象地表述为“Not even Herakles could sink a solid”,即“即使是希腊大力神Herakles也不能将固体沉入水中”。

实际上, 该奇异性是不存在的。Huh 和 Scriven 认为连续介质流体力学模型失效的原因是采用了无滑移边界条件[132]。Dussan 指出, Huh-Scriven 佯谬来源于分析该问题时的四个理想假设[14]:

- (1) 不可压缩牛顿流体(incompressible Newtonian fluid);
- (2) 光滑刚性固体表面(smooth rigid solid walls);
- (3) 不可穿透的液-液界面(impenetrable fluid-fluid interface);
- (4) 无滑移边界条件(no-slip boundary condition)。

对以上任意一个假设放松约束, 都可以消除在移动接触线处应力和黏性耗散的奇异性。解决Huh-Scriven佯谬的主要机制有前驱膜[11,133], 滑移边界条件[134,135], 扩散界面层[136,137], 表面粗糙度[138], 剪切致稀[139,140], 蒸发与凝结[141], 非牛顿流体的正应力差值[142]等等, 如图1.8所示。

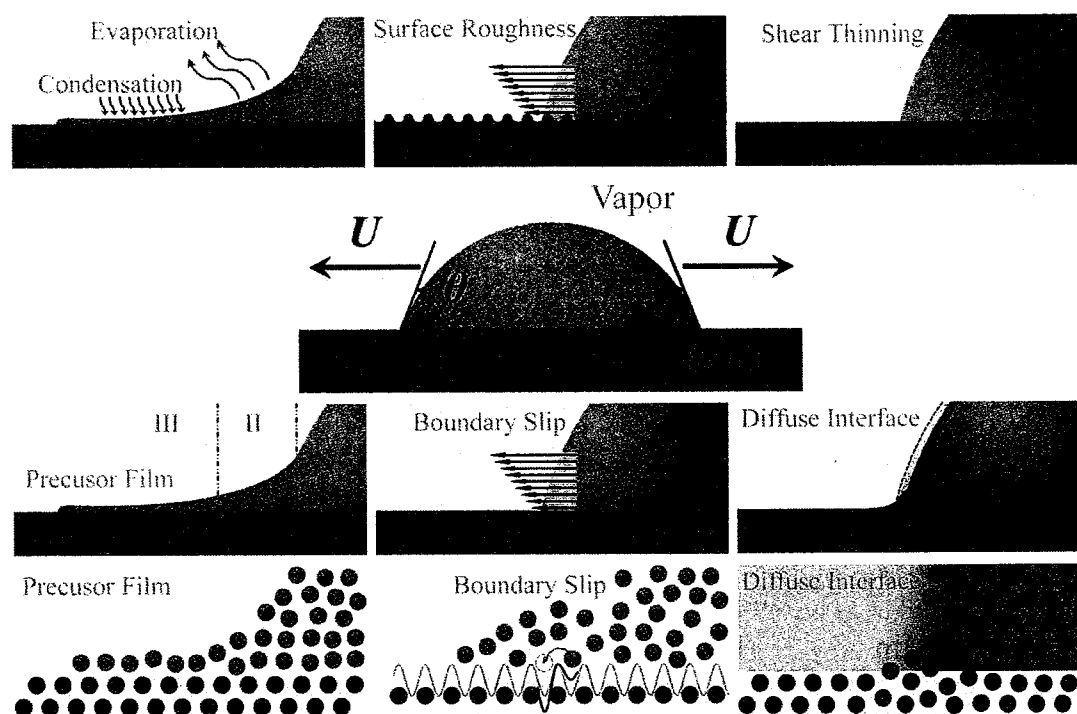


图 1.8 移动接触线问题的跨尺度机制示意图

接触角滞后的定义是前进角和后退角之差[5]。而前进角和后退角分别是在不增加固液界面面积的情况下, 可能测得的液滴静态接触角的最大值和最小值。也即, 它们是在接触线即将发生移动(前进或后退)时测得的接触角。可见, 接触角滞后反映的是接触线被钉扎(pinned)在固体基底上的程度, 接触角滞后越大,

接触线越难移动。接触角滞后的相关研究在本文第六章中会有详细介绍[143]。

接触角滞后的存在会影响液滴的蒸发模式。大的接触角滞后将导致蒸发时液滴接触面积不变,直到接触角减小至后退角[144]。这可以解释“咖啡环效应(coffee ring effect)” [145]。咖啡环是指桌面上的咖啡滴蒸发后形成的环状形貌(pattern)。如果接触角滞后足够大,液滴蒸发过程中接触线被钉扎住,接触线处蒸发的液体被液滴内部的液滴补充,从而将液滴内部的颗粒堆积到接触线附近,液滴完全蒸发后就会形成咖啡环。如果接触角滞后较小,接触线不能被钉扎的话,将不容易观测到“咖啡环效应”。

1.5.3 边界滑移及其机制

Navier-Stokes 方程和无滑移边界条件是连续介质流体力学的基石[146]。然而,在纳米尺度下(如前面介绍的受限液体),连续介质模型将不再适用,无滑移边界条件也将不再成立[70,147]。边界滑移的概念在 1.3.1 节中已有简要介绍。事实上,流体力学领域关于无滑移边界条件和滑移边界条件的争论及其机制的研究已经有两百多年的历史,至今也未能完全解决[148,149],主要存在有如图 1.9 所示的三种观点。本文也开展了针对纳流动中的滑移边界条件的相关研究[150],在第五章中会有详细介绍。边界滑移受到多种影响因素的作用[107,151],如表面粗糙度[152,153],固液界面气膜[154,155],近壁面液体黏度变化[156,157],剪切率[158-161],表面润湿性[162,163],液体分子形状[164,165],双电层[166],界面曲率[75,167]等等,总结如图 1.10。以下将针对某些影响因素分别讨论几种典型的边界滑移模型。

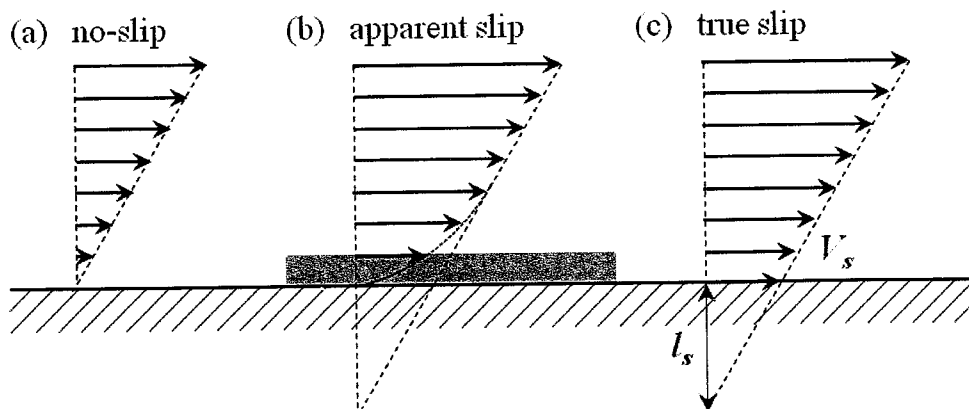


图 1.9 流体力学边界条件的三种假设：无滑移(a)；表观滑移(b)；真实滑移(c)。

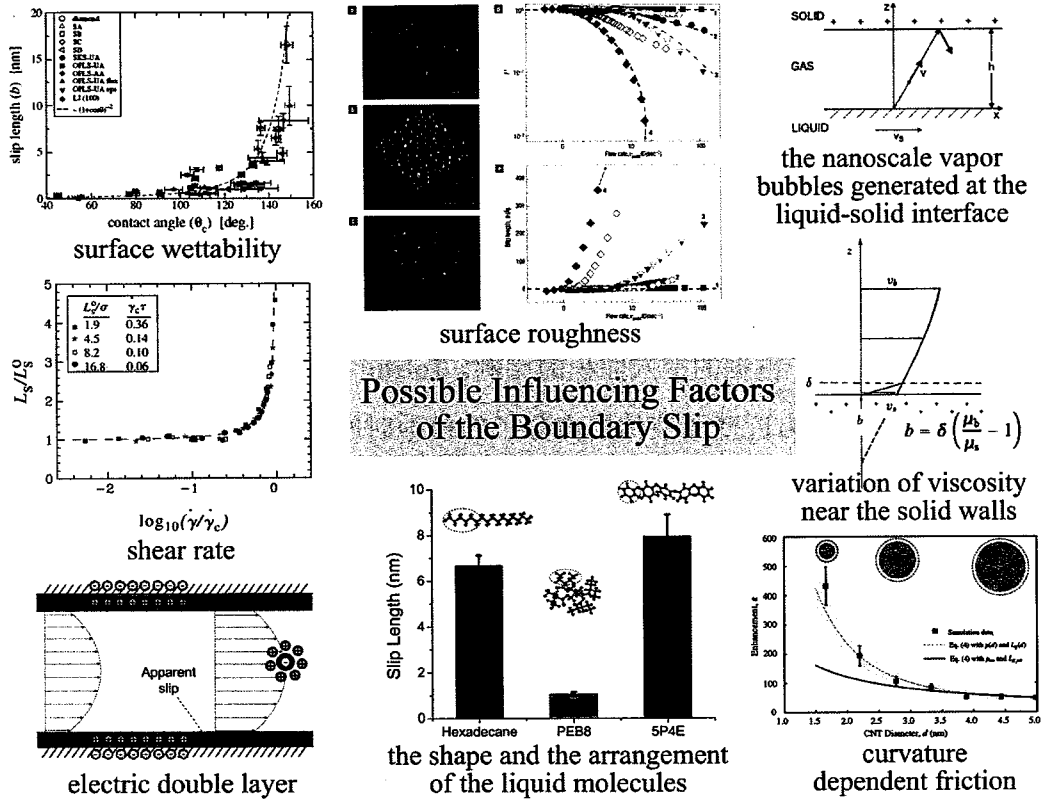


图 1.10 边界滑移的主要影响因素

(1) Navier 线性滑移模型

1823 年, Navier 提出了线性滑移边界条件(linear slip boundary condition)[71], 滑移速度 V_s 正比于剪切率:

$$V_s = l_s \bar{n} \cdot \left[\nabla \vec{V} + (\nabla \vec{V})^T \right], \quad (1.20)$$

其中 l_s 是滑移长度, $\bar{n}$ 是垂直于壁面的单位法向量。(1.20)式可以简写为: $V_s = l_s \dot{\gamma}$ 。该式给出的是某一确定方向上的滑移速度和滑移长度的关系。实际上, 对于复杂流场, 滑移长度可以写为张量形式[168]。

(2) Tolstoi 分子滑移模型

1952 年, Tolstoi 以俄文的形式发表该滑移模型的论文[169]。1990 年, T.D. Blake 进一步讨论分析了该模型[170]。Blake 认为 Tolstoi 首次将针对液体的 MKT 理论[99]推广应用于描述固液界面的滑移。MKT 理论在本文 2.3 节中有详细介绍。Tolstoi 滑移模型建立了固液界面相互作用同近壁面第一层液体分子的移动性

(mobility)之间的关系，给出了滑移长度同接触角之间的关系：

$$l_s = \delta \left(\frac{u_{\text{bulk}}}{u_{\text{interf}}} - 1 \right) = \delta \left\{ \exp \left[\frac{\alpha S \gamma_{lv} (1 - \cos \theta)}{k_B T} \right] - 1 \right\}, \quad (1.21)$$

其中， δ 为分子直径， u_{bulk} 和 u_{interf} 分别为近壁面液体层分子和体相液体分子的移动性， S 是固液界面处形成“空穴”的等效面积， α 是固体表面面积所占的比例，而 $1-\alpha$ 是被液体分子占据的空穴面积的比例。Tolstoi 滑移模型可能存在问题，因为在分析过程中认为近壁面液体层内分子的松弛时间等同于体相液体的松弛时间，这显然是不合适的[170]。

(3) 疏水结构壁面的滑移模型

该模型于 1972 年由 Philip 首先提出[171]，并被 Lauga 和 Stone 进一步发展[172]，描述的是疏水结构壁面的滑移长度与粗糙度之间的关系，其中假设结构壁面与液体之间的润湿为 Cassie 模式。该滑移模型的形式为[172]：

$$l_s = \frac{L}{\pi} \ln \left[\sec \left(\phi \frac{\pi}{2} \right) \right], \quad (1.22)$$

其中， L 可认为是粗糙峰的水平间距， ϕ 为真实固液接触面积所占的比例。

(4) 界面气膜滑移模型

1983 年，Ruckenstein 和 Rajora 研究认为发生滑移的固液界面处存在一层气膜[154]。2002 年，de Gennes 给出了该模型的理论解释[155]：

$$l_s = h \left(\frac{\mu_{\text{bulk}}}{h \rho v_z} - 1 \right) \approx \frac{\mu_{\text{bulk}}}{\rho v_z}, \quad (1.23)$$

其中， h 是气膜厚度， μ_{bulk} 是体相液体的黏度， ρ 是气体密度， $v_z = \sqrt{k_B T / 2\pi m}$ 是气体分子 z 方向的热运动速度分量， m 是气体分子质量。

(5) 黏度滑移模型

1995 年 Vinogradova 认为滑移是由于近壁面处液体黏度变化引起的，并给出

了滑移长度与疏水壁面处界面液体黏度及体相黏度之间的关系[156]:

$$l_s = \delta \left(\frac{\mu_{\text{bulk}}}{\mu_{\text{interf}}} - 1 \right), \quad (1.24)$$

其中, δ 为分子直径或近壁面液体分子层厚度, μ_{interf} 为近壁面液体层的黏度。可以看出, (1.23)式和(1.24)两式在形式和物理意义上非常近似。

(6) 剪切率相关的滑移模型

1997年, Thompson 和 Troian 根据对平板 Couette 流动的 MD 模拟结果, 给出了滑移长度与剪切率之间的关系[158]:

$$l_s = l_{s0} \left(1 - \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^{-1/2}. \quad (1.25)$$

该式表明, 滑移长度随剪切率的增加呈幂指数增加关系, 并且在剪切率到达一定的临界值时滑移长度开始发散, 其中, l_{s0} 是由模拟结果拟合得到的特征滑移长度, $\dot{\gamma}_c$ 是滑移长度开始出现发散的临界剪切率。

(7) variable-density Frenkel-Kontorova (vdFK)滑移模型

2004年, Lichter 等人基于摩擦和位错中著名的 Frenkel-Kontorova 模型[173]研究了平板 Couette 流动中的边界滑移[159]。近壁面第一液体层内分子运动方程为[160,161]:

$$m\ddot{x}_i = -\frac{2\pi E}{\lambda} \sin\left(\frac{2\pi x_i}{\lambda}\right) + k(x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1}) + \eta_{LL}(V - \dot{x}_i) - \eta_{LS}\dot{x}_i, \quad (1.26)$$

其中 m 为分子质量, x_i 为第 i 个分子的坐标, E 和 λ 分别是固液相互作用的势阱高度和周期, k 是液体分子间相互作用的弹性常数, $\eta_{LL} = \mu S/d$, μ 是体相液体黏度, S 是第一层单个液体分子的平均占据面积, d 是第一与第二液体层之间的距离, V 是第二液体层的速度, η_{LS} 是固液界面间的摩擦系数。该模型考虑了分子进出该液体层的扩散, 故称为是变密度的(variable-density) [159-161]。对于较大的剪切作用, 通过平衡(1.26)式中占主导作用的最后两项可得[160,161]:

$$l_s = \frac{\eta_{LL}}{\eta_{LS}} d. \quad (1.27)$$

(8) 考虑接触角的滑移模型

2008 年, Huang 等人基于 MD 模拟给出了滑移长度与固体壁面接触角 θ 以及固液界面间耗尽层(depletion length)的厚度 δ 之间关系为[162]:

$$l_s \propto (1 + \cos\theta)^{-2} \propto \delta^4. \quad (1.28)$$

(9) Reynolds-Vinogradova 滑移模型

1995 年, Vinogradova 基于 1886 年 Reynolds 提出的连续介质流体力学的润滑理论[174], 考虑了滑移效应对溶液中两个曲面相向运动的阻力 F 的影响[156]:

$$F = \frac{6\pi\mu R_e^2 U}{D} f^*, \quad (1.29)$$

其中, $R_e = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ 是两个曲面的等效曲率半径, D 是两个曲面间的最近距离, U 是两者的接近速度, f^* 是对修正经典理论的滑移因子(slip factor), $f^* = 1$ 表示无滑移边界条件的结果, 否则 $f^* < 1$ 。对于疏水表面, 滑移因子的形式为

$$f^* = \frac{D}{3l_s} \left[\left(1 + \frac{D}{6l_s} \right) \ln \left(1 + \frac{6D}{l_s} \right) - 1 \right]. \quad (1.30)$$

当 D 远小于 l_s 时, $f^* \approx D \ln(6D/l_s) / 3l_s$ 趋近于 0, 此时曲面间阻力 F 正比于 $\ln(6D/l_s)$ [175]。(1.44)式适用于两个球面或者球面与平面的情况, 也可进一步将该模型推广到任意曲率表面[176]。实际上, 1973 年 Hocking 就已经给出了类似的结果[177]。该模型经常被用于分析纳米液膜相关的表面力仪(Surface Forces Apparatus, SFA)和原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)的实验结果[110,152,178,179]。

1.6 本文主要工作

本文工作针对“纳尺度固液界面力学问题”这一物理力学领域的前沿课题及

国际学术界的研究热点，结合本课题组承担的国家“973”计划课题“微纳生物医学传感器的系统集成与优化”，以揭示固液界面跨尺度力学问题的内在机制及提供解决微纳生物医学传感器中的液体样品输运、生物分析与识别等重要问题的基础支持为应用背景，围绕“受限液体”，“移动接触线问题”及“边界滑移及其机制”这三个关键科学问题，开展了“纳尺度固液界面力学中的边界滑移和接触角滞后”的研究。本文各章工作安排如下：

第一章：绪论。介绍了“纳尺度固液界面力学中的边界滑移和接触角滞后”的研究背景和学术意义及其课题来源，国内外的研究进展，并介绍了该领域的关键科学问题。

第二章：固液界面力学问题的跨尺度研究方法。结合本文的研究内容，介绍分子动力学模拟和分子动理论的基本知识，并给出了基于连续介质流体力学理论得到的液膜厚度演化控制方程的推导。

第三章：受限液体和纳米润湿中的跨尺度力学问题。研究了受限液体在剪切作用下的动力学响应、液滴及前驱膜铺展动力学行为，分析了各个典型问题对应的跨尺度力学机制。

第四章：液滴合并诱发垂直运动的自推进行为的尺寸效应。建立了考虑黏性耗散描述超疏水表面上两个液滴合并后引起的自推进行为的理论模型，给出了合并后液滴速度的定量表达式，准确地描述了该行为的尺寸效应。

第五章：纳流动中的滑移边界条件。通过引入确定滑移发生的极限剪应力并考虑固液界面处的能量耗散，提出了一种针对纳尺度固液界面处流动的新的滑移边界条件——扩展的 MKT 滑移模型，并提出了控制流动模式从 Poiseuille 流向 plug-like 流转变的无量纲数。

第六章：纳米润湿中的接触角滞后。采用 MD 模拟方法研究了纳尺度的接触角滞后，结合 MKT 理论给出了接触线移动的极限剪应力，并讨论了极限剪应力与基底的润湿性及接触角滞后的关系。

第七章：总结和展望。对本文工作进行总结，并对下一步的研究进行了展望。

第二章 固液界面力学问题的跨尺度研究方法

2.1 概述

在受限液体和纳米润湿等固液界面力学问题的研究中,多种物理机制相互耦合作用,多种分子间力和表面力之间相互竞争[10,180,181],使研究问题本身存在着多个特征尺度。此外,随着微纳米技术的迅速发展,实际应用的需求推动着器件的高密度集成,小型化微型化的趋势逐渐明显。器件的特征尺寸不断减小,器件设计加工中的界面力学问题研究逐渐由宏观尺度跨越到微观尺度[4,182]。

针对固液界面力学问题的研究方法有很多,主要包括:关注分子间力的 AFM 及 SFA 等实验手段,空间分辨率可以达到 $\text{\AA}$ 的量级。配备高速摄像机的接触角测量仪,可以对宏观液滴的润湿动力学过程进行观测[183,184]。在理论方面,表面界面效应理论模型是对传统连续介质力学的有效补充,可用于描述表面界面效应占主导的纳米结构力学行为[185]。近几十年来,计算机模拟技术发展迅速,已可以涵盖从电子层次到宏观层次的多个尺度,如:基于量子力学的第一性原理计算,以牛顿运动定律为基础的分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟,基于固体本构关系的有限元分析(Finite Element Analysis, FEA)和以数值求解 Navier-Stokes 方程为基础的计算流体力学(Computational Fluid Dynamics, CFD)等。这些研究方法是相辅相成的,实验现象可为理论建模和计算机模拟提供研究思路,计算机模拟则为实验结果补充更直观的细节。理论模型可为实验及模拟方案的优化设计提供参考,而理论模型中的一些必要参数,需要实验或模拟给出。

在研究固液界面的跨尺度力学问题时,应该针对问题本身的具体特点来选取合适的研究方法。然而,任何一种单一的研究方法都不可能完整地描述固液界面的跨尺度力学行为。因此,建立和发展从微纳米层次到连续介质宏观层次的跨尺度研究方法,已成为固液界面力学研究的核心问题之一。目前跨尺度研究的主要思路有:(1) 建立考虑力学行为尺寸效应的跨尺度模型,针对不同的特征尺度,自然地反映出控制方程及边界条件中相应的主导项。如本章第 4 节及第四章介绍的研究内容。(2) 采用物理力学的研究方法,从物质的微观结构及其运动规律出发,以统计力学为基础,通过分析研究和数值计算,对介质和材料的宏观性质及其运动规律做出微观解释。如本文第三章第 2 节及第五、六章介绍的研究内容。(3) 将不同尺度的研究手段进行有效地耦合,对研究对象中的不同区域分别使用

相应的研究方法,并将两种描述在中间过渡区域进行无缝结合,由此已发展出多种跨尺度模拟方法[100-104]。结合本文的研究内容,本章将简单介绍分子动力学模拟和分子动理论的基本知识,并讨论基于连续介质流体力学理论得到的液膜厚度演化控制方程。

2.2 分子动力学模拟

2.2.1 分子动力学模拟简介

分子动力学是一种研究分子或原子体系中的粒子运动的计算机模拟方法。在模拟关注的时间范围内,分子或原子之间由于相互作用而发生运动,其相互作用力或者相互作用势能由力场决定,运动轨迹由牛顿运动定律控制,因此可以得到体系中粒子的位置、速度、受力等随时间的变化。在此结果的基础上,根据统计力学理论进一步计算体系的热力学量和其他宏观性质。

分子动力学模拟最早是上世纪五六十年代由理论物理学家提出的[186-188],随后开始应用于材料科学和生物物理学的研究中。近年来,随着微纳技术的迅猛发展和计算能力的不断提高,分子动力学模拟在微纳流动和润湿,纳米结构力学行为,表面吸附,纳米摩擦,纳米压痕,复合材料设计,自组装,蛋白质结构预测,药物设计等众多领域得到普及,成为目前最具影响力的计算机模拟方法之一。

分子动力学模拟可以得到的结果主要包括[189-193]:体系的结构特征及动力学过程,包括粒子运动轨迹、径向分布函数、表面重构等;体系的热力学性质,如温度、压强与应力、自由能等;材料性质,包括密度、泊松比、弹性常数、屈服强度等;均方根位移(mean square displacement, MSD),时间相关函数(time correlation function, TCF)以及在其基础上得到的体系输运性质,如扩散系数、剪切黏度、体相黏度、热导率、摩擦系数、电导率、光谱密度等等。

2.2.2 基本步骤和术语介绍

分子动力学模拟的基本步骤可以简单概括为:

(1) 建立初始构型

研究体系的初始构型是分子动力学模拟的起点。一个合理的初始构型可以较快地达到平衡状态,从而节省计算时间。对于晶体等规则体系,初始构型的建立

一般来说比较简单。然而对于含有液滴、基底、生物大分子、晶粒、不规则边界等的复杂体系，需要借助其它工具或自行编程来得到初始构型。如果初始构型具有太高的能量，则会导致模拟的不稳定。因此有时需要利用能量最小化的方法，获得能量最低的构型，然后再进行进一步的模拟。

在建立初始构型时，首先应该充分估计计算的可行性。一般来说，若原子数目增加 1 倍，则计算时间增加 4 倍[193]。同时，也应该考虑研究对象的时间范围，进行必要的试算，从而确定初始构型的适当规模。

在确定起始构型之后要根据设定的初始温度来赋予各粒子的初始速度。一般是通过计算机随机分布（如高斯分布或玻尔兹曼分布）来设定，同时需要进行必要的调整，以确保系统的整体动量为零。

(2) 获得平衡状态

在模拟达到平衡状态前，系统的轨迹与速度等信息的物理意义不明确，因此并不具有统计价值。分子动力学模拟中这一从非平衡的初始构型过渡到平衡状态的过程，也叫做动力学弛豫。弛豫过程实质上是系统中粒子由于相互作用而交换能量，最后达到稳定分布的过程。判断系统是否已经达到平衡状态需要在模拟过程中对构型、温度、压强、密度、能量等参数加以监控。

(3) 进行动力学模拟并提取数据

这一阶段也叫做进入生产相(production phase)。分子动力学计算的基本思想是赋予粒子体系初始运动状态之后利用粒子在相互间作用下的运动从中抽取样本进行统计计算。对于一般的分子动力学模拟来说，计算分析所用的数据正是在这个过程中抽取的。有些数据是在模拟软件中可以直接给出的，而有些需要结合原始的模拟结果进行后处理得到。

以上只是典型的分子动力学模拟过程的主要步骤介绍。实际上，要针对一个具体问题开展分子动力学模拟，还应该思考的几个问题是：选择合适的模拟工具以及合适的力场，选择合适的系综，如何判断模拟系统已经达到平衡，设置特定的约束和加载，根据需求对模拟结果进行后处理，制作清晰直观的数据曲线或者轨迹动画等等。

分子动力学模拟的相关参考书籍[189-193]中经常会提到一些术语和基本概念，其中主要包括力场、势函数参数、积分算法、时间步长、截断半径、周期性

边界条件、近邻列表、系综、调温控压方法等等，以下分别简要介绍。

力场：力场(force field)是在分子动力学模拟中用于描述粒子体系相互作用的势能的数学函数形式（也叫做势函数）及其参数。一般是根据实验数据或者量子力学计算得到的。在分子动力学模拟中，力场的选择对模拟结果的精度具有决定性的影响，模拟所需时间也取决于系统中的粒子总数以及力场的复杂程度。

积分算法：分子动力学模拟并不是为了精确地预测一个已知初始条件的体系会产生怎样的运动轨迹，而是对统计预测感兴趣，希望在模拟过程中能够遍历所有可能的平衡态。分子动力学模拟过程中，粒子的运动轨迹和速度的获得实际上是对一个含初值问题的微分方程组的数值求解。在分子动力学模拟中常用的积分算法有：Verlet 算法，Leap-frog 算法，Velocity Verlet 算法，Beeman 算法等。关于各种算法实施的详细介绍可以参阅[189-193]。

时间步长：也叫做积分步长，是分子动力学模拟过程中用数值方法迭代求解粒子运动微分方程所设定的时间间隔。选取适当的时间步长可以有效地节省计算时间而又不失计算精度。通常的原则是时间步长应该为体系各个自由度中最短运动周期的十分之一[193]。例如，针对水分子的模拟中，同时存在各种运动包括水分子内键长键角的变化，水分子的移动和转动。红外光谱实验表明体系中最大的振动频率约为 $1.08 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ，振动周期约为 $0.92 \times 10^{-14} \text{ s}$ ，因此在模拟中可以设置时间步长为 $0.9 \times 10^{-15} \text{ s}$ 。文献中针对水分子的分子动力学模拟设置的时间步长一般为 $1 \sim 2 \times 10^{-15} \text{ s}$ ，这是因为在模拟中选取的水模型约束了键长键角变化[194]。

截断半径：分子动力学模拟中在计算非键合相互作用时，随着粒子间距的增大，粒子间势能逐渐趋近于零。为了提高计算效率，模拟通常中会设置一个临界尺度，即为截断半径。一般用 R_{cut} 表示。如果两个粒子之间的距离超过 R_{cut} ，则认为该粒子对之间的非键合势能可以忽略不计。需要指出的是，截断半径的设置会造成计算中能量的不连续情况，并给势能计算带来误差。一般的处理方法是设置开关函数(switching function)以形成连续且符合计算要求的势能曲线，具体可参阅[193]。

周期性边界条件：分子动力学模拟针对有限数目的粒子体系开展模拟时，为了尽可能地减小界面效应，反映出体系的宏观性质，而设置的边界条件。周期性边界条件认为模拟盒子周围存在若干个相同的镜像(mirror image)。镜像中的粒子

具有与模拟盒子中完全相同的排列和运动行为。如果模拟盒子中的粒子穿越边界进入右侧镜像，相应的有左侧镜像中对应的一个粒子穿越边界进入模拟盒子中。

在计算体系中粒子间的相互作用力时，采用的是最近镜像方法(nearest mirror image)，即在模拟盒子及其所有镜像中考虑与粒子距离在截断半径范围内的相互作用，如图 2.1 中给出的截断半径范围的示意图。为避免重复计算粒子之间的相互作用力而导致错误结果，一般截断半径最大不能超过盒子边长的一半。

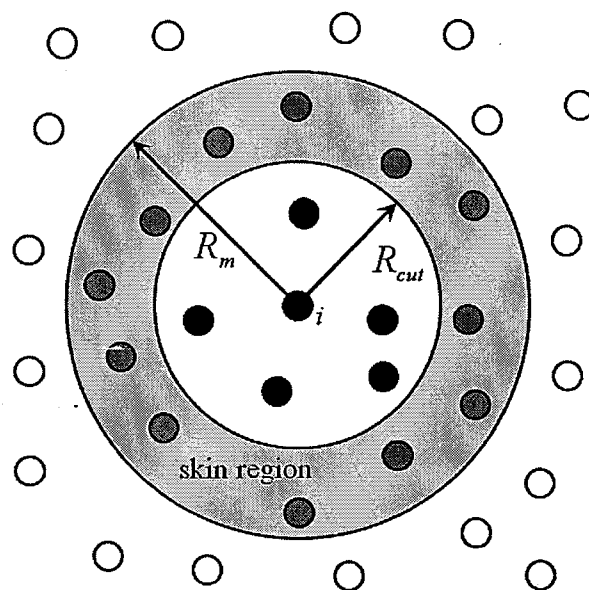


图 2.1 分子动力学模拟中的截断半径和近邻列表示意图

近邻列表：近邻列表(neighbor list, 也叫做 Verlet list)是分子动力学模拟中为了加速体系粒子间相互作用的力的计算而设置的一种数据结构。在分子动力学模拟中，粒子间相互作用力的计算最耗时间，而其中非键合作用力的计算又占主要部分。因此，如何有效地提高计算非键合作用力的效率成为提高分子动力学计算效率的关键因素。前面关于截断半径的介绍就是一种方法。虽然截断半径的设置可以大大减少需要计算相互作用力的原子对数目，但是在模拟中的每次迭代都要对全部粒子进行搜索，以判断每个粒子截断半径范围内的其它粒子。近邻列表的根本思想是在限定的局部空间而非整个模拟盒子范围内搜索可能产生相互作用的粒子对。在近邻列表法中，将与粒子 i 距离在 R_m 内的粒子都存储在该列表中，在模拟中作用力的计算仍考虑截断半径 R_{cut} 的范围。在一段模拟时间内，如果 R_m 范围外的粒子都不会进去 R_{cut} 的范围，则不需要更新近邻列表。 R_m - R_{cut} 的范

围即是一个缓冲区域，即图 2.1 中的 skin region。在计算与粒子 i 之间的作用力时，该区域内的粒子实际上并不被考虑。简单说，这是一种用计算机内存空间换取 CPU 计算时间的方法。

系综：系综(ensemble)是统计力学中的概念，其含义是一系列具有不同微观状态却表现出相同宏观热力学状态的系统的集合。各态历经假设认为：对于一个处于平衡的体系，物理量的时间平均，等于对对应系综里所有体系进行平均的结果。分子动力学模拟得到的是系综随时间变化的平均值，而实验观察到的是总体平均值，统计力学认为这两者是相等的。所有分子动力学模拟的目的之一就是产生足够多的系统状态以确保抽样样本数目。这样，实验要得到的结构、动力学和热力学信息等就可以在分子动力学模拟中得到。

调温控压方法：这是在分子动力学模拟过程中，将温度或者压强调整到期望值的一系列方法的统称。常用的调温方法有速度标定法，Nose-Hoover 热浴，Berendsen 热浴，Anderson 热浴等。常见的控压方法有 Berendsen 方法，Anderson 方法以及 Parrinello-Rahman 方法，可以在模拟中改变模拟盒子的体积。

