

移动接触线的物理力学研究

袁泉子 沈文豪 赵亚溥[†]

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

摘要 移动接触线, 指两种互不相溶的流体在固体表面形成移动的三相接触区域. 移动接触区域跨越多个尺度, 其中三相物质之间的相互作用影响着整个流场的动力学特征. 由于在能源、航天、生物等领域中的重要应用和迅速发展, 移动接触线在新的应用背景下发展了新的难题. 标度分析是度量接触线自相似扩展的重要手段. 本文以移动接触线的标度关系为主线, 介绍了“力-电-热-化学”多场耦合环境下, 亲水内角、微柱阵列、可溶解固体、水力压裂滞后区等复杂几何结构的刚性/柔性固体表面, 采用物理力学方法对于移动接触线动力学属性研究的进展. 通过跨尺度实验研究、大规模分子动力学模拟和分子动理论/水动力学理论相结合的方法, 发现了类固体前驱膜、单分子前驱水链、锯齿形接触线等新现象. 从原子尺度的界面结构到连续尺度的流动特性, 讨论了移动接触线自相似扩展的标度关系, 以及其驱动来源、能量耗散、边界条件等物理机制和规律, 为多物理场中的“Huh-Scriven 佯谬”探索了解答, 为移动接触线的前景和应用提出了展望.

关键词 移动接触线, 物理力学, 标度关系, 受限液体, 固液界面

中图分类号: O369 文献标识码: A DOI: 10.6052/1000-0992-16-006

收稿日期: 2016-02-01; 录用日期: 2016-03-18; 在线出版日期: 2016-03-23

[†] E-mail: yzhao@imech.ac.cn

引用方式: 袁泉子, 沈文豪, 赵亚溥. 移动接触线的物理力学研究. 力学进展, 2016, 46: 201608

Yuan Q Z, Shen W H, Zhao Y P. Physical mechanics investigations of moving contact lines. *Advances in Mechanics*, 2016, 46: 201608

© 2016《力学进展》版权所有

1 引 言

移动接触线 (moving contact line, MCL), 指两种互不相溶的流体在固体表面形成移动的三相接触线 (赵亚溥 2012). 移动接触线问题不仅每时每刻都影响着我们身边的自然和生活 (植物生长, 水墨字画, 血液流动), 而且应用在工业生产中的方方面面 (喷墨印刷, 油漆涂料, 燃油供给) (Bostwick & Steen 2015, Sinaiski & Lapiga 2015, Sui et al. 2014). 长期以来, 改变固体表面的润湿性能, 控制接触线的移动过程, 是力学, 物理, 化学, 材料, 生物等众多学科致力解决的关键问题之一 (Algara-Siller et al. 2015, Anna 2016, Cira et al. 2015, Denkov et al. 2015, Josserand & Thoroddsen 2016, Ma et al. 2015, Yin et al. 2014, 赵亚溥 2014).

1805 年, Young (1805) 首次建立了在理想 (光滑, 均匀) 的固体表面上接触线的平衡方程 —— Young 方程: $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_0$, 采用平衡接触角 θ_0 标度三相接触区域 (triple phase region, TPR) 的平衡状态, 是界面张力 γ_{LV}, γ_{SV} 和 γ_{SL} 的函数, 其中下标 S, L 和 V 分别表示固体, 液体和气体. 然而, 经过两百多年的发展, 对于移动接触线问题中一些基础问题, 仍然没有很好的理解和解释 (图 1), 这极大地限制了对于移动接触线动态行为的预测和应用 (Bonn et al. 2009, de Gennes 1985).

