

纳观接触角的确定方法

崔树稳 朱如曾 魏久安 王小松 杨洪秀 徐升华 孙祉伟

The method for determining nano-contact angle

Cui Shu-Wen Zhu Ru-Zeng Wei Jiu-An Wang Xiao-Song Yang Hong-Xiu Xu Sheng-Hua Sun Zhi-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 116802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.116802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

壁面材质和温度场对熔融硅润湿角的影响

[Effect of temperature field and different walls on the wetting angle of molten silicon](#)

物理学报.2015, 64(11): 116801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116801>

微液滴在超疏水表面的受迫振动及其接触线的固着-移动转变

[Stick-slip transition of a water droplet vibrated on a superhydrophobic surface](#)

物理学报.2014, 63(21): 216801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.216801>

稳定超疏水性表面的理论进展

[Theoretical progress in designs of stable superhydrophobic surfaces](#)

物理学报.2013, 62(14): 146801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.146801>

纳米颗粒吸附岩心表面的强疏水特征

[The strong hydrophobic properties on nanoparticles adsorbed core surfaces](#)

物理学报.2012, 61(21): 216801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.216801>

SiO₂ 纳米颗粒单层膜流变特性的双 Wilhelmy 片法研究

[Rheological study of silica nanoparticle monolayers via two orthogonal Wilhelmy plates](#)

物理学报.2011, 60(7): 076801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.076801>

纳观接触角的确定方法*

崔树稳¹⁾ 朱如曾^{2)6)†} 魏久安³⁾ 王小松⁴⁾ 杨洪秀⁵⁾ 徐升华⁶⁾ 孙祉伟⁶⁾

1) (沧州师范学院物理与电子信息系, 沧州 061001)

2) (中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100190)

3) (Silfex, a Division of Lam Research, 950 South Franklin Street, Eaton, Ohio, 45320, America)

4) (河南理工大学机械与动力学院, 焦作 454003)

5) (沧州师范学院图书馆, 沧州 061001)

6) (中国科学院力学研究所微重力国家实验室, 北京 100190)

(2014年10月9日收到; 2015年3月3日收到修改稿)

对纳观接触角的确定曾有过许多研究工作, 本文对各种理论进行分析评论, 指出其各自的优缺点甚至错误, 认为最为简单实用的理论是朱如曾于1995年在《大学物理》(Vol. 14(2))的文章中对前人的宏观接触角的错误理论采用澄清接触角概念的方法所得到的纳观接触角的近似理论及近似公式 $\alpha = (1 - 2E_{PS}/E_{PL})\pi$ (其中 E_{PL} 和 E_{PS} 分别表示液体内部一个液体分子的势能和固体表面一个液态分子与固体的相互作用势能, 并可用分子动力学(MD)模拟得到), 此理论属于纳观接触角的分子动力学理论的近似简化形式, 值得进一步发展. 为此, 本文根据物理分析假设Gibbs张力表面上位于非三相接触区的一个液体分子的势能为 $E_{PL}/2x$, 三相接触线上一个液体分子与其余液体的相互作用势能为 $(1 + kE_{PS}/E_{PL})\alpha E_{PL}/2x\pi$, 其中 x 和 k 为优化参数. 根据Gibbs分界面上处处势能相等条件, 得到改进的纳观接触角的近似公式 $\alpha = \pi(1 - 2xE_{PS}/E_{PL})/(1 + kE_{PS}/E_{PL})$. 对固体表面的氩纳米液柱, 在温度90K下对液体分子之间采用林纳德-琼斯(L-J)势, 液体分子与固体原子间采用带有可变强度参数 a 的L-J势, 对 $0.650 < a < 0.825$ 范围内的8种 a 值进行了MD模拟. 得到了相应的Gibbs张力面. 将其纳观底角视为近似纳观接触角, 结合物理条件(当 $E_{PS}/E_{PL} = 0$ 时, $\alpha = \pi$)用最小二乘法得到优化参数值 $x = 0.7141$, $k = 1.6051$ 和相关系数0.9997. 这一充分接近于1的相关系数表明, 对于不同相互作用强度的纳米液固接触系统, 优化参数 x 和 k 确实可近似视为常数, 由此确认我们提出的利用MD模拟来确定纳观接触角近似公式中优化参数的可行性和该近似公式的一般适用性.

关键词: 纳观接触角, 分子动力学模拟, 表面张力, 实用公式

PACS: 68.03.Cd, 68.08.De, 68.08.Bc

DOI: 10.7498/aps.64.116802

1 引言

一般认为固液接触角 θ 遵从Young方程^[1]

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv}, \quad (1)$$

其中 γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} 表示液气, 固气和固液界面的界面张力. 该方程是经典物理学和物理化学中最古老和

最有用的方程之一, 可以通过界面张力的平衡或者界面自由能的最小化推导出来. 1976年, Jameson等^[2]注意到, Young方程推导的基础, 是假设了界面自由能存在于无厚度的界面, 他们认为这是不实际的, 因为固液接触区具有纳米尺度的厚度, 三相接触区具有纳米尺度大小, 三相接触区的自由能不能由三个界面自由能表示, 因此Young方程不能描

* 国家自然科学基金(批准号: 11072242)、河南省教育厅科学技术研究重点项目(批准号: 15A130001)和河南理工大学博士基金(批准号: 72515-466)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: Zhurz@lnm.imech.ac.cn

述真实的接触角. 1977年, White^[3]指出 Young 方程只是不能描写真实的微观接触角(即本文的纳观接触角 α),但是能真实表示宏观接触角,即液气界面离三相接触线微观上看无限远部分与固液界面之间的夹角 θ ,如图1所示.

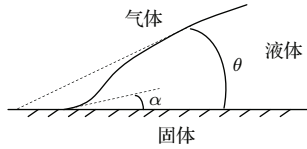


图1 宏观接触角 θ 和纳观接触角 α

Fig. 1. Schematic figure of macro-contact angle and nano-contact angle.

