



CSTAM 2012-D01-0039

AFM 中恒定体积液桥的热力学分析

魏征，李阳，赵亚溥

北京化工大学机电工程学院

中国科学院力学所

第十二届全国物理力学学术会议

2012年11月12—13日 广西·桂林

AFM 中恒定体积液桥的热力学分析¹⁾

魏征*, 李阳* 赵亚溥²⁾

* (北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

+ (非线性力学国家重点实验室, 中国科学院, 北京 100080)

摘要: AFM(原子力显微镜)自 1986 年发明以来到现在得到了科技界的普遍重视。AFM 是利用探针针尖和样品表面的相互作用来获得表面形貌的工具, 在基础表面科学、表面粗糙度分析和从硅原子结构到活体细胞表面微米尺度研究中发挥着重要作用。本文研究 AFM 中由于液桥引起的针尖与样品之间的作用力, 通过热力学分析和几个重要的近似关系得出毛细力的表达式并与国外同行实验与数值结果相对照, 基本吻合, 同时探讨在 AFM 针尖拉伸液桥时体系的温度变化, 并探索性的得出初步结论。

关键词 液桥、热力学分析、温度变化

¹⁾ 此课题得到国家自然科学基金 (No. 11072024) 和北京化工大学青年基金 (No. QN0716) 资助。

²⁾ yzhao@imech.ac.cn

■ 引言

任何在海滩边玩耍的孩子都知道干沙子和湿沙子的物理性质有很大不同。潮湿的沙子能用来建立形状分明的沙堡但干燥的沙子却很不稳定。潮湿的沙子很容易成型因为沙粒彼此是粘附在一起的。粘附力的产生是由于多种界面力比如毛细力、静电力和范德华力。其中,毛细力在空气中的纳米尺度接触中是占主导地位的。毛细力是由于液桥而产生的,而液桥是存在于两个相邻沙粒的接触区域周围^[1-3]。液桥的研究在医药、建筑和农业行业都有非常重要的意义。近年来液桥越来越被某些领域所关注,比如存储光盘、扫描探针显微镜(SPM)、纳米光刻仪(DPN)、微机械系统(MEMS)以及生物粘附过程。扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)的发明为纳米科技领域提供了原子分辨率的真实空间图像。此外,SPM还能在大气环境中操作。SPM的应用为材料科学、生物学和其他研究领域揭开了新的篇章。在AFM的测量中,若要解释其成像机理,针尖和样品之间的粘附力是必不可少的。在液体环境下产生的粘附力比在潮湿环境下的粘附力大小上小一到两个数量级^[4]。不得不强调一点的是,作为一种探针技术,对针尖—样品作用力的准确控制是获得高分辨率形貌的最为重要的因素^[5]。所以,在大气环境中,合理的控制毛细力是获得高分辨率图像的关键所在。

对液桥的研究已经有一段很长的历史了。早期对此研究发表论文的人可以追溯到 Haines^[6]和 Fisher^[7]。之前大多数的工作都是侧重于研究在接触区域周围平衡液桥的外形轮廓。Orr 等人对液桥的几何形状进行了大量的研究工作,他提出了椭圆积分公式并且得出了数值解^[8]。在很多有关液桥形成机理的研究中对于液桥形成的动态过程十分重视。在之前的工作中,我们结合 AFM 的实验结果提出了一个理论的模型^[3,9]。在这个模型中,液桥的形成可以

被看作由两个过程组成:一个是水蒸汽在 AFM 与基底之间的接触区域凝结而成;另外一个是在基底上的水膜运动而形成的。当 AFM 针尖与基底接触时,会形成一个缝隙,两个相对应的表面因为重叠的引力势而产生很强的毛细吸附。这表明在缝隙周围空气中的水分子会被吸引到接触区。这个过程就叫作毛细凝聚。毛细凝聚的平衡问题也被广泛的研究,利用的是表面力仪(SFA)和 AFM^[10-15]工具,利用圆弧近似^[7,8]来研究液桥的破裂,大多数的文献侧重于力与距离之间的关系^[2]。

