

表面张力的尺度效应与托尔曼长度

孙海梅¹, 闫红^{1,2}

(1. 长治学院计算机系, 山西长治 046011; 2. 中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要:介绍了表面张力的尺度效应、托尔曼长度、分子动力学和密度泛函方法. 由于文献中所得结论有一定的分歧, 所以表面张力尺度效应的研究有理论和实践意义.

关键词:表面张力 尺度效应 托尔曼长度 分子动力学 密度泛函理论

中图分类号: O647 **文献标识码:** A

近年来, 随着纳米技术的发展, 研究对象进入纳米尺度量级. 此时, 比表面积增加, 表面作用加强, 许多物理现象与宏观世界的表现有了很大差别. 表面张力随尺度的变化规律也随之成为人们关注的内容.

表面张力指在液面上 (对弯曲液面是在液面的切面上) 垂直作用于单位长度上的使表面积收缩的力, 单位为 N/m. 从力学角度理解为: 处于液气分界面的分子, 受到气相一方的作用力比来自液体方面的要小的多, 这种不平衡力的表现即为表面张力. 19 世纪末 20 世纪初, Gibbs 从热力学角度引入表面自由能的概念, 单位为 J/m². 表面张力和表面自由能的量纲相同, 通过计算自由能的变化也可用于研究表面张力规律. 当液滴相越来越小时, 上述方法的准确度遭到质疑. 科学家认为采用统计力学的方法, 统计个体分子相互施加的作用力来研究表面张力应该更有效.

随着研究尺度的改变, 表面张力表现出的变化特点就是表面张力尺度效应的研究内容, 它直接与宏观经典理论的修正相联系, 并对微纳米器械的制造有指导意义.

1 理论分析

历史上人们对表面张力的认识经历了多个阶段. 目前许多人认为, 只有在液滴变得极小的情况下, 液滴半径对表面张力的影响才变得显著起来.

1949 年, Tolman 在研究表面张力与液滴大小关系时引入了后来被称为托尔曼长度的物理量^[1], 使问

题进入定量研究阶段.

1.1 托尔曼长度的定义

用一个简单的公式表示如下:

$$\delta = R_c - R_s \quad (1)$$

式中, δ 表示托尔曼长度, R_c 为等摩尔面半径, 可理解为“零吸附面”, 以该半径取值的分界面无分子存在; R_s 为 Gibbs 张力面半径, 可理解为“最小张界面”, 以该半径取值的分界面表面张力值最小.

下面给出平液面表面张力 σ_0 和半径为 r 的液滴表面张力 σ 的关系式:

$$\log \frac{\sigma}{\sigma_0} = \int_{\infty}^r \frac{[2\delta/r^2] \left[1 + (\delta/r) + \frac{1}{3}(\delta^2/r^2) \right]}{1 + [2\delta/r] \left[1 + (\delta/r) + \frac{1}{3}(\delta^2/r^2) \right]} dr \quad (2)$$

式(2)很复杂, 在认为托尔曼长度 δ 为常数, 而且忽略上式高阶项后, 得到

$$\sigma / \sigma_0 = 1 / (1 + 2\delta/r) \quad (3)$$

式(3)告诉我们, 表面张力随液滴半径缩小而减弱.

1.2 研究内容

由式(3)发现, 当 δ 与液滴半径在同样的数量级时, 表面张力所受影响将非常大, δ 所遵从的规律及其与其它物理参量的关系, 比如说等温压缩率的关系等, 是当前热点问题. 从理论和实验角度都有必要开展相应的工作.

2 研究方法和现状

力学、热力学和统计力学等的研究得到了许多结果^[2-4]. 力学和热力学方法存在的局限性在于对微纳米系统, 研究对象不能作为连续介质, 粒子之间

作用要用离散作用模型。

数值计算是一种重要的科研手段,它与统计力学相结合使人们得到许多新成果。

分子动力学是一套分子模拟方法,依靠牛顿力学来模拟分子体系的运动,在由分子体系的不同时刻状态构成的系综中抽取样本,计算体系的热力学量和其它宏观性质,得到的结果既有系统的静态特性,也有动态特性。

密度泛函理论在这里主要指统计力学的密度泛函理论^[5],20世纪60年代,由Morita、Percus等一批人的工作奠定基础,随后得到迅速的发展。简单地说,密度泛函以系统空间密度 $\rho(r)$ 为基本变量,然后利用变分原理求巨热力势,就可以了解系统的其他性质。

分子动力学在计算较少分子数组成的系统时有良好的效果,密度泛函理论则可计算较大的宏观系统。在计算简单液体时,虽然量级结果接近,但几种平均场密度泛函理论认为 δ 取负值,而用分子动力学计算Lennard-Jones液体则得到 δ 为正,需要合理解释;温度对表面张力的影响也存在分歧,尤其在趋于临界点时, δ 是以何种函数形式趋于零还是某一有限值,平均场密度泛函理论结果认为对温度的依赖性不强,而用分子动力学计算Lennard-Jones液体则得到 δ 为正,温度影响较大;有关系式 $\delta = -k_l \sigma$, k_l 是等温压缩系数, σ 是表面张力,它的

物理机制是什么,需要人们解释。表面张力的研究很有挑战,值得人们深入。

3 重要应用

许多自然现象都与表面张力有关,如云、雾、雨的产生机制等。这里特别提出的是近年来生物仿真技术中的应用,在著名杂志nature中有关于一种小昆虫水黾的报道,它能依靠水表面产生波纹的表面张力很轻松地在水面行走,该发现有望帮助人们设计新型微型水上交通工具,如无舷船舶。

微流体驱动与控制技术是现代工业制造中的一个热点,目前广泛以表面张力作为驱动力实现自装配。尤其是MEMS技术的发展,通过系统的微型化、集成化生产制造了许多具有新原理、新功能的元件和系统。例如2005年4月,美国物理学家Alix领导的小组公布了世界上首台纳米发动机的诞生。这台发动机由置于纳米碳管基座上的两滴液体物质构成,利用液体的表面张力工作。

成核现象与相变理论被广泛应用于气液相变、晶体生长等领域。美国能源部布鲁克海文国家实验室的科学家最近发现,纳米尺度液滴的形状和普通宏观液滴不一样,这项研究成果有助于科学家们研究纳米尺度的液滴行为,其目标是设计出能控制极少量液体流动的新技术,有可能利用在生物仪器检测技术方面。

参考文献

- [1]Tolman R C. The effect of droplet size on surface tension[J]. The journal of chemical physics, 1949, 17(3): 333-337.
- [2]Blokhuys E M, Kuipers J. Thermodynamics expressions for the Tolman length [J]. The journal of chemical physics, 2006, 124: 074701-074708.
- [3]Kalikmanov V I. Semiphenomenological theory of the Tolman Length[J]. Physical review E, 1997, 55(3): 3068-3071.
- [4]Boltachev G S, Vladimir G. Mechanical approach to the description of liquid-vapour interfaces at low temperature[J]. Chemical physics letters, 2004, 394: 329-333.
- [5]Barrett J C. Some estimates of the surface tension of curved surfaces using density functional theory[J]. The journal of chemical physics, 2006, 124: 144705-144710.

The Scale Effect of Surface Tension and Tolman Length

SUN Hai-mei¹, YAN Hong^{1,2}

(1. Department of Computer, Changzhi University, Changzhi Shanxi, 046011 ;

2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Abstract : The scale effect of surface tension and Tolman length are reviewed, we introduced some methods such as molecular dynamics simulation and density functional theory.

Key words: surface tension ; scale effect ; Tolman length ; molecular dynamics simulation ; density functional theory

(编辑 李海)