随着纳米科技的发展,微、纳流体的润湿现象在应用中显得非常重要,例如软印刷技术和芯片实验室研究等,纳米尺度毛细作用学应运而生^[4,5],其中纳观接触角的理论研究是最核心的问题之一.“纳观接触角”的重要性在于,对于纳米尺度液体而言,三相接触区的大小和形状不可忽略,因此液面与固体表面接触的边界条件不是宏观接触角,而必须还原或细化为“纳观接触角”.所以在纳观体系的平衡和运动问题中,“纳观接触角”具有举足轻重的地位,因此吸引了人们的关注^[6-12],但是至今未有一致的理论. 本文将对已有的主要理论进行分析,辨明优缺点,并对其中最实用的近似理论和公式进行改进.

2 对已有的纳观接触角理论的分析

文献中已有的纳观接触角理论可归纳为:自由能的准均匀液膜理论^[3,6,7](导致纳观接触角为零)、液体分子密度均匀理论^[8](导致纳观接触角为 π)、界面层内外密度分别均匀理论^[9,10],密度泛函理论^[11]和分子动力学理论^[12-22],及基于MD的纳观接触角的近似实用理论^[23].

2.1 准均匀液膜理论(纳观接触角为零)

文献^[3, 6, 7]关于固液接触角的推导采用使如图2所示在 y 方向均匀的固液系统的自由能最小化方法. 其中三相接触线与纸平面交于 O 点,系统总自由能为

$$F = F_0 + \int_{x_0}^{\infty} f(x, h(x), h'(x)) dx + x_0 \gamma_{sv}, \quad (2)$$

其中 F_0 与液面形状无关, $h(x)$ 为液面的高度函数, f 为

$$f(x, h, h') = (\gamma_{lv} + E_{slv}(h(x))(1 + h'^2(x))^{1/2}$$

$$+ \gamma_{sl}, \quad (3)$$

其中 $E_{slv}h(x)(1 + h'^2)^{1/2}dx$ 表示由于液体与固体的相互作用而对液段 dx 自由能的修正. 对(2)式取变分的极值可以导出液面的微分方程

$$[\gamma_{lv} + E_{slv}(h)] \frac{h''}{(1 + h'^2)^{3/2}} - \frac{1}{(1 + h'^2)^{1/2}} \frac{dE_{slv}(h)}{dh} = 0, \quad (4)$$

$$(x_0 < x < \infty),$$

以及相应的边界条件:在三相接触线(x_0)处

$$h(x_0) = 0, \quad (5)$$

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \frac{\gamma_{lv} + E_{slv}(0)}{[1 + h'^2(x_0)]^{1/2}} = 0. \quad (6)$$

在三相接触线处, $x = x_0, h = 0$,因而 dx 段仅存固体表面,所以 $dF = \gamma_{sv} dx$,于是(3)式的 f 应该回归 γ_{sv} ,此条件与(6)式结合得到

$$h'(x_0) = 0. \quad (7)$$

此即证明了纳观接触角($\alpha = \theta_0$)为零. 但是,这个论证不成立. 原因在于:整个固体对液体的作用所造成 x 处液段 dx 自由能的修正不可能如(3)式中 $E_{slv}(h(x))/(1 + h'^2)^{1/2}dx$ 所表示的只由液面在 x 处的高度 $h(x)$ 决定,而是应与附近的高度也有关(仅当液面高度与 x 无关,即均匀液膜时,该修正的微分表示式才成立). 因此这个假设明显不成立,所以纳观接触角一定为零的结论没有得到证明. 本文的分子动力学模拟结果也表明纳观接触角不一定为零.

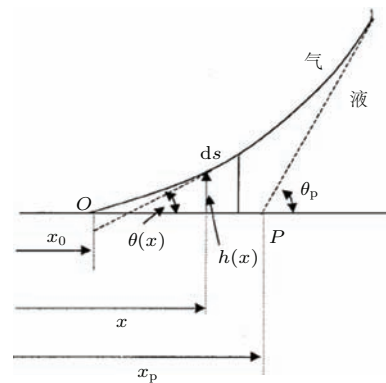


图2 无穷大液滴在刚性基底上接触区域示意图

Fig. 2. The contact region of an infinitely large liquid drop on a rigid substrate.

2.2 液体分子密度均匀理论(纳观接触角为 π)

2004年, Berim 和 Ruckenstein^[8] 对图2所示系统, 考虑到温度对接触角影响很小, 以分子之间的相互作用势能之和取代自由能, 对分子之间的相互作用势函数做简化, 假定液体分子之间的相互作用势与分子间距离 r 的关系表示为

$$\phi_{ll}(r) = \begin{cases} -\varepsilon_{ll}, & r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (8)$$

其中 σ 是作用半径, ε_{ll} 表示作用强度. 液体分子与固体分子之间的相互作用势具有 London-van der Waals 吸引和硬性核排斥

$$\phi_{ls}(r) = \begin{cases} -\varepsilon_{ls}(\sigma/r)^6, & r \geq \sigma, \\ \infty, & r < \sigma, \end{cases} \quad (9)$$

于是一个液体分子与无限固体的相互作用势为

$$\phi(y) = -\frac{1}{6}\pi\varepsilon_{ls}\rho_s\sigma^3(\sigma/(\sigma+y))^3, \quad y \geq 0, \quad (10)$$

其中 $\sigma + y$ 是液体分子中心与第一排固体原子之间的距离, ρ_s 是固体的原子密度. 假定液体内部、表面层和附着层中分子数密度相等, 以 ρ_l 表示. 在此基础上得到系统的总势能为

$$U = -\frac{2}{3}\pi\sigma^3\rho_l^2\varepsilon_{ll}V + \frac{1}{8}\pi\sigma^4\rho_l^2\varepsilon_{ll}S - \frac{1}{6}\pi\varepsilon_{ls}\rho_s\rho_l\sigma^3 \int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma+y}\right)^3 dV, \quad (11)$$