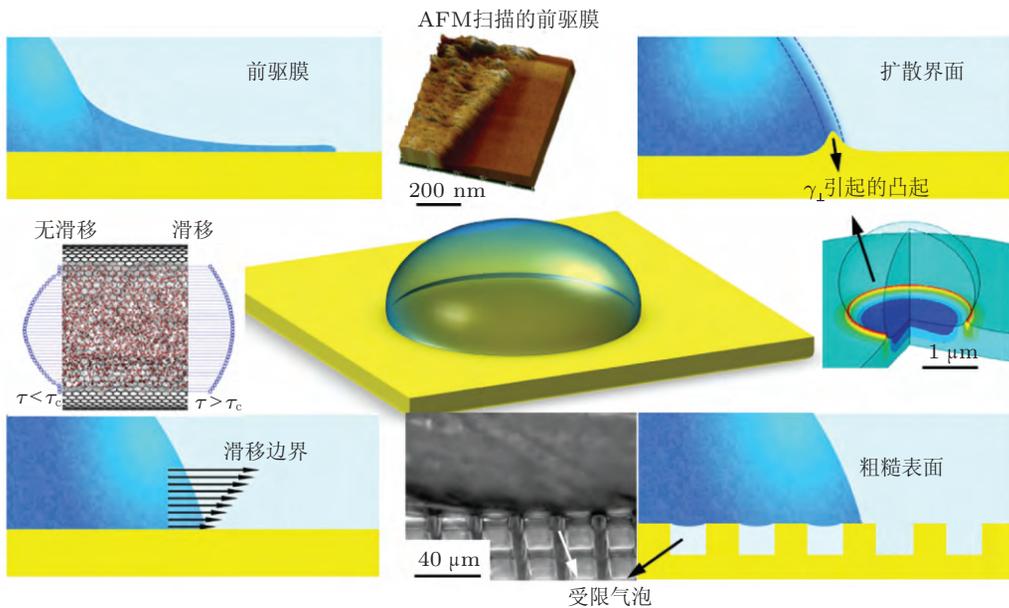


图 1 移动接触线问题中的微观结构

研究移动接触线问题的主要困难来源于其跨尺度动力学的本质 (Blake 2006, de Gennes 1985, Zhao 2014). (1) 移动接触线涉及的范围从分子尺度到宏观尺度, 然而实验观测通常局限于宏观物理量, 比如: 移动接触线位置, 速度, 接触角, 液体黏度等等. 并且, 由于实验条件, 数学方法的限制和物理机制的复杂性, 通常的研究限制于很窄的范围 (毛细数 $Ca \ll 1$, 雷诺数 $Re \ll 1$). 这导致从宏观尺度 (即观测尺度) 上, 不能完全研究移动接触线的行为, 揭示其机理. (2) 移动接触线问题是一个动力学问题. 从固液界面能和黏附作用出发, 关于固体表面的润湿性能和固液界面的平衡状态已经进行了系统, 细致的研究 (Fox & Zisman 1950). 然而, 对于偏离平衡态的情况仍然没有很好的解释, 比如由于接触线受到局域的钉扎作用 (pinning) 而导致的接触角滞后现象.

度量动态润湿的主要参数是液体在固体表面的润湿速度 U 和动态接触角 θ . 在特定情况下 (比如液滴在光滑固体表面, 亲水内角处, 微柱阵列表面上铺展等), 移动接触线在固体表面的铺展过程是自相似 (self-similar) 的 (Ren et al. 2010). 液体润湿速度和接触角随时间的变化呈现标度不变性 (scale invariance), 即其铺展规律 $R \sim t^n$ 不随尺度的变化而发生改变 (Barenblatt et al. 1997). 使得标度分析成为研究和描述移动接触线动力学性质的一种有效方法, 可以通过一个参数: 标度指数 n 来标度跨尺度移动接触线的状态. 在《物理力学讲义》中, 钱学森采用分子动理论方法, 自下而上地处理了液体输运中具有标度不变性的流动速度和液体黏度等问题 (钱学森 1962). 此方法推广到表面与界面问题上, 可解决移动接触线的研究中缺乏微观物理机制的问题. 因此, 只有采用物理力学的研究方法, 从移动接触线的微观结构和物理机制出发, 才能在观测尺度理解移动接触线的各类现象, 揭示并预测其物化性质和运动规律, 投入到应用领域中去.

本文移动接触线的标度关系为主线, 研究了在光滑表面, 亲水内角, 微柱阵列等复杂拓扑结构的刚性/柔性固体表面上多场耦合的移动接触线动力学问题. 采用物理学方法, 通过跨尺度实验研究, 大规模分子动力学模拟和分子动理论 (molecular kinetic theory, MKT)/水动力学 (hydrodynamics) 理论相结合的方法, 从原子尺度的界面结构到连续尺度的流动特性, 讨论了移动接触线自相似扩展的标度关系, 以及其驱动来源, 能量耗散, 边界条件等物理机制和规律, 为多物理场中的“Huh-Scriven 佯谬”探索了解答, 为移动接触线的前景和应用提出了展望.

2 研究方法

动态润湿过程是一个热力学不可逆的耗散过程: 接触线以有限速率发生移动, 导致润湿区域面积的改变, 可能伴随着液体形状的改变. 目前, 根据能量耗散渠道的不同, 如图 2 所示, 通常采用两类理论框架用于理解和研究移动接触线行为: 一种是水动

力学模型, 另一种是分子动理论.

在水动力学的理论框架中 (Cox 1986), 考虑能量耗散主要由于三相接触区域内的黏性阻力导致, 涉及到三个空间区域: 宏观, 介观和微观 (图 2(b)). 宏观区域与液滴半径 R_0 在同一尺度, 在此区域可以定义液滴的表观接触角 θ_a , 确定液滴的形状. 介观区域是三相接触区域曲率由正转为负的过渡区域, 特征尺度为 $L = 3CaR_0/\theta_a$ (毛细数 $Ca = \mu U/\gamma_{LV}$), 由接触线速度 U , 液体黏性 μ , 表面张力 γ_{LV} 和液滴尺寸 R 共同决定. 微观区域是三相接触线附近几个纳米大小的区域, 在此区域分子详情和分子间力控制着三相接触线的行为. 采用水动力学模型描述移动接触线区域内的液体行为, 通过介观区域液体的快速变形来连接准静态的宏观和微观区域 (Ding et al. 2010). 如果采用无滑移边界条件, 导致在移动接触线处的应力无穷大, 接触线处单位长度的能量耗散率满足对数奇异性: $T\dot{S} \sim -(\mu U^2/\theta_a)\ln(R_0/0)$ (Huh & Scriven 1971). 解决移动接触线附近应力奇异性有两种常用的方法: (1) 在连续描述失效的微观尺度上人为地截

