

文章编号: 1005-0930(2009)04-0622-06 中图分类号: O647.5; O647.6; TK124 文献标识码: A
doi: 10.3969/j.issn.1005-0930.2009.04.016

关于线张力对液滴-固体接触角的影响问题

崔树稳, 朱如曾, 闫红

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室(LNM), 北京 100080)

摘要:指出并论证了文献 [7] 得出的“线张力通过液滴在三相接触线处的形状变化对接触角发生作用, 是造成接触角测量值不确定性的一个重要原因”的结论是错误的. 对于文献 [7] 所选取的两组典型参数下液滴与固体表面的平衡接触状态 (即接触角 θ 和三相接触线曲率半径 r) 及其稳定性问题纠正推导错误后, 得出系统各有 3 个平衡态, 其中, 2 个稳定, 1 个不稳定, 系统究竟处于哪一个稳定平衡态, 由系统的初始条件决定, 从而进一步验证了线张力并不导致接触角测量值的不确定性.

关键词:接触角; 线张力; 表面张力; 广义杨氏方程

表面 (或称界面) 张力、线张力和接触角是影响毛细现象的主要因素. 在 19 世纪初期, Young 和 Laplace 承认唯象的表面张力的存在, 把毛细现象当作一个纯粹的力学问题, 用力平衡的观点去考虑问题, 得到了很多在今天依然重要的结论和公式. Young^[1] 推出了三相接触角所满足的关系式

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (1)$$

式中, θ 为接触角; σ_{lv} , σ_{sv} , σ_{sl} 表示液气界面, 固气界面和固液界面的界面张力系数. 对于有限大小的液滴与固体表面相接触的问题, 1961 年 Pethica 考虑到 Gibbs 所提出的线张力概念, 对与理想固体表面相接触的静态液滴 (形状为球缺), 假定三相接触线的线张力为 γ , 在接触线曲率半径为 r 的一点处, 导出了平衡接触角 θ 所满足的“修正的 Young 方程”^[2]

$$\cos \theta = \cos \theta_0 - \frac{\gamma}{\sigma_{lv} r} \quad (2)$$

式中

$$\cos \theta_0 = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (3)$$

后来又有不少理论方面和分子动力学方面的研究^[3-7], 并发现线张力 γ 可以取正值或

收稿日期: 2008-02-19; 修订日期: 2009-03-31

基金项目: 国家自然科学基金 (10472128; 10772189); 中国科学院知识创新工程领域前沿项目资助

作者简介: 崔树稳 (1974—), 女, 博士.

通讯作者: 朱如曾 (1941—), 男, 研究员, 博士生导师. E-mail: zhuz@lmm.mech.ac.cn

负值^[8].

液滴与固体接触角这一问题的研究既有明显的理论意义,又有实际应用价值.例如,在研究蒸汽在固体表面上冷凝传热特性时,液体在固体表面上的静态接触角是一个重要参数,其测量方法很多^[9].然而,在静态接触角的实际测量中存在许多的影响因素^[10],如接触角滞后、表面粗糙度、表面污染和读数时间等.人们对其中的有些因素的认识还不够深入,比如接触角的滞后现象还未有公认的解释^[11];最近王晓东等利用滞后阻力的概念对接触角的滞后现象进行了理论分析和实验研究,给出一种较为合理的解释^[9,11].文献[7]对存在线张力时的接触角问题的研究得出线张力是影响接触角测量准确性的一个原因的结论.方程(2)表明,尺度越小,线张力的影响越大,所以这一前所未有的惊人结论,如果真实,将使小尺度下的接触角准确测量成为不可能,这几乎可以类比于量子力学的测不准关系了!所以十分有必要仔细考察其论证的准确性.本文将指出,文献[7]线张力是影响接触角测量准确性的一个原因的结论是一个错误结论,并指出应该如何分析才是正确的分析.