式中 V 和 S 分别为液体的体积和液体表面积(包括固液接触面在内). 用变分法求使总势能(11)式泛函取极值的表面形状, 得到纳观接触角为 180° 的结论. 这一结论的得出完全在于他们将固体与液体之间的相互作用势能((11)式中右边第三项)全部归于体积能而没有从中分出固液界面能, 并且假设液体内部、表面层和附着层中分子数密度相等, 因此液体在附着层和表面层中的张力必定相等, 而这两个相等张力只有接触角为 180° 才能平衡. 但是实际上, 液体内部、表面层和附着层中分子数密度不可能相等, 而应该有不同的分布, 而且附着层与固体的相互作用势能也应该归入界面能, 因此液体在附着层和表面层中的张力一般不相等, 此外, 对三相接触区的特殊性没有考虑. 因此文献[8]的处理不正确, 所以纳观接触角一定为 180° 的结论不成

立. 本文的分子动力学模拟结果也表明纳观接触角不一定为 180° .

2.3 界面层内外密度分别均匀理论

2004年, Berim 和 Ruckenstein 对他们在同一年发表的上述近似的无温度效应微观理论进行了改进^[9,10], 放弃了液体分子密度处处均匀假定, 而假定: 液体内部密度均匀 ρ_l , 蒸汽内部 ρ_v 忽略不计, 液体表面层、固液附着层和固汽界面层分别用面密度 ρ_{lv} , ρ_{ls} , ρ_{sv} 的单分子层代替. 总势能(11)式改进为表示式

$$U = -K_v V + \int_V \rho_l \Phi_{sl}^l(h) dV + K_s S_{lv} + \rho_{sv} S_{sv} \Phi_{sv}^l(0) + S_{sl} [K'_s + \rho_{sl} \Phi_{sl}(0) - \rho_l \sigma_{ll} \Phi_{sl}^l(\sigma_{ll})], \quad (12)$$

式中 S_{lv} , S_{sv} 和 S_{sl} 分别为液汽, 固汽和固液界面面积; σ_{ll} 为液体分子之间相互作用的硬核半径; K_v 为单位体积内部液体的液液相互作用能的相反数; K_s 为单位面积液汽界面区内连续液体对假想处于液体内部时的液液相互作用能的修正及单位面积单分子层与全部液体的液液相互作用能之和, 即单位面积表面能, 也即液体表面张力; 与 K_s 类似, K'_s 为单位面积附着层中液体对液液相互作用能的修正和贡献之和; $\Phi_{sl}^l(h)$ 和 $\Phi_{sl}(h)$ 分别是一个在附着层中单分子层上方 h 处的液体分子与固体之间长程力作用势能和相互作用总势能; $\Phi_{sv}^l(h)$ 和 $\Phi_{sl}(h)$ 形式相同, 只是对于固汽界面而言. 用变分法求使总势能泛函(12)式取极值的液面高度函数 $h(x)$ 所满足的微分方程及边界条件, 得到纳观接触角公式. 对于固体平表面上的球冠状或圆柱状的液滴, 纳观接触角 α 都为

$$\cos \alpha = \frac{\rho_{sv} \Phi_{sv}^l(0) - (K'_s + \rho_{sl} \Phi_{sl}(0) - \rho_l \sigma_{ll} \Phi_{sl}^l(\sigma_{ll}))}{K_s}. \quad (13)$$

实际上, (13)式就是宏观接触角的 Young 公式, 其中

$$\gamma_{lv} = K_s, \quad (14)$$

$$\gamma_{sv} = \rho_{sv} \Phi_{sv}^l(0), \quad (15)$$

$$\gamma_{sl} = K'_s + \rho_{sl} \Phi_{sl}(0) - \rho_l \sigma_{ll} \Phi_{sl}^l(\sigma_{ll}). \quad (16)$$

表示式(14)–(16)证明如下: 从上面对总势能表示式(12)相关项物理意义的解释直接得到(14)式和

(15) 式的正确性. (16) 式右边第一项 K'_s 是总的液液相互作用能中属于单位面积固液界面能的部分, 右边第二项是单位面积附着层中液体单分子层与固体相互作用的势能, 右边第三项是由于附着层中单分子层与连续液体之间存在间隙 σ_{11} 而对未计及此间隙的固液长程力势能体积分 $\int_V \rho_l \Phi_{sl}^l(h) dV$ (即 (12) 式右边第二项) 的附加修正的单位面积贡献项. 三项之和就是附着层单位面积界面能, 即附着层张力 γ_{sl} , 故 (16) 式得证.

那么, 由 (13) 式决定的接触角为什么不是正确的纳观接触角呢? 原因在于, 推导中忽视了三相接触线附近的附着层和表面层的分子数密度分布相对于附着层和表面层其他部分分子数密度的区别, 而这里的分子数分布对于纳观接触角的大小显然是关键影响因素.

2.4 纳观接触角的密度泛函理论和分子动力学理论

密度泛函理论 (DFT) 处理和分子动力学 (MD) 处理都是根据液-液和液-固分子相互作用势和温度决定液体在固体表面上的密度分布, 然后再据此计算出纳观接触角. 两者的区别在于: 密度泛函理论处理是对系统的作为液体密度分布函数 $\rho(\mathbf{r})$ 的泛函的总亥姆霍茨自由能 $F_H[\rho(\mathbf{r})]$ 在总体积 V 不变条件下求使之取极值的函数 $\rho(\mathbf{r})$ 所满足的欧拉-拉格朗日方程, 进而得到决定 $\rho(\mathbf{r})$ 的积分方程, 它可以用迭代方法求出 $\rho(\mathbf{r})$ 数值解. 这个方法工作量很大. 而分子动力学处理是依据牛顿定律模拟液体分子的真实运动, 最后趋向平衡而得到 $\rho(\mathbf{r})$ 的数值结果.