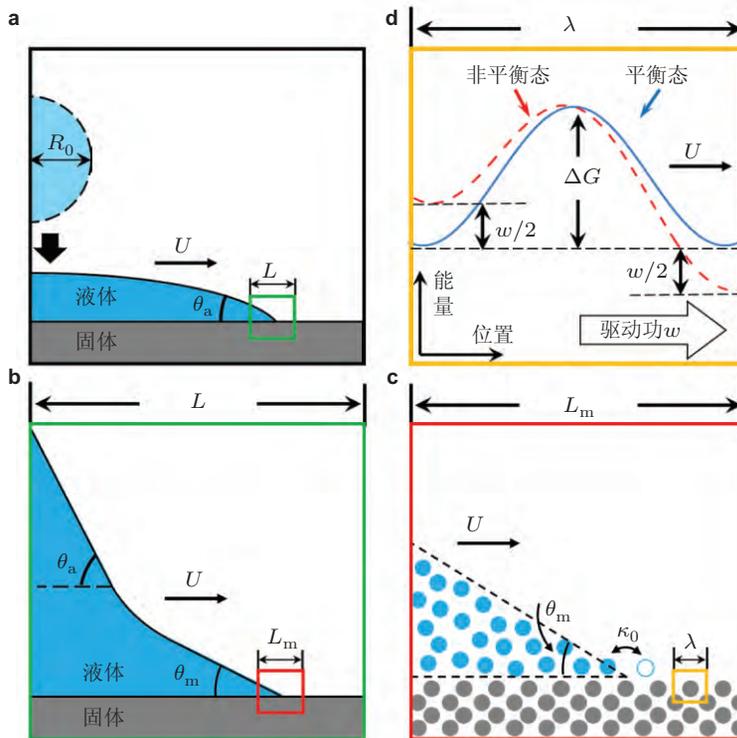


图 2

(a) 在固体基底上铺展的液滴; (b) 水动力学模型; (c) 分子动理论; (d) 驱动功 w 导致固体表面势能面的倾斜; (液滴初始半径为 R_0 , 表观接触角 θ_a , 微观接触角 θ_m , 铺展速度 U ; 介观尺度 L , 微观尺度 L_m ; 固体原子间距 λ , 液体分子振动频率 κ_0 , 势阱深度 ΔG)

断解 (Voinov 1976); (2) 通过放松无滑移边界条件来改变流动方程和边界条件 (Dussan 1976). 从连续介质理论出发, 难以考虑微观尺度上的精细结构.

分子动理论来源于绝对率理论 (absolute rate theory), 通过统计力学将分子的微观运动和宏观的统计性质联系起来. 针对流固界面而言, Gladstone 等 (1941), Frenkel 等 (1946) 提出了分子动理论的理论框架, 将流体的输运过程看作是外力驱动导致流体分子在固体表面振动频率改变的过程. 如图 2(c) 所示, 液体分子在固体表面吸附和解吸附的过程, 导致了微观尺度的能量耗散. 通过这一理论, 将分子摩擦和移动接触线有效地联系起来. 在这里有两个尺度: 分子尺度 (能量耗散的尺度) 和观测尺度 (观测物理量的尺度).

移动接触线的行为由三相接触区域内流体分子的统计力学性质决定. 考虑相互饱和的液体和气体相互接触, 并且和固体表面相交于三相接触区域. 固体表面有很多可以吸附液体分子的位点. 液体不能完全润湿固体表面, 固液界面的吸附和固气界面的吸附存在区别. 在跨越数个吸附位点, 特征厚度在纳米量级的三相接触区域, 一种吸附情况过渡到另一种吸附情况. 移动接触线在固体表面上液体和气体吸附分子的平均位置间振动. 当系统平衡时, 液体分子振动频率 κ_0 为

$$\kappa_0 = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(\frac{-\Delta G}{k_B T} \right) \quad (1)$$

其中, k_B 是 Boltzmann 常数; T 是绝对温度; h 是 Planck 常数; ΔG 是固体表面的势阱深度 (Blake & Haynes 1969). 定义液体分子通过三相接触区域中一个位点向气相的移动为正向. 移动接触线的速度取决于外力对于平衡态的扰动. 在外力 (界面张力, 电场力, 分离压力等) 的驱动下, 液体分子受到固体表面的势能面发生倾斜 (图 2(d)). 液体分子正向移动的可能性变大, 其振动频率 κ^+ 为

$$\kappa^+ = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(\frac{-\Delta G}{k_B T} + \frac{w}{2nk_B T} \right) \quad (2)$$

其中, 单位面积的驱动力做功 w ; n 表示单位面积上耗散功的原子数. 相应的, 液体分子反向移动的可能性变小, 其振动频率 κ^- 为

$$\kappa^- = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(\frac{-\Delta G}{k_B T} - \frac{w}{2nk_B T} \right) \quad (3)$$

这样, 液体分子正向移动的速度可以表示为

$$U = \lambda (\kappa^+ - \kappa^-) = 2\kappa_0 \lambda \sinh \left(\frac{w}{2nk_B T} \right) \quad (4)$$

其中, λ 表示固体表面的原子间距. 一般来说, $n\lambda^2 = 1$. 这样, 移动接触线的行为由固体表面的势阱深度 ΔG 和驱动力 w 控制.

1993 年, Blake 等 (1993) 推广了该模型, 提出了 κ_0 和液体黏度 μ 之间的关系

$$\kappa_0 = \kappa_0^s h / \eta v_m \quad (5)$$

其中, κ_0^s 是当分子位移仅受固液间相互作用阻碍时的频率, v_m 是分子流动体积. 因此, 与实验观测一致, κ_0 与 μ 呈反比关系. 2002 年, 研究表明 κ_0 和固液之间吸附功 W_a 之间的关系 (Blake & de Coninck 2002) 为

$$\kappa_0 \sim \frac{k_B T}{\mu v_m} \exp\left(-\frac{W_a}{k_B T}\right) \quad (6)$$

因为吸附功 W_a 和驱动功 w 都改变润湿性. 上式表明, 可能存在一个使得润湿速率最大的最优润湿性. 文献中关于 κ_0 和 W_a 之间的关系可以证实这一点 (Blake & de Coninck 2002).

当 $w \ll 2nk_B T$ 时, 式 (4) 退化为

$$U \approx \frac{w}{\zeta}, \quad \zeta = \frac{k_B T}{\kappa_0 \lambda^3} = \left(\frac{h}{\lambda^3}\right) \exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (7)$$

ζ 表示单位长度上的动态摩擦因子, 和 μ 的量纲一致, 单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

对于一个给定的固液系统, λ , κ_0 和 ζ 的值难以通过实验方法确定, 这样动态润湿的行为也很难通过单独测量的物理量来预测. λ , κ_0 和 ζ 通常作为可调参数从实验数据的曲线拟合过程中得到. 一定要确保实验数据充足, 并且没有噪音, 拟合过程要可靠. 也可以采用统计物理学的方法, 对于原子层次的计算模拟进行统计平均得到 ΔG 和 w , 将大量的原子信息传递到可观测的尺度, 掌握移动接触线的控制方程. 进而, 和实验现象进行对比和分析. 通过 MKT 可以将移动接触线的分子尺度和观测尺度联系起来, 实现将分子模拟得到的微观物理量统计并传递到可观测的宏观物理量.