既然我们考查在 AFM 中液桥的形成^[3],那么我们会不禁的对液桥的破裂产生兴趣,破裂是形成的逆过程。相对而言,更多的理论和实验研究是针对液桥的形成的,所以液桥的破裂研究将会更进一步。

大量的对于毛细力模型的研究工作是基于所谓的能量理论(表面能)或者直接从几何形状来计算力,或者既是严格的遵循拉普拉斯方程,同时也以圆弧近似理论为前提的。这两种方法都是有效的^[16]。

固体与液桥之间的毛细力热力学分析是基于两个方面。第一个方面是热力学方程^[17],这是以液桥具有恒定半径为前提的,这个恒定的半径是由开尔文方程^[18]决定的。第二个方面是液桥体积是恒定的^[19,20]。液桥是难挥发的并且拉伸过程非常迅速从而可以将其体积视为恒定不变。

■ 2 毛细力的基本理化性质

为了了解 AFM 中的液桥我们需要了解一套很复杂的理论包括毛细力、液体表面热力学性质、固液界面接触角等等。我们在这部分中考查毛细力的基本概念。

影响毛细力的最重要的物理因素是界面接触角,我们知道每个自由表面都是“张紧”的,使液桥面积增加 dA 所做的功:

$$\delta W = \gamma dA, \quad (1)$$

式中 γ 是液膜的表面张力,液膜可以看作一个包括变量 $U, S, A, T, \gamma, p, V, \mu, n$ 的热力学系统, U 是变量 S, V, A, n 的函数,

吉布斯内能可以写作:

$$dU = TdS + \gamma dA - pdV + \mu dn, \quad (2)$$

式中 U 是液膜的内能, T 是温度, S 是熵, p 是压力, V 是体积, μ 是化学势, n 是液体摩尔数。由于液体是不可压缩的, 所以 $-pdV$ 这一项可忽略不计。如果我们假设在液膜中不存在相变, μdn 也可忽略不计, 所以方程2可表示为:

$$dU = TdS + \gamma dA \quad (3)$$

在热力学过程中的能量方程:

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (4)$$

算子 δW 和 δQ 表示功和能量流入量, 用来表示那些与路径无关的量的微分, 不是状态函数的总微分。

对于等温过程^[18]:

$$dS = -\frac{d\gamma}{dT} dA \quad (5)$$

方程(1, 3, 5)给出了等温下的热量的表达式:

$$\delta Q = TdS = -T \frac{d\gamma}{dT} dA \quad (6)$$

大多数液体的表面张力随温度的升高而减小^[18], 这个通常被称为冪律公式, 是由范德华提出的:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (7)$$

式中 T_c 是液体的临界温度, 指数 $n = 11/9$ 适用于很多有机液体^[21]。对于一般的纯净液体, 线性方程 ($n = 1$) 能适用于一个大的温度范围。综上, 我们得到:

$$\frac{d\gamma}{dT} < 0 \quad (8)$$

从方程(6)和(8)中我们可以说表面积的增加是吸热过程。

众所周知, 在大多数情况下, 固体表面的液体能保持一个具有确定夹角的液滴形状, 这个夹角是液相和固相之间形成的。这个角叫作接触角, 在平衡状态下, 它只与系统的热力学性质有关。它能影响固体和液体相互接触时的很多重要性质, 如图1所示, 平衡关系可以用一个简单实用的公式杨——拉普拉斯方程表示:

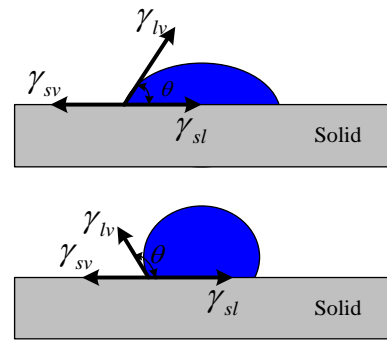


图1.液滴在固体表面的平衡态

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (9)$$

式中 γ_{sv} , γ_{sl} 和 γ_{lv} 表示固——气、固——液和液——气界面之间的表面张力, θ 是接触角。我们认为液——气界面表面张力几乎和液体表面张力相等, 记作 $\gamma_{lv} = \gamma_l = \gamma$ 。接触角 θ 能取 0 到 π 之间的任何值。当液体为水时, 平衡态下当界面接触角小于 $\pi/2$ 时这一特性叫作亲水性, 当接触角大于 $\pi/2$ 时这一特性叫作疏水性。