2009 年 Berim 和 Ruckenstein^[11] 基于密度泛函理论, 研究了光滑固体表面上纳米液滴的密度分布和纳观接触角 α . 他们发现 α 与固液分子作用势参数 ϵ_{sl} 和温度存在简单的准普遍关系, 其主要特点是存在 α 的一个固定值 α_0 , 以 ϵ_{sl} 表征的固体按照 α 对温度的依赖关系分为 $\alpha > \alpha_0$, α 随温度单调上升; $\alpha < \alpha_0$, θ 随温度单调下降; $\alpha = \alpha_0$, α 与温度无关. 文献 [12—22] 对纳米尺度的液滴的固液接触问题用分子动力学方法进行了研究, 他们大多倾向于宏观接触角的 Young 方程对纳米尺度并不适用, 但也有相反的结论, 并不统一. 纳观接触角的密度泛函理论处理和分子动力学处理对液体的分子分布函数 $\rho(\mathbf{r})$ 能够进行正确计算, 克服了上述其

他理论的关键缺点, 文献结果尚有分歧说明精度需要提高, 这在于分子参数的正确选择和计算方法的精度改进.

2.5 纳观接触角的实用近似理论

1987 年, 文献 [24] 在讨论通常的接触角 (即宏观接触角) 与内聚力、附着力关系问题时采用了一种理论. 1995 年, 朱如曾在文献 [23] 中论证了这种理论实际上不能确定宏观接触角, 但是澄清其概念后可以修改为确定亚宏观接触角 (即本文的纳观接触角) 的如下近似理论.

图 3 是图 2 所示系统纳观接触角 α 附近液面的示意图, 其中虚线圈的半径表示分子间作用力的有效距离. 设 E_{PL} 和 E_{PV} 表示分子完全在液体和气体内部时的势能, $E_{PV} \approx 0$. E_{PS} 表示固体表面的液态分子与固体之间的相互作用势能. 设液体表面上的原子的势能为液体内部原子所具有势能的 $\pi/2\pi$. 三相接触线上液体分子所具有与液体的相互作用势能为 $\alpha E_{PL}/2\pi$. 这里角度因子 $\pi/2\pi$ 和 $\alpha/2\pi$ 来自这些液体分子与内部液体分子所处环境的几何差别对两者与液体之间相互作用势能的影响. 平衡条件是表面是等势面, 故

$$\frac{1}{2} E_{PL} = E_{PS} + \frac{\alpha}{2\pi} E_{PL}, \quad (17)$$

解出

$$\alpha = \left(1 - \frac{2E_{PS}}{E_{PL}} \right) \pi, \quad (18)$$

其中的自变量 E_{PL} 和 E_{PV} 可由分子动力学或密度泛函理论求得.

从图 1 可以看到, 纳观接触角 α 与宏观接触角 θ 是不同的, 后者的顶点根本不在真实液面上, 可是文献 [24] 却是按照它位于真实液面的观念推导宏观接触角 θ 的公式的, 所以是显然错误的.

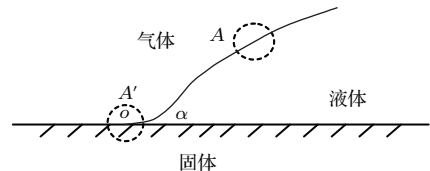


图 3 纳观接触角 α 附近液面的示意图

Fig. 3. Schematic figure of liquid surface near the nano-contact angle α .

对于完全浸润情况 ($\alpha = 0$), 从 (18) 式得

$$2E_{PS} = E_{PL}, \quad (19)$$

式中, $2E_{PS}$ 对应于一个液体分子在固内部时所具有的势能, 因此 (19) 式表示固体对于内部液体分子的作用势能与液体对于内部液体分子的作用势能相等, 即固体等价于液体, 固液接触角等于同一种液体的自身接触角, 应为零度. 对于完全不浸润情况 ($\alpha = \pi$), 从 (18) 式得

$$E_{PS} = 0. \quad (20)$$

此即固体对液体完全没有相互作用能, 当然应该完全不浸润.

在上述两种特别情况下, (18) 式的结论在液体不可压缩假设下是明显正确的, 而且整个理论考虑了纳观接触角几何形状对液体分子势能的影响, 所以 (18) 式作为纳观接触角的近似公式还是适合的, 其依据的推理可以被视为纳观接触角 MD 理论的简化近似形式.

2.6 比较结论

比较上述决定纳观接触角的各种方法可见, 前三种理论不能正确确定纳观接触角, 甚至发生接触角为 0 或 180° 的极端错误. 在这些理论上做进一步改进十分困难且意义不大. 只有第四种理论即密度泛函和分子动力学 (MD) 理论才是真正意义上的纳观接触角理论. 其中密度泛函理论工作量很大. 实用近似理论及其结果 (18) 式最为简便易行, 并且与 MD 密切相关, 可以认为是纳观接触角分子动力学理论的近似简化形式, 而且此公式得到的完全浸润结论 ($\alpha = 0$) 和完全不浸润结论 ($\alpha = \pi$) 在不可压液体的简化物理概念下是明显正确的, 值得进一步发展. 采用适当措施考虑液体在表面层、界面层和三相接触区的密度变化效应是可能的, 下面将致力于此, 对 (18) 式做出有意义的改进.

3 对纳观接触角实用近似公式的改进

3.1 改进方案

本文对 (18) 式做改进的方法是放弃液体不可压假设, 并采用 Gibbs 张力面概念^[25], 将文献^[23]关于液体表面分子的势能为 $E_{PL}/2$ 的理想化假设改为可优化的假设: 设非三相接触区的 Gibbs 张力表面上液体分子的势能为 $E_{PL}/2x$, 其中角度因子维持原先的 $1/2$ 不变, 矫正因子 $1/x$ 表示非三相接触区部分的 Gibbs 张力面上一个液体分子

与液体内部一个分子所处环境的分子密度不同及表面层非零厚度对势能的影响. 三相接触线上一个液体分子与其余液体的相互作用势能为 $(1 + kE_{PS}/E_{PL})\alpha E_{PL}/2x\pi$, 其中 $\alpha/2\pi$ 是影响势能的几何因子, 因子 $1/x$ 和 $(1 + kE_{PS}/E_{PL})$ 分别表示内部液体和固体通过影响三相接触区形状和液体密度而对势能的影响. 液体分子平衡条件是 Gibbs 分界面上一个液体分子的势能处处相等 (三相接触线在 Gibbs 分界面上)

$$\frac{1}{2x}E_{PL} = E_{PS} + \left(1 + k\frac{E_{PS}}{E_{PL}}\right)\alpha E_{PL}/2x\pi, \quad (21)$$

此式给出纳观接触角的改进的简便公式

$$\alpha = \frac{\pi(1 - 2xE_{PS}/E_{PL})}{(1 + kE_{PS}/E_{PL})}, \quad (22)$$

此式用两相的物性 (x, k, E_{PS} 和 E_{PL}) 表示了纳观接触角.