3 研究进展

3.1 前驱膜光滑固体表面上的动态润湿和电润湿

前驱膜 (precursor film) 是在液体铺展时, 液体名义接触线前端的一层仅为几个分子层厚度的液膜. 前驱膜快速地向铺展, 然后液体主体才在前驱膜的基础上发生铺展. 润湿和电润湿过程都离不开前驱膜的重要作用. 1919 年, 关于润湿的先锋实验工作让 Hardy 意识到, 在液滴主体前端有前驱膜的存在 (Hardy 1919). 诺贝尔物理奖获得者 de Gennes (1985) 提出: 在动态润湿过程中, 这一厚度在原子尺度, 而长度可以长达介观尺度的前驱膜起着至关重要的作用. 其后, 很多关于液滴铺展的理论 (Abraham et al. 1990, Webb et al. 2003, Yang et al. 1991) 和实验 (Ausserré et al. 1986, Chen & Wada 1989, Kavehpour et al. 2003, Leger et al. 1988) 研究都证实了前驱膜的存在. 1971

年, Huh-Scriven 佯谬指出: 在连续介质理论中的无滑移边界条件会导致三相接触线处的应力奇异性问题 (Huh & Scriven 1971). 而微观结构——前驱膜正是连续介质理论中应力奇异性的答案之一. 在电润湿中, 前驱膜内特征电场能 $E \cdot \mu$ 已经和热能 $k_B T$ 的量级相当 (Wang et al. 2011). 如果采用连续介质理论, 三相接触线处也会由于电荷的集中而导致 Maxwell 应力奇异性 (Vallade & Berge 1999). 引入前驱膜这一微观结构后, 应力奇异性的问题就迎刃而解了. 因此, 前驱膜在润湿和电润湿中占据着重要的角色, 是“Huh-Scriven 佯谬”的答案之一, 通过引入原子详情来消除由于连续介质理论中理想假设而导致的应力奇异性问题. 由于前驱膜的厚度薄, 速度快的特性, 很难直接地进行观测, 大规模的分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟就成了研究前驱膜很好的选择.

Yuan 和 Zhao (2010) 从原子层次详细地探索了前驱膜的形成过程. 液滴在固体表面上发生铺展, 直到达到一个平衡状态, 与实验观测到的平衡构型是一致的 (Kavehpour et al. 2003, Leger et al. 1988), 如图 3 所示. 然后, 给该系统施加外加电场 E 并逐渐增强, $E \sim 10^{-2}$ V/nm 与纯水电润湿实验中的电场强度在一个量级 (Mugele & Baret 2005). 固体表面的润湿性随着电场强度的增强而增加. 表面水分子受到的限制最小, 移动能力最高, 其自扩散系数为 7.354×10^{-9} m²/s; 前驱膜中的水分子受到的限制最大, 移动能力最弱, 其自扩散系数为 1.132×10^{-9} m²/s. 一些水分子在表面上移动得很快, 一旦它们移动到前驱膜区域, 就被基底钉扎 (pinning), 速度很快地降低. 直到这些水分子变为前驱膜的一部分, 移动能力变得很弱. 因为表面水分子连续, 快速地扩散到前驱膜的前端, 前驱膜才能快速地铺展而没有很高的能量消耗.

在液滴自由铺展时, 前驱膜的铺展很快, 施加电场之后铺展速度进一步增加, 如图 4 和图 5 所示. Yuan 和 Zhao 采用 MKT 来解释其物理机制并得到了前驱膜润湿和

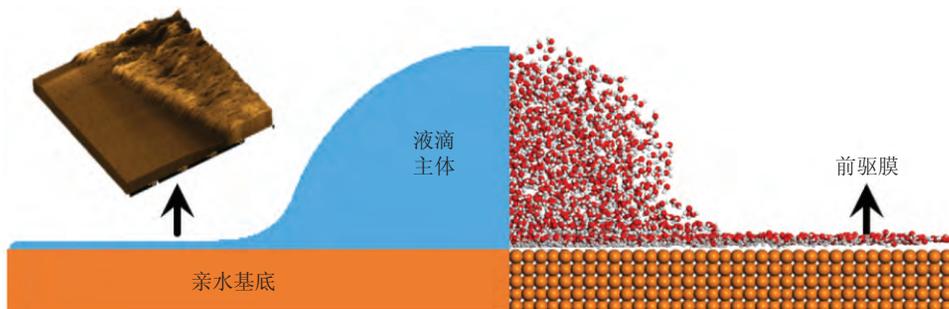


图 3

水滴在光滑亲水固体表面铺展. 红色, 白色和橙色小球分别表示氧原子氢原子和固体原子 (插图表示 AFM 扫描的前驱膜)