限于篇幅，关于分子动力学模拟的细节无法一一介绍，可以参阅[189-193]。

2.2.3 常用的分子动力学模拟软件

由于分子动力学模拟的广泛应用，目前存在的相关软件不胜枚举，如 LAMMPS, Gromacs, NAMD, Amber, CHARMM, DL_POLY, XMD, GULP, Materials Explorer 等等，除此之外，也有研究者自己编程进行模拟计算。分子动力学模拟的基本算法已经比较成熟，不同的软件的差异主要体现在前后处理能力和提供的力场等方面。下面仅选择本文中使用的 LAMMPS 进行简要介绍。

LAMMPS 即 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator，是一款由美国 Sandia 国家实验室开发的分子动力学模拟开源软件[195]。使用者可以免费获取使用，并根据自己的需要对其源代码进行修改。LAMMPS 功能强大，一般来讲，分子动力学所涉及到的领域，LAMMPS 也都涉及到了。LAMMPS 具有良好的并行扩展性，代码框架是采用 C++ 编写的，结构十分清晰。近年来 LAMMPS 多次升级的相当一部分新功能，都是由使用者添加提供的。

相比 LAMMPS 强大的计算能力，它提供的前后处理功能显得相对薄弱。但

是有很多工具可以跟 LAMMPS 进行很好的衔接, 例如 Materials Studio, VMD, AtomEye 等。LAMMPS 提供了对多种势函数形式的支持, 但有些参数并不是很完备, 需要使用者自己设定。另外, LAMMPS 不提供图形用户界面。这些都给初学者带来了一些不便。

2.2.4 优势和局限性

如前文所述, 分子动力学模拟在多个研究领域都得到广泛应用, 这主要是因为: 跟第一性原理计算相比, 它可以进行更大尺度的模拟。分子动力学模拟基于统计理论给出的相关结果也更受到力学领域研究者的关注。此外, 分子动力学模拟能在原子层次上给出研究体系的动力学过程的详细描述。

尽管有反应力场等方面的发展, 分子动力学模拟还是因为势函数精度及其有效性而受到一些质疑。目前的分子动力学模拟一般只能模拟几纳米到几百纳米的尺度, 模拟时间一般在几纳秒到亚微秒量级。同宏观的空间尺度和时间尺度相比, 仍具有很大的局限性。

最近二十年来, 研究者正致力于将量子力学计算同分子动力学模拟方法进行有机的结合, 从而提高其精确度和应用范围。由此出现的第一性原理分子动力学模拟方法, 如在传统的分子动力学中引入了电子的虚拟动力学的 CPMD[196], 但该类方法所计算的空间尺度和时间尺度仍需大大提高。

2.3 分子动理论

2.3.1 分子动理论的理论框架

物质的宏观力学性质, 是大量的分子(原子)在分子间力相互作用下所采取的排列方式和运动方式的宏观表现。自然界中的物质呈现出固体、液体、气体和等离子体等状态, 它们的宏观性质存在很大差异, 这是由于物质的分子热运动状态和分子间相互作用不同而引起的。分子动理论(molecular kinetic theory, MKT)即是从分子运动的微观模型出发, 结合概率和统计力学的知识, 解释宏观性质或运动规律的基础理论。一般来说, 分子动理论的基本内容主要有: 物质都是由大量分子组成的; 分子永不停息地作无规则运动; 分子之间存在着互相作用的分子间力, 包括引力和斥力。在 19 世纪中期, Clausius, Maxwell, Boltzmann 等人

逐步完善了气体分子动理论的框架，提出了“Maxwell-Boltzmann 分布”这一分子动理论的基础。根据 Maxwell-Boltzmann 分布，粒子总数为 N 的体系中，能量为 E_i 的粒子数为

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \quad (2.1)$$

其中 $N = \sum_i N_i$, $Z = \sum_i g_i \exp(-E_i/k_B T)$ 是配分函数, g_i 是能级简并度(degeneracy of energy level), k_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度。通过(2.1)式可进一步得出 Maxwell 速度分布律, 并能解释许多基本的气体性质, 包括压强和扩散。

从微观上看, 组成气体的大量分子不断地发生碰撞而产生压强, 其中并不涉及分子的平衡位置这一概念。气体分子两次碰撞之间走过的平均路程称为平均自由程。然而, 组成固体或液体的大量分子均是在各自的平衡位置附近做无规则的热运动。本文中介绍的分子动理论主要针对液体分子而言的, 是由 Frenkel 和 Eyring 等人提出的[98,99,197,198]。液体同固体最大的区别就是固体可以承受剪应力, 而液体具有流动性。造成这种差异的原因是, 固体分子的平衡位置可以认为是固定不变的, 而液体则不同。一般认为, 某一段时间 t 内, 液体分子在一个平衡位置进行了若干次的无规则振动之后, 会跳到邻近的一个平衡位置, 继续做无规则振动。两个相邻的平衡位置之间的距离 λ 跟液体内部分子平均间距在同一个量级上, t 可以认为是一个液体分子在某一个平衡位置的平均寿命。如果 t 远远大于分子在平衡位置附近振动的周期, 物质表现出固体性质, 对于施加的外力, 表现出一定的弹性变形, 微观上仅仅是所有原子的平衡位置发生整体移动。相反的情况, 如果 t 跟观测时间相比很小或者接近于施加外力的特征时间, 物质表现出液体性质, 即发生屈服于施加外力的流动[98,197]。

基于以上的分析, 液体分子从一个平衡位置到另外一个平衡位置之间的运动可以理解为这样一个过程: 液体分子获得足够的能量 $\Delta E = W$, W 也叫做活化能(activation energy), 如果没有外力作用, 可以认为 W 仅是温度的函数。其势能增加, 体系的自由能也相应增加, 因此该分子得以离开当前的平衡位置到达一个中间位置; 然后, 该分子从这个中间位置到达邻近的下一个平衡位置, 活化能立即转化为该分子和周围液体分子的动能, 本身的能量已经不足以允许它立即返回原

来的平衡位置，从而完成平衡位置的改变。

液体分子在某一平衡位置的平均寿命 t 与活化能大小及温度的关系为：

$$t = t_0 \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right). \quad (2.2)$$

相应的运动频率可以写为 $\nu = \nu_0 \exp(-W/k_B T)$ ，可以看出，液体分子平衡位置的运动频率符合 Boltzmann 统计分布。液体分子在平衡位置间运动的平均速度为：

$$\nu = \frac{\lambda}{t} = \frac{\lambda}{t_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right). \quad (2.3)$$

Eyring 将液体流动认为是一个率相关过程(rate process) [99,198]，讨论了施加外力作用的液体分子运动。假设液体分子的平衡位置是处于一个周期性对称的势阱中，如图 2.2(a)所示。势阱的高度为 E_0 ，可以认为 E_0 是 $T=0\text{ K}$ 时的活化能。如果没有外力作用，Eyring 给出的液体分子在周期性势能曲面中的前后跳跃的频率相等，即

$$\kappa = \kappa_+ = \kappa_- = \frac{k_B T}{h} \frac{F_+}{F_0} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (2.4)$$

其中 κ_+ 和 κ_- 分别表示液体分子沿外力方向向前和后跳跃的频率， h 是 Planck 常数， F_+ 和 F_0 分别是单位体积内分子在激发态和初始态的配分函数。

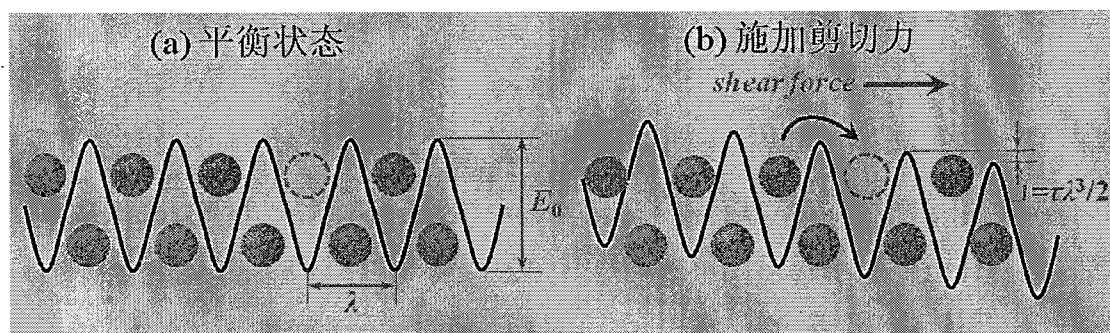


图 2.2 分子动理论描述平衡状态(a)和在剪切力作用下(b)液体分子运动的示意图。 Δ 为剪应力对每个液体分子的驱动功。

如果有外力作用时，将施加到每个液体分子上的外力写为 $f = \tau S$ ，其中 τ 为剪应力， S 为每个分子所占据的平均面积，可以近似认为 $S = \lambda^2$ 。液体分子因为外

力的作用而从势能曲面最低处运动到最高处，外力对每个分子的驱动功为 $\tau\lambda^3/2$ ，此时分子具有更高的势能，势能曲面也相应地发生倾斜，如图 2.2(b)所示。因此液体分子在前后两个方向上跨越势阱的频率将发生改变，分别是：

$$\begin{cases} \kappa_+ = \frac{k_B T}{h} \frac{F_+}{F_0} \exp\left(-\frac{E_0 - \tau\lambda^3/2}{k_B T}\right) \\ \kappa_- = \frac{k_B T}{h} \frac{F_-}{F_0} \exp\left(-\frac{E_0 + \tau\lambda^3/2}{k_B T}\right) \end{cases} \quad (2.5)$$

根据(2.5)式，可以得到液体分子沿施加外力方向上运动的净频率为

$$\Delta\kappa = \kappa_+ - \kappa_- = 2 \frac{k_B T}{h} \frac{F_+}{F_0} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\tau\lambda^3}{2k_B T}\right). \quad (2.6)$$

进而得到液体分子层之间的相对运动速度为：

$$V = \lambda \cdot \Delta\kappa = 2\lambda \frac{k_B T}{h} \frac{F_+}{F_0} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\tau\lambda^3}{2k_B T}\right), \quad (2.7)$$

特别地，当驱动功 $\tau\lambda^3/2$ 的大小跟 $k_B T$ 相比是小量时，双曲正弦函数可以简化为线性函数，(2.7)式可以写为：

$$V = \frac{\tau\lambda^4}{h} \frac{F_+}{F_0} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right). \quad (2.8)$$

从(2.8)式中可以得到摩擦系数：

$$\zeta = \frac{\tau}{V} = \frac{h}{\lambda^4} \frac{F_0}{F_+} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right). \quad (2.9)$$

2.3.2 分子动理论的应用进展

(1) 液体黏度计算

根据(2.2)式，可以得到液体平衡态热运动的自扩散系数(self-diffusion coefficient)为[98]：

$$D = \frac{\lambda^2}{6t} = \frac{\lambda^2}{6t_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right). \quad (2.10)$$

根据描述低 Reynolds 数时球形颗粒在流体中扩散的 Stokes-Einstein 关系式:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu a}, \quad (2.11)$$

其中 μ 为液体黏性系数, a 为颗粒半径。由(2.10)和(2.11)两式可得:

$$\mu = \frac{k_B T t_0}{\pi a \lambda^2} \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

而根据(2.7)式, 并考虑到牛顿流体的黏性系数为 $\mu = \tau\lambda/V$, 可得[99]:

$$\mu = \frac{\tau h}{2k_B T \sinh(\tau\lambda^3/2k_B T)} \frac{F_0}{F_+} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right). \quad (2.13)$$

如果考虑 $\tau\lambda^3/2$ 远远小于 $k_B T$, 则有:

$$\mu = \frac{h}{\lambda^3} \frac{F_0}{F_+} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right). \quad (2.14)$$

(2) 液滴铺展速度

Frenkel 和 Eyring 在上世纪二三十年代提出的分子动理论主要是针对液体中的分子运动的微观描述。1969 年, Blake 将该理论推广到研究固液界面处的液滴铺展和接触线的移动等问题中[199], 如图 2.3 所示。假设固体基底是原子级光滑的, 固体分子平均间距为 λ , 接触线处液体分子在固体基底上的分布是均匀的。单位长度的接触线处的驱动力可以写为 $F = \gamma_{lv}(\cos\theta_0 - \cos\theta)$, 因此平均施加到每个液体分子上的驱动力为 $f = F/n$, 其中 $n = 1/\lambda^2$ 固体基底表面原子分布的数密度[200]。结合(2.4)和(2.7)式, 并认为 $F_+/F_0=1$, 从而得到液滴接触线移动的速度为:

$$V = 2\lambda\kappa \sinh\left[\frac{\lambda^2\gamma_{lv}(\cos\theta_0 - \cos\theta)}{2k_B T}\right], \quad (2.15)$$

其中, θ_0 和 θ 分别是静态和动态接触角。如果中括号中的数值远远小于 1, 即 $\lambda^2 \gamma_{lv} (\cos \theta_0 - \cos \theta) / 2 \ll k_B T$, 则有

$$V = \frac{\lambda^3 \kappa \gamma_{lv} (\cos \theta_0 - \cos \theta)}{k_B T} \quad (2.16)$$

如果按照类似(2.9)式中的定义, 接触线移动的摩擦系数为:

$$\zeta = \frac{k_B T}{\lambda^2 \kappa} \quad (2.17)$$

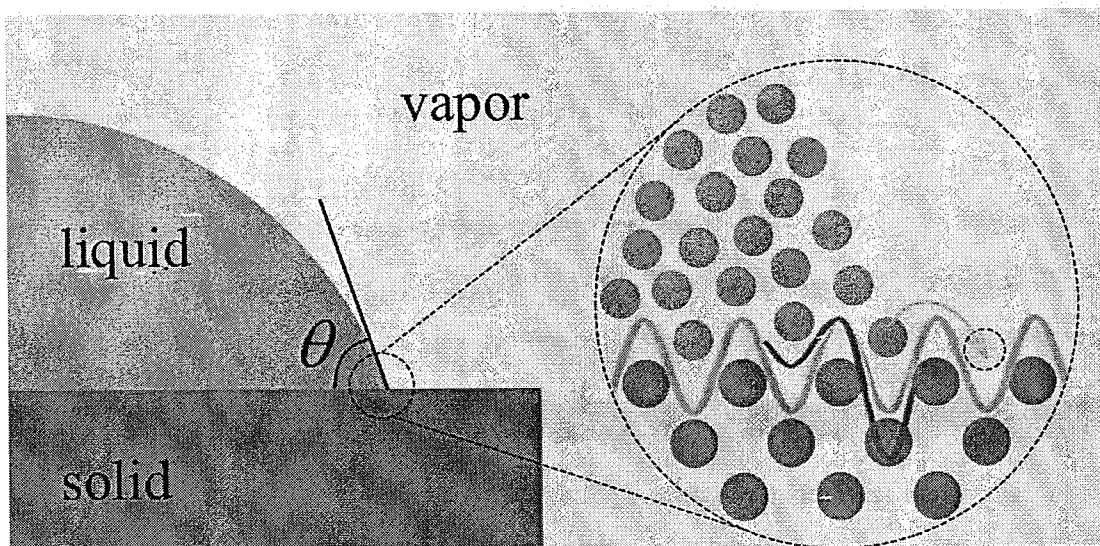


图 2.3 分子动理论描述液滴铺展的示意图。右侧虚线圆圈内为接触线处的放大示意图, 其中的灰色曲线为不考虑外力作用的固体表面势能曲线, 红色曲线表示考虑毛细力作用的固体表面势能曲线。

2.3.3 分子动理论的局限性

从前面的介绍可以看出, 尽管分子动理论可以从分子尺度对液体运动规律给出详细的微观解释, 但是该方法在研究固液界面力学问题的广泛应用上还存在一定的局限性, 主要包括: (1) 分子动理论的假设较为严格, 固体基底认为是原子级光滑, 而且在界面处的液体分子认为是均匀分布; (2) 对于处理粗糙表面或者表面缺陷的情况, 需要进一步发展三维情况的分子动理论模型; (3) 在将分子动理论应用于固液界面问题时, 仅仅考虑了固液相互作用, 液体环境对界面处液体分子的作用没有考虑; (4) 模型中的一些参数, 如配分函数 F_+ 和 F_0 , 活化能 E_0 等难以通过实验方法确定; 等等。

2.4 膜厚演化控制方程

2.4.1 问题描述

固体基底表面的液体薄膜的运动是典型的固液界面力学问题，相关研究在生物物理、化学、微纳流动、工程、地质学、应用数学等多个领域具有重要应用。液膜铺展这一动力学过程中涉及到可变形的自由边界、波的传播、指进(fingering)、液膜破裂、不稳定性等等[201,202]。同时这这也是一个多尺度问题，沿液膜铺展方向上的特征尺度 L 要远远大于液膜的特征厚度 H 。对该问题的研究需要在求解控制方程的同时也给出自由边界的精确描述，所以使该问题变得非常复杂[201]。常见的处理方法是 Reynolds 于 1886 年提出的润滑理论(lubrication theory)[174]，即认为 $\varepsilon = H/L \ll 1$ ，在此基础上对 Navier-Stokes 方程和边界条件进行简化，从而得到一个只关于液膜厚度的非线性偏微分方程。文献中也将该处理方法叫做润滑近似(lubrication approximation)或长波近似(long-wave approximation)。这样处理之后，消除了自由边界带来的复杂性，但同时出现了更高次的微分运算，增强了问题控制方程的非线性。然而即便是这样，相应的数值求解也比求解原始的控制方程组要简单。基于[201]中的介绍，本文给出了三维情况下固体基底上的膜厚演化方程的推导结果，具体推导过程请见本文附录。

考虑如图 2.4 所示的液体薄膜运动问题。液膜的下表面为光滑的固体基底，上表面为液气界面。同时考虑体力作用以及自由界面处的外力作用。

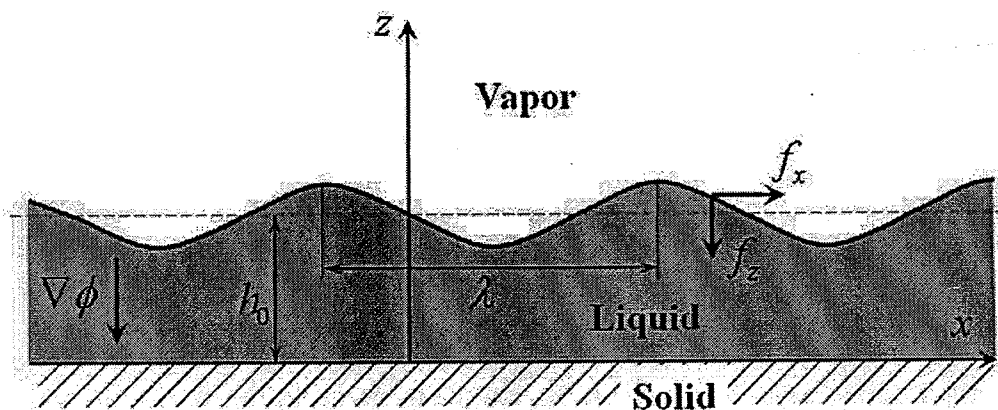


图 2.4 固体基底上液膜运动示意图。为方便，图中只给出了 (x, z) 平面内的二维示意图。其中， h_0 是液膜的特征厚度， λ 是水平方向上的特征波长。 $\nabla\phi$ 表示体力， f 为在界面处施加的外力，图中只给出了 (f_x, f_z) 分量。

2.4.2 膜厚演化控制方程

二维情况下，膜厚演化控制方程的无量纲形式和一般形式为[215]：

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial X} \left[\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial X} + \frac{\partial H}{\partial X} \frac{\partial \Sigma}{\partial Z} + F_x + \frac{\partial H}{\partial X} F_z \right) \left(\frac{1}{2} H^2 + \beta_0 H \right) \right] \\ - \frac{\partial}{\partial X} \left[\left(\frac{1}{3} H^3 + \beta_0 H^2 \right) \frac{\partial}{\partial X} \left(\Phi|_{z=H} - C^{-1} \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} - F_z \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.18a)$$

$$\begin{aligned} \mu \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial \gamma_w}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial \gamma_w}{\partial z} + f_x + \frac{\partial h}{\partial x} f_z \right) \left(\frac{1}{2} h^2 + \beta h \right) \right] \\ - \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{1}{3} h^3 + \beta h^2 \right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi|_{z=h} - \gamma_w \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - f_z \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.18b)$$

其中， β 为滑移长度， $\beta_0 = \beta/h_0$ 是无量纲滑移长度。考虑到液气界面张力的定义，一般认为 $\partial \Sigma / \partial Z = \partial \gamma_w / \partial z = 0$ 。如果进一步不考虑表面张力梯度和自由界面的外力作用，(2.18)式可以化简得到如下形式的：

$$\frac{\partial H}{\partial T} - \frac{\partial}{\partial X} \left[\left(\frac{1}{3} H^3 + \beta_0 H^2 \right) \frac{\partial}{\partial X} \left(\Phi|_{z=H} - C^{-1} \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} \right) \right] = 0. \quad (2.19a)$$

$$\mu \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{1}{3} h^3 + \beta h^2 \right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi|_{z=h} - \gamma_w \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \right] = 0. \quad (2.19b)$$

(2.19)式给出了二维情况中的膜厚演化方程。如前所述，固体基底表面的液膜铺展是一个复杂的跨尺度固液界面问题，如图 2.5 所示，其中涉及到表面张力、重力、分离压力、热毛细应力等的共同作用。如果液膜的特征厚度接近或大于毛细尺度 $l_c = \sqrt{\gamma_w / \rho g}$ ，则需要考虑重力影响，此时(2.19)式中的体力势可写为 $\phi|_{z=h} = \rho g h$ 。当液膜的特征厚度为纳米量级时，需要考虑分离压力的作用。一般此时 Bond 数远远小于 1，重力作用可忽略不计。分离压力的来源主要有 van der Waals 相互作用，静电相互作用，结构力(structural force)，空间排斥力(steric force)等。如果只考虑 van der Waals 相互作用，则可以将分离压力近似写为体力势的形式 $\phi|_{z=h} = -\frac{A}{6\pi h^3}$ ，其中 A 为 Hamaker 常数。针对具体问题，通过对不同作用力之间竞争关系的分析，得到膜厚演化方程的具体形式，可以给出固体基底上的液膜厚度动态改变的跨尺度分析。

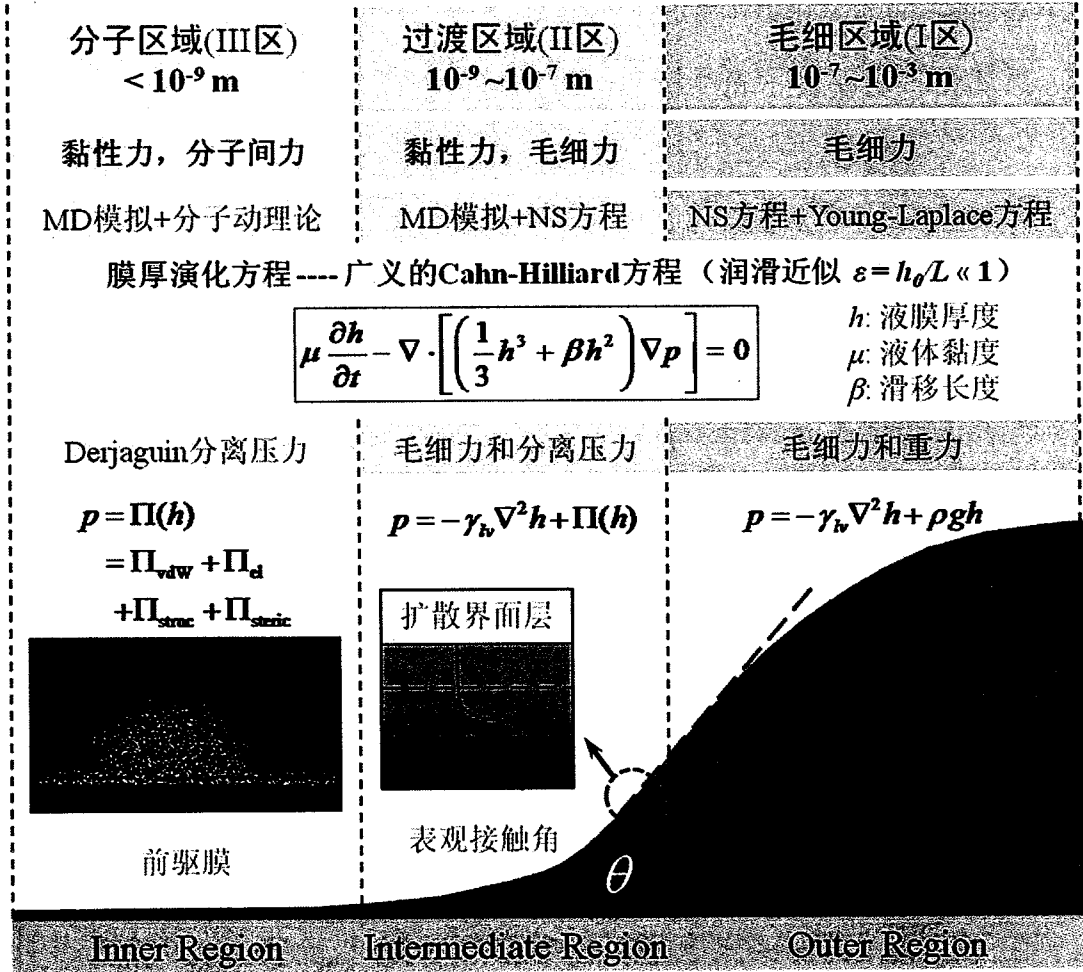


图 2.5 膜厚演化方程的跨尺度分析示意图。图中分别给出了三个分区的名称、特征尺度、主要理论、控制方程、压力项的具体含义等等。

2.4.3 典型情况讨论

为简单起见, 以下主要给出二维问题中的典型问题讨论。

(1) 表面张力和重力作用下的膜厚演化方程。

认为表面张力为常数, 如果不考虑边界滑移, 则 $\beta = 0$ 。(2.19)式可以化简为

$$\frac{\partial H}{\partial T} + \frac{1}{3} C^{-1} \frac{\partial}{\partial X} \left(H^3 \frac{\partial^3 H}{\partial X^3} \right) - \frac{1}{3} G \frac{\partial}{\partial X} \left(H^3 \frac{\partial H}{\partial X} \right) = 0, \quad (2.20a)$$

$$\mu \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{3} \gamma_h \frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \right) - \frac{1}{3} \rho g \frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial h}{\partial x} \right) = 0, \quad (2.20b)$$

其中 $G = \frac{\varepsilon \rho g h_0^2}{\mu U_0}$ 。

(2) 表面张力和分离压力作用下的膜厚演化方程。

同样，表面张力为常数，且不考虑边界滑移， $\beta = 0$ 。(2.19) 式可以化简为

$$\frac{\partial H}{\partial T} + \frac{1}{3} C^{-1} \frac{\partial}{\partial X} \left(H^3 \frac{\partial^3 H}{\partial X^3} \right) + A_0 \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{1}{H} \frac{\partial H}{\partial X} \right) = 0, \quad (2.21a)$$

$$\mu \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{3} \gamma_{lv} \frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \right) + \frac{A}{6\pi} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial x} \right) = 0, \quad (2.21b)$$

其中 $A_0 = \frac{A\varepsilon}{6\pi\mu U_0 h_0^2}$ 是无量纲 Hamaker 常数。

(3) 表面张力，重力和热毛细应力共同作用下的膜厚演化方程。

不考虑液膜自由表面处的外力作用，采用无滑移边界条件。表面张力是温度 $\mathcal{G}$ 的函数 $\gamma_{lv} = \gamma_{lv}(\mathcal{G})$ ，一般可以假设表面张力是温度的线性函数，即 $\gamma_{lv} = \gamma_{lv}(\mathcal{G}) = \gamma_{lv}^0 (1 - \mathcal{G}/\mathcal{G}_c)$ 。为考虑热毛细作用[203]，需要在控制方程组中引入流体能量方程（考虑 Boussinesq approximation）：

$$\rho c \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial t} + u \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial x} + w \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z} \right) = k_{th} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial z^2} \right). \quad (2.22)$$

及相应的边界条件：

在 $z = 0$ 处，有 $\mathcal{G} = \mathcal{G}_0$ ；在 $z = h(x, t)$ 处，有 $k_{th} \nabla \mathcal{G} \cdot \bar{\mathbf{n}} + \alpha_{th} (\mathcal{G} - \mathcal{G}_\infty) = 0$ ，其中 c 是流体的比热(specific heat)， k_{th} 是热导率(thermal conductivity)，壁面温度为 $\mathcal{G}_0$ 。自由液面的边界条件为牛顿冷却定律(Newton's law of cooling)， α_{th} 是传热系数(heat transfer coefficient)，描述了温度时 $\mathcal{G}_\infty$ 液气间的传热率。

对温度无量纲化为

$$\Theta = \frac{\mathcal{G} - \mathcal{G}_\infty}{\mathcal{G}_0 - \mathcal{G}_\infty}. \quad (2.23)$$

类似附录中的无量纲化处理过程，可将(2.22)式无量纲化为

$$\varepsilon \text{RePr} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial T} + U \frac{\partial \Theta}{\partial X} + W \frac{\partial \Theta}{\partial X} \right) = \varepsilon^2 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Z^2}. \quad (2.24)$$

相应的无量纲边界条件为：在 $Z=0$ 处，有 $\Theta=1$ ；在 $Z=H$ 处，有

$$\frac{\partial \Theta}{\partial Z} - \varepsilon^2 \frac{\partial H}{\partial X} \frac{\partial \Theta}{\partial X} + B \Theta \left[1 + \varepsilon^2 \left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)^2 \right]^{1/2} = 0, \quad (2.25)$$

其中 $\text{Pr} = \frac{\mu c}{k_{th}}$ 为 Prandtl 数， $B = \frac{\alpha_{th} h_0}{k_{th}}$ 为 Biot 数。

认为在 $\varepsilon \rightarrow 0$ 时， $\text{Re} = O(1)$ ， $\text{Pr} = O(1)$ ， $B = O(1)$ ，略去(2.24)和(2.25)中的高阶小量，可得控制方程的润滑近似为： $\frac{\partial^2 \Theta}{\partial Z^2} = 0$ 。边界条件为：在 $Z=0$ 处，有 $\Theta=1$ 。

在 $Z=H$ 处，有 $\frac{\partial \Theta}{\partial Z} + B \Theta = 0$ 。进一步可得解为 $\Theta = 1 - \frac{BZ}{1+BH}$ ，表面温度为 $\Theta_s = \frac{1}{1+BH}$ 。

根据链式法则，可以得到液膜表面的表面张力梯度为[201,204]：

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial X} = \frac{d\Sigma}{d\Theta_s} \frac{\partial \Theta_s}{\partial X} = -M \frac{B}{(1+BH)^2} \frac{\partial H}{\partial X}, \quad (2.26)$$

其中， $M = -\frac{d\Sigma}{d\Theta_s} = -\frac{d\gamma_{lv}}{d\vartheta} \frac{\varepsilon \Delta \vartheta}{\mu U_0}$ 是 Marangoni 数，其中 $\Delta \vartheta = \vartheta_0 - \vartheta_\infty$ 。

如果不考虑边界滑移。(2.18a)和(2.18b)两式可分别写为：

$$\frac{\partial H}{\partial T} + \frac{1}{3} C^{-1} \frac{\partial}{\partial X} \left(H^3 \frac{\partial^3 H}{\partial X^3} \right) - \frac{1}{3} G \frac{\partial}{\partial X} \left(H^3 \frac{\partial H}{\partial X} \right) + \frac{1}{2} MB \frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{H^2}{(1+BH)^2} \frac{\partial H}{\partial X} \right] = 0. \quad (2.27a)$$

$$\mu \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{3} \sigma \frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \right) - \frac{1}{3} \rho g \frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\alpha_{th} \Delta \sigma}{2k_{th}} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{h^2}{(1 + \alpha_{th} h/k_{th})^2} \frac{\partial h}{\partial x} \right] = 0. \quad (2.27b)$$

进一步将(2.27a)式改写为如下形式：

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \nabla \cdot \left[Q(H) \nabla \left(\frac{\partial f(H)}{\partial H} - C^{-1} \nabla^2 H \right) \right], \quad (2.28)$$

其中， $Q(H) = H^3/3$ ， $f(H) = GH^2 - \frac{3}{2} MBH \ln \left(\frac{H}{1+BH} \right)$ 。(2.28) 式具有

Cahn-Hilliard 方程[24,205]的一般特征，被称为广义的 Cahn-Hilliard 方程[206]。

实际上,膜厚演化方程(2.18)式还可以有若干其它具体形式,如描述离心力作用下的液膜旋涂过程[207],考虑液膜的蒸发和凝结中的质量交换[201],考虑固体基底的曲率效应对液膜运动的影响[201],考虑外加电场产生的 Maxwell 应力的影响[202]等等,这里不再展开论述。

2.5 本章小结

本章介绍了理论研究固液界面跨尺度力学问题的三种方法:

(1) 分子动力学模拟,可以从原子层次上给出研究固液界面力学问题的细节信息,而模拟体系的热力学性质的提取是建立在统计力学的理论基础之上的。

(2) 分子动理论,在本文中有多处应用。认为在固体壁面的液体分子的“振动-扩散”形式的运动服从 Boltzmann 分布,大量分子运动的时间平均可以各处描述液体运动的速度、流动性、黏度等信息。