为了确定优化参数 x 和 k , 下面对固液接触系统用 MD 模拟求得不同固液作用强度下的 E_{PL} , E_{PS} 和纳观接触角 α , 然后结合物理条件 (当 $a = 0$ 时, $E_{PS} = 0, \alpha = \pi$), 用最小二乘法从 (22) 式决定最优参数 x 和 k . 为此需先给出适用于 MD 的 Gibbs 张力面半径公式.

3.2 Gibbs 张力面半径计算公式^[26]

文献^[26]表述了液体圆柱的 Gibbs 张力面半径的推导. 现在简述其主要结果并改为适合于固液接触情况.

对具有圆柱对称性的连续过渡的液汽共存流体, 设其对称轴为 X 轴. 在过渡层外的各向同性的气相和液相中分别任意选取 $r = R^\beta$ 和 $r = R^\alpha$ 使 $R^\beta > R^\alpha > 0$, 如图 4 所示. 在液汽过渡层中任取分界面 $r = R$, 该分界面的张力 γ 的计算公式为

$$\gamma(R) = \frac{1}{R} \int_{R^\alpha}^{R^\beta} r dr [p^{a,\beta}(r; R) - p_T(r)], \quad (23)$$

式中 p_T 为切向应力, 函数 $p^{a,\beta}(r; R)$ 的定义为

$$p^{a,\beta}(r, R) = \begin{cases} p^\alpha, & r < R, \\ p^\beta, & r > R. \end{cases} \quad (24)$$

Gibbs 张力表面的定义是满足条件 $[d\gamma/dR]_{R=R_0} = 0$ 的分界面, 其半径 R_0 和对应的切向应力分布的关系

$$\int_{R^\alpha}^{R^\beta} (r - R_0) dr [p^{a,\beta}(r; R_0) - p_T(r)] = 0. \quad (25)$$

在固液接触问题中, (25) 式中积分上、下限 R^α, R^β 的取值是相对圆柱坐标的原点 O (如图 5 所示), 但是模拟的液柱模型只是圆柱的一部分, 直接观察不到 O , 于是模拟中不便计算积分. 下面将对 (25) 式作变量代换.

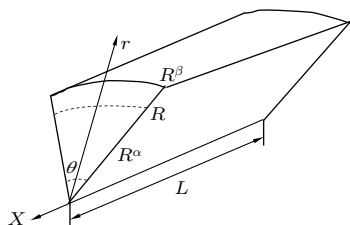


图 4 圆柱形液气共存流体的部分示意图
Fig. 4. Schematic figure of column coexisting liquid and vapor.

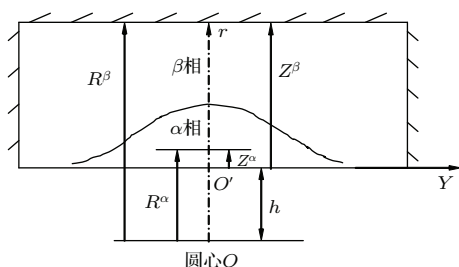


图 5 模拟的液柱模型上部是圆柱的一部分
Fig. 5. The upper part of equilibrium liquid column in simulation is a section of a cylinder.

(25) 式左边的积分沿着图 5 中与固体表面垂直的 r 轴进行. 在 r 轴上固体表面附近任意取一点 O' , 它与 O 的距离记为 h . 令 $z = r - h$, 则 $z_0 = R_0 - h$, $z^\alpha = R^\alpha - h$, $z^\beta = R^\beta - h$, (25) 式化为

$$\int_{z^\alpha}^{z^\beta} (z - z_0) dz [p^{\alpha,\beta}(z, z_0) - p'_T(z)] = 0, \quad (26)$$

其中 $p'_T(z) = p_T(z + h) = p_T(r)$. (26) 式给出

$$z_0 = \left\{ p^\alpha z^\alpha - p^\beta z^\beta + P_1 + \left\{ (p^\alpha z^\alpha - p^\beta z^\beta + P_1)^2 - [p^\alpha (z^\alpha)^2 - p^\beta (z^\beta)^2 + 2P_2](p^\alpha - p^\beta) \right\}^{1/2} \right\} \times (p^\alpha - p^\beta)^{-1}, \quad (27)$$

其中 $P_1 = \int_{z^\alpha}^{z^\beta} p'_T(z) dz$, $P_2 = \int_{z^\alpha}^{z^\beta} z p'_T(z) dz$.

3.3 分子动力学模拟

采用与固体接触的圆柱形液气平衡系统进行分析 and 模拟. 因为一般的纳米系统在与固体接触时, 三相接触线是曲线, 线张力对接触角有影响.

而在圆柱形液体情况下, 三相接触线是直线, 在计算接触角的时候, 排除了线张力的影响, 给问题处理带来方便.

模型固体的前三层按晶格距离为 σ 的简单立方排列 3 层 ($z = 0, -\sigma, -2\sigma$), 共计 8154 个固体原子 ($8154 = 18 \times 151 \times 3$), 其余部分 ($z \leq -3\sigma$) 的固体按连续体模型处理. 液体氩 (包括 13800 个氩原子) 以中心轴为 x 轴的半圆柱形初始外形放在模型固体表面上方 ($z > 0$) 的 $0 < x \leq 18\sigma$ 区域内, 氩原子的可占据区域范围为: $0 \leq x \leq 18\sigma$, $-75\sigma \leq y \leq 75\sigma$, $0 < z < 45\sigma$, x 方向采用周期边界条件, y, z 方向使用镜像边界条件.