如果液滴表面是曲面, 液滴内外的压力是不同的。杨——拉普拉斯方程是杨和拉普拉斯在1805年提出的, 如方程(10)所示, 它是利用两个曲率半径来描述曲面的:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_m} \right) \quad (10)$$

式中 Δp 是表面的压力差, r_a (方位半径) 和 r_m (子午半径) 是表面的主曲率半径。当曲率中心在液体里时这些量是正的, 当曲率中心在液体外时这些量是负的。

具有较小接触角的液体在表面会自发地凝结, 从蒸汽态进入缝隙和小孔中形成液体。在平衡态中, 弯液面曲率 ($1/r_a + 1/r_m$) 与相对蒸汽压力 (水的相对湿度) 的关系由开尔文方程给出^[18]:

$$\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_m} \right)^{-1} = r_k = \frac{\mathcal{W}}{RT \ln(p/p_s)} \quad (11)$$

式中, r_k 是表面的开尔文半径, p 是当液体曲率为 $1/r_a + 1/r_m$ 时的蒸汽压, p_s 是

液体的饱和蒸汽压, γ 是水的表面张力, R 是普适气体常数, T 是绝对温度, V_m 是蒸汽摩尔体积。当相对湿度为 $H_r = 80\%$ 时, 开尔文半径大约是2.4nm。

3. 液桥的热力学分析

3.1 AFM针尖和样品表面之间的液桥

图2是AFM针尖与样品之间液桥的示意图。假设针尖和样品表面是刚性的, 液桥的曲率由半径所表征: 方位半径记作 r_a 和子午半径记作 r_m 。 r_a 取正值因为它处于液体之中, 另外 r_m 取负值是因为它处在液体外。在平衡态时, 液桥的形状是由开尔文方程所控制的, 气——液界面的压力降是由杨——拉普拉斯方程所控制的。这里, 我们假定此问题是关于 z 轴对称。接下来考虑重力 g 的影响, 则 $B_0 = \Delta\rho g L^2 / \gamma$, 由于 $B_0 \ll 1$ 则可以忽略不计, 上式中 $\Delta\rho$ 是自由表面的密度梯度, L 是一特征长度。

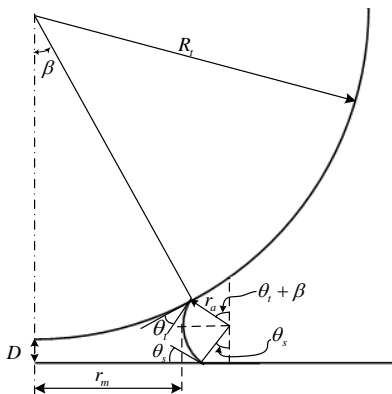


图. 2. 在对称性假设下AFM针尖与样品之间的液桥的几何形状。液——气界面是关于 z 轴严格对称的; r_a 和 r_m 是液——气界面的曲率半径, θ_i 和 θ_s 是针尖——样品之间的接触角; D 是针样之间的距离。

不计重力影响, 界面的真是形状是 Delaunay 平面。它们是不能用解析方法求解的一阶微分方程的边值问题, 但是可以用椭圆积分来求解^[0rr]。计算气——液界

面的准确形状是一件非常乏味的事情。幸好有一个近似关系可以用于AFM针尖与样品的接触。通常, 从开尔文方程有 $r_m \gg r_a$:

$$r_k = r_a = const \quad (12)$$

所以这是一个非常有效的近似关系来描述气——液界面的形状。

3. 2. 热力学方程

如图3所示是一个简单的AFM针尖与样品的接触模型。记液桥是 α 相, 大气是 β 相, 界面是 γ 相, 针尖和样品都是固定不变的。基本的热力学方程是:

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \mu^\alpha dn^\alpha \quad (13)$$

$$dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \mu^\beta dn^\beta \quad (14)$$

$$dU^\gamma = \sum_{i=1}^5 T_i dS_i + \sum_{i=1}^5 \gamma_i dA_i \quad (15)$$

式中角标 i 表示五种不同的界面如图3所示:

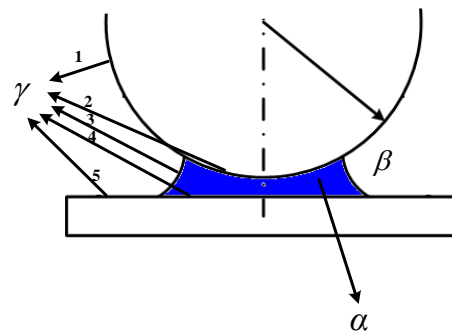


图. 3. 液桥系统包括气相和液相, 五个界面(1-针尖-大气界面, 2-针尖-液体界面, 3-气-液界面, 4-液体-样品界面, 5-大气-样品界面)

对于整个系统, 能量微分是:

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\gamma \quad (16)$$

3.3. 恒定体积下的能量守恒

以大气环境下AFM的力曲线为基础, 液桥的形成分为以下两个过程^[3]: 一是水蒸汽凝聚, 二是吸附在样品表面的水膜的

运动。从毛细凝聚的分析中我们假定液桥是瞬间形成的从而达到平衡的时间是非常短的。热力平衡中液桥的半径是由开尔文方程给出的。由于样品上有水膜的存在，水膜的分离压与液桥的毛细压相互作用下将一些水从水膜传送到液桥。因此，液桥在达到新的平衡态之前会继续生长。在这个运动机理中，由实验观察的液桥生成并达到平衡态时的时间约为1秒。通常，AFM都是采用轻敲模式，AFM悬臂的固有频率是MHz量级，针尖与样品的接触时间少于 μs 。所以接触时间比液桥生成的时间要少3到6个数量级。也就是说，蒸发要远比凝聚慢^[22]，所以我们得出结论液桥的体积是恒定不变的。所以 $dV^\alpha = 0$ ， $dV^\beta = 0$ ， $dn^\alpha = 0$ ， $dn^\beta = 0$ 。因此方程16可以写成：

$$dU = T^\alpha dS^\alpha + T^\beta dS^\beta + \sum_{i=1}^5 T_i dS_i + \sum_{i=1}^5 \gamma_i dA_i \quad (17)$$

$$\delta Q = T^\alpha dS^\alpha + T^\beta dS^\beta + \sum_{i=1}^5 T_i dS_i \quad (18)$$

$$\delta W = \sum_{i=1}^5 \gamma_i dA_i \quad (19)$$

这里我们让 $\gamma_3 = \gamma$ 这样液体表面张力这一项就消掉了。因为有 $dA_1 + dA_2 = 0$ ， $dA_4 + dA_5 = 0$ ，方程19就写成：

$$\delta W = \sum_{i=1}^5 \gamma_i dA_i = \gamma(dA_3 - \cos \theta_t dA_2 - \cos \theta_s dA_4) \quad (20)$$

AFM针尖与样品接触时，毛细力为：

$$F = -\frac{\delta W}{dD} \quad (21)$$

对于系统来说没有能量的增加和损耗，有：

$$\delta Q = T^\alpha dS^\alpha + T^\beta dS^\beta + \sum_{i=1}^5 T_i dS_i = 0 \quad (22)$$