(3) 基于连续介质流体力学理论和润滑近似得到的液膜厚度演化控制方程,实际上这是一种通过液膜厚度反映出物理机制的尺寸效应的理论模型。

需要指出的是,分子动理论是联系微观信息和宏观物理量的“桥梁”,也可以将分子动力学模拟和液膜厚度演化控制方程有机地联系在一起。分子动理论模型中涉及的固体表面势能面的褶皱及势阱高度,驱动力等在分子动力学模拟中可以很好的得到反映。在分子动理论的模型中,可以给出固液界面处液体运动的速度等信息。该信息可以用于液膜厚度演化控制方程中的速度边界条件。

第三章 受限液体和纳米润湿中的跨尺度力学问题

3.1 研究背景概述

纳尺度固液界面力学问题研究的特点主要有：表面界面效应随着尺度减小而越来越重要，各种物理机制发生作用的特征尺度不同，多种重要的特征尺度集中在微纳米尺度，以及界面本身可能存在的多尺度结构等等。本文研究的固液界面力学问题所涉及到的特征尺度跨越从 $\text{\AA}$ 到 mm 之间 7 个数量级，可以按照分子特征尺度、黏性特征尺度和毛细尺度将研究问题划分为三个典型的研究区间。

受限液体主要在分子特征尺度的范围内，小于黏性特征尺度。在该区间内，分子间力和黏性力占主导地位。两平板间受限液体所表现出的特殊力学行为实际是两个固液界面作用相互叠加增强的结果[13]，而纳米管中的受限流动受管壁轴向的约束[46]。SFA 和 AFM 是研究受限液体强有力的实验手段[13,208]，而 MD 模拟可以在原子层次上提供更为细节的机理解释[107]。

液滴的动态铺展是一个很微妙的(subtle)问题[11]。虽然该问题涉及的尺度范围很大，但实际上，针对液滴动态铺展的宏观尺度的研究已经有大量报道[14]。目前从宏观尺度入手的研究也主要考虑分子间力的影响等[201]。另外的研究思路是直接从分子尺度出发，考虑接触线附近的纳尺度结构及其动力学行为对液滴动态铺展的影响，例如前驱膜[134,209,210]，以及基于 MKT 理论针对液滴动态铺展的研究[96,199,211]等。目前该问题的研究热点集中在分子特征尺度和黏性特征尺度之间，小于毛细尺度。

固体表面的液滴动力学行为表现出强烈的尺寸效应[212]。微纳米润湿中研究的液滴尺度介于黏性特征尺度和毛细尺度之间，需要综合考虑惯性力，表面张力以及黏性力的相互竞争关系。如果液滴的特征尺度小于毛细尺度，则一般不考虑重力效应。但是，黏性耗散在液滴碰撞、变形、合并等动态过程中具有重要影响。较之管道流动，液滴动力学行为中的黏性效应相对复杂，难以定量分析[213]。这部分工作将在第四章中进行介绍

本章研究将针对受限液体在剪切作用下的动力学响应、液滴及前驱膜的铺展动力学行为这两个典型的固液界面跨尺度力学问题而开展。结合在本文第一章中提到的相关概念和第二章中介绍的研究方法，重点分析了对应各问题的跨尺度物理力学机制。

3.2 剪切作用下受限液体的动力学响应

3.2.1 受限简单液体近壁面处的密度震荡

本节中采用 MD 模拟方法研究了受限简单液体的近壁面处的密度震荡。在模拟中简单液体用 Lennard-Jones (LJ) 粒子代替, 受限与两个平行的硅壁面, 每个壁面包含有 11 层 diamond 晶格结构的硅原子。固体壁面平行于 XY 平面。受限液体为边长为 L_x 正方体构型, 跟模拟盒子的边长相等。为研究膜厚对受限液体的影响, 开展了一系列不同膜厚的 MD 模拟。受限液膜的厚度从几个 Å 到 144.4 nm, 模拟的原子总数从几千到 1.02 亿。据我们所知, 这是当时国内相关研究领域的最大规模的 MD 模拟[107]。

固液相互作用由 LJ 势描述

$$E_{LJ} = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.1)$$

其中, σ 是当势函数为零时的原子对间距 r 的值, ε_{LJ} 是对势作用的特征能量。液体之间相互作用的势函数参数选自 SPC(simple point charge)水模型中的 O-O 之间的相互作用参数[194]。模拟中 LJ 相互作用的截断半径设置为 10.0 Å。

能量最小化之后, 采用 Nose-Hoover 热浴对每个体系维持在 300.0K 进行热力学弛豫 0.2 ns。模拟中设置固体壁面是刚性的, 原子固定不动。然后通过以恒定速度(1.0 Å/ps) 沿 X 轴反向移动两个固体壁面以模拟 Couette 流动, 剪切是施加在 XZ 平面上的。采用 velocity-Verlet 算法求解所有粒子的运动方程, 时间步长为 2.0 fs。为了得到图 3.1 中的密度分布, 整个模拟盒子沿 Z 方向被划分为 N 个厚度为 0.25 Å 的片层。每个片层的密度被分别计算并在 1.0 ns 的时间间隔内统计平均。速度分布也是用类似的方法获得。

图 3.1 中给出了 MD 模拟得到的不同厚度的受限液体的密度分布。这一系列模拟表明: (1) 密度震荡集中在近壁面处, 大概 4-8 个分子直径的厚度范围内, 越靠近壁面, 震荡的峰值越高。对于较厚的受限液体, 中间部分的震荡的趋势不明显。该区域的密度分布类似体相液体的均匀密度分布。对于厚度小的受限液体, 整个受限空间内都能看到液体的分层结构。(2) 近壁面处液体分子层的密度峰值随着膜厚的减少而增加。这表明受限效应导致界面处更强烈的密度震荡和有序结构。(3) 震荡的周期近似等于受限液体分子的直径。密度震荡是由固壁之间的强

烈的相互作用的叠加和几何约束作用的共同结果[10]。特别地，沿着 Z 方向的法向力的大小也是与壁面间距离的震荡函数，在引力和斥力间改变[32]。模拟结果表明，该力的分布的震荡周期也近似为分子直径大小。有关结构化力的内容在本文 1.2.2 节中已有介绍。

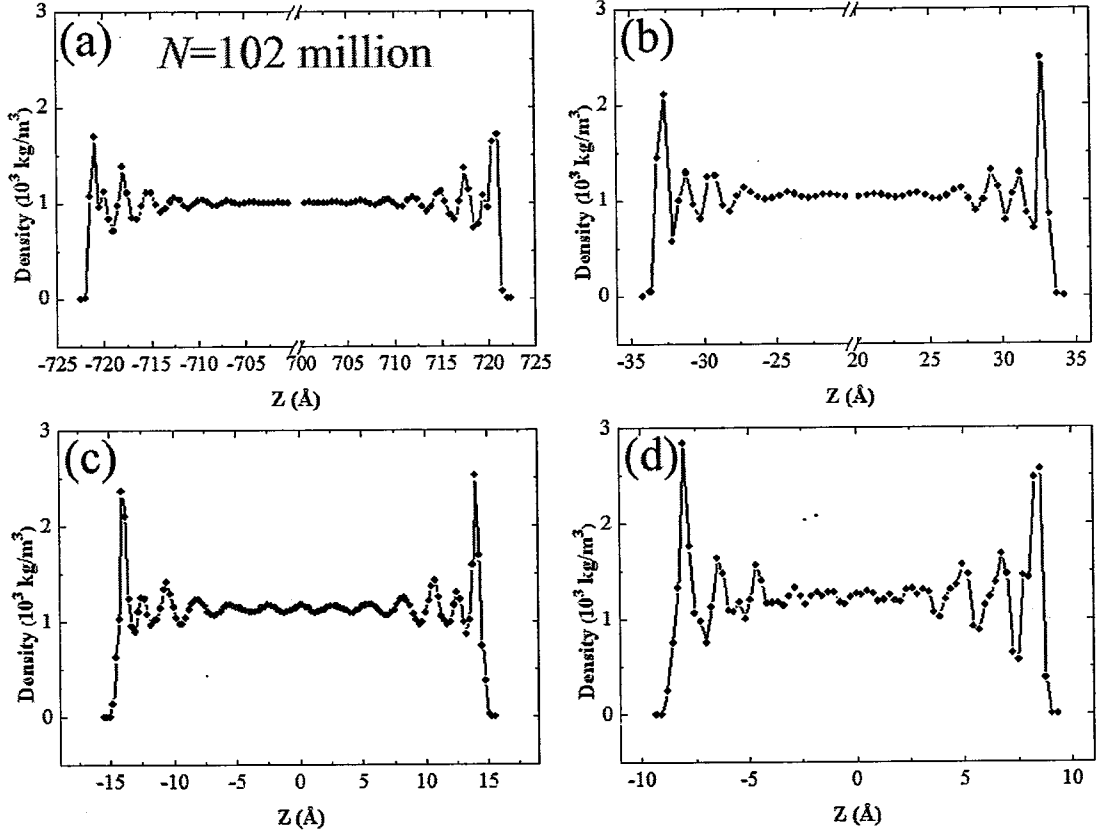


图 3.1 不同膜厚的受限简单液体的密度分布。厚度分别为：(a) 144.4 nm；(b) 6.24 nm；(c) 3.11 nm；(d) 1.86 nm。

研究受限液体的结构及其动力学性质时，有两个相关的无量纲数：Hamaker数和Ohnesorge数。本文1.4.1节中介绍了基于对Hamaker数的分析得到的分子特征尺度，可用于表征液滴动态铺展中前驱膜的特征厚度。Hamaker数是由van der Waals力和表面张力的比值定义的无量纲数。实际上，分子特征尺度也可以用于描述受限液体近壁面密度分布的震荡周期，也即分层结构的特征厚度。另外，Ohnesorge数是描述黏性力和惯性力及表面张力之间关系的无量纲数。通过对Ohnesorge数的分析可以得到黏性特征长度，一般为微米量级。受限液体的液膜厚度小于该黏性特征长度，这表明在受限液体的动力学行为中，黏性耗散将起主导作用。本文第五章将详细分析受限流动中固液界面处的液体分子层之间的相对

滑动引起的黏性耗散对边界滑移的影响[150]。

3.2.2 受限简单液体剪切黏度的尺寸效应

牛顿黏性定律(Newton's law of viscosity)中定义的剪切黏度描述的是流体对剪切力的抵抗,反映了在速度梯度影响下的流体动量输运。在本节的 MD 模拟中,剪切黏度是根据剪应力的稳态平均统计与剪切率的比值得到的:

$$\mu = \frac{\langle \tau_{XZ} \rangle}{\dot{\gamma}}, \quad (3.2)$$

其中, τ_{XZ} 是剪应力张量的 XZ 分量, $\dot{\gamma} = \partial V_X / \partial Z$ 是剪切率。对平板 Couette 流等的稳态剪切流,可以从 MD 模拟中得到速度分布并以此进一步分析剪切率。基于 Irving-Kirkwood 方法的维里定理(virial theorem)的应力形式可以计算受限液膜的应力张量分量[214]:

$$\tau_{\alpha\beta} = -\frac{1}{\Omega} \left(\sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} F_{ij\alpha} r_{ij\beta} \right), \quad (3.3)$$

其中,下标 α 和 β 代指 Cartesian 坐标分量,可以被 X, Y 或 Z 替代。用 i 表示针对受限液膜占据的体积 Ω 内所有原子的求和。每个原子对应应力张量的贡献包括两部分:动力学部分和结构部分。方括号中的第一项是动能贡献,其中 m_i 是第 i 个原子的质量, $v_{i\alpha}$ 和 $v_{i\beta}$ 分别是第 i 个原子在 α 和 β 方向上的速度分量。第二项表示势能贡献项。 $F_{ij\alpha}$ 是第 i 和 j 个原子之间的相互作用力沿 α 方向上的分量, $r_{ij\beta}$ 是第 i 和 j 个原子之间的距离在 β 方向上的投影。

为了验证(3.3)式的准确性,本节采用另外一种方法计算了受限液体的剪应力 τ_{XZ} 。在剪切模拟的最后 0.5 ns 内统计平均了受限液体对两个固体壁面在 X 方向上的作用力。通过该作用力除以壁面面积,即得到 τ_{XZ} 。对比发现通过这两种方法得到的结果的相对误差小于 5.0 %。因此本节在后面的讨论中,使用(3.2)和(3.3)式中给出的方法计算了受限正十二烷液体各分子层的黏度。图 3.2 给出了 MD 模拟得到的不同厚度的受限液体的剪切黏度。可以发现只有当受限液膜的厚度小于 30 Å 时,膜厚对剪切黏度的影响才比较明显,随着膜厚减小,剪切黏度急剧增大,前人的研究也发现了类似结论[40,41]。而本文得到的厚度临界值刚好近似于

固液界面处密度震荡的范围的两倍，如图 3.1(c)所示。此时剪切黏度的增加表明固液界面处分层有序结构的叠加对受限液体的动力学性质有重要影响。

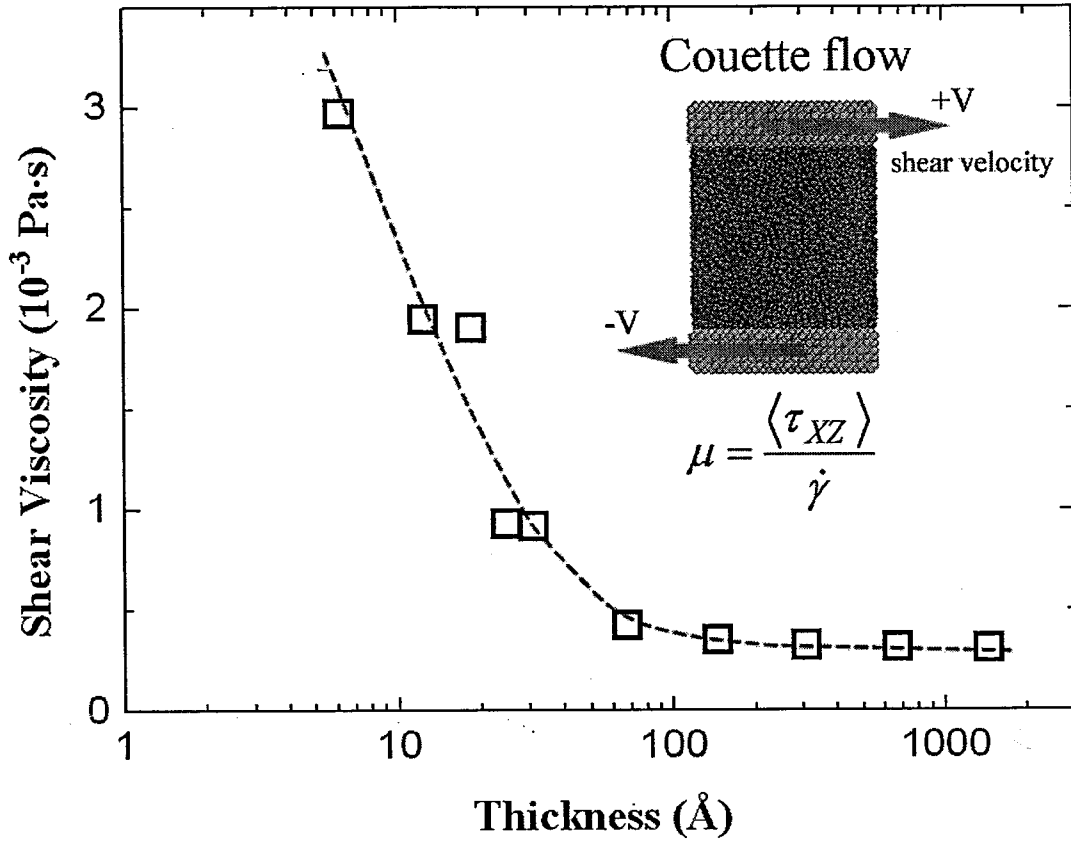


图 3.2 受限液体的剪切黏度与膜厚的关系。MD 模拟 Couette 流施加的剪切速度为 1.0 Å/ps，此设置情况下模拟过程中固液界面处没有出现边界滑移。

3.2.3 受限正十六烷液体的剪切动力学行为

本节采用全原子的非平衡分子动力学(nonequilibrium molecular dynamics, NEMD)模拟，研究了受限两个平行于 XY 平面的正十六烷(n-hexadecane)体系，其分子总数为 100，如图 3.3 所示。每个固体壁面包含 4 层 800 个金原子，按照其面心立方晶体结构排布。模拟盒子的尺度是 $L_x = L_y = 40.80 \text{ Å}$ ， $L_z = 46.47 \text{ Å}$ 。为减小边缘效应，在 X 和 Y 方向施加了周期性边界条件。

基于广泛应用的第二代 Brenner 力场的 AIREBO(adaptive intermolecular reactive empirical bond order)力场[215]，被用于模拟受限的正十六烷的原子间相互作用。该势函数的形式如下

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{\text{TORSION}} \right), \quad (3.4)$$

其中 i, j, k 和 l 表示原子指标。(3.4)式括号中的三项分别表示共价键相互作用, LJ 项和扭转作用。REBO 项描述了短程相互作用, 截断半径为 $2.0 \text{ \AA}$ 。LJ 项使用跟标准的 LJ 势函数类似的形式增加了对更长程($2.0 \text{ \AA} < r < 10.2 \text{ \AA}$)的相互作用的描述。TORSION 项是描述碳氢体系中各种二面角相互作用的显式 4 体势。

正十六烷分子和金原子构成的固体壁面之间的相互作用由经典的 12-6 LJ 势函数来描述。本文使用 Lorentz-Berthelot 混合法则来估计 C-Au 和 H-Au 之间的相互作用势函数参数, 如表 3.1, 其中也列出了 Au-Au 的 LJ 参数[216]。C 和 H 的 LJ 参数的原始数据来自 CVFF 力场(consistent-valence forcefield) [217]。这些 LJ 相互作用的截断半径设置为 $10.0 \text{ \AA}$ 。

在 NEMD 模拟中, 首先通过能量最小化得到了受限正十六烷的初始构型。接着, 在 NVT 系综中对其进行 300.0 K 的热力学弛豫模拟 2.0 ns , 时间步长为 1.0 fs 。期间, 保持金原子位置固定不动, 也就是说受限液膜的厚度是不变的。然后, 使用跟前面介绍的受限简单流体的类似方法来进行 Couette 流动模拟。为研究受限正十六烷液膜的剪切响应, 施加了从 0.01 到 $50.0 \text{ \AA/ps}$ 的一系列剪切速度。在每个算例中, 都执行了 2.0 ns 的 NEMD 模拟以达到可供提取数据的平衡态。跟实验相比, 本文模拟中设置的剪切速度太高, 这主要是为了排除 MD 模拟中热运动噪声的影响以形成一个可供分析的流动速度分布。因此, 受限液体在如此高速剪切的模拟中会被加热, 必须采用有意义的动能调节方法来有效地移除剪切所生成的热量。在本节 MD 模拟中, 当计算正十六烷体系的温度时, 只有 Y 和 Z 方向上的速度被考虑在内。

表 3.1 受限正十六烷液体和金壁面间相互作用的 LJ 势函数参数[216,217]

	$\varepsilon \text{ (Kcal/mol)}$	$\sigma \text{ (\AA)}$
C-Au	0.630	3.256
H-Au	0.621	2.543
Au-Au	10.180	2.637

正十六烷是一种含有 16 个碳原子的长链烷烃, 长度约为 $24 \text{ \AA}$, 宽度约为 $4 \text{ \AA}$ 。体相正十六烷在通常条件下是一种物色液体, 熔点在 291 K , 平均密度约为 769

kg/m^3 。图 3.3 给出了 MD 模拟的受限正十六烷在平衡态时的密度震荡分布。可以看出，在两个金壁面之间形成了 7 个液体分子层。为了下文讨论方便，这些液体分子层被编号为 1 到 7。两个金壁面也被编号为 0 和 8。每个液体分子层的厚度近似等于正十六烷分子的宽度，这表明受限的正十六烷平行排列于金壁面。作为对比，本文也进行了去掉金壁面而在 Z 方向施加周期性边界条件的 MD 模拟来研究体相正十六烷的密度分布，如图 3.3 中的红色虚线所示。近壁面处的密度震荡是强烈的固液相互作用的结果。

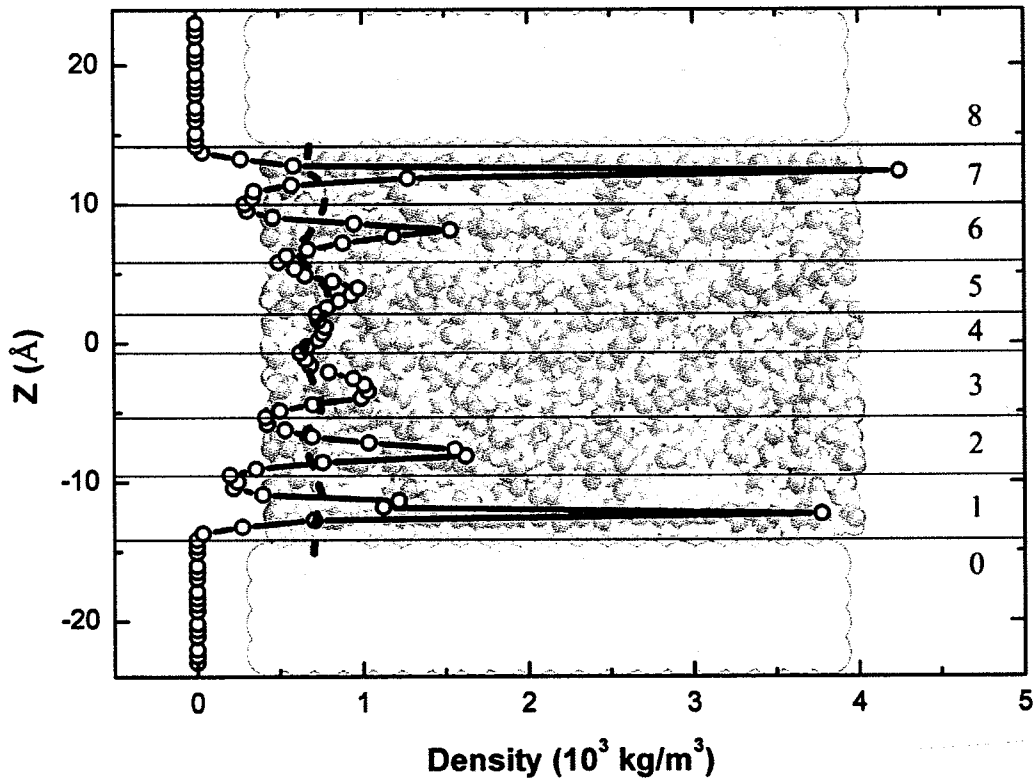


图 3.3 受限正十六烷液体平衡态密度震荡分布。图中的背景为模拟构型快照。图中的红色虚线是相同的正十六烷液体去掉金壁面的受限作用后在周期性边界条件下模拟得到的密度分布曲线。

图 3.4 中给出了不同剪切速度作用下的受限正十六烷的密度和速度分布图，选取了四个具有代表性的结果，剪切速度分别是 0.1, 0.5, 5 和 50 $\text{\AA}/\text{ps}$ 。对比这些不同剪切速度作用下的受限正十六烷的密度和速度分布，可以得到三个主要结论。(1) 随着剪切速度的增加，临近壁面的液体分子层的密度降低。(2) 在本节 MD 模拟中，随着剪切速度的增加，受限正十六烷液体从原来的 7 层转变为 6 层。该层数转变表明剪切增强了受限液体分子的有序排列。(3) 随着剪切速度的增

加, 固液界面处发生滑移。需要指出的是, 从图 3.4(c-d)中可以看出: 滑移首先发生在受限液膜内部, 因为在本文模拟中, 液体之间的相互作用比固液相互作用弱。随着剪切速度进一步增加, 滑移也开始发生在固液界面处。

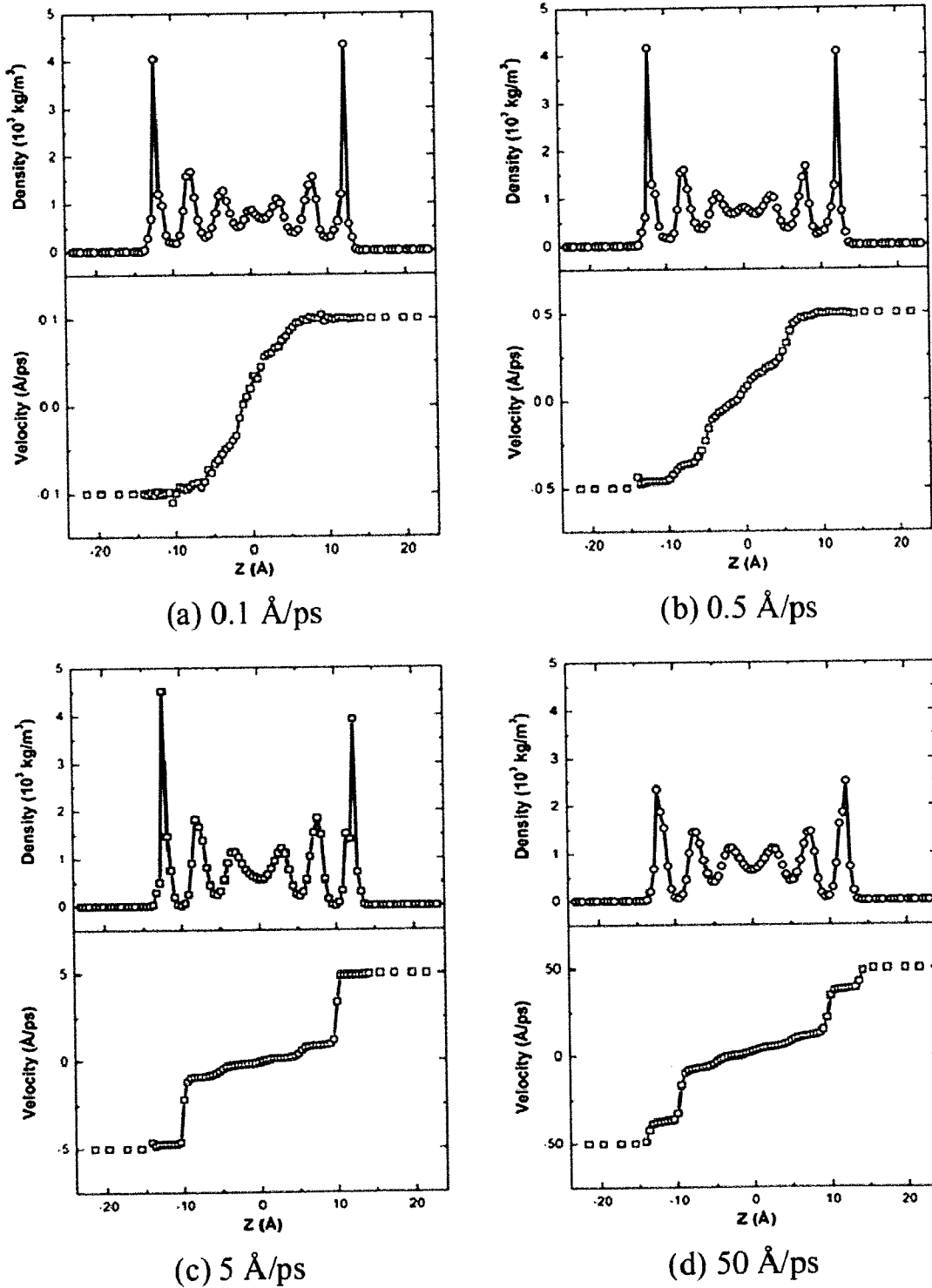


图 3.4 不同剪切速度作用下的受限正十六烷的密度和速度分布图

最近, 一些研究者进一步研究了分层结构对受限液膜剪切性质的影响。Yamada 研究了受限的 PDMS 液体剪切作用下的动力学行为, 发现当受限 PDMS 液膜从 4 个分子层的厚度被压缩到 2 个分子层厚度时, 其摩擦力突然急剧增加[218]。该发现表明: 受限液体最靠近壁面的液体分子层吸附在固体表面上, 而中间部分的分层结构之间是可以相对滑动的[218,219]。Jabbarzadeh 等人的 NEMD 模拟表明, 恒定压强下, 受限两个云母表面间的 6 层分子厚度十二烷(dodecane)液膜, 表现出摩擦力很低的状态, 同时液膜厚度迅速降低, 呈现出类似图 3.4 中的层数减少现象[220]。然而, 在该文章中, 云母壁面承受恒定的压强, 壁面间距离是允许改变的, 在本节 MD 模拟中, 固体壁面间的距离是固定的。两个模拟工作都表明: 剪切作用可以增强受限液体分层的有序化结构。

为研究剪切作用对受限液膜分层结构的影响的更多细节, 本节研究引入了“序参量(order parameter)”, 其形式为

$$S_{\alpha} = \frac{3}{2} \left\langle \cos^2 \theta_{\alpha} \right\rangle - \frac{1}{2}, \quad (3.5)$$

其中, 下标 α 表示 Cartesian 坐标分量, 可以是 X, Y 或 Z。 θ_{α} 是模拟体系的 α 轴和连接同一分子内任意间隔为一的两个碳原子的矢量之间的夹角, 如图 3.5 中上半部分中的示意图所示。序参量的值的范围从 -0.5 (完全垂直于 α 轴) 到 1.0 (完全平行于 α 轴), 值为 0 表示各向均匀的取向, 如图 3.5 下部中的插图所示。

图 3.5 中给出了剪切作用下, 反映受限正十六烷分子平均取向的序参量 S_x 和 S_z 与剪切速度之间的关系。 S_x 表征的是受限十六烷分子平行剪切平面的方向上的度量。研究结果表明: 十六烷分子平行于固体壁面排列的趋势随着剪切速度从 0.01 Å/ps 增加到 5.0 Å/ps 而变得更加强烈。该结果同针对剪切导致纳米受限液膜有序排列的首次直接实验研究的结果相符合[221]。同样可以发现, 随着剪切速度在此范围内的进一步增加, S_z 也逐渐增加。如前所述, 剪切导致受限液体分子排列的增强, 因此发生了七层到六层的层数转变。这意味着每个液体分子层所占据的平均体积有所增加, 因此, 固体壁面对正十六烷液体的受限影响将有所减弱。基于以上原因, 当剪切速度继续增大时 (> 5.0 Å/ps), S_x 呈现减小的趋势, 而 S_z 有所增加。这也从一个侧面反映了受限液体层数转变导致的受限弱化与剪切作用增强有序结构的竞争关系。

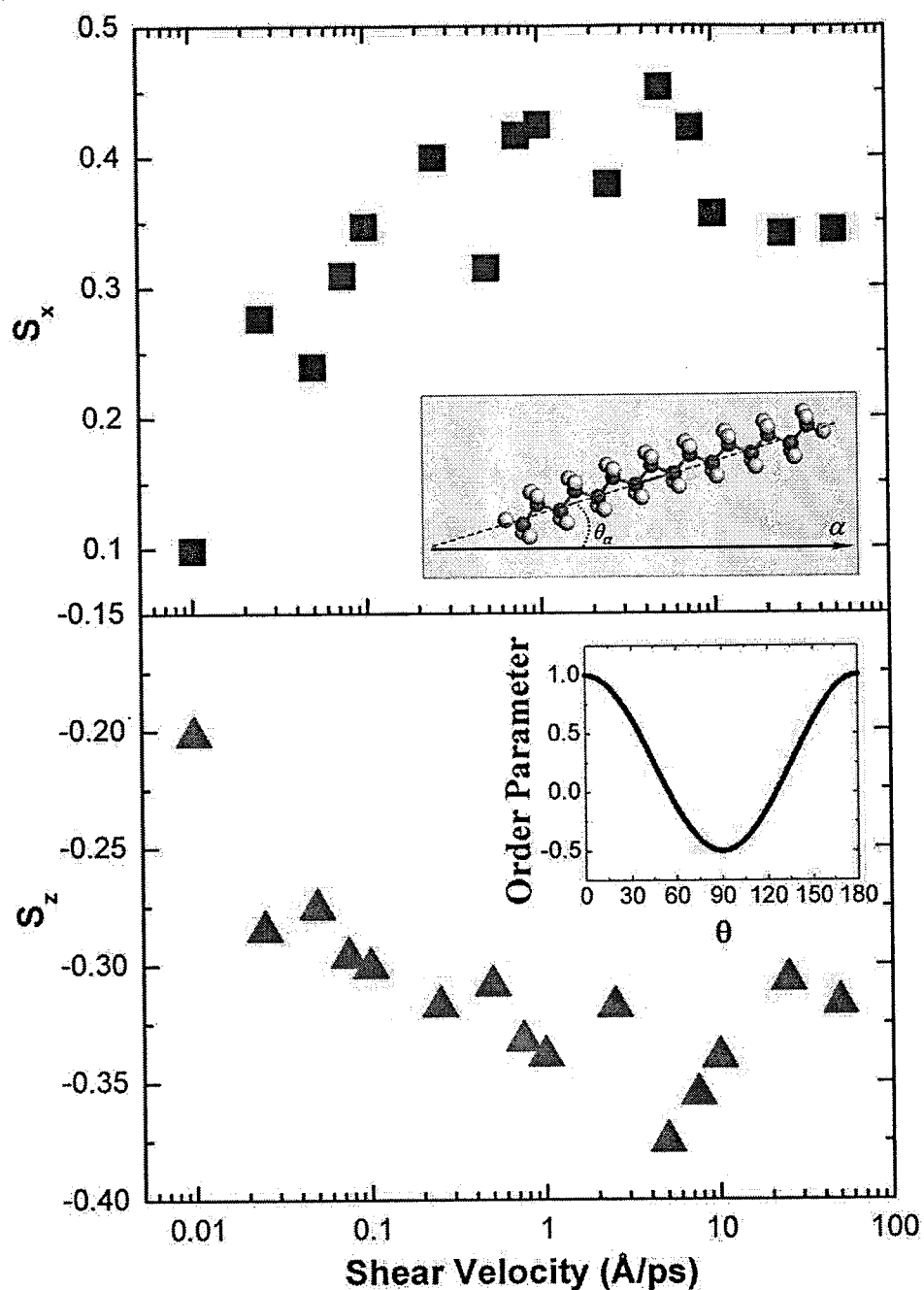


图 3.5 不同剪切速度作用下，反映受限正十六烷分子平均取向的序参量。

黏度和松弛时间是研究受限液体及高分子的动力学性质的关键参数，本文 1.5.1 节中已经进行了讨论。受限效应将减缓液体的动力学响应，从而表现出剪切黏度急剧增加等类固化的行为。在受限液体的相关研究中，松弛时间被定义为受限液体开始发生剪切致稀时的临界剪切率的倒数[109]。黏度表征的是流体本身对流动的抵抗力。当剪切率超过一定的临界值时，液体分子来不及调整变形而