氩原子之间采用截断距离为 3σ 的 Lennard-Jones(L-J) 势能函数来描述

$$U_{ll}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (28)$$

其中 ϵ 为势能参数, σ 为原子直径, r 为原子中心之间的距离. 对于氩原子 $\sigma = 0.3405$ nm, $\epsilon = k_B \times 120$ K, 其中 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K. 模型固体的原子和氩原子之间的相互作用势是带有可调强度参数 a 的 Lennard-Jones 势

$$U_{sl}(r) = 4a\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (29)$$

模拟时, 固体与氩原子的相互作用分两种情况处理: 固体表面三层原子与氩原子的相互作用势采用截断距离为 3σ 的 L-J 势能函数, 其余固体原子与氩原子的总体相互作用以积分代替求和:

$$E_{\text{原子-厚板}} = -\pi n a \epsilon \sigma^6 / (6(\Delta z)^3), \quad (30)$$

其中 n 为固体中的原子数密度, 模拟中选用 $n = 1/\sigma^3$, Δz 为氩原子与固体第 4 层之间的距离 [27].

模拟中采用无量纲化量, 分别以 σ, ϵ 和氩原子的质量 $m = 6.63382 \times 10^{-26}$ kg 作为长度、能量和质量单位. 经过无量纲化之后, 给出了其他物理量的标度: 比如温度的无量纲量 $T^* = k_B T / \epsilon$, 90 K 相当于 0.75; 时间的无量纲量 $\Delta t^* = \Delta t \sqrt{(\epsilon / m \sigma^2)}$. 体系的演化采用速度 Velocity-Verlet 方法, 截断长度 $r_{\text{cutoff}} = 3.0\sigma$, 弛豫过程采用温度为 90 K 的 NVT 系综, 时间步长取 $\delta t = 5$ fs, 弛豫 50×10^4 个时间步. 在达到迟豫平衡之后, 采用累积平均方法计算物理量

$$\overline{g(i \cdot \delta t)^N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(i \cdot \delta t), \quad (31)$$

$\overline{g(i \cdot \delta t)^N}$ 称为累积平均值, 观察 $\overline{g(i \cdot \delta t)^N}$ 随 N 的变化, 当累积平均值达到稳定的值时结束统计, 统计结果不少于 100×10^4 步.

3.4 模拟数据的处理和优化参数 x 、 k 的确定

以参数 $a = 0.750$ 的模拟体系为例, 介绍模拟数据的处理. 液体界面层中等密度面的横截线(等密度线)如图 6 所示, 它们是封闭的曲线. 图中 z 坐标的 0 点对应于固体上表面. 由于不考虑重力的作用, 初始设定决定了系统平衡位形, 其远离三相接触区的表面层的理论等密度面应是同轴圆柱面的一部分, 因此用同轴圆柱面拟合图 6 中的等密度面的顶层部分. 另一方面, 通过 (27) 式得到 Gibbs 张力面的半径 R_0 所对应的 $z_0 = 18.31$, 因此图 6 中与水平线 $z = z_0 = 18.31$ 相切的同轴圆柱面的顶部附近就是 Gibb 张力面的横截线. 与其对应的整个封闭的等密度面就泛称为“Gibbs 张力面”, 如图 7 所示.

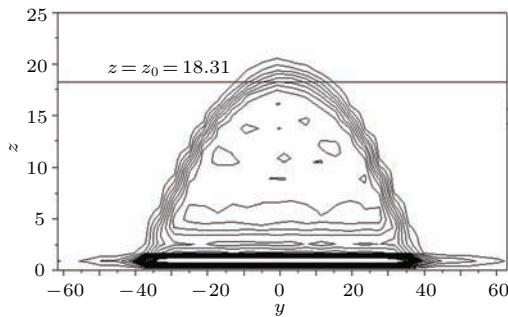


图 6 等密度面的横截线

Fig. 6. The profile of cross section in isodensity space.

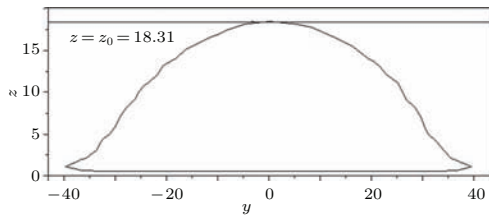


图 7 Gibbs 张力表面的形状

Fig. 7. The shape of Gibbsian surface of tension.

将图 7 中固液气三相接触区进行放大, 如图 8 所示. 从实际出发, 纳观接触角最好定义为封闭曲线底部顶点 A 处的自身角度 α (也可称为“纳观底角”), 这就是纳观接触角的观测值 α_{SIM} .

从 (22) 式的推导过程分析, (22) 式仍可适用于本文的“纳观接触角”(实际是“纳观底角”)计算. 其

中, E_{PL} 表示一个氩原子在液体内部的势能, E_{PS} 表示一个固体表面的氩原子与固体的平均作用势能, 只是要注意 E_{PS} 应针对 A 点计算. 在图 8 的顶点 A 附近取一个很小的区域, 计算该区域的粒子所受到的固体的平均作用势能 E_{PS} .

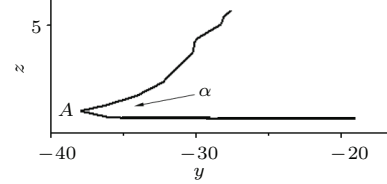


图 8 纳观接触角的分子动力学模拟示意图

Fig. 8. Simulated diagram of nano-contact angle.