液桥形成的时间是非常短暂的，水膜运动的时间只有1秒左右，所以非常有必要注意一下在这么短的时间内液桥可能没有

达到热力平衡^[23]，Adams等人^[24]发现液桥和大气之间的热力平衡需要数天的时间，这个发现正好与Sirghi等人^[23]的慢速蒸发研究吻合。所以在短时间内，我们认为液桥的蒸发量为零。因此 $T^\beta dS^\beta = 0$ ，方程22变成：

$$(23)$$

联立方程5，假设每个界面的温度都相等：

$$\sum_{i=1}^5 T_i dS_i = T \sum_{i=1}^5 dS_i = -T \sum_{i=1}^5 \frac{d\gamma_i}{dT} dA_i$$

$$T^\alpha dS^\alpha = T \sum_{i=1}^5 \frac{d\gamma_i}{dT} dA_i \quad (24)$$

现在考虑如图2和图3所示的液桥几何特征。方程9可以写成：

$$\gamma_3 \cos \theta_t = \gamma_1 - \gamma_2 \quad (25)$$

$$\gamma_3 \cos \theta_s = \gamma_5 - \gamma_4 \quad (26)$$

式中 $dA_1 + dA_2 = 0$ ， $dA_4 + dA_5 = 0$ ， $\gamma_3 = \gamma$ 。同时我们假设： $\theta_t = \theta_s = \theta$ ，方程23写成：

$$T^\alpha dS^\alpha = T \left(\begin{array}{l} \frac{d\gamma}{dT} dA_3 - \frac{d(\gamma \cos \theta)}{dT} dA_2 \\ - \frac{d(\gamma \cos \theta)}{dT} dA_4 \end{array} \right) \quad (27)$$

因此我们计算恒定体积极桥的毛细力和温度变化，首先我们要计算液桥的体积和面积(见图3和附录)。

$$\begin{aligned} F &= \frac{\delta W}{dD} = \gamma \left(\frac{dA_3}{dD} - \cos \theta \frac{dA_2}{dD} - \cos \theta \frac{dA_4}{dD} \right) \\ &= 4\pi R \gamma \cos \theta \left(1 - \frac{D}{2r \cos \theta} \right) + \\ &2\pi(\pi - 2\theta) R \gamma \sin \beta \frac{D}{4r \cos^2 \theta} \end{aligned} \quad (28)$$

上式中，除掉右边的第二项就和Israelachvili所推导的结果相似了。这一项是液桥表面张力的垂直分量^[25]桥体积非常小的时候这一项不重要。所以对于 β 角很小的情况下，针尖与样品之间的引力可以写成：

$$F = 4\pi R\gamma \cos \theta \left(1 - \frac{D}{2r \cos \theta}\right) \quad (29)$$

联立方程A-10, 我们得到:

$$r = \frac{1}{2 \cos \theta} \sqrt{\frac{V}{\pi R} + D^2} \quad (30)$$

将方程29和30的计算结果作图得到:

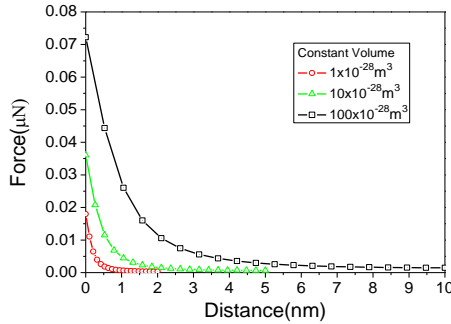


图.4.不同体积下的毛细力——距离曲线

在方程28中, 相对于 dA_2 和 dA_4 , dA_3 对于毛细力的影响微乎其微。所以方程27可以写成:

$$\begin{aligned} T^\alpha dS^\alpha &= T \frac{d\gamma}{dT} (dA_3 - \cos \theta dA_2 - \cos \theta dA_4) + \\ &T\gamma \sin \theta (dA_2 + dA_4) \frac{d\theta}{dT} \quad (31) \\ &= -T \frac{d\gamma}{dT} \cos \theta (dA_2 + dA_4) + \\ &T\gamma \sin \theta (dA_2 + dA_4) \frac{d\theta}{dT} \end{aligned} \quad (31)$$