对剪切做出迅速的响应,因此液体首先形成有序分层结构,使得液体层间的滑移更加容易,从而降低了剪切黏度,也即发生剪切致稀现象。根据 Rouse 模型[222],十六烷的松弛时间可以写为:

$$\tau = \frac{6\mu M}{\pi^2 \rho RT}, \quad (3.6)$$

其中 M 是分子量, ρ 和 μ 分别是正十六烷液体在温度 T 时的密度和黏度, $R = N_A k_B$ 是气体常数(gas constant), N_A 是 Avogadro 常数。体相正十六烷液体的松弛时间可以根据(3.6)式估计约为 3.2×10^{-10} s [223]。NEMD 模拟结果也表明,密度为 896 和 753 kg/m³ 的体相正十六烷液体的松弛时间分别为 1.2×10^{-10} s [223] 和 1.88×10^{-10} s [224]。这也可以看出,本节中针对受限正十六烷液体的动力学性质开展的数纳秒的 NEMD 模拟时间已经足够长。

研究表明受限液体的等效黏度远远高于体相液体黏度[109],这可由受限效应引起的液体分子的协同运动来解释。SFA 实验[109]和 MD 模拟[225]都观测到受限液体的剪切致稀行为,即黏度随着剪切率的增加而降低。然而,目前的实验手段尚不能测量液体的局部黏度系数,因此研究受限液体的剪切性质时,都是针对整个液膜厚度内的统计平均得到的等效剪切黏度。Zhu 和 Granick 的研究工作认为流体黏度可能随离壁面间距不同而不同[226]。除此之外,受限液体各个分子层在剪切下的行为,包括结构取向(structural orientation),相对滑动以及相应的黏度系数,在目前的文献中并不多见报道。

图 3.6 给出了受限液体各液体分子层的黏度随剪切速度的变化关系。各液体分子层的编号如图 3.3 中所示,中间的 3-5 层统一归为中间层(the middle layers)。从图 3.6 中可以发现,受限的十六烷的黏度随着离固体壁面的不同间距而不同,这同实验研究中的推论相符[226]。近壁面的液体分子层的黏度要远远高于中间层液体黏度,也就是说,中间层比界面层更具有流动性。当剪切速度超过各自的临界值后,所有的液体分子层均表现出剪切致稀行为,这也暗示各个液体分子层的松弛时间是不一样的。可以推断,近壁面的液体分子层的松弛时间要高于中间层液体的松弛时间。

剪切致稀行为是剪切作用导致的液体内部有序结构的改变[109]。剪切作用下,受限液体来不及松弛至其平衡状态而做出的一种动力学响应[227]。图 3.4 和图

3.5 已经给出了本节的 NEMD 模拟中得到的受限正十六烷液体在剪切作用下有序结构发生的改变。对比图 3.4 和图 3.6，可以发现各个液体分子层的剪切致稀同它们之间的相互滑动有关系。施加到受限液体上的剪切力和它本身对变形的抵抗力之间存在一个竞争关系。当剪切速度超过某一定的值时，发生相对滑动，相应的液体分子层的黏度降低。各液体层的剪切黏度开始减小时对应的剪切速度也相应地符合液体分子层间开始发生相对滑动的剪切速度。此外，如图 3.6 所示，第 1 层和第 7 层的黏性系数的值及变化趋势近似相等，然而第 2 层和第 6 层在剪切速度为 $0.25 \text{ \AA/ps}$ 至 $2.5 \text{ \AA/ps}$ 的范围内有一定的偏差。分析其原因是：正十六烷是长链状分子，故受限液体的分子结构并不是严格对称的，因此即使是在对称的剪切作用下，受限液体内部的分子间力的非对称分布导致了其动力学响应的不对称，这跟本文 1.5.1 节中提到的受限液体中的对称性破缺存在一定联系。

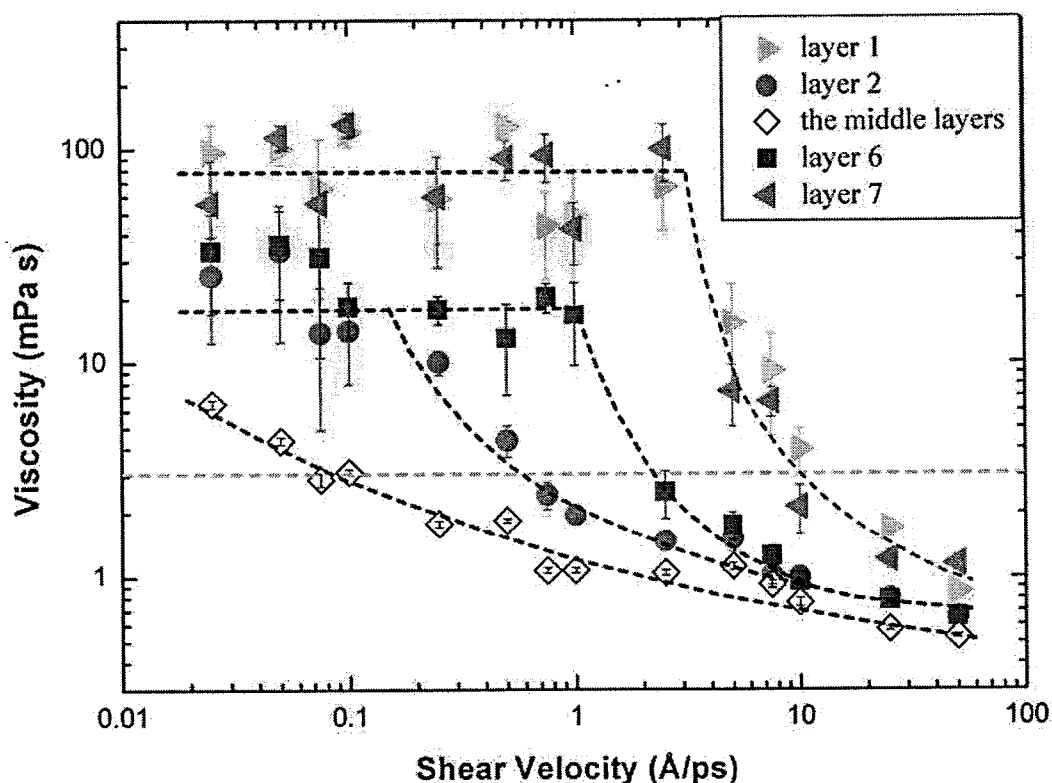


图 3.6 不同的剪切速度作用下，各液体分子层的剪切黏度。水平虚线表示的是正十六烷体相液体的黏度值($\sim 3.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ at 300 K) [228]。

3.3 液滴及前驱膜的铺展动力学研究

3.3.1 研究背景

在本文 1.4.2 中介绍了液滴动态润湿是固液界面跨尺度力学研究的典型问题

[5]。并且在 1.5.2 节中简要介绍了移动接触线问题[15]和 Huh-Scriven 佯谬[132]。Young 方程(1.12)式定义了接触角(contact angle, CA), 也可以称之为表观接触角(apparent CA) θ_{ap} 。实际上, 当考虑接触线附近的润湿行为时, 还需要考虑黏性力及分子间力的影响。此时接触线附近的液滴轮廓有所改变, 以此可定义微观接触角(microscopic CA)或真实接触角(actual CA) θ_{ac} [15], 如图 3.7(a)所示。

移动接触线问题的理论建模中存在的两个重要挑战[11]: (1) 接触线附近流动行为的描述, 及其对宏观流动的影响。以色列学者 Pismen 用谚语“Tail wags the dog (小人物掌权)”来描述接触线附近前驱膜等纳米尺度现象的力学行为在动态润湿行为的重要作用。(2) 接触线附近宏观流动和微观流动的不同描述之间的匹配。仅仅给出移动接触线问题的数学描述并不完备[229], 而需要考虑各种物理力学作用机制。针对该跨尺度固液界面力学问题, 考虑分子间力的宏观描述和从分子层次出发的 MKT 理论等微观描述需要进行合理地匹配[96]。

标度率(scaling law)被广泛应用于液滴动态铺展的研究中[11]。标度率是指液滴在铺展过程中, 与基底接触的半径 R 随时间 t 的变化满足一定的幂律关系, 即:

$$R \sim t^n. \quad (3.7)$$

表 3.2 中列出了不同物理机制作用下的液滴铺展的标度率。从中可以看出, 不同的维度及不同的物理机制, 对应的液滴铺展的幂指数是不同的。

表 3.2 不同物理机制作用下的液滴铺展的标度率[11]

问题维度	物理机制	n 的理论值	相关参考文献
三维	表面张力-黏性力	1/10	[230]
二维	表面张力-黏性力	1/7	[231]
三维	重力-黏性力	1/8	[232]
二维	重力-黏性力	1/5	[232]
二维	分离压力-黏性力	1/2	[209]
三维	分离压力-黏性力	1/2	[233]

液滴铺展的前端, 在分离压力的作用下, 所形成的一层厚度仅在分子特征尺度的液膜。在分离压力的梯度作用下, 前驱膜在固体表面上发生铺展[5]。而且

从表 3.2 中可以看出,分离压力作用下前驱膜的铺展较之表面张力或重力作用下液滴的铺展更快。一般认为,Hardy 与 1919 年首先提出的前驱膜的概念[234]。1980 年至 1990 年间,de Gennes 在其多篇文章中,对动态润湿及前驱膜,进行了系统而深入地分析,给出了关于前驱膜的简单而又具有深刻物理意义的理论模型[5,209]。随后,前驱膜的实验观测[87,235-243]和 MD 模拟[133,210,244]成为研究者关注的热点问题。针对前驱膜进行观测的主要实验手段有:基于椭圆偏振(ellipsometry)光学成像技术[235-239],光电相移激光反馈干涉仪(electro-optically phase-shifting laser feedback interferometer, psLFI)[87],原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)[240,241],环境扫描电子显微镜(Environmental Scanning Electron Microscopy, ESEM)[242],落射荧光倒置显微镜(epifluorescence inverted microscopy)[243]等等。

1986 年,Léger 等人实验观测了 PDMS 液滴在硅晶片上铺展形成的前驱膜[235]。接着他们的进一步实验研究表明:接触角越小,前驱膜的厚度越大,前驱膜同体相液滴之间的过渡区域的宽度越大[236]。Cazabat 等人在实验中观测到了液滴铺展过程中形成的多层前驱膜[237]。McKinley 等人研究表明前驱膜的铺展长度同毛细数 Ca 之间的关系符合理论估计[87]。Sheiko 等人使用 AFM 研究了分子刷形状的液体分子形成的液滴的前驱膜铺展的速率并验证了前驱膜 $t^{1/2}$ 的铺展标度率[240],另外还发现了铺展过程中的一种新的流动指进失稳(fingering instability)[241]。Bormashenko 等人观测到了水滴在粗糙表面上铺展的前驱膜[242]。Hoang 等人给出了过渡区域和前驱膜区域的液滴形貌[243]。

3.3.2 基于润滑近似理论推导液滴铺展的标度率

针对表 3.2 中给出的不同物理机制作用下的液滴铺展的标度率,本节将结合 2.4 节中介绍的基于润滑近似理论的液膜厚度演化控制方程进行分析。

(1) 液滴特征尺寸小于毛细尺度,只考虑表面张力和黏性力作用。

二维情况下,(2.20b)式可以化简为:

$$\mu \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{3} \gamma_{lv} \frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \right) = 0. \quad (3.8)$$

不可压缩流体的连续性方程为

$$\int_0^{R(t)} h(x, t) dx = \frac{1}{2} \Omega, \quad (3.9)$$

其中 Ω 是液滴的体积。

(3.8) 和 (3.9) 两式描述的问题的相似变量 (similarity variable) 和相似解 (similarity solutions) 的形式分别为:

$$\xi = \left(\frac{\gamma_{lv} \Omega^3}{24\mu} \right)^{-1/7} x t^{-1/7}, \quad (3.10)$$

$$h(x, t) = \frac{1}{2} \xi_R^{-1} \left(\frac{24\mu\Omega^4}{\gamma_{lv}} \right)^{1/7} t^{-1/7} \phi \left(\frac{\xi}{\xi_R} \right), \quad (3.11)$$

其中, ξ_R 是 $x=R(t)$ 时 ξ 的值。由此可得:

$$R = \xi_R \left(\frac{\gamma_{lv} \Omega^3}{24\mu} \right)^{1/7} t^{1/7} \sim t^{1/7}. \quad (3.12)$$

在三维情况中, 可以给出(3.8)和(3.9)两式在柱坐标中的形式, 分别为:

$$\mu \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{3} \gamma_{lv} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r h^3 \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right] \right\} = 0. \quad (3.13)$$

$$2\pi \int_0^{R(t)} r h(r, t) dr = \Omega. \quad (3.14)$$

可得三维情况中的铺展标度率为:

$$R = \xi_R \left(\frac{\gamma_{lv} \Omega^3}{24\mu\pi^3} \right)^{1/10} t^{1/10} \sim t^{1/10}. \quad (3.15)$$

(2) 液滴尺寸大于毛细尺度, 考虑重力和黏性力作用。

二维情况下, (2.20b) 式可以化简为:

$$\mu \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{1}{3} \rho g \frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial h}{\partial x} \right) = 0. \quad (3.16)$$

根据(1)中的分析, 结合(3.9)式, 易得:

$$R = \xi_R \left(\frac{\rho g \Omega^3}{24\mu} \right)^{1/5} t^{1/5} \sim t^{1/5}. \quad (3.17)$$

类似地，在三维情况中对控制方程的柱坐标形式分析可得， $R \sim t^{1/8}$ 。

(3) 液滴大小在分子特征尺度的量级上，考虑分离压力和黏性力的作用。

二维情况下，(2.21b)式可以化简为：

$$\mu \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{A}{6\pi} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial x} \right) = 0. \quad (3.18)$$

分析可知，

$$R = \xi_R \left(\frac{A}{3\pi\mu\Omega} \right) t \sim t^1. \quad (3.19)$$

需要说明的是，(3.19)式是只考虑分离压力和黏性力的作用下，完全润湿固体表面的液膜铺展的一种极限情况。对于一般的液滴动态润湿中前驱膜铺展受分离压力、黏性力和表面张力共同作用。这两种情况是不同的。前驱膜铺展的标度率的指数应在(1)和(3)两种情况之间，即 $1/7$ 和 1 之间。文献中已经给出了前驱膜铺展 $R \sim t^{1/2}$ 的标度率[209,233,240,243]。文献[209]中给出的标度率，其控制方程为

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[D(h) \frac{\partial h}{\partial x} \right] = 0. \quad (3.20)$$

其中 $D(h) = A/(6\pi\eta h)$ 是前驱膜的扩散系数。分析(3.20)式中可得： $R \sim D(h)t^{1/2}$ 。

3.3.3 液滴动态润湿的跨尺度实验观测

本节结合课题组已经搭建起的跨尺度界面物理力学研究实验平台，针对液滴铺开展开了初步的实验研究。实验中的液滴是溶有球形分子刷(globular brush)的氯仿，体积约为 $0.33 \mu\text{l}$ ，接触半径约为 $150 \mu\text{m}$ 。球形分子刷直径约为 $2\sim 3 \text{ nm}$ ，其核心部分为 3-azido-2-(2-bromo-2-methylpropanoyloxy)propyl methacrylate (AzBrMA)形成的聚合物，侧链为聚乙二醇(polyethylene glycol)和甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)[245]。基底为实验前劈解的云母片(muscovite mica, V-1, Electrom Microscopy Sciences, USA)。为防止实验中氯仿蒸发，所有过程是在水环境中进行的。接触角测量仪可以获得表观接触角 θ_{ap} 的信息，如图 3.7(b)。

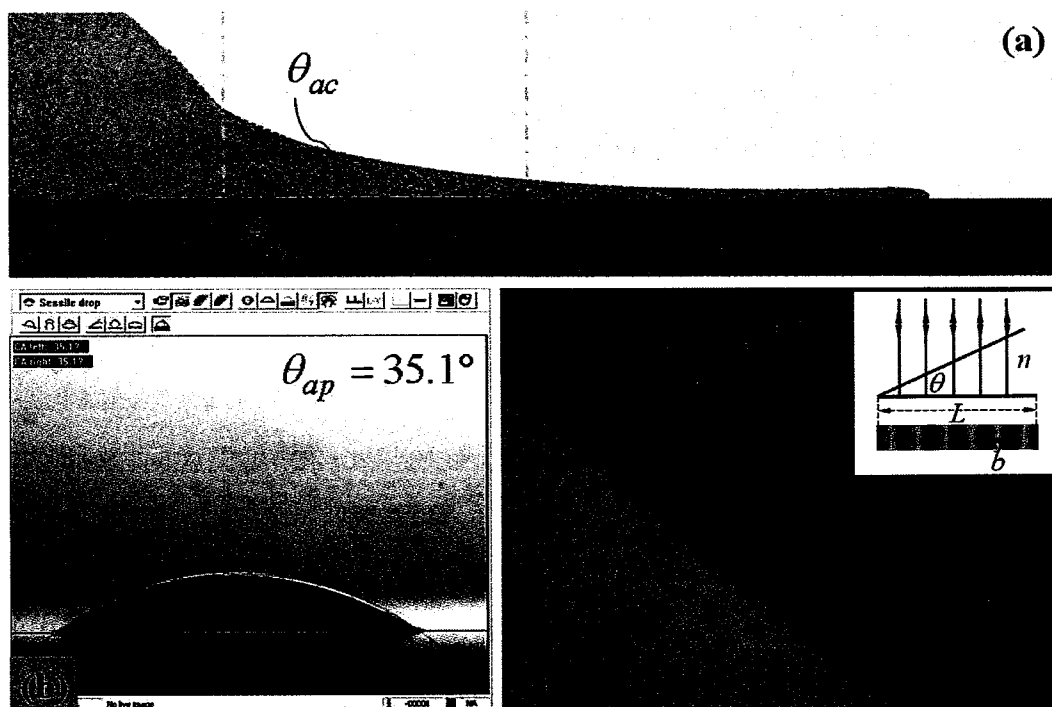
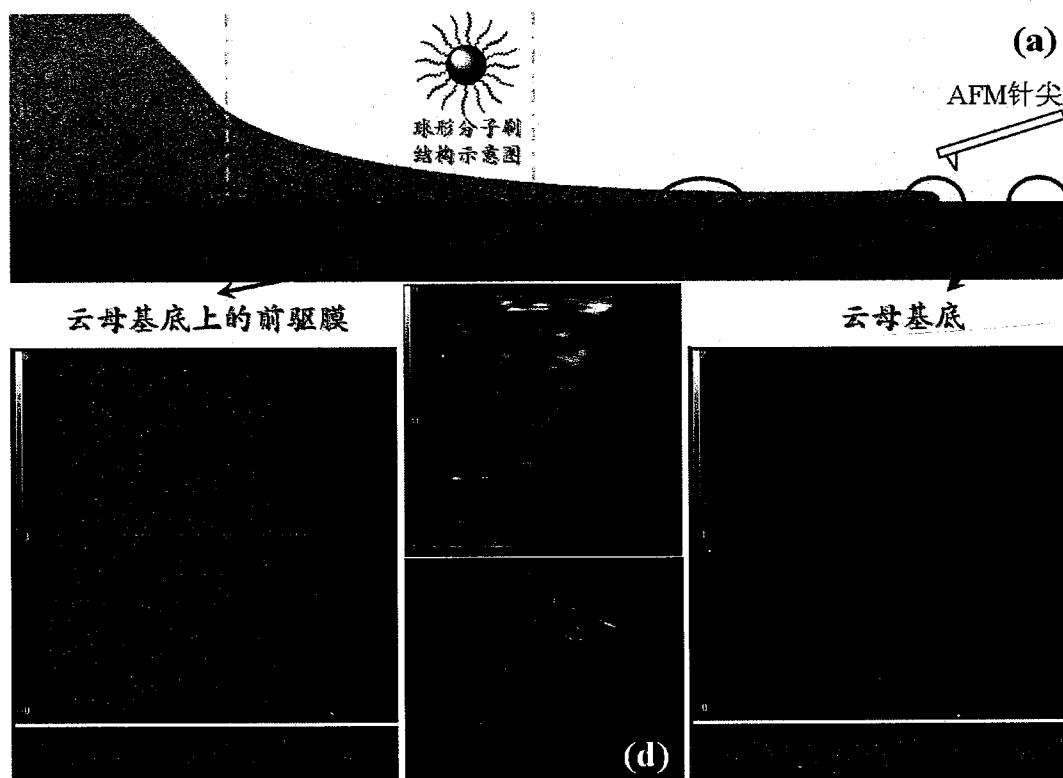

 图 3.7 实验测量液滴的表观接触角 θ_{ap} 和真实接触角 θ_{ac}


图 3.8 液滴铺展中前驱膜的实验观测：(a) 实验示意图；(b) 溶有球形分子刷的前驱膜的 AFM 扫描形貌；(c) 边缘部分；(d) 光滑云母基底的 AFM 扫描形貌。

在光学显微镜(Union DZ3)下基于薄膜干涉原理可以计算出液滴前端的过渡区域的真实接触角 $\theta_{ac} \approx \lambda/2nb$, 其中 λ 为入射波长, n 为折射率, b 为条纹间距, 如图 3.7(c)。AFM 实验结果发现: 在液滴铺展的前端, 可以观测到 2~3 nm 左右的规则起伏, 符合球形分子刷的大小, 如图 3.8(b)。图 3.8 中也给出了前驱膜前段边缘部分的信息, 如图 3.8(c)和(d)。云母基底表面可以达到原子级光滑, 表面粗糙度在 Å 的量级, 如图 3.8(e)。实验是在温度为 22 °C, 相对湿度为 25%的环境中进行的。

3.4 本章小结

本章受限液体和纳米润湿中跨尺度力学问题的两个典型实例: 受限液体在剪切作用下的动力学响应、液滴及前驱膜的铺展动力学行为, 讨论了固液界面中的跨尺度力学问题及其物理力学机制。主要有以下结论:

(1) MD 模拟研究了受限简单液体的密度震荡特性和剪切黏度的尺寸效应。针对受限正十六烷液体, 研究了剪切作用对其分子结构及动力学性质的影响。研究表明, 受限的十六烷的黏度随着离固体壁面的不同间距而不同, 近壁面的液体分子层的黏度要远远高于中间层液体黏度。当剪切速度超过各自的临界值后, 各液体分子层均表现出剪切致稀行为。

(2) 基于润滑近似理论得到的液膜厚度控制方程, 给出了液滴铺展的标度率的推导。结合课题组已经搭建起的跨尺度界面物理力学研究实验平台, 针对液滴润湿及前驱膜的铺开展开了初步的实验研究。

第四章 液滴合并诱发垂直方向自推进行为的尺寸效应

4.1 研究背景概述

近年来,随着“数字微流体(digital microfluidics)”技术[12]的不断发展,液滴的动力学行为,包括液滴启动[246]、液滴碰撞[247]、液滴铺展[11]、液滴运输[248]等方面的研究成为国内外学者关注的热点问题[183]。图 4.1 是我们在实验中观测到的液滴从一定的高度自由下落,与 PDMS 基底上的一静止液滴发生对心碰撞弹起的动态过程,液滴显示出很好的弹性。基于 Hertz 弹性理论给出两个液滴的接触时间为约 20~30 ms,与 Lord Rayleigh 特征时间在同一个数量级上[247]。

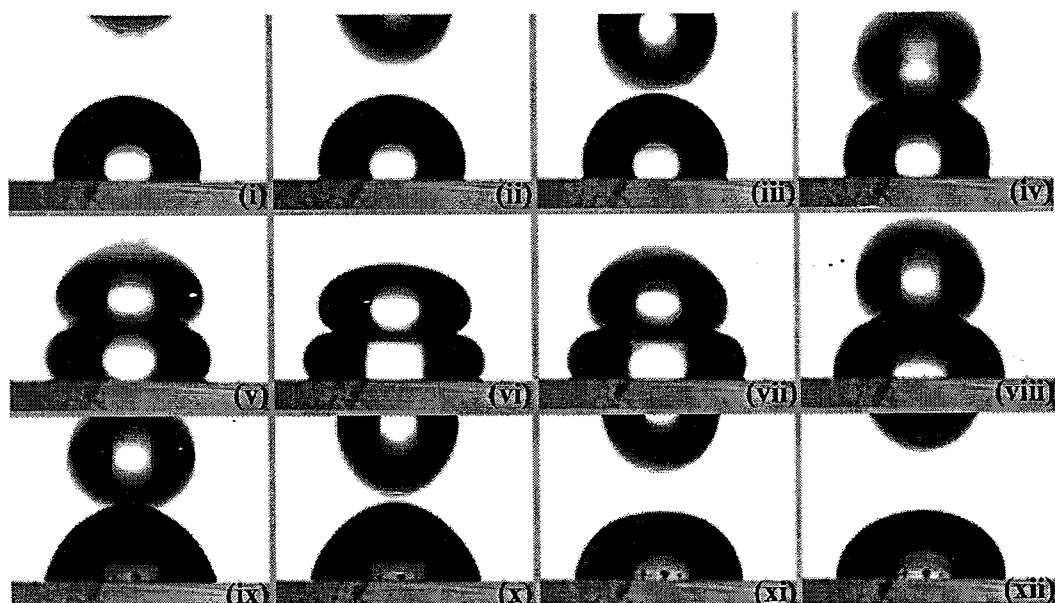


图 4.1 液滴碰撞后反弹的动力学过程[247]。碰撞时液滴速度约为 0.28 m/s, Weber 数约为 1.47。两帧图像之间的时间间隔为 5.0 ms。

外加的温度场、电场、热场会引起表面张力梯度,从而引起界面处液体的物质运输,方向是从低表面张力区域往高表面张力区域[12]。基于该类方法对液滴的驱动将在开发新型的淡水采集材料,设计微型能源转化装置方面具有潜在应用。研究发现,固体表面微纳结构直接影响液体在其上的润湿行为,具有特殊微纳结构的超疏水表面可以保持稳定的逐滴冷凝模式,不需要附加涂层,可作为高效冷凝热传导表面,如图 4.2(a-b)[213]。表面微纳结构和表面能梯度所引起的液滴驱动现象,也为冷凝传热界面材料的研究提供了新的启发[249]。微米图案化的亲疏水二元协同表面能够有效地驱动冷凝液滴从疏水区向亲水区移动,液滴在亲水区内部仍可以凭借亲水区本身的微米形状梯度驱动力而移动,如图 4.2(c-f)。

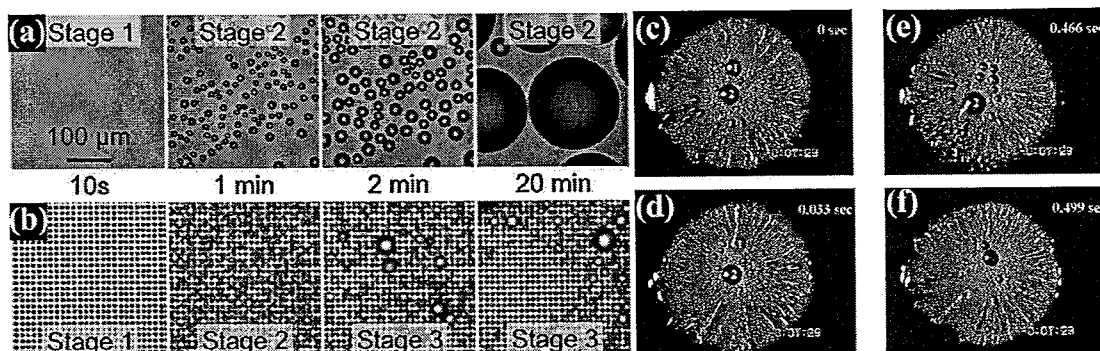


图 4.2 固体表面微纳结构和表面能梯度对液滴润湿的影响。(a): 光滑疏水表面液滴冷凝后仍黏附在表面, 对冷凝传热产生阻碍作用; (b): 纳米粗糙化的超疏水表面冷凝液滴融合时的动能可将融合后的液滴抛离表面, 使得表面保持较高的传热效率[213]; (c-f): 具有化学梯度的疏水表面能驱动液滴从疏水区向亲水区运动[249]。

近期, 发展利用从 Wenzel 状态[250]到 Cassie-Baxter 状态[251]的转变来清除固体表面液体的技术也得到了广泛的关注[252], 如振动激发的去润湿(vibration-induced dewetting)[253]和脉冲加热(impulse heating)[254]。这些方法都涉及使用额外的能量, 例如机械能和电能, 来克服两个润湿状态之间的能垒。超疏水表面的使用可以有效地降低该能垒[184], 而且在超疏水表面的凝结实验发现了液滴合并诱发的液滴迅速运动[213,255-257], 如图 4.3 所示。此时, 液滴也表现出明显的弹性, 类似于液体在垂直方向碰撞导致的反弹。然而, 此过程所需要的能量是液滴合并后释放的表面能提供的, 而不是由外界输入的。Boreyko 和 Chen 给出了一个简单的标度分析, 假设所有释放的表面能都转化成了合并后液滴的动能[213], 仅能在较大尺度上($r > 50 \mu\text{m}$)一定程度地解释实验现象。该过程背后的物理机制仍然不清楚, 目前还没有能量和动力学之间关系的定量解释。

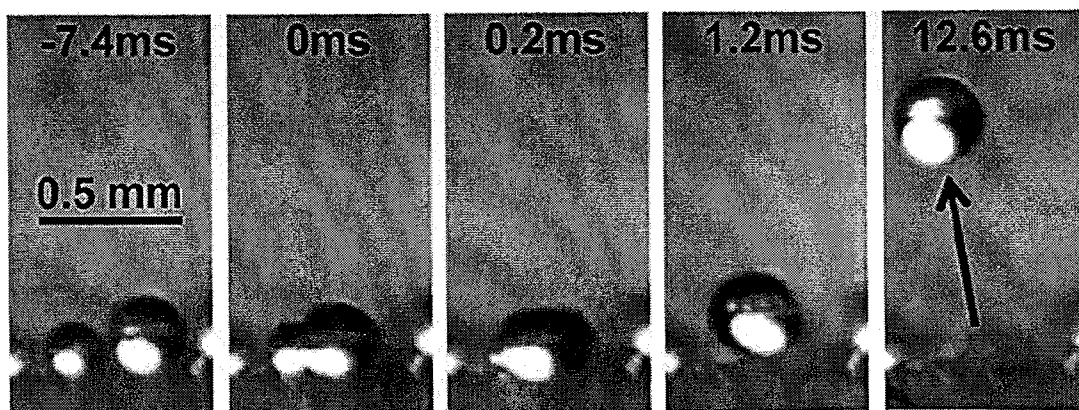


图 4.3 超疏水表面上液滴合并诱发垂直方向上的自推进行为[213]

4.2 理论模型的建立

本文提出了针对该动态过程定量分析的理论模型，其中合并后液滴的动力学行为由表面能，动能，黏性耗散能量的平衡所决定。

所研究的液滴尺寸远小于毛细尺度，因此在分析中，重力势能可忽略不计。两个半径分别是 r_1 和 r_2 的液滴之间的相互作用能为[10]

$$W = -A_H \frac{r_1 r_2}{6D(r_1 + r_2)}, \quad (4.1)$$

其中， A_H 是 Hamaker 常数， D 是两个液滴之间的距离。分析可知该相互作用能要比该问题中的表面能和黏性耗散能量小 6 到 7 个数量级。因此在理论分析中可以忽略该相互作用能。

本文研究的是超疏水粗糙表面上两个大小相同的液滴。实际上，该方法经过改进后可以用于其它涉及多个液滴合并的更复杂情况。两个液滴的半径均为 r ，合并后形成一个新的液滴，半径为 R ，如图 4.4 所示。不考虑重力的情况下，合并后液滴的平衡形状是一个球冠，接触角为 θ 。