1 文献[7]的理论概要

文献[7]假定 θ_0 和 θ_1 与液滴曲率半径 R 及三相接触线曲率半径 r 无关,对两组参数($V = 10^{-2} \text{ mm}^3$ (原文 $V = 10^{-5} \text{ mm}^3$), $r/l_v = 0.1 \text{ mm}$, $\cos \theta_0 = 0.5$ 和 $V = 10^{-3} \text{ mm}^3$ (原文 $V = 10^{-6} \text{ mm}^3$), $r/l_v = 0.04 \text{ mm}$, $\cos \theta_0 = 0.9$),分别用平衡条件(2)和包含线张力贡献在内的系统的亥姆霍兹自由能表示式 $F_{\text{文献8}} = \sigma_{lv} A_2 + \left(\sigma_{sl} - \sigma_{sv} + \gamma \right) A_1 = \sigma_{lv}^2 \sin^2 (1 - \cos \theta) \left[\sigma_{lv} + \left(\sigma_{sl} - \sigma_{sv} + \gamma \right) (1 + \cos \theta) \right]$ (文献[7]式(8),式中, A_1 和 A_2 分别表示固液界面和液汽界面的面积)的等温等容极值条件求解平衡接触角和三相接触线曲率半径,发现前者有两组平衡解(θ_1 , r_1 和 θ_2 , r_2),而后者只有一组极小解(θ_0 , r_0),且 θ_0 位于 θ_1 和 θ_2 之间,两个平衡状态的系统自由能都大于(θ_0 , r_0)态的系统自由能.对此,文献[7]认为:“系统会有向系统自由能有极小值的状态趋近.存在的问题是该状态并不符合力学平衡,系统必须有所改变才能使系统自由能达到极小值.比较合理的解释是液滴在接触线附近形态的改变导致力学平衡条件的变化,使之达到热力学上的稳定.即液滴不再是假设的球冠形,在三相接触线处有微小的形变,仍然可以保持液滴体积不变使系统自由能达到极小值.液滴自发的运动必然是趋向这一状态.并由此得出结论:“线张力通过液滴在三相接触线处的形状变化对接触角发生作用,是造成接触角测量值不确定性的一个重要原因”.

简言之,文献[7]上述结论起源于文献[7]首先发现的,包含线张力贡献在内的系统亥姆霍兹自由能函数(文献[7]式(8))在球冠条件下等温等容极值条件与平衡条件(2)的不吻合,于是文献[7]假定液滴在接触线附近形态的改变导致球冠变形,从而造成了接触角测量值的不确定性.

在球冠条件下,亥姆霍兹自由能在等温等容条件下的极值点与平衡态不相吻合是可能的吗?如果可能,文献[7]的解释成立吗?

2 文献 [7] 的结论与热力学的基本定理矛盾

亥姆霍兹自由能在等温等容条件下的极值点与平衡态必须吻合是热力学的基本定理^[12],是不可能违反的.因此对于液滴与理想固体表面接触平衡问题,在球冠条件下,文献 [7] 既然得出存在自由能等温等容条件下的极值点,它们就必定与球冠条件下的平衡态相吻合,故两者不吻合只可能是文献 [7] 的一种错误.文献 [7] 在承认了不相吻合的错误基础上进一步给出的“解释”当然是欠妥的了,而由此“解释”得出的“线张力通过液滴在三相接触线处的形状变化对接触角发生作用,是造成接触角测量值不确定性的一个重要原因”的结论也就是错误的了.

3 接触角问题两种解法一致性的验证

经笔者检验,文献 [7] 的错误在于,其亥姆霍兹自由能表示式(文献 [7] 式 (8))是错误的.

利用球缺的体积公式,即等体积约束条件

$$V = \frac{1}{3} \left[\frac{r^3}{\sin \theta} \right]^3 (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 \quad (4)$$

得到包含线张力贡献在内的系统的亥姆霍兹自由能的正确表示式

$$F = \gamma_{lv} A_2 + (\gamma_{sl} - \gamma_{sv} + 2 \gamma / r) A_1 \\ = \gamma_{lv}^2 \left[\frac{2}{1 + \cos \theta} - \cos \theta + \frac{2}{r} \right] \quad (5)$$

可以预期,下面在亥姆霍兹自由能的正确表示式下,仍然沿着文献 [7] 的思路,一定会得出正确的结论.文献 [5] 中已经提供了一般的解法和结果,那里并无矛盾出现.这里为了证明文献 [7] 的欠妥,有必要就文献 [7] 讨论的特例,严格按照文献 [7] 的关注要点和讨论方式处理如下:

对文献 [7] 的图 2 中两组参数所决定的系统,等体积方程 (4) 和平衡条件 (2) 联立给出两组平衡解:

(1) 对条件 $V = 10^{-2} \text{ mm}^3$, $\gamma / r = 0.1 \text{ mm}$, $\cos \theta = 0.5$, 平衡态解为 $A_1 (\theta_1, r_1) = A_1 (98.1, 0.156)$ 和 $B_1 (\theta_2, r_2) = B_1 (146.4, 0.075)$;

(2) 对条件 $V = 10^{-3} \text{ mm}^3$, $\gamma / r = 0.04 \text{ mm}$, $\cos \theta = 0.9$, 平衡态解为 $A_2 (60.0, 0.110)$ 和 $B_2 (159.2, 0.021)$.

这两组参数条件下的平衡态解分别与自由能在等温等容条件下的两个局部极值点相一致(图 1).这就严格验证了存在线张力时接触角问题两种解法的一致性.