温度随着接触角的变化规律尚未完全了解清楚, 虽然有文献称它会随着温度的上升而下降^[26]。Neumann^[27] 和 Adamson^[28] 提出在低温时 (5-100°C), 温度和接触角是呈负相关的, 其绝对值 $|d\theta/dT| \approx 0.1^\circ K^{-1}$ 。Petke 和 Ray^[29] 做了进一步的研究, 他们发现 $d\theta/dT$ 也是负值。所以我们可以说:

$$\frac{d\theta}{dT} < 0 \quad (32)$$

联立方程6和32, 说明。

$$-T \frac{d\gamma}{dT} \cos \theta (dA_2 + dA_4) < 0$$

这里当针尖拉伸液桥时 $(dA_2 + dA_4) < 0$ 。同时也说明:

$$T\gamma \sin \theta (dA_2 + dA_4) \frac{d\theta}{dT} > 0$$

为了探讨 $T^\alpha dS^\alpha$, 我们需要得出以下因数 κ 。我们设定 $\theta = 45^\circ$, 如表1所示:

Table 1. Temperature dependence of surface tension^[18]

Liquid	γ (ergs/cm ²)	Temperature	$d\gamma/dT$
Water	72.88	20°C	-0.138

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{\left| T \frac{d\gamma}{dT} \cos \theta (dA_2 + dA_4) \right|}{\left| T\gamma \sin \theta (dA_2 + dA_4) \frac{d\theta}{dT} \right|} = \\ &\frac{\left| \frac{d\gamma}{dT} \right|}{\left| \gamma \frac{d\theta}{dT} \right|} = \frac{0.138 \times 180}{72.88 \times 0.1 \times \pi} > 1 \end{aligned} \quad (33)$$

我们可以从方程31得到一个结论:

$$\delta Q = T^\alpha dS^\alpha < 0 \quad (34)$$

方程34告诉我们界面是吸热的, 当我们拉伸AFM使其和液桥分离时液桥是放热的。

结论

通过热力学分析, 得到了毛细力与针样间距离之间的关系, 并得到了液桥内部温度的变化情况。

附录

液桥几何参数:

$$\begin{aligned} A_3 &= 2\pi \int_0^{\pi - \theta_1 - \theta_2 - \beta} [R \sin \beta + r \sin(\theta_1 + \beta) - r \sin(\theta_1 + \theta)] r d\theta \\ &= 2\pi r (\pi - \theta_1 - \theta_2 - \beta) [R \sin \beta + r \sin(\theta_1 + \beta)] \\ &+ 2\pi r^2 \cos(\theta_1 + \theta) \Big|_0^{\pi - \theta_1 - \theta_2 - \beta} \\ &= 2\pi \{ [Rr \sin \beta + r^2 \sin(\theta_1 + \beta)] (\pi - \theta_1 - \theta_2 - \beta) \} \\ &- 2\pi r^2 \cos \theta_1 - 2\pi r^2 \cos \theta_2 \end{aligned}$$

$$(A-1)$$

式中, $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, $\beta \ll \theta$ 有:

$$A_3 = 2\pi[Rr \sin \beta + r^2 \sin \theta](\pi - 2\theta) - 4\pi r^2 \cos \theta \quad (A-2)$$

液体-针尖界面面积是:

$$A_2 = 2\pi R(R - R \cos \beta) = 2\pi R^2(1 - \cos \beta) \quad (A-3)$$

液体-样品界面面积是:

$$A_4 = \pi[R \sin \beta + r \sin(\theta + \beta) - r \sin \theta]^2 \quad (A-4)$$

从液桥几何模型, 我们得到:

$$\cos \beta = 1 - \frac{2r \cos \theta - D}{R} \quad (A-5)$$

β 对 D 求导有:

$$\frac{d\beta}{dD} = \frac{2 \cos \theta \frac{dr}{dD} - 1}{R \sin \beta} \quad (A-6)$$

有:

$$\begin{aligned} \frac{dA_3}{dD} &= \frac{dA_3}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{dD} = \\ &= \frac{2\pi d\{[Rr \sin \beta + r^2 \sin \theta](\pi - 2\theta) - 4\pi r^2 \cos \theta\}}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{dD} \\ &= [2\pi Rr \cos \beta \frac{d\beta}{dD} + 2\pi R \frac{dr}{dD} \sin \beta + 4\pi r \sin \theta \frac{dr}{dD}](\pi - 2\theta) \\ &\quad - 8\pi r \frac{dr}{dD} \cos \theta \end{aligned} \quad (A-7)$$