超疏水粗糙表面上每个静止液滴的表面能可以写为[258]:

$$E_S = \gamma_{lv}A_{lv} + \gamma_{sl}A_{sl} + \gamma_{sv}A_{sv}, \quad (4.2)$$

其中 A 是界面面积，下标 s , l 和 v 分别表示固体，液体和气体。对半径为 r 的液滴与粗糙表面构成的体系来说，表面能可以写为

$$E_S = \gamma_{lv}\pi r^2 [2 - 2\cos\theta - \Psi(f)\sin^2\theta] + \gamma_{sv}A_{tot}, \quad (4.3)$$

其中， A_{tot} 是固体基底表面的总面积，

$$\Psi(f) = r_f f \cos\theta_Y + f - 1, \quad (4.4)$$

其中， r_f 是润湿表面的粗糙度比(roughness ratio)，即被润湿的固体表面的真实面积（考虑粗糙度而计算出的面积）与其表观面积的比值； f 是固体表面被润湿的比例， θ_Y 是针对理想固体表面定义的 Young 接触角。在合并之前，液滴处于 Wenzel 状态，即 $f=1$ 。根据(4.3)式，两个半径均为 r 的液滴与超疏水表面构成体系的表面能为：

$$E_{S0} = 2\gamma_{lv}\pi r^2 \left[2 - 2\cos\theta - (r_f f \cos\theta_Y + f - 1)\sin^2\theta \right] + \gamma_{sv}A_{tot}, \quad (4.5)$$

合并后的液滴与超疏水表面构成体系的表面能为：

$$E_{S1} = \gamma_{lv}\pi R^2 \left[2 - 2\cos\theta - (r_f f \cos\theta_Y + f - 1)\sin^2\theta \right] + \gamma_{sv}A_{tot}, \quad (4.6)$$

合并过程中，可以发现 Wenzel 到 Cassie-Baxter 状态的转变[213]。这意味着，液滴合并前后，类似(4.5)和(4.6)式的表面能的表达式中的参数 r_f 和 f 需要有相应改变。本文用 $\Psi_W(f)$ 和 $\Psi_C(f)$ 来分别区分 Wenzel 和 Cassie-Baxter 状态的系数。假设液滴合并前后的表观接触角不发生改变，考虑合并过程中的质量守恒，即 $R^3 = 2r^3$ ，液滴合并前后表面能的变化差异为：

$$\Delta E_S = E_{S0} - E_{S1} = \gamma_{lv}\pi r^2 \left\{ (2 - 2^{2/3})(2 - 2\cos\theta) + [2^{2/3}\Psi_C(f) - 2\Psi_W(f)]\sin^2\theta \right\}, \quad (4.7)$$

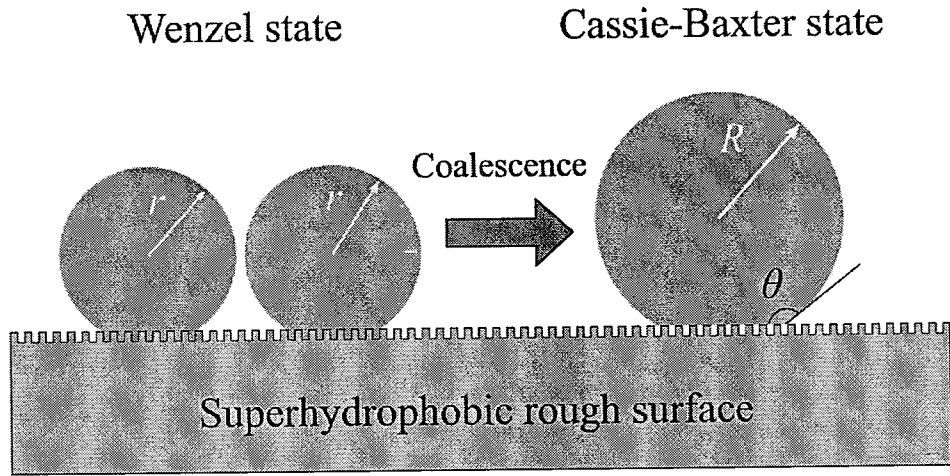


图 4.4 在超疏水粗糙表面上两个液滴合并形成一个大液滴的示意图。图中给出了 Wenzel 状态到 Cassie-Baxter 状态的转变。

合并过程中，液体相互混合流动过程中的黏性作用会引起能量耗散。每个液滴的黏性能量耗散可以近似的估计为[259]：

$$E_{vis} = \int_0^\tau \int_{\Omega'} \Phi d\Omega' dt \approx \Phi \Omega \tau, \quad (4.8)$$

其中， Φ 是耗散函数

$$\Phi = \frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)^2 \approx 12\mu \left(\frac{U}{r} \right)^2, \quad (4.9)$$

Ω 是每个液滴的体积, μ 是液体黏度, 特征时间 τ 可由下式给出

$$\tau \approx \sqrt{\frac{\rho r^3}{\gamma_{lv}}} \quad (4.10)$$

合并开始发生时, 液滴内部的毛细压强, $\Delta p = 2\gamma_{lv}/r$, 将会加速液滴在水平方向上的运动[260]。因此, 每个液滴的平均速度为

$$U \approx \tau \cdot \Delta p \cdot \pi r^2 \frac{1}{4\rho\pi r^3/3} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\gamma_{lv}}{\rho r}} \quad (4.11)$$

通过式(4.8)-(4.11), 可以得到液滴合并过程中的每个液滴的黏性能量耗散为:

$$E_{vis} \approx 36\pi\mu \sqrt{\frac{\gamma_{lv} r^3}{\rho}} \quad (4.12)$$

液滴合并后的总能量包括表面能和合并液滴的动能。通过考虑液滴合并前后系统的总能量守恒, 可得合并后形成的液滴的动能为:

$$E_K = \gamma_{lv}\pi r^2 \left\{ \left(2 - 2^{2/3} \right) (2 - 2\cos\theta) + \left[2^{2/3} \Psi_C(f) - 2\Psi_W(f) \right] \sin^2\theta \right\} - 72\pi\mu \sqrt{\frac{\gamma_{lv} r^3}{\rho}} \quad (4.13)$$

4.3 结果讨论

通过(4.13)式可以看出, 液滴合并后的动能依赖于合并前液滴尺寸及固体基底粗糙表面的润湿性质。如果合并后的液滴能够产生自推进(self-propelled)行为, 需要 $E_K > 0$ 。合并后产生的动能来自黏性耗散和表面能的竞争结果, 可以用 Ohnesorge 数来表征, 本文 1.4.1 节中已经介绍了黏性特征尺度的概念。如果 Ohnesorge 数大于 0.1 的临界值[85], 则表明在合并过程中黏性耗散占主导地位。因此, 没有足够的自由能来引发自推进行为。这对应着小液滴($r < 5 \mu\text{m}$)的合并行为, 跟 Boreyko 和 Chen 实验观察到的“immobile coalescence”是一致的[213]。

一旦发生自推进现象, 合并后液滴的速度 V 通过(4.13)式可得到:

$$V = \sqrt{\frac{\gamma_{lv}}{\rho r}} \left[\frac{3}{4} C(f, \theta) - 54 \frac{\mu}{\sqrt{\rho \gamma_{lv} r}} \right]^{1/2}, \quad (4.14)$$

其中 $C(f, \theta)$ 是(4.13)式中的花括号内的系数, 只跟固体表面的润湿性质及粗糙度有关。如果考虑光滑表面, 则有 $C(f, \theta) = (2 - 2^{2/3})(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$ 。可以发现, 中括号内的第二项为 Ohnesorge 数。而中括号前面的系数, 实际上是由 Weber 数等于 1 时确定的特征速度。

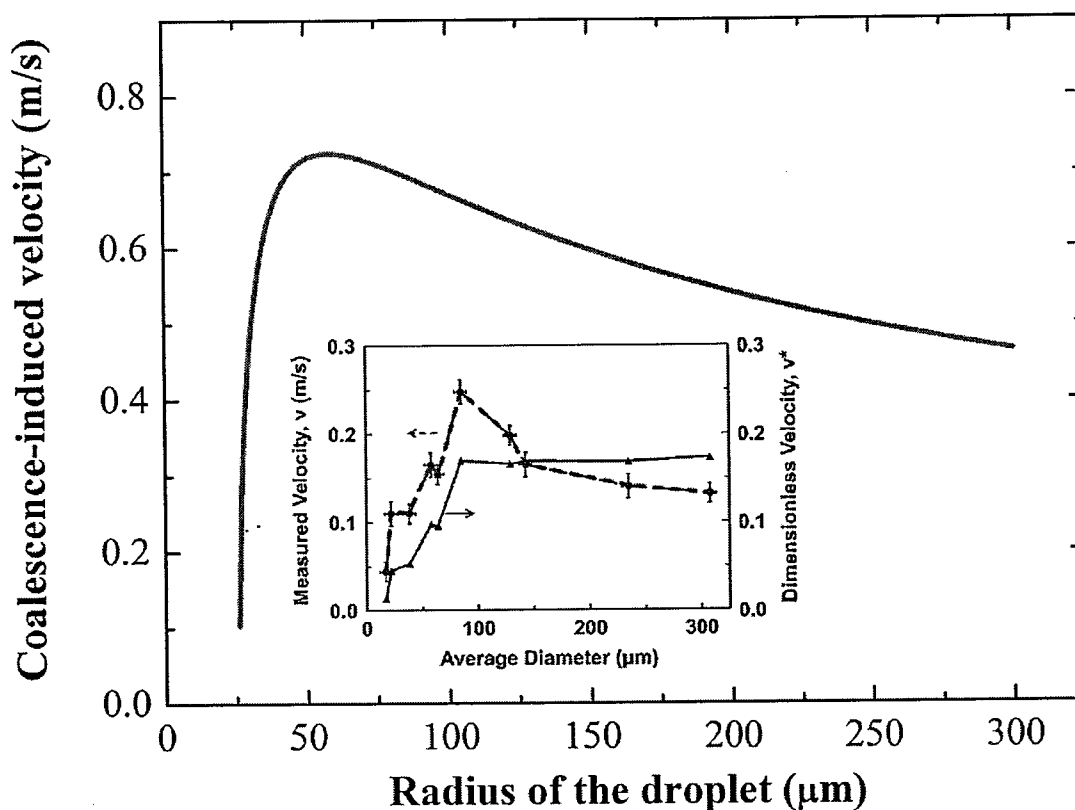


图 4.5 合并后液滴的速度跟液滴半径之间的关系。中间插入图为实验结果[213]。计算时采用的参数为: $\theta = 170^\circ$, $\theta_Y = 160^\circ$, $r_{fw} = 1.5$, $f_W = 1.0$, $r_{jc} = 1.0$, $f_C = 0.5$ 。水在 20°C 时的性质, $\rho = 998.23 \text{ kg/m}^3$, $\gamma_{lv} = 72.75 \text{ mN/m}$, $\mu = 1.0087 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ [261]。

接下来的计算将用到水在 20°C 时的性质, 如 $\rho = 998.23 \text{ kg/m}^3$, $\gamma_{lv} = 72.75 \text{ mN/m}$, $\mu = 1.0087 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ [261]。不适一般性, 其它的参数假设为: $\theta = 170^\circ$, $\theta_Y = 160^\circ$, $r_{fw} = 1.5$, $f_W = 1.0$, $r_{jc} = 1.0$, $f_C = 0.5$ 。在图 4.5 中给出了使用这些参数计算得到的合并后液滴的速度跟液滴尺寸之间的关系。需要说明的是, 这些参数的选择对最终结果仅产生很有限的影响, 并不会改变速度的尺寸效应的理论分析的趋势, 如图 4.6。从图 4.5 中可以明显的看出, 小液滴合并过程中, 黏性耗散占主导作用, 不发生自推进现象。对于稍大尺寸的液滴, 可以看到合并后的速度首先随着液滴半径的增加达到一个最大值, 然后随着液滴半径的增加而减小。需要指出的是, 本文的理论分析是基于忽略重力效应的假设的。对于超过毛细尺度

l_c 的液滴，虽然黏性效应可以忽略不计，但重力势能的改变将消耗液滴合并后表面能的释放，因此该情况下也观测不到自推进行为。

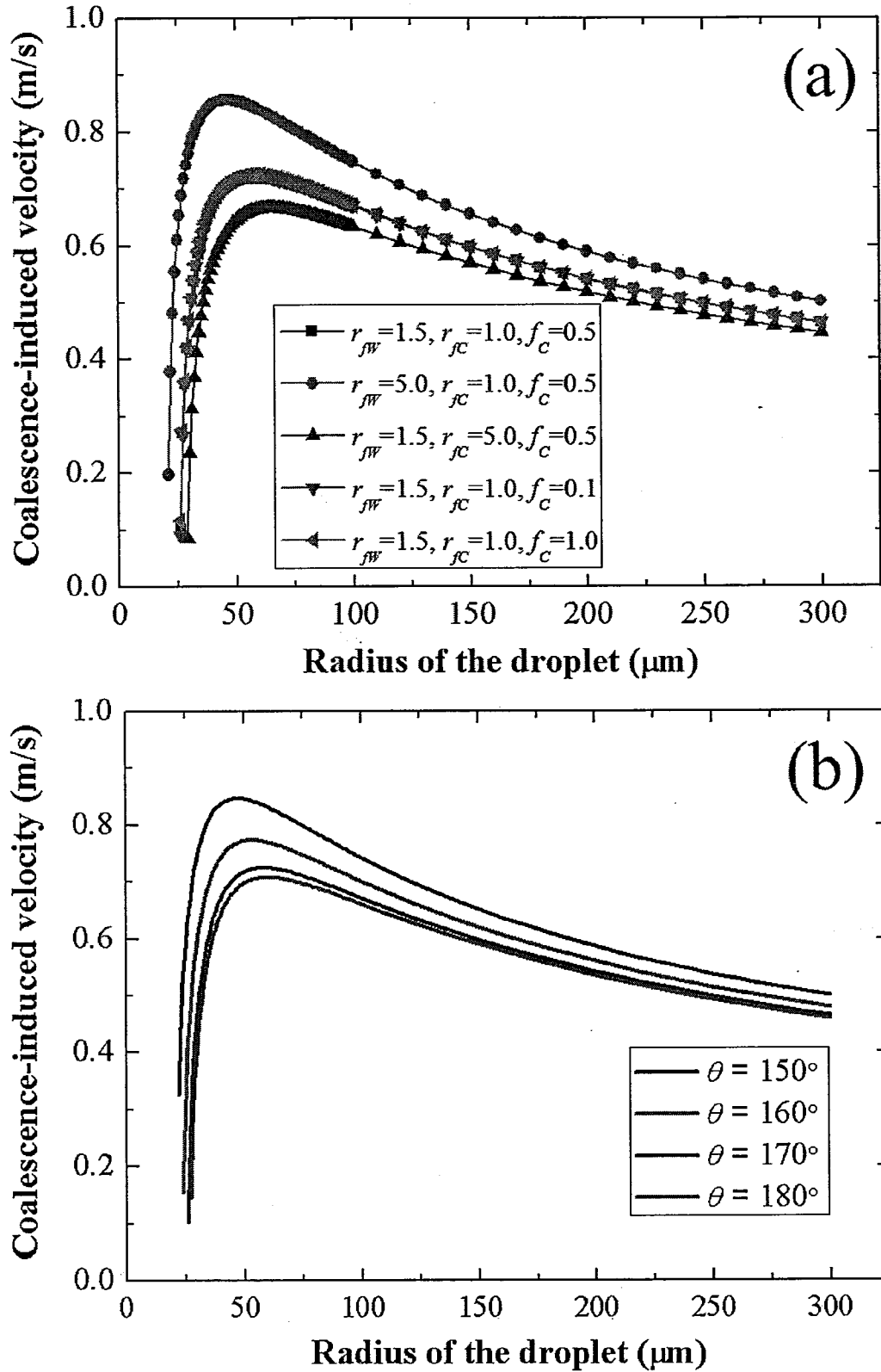


图 4.6 计算时选取的参数对合并后液滴速度的尺寸效应的影响：(a) 粗糙超疏水表面的几何特征；(b) 超疏水表面的润湿性质。

本文考虑黏性耗散而给出的超疏水表面上两个液滴合并后生成的大液滴在垂直方向上的自推进行为的理论分析，可以描述 Boreyko 和 Chen 的实验结果的几个主要特征，包括：

(1) 合并后的液滴速度随着液滴半径的增加到一个最大值，然后随着液滴半径的增加而减小。这是该过程中惯性能，表面能，黏性耗散能，重力势能相互竞争的结果。

(2) 合并后液滴速度的最大值大概当合并前的液滴半径约为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 时发生，这跟实验结果是一致的。

(3) 虽然速度的理论值要比 Boreyko 和 Chen 的实验测量值要大 2-3 倍，但是它们在一个数量级上。

进一步分析(3)中提到的理论值与实验值之间的误差来源，可以发现：一方面，虽然本文研究引入了对黏性耗散的定量分析，如(4.8)-(4.12)各式，但黏性耗散的真实情况要比本文的理论模型还要复杂。

另一方面，实验观测中得到的液滴速度实际上是合并后的液滴离开固体表面时候的速度。而理论模型中给出的是两个液滴合并后的动能，如果考虑到合并后的液滴从固体表面脱离到弹跳刚刚开始发生这个过程中克服固液之间的黏着功，则(4.7)式应改写为：

$$\Delta E'_S = E_{S0} - E'_{S1} = \gamma_{lv}\pi r^2 \left[4(1 - 2^{2/3} - \cos\theta) - 2\Psi_W(f)\sin^2\theta \right]. \quad (4.15)$$

对比(4.7)式和(4.15)式，可以发现，对于超疏水表面，一般来说，有： $\Delta E'_S < \Delta E_S$ 。因此，实验中得到的合并后液滴的跳起速度要比本文理论分析(4.14)式给出的速度值小。

综上所述，本节研究强调了考虑黏性耗散在超疏水粗糙表面上的两个液滴合并后引起的自推进行为相关研究中的重要性。理论分析表明，自推进行为仅当合并前液滴的尺寸在几个微米到几个毫米之间，其实也就是在本文 1.4.1 节中介绍的黏性特征尺度和毛细尺度之间，此时跟黏性耗散和重力势能相比，表面能占据主导地位。特别地，本文研究表明，考虑能量守恒的平衡方法可以用来预测两个相同大小的准静态液滴合并后引起的垂直方向运动的速度。合并后液滴的速度具有尺寸效应，这跟实验结果一致。通过用化学处理的方法修改固体基底表面或液

滴表面性质及控制液滴大小,可以将合并导致的自推进行为应用到自清洁,淡水采集,微型能源转化,微流体技术以及芯片实验室器件中。

4.4 本章小结

本章通过理论建模研究了超疏水表面上的两个大小相等的液滴,合并后生成的新液滴在垂直方向上自推进行为。主要有以下结论:

(1) 给出了考虑黏性耗散描述超疏水表面上两个液滴合并后引起的自推进行为的理论模型,准确地描述了该行为的尺寸效应。

(2) 研究表明,自推进行为仅发生在当合并前液滴的尺寸在几个微米到几个毫米之间的情况,即液滴尺寸介于黏性特征尺度和毛细尺度之间,此时表面能跟黏性耗散和重力势能相比,占据主导地位。

(3) 该模型给出了合并后液滴速度的定量表达式,合理地描述了实验中的几个主要特征,理论值跟实验值趋势相同,大小在同一数量级上。

第五章 纳流动中的滑移边界条件

5.1 研究背景概述

滑移边界条件及其机制是近两百年来流体力学领域长期未能解决的历史争论问题[262]。Bernoulli, Euler, Coulomb, Darcy, Navier, Helmholtz, Poisson, Poiseuille, Stokes, Hagen, Couette, Maxwell, Prandtl, Taylor 等著名的科学家或流体力学家都对该问题进行过研究[16]。Navier 于 1823 年开创性地提出了一个线性的滑移边界条件[71], 认为固液界面间的切向相对速度正比于剪切率, 即 $V_s = L_s \dot{\gamma}$, 其中 L_s 是滑移长度, 为一常数, $\dot{\gamma}$ 表示剪切率。对于宏观尺度的流动, 固液界面之间无切向相对速度的假设, 能很好地描述实验中测量的速度分布, 因此无滑移边界条件已被广泛采纳[263,264]。然而, 该假设的物理机制及其在微纳尺度下的适应性仍存在争论。微纳尺度下的表界面效应和尺度效应显著, 此时流体的运动特性与宏观尺度下的流动问题有着本质区别[147]。微纳米流动不仅是物理和力学等基础领域的研究兴趣所在[265], 而且在微纳流动器件设计[54,56,266]和生物离子通道[267]等方面也有重要的实际应用。近期的实验研究[156,226,268-274]和 MD 模拟[76,158-161,167,275,276]均已证明, 固液界面之间存在明显的切向相对运动, 这表明在微纳尺度下无滑移边界条件是不成立的。因此, 在微纳流动的相关研究中必须考虑采用滑移边界条件。

在过去的几十年中, 对滑移边界条件的研究引起了国际上该领域学者的广泛重视, 并取得了若干突出进展[17,68,69,75,277], 但是针对边界滑移仍存在一些不明确和有争议的问题, 主要有:

(1) 滑移是如何发生的? 即流动是如何从无滑移转变到滑移的。一方面, 根据 Brillouin 关于固液界面处剪应力的表述[278], $\tau = kV_s$, 其中 k 是摩擦系数。这表明一旦施加剪应力, 滑移即发生。而另一方面, 针对受限液膜的表面力仪实验发现滑移仅当驱动力超过一定的极限值的时候才能发生[279], 该极限值被定义为极限剪应力 τ_c 。这样, 剪应力可以写作 $\tau = \tau_c + \mu V_s / L_s$ 。对比这两种描述, 可以发现模型的选择对于确定滑移长度至关重要[69]。

(2) 高剪切率或剪应力作用对滑移长度有何影响? 研究者在一些实验中观测到了滑移长度的剪切依赖性[226,269], 而另外一些实验却发现在实验可观测的范围内, 滑移长度与剪切率无关, 并将矛盾归结为实验方法和测量精度的差异

[272,274]。大量的 MD 模拟结果表明：滑移长度是剪切率的非线性函数[158-161,275]。但需要指出的是，MD 模拟中设置的剪切率要比实验中所能达到的剪切率要高出几个数量级。此外，对高剪切率下的滑移长度的剪切依赖性的 MD 模拟结果也存在相互矛盾。一种观点认为滑移长度随剪切率增加呈指数形式增加，直至达到发散[158,275,276]。而另外一种观点认为，虽然滑移长度一开始随剪应力的增加而增加，但到一定程度时，这种增加趋势将逐渐放缓[159-161]。这其中涉及到固液之间的动量传递方式以及固液界面处的能量耗散问题，相关的研究迄今为止学术界还没有形成共识，剪切相关的滑移机制尚没有合理解释。

(3) 纳米通道中的径向流动速度分布仍不清楚。经典流体力学理论描述的管道内的体力驱动或压差驱动的流动的速度分布为抛物线型，即 Poiseuille 流。MD 模拟结果表明碳纳米管中径向流动速度分布存在两种形式：Poiseuille 流[75,280]和 plug-like 流[68,280]。关于 plug-like 型速度分布，也存在两种理解：如果滑移长度跟管道的特征宽度相比非常大，虽然可以用抛物线来拟合，但管内速度分布表现出来的是一种 plug-like 型。另外，如果速度分布不能简单地通过抛物线来拟合，而是需要使用平台型的曲线来拟合，此时的速度分布就是一种真实的 plug-like 型。这类似于电渗流(electro-osmotic flow)的速度分布。在电渗流中，速度分布是由 Debye 层中的电驱动力和固体界面处的黏性力相互竞争平衡的结果[17]。针对纳米流动速度分布的深入研究需要确定驱动力和黏性力对流动速度分布的影响。

虽然 MD 模拟方法可以提供纳米尺度流体输运的细节，但是目前的研究中，很少发现有报道过结合 MD 模拟结果而建立起的原子层次的理论分析。本章[150]针对如上提出的三个问题，结合 MD 模拟和分子动理论(molecular kinetic theory, MKT)模型，研究了纳流动中的边界滑移及其机制，从原子层次揭示了控制滑移发生的极限剪应力和影响固液界面动量传递的能量耗散，提出了控制流动模式从 Poiseuille 流向 plug-like 流转变的无量纲数。通过引入极限剪应力和固液界面处的能量耗散，建立起了针对固液界面的扩展的 MKT 滑移模型。该新的滑移边界条件的解析表达式中使用的是跟 MD 模拟中相符合的物理参数，可以很好地解释 MD 模拟结果。同时，该模型也可以跟其它滑移模型进行对比，并解释了其它滑移模型中相互矛盾的结果。

5.2 滑移发生的“极限剪应力”

5.2.1 分子动力学模拟

为研究纳米管中流动的边界滑移, 本文针对在直径为 8.69 nm, 长度为 14.76 nm 的扶手椅型(*armchair*)碳纳米管中的力驱动流动进行了 MD 模拟, 如图 5.1(a, b)。模拟中所研究的液体由简单的 Lennard-Jones(LJ)粒子表示, 这样可以暂时不考虑分子键和库伦力的影响而专注于边界滑移的物理本质。流体的平均密度设置为 $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。在模拟中, 采用 Lennard-Jones 势函数来描述液液相互作用和固液相互作用:

$$E(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (5.1)$$

其中 r 是任意两个原子间的距离, 参数 ε 和 σ 分别是势阱深度和原子的平衡间距。

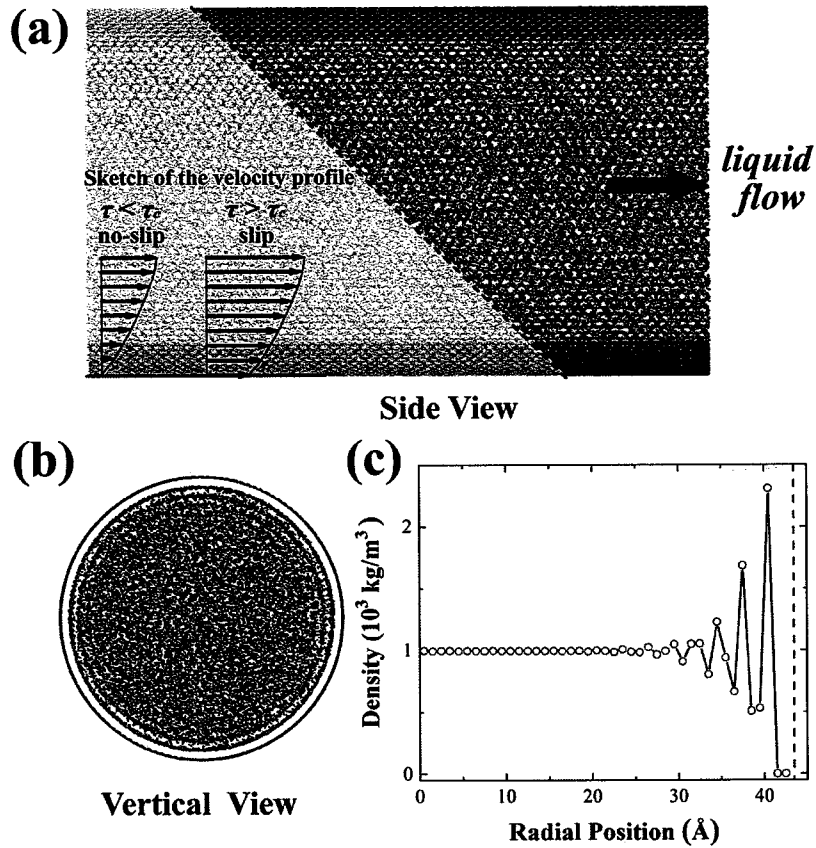


图 5.1 分子动力学模拟纳流动示意图。(a) 模拟体系侧视图及极限剪应力; (b) 俯视图; (c) 液体密度的径向分布图, 虚线表示碳纳米管壁的位置。

针对液液相互作用的参数 ε_l 和 σ_l 分别被设置为 $\varepsilon_l = 0.426 \text{ kJ/mol}$ 和 $\sigma_l = 3.188$

Å, 其中下标 l 表示液体(liquid)。固体表面的润湿性能, 通常用接触角来表征, 在 MD 模拟中也是 LJ 参数 ε 和 σ 的函数。研究表明, 接触角随着 ε 的减小而增大[162]。针对固液相互作用的参数设置为 $\varepsilon = N\varepsilon_0$ 以及 $\sigma = 3.19$ Å, 其中 $\varepsilon_0 = 0.392$ kJ/mol, 下标 0 表示该数值为一个基准值。该设置主要是为了通过对 N 的值进行系统地改变, 例如 $\varepsilon/\varepsilon_0 = 1, 5, 10, 15$ 及 20 , 从而可研究各种不同的固液相互作用强度, 模拟不同的润湿性能碳纳米管。LJ 相互作用中所有的截断半径均被设置为 10.0 Å。在本章的 MD 模拟中, 施加的剪应力 τ_{ext} 和固液相互作用强度 ε 被选为的控制参数。

MD 模拟是在 NVT 系综中进行的, 采用 velocity-Verlet 算法求解流体粒子的运动方程, 时间步长为 1.0 fs。使用 Nose-Hoover 热浴方法对模拟体系进行控温 298 K 并弛豫 1.0 ns。控温仅仅针对流体粒子被控温在, 碳纳米管中的原子被固定。因为已有研究表明, 同柔性碳纳米管壁设置相比, 该设置对管道内速度分布的影响有限[167,68]。控温仅仅施加在垂直于流体流动的方向上, 以避免控温方法对流动速度产生影响[275,276]。流体流动方向上施加周期性边界条件。平衡态弛豫之后, 对碳纳米管中的每个液体粒子施加一定的加速度 a_{ext} 来驱动其流动, 该方法常被用于模拟管道中的 Poiseuille 流动[167,68]。剪应力的大小可以计算为: $\tau_{\text{ext}} = \rho a_{\text{ext}} R/2$, 其中 R 是碳纳米管的半径, ρ 是液体密度。本章中所有的 MD 模拟均是使用 LAMMPS 中完成的[195]。需要指出的是, 因为 LAMMPS 并不能给出径向的平均数值统计, 本文通过修改 LAMMPS 代码的方式实现了在模拟过程中即时提取径向密度和速度的分布的功能。当计算径向密度分布时, 碳纳米管及其中的液体被沿径向划分为若干厚度均一的薄壳。每 5.0 ns 中, 每个薄壳中的密度被分别计算和平均。径向速度也是按照类似方法给出的。

在图 5.1(c)中, 给出了碳纳米管流动的径向密度分布。强烈的密度震荡表明液体在壁面处形成了有序结构, 可以看到形成了若干个有序的液体层。相比之下, 碳纳米管中心区域的流体表现出跟体相液体(bulk liquid)类似的均匀密度分布。对比不同剪应力作用下的径向速度分布可以看出, 当 $\tau_{\text{ext}} < \tau_c$ 时, 最靠近碳纳米管壁面的液体层固着在壁面处, 如图 5.2(a)所示; 而当 $\tau_{\text{ext}} > \tau_c$ 时, 滑移发生, 如图 5.2(b)所示。即, 仅当模拟中施加的剪应力超过极限值 τ_c 时, 才会发生从无滑移到滑移之间的转变。

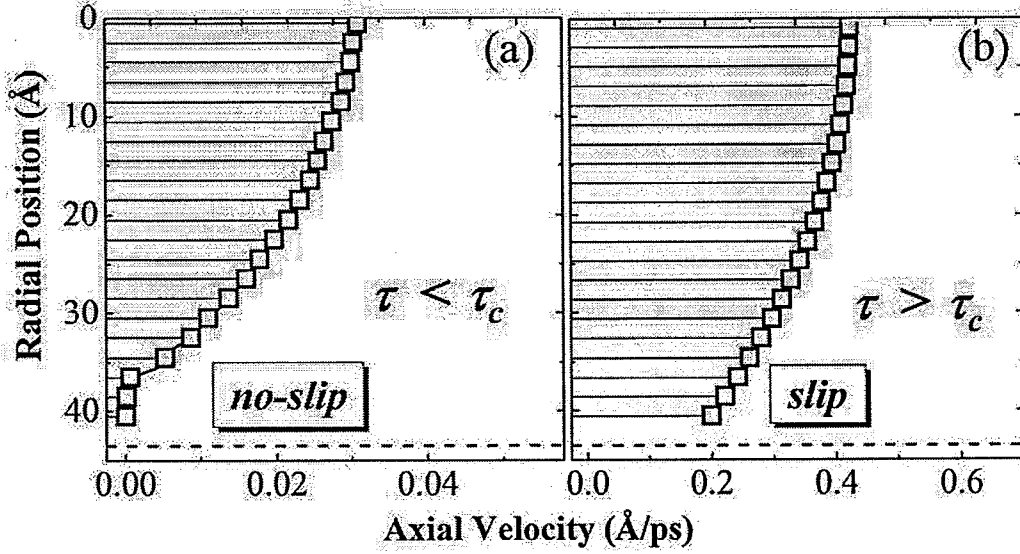


图 5.2 不同剪应力作用下的径向速度分布：(a) 剪应力小于 τ_c ，无滑移；(b) 当剪应力超过 τ_c 时，滑移才发生。虚线表示碳纳米管壁的位置。

5.2.2 极限剪应力的 MKT 理论分析

本文第二章中介绍了 MKT 理论。此处采用 Eyring 的 MKT 理论[99]来描述固液界面处的边界滑移问题，认为液体流动是一个率相关过程[281,282]。碳纳米管的内壁可认为是原子级光滑的，然而固液界面处的流体分子处在一个周期性对称的势阱中，高度为 E_0 ，即一个流体分子从一个平衡位置跳跃到相邻的一个平衡位置所需要的最小能量，如图 5.3 所示。当对流体施加剪应力 τ 时，滑移速度可以写为：

$$V_s = 2\lambda \frac{k_B T}{h} \frac{F_+}{F_0} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\tau S \lambda}{2k_B T}\right), \quad (5.2)$$