4 多值解性质的进一步讨论

实际上,本文图 1(a) 的状态 $C_1 (180, 0)$ 和图 1(b) 的状态 $C_2 (180, 0)$ 也是平衡态.必须回答的疑问是: $C_1 (180, 0)$ 态和 $C_2 (180, 0)$ 态只满足体积约束条件 (4), 而不满足平衡条件 (2), 怎能平衡呢? 回答是: 对于状态 $C_1 (180, 0)$ 而言, 液滴呈圆球形, 它与理想固体表面只在一个几何点上接触, 没有固液接触面积, 因此固液界面张力系数 γ_{sl} 不参与平衡,

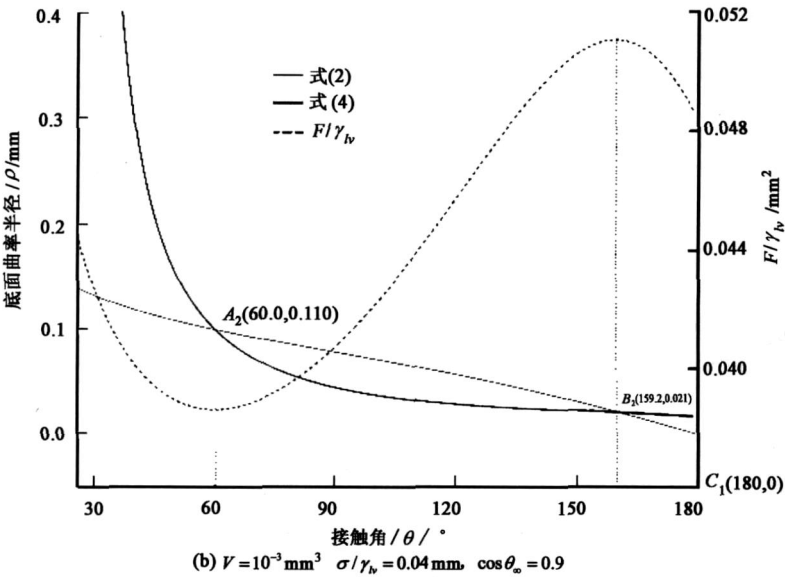
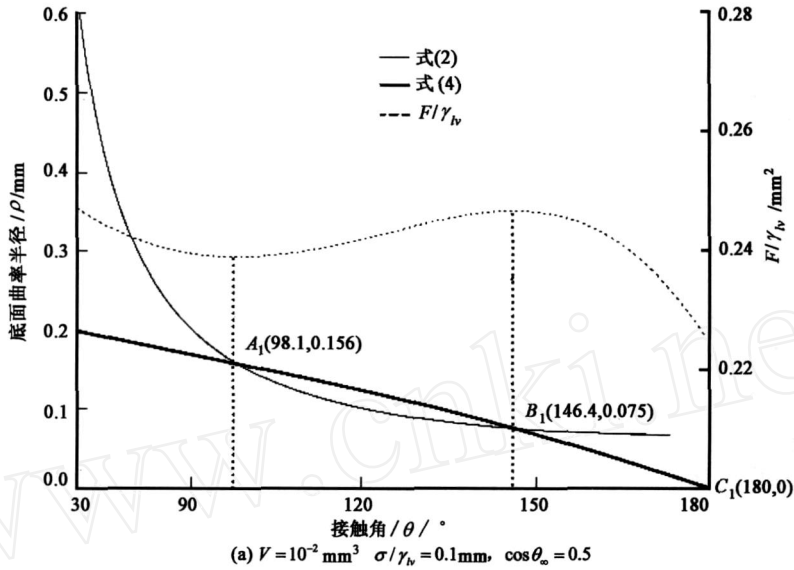


图 1 文献 [7] 讨论的系统的平衡态和纠正了的自由能曲线
 Fig 1 The equilibrium states and the corrected free energy curves of the systems discussed by Reference [7]

因此条件 (2) 在此不适用; 参与接触点平衡的只是接触点周围的固汽界面张力, 对称性自然保证这些张力之和为零, 因此状态 $C_1(180, 0)$ 和 $C_2(180, 0)$ 确实是平衡态, 并且是自由能的最小点, 是稳定平衡态。

现在我们可以看到, 系统各有 3 个平衡态:

- (1) 对条件 $V = 10^{-2} \text{ mm}^3$, $\sigma/\gamma_{lv} = 0.1 \text{ mm}$, $\cos \theta_w = 0.5$, 平衡态解为 $A_1(98.1, 0.156)$, $B_1(146.4, 0.075)$ 和 $C_1(180, 0)$;

(2)对条件 $V = 10^{-3} \text{ mm}^3$, $r_w = 0.04 \text{ mm}$, $\cos \theta = 0.9$, 平衡态解为 $A_2 (60.0, 0.110)$ 和 $B_2 (159.2, 0.021)$ 和 $C_2 (180, 0)$.