表 1 纳观接触角的 MD 模拟值

Table 1. The nanocontact angles given by MD.

a	E_{PS}	E_{PL}	E_{PS}/E_{PL}	$\alpha_{SIM}(\pm 2.0)/(^{\circ})$
0.650	-2.39	-5.51	0.43376	41.0
0.675	-2.53	-5.53	0.45750	36.0
0.700	-2.53	-5.52	0.45833	34.6
0.725	-2.62	-5.54	0.47292	33.5
0.750	-3.01	-5.52	0.54529	22.8
0.775	-3.08	-5.51	0.55898	19.3
0.800	-3.11	-5.53	0.56239	16.9
0.825	-3.30	-5.54	0.59567	14.0

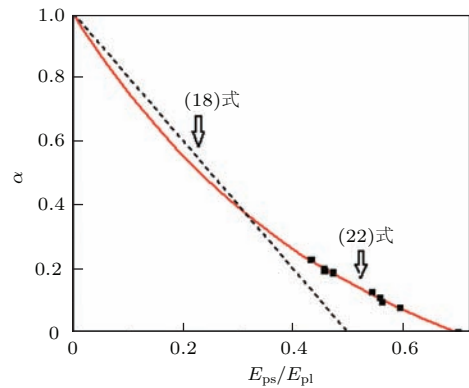


图 9 纳观接触角与 E_{PS}/E_{PL} 的关系

Fig. 9. The relation between nano-contact angle and E_{PS}/E_{PL} .

对八个强度参数 a 用 MD 模拟分别得到 8 组数据 E_{PL} , E_{PS} 和纳观接触角 α (如表 1 所示). 还有一个物理条件 ($a = 0$ 时, $E_{PS}/E_{PL} = 0$, $\alpha = \pi$) 可以利用, 共有九个数据点. 用最小二乘法 (Origin) 决定 (22) 式中的优化参为 $x = 0.7141$, $k = 1.6051$, 相关系数为 ± 0.9997 . 结果的 $\alpha - E_{PS}/E_{PL}$ 曲线如图 9 所示, 曲线交横轴于 $E_{PS}/E_{PL} = 0.7002$. 此值改进了 (19) 式所示文献 [23] 的结果. 其物理解

释是. 比较(17)式和(21)式可知, 文献[23]假定了 $x = 1$, 从而过低地估计了表面层中一个液体分子的势能的绝对值. 从图9看到, (22)式的曲线比(18)式的直线有了明显的改进. 相关系数充分接近于1表明, 对于不同相互作用强度的纳米液固接触系统, x 和 k 确实可近似视为常数. 这样我们就证明了利用分子动力学模拟来确定公式(22)中最优化参数的可行性和近似公式(22)的一般适用性.

4 结 论

对纳观接触角的确定曾有过许多研究工作, 本文对以往的各种理论进行分析得出结论: 准均匀液膜理论、液体分子密度均匀理论和界面层内外液体分子密度分别均匀理论均不能正确描述纳观接触角, 而且很难做出有意义的改进. 其中前两者还分别导致纳观接触角必定为 0° 和 180° 的错误结论. 只有纳观接触角的密度泛函理论和分子动力学理论才真正能够处理纳观接触角问题, 两者均有若干成果, 其中密度泛函理论工作量较大. 朱如曾于1995年在文献[23]中对前人宏观接触角的错误的近似理论采用澄清接触角概念的方法所得到的纳观接触角的近似公式(18)最为简单实用, 其中自变数 E_{PS} 和 E_{PL} 可以通过MD得出, 因此属于纳观接触角的分子动力学理论的简化近似理论. 该实用公式给出的完全浸润($\alpha = 0$)条件和完全不浸润($\alpha = \pi$)条件在不可压液体的简化物理概念下是明显正确的, 因此值得进一步发展. 为此, 本文根据物理分析假设Gibbs张力表面上位于非三相接触区的液体分子的势能为 $E_{PL}/2x$, 三相接触线上一个液体分子与其余液体的相互作用势能为 $(1 + kE_{PS}/E_{PL})\alpha E_{PL}/2x\pi$. 根据Gibbs分界面上处处势能相等条件, 得到含有二个优化参数 x 和 k 的改进的纳观接触角简便公式(22). 用MD方法在温度90 K下对在不同引力强度范围内 ($0.650 < a < 0.825$) 的固体表面的氩液柱做出模拟, 将纳观底角视为近似纳观接触角, 结合物理条件(当 $E_{PS}/E_{PL} = 0$ 时, $\alpha = \pi$), 用最小二乘法得到优化参数值 $x = 0.7141$, $k = 1.6051$ 和相关系数 0.9997. 这一十分接近于1的相关系数表明, 对于不同相互作用强度的纳米液固接触系统, 优化系数 x 和 k 确实可近似视为常数, 由此确认我们提出的利用MD模拟来确定公式(22)中最优化参数的可行性和近似公式(22)的一般适用性.