其中， T 是绝对温度， k_B 是 Boltzmann 常数， h 是 Planck 常数， F_+ 和 F_0 分别是液体分子在激发态和初始态的配分函数， S 是每个流体分子在流动方向上的平均有效面积， λ 是相邻平衡位置之间的距离，也表征了固体表面势能面的褶皱情况。

从(5.2)式时可以看出，MKT 模型给出了滑移速度的大小，但并没有对极限剪应力 τ_c 进行相关的描述。根据 MD 模拟，(5.2)式中的剪应力 τ 应该写为 $\tau = \tau_{\text{ext}} \cdot H[\tau_{\text{ext}} - \tau_c]$ ，其中 $H[*]$ 是 Heaviside 阶跃函数。这样便给出了边界滑移的明确机制：当流动克服了极限剪应力 τ_c 时，滑移才开始发生。这也明确划分了无滑移区和 Navier 滑移区的界限。

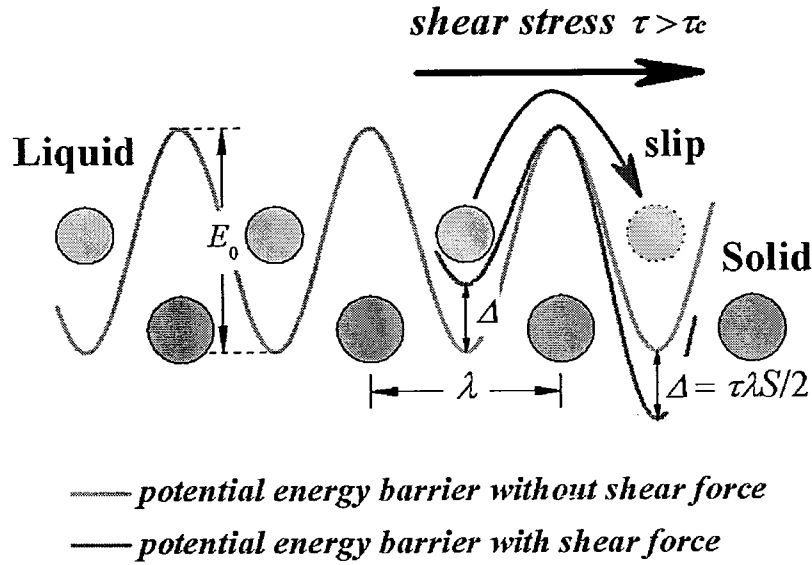


图 5.3 MKT 理论给出的分子滑移的描述。当施加的剪应力时，势能面将发生倾斜，流体分子跨越势阱导致滑移。

为了给出关于 τ_c 的理论推导，不可避免地要考虑将滑移速度从模拟中的噪音和涨落中提取出来的问题。本文给出了关于从 MKT 理论得到的滑移速度和热运动速度的典型涨落 V_f 之间简单的对比分析。一方面，对流体施加了剪应力后，如果所谓的滑移速度不能同热运动速度区分开，即没有滑移。也就是说，这样一个小的剪应力只能增强流体分子的热运动速度，而不是导致一个稳定的滑移流动。所以本文假设最小的滑移速度和 V_f 在同一个数量级上。要给出 V_f 的确切形式并不容易，这里仅假设对于某一确定的系统，它是一个远小于热运动速度的常值。另一方面，当施加的剪应力刚好达到发生滑移的临界值，即 $\tau_{\text{ext}} = \tau_c$ ，此时的滑移速度由(5.2)式给出。此时剪应力对每个流体分子的驱动功 $\tau S \lambda / 2$ 要远远小于 k_B ，因此(5.2)式中的双曲正弦函数可以简化为线性函数。通过对比这两个最小的滑移速度，可以得到极限剪应力的理论估计：

$$\tau_c = V_f \left(\frac{\lambda^2 S F_+}{h F_0} \right)^{-1} \exp \left(\frac{E_0}{k_B T} \right). \quad (5.3)$$

5.2.3 结果与讨论

理论推导得到的(5.3)式表明，极限剪应力正比于 $\exp(E_0/k_B T)$ 。事实上，势阱高度 E_0 和用来表示固液相互作用强度的 MD 参数 ε 是有联系的。既然固液相互

作用由 LJ 势函数来描述, 那么对固体表面的势能面进行扫描, 计算固体表面上不同位置处的液体分子的最大和最小势能, 通过此两个极值的差值可以得到势阱高度。基于此分析, 可以给出一个线性关系: $E_0 = C\varepsilon$ 。可以认为 C 是针对特定体系的积分常数。极限剪应力 τ_c 的大小与固液相互作用的相对强度 $\varepsilon/\varepsilon_0$ 的关系的 MD 模拟结果在图 5.4 中给出。

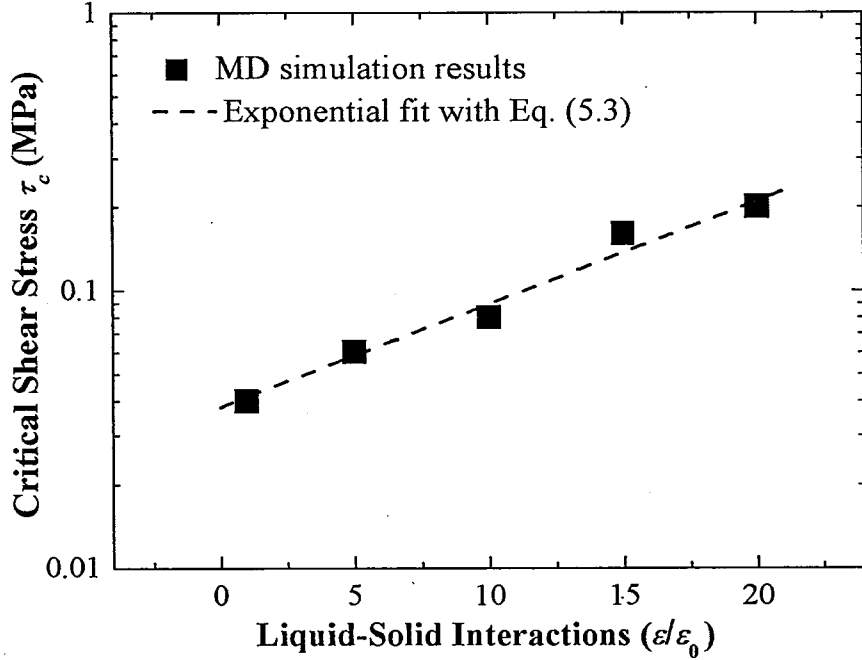


图 5.4 极限剪应力 τ_c 的大小与相对的固液相互作用强度 $\varepsilon/\varepsilon_0$ 之间的定量关系。虚线表示指数函数结合的结果。

可以发现, τ_c 随着 ε 的增加成指数型增加, 可以用一个指数函数对其进行拟合, 这也符合(5.3)式给出的理论估计。强的固液相互作用减弱了固体表面液体分子层中原子的切向运动能力[133], 因此极限剪应力 τ_c 随着固液相互作用强度 ε 的增加而增大。本文 MD 模拟给出的 τ_c 的值在 0.1 MPa 的量级上。一般说来, 对于宏观系统, 该临界值太大以至于不能在实验中观测到边界滑移。然而对于微纳尺度流动来说, 特征尺寸减小, 同样的驱动力会导致更大的剪应力。因此, 边界滑移主要是在微纳米观尺度的实验中得到的。实际上, 极限剪应力 τ_c 的大小取决于研究体系中固体和流体的性质以及固液之间的相互作用。宏观上看, τ_c 的大小可以用表面润湿性质来描述; 而(5.3)式给出了 τ_c 的微观解释: 固体表面势能面的褶皱情况: 起伏高低 ε 和周期 λ 决定了极限剪应力的大小, 同时, τ_c 也是关于绝对温度 T 的函数。

5.3 固液界面处的能量耗散

5.3.1 固液界面处液体分子层间的能量耗散

纳流动密度分布的 MD 模拟结果表明在固液界面处形成了有序的液体分层结构, 如图 5.1(c)所示。而径向速度分布的统计结果表明滑移不仅发生在固液界面之间, 而且发生在各个液体分子层之间, 如图 5.5 所示。高剪应力作用下的各流体分子层的协同运动对滑移行为有显著影响。在 Eyring 的 MKT 理论框架中, 只考虑了固体表面势能面的褶皱引起的摩擦耗散。固体表面处势能面的褶皱不仅是由固液相互作用决定的, 而且也有来自流体环境的贡献[281]。因此, 近壁面处各液体分子层之间的相对滑动引起的能量耗散也必须被考虑。对于力驱动管道流来说, 单位时间内驱动力所做的功被以下各部分所平衡: 碳纳米管中心区域的体相液体的黏性耗散, 界面滑移引起的能量耗散[134], 以及各液体分子层间摩擦引起的能量耗散。后两者可以用 Lord Rayleigh 的耗散函数来描述[283]。因此, 考虑能量守恒可以写出:

$$2\pi L a_{\text{ext}} \int_0^R \rho(r) V(r) r dr = 2\pi L \int_0^{R-\delta} \mu \left[\frac{\partial V(r)}{\partial r} \right]^2 r dr + k_s V_s^2 + \sum_{i=1}^n k_i \Delta V_i^2. \quad (5.4)$$

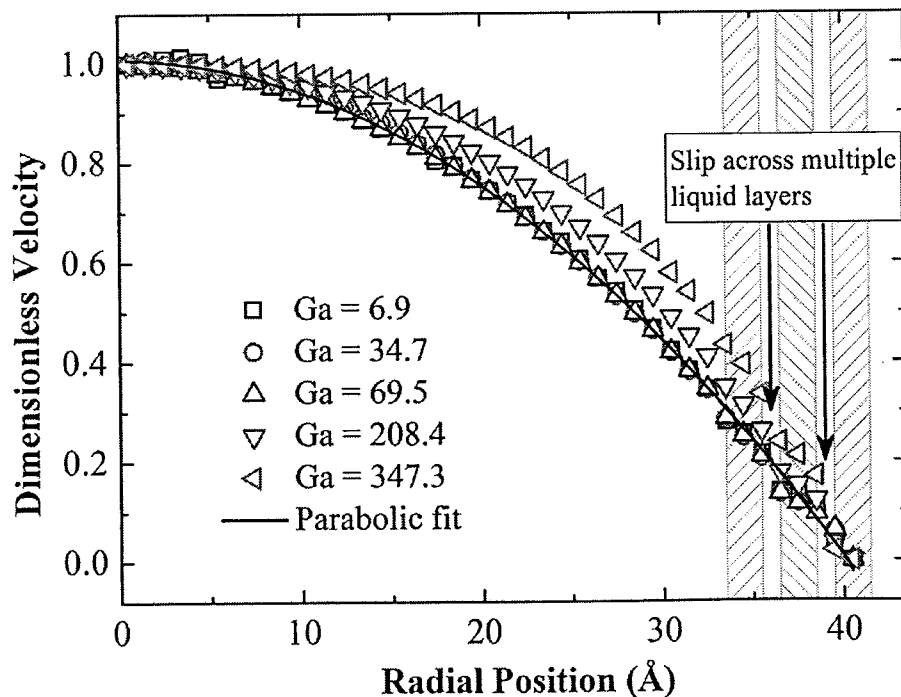


图 5.5 无量纲化的径向速度分布随 Ga 增大而变化。阴影为近壁面处液体分子层。

在(5.4)式中, 假设近壁面处有 n 个液体分子层, 从图 5.1(c)中可以看出, n

约为 5，总厚度为 δ 。 V_s 是界面处的滑移速度， k_s 是相应的摩擦系数。 ΔV_i 和 k_i 分别是第 i 和第 $i+1$ 层之间的相对滑移速度和摩擦系数。在高剪应力作用下，液体分子层之间会发生显著滑移，这将导致界面附近处摩擦耗散的明显增加；这也影响了纳米管中间区域的体相液体的能量耗散，体相液体的速度梯度也将发生相应改变以适应能量守恒关系式。

5.3.2 从 Poiseuille 流到 plug-like 流的转变——修正的 Galilei 数

为了便于对比，图 5.5 中给出了不同剪应力作用下的径向速度分布是经过无量纲处理过的结果。无量纲的速度可以表示为 $V_{\text{dim}} = (V - V_s)/(V_m - V_s)$ ，其中 V_m 是相应的速度分布中的最大值。从图 5.5 中可以发现：

- (1) 对于较强的固液相互作用，在高剪应力作用下，纳米管中间区域的体相液体的速度分布发生变化，可以看到明显的从 Poiseuille 流到 plug-like 流的转变。
- (2) 滑移不仅发生在固液界面之间，在近壁面处的各个液体分子层之间也发生滑移，这可以认为是在高剪应力作用下界面流体动力学响应缓慢的原因。

这是本文在高剪应力作用下的 MD 模拟研究结果获得的两个具有代表性的特征。两者都跟能量耗散有密切关系，并对边界滑移有重要影响。

流动径向速度分布转变是碳纳米管中的体相流体对不断增加的驱动力的一种响应。外加的驱动力大小为

$$F_{\text{ext}} = a_{\text{ext}} \rho \Omega = a_{\text{ext}} \rho \pi R^2 L, \quad (5.5)$$

其中 Ω 为碳纳米管内流体所占据的体积。流体的黏性力可以写为[284]

$$F_{\text{vis}} = \frac{\mu^2}{\rho}. \quad (5.6)$$

两者共同决定的碳纳米管内的流动行为。本文建议了一个无量纲数：

$$\text{Ga} = \frac{F_{\text{ext}}}{F_{\text{vis}}} = \frac{a_{\text{ext}} \rho^2 R^2 L}{\mu^2}. \quad (5.7)$$

来表征这两种力的竞争关系。注意到流体力学中的 Galilei 数[285]， $\text{Ga} = g \rho^2 L^3 / \mu^2$ ，描述的是流动中重力和黏性力的竞争关系，因此本文将(5.7)式中的无量纲数称为

“修正的 Galilei 数(modified Galilei number)”。如果研究的是压强梯度驱动管道流，那么该无量纲数可以写为： $Ga = \rho R^2 \Delta p / \mu^2$ ，其中 Δp 是沿着管轴方向的压降。从图 5.5 中给出的数据可以看出， $Ga = 150$ 可以被选作发生从 Poiseuille 流到 plug-like 流的转变的一个临界值。当 $Ga < 150$ ，黏性力占主导地位，抛物线型的径向速度分布完全符合 Hagen-Poiseuille 解。当 $Ga > 150$ ，驱动力占主导地位，此时发生从 Poiseuille 流到 plug-like 流的转变。

实际上，修正的 Galilei 数也可以通过对纳流动问题的控制参数进行无量纲分析得到。这些参数主要有：液体密度 ρ ，流体黏度 μ ，施加的加速度 a_{ext} ，流体运动速度 V ，碳纳米管的半径 R 和长度 L 。故可以写出

$$f(\rho, \mu, a_{\text{ext}}, V, R, L) = 0. \quad (5.8)$$

根据 Buckingham 的 Π 定理，可以得到三个独立的无量纲数，分别是：本文提出的“修正的 Galilei 数”，即 $\Pi_1 = Ga = a_{\text{ext}} \rho^2 R^2 L / \mu^2$ ；Reynolds 数 $\Pi_2 = Re = \rho V R / \mu$ ；以及碳纳米管的长细比 $\Pi_3 = L / R$ 。在本文的 MD 模拟中，Reynolds 数很小，也就是说，惯性力跟黏性力相比可以忽略不计。在这种情况下，修正的 Galilei 数在分析纳流动行为中占主导地位。

5.4 基于 MKT 理论的新的滑移边界条件

5.4.1 扩展 MKT 滑移模型同 MD 模拟结果的对比

边界滑移受到多种因素的影响，如剪切率（或者说剪应力）[158-161,275]，固体表面的润湿性[162,163,277]，表面曲率[75,167]，表面粗糙度[152,286-289]，等等。为了便于同 MD 模拟结果对比，本章主要关注于剪应力和固体表面润湿性的影响。(5.2)式可以简写为：

$$V_s = V_0 \sinh\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right), \quad (5.9)$$

其中 $V_0 = 2\lambda \frac{k_B T}{h} \frac{F_+}{F} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$ 是特征速度， $\tau_0 = \frac{2k_B T}{S\lambda}$ 是特征剪应力。从(5.9)式可以看出，滑移速度跟剪应力的双曲正弦函数成正比，因此(5.9)式可用来描述剪切相关的边界滑移。当剪应力更高的时候，滑移行为变得复杂，必须考虑高剪应力

作用下的能量耗散的影响, 结合在 5.3 节中的讨论, 本文将(5.9)式中引入一个耗散因子(dissipation factor) f_d , 从而得到:

$$V_s = f_d V_0 \sinh\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right). \quad (5.10)$$

由于高剪应力作用下近壁面处液体分子层之间的摩擦太复杂, 目前还不能给出一个简单的关于耗散因子的显式表达式。从固体界面间的率相关摩擦[290]得到启发, 本文认为耗散因子正比于剪应力的指数衰减, 其函数关系可以写为:

$f_d = C_1 \exp(-C_2 \tau)$, 其中 C_1 和 C_2 是拟合参数。需要指出, 固液相互作用强度, 也即固体表面的润湿性质, 也对耗散因子有影响, 这在 MD 模拟中可以通过改变 ε 的大小来研究。

对于剪应力较小或者固液相互作用较弱的情况下, MKT 滑移模型(5.2)式可以很好的描述边界滑移行为。然而, 如果考虑高剪应力作用下固液界面处的能量耗散的影响, MKT 滑移模型(5.2)式必须被修正。本文将(5.10)式称为“扩展的 MKT 滑移模型”。

图 5.6 中给出了滑移速度同 τ_{ext} 与 ε 之间关系的 MD 模拟结果, 可以看出: 滑移速度依赖于施加的剪应力 τ_{ext} 以及固体表面的润湿性质。施加剪应力 τ_{ext} 的大小是在极限剪应力 τ_c 与一个最大值 τ_m 之间, 这个最大值即对应于碳纳米管内壁可以承受的最大摩擦力。在低剪应力下, 滑移速度呈线性增加, 这跟之前的研究结果是一致的。在高剪应力的情况下, 滑移速度的增加会因为 ε 的不同而呈现出两种不同的非线性响应。 ε 的改变即是反映出碳纳米管内壁的不同润湿性质。

(1) 对于小的 ε 值来说, 滑移速度随着 τ_{ext} 迅速增加, 直至达到 τ_m 。然后流体被加速, 滑移速度持续增加, 这也对应着文献报道中的滑移长度开始发散的临界剪切率[158]。在该情况中, MD 模拟结果可以和(5.9)式给出的 MKT 滑移模型符合的很好, 如图 5.6 中虚线所示。

(2) 相比之下, 高的 ε 值导致滑移速度的增加趋势减缓, 这主要是 5.3 节中讨论的能量耗散引起的。此时滑移速度的 MD 模拟结果跟 MKT 滑移模型出现较大的偏差, 如图 5.6 所示。引入耗散因子的扩展 MKT 滑移模型可以很好地拟合了 MD 模拟结果, 如图 5.6 中点线所示。图 5.6 中没有给出 $\varepsilon/\varepsilon_0 = 1$ 时的扩展 MKT

滑移模型的拟合结果，因为在没有发生 Poiseuille 流到 plug-like 流的转变之前，剪应力就已经超过了 τ_m 。

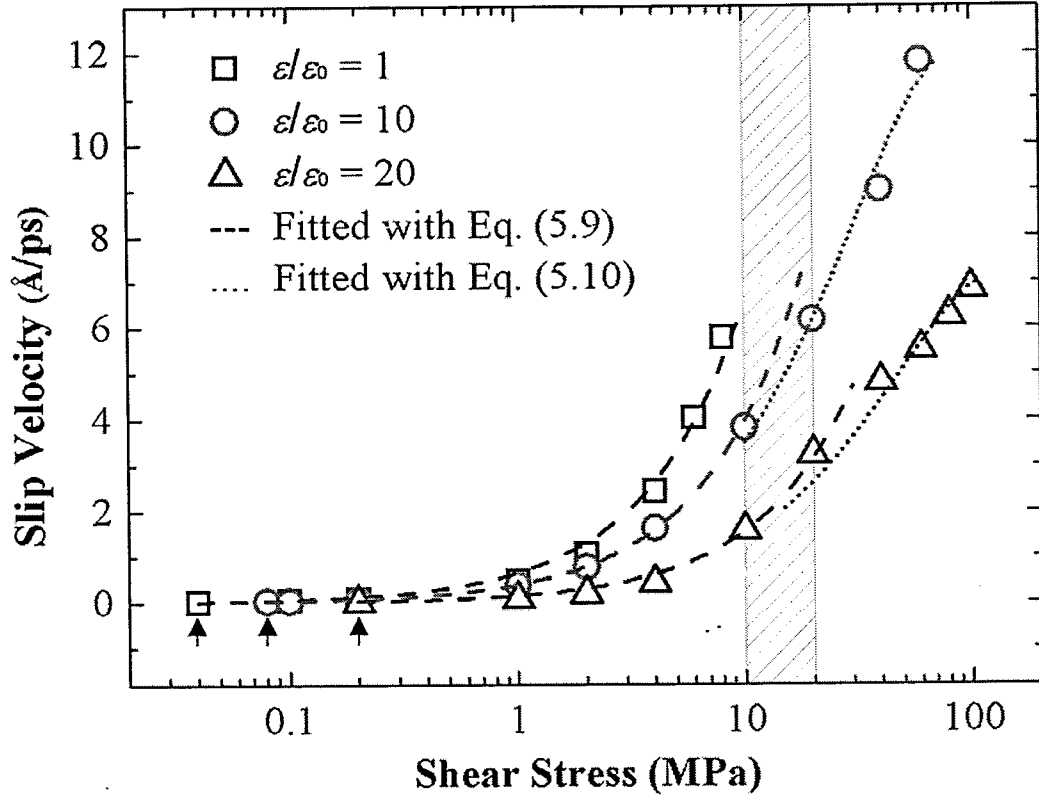


图 5.6 滑移速度同 τ_{ext} 与 ε 之间关系的 MD 模拟结果。向上的箭头表示极限剪应力 τ_c 的大小。斜线条纹阴影用来表示 Poiseuille 流到 plug-like 流的转变开始发生。

5.4.2 扩展 MKT 滑移模型同其它滑移模型的对比

如果对流体施加的剪应力对每个流体分子的驱动功 $\tau S \lambda / 2$ 远远小于 $k_B T$ ，此时 (5.2) 式中的双曲正弦函数可以简化为线性函数：

$$V_s = \frac{\tau}{k}, \quad (5.11)$$

其中，

$$k = \left(\frac{\lambda^2 S F_+}{h F_0} \right)^{-1} \exp \left(\frac{E_0}{k_B T} \right). \quad (5.12)$$

某种意义上说，此处的 k 类似于 Brillouin 表述中的摩擦系数。对于牛顿流体，

$\tau = \mu \dot{\gamma}$ ，公式 (5.11) 式可以写为

$$V_s = \frac{\mu \dot{\gamma}}{k} = L_s \dot{\gamma}, \quad (5.13)$$

这跟 Navier 滑移边界条件是等同的[71]。

随着剪应力进一步增大，边界滑移表现出剪切依赖性。通过对比可以发现，Navier 滑移区和剪切相关的滑移区的界限在于，在确定的剪应力的情况下，公式(5.2)式的双曲正弦函数能否化简为线性函数。

对于剪切相关的滑移，Thompson 和 Troian 提出的广义滑移边界条件(the general slip boundary condition) [158]表明，滑移长度是剪切率的幂指数函数关系，其形式为：

$$L_s = L_{s0} \left(1 - \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^{-1/2}, \quad (5.14)$$

其中， L_{s0} 是一个特征滑移长度， $\dot{\gamma}_c$ 是滑移长度开始出现发散的临界剪切率。(5.14) 式是基于 MD 模拟结果拟合得到的。相比之下，扩展的 MKT 滑移模型更具有明确的物理意义，它清楚地描述了固液界面处液体运动的物理图像。为了跟(5.14) 式进行对比，可以将扩展的 MKT 滑移模型改为滑移长度 L_s 的表述形式。

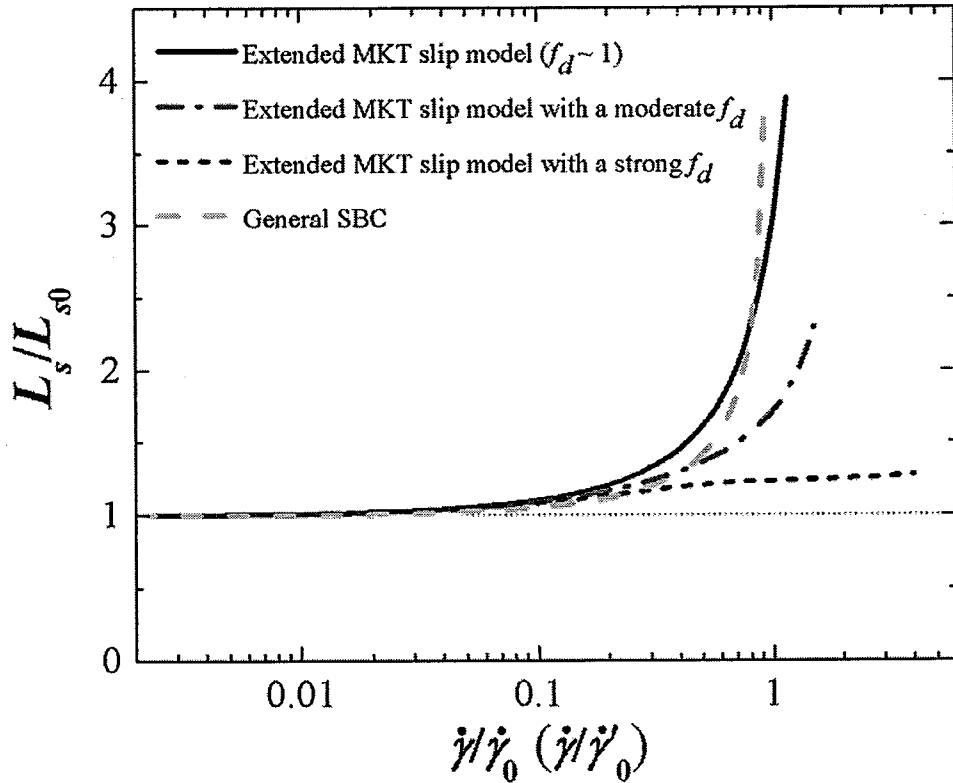


图 5.7 扩展的 MKT 滑移模型和其它滑移模型[158]给出的滑移长度的对比

由于 $\tau = \mu\dot{\gamma}$ 以及 $V_s = L_s\dot{\gamma}$ ，(5.10)式可以改写为：

$$L_s = f_d L_{s0} \sinh\left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}'_0}\right), \quad (5.15)$$

其中 $L_{s0} = V_0/\dot{\gamma}$ ， $\dot{\gamma}'_0 = \tau_0/\mu$ 。图 5.7 给出了(5.14)式和(5.15)式两个滑移模型的结果对比。如果不考虑耗散因子，同时选择合适的参数，双曲正弦函数形式描述的滑移长度跟幂指数函数描述的滑移长度形式非常相似。如果考虑耗散因子 f_d 的影响，扩展的 MKT 滑移模型描述的滑移长度随着剪应力的增加而呈现出一个平台，类似的结果在 Lichter 等人的 variable-density Frenkel-Kontorova (vdFK)滑移模型中也有提到[159]。通过引入合适的耗散因子，扩展的 MKT 滑移模型不仅解释了(5.2)式与 MD 结果的差异，也解释了两种已有模型的相互矛盾的结果[158,159]。

5.5 本章小结

本章研究了固液界面边界滑移的机理。基于 MKT 理论，通过引入确定滑移发生的极限剪应力和考虑固液界面处的能量耗散，针对纳尺度固液界面处的流动，提出了一种新的滑移边界条件——扩展的 MKT 滑移模型。该模型将边界滑移以剪切力的大小分为三个区：

(1) 无滑移区。剪应力达到或超过极限剪应力时，滑移才发生。同时基于固体表面势能起伏给出了极限剪应力的微观解释。理论模型和 MD 模拟结果均表明极限剪应力与固液相互作用成指数函数关系。

(2) Navier 滑移区。如果剪应力大于 τ_c 后，边界滑移呈现出 Navier 滑移边界条件描述的特点，滑移长度为常数。在该区域中，扩展的 MKT 滑移模型可以简化为 Navier 滑移边界条件。

(3) 剪切相关的滑移区。滑移长度随剪切率的增加而增大。为考虑固液界面处的液体分子层之间相对滑动引起的能量耗散，本文在扩展的 MKT 滑移模型中引入了耗散因子，并提出了控制流动模式从 Poiseuille 流向 plug-like 流转变的无量纲数。可解释文献中关于在高剪应力作用下滑移行为的相互矛盾的结果。

该新的滑移边界条件不仅提供了关于滑移速度或滑移长度的具有明确物理意义的解析表达式，而且可以在很大的剪应力范围内描述边界滑移行为的 MD 模拟结果并解释其变化趋势。同时，它也可以和其它滑移模型进行对比。

第六章 纳米润湿中的接触角滞后

6.1 研究背景概述

Young 方程定义了理想平面上液滴的三个界面张力在水平方向上的平衡关系。对于一个确定的固液气体系, 根据 Young 方程可以得到一个确定的接触角 (contact angle, CA) θ 。然而, 实验中测得的液滴接触角往往不唯一, 而是在前进角 θ_a 和后退角 θ_r 限定的一个范围内, 即 $\theta_a \leq \theta \leq \theta_r$ 。前进角和后退角的定义是, 在不增加固液界面接触面积的情况下, 液滴可能的接触角的最大值和最小值, 也就是说, 它们是在接触线即将发生移动 (前进或后退) 时测得的值。前进角和后退角之差就是接触角滞后 (contact angle hysteresis, CAH)。

接触角滞后的相关研究目前被研究者广泛关注, 不仅因为它是润湿领域的难题之一[5], 而且也因为它在工程技术方面的诸多应用[291], 如: 自清洁表面的制备, 油的回收, 纺织品的过滤和浸渍等等。在过去的几十年里, 研究者对接触角滞后开展了大量的实验研究[292-296]和理论分析[297-299]。接触角滞后的来源可以分为热力学因素和动力学因素两大类[300], 涉及到固体基底和液体两者的性质。考虑固体基底, 其表面粗糙度和缺陷[294,295,297], 表面物理或化学非均质性(heterogeneity) [297], 液体渗透[301]和固体变形[302]等已经被学者讨论过。关于接触角滞后的各种理论模型主要关注于表面粗糙和非均质性[297]。即便是对于没有物理或化学非均质性的基底, 也能观测到“固有接触角滞后 (intrinsic CAH)” [298]。除此之外, 表面化学势的梯度同表面曲率相关[303], 也对接触角滞后有一定的影响。对于液体性质来说, 已经发现接触角滞后随液体分子链长的减少而增加[293]。接触角滞后也对悬浮液中微球的体积分数敏感[304]。

近年来微纳流动技术领域的进展推动了小液滴的操纵和软材料的广泛使用。针对纳米液滴动力学行为的研究, van der Waals 力和静电力引起的分离压力的影响必须要被考虑[5]。从物理角度看, 接触角滞后可以被认为是液滴响应外力载荷而引起的能量耗散[305], 或者说是在液滴对运动的自身抵抗力[246]。在关于接触角滞后的自由能的热力学描述, 接触线的前进和后退被认为是吸附 (adsorption) 和解吸 (desorption) 的过程[299]。在外力的作用下, 纳米液滴改变形状, 此时分离压力在接触线前进的一端做正功, 在接触线后退的一端中做负功。当液滴被放置在柔性基底上时, 基底将发生变形, 沿接触线将被液气界面张力的垂直

分量拉起一圈突起(ridge)[88,89,306,307]。即使是刚性基底,液气界面张力的垂直分量也将导致表面固体分子的重取向(reorientation)[308]。因此,分离压力和柔性基底的表面变形都将可以归结为纳米尺度接触角滞后的起源。图 6.1 总结了接触角滞后的起源机制和一些影响因素。

分子层次上理解接触角滞后的现象及其机制已经越来越重要,而使用分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟方法研究纳米液滴接触角滞后的相关工作还不是很多[309,310]。Hong 等人研究了在不同润湿性质的固体表面上的纳米水滴的静态和动态接触角[309]; Zeng 等人用 MD 模拟研究了纳米柱状表面上液滴的接触角滞后[310]。然而这些 MD 模拟工作仅仅关注了刚性基底。虽然已经有前述的许多研究,接触角滞后的内在机制及其起源仍然不完全清楚。