其中, 状态 A_1 和 C_1 是稳定态, 而状态 B_1 是不稳定态; 类似地, 状态 A_2 和 C_2 是稳定态, 而状态 B_2 是不稳定态. 系统究竟处于哪一个稳定平衡态, 由系统的初始条件决定.

5 结论

本文指出并论证了文献 [7] 在液体表面张力和三相接触线的线张力与液滴曲率半径及接触线曲率半径无关的情况下得出的“线张力通过液滴在三相接触线处的形状变化对接触角发生作用, 是造成接触角测量值不确定性的一个重要原因”的结论是错误的. 就文献 [7] 选取的两组典型参数下, 液滴与固体表面的平衡接触状态 (即接触角和三相接触线曲率半径) 及其稳定性, 纠正文献 [7] 的推导错误后, 得出系统各有 3 个平衡态, 其中, 两个稳定, 一个不稳定. 系统究竟处于哪一个稳定平衡态, 由系统的初始条件决定. 这就进一步验证了线张力并不导致接触角测量值的不确定性.

参考文献

- [1] Young T. Miscellaneous Works[M]. Vol I G. Peacock, ed Murray, London, 1855: 418
- [2] Duncan D, Li D, Gaydos J, et al. Correlation of line tension and solid—liquid interfacial tension from the measurement of drop size dependence of contact angles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 169 (1): 256-261
- [3] Boruvka L, Neumann A W. Generalization of the classical theory of capillarity[J]. Journal of Chemical Physics, 1977, 66: 5464-5476
- [4] Sokolmentsev Y, White L R. Microscopic drop profiles and the origins of line tension[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 218 (1): 122-136
- [5] Widom B, Line tension and the shape of a sessile drop [J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99: 2803-2806
- [6] Guo H K, Fang H P. Drop size dependence of the contact angle of nanodroplets[J]. Chinese Physics Letters, 2005, 22: 787-790
- [7] 马学虎, 张宇. 线张力对接触角影响的理论分析 [J]. 应用基础与工程科学学报, 2004, 12 (3): 268-271
Ma Xuehu, Zhang Yu. Analysis of the effect of line tension on contact angle [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2004, 12 (3): 268-272
- [8] Schimmele L, Napiórkowski M, Dietrich S. Conceptual aspects of line tensions[J]. Journal of Chemical Physics, 2007, 127 (16): 164715-164728
- [9] 王晓东, 彭晓峰, 陆建峰, 等. 接触角测试技术及粗糙表面上接触角的滞后性——接触角测试技术 [J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 11 (2): 174-184
Wang Xiaodong, Peng Xiaofeng, Lu Jianfeng, et al. Measuring technique of contact angle and contact angle hysteresis on rough surface: Measuring technique of contact angle [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2003, 11 (2): 174-184
- [10] 张世文, 廉育英. 憎水性与接触角的测量 [J]. 现代计量测试, 1994, 3 (3): 36-41
Zhang Shiven, Lian Yuying. Water repellence and contact angle measurement [J]. Modern Measuring Technique, 1994, 3 (3): 36-41
- [11] 王晓东, 彭晓峰, 闵敬春, 等. 接触角滞后现象的理论分析 [J]. 工程热物理学报, 2002, 1: 67-70
Wang Xiaodong, Peng Xiaofeng, Min Jingchun, et al. Hysteresis of contact angle at liquid-solid interfaces [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2002, 10 (1): 67-70

[12] 王竹溪. 热力学简程 [M]. 北京:人民教育出版社, 1964

Wang Zhuxi Brief textbook of the modynamics[M]. Beijing: Popular Education Publishing Press, 1964

On the Effect of Line Tension on Contact Angle of Liquid Droplet-solid

CUI Shuwen, ZHU Ruzeng, YAN Hong

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract

It is proved wrong that the deformation of droplet near three-phase contact line caused by the line tension may affect the accuracy of measuring contact angle, proposed in Ref [7]. For the equilibrium contact states (i.e. contact angle and curvature radius of three-phase contact line) and their stability with two typical parameters taken by Ref [7], correct treatment gives three equilibrium contact states, two stable and the other unstable. Which stable equilibrium state the system will stay in depends upon the initial conditions. Thus the line tension can not induce any uncertainty of contact angle.

Keywords: contact angle; line tension; surface tension; generalized Young equation