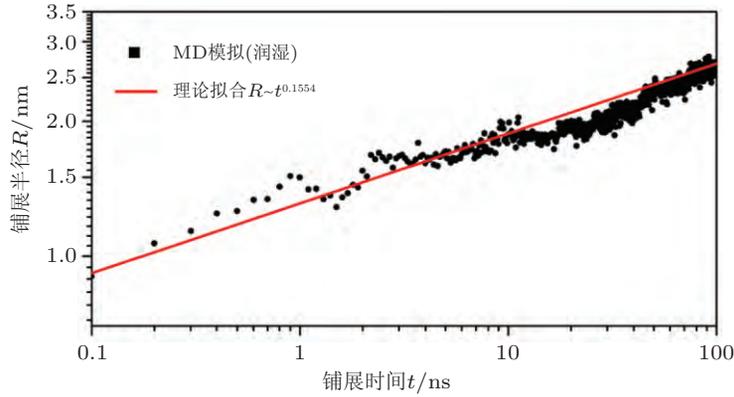


图 4

动态润湿 ($E = 0 \text{ V/nm}$) 过程中, 前驱膜铺展半径 R 和时间 t 的关系

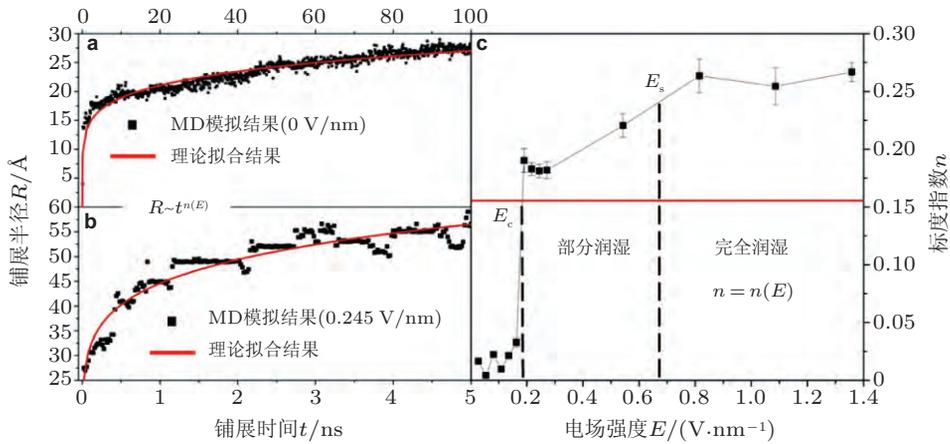


图 5

(a) 动态电润湿 ($E = 0.245 \text{ V/nm}$) 过程中, 前驱膜铺展半径和时间的关系; (b) 标度指数 n 随 E 的变化; 两条虚线分别表示临界电场强度 E_c 和饱和电场强度 E_s .

电润湿. 液体铺展的速度 $U = 2\kappa_0\lambda \sinh[w/(2nk_B T)]$. (1) 动态润湿: 在微观尺度下, 前驱膜的驱动功变得复杂, 由几个部分组成. Derjaguin 和 Churaev (1974) 从分子间相互作用出发, 得到铺展液滴的驱动功为分离压力做功: $w = w_V + w_P + w_S$. 其中, w_V 是 vdW 相互作用 (范德华相互作用, 弱的分子间相互作用) 引起的, w_P 是水分子之间极性相互作用引起的, w_S 是前驱膜与体态水结构不同引起的. (2) 动态电润湿: 附加的平均电场能 w_E 描述电场矢量 \mathbf{E} 和偶极矢量 μ_i 之间的相互作用 $w = -|\mathbf{E}| \times |\mu_i| L(|\mathbf{E}| \times |\mu_i| / k_B T)$, 其中 $|\mathbf{E}|$ 表示向量 \mathbf{E} 的大小, $L(x)$ 是 Langevin 函数 (Daub et al. 2007). 因此, 得到前

驱膜动态润湿和电润湿的控制方程

$$U = 2\kappa_0\lambda \sinh\left(\frac{w_V + w_P + w_S + w_E}{2k_B T} \lambda^2\right) \quad (8)$$

对于 $w_V + w_P + w_S + w_E \ll 2k_B T/\lambda^2$ 的情况, $U \sim (w_V + w_C + w_S + w_E)/\zeta$.

由于前驱膜在光滑固体表面的润湿和电润湿是自相似的, 其润湿规律呈现标度不变性, 其解符合幂次关系, 可以采用 $R \sim t^{n(E)}$ 来拟合 MD 模拟中前驱膜的铺展半径和时间之间的关系 (Tanner 1979). 当液滴动态润湿时, 其标度律为: $n(0) = 0.1554$, 见图 4; 当液滴动态电润湿 ($E = 0.245 \text{ V/nm}$) 时, 其标度律为: $n(0.245) = 0.1819$, 见图 5(a). 在电润湿的过程中, 由于水偶极子对于电场的相应时间约为 1 ns , 图 5(a) 中出现了一些平台. 图 5(b) 显示 $n(E)$ 随着电场强度 E 增加而增加的趋势. 当电场强度小于临界电场 $E_c \sim 0.175 \text{ V/nm}$ 时, 液滴不发生电润湿. 当电场强度大于 E_c 并小于饱和电场 $E_s \sim 0.625 \text{ V/nm}$, 液滴发生电润湿, 并部分润湿固体表面. 当电场强度大于 E_s , 液体完全润湿固体表面. 模拟结果和实验观测的现象一致 (Busse et al. 2013).

3.2 液滴在光滑固体表面上的动态润湿

前驱膜在名义接触线的前端发生铺展, 然后液滴在前驱膜的基础上发生铺展. Yuan 和 Zhao 通过实验观测 (图 6(a)) 和 MD 模拟 (图 6(b)), 从宏观层次到原子层次详细地探索了液滴铺展的动力学过程 (Yuan et al. 2014, Yuan & Zhao 2013). 从图 6 中可以看到, 由于光滑固体表面在各个方向上的润湿性能大致相同, 接触线大约呈圆形向外扩展. 研究表明, 液滴在光滑平面上的润湿过程是自相似的, 其标度关系呈现出标度不变性 (Blake 2006). 记录液滴的铺展半径 R 随时间 t 的演化关系, 可以得到图 7: 当固体表面固液分子摩擦主导能量耗散时, 光滑固体表面液滴铺展的标度律为 $R \sim t^{1/7}$.