因为: $R \sin \beta \gg r$, 有:

$$\begin{aligned} &(4\pi r \cos \beta \cos \theta + 2\pi R \sin \beta + 4\pi r \sin \theta)(\pi - 2\theta) \\ &- 8\pi r \cos \theta \approx 2\pi(\pi - 2\theta)R \sin \beta \end{aligned} \quad (A-8)$$

液桥的体积是:

$$V = \pi R(4r^2 \cos^2 \theta - D^2) \quad (A-9)$$

体积恒定, 我们得到:

$$\frac{dr}{dD} = \frac{D}{4r \cos^2 \theta} \quad (A-10)$$

参考文献

- [1] D. J. Hornbaker, R. Albert, I. Albert, A.-L. Barabási, P. Schiffer, *Nature* **1997** 387 765.
- [2] H.J. Butt, M. Kappl, *Adv Colloid Interface Sci* **2009** 146 48
- [3] Z. Wei, Y.P. Zhao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007** 40 4368
- [4] A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma, T. R. Albrecht and C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **1989** 54 2651
- [5] Y. Gan, *Surface Science Reports*, **2009** 64 99
- [6] Haines, W. B. *J. Agric. Sci.* **1925**, 15, 529.
- [7] Fisher, R. A. *J. Agric. Sci.* **1926**, 16, 492.
- [8] Orr, F. M., Scriven, L. E., Rivas, A. P. *J.F.M.* **1975**, 67, 723.
- [9] Wei Zheng and Zhao Ya-Pu. *Chinese Physics Letters*, **2004**, 21, 616.
- [10] Israelachvili J N and Adams G E *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1978** 74 975
- [11] Parker J L, Christenson H K and Ninham B W, *Rev. Sci. Instrum.* **1989** 60 3135
- [12] Maeda N, Israelachvili J N and Kohonen M M, *Proc. Natl Acad. Sci.* **2003** 100 803
- [13] Riedo E, Lévy F and Brune H, *Phys. Rev. Lett.* **2002** 88 185505
- [14] Kohonen M M, Maeda N and Christenson H K *Phys. Rev. Lett.* **1999** 82 4667
- [15] Lucel Sirghi *Langmuir* **2012**, 28, 2558
- [16] Pierre Lambert, Alexandre Chau, and Alain Delchambre *Langmuir* **2008**, 24, 3157.
- [17] Newmann, A. W., J. K. Spelt, *Applied Surface Thermodynamics*; Marcel Dekker: New York, **1996**.
- [18] Adamson, A. W., A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed.; A Wiley-Interscience Publication, **1997**.
- [19] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed.; Academic Press: San Diego, CA, **1992**.
- [20] de Boer P. C. T. and de Boer M. P. Rupture Work of Pendular Bridges *Langmuir* **2008**, 24, 160
- [21] Laouir A., Luo L., Tondeur D., Cachot T. and Goff P. Le, *AIChE Journal* **2003**, 49, 764
- [22] Schiller, P.; Wahab, M.; Mogel, H.-J. *Langmuir* **2004**, 20, 2227.
- [23] Sirghi L., Szoszkiewicz R., Elisa R., *Langmuir* **2006**, 22, 1093
- [24] Adams, M. J., Briscoe, B. J., Law, J. Y. C., Luckham, P. F. and Williams, D. R., *Langmuir* **2001**, 17, 6953.
- [25] Lazzer A. de, Dreyer M., and Rath H. J., *Langmuir* **1999**, 15, 4551
- [26] Bernardin J. D., Mudawar I., Walsh C.B. and ELIAS I. Franses E. I., *Int. J. Heat Mass Transfer.* **1997**, 40, 1017
- [27] Neumann, A. W., Haage, G. and Renzow, D., *Journal of Colloid Interface Science*, **1971**, 35, 379
- [28] Schonhorn, H., *Journal of Physical Chemistry*, **1966**, 70, 4086
- [29] Petke, F. D. and Ray, B. R., *Journal of Colloid Interface Science*, **1969**, 31, 216