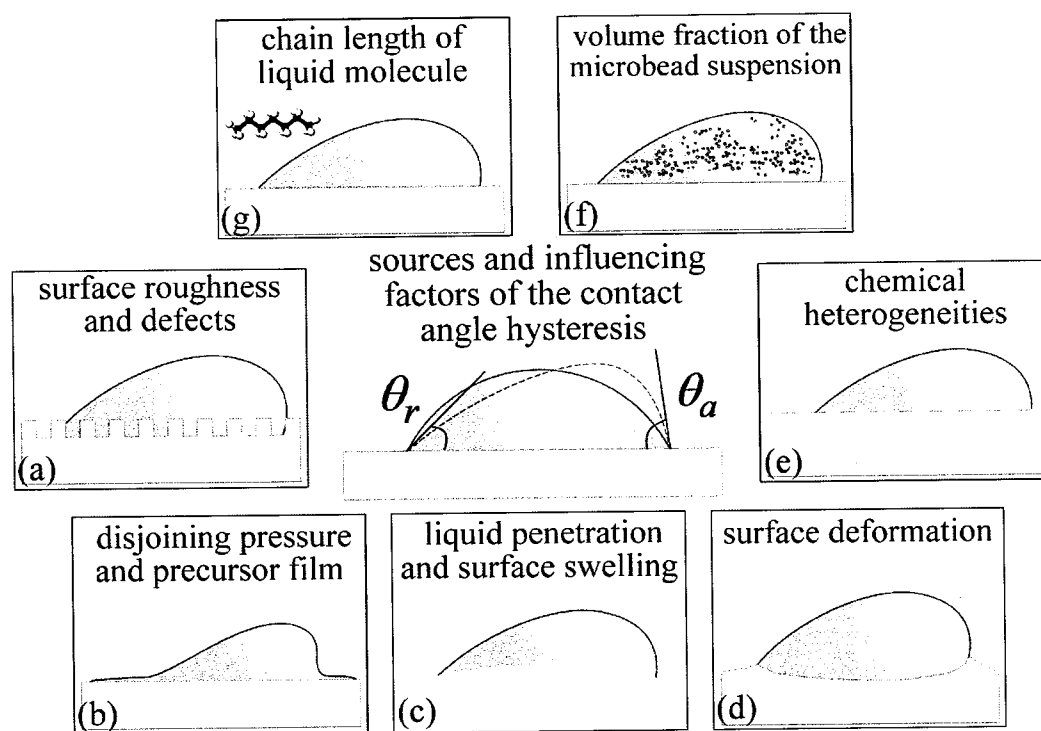


图 6.1 接触角滞后的起源(a-e)和一些影响因素(f-g)

本章采用 MD 模拟方法研究了不同润湿性质的刚性基底和柔性基底上纳米液滴的接触角滞后[143]。对平衡状态的液滴施加体力改变其形状直至接触线开始移动。结果表明,纳米液滴的接触角滞后强烈依赖于基底润湿性质;液滴接触线的移动需要克服相应的极限剪应力,接触角滞后即表征了此过程中的耗散的能量。此外,讨论了纳米尺度下接触角滞后同接触线移动的极限剪应力之间的关系。

6.2 接触角滞后的分子动力学模拟

6.2.1 模拟模型的建立

为采用 MD 模拟研究接触角滞后，首先构建了包含液滴和固体表面的模型。本章中采用的是在 De Coninck 和 Blake 的研究中使用的模型[211]。液滴是由含有 16 个原子的长链分子构成，这样可以使液体黏度值更接近真实值，同时有效地抑制液体蒸发。本章模拟中的纳米液滴包含 4.8×10^4 个原子，除非另有说明，因为本章在后文讨论接触角对液滴尺寸的依赖性时将研究不同直径的液滴。MD 模拟中研究了两种基底，刚性基底和柔性基底。每种基底都是由按照面心立方 (face-centered-cubic) 晶体结构形成的 5 层原子构成，晶格常数为 5.56 Å，原子总数为 8.01×10^4 。所有原子的质量设定为 $m_l = m_s = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在液滴-基底系统中的非键合相互作用由 Lennard-Jones (LJ) 势函数来描述：

$$E_{ab}(r) = 4\varepsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^6 \right], \quad (6.1)$$

其中， r 是任意原子对之间的距离。参数 ε_{ab} 和 σ_{ab} 分别是势阱深度和势函数值为零时的原子间距。下标 a 和 b 分别表示不同的原子类型，用 l 替代表示流体(liquid)， s 则表示固体(solid)。为模拟不同润湿性质的固体表面，设置 $\varepsilon_{ls} = A\varepsilon_{ll}$ ，其中 A 的值将被设置为 0.3, 0.65 和 1.0。描述液液相互作用的参数 ε_{ll} 为 $4.6 \times 10^{-22} \text{ J}$ ， $\sigma_{ll} = \sigma_{ls} = 3.5 \text{ Å}$ 。所有的 LJ 相互作用的截断半径设置为 $2.5\sigma_{ll}$ 。

描述液滴分子中相邻原子间的成键作用为：

$$E_{\text{bond}}(r) = Br^6, \quad (6.2)$$

其中， $B = \varepsilon_{ll}/(\sigma_{ll})^6$ 。对于刚性基底，固体原子均被确定在其初始平衡位置。对于柔性基底，固体原子被一个调和势(harmonic potential)：

$$E_H(r) = C(r - r_0)^2, \quad (6.3)$$

约束在其初始平衡位置附近，其中弹性常数为 $C = 2.5\varepsilon_{ls}(\sigma_{ll})^6/D$ ， r_0 表示固体原子的初始平衡位置， D 用来调整柔性基底的弹性。

6.2.2 模拟方法

本章的 MD 模拟分为两个步骤。首先，构建了液滴-基底体系的初始构型，并进行动力学弛豫以得到体系的平衡构型。并可以用于进一步分析讨论液滴的静态接触角及柔性基底的表面变形等结果。然后，通过对液滴施加体力来研究液滴的变形及接触角滞后。所有的 MD 模拟都是在 NVT 系综中进行的，用 Velocity Verlet 算法来求解粒子运动方程，时间步长为 5.0 fs。本章采用的 MD 模拟软件为 LAMMPS[195]。针对(6.2)式中的势函数，对 LAMMPS 源代码进行了修改。

对于平衡态 MD 模拟部分，首先将一个正方体形的液滴放置在距离基底上方某一高度(2.0 Å)处。然后，采用 Nose-Hoover 热浴将该体系进行弛豫 2×10^6 时间步，即 10.0 ns。为最小化边缘效应，在 X 和 Y 方向上采用了周期性边界条件。MD 中构建的基底足够大以排除液滴和它的周期性镜像之间的相互作用。在平衡态模拟过程中，液滴开始润湿基底表面，由于基底表面润湿性质的不同而形成不同的形状，即不同的接触角，如图 6.2(a-c)所示。图 6.3 中给出了在平衡模拟过程中液滴开始接触刚性基底后接触角随时间的变化关系。

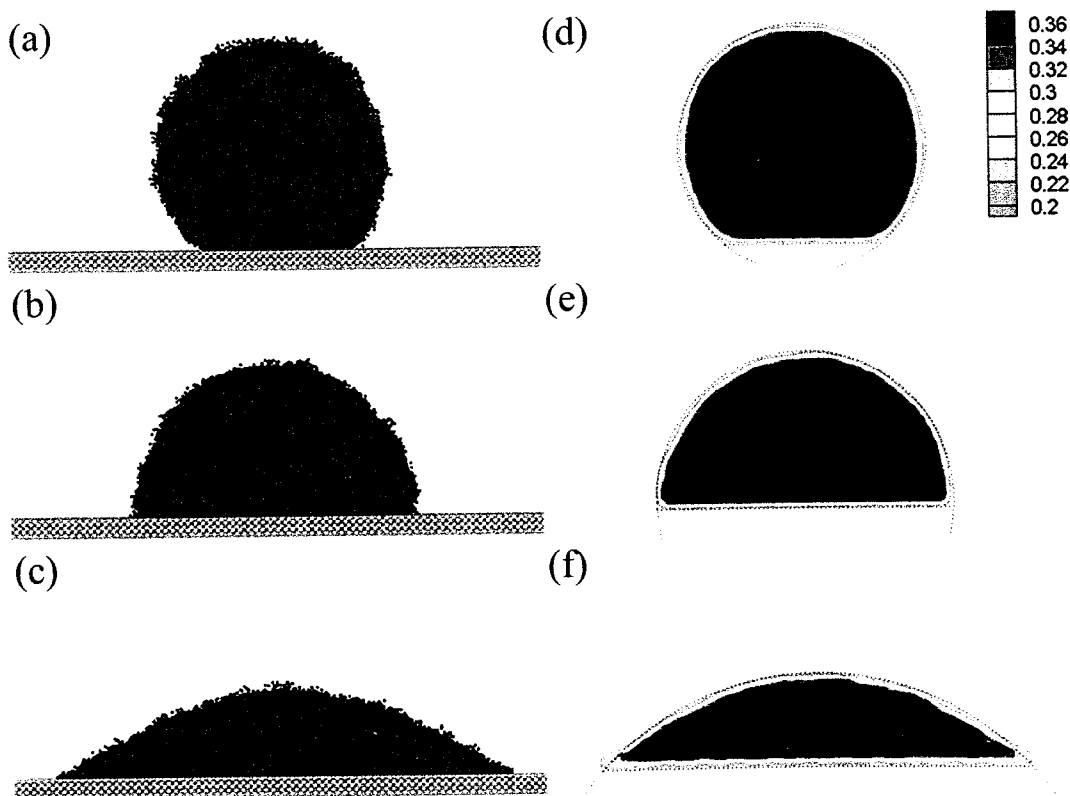


图 6.2 (a-c) 不同润湿性质的刚性基底表面上液滴的 MD 模拟结果；(d-f) 液滴中心切面的密度分布图。右上角图例给出的是密度的颜色对应值，单位为 10^3 kg/m^3 。虚线用来拟合液滴的形状。

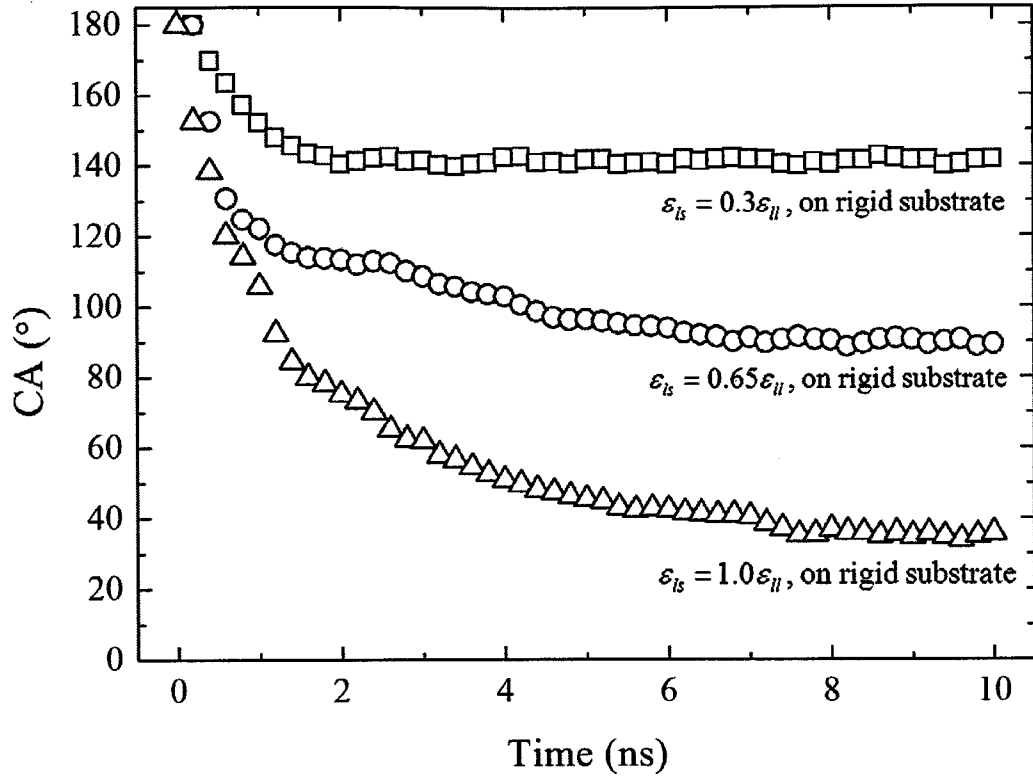


图 6.3 平衡模拟过程中液滴接触刚性基底后接触角随时间的变化关系。刚性基底的相关参数分别为 $\varepsilon_{ls} = 0.3\varepsilon_{ll}$: 空心方形; $\varepsilon_{ls} = 0.65\varepsilon_{ll}$: 空心圆形; $\varepsilon_{ls} = 1.0\varepsilon_{ll}$: 空心三角。

从实验上来说,测量接触角滞后有两种传统的方法。一种是倾斜平板法(tilting plate method),如图 6.4(a);另外一种添加/移除液体体积法(add/remove volume method),如图 6.4(b)。一般来说,在纳米尺度不能采用倾斜平板法。因为对于纳米液滴来说, Bond 数很小(一般来说小于 10^{-10}),这意味着跟表面张力相比,重力效应可以忽略不计,倾斜平板法并不能改变纳米液滴的形状。测定接触角滞后的第二种方法对 MD 模拟也不适用,因为在模拟过程中添加或删除分子将带来严重的计算低效率问题。为了在 MD 模拟中能够测定接触角滞后,本章研究采用的是图 6.4(c)所示的施加体力法,即在平衡模拟后针对液滴施加了一个体力作用。模拟过程中测试了所施加的体力值的一系列大小,从而找到了接触线开始移动的時刻的体力值。此时的临界值除以接触面积被定义为极限剪应力(critical shear stress, CSS)。在模拟中施加外力后,液滴的形状开始发生变化,出现前进角和后退角,这跟在倾斜平板法的实验中宏观尺度的液滴行为类似。在 MD 模拟的基础上,可以分别测定前进角和后退角,然后可以计算接触角滞后。

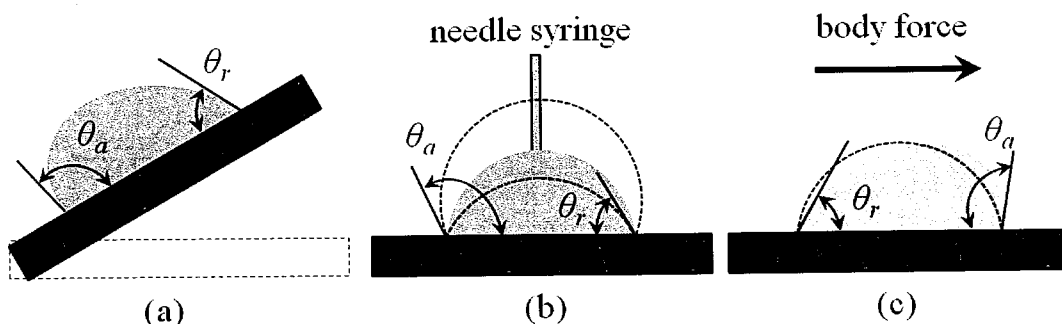


图 6.4 测量接触角滞后的三种方法：(a) 倾斜平板法；(b) 添加/移除液体体积法；(c) 施加体力法。

6.2.3 接触角、接触角滞后以及柔性基底变形的计算

为了测定液滴的静态接触角，前进角以及后退角，需要先对所有液体分子的 MD 模拟轨迹进行时间平均得到液滴的密度分布。整个模拟盒子被划分为若干个边长为 $5.0 \text{ \AA}$ 的正方体单元。在每个平衡态模拟的最后 2×10^5 时间步 (1.0 ns) 内，每 2 步每个单元内的密度就被统计一次用于平均。如果单元内的平均密度大于体相液体密度值的一半，则被确定为是流体部分。因此，可以确定液滴的液气界面，如图 6.2(d-f) 所示。由于本文进行的是三维的 MD 模拟，故提取了通过每个液滴中心面的密度分布。液滴表面切线和固体基底表面水平线之间的夹角即是静态接触角。为测量前进角和后退角，则需使用两个不同直径的圆来拟合在三相接触点处的液滴表面形状。柔性基底表面变形也是用类似的方法得到的。整个基底被划分为宽度为 $5.0 \text{ \AA}$ 的若干网格，然后对每个单元格内的固体原子的 Z 方向位置进行统计和时间平均。

6.3 基底亲疏水性和柔性基底表面变形

6.3.1 静态接触角

本章首先讨论了纳米液滴静态接触角。表 6.1 中给出了不同润湿性质的刚性基底和柔性基底上的液滴静态接触角的 MD 模拟结果。接触角的大小跟 MD 模拟中设定的固液相互作用强度 ϵ_{ls} 密切相关。疏水表面和亲水表面分别被设置为 $\epsilon_{ls} = 0.3\epsilon_{ll}$ 和 $\epsilon_{ls} = 0.65\epsilon_{ll}$ 。LJ 参数被设置为 $\epsilon_{ls} = 0.65\epsilon_{ll}$ 的刚性表面上的液滴接触角约为 90.0° 。从表 6.1 中可以发现，对于同样的固液相互作用，柔性基底上的接触角要高于刚性基底上的接触角。

表 6.1 刚性基底和柔性基底上液滴静态接触角的对比

MD 模拟设置	刚性基底接触角(°)	柔性基底接触角(°)
$\varepsilon_{ls} = 0.3\varepsilon_{ll}$	141.3	158.5
$\varepsilon_{ls} = 0.65\varepsilon_{ll}$	90.0	124.5
$\varepsilon_{ls} = 1.0\varepsilon_{ll}$	35.4	39.8

为了确定本文研究的纳米液滴大小范围内的线张力的影响，MD 模拟研究了不同大小的液滴（原子数分别为 1.6×10^4 ， 4.8×10^4 ， 8.0×10^4 ， 1.6×10^5 ， 3.2×10^5 ）。相应的接触角的值在图 6.5 中给出。可以发现，在本文研究的液滴大小范围内，静态接触角的改变小于 3° 。这些结果同纳米柱状表面上的含有 1.2×10^4 至 1.0×10^5 个水分子的模拟结果一致[310]。这些研究结果表明，在本文研究的液滴大小范围内，线张力的影响有限。然而，线张力对接触角滞后的影响需要进一步讨论[311,312]。

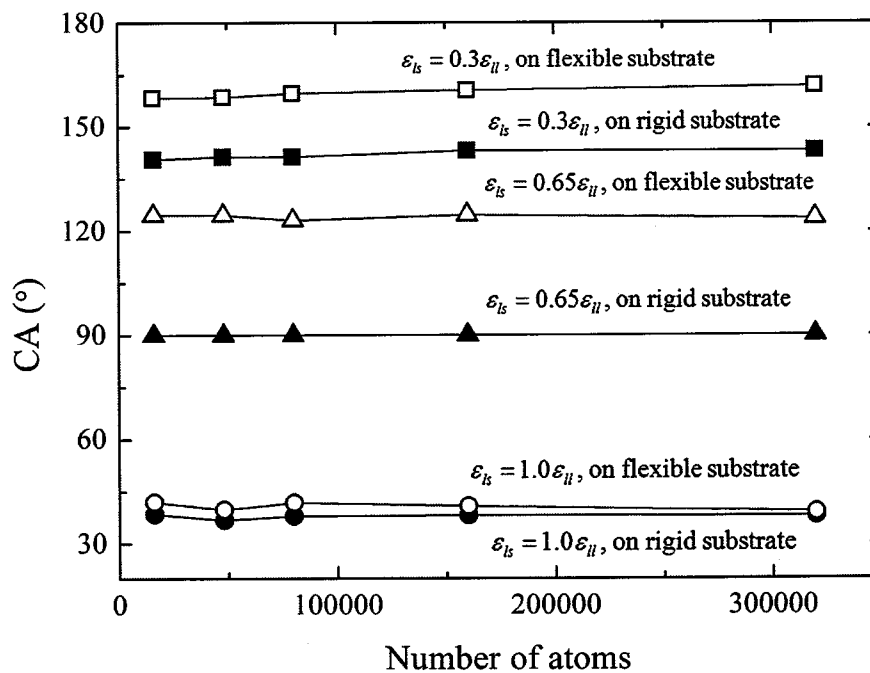


图 6.5 刚性和柔性基底上的液滴静态接触角与润湿性质和液滴尺寸的关系

6.3.2 柔性基底的表面变形

当液滴被放置在柔性基底表面时，基底将发生变形，液气界面张力的垂直分量使基底在接触线附近形成一圈突起[88,89,306,307]。Shanahan 和 de Gennes[88]

给出了该突起高度的理论估计, $h \sim \gamma_{lv} \sin \theta / G$, 其中 G 是基底的剪切模量。液滴放置在 PDMS 基底表面所引起的突起的最大值约在百纳米量级[89,306,307]。图 6.6(a)给出了放置在柔性基底($\varepsilon_{ls} = 0.65\varepsilon_{ll}$)表面的液滴的 MD 模拟结果。图 6.6(b)中给出的是柔性基底表面平均高度的分布图。可以看出, 突起的高度大概在 2 Å 左右, 远小于 Shanahan 和 de Gennes 给出的理论预测值[88]。该差异是因为在理论公式中, 并没有体现液滴大小的尺寸效应。在本文的 MD 模拟中, 液滴直径约为 20 nm; 这样的液滴是不可能拉起高度为数百纳米的突起的。另一方面, (6.3) 式给出的对固体原子的约束也影响该突起高度。对于参数设置为 $\varepsilon_{ls} = 0.3\varepsilon_{ll}$ 或 $\varepsilon_{ls} = 1.0\varepsilon_{ll}$ 的柔性基底, 并没有发现明显的环形突起。因为这些情况中的液气界面张力的垂直分量太小而不足以形成突起。

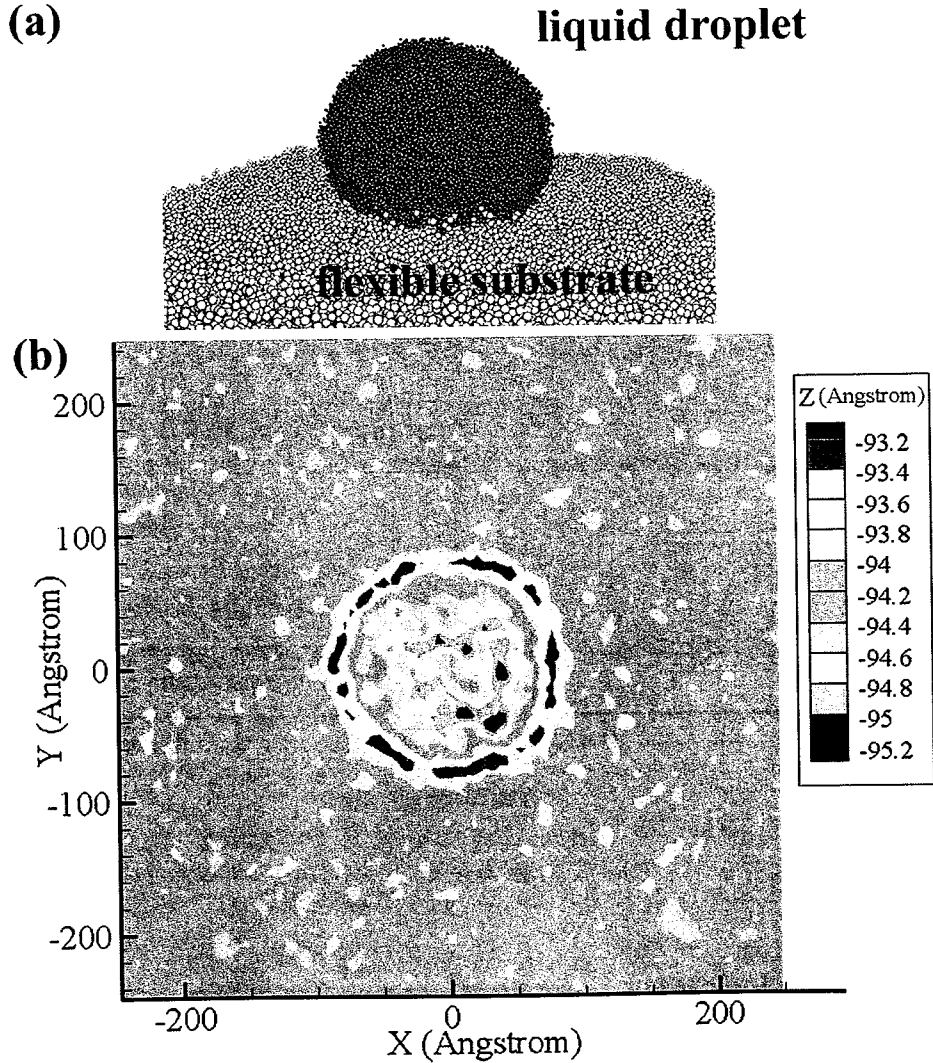


图 6.6 (a) 柔性基底表面液滴的 MD 模拟快照; (b) 柔性基底表面高度分布图。

6.4 接触线移动的极限剪应力与接触角滞后

6.4.1 接触线移动的极限剪应力

为测定接触角滞后, 沿 X 正方向对液滴施加了一个体力。然后在模拟过程中监视液滴的质心位置和接触面的面积。开展了一系列的设置不同大小的体力的 MD 模拟计算, 最终确定出了引起接触线发生移动的极限剪应力, 即 MD 模拟中施加的外力的临界值除以液滴与基底的接触面面积。表 6.2 中给出了不同润湿性质的刚性基底和柔性基底的极限剪应力。随着固液相互作用的参数设置从 $\varepsilon_{ls} = 0.3\varepsilon_{ll}$ 增加到 $\varepsilon_{ls} = 1.0\varepsilon_{ll}$, 极限剪应力明显增加。从表 6.2 中可以看出, 极限剪应力与固液相互作用强度之间的关系不是线性的。本文第四章的研究工作表明: 纳流动中的决定边界滑移发生的极限剪应力 τ_c 随着固液相互作用的增强呈现出指数函数的增加关系[150]。接触线的移动类似边界滑移行为, 基于 MKT 理论[99], 可以给出针对液滴接触线移动的极限剪应力的理论模型:

$$\tau_c \sim \exp\left(\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (6.4)$$

其中 E_0 是接触线移动的能垒高度, T 是绝对温度, k_B 是 Boltzmann 常数。固体基底对液滴接触线的钉扎作用导致了接触线的移动需要克服一定的能垒。当考虑柔性基底上的纳米液滴时, 分离压力和表面变形将会改变势能曲面形状。因此, τ_c 跟分离压力和柔性基底表面变形都有关系。这里给出一个简单的对比分析: 施加在液滴上的外力大小近似认为是 $\tau_c \pi R^2$, 其中 R 是液滴与基底接触面的半径。接触角滞后引起的接触线的运动阻力可以估计为 $2R\gamma_{lv}(\cos\theta_r - \cos\theta_a)$ [246]。通过平衡这两个力, 发现 $\cos\theta_r - \cos\theta_a$ 可以写为:

$$(\cos\theta_r - \cos\theta_a) \sim \frac{\tau_c R}{\gamma_{lv}} \sim \frac{R}{\gamma_{lv}} \exp\left(\frac{E_0}{k_B T}\right). \quad (6.5)$$

在有些文献中, 将 $\cos\theta_r - \cos\theta_a$ 定义为接触角滞后[292,299]。接触角滞后引起的单位面积的黏着功 w_A , 可以写为[295]:

$$w_A = \gamma_{lv} (\cos\theta_r - \cos\theta_a) \approx \gamma_{lv} \sin\theta \sin\frac{\theta_a - \theta_r}{2}. \quad (6.6)$$

可以看出, $\cos\theta_r - \cos\theta_a$ 也反映了 $\theta_a - \theta_r$ 的变化趋势。(6.5)式给出了关于接触角滞后

的分子水平的描述, 接触线移动的能垒高度表征了接触线处势能面起伏的相对高度。实际上, E_0 是激发接触线处的液体分子连续地从一个平衡位置移动到相邻的平衡位置所需要的最小能量。诸如表面粗糙, 局部缺陷, 表面变形等微观细节, 都将对能垒的改变产生影响。然而, 要给出一个 E_0 关于这些参数的函数关系是非常复杂的。从(6.5)式中可以看出, 接触角滞后同 γ_{lv} 的倒数成正比。这表明, 如果不考虑粗糙, 缺陷或表面变形等因素, 亲水基底上的接触角滞后要更大一些。

表 6.2 计算得到的极限剪应力(CSS)和接触角滞后(CAH)

MD 参数设置	刚性基底		柔性基底	
	CSS (kPa)	CAH (°)	CSS (kPa)	CAH (°)
$\varepsilon_{ls} = 0.3\varepsilon_{ll}$	1.9	-	2.1	-
$\varepsilon_{ls} = 0.65\varepsilon_{ll}$	10.6	13.2	25.1	16.8
$\varepsilon_{ls} = 1.0\varepsilon_{ll}$	32.8	20.9	141.5	25.2

6.4.2 刚性基底和柔性基底的接触角滞后

在 MD 模拟中对液滴施加体力后, 液滴会改变形状。前进角逐渐增大, 后退角逐渐减小。图 6.7-6.10 分别给出了不同基底上的前进角和后退角随时间变化的曲线图, 同时也给出了相应时刻的液滴密度分布的截面图。在图 6.7 中给出的是参数设置为 $\varepsilon_{ls} = 0.65\varepsilon_{ll}$ 的刚性基底上前进角和后退角随时间的变化关系。可以计算出接触角滞后为 13.2° 。对于参数设置为 $\varepsilon_{ls} = 1.0\varepsilon_{ll}$ 的刚性基底, 计算得到的接触角滞后为 20.9° 。对柔性基底来说, 对于参数设置为 $\varepsilon_{ls} = 0.65\varepsilon_{ll}$ 和 $\varepsilon_{ls} = 1.0\varepsilon_{ll}$, 接触角滞后分别为 16.8° 和 25.2° 。各种情况的接触角滞后总结如表 6.2。正如本章引言中所讨论的那样, 接触角滞后可以被认为是液滴响应于外力的能量耗散的量度。外加的体力对接触线处能量的耗散方式有严重影响。对于柔性基底来说, 液气界面张力垂直分量拉起的沿接触线的突起会增加接触线移动的能垒。因此, 对于同样的固液相互作用设置, 柔性基底上液滴的接触角滞后要比刚性基底上液滴的接触角滞后大, 这同本章 MD 模拟结果也是一致的。对于较弱的固液相互作用 $\varepsilon_{ls} = 0.3\varepsilon_{ll}$, 一旦达到极限剪应力, 接触线即开始移动, 从而使前进角和后退角在模拟中很难确定。因此, 可以认为在本文 MD 模拟中构建的疏水基底上不存在接触角滞后, 这些结果跟(6.5)式中给出的理论模型的分析也是一致的。

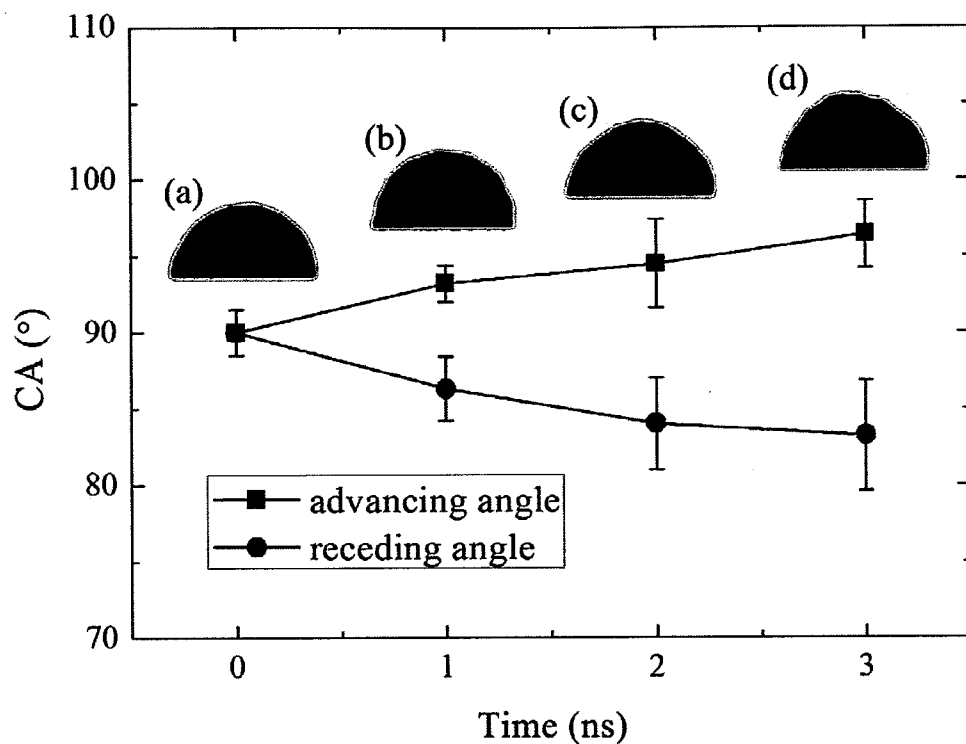


图 6.7 施加体力后，参数设置为 $\varepsilon_{ls} = 0.65\varepsilon_{ll}$ 的刚性基底上液滴的前进角和后退角随时间的变化关系，以及不同时刻的液滴密度分布的截面图：(a) $t = 0$ ns；(b) $t = 1.0$ ns；(c) $t = 2.0$ ns；(d) $t = 3.0$ ns。