对于固体表面固液分子摩擦主导能量耗散的情况, 该标度关系背后的物理意义可以通过 MKT 来解释. 液滴的驱动功来源于界面能的相互竞争: $w = \gamma_{LV}(\cos\theta_0 - \cos\theta)$. 考虑到液滴在亲水表面润湿, 液体铺展速度较快, 可以采用润滑近似: 液滴高度 $H \ll R$, $\theta \sim H/R \sim 0$ (Greenspan 1978). 驱动功可以简化为 $w \sim \gamma_{LV}\theta^2$. 液滴在光滑固体表面润湿, 从一开始的球形演化为球冠, 且曲率随时间逐渐增大. 在此过程中, 考虑质量守恒, 通过几何关系得到 $\theta \sim (R_0/R)^3$. 将驱动功和几何关系代入式 (7), 得到光滑固体表面液滴铺展的控制方程

$$U = \dot{R} \approx \frac{\gamma_{LV}}{\zeta} \frac{R_0^6}{R^6} \quad (9)$$

可以得到无量纲解 $R/R_0 \sim (t/\tau_{c,m})^{1/7}$, 其中特征时间 $\tau_{c,m} = \zeta R_0/\gamma_{LV}$ 不仅与液体本身性质相关, 而且受到固液界面摩擦系数 ζ 的影响.

如果黏性阻力主导能量耗散过程, 则可以采用水动力学的框架 (Lü et al. 2015). 此时, $\theta^3 - \theta_0^3 = 9Ca \ln(L/L_m)$ (Cox 1986), 则可以得到无量纲解 $R/R_0 \sim (t/\tau_{c,v})^{1/10}$, 其中

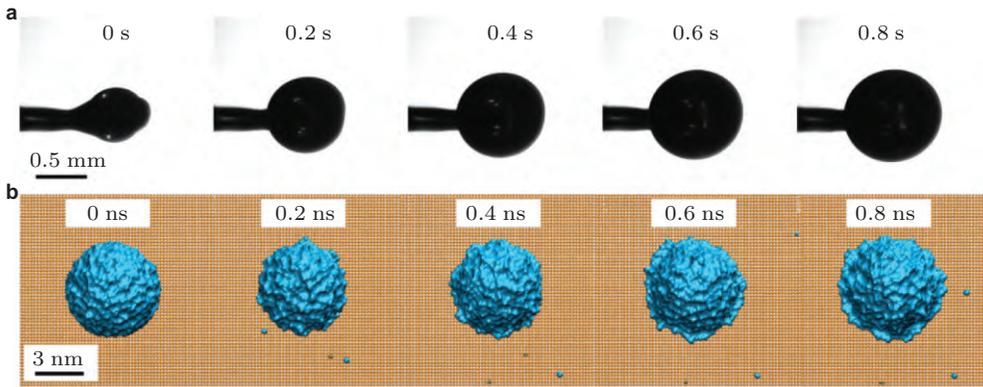


图 6

液滴在光滑亲水固体表面的动态润湿过程. (a) 实验观测, (b) MD 模拟

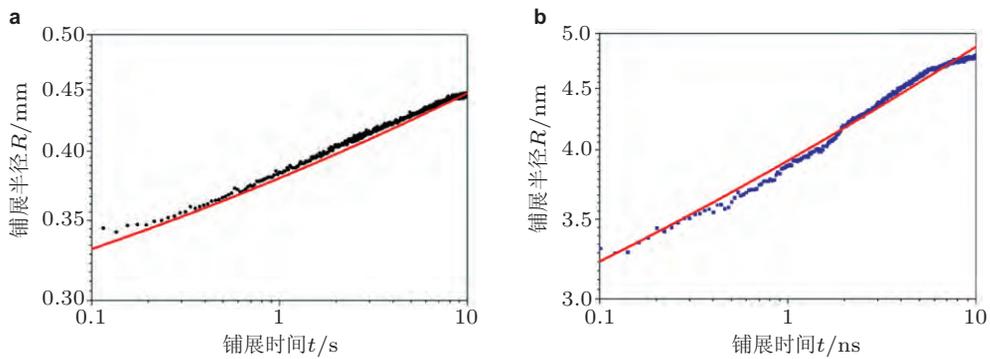


图 7

动态润湿过程中, 液滴铺展半径 R 和时间 t 的标度关系. (a) 实验观测, (b) MD 模拟 (其中, 红线表示标度律 $R \sim t^{1/7}$)

特征时间 $\tau_{c,v} = \mu R_0 / \gamma_{LV}$ 仅由液体性质 R_0 , γ_{LV} 和 μ 控制. 详细推导见 3.4 节的标度分析.

3.3 亲水内角处单分子前驱水链的动态润湿

内角的拓扑结构会导致表面润湿性质的重要改变 (Weislogel & Lichter 1998). 早在 1712 年, 英国皇家学会会员, 数学家 Brook Taylor (1712) 就提出了著名的“Taylor 猜想”, 即内角处的液面呈抛物面向前发生铺展. 1969 年, Concus 和 Finn (1969) 通过数学方法提出了 Concus-Finn 条件: 对于开角为 2α 的内角, 当 $\theta_0 > \pi/2 - \alpha$ 时液滴只能部分润湿内角区域; 当 $\theta_0 < \pi/2 - \alpha$ 时液滴会完全润湿内角区域. 采用 Navier-Stokes 方程可以描述内角处液体的流动行为, 然而连续理论会在内角处产生应力奇异性

(Weislogel & Lichter 1998). 中科院力学所孙祉伟和胡文瑞课题组采用数值模拟和微重力实验的方法, 对于不同类型的液体在内角处的润湿行为进行了详细地研究 (Wang et al. 2010). 纳米内角液体输运, 可以作为一种纳米加工方式的新概念, 用于解决加工金属单原子链的这一难题. 同时, 由于速度很快, 力电耦合等流动特性, 纳米内角的液体输运也可以作为纳米管内毛细流动之外的另一种选择. 然而, 如何消除连续介质理论中内角处的应力奇异性? 如果在内角的两个楔形表面上的液滴接触线前端快速铺展的两个前驱膜在内角相遇, 会发生什么情况? “Taylor 猜想” 和 Concus-Finn 条件到了纳米尺度是否还能成立? Yuan 和 Zhao (2012) 将 “Taylor 猜想” 推广到了纳米尺度, 系统地研究了亲水内角处纳米液滴的润湿动力学问题.