参考文献

- [1] Young T 1805 *Phil. Trans.* **95** 84
- [2] Jameson G J, del Cerro M C G 1976 *J. Chem. Soc. Faraday I.* **72** 883
- [3] White L R 1977 *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1.* **73** 390
- [4] Zhu R Z 2001 *Advances In Mechanics* **31** 489 (in Chinese) [朱如曾 2001 力学进展 **31** 489]
- [5] Zhu R Z 2004 *Advances In Applied Mechanics* (Beijing: Science Press) p223 (in Chinese) [朱如曾 2004 应用力学进展 (北京: 科学出版社) 第223页]
- [6] Solomentsev Y, White L R 1999 *J. Colloid Interface Sci.* **218** 122
- [7] de Gennes P G, Brochard-Wyart F, Quere D 2004 *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls waves.* Springer-Verlag, New York
- [8] Berim G O, Ruckenstein E 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19330
- [9] Berim G O, Ruckenstein E 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19339
- [10] Ruckenstein E, Berim G O 2010 *Adv. Colloid Interface Sci.* **157** 1
- [11] Berim G O, Ruckenstein E 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 044709
- [12] Saville G 1977 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **73** 1122
- [13] Sikkenk J H, Indekeu J O, Menu G 1988 *J. Stat. Phys.* **52** 23
- [14] Nijmeijer M J P, Bruin C, Bakker A F 1990 *Phys. Rev. A* **42** 6052
- [15] Matsumoto S, Maruyama S, Saruwatari H 1995 *ASME/JSME Therm. Eng. Conf.* **2** 557
- [16] Kimura T, Maruyama S 2002 *Microscale Therm. Eng.* **6** 3
- [17] Maruyama S, Matsumoto S, Ogita A 1994 *Therm. Sci. Eng.* **2** 77
- [18] Maruyama S 2000 *Adv in Numerical Heat Transfer* (Vol.2) (New York: Taylor & Francis) pp189-226
- [19] Maruyama S, Kimura T, Lu M C 2002 *Thermal Science & Engineering* **6** 23
- [20] Sinha S 2004 *Ph.D. Dissertation* (University of California, Los Angeles)
- [21] Shi B 2006 *Ph.D. Dissertation* (University of California, Los Angeles)
- [22] Maruyama S, Kurshige T, Matsumoto S, Yamaguchi Y, Kimura T 1998 *Microscale Thermophys. Eng.* **2** 49
- [23] Zhu R Z 1995 *College Physic* **14** 1 (in Chinese) [朱如曾 1995 大学物理 **14** 1]
- [24] Li P 1987 *Thermology* (Beijing: Beijing Normal University Press) p340 (in Chinese) [李平 1987 热学 (北京: 北京师范大学出版社科学出版社) 第340页]
- [25] Gibbs J W 1928 *Collected Works* (New York: Longmans Green and Company Press) p219
- [26] Cui S W, Wei J A, Wang X S, Xu S H, Sun Z W, Zhu R Z 2015 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **12** 189
- [27] Adamson A W 1984 *Physical Chemistry of Surfaces* (Beijing: Science Press)

The method for determining nano-contact angle*

Cui Shu-Wen¹⁾ Zhu Ru-Zeng^{2)6)†} Wei Jiu-An³⁾ Wang Xiao-Song⁴⁾

Yang Hong-Xiu⁵⁾ Xu Sheng-Hua⁶⁾ Sun Zhi-Wei⁶⁾

1) (Department of Physics and Electronic Information, Normal University, Cangzhou 061001, China)

2) (State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (Silfex, a Division of Lam Research, 950 South Franklin Street, Eaton, Ohio, 45320, America)

4) (Institute of Mechanical and Power Engineering Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

5) (CangZhou Normal University Library, CangZhou Normal University, Cangzhou 061001, China)

6) (Key Laboratory of Microgravity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

(Received 9 October 2014; revised manuscript received 3 March 2015)

Abstract

Theoretical analyses are given to the known approaches of nano-contact angle and arrive at the conclusions: 1) All the approaches based on the assumptions of Qusi-uniform liquid film, or uniform liquid molecular density, or uniform liquid molecular densities respectively inside and outside the interface layer cannot give the correct nano-contact angle, and it is difficult to improve them. Among these approaches, both the conclusions of nano-contact angle sure being 0° and sure being 180° are false. 2) Density functional theory (DFT) approach and Molecular Dynamics (MD) approach are capable to treat of nano-contact angle, however, the work is very heavy for using the DFT approach. 3) In 1995, Ruzeng Zhu (*College Physic* [Vol. 14 (2), p1-4 (in Chinese)], corrected the concept of contact angle in a earlier false theory for macro contact angle and obtained the most simple and convenient approximate formula of nano-contact angle $\alpha = (1 - 2E_{PS}/E_{PL})\pi$, where E_{PL} is the potential of a liquid molecule in the internal liquid and E_{PS} is the interact potential between a liquid molecule and the solid on which it locats. Both E_{PS} and E_{PL} can be obtained by MD, therefore this theory as a approximate simplified form belongs to Molecular Dynamics approach of nano-contact angle. The results of 0° and 180° for complete wetting and complete non-wetting given by this formula are correct under the assumption of incompressible fluid, therefore, this theory is worthy of further development. For this end, based on the physical analysis, we assume that the potential energy of a liquid molecule on the Gibss surface of tension outside the three-phase contact area is $E_{PL}/2x$ and that of a liquid molecule on the three-phase contact line is $(1 + kE_{PS}/E_{PL})\alpha E_{PL}/2x\pi$, where x and k are optimal parameters. According to the condition that the potential energy is the same everywhere on the Gibss surface of tension, an improved approximate formula for nano-contact angle $\alpha = \pi(1 - 2xE_{PS}/E_{PL})/(1 + kE_{PS}/E_{PL})$ is obtained. To obtain the value of x and k , MD simulations are carried on argon liquid cylinders placed on the solid surface under the temperature 90 K, by using the lennard - Jones (LJ) potentials for the interaction between liquid molecules and for that between a liquid molecule and a solid molecule with the variable coefficient of strength a . Eight values of a between 0.650 and 0.825 are used. The Gibss surfaces of tension are obtained by simulations and their bottom angles are treated as the approximate nano-contact angles. Combining these data with the physical conditions (when $E_{PS}/E_{PL} = 0$, $\alpha = \pi$), the optimized parameter values $x = 0.7141$, $k = 1.6051$ with the correlation coefficient 0.9997 are obtained by least square method. This correlation coefficient close enough to 1 indicates that for nano liquid solid contact system with different interaction strength, the parameter of optimization x and k really can be viewed as constants, so that our using MD simulation to determine of the optimized parameters is feasible and our approximate formula is of general applicability.

Keywords: nano-contact angle, molecular dynamics simulation, surface tension, practical formula

PACS: 68.03.Cd, 68.08.De, 68.08.Bc

DOI: 10.7498/aps.64.116802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11072242), the Key Project of Science of the Education Bureau of Henan Province (Grant No. 15A130001), and the Doctor Research Foundation of Henan Polytechnic University (Grant No. 72515-466).

† Corresponding author. E-mail: Zhurz@lnm.imech.ac.cn