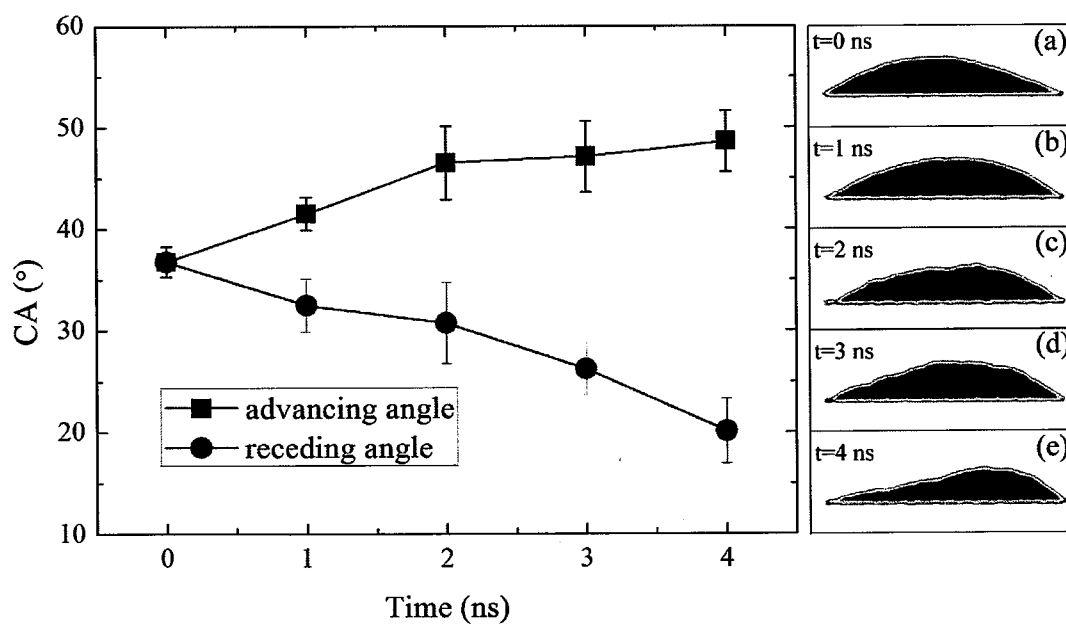


图 6.8 施加体力后，参数设置为 $\varepsilon_{ls} = 1.0\varepsilon_{ll}$ 的刚性基底上液滴的前进角和后退角随时间的变化关系，以及不同时刻的液滴密度分布的截面图：(a) $t = 0$ ns；(b) $t = 1.0$ ns；(c) $t = 2.0$ ns；(d) $t = 3.0$ ns；(e) $t = 4.0$ ns。

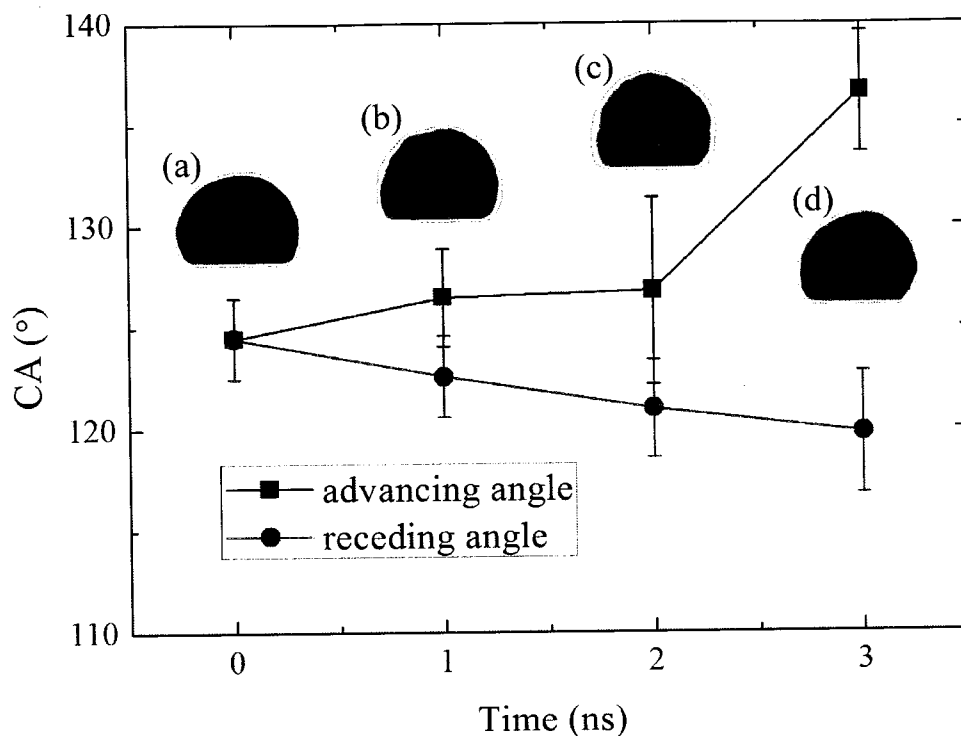


图 6.9 施加体力后, 参数设置为 $\varepsilon_{ls} = 0.65\varepsilon_{ll}$ 的柔性基底上液滴的前进角和后退角随时间的变化关系, 以及不同时刻的液滴密度分布的截面图: (a) $t = 0$ ns; (b) $t = 1.0$ ns; (c) $t = 2.0$ ns; (d) $t = 3.0$ ns。

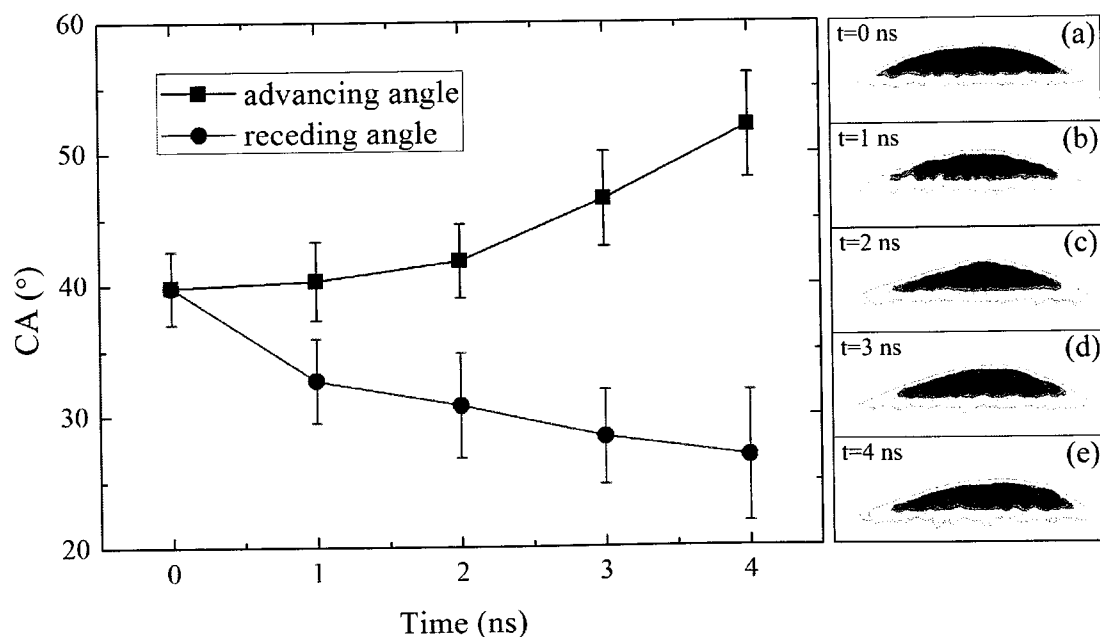


图 6.10 施加体力后, 参数设置为 $\varepsilon_{ls} = 1.0\varepsilon_{ll}$ 的柔性基底上液滴的前进角和后退角随时间的变化关系, 以及不同时刻的液滴密度分布的截面图: (a) $t = 0$ ns; (b) $t = 1.0$ ns; (c) $t = 2.0$ ns; (d) $t = 3.0$ ns; (e) $t = 4.0$ ns。

6.5 本章小结

本章基于 MD 模拟采用施加体力法研究了纳米润湿中不同润湿性质的刚性基底和柔性基底上的液滴的接触角滞后。并结合 MKT 理论分析了液滴接触线移动的极限剪应力并讨论了其与纳米液滴接触角滞后的关系，主要有以下结论：

(1) 纳米液滴的接触角滞后强烈依赖于基底的润湿性质。亲水基底上的接触角滞后相对较大，在本章 MD 模拟中构建的疏水基底上没有观测到明显的接触角滞后。这些结果跟本章(6.5)式中给出的理论模型的分析是一致的。

(2) 柔性基底表面变形即接触线附近的环形突起对静态和动态润湿均具有一定影响。对于 MD 模拟中设置的相同的固液相互作用，柔性基底上的接触角要高于刚性基底上的接触角，其接触角滞后也要高于刚性基底的接触角滞后。

(3) 液滴接触线的移动也需要克服相应的极限剪应力，接触角滞后即表征了此过程中的耗散的能量。理论上给出了接触角滞后和极限剪应力之间的关系。首次将 MKT 理论推广到纳米液滴接触角滞后的研究中，理论模型跟 MD 模拟结果定性符合。这些发现将有助于加深对接触角滞后机制的理解。

第七章 总结与展望

7.1 全文总结

纳尺度固液界面力学问题近年来成为国际学术界关注的热点。一方面,固液界面力学是表面与界面物理力学的重要分支。在受限液体和纳米润湿等具有代表性的科学问题中,多种物理机制耦合作用,多种分子间力和表面力之间相互竞争,研究问题本身存在的多个特征尺度集中在微纳米尺度。纳米尺度下,边界滑移、接触角滞后、移动接触线等问题中的新现象和新机制为相关研究注入了新活力。另一方面,随着微纳电子机械系统技术的飞速发展,器件集成度不断提高,器件特征尺寸不断减小,表面界面效应作用逐渐凸显。纳尺度固液界面力学问题及其机制的深入研究可继续推动微纳流体技术的发展,并进一步为微纳生物学传感器中的液体样品输运、生物分析与识别等重要问题的解决提供基础支持。

本文结合表面界面物理力学研究的国际性前沿课题和国家在微纳生物学传感和超灵敏探测等领域的重大需求,针对其中的三个关键科学问题:受限液体、移动接触线问题、边界滑移及其机制,系统深入地研究了纳尺度固液界面的跨尺度力学问题,并着重分析了其中的边界滑移与接触角滞后等问题。本文主要得到了以下研究成果:

(1) 在分子动力学模拟得到受限简单液体的密度震荡特性和剪切黏度的尺寸效应的基础上,针对受限正十六烷液体,研究了剪切作用对其分子结构及动力学性质的影响。研究表明,受限正十六烷液体的剪切黏度随着离固体壁面的不同间距而不同,近壁面的液体分子层的黏度要远远高于中间层液体的黏度。当剪切速度超过相应的临界值后,各液体分子层均表现出剪切致稀行为。

(2) 给出了考虑黏性耗散描述超疏水表面上两个液滴合并后引起的垂直方向上自推进行为的理论模型,准确地描述了该行为的尺寸效应。研究表明,自推进行为仅发生在合并前液滴的尺寸在数十微米到数毫米之间的情况,即液滴尺寸介于黏性特征尺度和毛细尺度之间。此时跟黏性耗散和重力势能相比,表面能占据主导地位。该模型给出了合并后液滴弹起速度的定量描述,符合实验结果。

(3) 结合分子动力学模拟和分子动理论研究了固液界面边界滑移的机理,通过引入确定滑移发生的极限剪应力和考虑固液界面处的能量耗散,提出了一种针对纳流动的新的滑移边界条件——扩展的 MKT 滑移模型。该模型将边界滑移以

剪切力的大小分为三个区：无滑移区、Navier 滑移区、剪切相关的滑移区。该新的滑移边界模型不仅合理地解释了这三个分区的物理意义和划分依据，而且提供了关于滑移速度或滑移长度的具有明确物理意义的解析表达式，可以同其它滑移模型进行对比，并描述了相关的分子动力学模拟结果。

(4) 研究了不同润湿性质的刚性基底和柔性基底上纳米液滴的接触角滞后，结果表明，纳米液滴的接触角滞后强烈依赖于基底的润湿性质；液滴接触线的移动也需要克服相应的极限剪应力。研究了柔性基底接触线附近的环形突起对纳米润湿的影响。结合分子动理论分析了液滴接触线移动的极限剪应力并讨论了其与纳米液滴接触角滞后的关系。

7.2 本文工作创新点

本文工作的主要创新点包括：

(1) 给出了受限液体在剪切作用下的动力学行为的原子层次的机理解释。虽然表面力仪和原子力显微镜等实验手段在受限液体的相关研究中已有广泛应用，但本文的分子动力学模拟结果从原子层次上给出了剪切作用对受限液体分子结构及动力学性质的影响。研究表明：受限的正十六烷液体的黏度随着与固体壁面间距离而变化，近壁面液体分子层的黏度要远远高于中间层液体黏度。当剪切速度超过各自的临界值后，各液体分子层均表现出剪切致稀行为。

(2) 提出了一种针对纳尺度固液界面处流动的滑移边界条件——扩展的 MKT 滑移模型。该新的边界滑移模型进一步推广了分子动理论在固液界面力学问题研究中的应用。基于固体表面势能起伏首次给出了极限剪应力的微观描述，并考虑了近壁面处液体分层相对滑动引起的能量耗散。针对纳流动的分子动力学模拟证实：剪应力达到或超过极限剪应力时，滑移才发生。通过分析纳流动中的驱动力和黏性力，提出了控制流动模式从 Poiseuille 流向 plug-like 流转变的无量纲数——修正的 Galilei 数。

(3) 首次将分子动理论应用于纳米液滴接触角滞后的相关研究中，建立了描述纳米尺度下的接触角滞后同接触线移动的极限剪应力之间的理论模型。该模型包括了固体表面的势能面高度，基底润湿性质，液滴尺寸等信息，也可以进一步针对分离压力，固体基底表面变形，粗糙度等进行深化。该理论模型定性符合分

子动力学模拟结果。

这些具有创新性的研究成果有助于深入理解纳尺度固液界面力学中受限液体、边界滑移、接触角滞后等关键问题的物理机制，对于微纳流体器件中液体输运，液滴操控等实际应用具有重要的学术意义。

7.3 今后工作展望

前面总结介绍了本文在纳尺度固液界面力学问题中边界滑移和接触角滞后等方面的研究进展及创新性成果，但仍有以下问题需要进一步研究：

(1) 对固体基底与液体两者动力学行为的耦合作用及相互影响仍需要进一步深入研究。固液界面效应非常复杂，如柔性固体基底接触线附近的环形突起、弹性薄膜的动态形变、液体的扩散界面层、接触线附近的前驱膜等微观结构之间的相互影响机制仍不是完全清楚。这方面的内容在目前大多数理论模型中被相应地简化处理，后续研究中需要考虑。

(2) 针对边界滑移和接触角滞后的分子动理论模型需要进一步丰富和发展。分子动理论是联系微观信息和宏观物理量的“桥梁”，但目前描述固液界面力学问题的分子动理论仍相对简单，进一步研究需引入分离压力及多物理化学场的综合作用，并考虑固液界面的曲率效应和表面粗糙结构等。

(3) 纳尺度固液界面力学问题的相关研究离不开新型的实验技术手段的大力支持。在纳米尺度下，实验精度与观测范围是相互矛盾的两个方面。然而，固液界面力学问题的相关研究对这两个方面都提出了很高的要求。本文研究的受限液体的剪切动力学行为，纳米尺度滑移边界条件以及纳米液滴的接触角滞后等相关的分子动力学模拟和理论研究均需要进一步由实验结果验证。实时在位快速的跨尺度实验观测手段需要在解决该问题方面有所突破。

附录：液膜厚度演化控制方程的推导

A1 控制方程和边界条件

针对如正文图 2.4 中所描述的问题，三维情况下不可压缩流动的连续性方程和 Navier-Stokes 方程可以分别写为：

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad (\text{A.1})$$

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \nabla^2 u - \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (\text{A.2a})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \nabla^2 v - \frac{\partial \phi}{\partial y}, \quad (\text{A.2b})$$

$$\rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \nabla^2 w - \frac{\partial \phi}{\partial z}, \quad (\text{A.2c})$$

其中， (u, v, w) 分别是 (x, y, z) 方向上的速度分量， $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ， ρ 是液体的密度， μ 是液体黏度， p 是压强， ϕ 是跟体力相关的势。

边界条件为：

在 $z=0$ 处，有

$$u - \beta \frac{\partial u}{\partial z} = 0, \quad (\text{A.3a})$$

$$v - \beta \frac{\partial v}{\partial z} = 0, \quad (\text{A.3b})$$

$$w = 0. \quad (\text{A.3c})$$

这里采用的是 Navier 滑移边界条件， β 为滑移长度。此处认为滑移长度是各向同性的，其它情况也可以进一步细化，也可以采用其它形式的滑移边界条件。如果采用无滑移边界条件，即 $\beta = 0$ ，则有 $u = 0$ ， $v = 0$ 。

在 $z=h(x, y, t)$ 处，有

$$w = \frac{\partial h}{\partial t} + u \frac{\partial h}{\partial x} + v \frac{\partial h}{\partial y}, \quad (\text{A.4a})$$

$$\mathbf{T} \cdot \bar{\mathbf{n}} = \kappa \gamma_{lv} \bar{\mathbf{n}} + \nabla_s \gamma_{lv} + \vec{f}, \quad (\text{A.4b})$$

其中, (A.4a) 式是考虑不考虑液气界面处质量输运而建立的自由面运动学边界条件(kinematic boundary condition)。(A.4b)式是自由面处的应力边界条件, 其中 $\bar{\mathbf{n}}$ 是界面处的单位法向量, 其表达式为:

$$\bar{\mathbf{n}} = \frac{\left(-\frac{\partial h}{\partial x}, -\frac{\partial h}{\partial y}, 1 \right)}{\left[1 + \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 \right]^{1/2}}. \quad (\text{A.5a})$$

$\mathbf{T}$ 是流体的应力张量, $T_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\mu e_{ij}$ 。 δ_{ij} 是 Kronecker 符号, e_{ij} 是应变速率张量。 κ 是界面的平均曲率, 可以通过下式表示:

$$\kappa = -\nabla \cdot \bar{\mathbf{n}} = \frac{\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \left[1 + \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 \right] - 2 \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) + \left(\frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \left[1 + \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 \right]}{\left[1 + \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 \right]^{3/2}}, \quad (\text{A.5b})$$

其中, $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ 。 γ_{lv} 是液气界面张力, $\nabla_s = \nabla - \bar{\mathbf{n}}(\bar{\mathbf{n}} \cdot \nabla)$ 是表面梯度算符(surface gradient operator)。实际上, 通过定义可知 $\nabla_s \gamma_{lv} = \nabla \gamma_{lv} - \bar{\mathbf{n}}(\bar{\mathbf{n}} \cdot \nabla \gamma_{lv})$ 中只包括垂直于界面单位法向量 $\bar{\mathbf{n}}$ 的部分, $\nabla_s \gamma_{lv}$ 可以被理解为是 γ_{lv} 在切平面内的梯度。 $\vec{f} = (f_x, f_y, f_z)$ 是界面处施加的外力。通过上面的分析可以看出, 边界条件(A.4b)式包含有在 (x, y, z) 三个方向上的分量。

A2 无量纲化及润滑近似

以上给出了三维情况中在体力和界面处外力作用下的液体薄膜在固体基底上的运动控制方程及边界条件。为进一步得到液膜厚度演化方程, 需应用润滑近似对控制方程及边界条件进行简化。首先对以上各式进行无量纲化, 引入以下无

量纲量：

$$\varepsilon = \frac{2\pi h_0}{\lambda} \ll 1. \quad (\text{A.6})$$

其中， h_0 是液膜的特征厚度， λ 是水平方向上的特征波长，如图 2.4 所示。

$$X = \frac{\varepsilon}{h_0} x, \quad Y = \frac{\varepsilon}{h_0} y, \quad Z = \frac{z}{h_0}, \quad (\text{A.7a})$$

$$U = \frac{u}{U_0}, \quad V = \frac{v}{U_0}, \quad W = \frac{w}{\varepsilon U_0}, \quad (\text{A.7b})$$

$$T = \frac{\varepsilon U_0}{h_0} t, \quad (\text{A.7c})$$

$$F_X = \frac{h_0}{\mu U_0} f_x, \quad F_Y = \frac{h_0}{\mu U_0} f_y, \quad F_Z = \frac{\varepsilon h_0}{\mu U_0} f_z, \quad (\text{A.7d})$$

$$P = \frac{\varepsilon h_0}{\mu U_0} p, \quad \Phi = \frac{\varepsilon h_0}{\mu U_0} \phi. \quad (\text{A.7e})$$

于是，对控制方程(A.1)及(A.2)无量纲化可得：

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} + \frac{\partial W}{\partial Z} = 0. \quad (\text{A.8})$$

$$\varepsilon \text{Re} \frac{U_0^2}{h_0} \left(\frac{\partial U}{\partial T} + U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} + W \frac{\partial U}{\partial Z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial X} + \varepsilon^2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} \right) + \frac{\partial^2 U}{\partial Z^2} - \frac{\partial \Phi}{\partial X}, \quad (\text{A.9a})$$

$$\varepsilon \text{Re} \frac{U_0^2}{h_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} + U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial Y} + W \frac{\partial V}{\partial Z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial Y} + \varepsilon^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right) + \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} - \frac{\partial \Phi}{\partial Y}, \quad (\text{A.9b})$$

$$\varepsilon^3 \text{Re} \left(\frac{\partial W}{\partial T} + U \frac{\partial W}{\partial X} + V \frac{\partial W}{\partial Y} + W \frac{\partial W}{\partial Z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial Z} + \varepsilon^4 \left(\frac{\partial^2 W}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial Y^2} \right) + \varepsilon^2 \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} - \frac{\partial \Phi}{\partial Z}, \quad (\text{A.9c})$$

其中， $\text{Re} = \frac{\rho U_0 h_0}{\mu}$ 是 Reynolds 数。

对边界条件(A.3)及(A.4a)无量纲化可得，

在 $Z=0$ 处，有：

$$U - \beta_0 \frac{\partial U}{\partial Z} = 0, \quad (\text{A.10a})$$

$$V - \beta_0 \frac{\partial V}{\partial Z} = 0, \quad (\text{A.10b})$$

$$W = 0, \quad (\text{A.10c})$$

其中, $\beta_0 = \beta/h_0$ 是无量纲滑移长度。

在 $Z = H$ 处, 有:

$$W = \frac{\partial H}{\partial T} + U \frac{\partial H}{\partial X} + V \frac{\partial H}{\partial Y}. \quad (\text{A.11a})$$

其中, $H = h/h_0$ 是无量纲膜厚。这里需要说明的是, 对于边界条件(A.4b)的无量纲化过程十分繁琐, 在这里就不再列出, 下文中将直接给出应用润滑近似化简后的无量纲形式, 见(A.15)式。

对连续性方程(A.8)时两侧对 Z 从 0 到 H 积分, 同时代入边值(A.10c)和(A.11a), 再应用变限积分函数求导公式, 可得:

$$\frac{\partial H}{\partial T} + \frac{\partial \left(\int_0^H U dZ \right)}{\partial X} + \frac{\partial \left(\int_0^H V dZ \right)}{\partial Y} = 0. \quad (\text{A.12})$$

该式已经包含了运动学边界条件和连续性方程, 描述了上下边界分别为自由界面和固体壁面的区域的质量守恒。

一般情况下, 认为在 $\varepsilon \rightarrow 0$ 时, $\text{Re} = O(1)$, $\text{Ca} = O(1)$, 从而忽略高阶小量得到控制方程和边界条件的润滑近似, 其中 $\text{Ca} = \frac{\mu U_0}{\gamma_w}$ 是 Capillary 数。根据 $\text{Re} = O(1)$, 从(A.9)式中可以看出, 惯性项的大小由 εRe 度量, 比黏性项小一个数量级。如果 $\text{Ca} = O(1)$, 在对应力边界条件(A.4b)处理过程中会发现表面张力项的大小由 $\varepsilon^3 \text{Ca}^{-1}$ 度量, 比惯性项还小两个数量级, 也就是说润滑近似处理时表面张力项将被忽略, 显然这是不合适的。为了在研究液膜运动时保持表面张力项, 引入 $C = \text{Ca} \varepsilon^{-3}$, 认为在 $\varepsilon \rightarrow 0$ 时, $\text{Re} = O(1)$, $C = \varepsilon^{-3} \text{Ca} = O(1)$ 。根据润滑近似, 略去(A.9)-(A.12)各式中的高阶小量, 可得:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial Z^2} = \frac{\partial P}{\partial X} + \frac{\partial \Phi}{\partial X}, \quad (\text{A.13a})$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} = \frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{\partial \Phi}{\partial Y}, \quad (\text{A.13b})$$

$$0 = \frac{\partial P}{\partial Z} + \frac{\partial \Phi}{\partial Z}. \quad (\text{A.13c})$$

在 $Z=0$ 处:

$$U - \beta_0 \frac{\partial U}{\partial Z} = 0, \quad (\text{A.14a})$$

$$V - \beta_0 \frac{\partial V}{\partial Z} = 0. \quad (\text{A.14b})$$

在 $Z=H$ 处:

$$\frac{\partial U}{\partial Z} = \frac{\partial \Sigma}{\partial X} + \frac{\partial H}{\partial X} \frac{\partial \Sigma}{\partial Z} + F_x + \frac{\partial H}{\partial X} F_z, \quad (\text{A.15a})$$

$$\frac{\partial V}{\partial Z} = \frac{\partial \Sigma}{\partial Y} + \frac{\partial H}{\partial Y} \frac{\partial \Sigma}{\partial Z} + F_y + \frac{\partial H}{\partial Y} F_z, \quad (\text{A.15b})$$

$$P = -C^{-1} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial Y^2} \right) - F_z, \quad (\text{A.15c})$$

其中, $\Sigma = \frac{\varepsilon \gamma_{lv}}{\mu U_0}$ 是无量纲表面张力。 $\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial X} + \frac{\partial H}{\partial X} \frac{\partial \Sigma}{\partial Z}, \frac{\partial \Sigma}{\partial Y} + \frac{\partial H}{\partial Y} \frac{\partial \Sigma}{\partial Z} \right)$ 可以认为分别是

$\nabla_s \Sigma$ 在 (X, Y) 方向上的分量; $\left(F_x + \frac{\partial H}{\partial X} F_z, F_y + \frac{\partial H}{\partial Y} F_z \right)$ 可以认为是外力 F 在切

平面内分解后在 (X, Y) 方向上的分量。在这里, 因为使用了(A.12)式, 故舍掉了跟 W 相关的边界条件。

令

$$\bar{P} = P + \Phi, \quad (\text{A.16})$$

由(A.13c)可知 $\partial \bar{P} / \partial Z = 0$, 根据边界条件(A.15c), 得

$$\bar{P} = \Phi|_{Z=H} - C^{-1} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial Y^2} \right) - F_z. \quad (\text{A.17})$$

故根据(A.13a)和边界条件(A.14a), (A.15a), 可以解得

$$U = \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial X} + \frac{\partial H}{\partial X} \frac{\partial \Sigma}{\partial Z} + F_x + \frac{\partial H}{\partial X} F_z \right) (Z + \beta_0) + \left(\frac{1}{2} Z^2 - HZ - \beta_0 H \right) \frac{\partial \bar{P}}{\partial X}. \quad (\text{A.18})$$

类似的, 根据(A.13b)和边界条件(A.14b), (A.15b), 可以解得

$$V = \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial Y} + \frac{\partial H}{\partial Y} \frac{\partial \Sigma}{\partial Z} + F_y + \frac{\partial H}{\partial Y} F_z \right) (Z + \beta_0) + \left(\frac{1}{2} Z^2 - HZ - \beta_0 H \right) \frac{\partial \bar{P}}{\partial Y}. \quad (\text{A.19})$$

将(A.18)和(A.19)两式代入(A.12)式, 可以得到液膜运动方程的无量纲化形式为

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial T} + \nabla_1 \cdot \left[\left(\nabla_1 \Sigma + \frac{\partial \Sigma}{\partial Z} \nabla_1 H + F_1 + F_z \nabla_1 H \right) \left(\frac{1}{2} H^2 + \beta_0 H \right) \right] \\ - \nabla_1 \cdot \left[\left(\frac{1}{3} H^3 + \beta_0 H^2 \right) \nabla_1 \bar{P} \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

其中, $\nabla_1 = \left(\frac{\partial}{\partial X}, \frac{\partial}{\partial Y} \right)$, $F_1 = (F_x, F_y)$ 。展开形式为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial X} \left[\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial X} + \frac{\partial H}{\partial X} \frac{\partial \Sigma}{\partial Z} + F_x + \frac{\partial H}{\partial X} F_z \right) \left(\frac{1}{2} H^2 + \beta_0 H \right) \right] \\ - \frac{\partial}{\partial X} \left[\left(\frac{1}{3} H^3 + \beta_0 H^2 \right) \frac{\partial}{\partial X} \left(\Phi|_{z=H} - C^{-1} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial Y^2} \right) - F_z \right) \right] \\ + \frac{\partial}{\partial Y} \left[\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial Y} + \frac{\partial H}{\partial Y} \frac{\partial \Sigma}{\partial Z} + F_y + \frac{\partial H}{\partial Y} F_z \right) \left(\frac{1}{2} H^2 + \beta_0 H \right) \right] \\ - \frac{\partial}{\partial Y} \left[\left(\frac{1}{3} H^3 + \beta_0 H^2 \right) \frac{\partial}{\partial Y} \left(\Phi|_{z=H} - C^{-1} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial Y^2} \right) - F_z \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.21a})$$

式(A.21a)的原始形式为:

$$\begin{aligned} \mu \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial \gamma_{lv}}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial \gamma_{lv}}{\partial z} + f_x + \frac{\partial h}{\partial x} f_z \right) \left(\frac{1}{2} h^2 + \beta h \right) \right] \\ - \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{1}{3} h^3 + \beta h^2 \right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi|_{z=h} - \gamma_{lv} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \gamma_{lv} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - f_z \right) \right] \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{\partial \gamma_{lv}}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial y} \frac{\partial \gamma_{lv}}{\partial z} + f_y + \frac{\partial h}{\partial y} f_z \right) \left(\frac{1}{2} h^2 + \beta h \right) \right] \\ - \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{1}{3} h^3 + \beta h^2 \right) \frac{\partial}{\partial y} \left(\phi|_{z=h} - \gamma_{lv} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \gamma_{lv} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - f_z \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.21b})$$

特别需要指出，在二维情况中，(A.21a)和(A.21b)两式对应的形式分别是：

$$\begin{aligned} & \frac{\partial H}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial X} \left[\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial X} + \frac{\partial H}{\partial X} \frac{\partial \Sigma}{\partial Z} + F_x + \frac{\partial H}{\partial X} F_z \right) \left(\frac{1}{2} H^2 + \beta_0 H \right) \right] \\ & - \frac{\partial}{\partial X} \left[\left(\frac{1}{3} H^3 + \beta_0 H^2 \right) \frac{\partial}{\partial X} \left(\Phi|_{z=H} - C^{-1} \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} - F_z \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.22a})$$

$$\begin{aligned} & \mu \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial \gamma_{lv}}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial \gamma_{lv}}{\partial z} + f_x + \frac{\partial h}{\partial x} f_z \right) \left(\frac{1}{2} h^2 + \beta h \right) \right] \\ & - \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{1}{3} h^3 + \beta h^2 \right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi|_{z=h} - \gamma_{lv} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - f_z \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.22b})$$

在(A.21)和(A.22)的四式中，考虑到液气界面张力的定义，一般认为 $\frac{\partial \Sigma}{\partial Z} = \frac{\partial \gamma_{lv}}{\partial z} = 0$ 。如果进一步不考虑表面张力梯度和自由界面的外力作用，(A.22)式可以化简得到如下形式的：

$$\frac{\partial H}{\partial T} - \frac{\partial}{\partial X} \left[\left(\frac{1}{3} H^3 + \beta_0 H^2 \right) \frac{\partial}{\partial X} \left(\Phi|_{z=H} - C^{-1} \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} \right) \right] = 0. \quad (\text{A.23a})$$

$$\mu \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{1}{3} h^3 + \beta h^2 \right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi|_{z=h} - \gamma_{lv} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \right] = 0. \quad (\text{A.23b})$$

(A.21)和(A.22)分别给出了三维和二维情况中的膜厚演化方程。(A.22)式即正文中的(2.18)式，(A.23)式即正文中的(2.19)式。