将纳水液滴置于亲水内角处 (内角角度 2α 为 26.6° , 45.0° , 63.4° , 90.0° , 116.6° 或者 135.0°), 由于 vdW 吸引力 F 的作用, 液滴沿着内角平分线向着内角区域润湿. 然后, 在分离压力的驱动下, 液滴在基底上铺展.

如 图 8 所示, 内角角度控制着润湿的转变. (1) 在 $2\alpha < 135^\circ$ 的情况下, 可以清楚地看到前驱链沿着内角前进, 而前驱膜在楔形表面前进. 显然, 前驱链之间通过一维氢键连接并传递驱动功, 比前驱膜的铺展速度快很多, 完全润湿了内角区域. (2) 在 $2\alpha \geq 135^\circ$ 的情况下, 只看到前驱膜部分地润湿了内角区域, 而不能清楚地分辨前驱

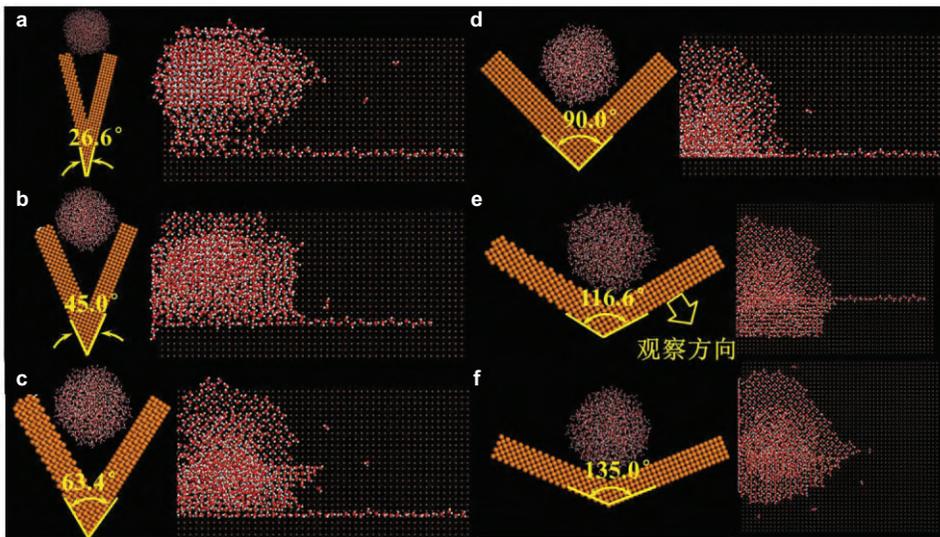


图 8

内角角度 $2\alpha =$ (a) 26.6° ; (b) 45.0° ; (c) 63.4° ; (d) 90.0° ; (e) 116.6° 时, 初始计算区域和前驱链充满内角区域时模拟结果的截面视图; (f) 内角角度 $2\alpha = 135.0^\circ$, 时间 $t = 0.1 \mu\text{s}$ 时, 计算结果的截面视图. 计算结果是沿右侧楔形表面的法线方向显示的

链. 在不同的内角角度下, 前驱链铺展长度随着模拟时间的演化过程统计在图 9 中. 铺展长度和时间的关系很好地符合幂函数法则, 这与前驱膜的情况相似 (Yuan & Zhao 2010). 采用幂函数拟合前驱链标度关系, 如图 10 所示, 随着内角张角 2α 的增加, 标度指数 $n(\alpha)$ 随之减小. 前驱链的速度 U_{PC} , 是铺展长度 - 时间曲线的斜率, 在 0.1 m/s 的量级. 这比前驱膜的铺展速度 $U_{PF} \sim 10^{-2} \text{ m/s}$ (Yuan & Zhao 2010) 快了一个量级.

采用 MKT 可以揭示亲水内角处单分子前驱链快速运输的物理机制. 当外力驱动水分子前进时, 水分子的前进速度为 $U = 2\lambda(k_B T/h) \exp(-\Delta G/k_B T) \sinh(w/2nk_B T)$. 其中 ΔG 和 w 是变量, 需要通过理论推导或者模拟结果统计得到, 其他的都是常数.

首先要确定金基底和水分子之间的 vdW 吸引力引起的 w 的值. 在内角润湿的情

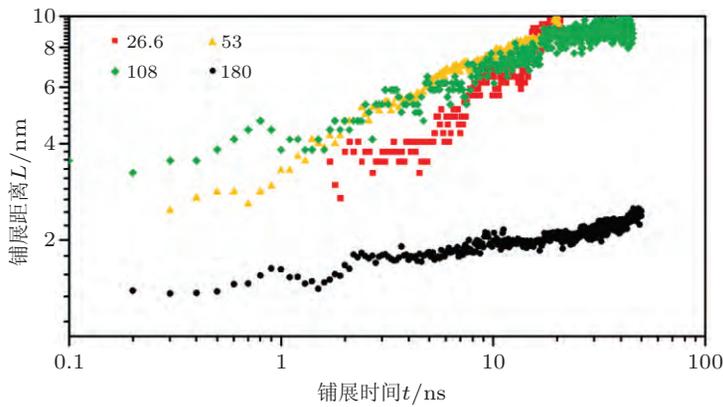


图 9

前驱链的铺展长度 L 随着模拟时间 t 的发展. 红色, 黄色, 绿色分别表示内角角度为 26.6° , 53° , 108° 时前驱链的铺展长度, 黑色表示前驱膜的铺展长度

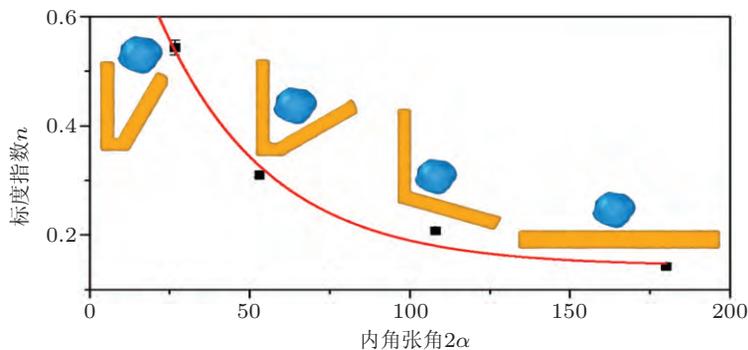


图 10

标度指数 n 随内角张角 2α 的变化

况中, 可以理论地推导 w 的解析值. 参照 Philip (1977) 的理论工作, 内角处的分离压力 Π 为

$$\Pi(r, \theta) = \frac{A_{\text{Au-Water}}}{48\pi} r^{-3} \left(3\cot\frac{\alpha+\theta}{2} + 3\cot\frac{\alpha-\theta}{2} + \cot^3\frac{\alpha+\theta}{2} + \cot^3\frac{\alpha-\theta}{2} \right) \quad (10)$$

其中, $A_{\text{Au-Water}}$ 是金基底和水分子之间的 Hamaker 常数. $A_{\text{Au-Water}} = C\pi^2\rho_{\text{Au}}\rho_{\text{Water}} = 4.9769 \times 10^{-19} \text{ J}$, 其中吸引系数 $C = 4\epsilon_{\text{Au-Water}}\sigma_{\text{Au-Water}}^6$ 来自 Lennard-Jones (LJ) 参数, ρ 是单位体积的原子数密度. 对于特定的内角角度, 由于压力 Π 按照 r^{-3} 变化: 当 r 趋近于 0 时, 压力 Π 存在奇异性. 前驱链能够引入原子细节来消除该奇异性. 考虑沿着内角平分线的情况 ($\theta = 0$), 分离压力作的驱动功为

$$\begin{aligned} w(\alpha) &= \int_{r_1 \sec\alpha}^{r_2 \sec\alpha} \frac{A_{\text{Au-Water}}}{24\pi} r^{-3} \left(3\cot\frac{\alpha}{2} + \cot^3\frac{\alpha}{2} \right) dr \\ &= \frac{A_{\text{Au-Water}}}{48\pi} \sin^2\alpha \left(3\cot\frac{\alpha}{2} + \cot^3\frac{\alpha}{2} \right) (r_1^{-2} - r_2^{-2}) \end{aligned} \quad (11)$$

由于前驱链的存在, r_1 不能无限趋近于零, 而是等于 $\sigma_{\text{Au-Water}}$. 因为 r_1 很小, w 对于 r_2 不太敏感. 这里, 取 $r_2 = 5 \text{ nm}$ (模型宽度). 理论推导的驱动功不考虑水分子之间的极性相互作用, 和由于吸附导致液滴结构变化引起的能量变化 (Derjaguin & Churaev 1974). 当内角角度不是很小时, 理论推导和 MD 结果都表明驱动功 $w \sim 10^{-1} \text{ J/m}^2$, 和液滴的表面张力在一个量级 ($\gamma_{\text{LV}} = 0.072 \text{ J/m}^2$).

金基底上一层水分子的最可能位置在基底上方 $d_0 = 2.575 \text{ \AA}$ 处, 所以图 11 扫描了不同内角角度 2α ($= 45^\circ, 90^\circ$ 和 135°) 时距离基底 d_0 处的势能面, 来得到势阱深度 ΔG . 对于远离内角区域, 也就是前驱膜铺展的区域, 由于金 [100] 面的面心立方晶格, 势能面是周期重复的. 对于靠近内角区域, 也就是前驱链铺展的区域, 由于在内角处水分子受限, 在两个楔形表面的 vdW 相互作用导致内角处势能面的能量降低. 这样, 前驱链内水分子的吸附能比前驱膜的高, 也就是说前驱链比前驱膜更加稳定, 而且不容易扩散到内角区域之外. 内角处的受限效应随着距离很快的衰减, 在约为一个水分子的距离就衰减到和表面的势能面相近, 因此只能看到一个单分子水前驱链. 这样, 就可以解释前驱链产生, 稳定地沿着内角铺展和不扩散到内角之外的内在原因了. 随着内角角度的增加, 在前驱链和前驱膜铺展区域的能量差别逐渐消失. Yuan 和 Zhao 对于前驱链和前驱膜铺展区域的势阱深度进行了平均, 并更进一步计算了两个区域内的平均速度. 和 MD 模拟中观察到的现象一致, 对于 $2\alpha = 45^\circ$, 计算得到的 $U_{\text{PC}} = 0.1309 \text{ m/s}$, 此时 $U_{\text{PF}} = 0.0216 \text{ m/s}$. 随着内角角度的增加, v_{PC} 逐渐减小; 在 $2\alpha = 135^\circ$ 的情况下, $U_{\text{PC}} = 0.0297 \text{ m/s}$ 和 U_{PF} 已经几乎一致, 导致了在 MD 的模拟中看不到明显的前驱链的产生. 当 $w \ll 2nk_{\text{B}}T$ 时, $U \approx w/\zeta$, 其中 ζ 表示单位长度的基底对于水分子的动态摩擦系数. 模拟中得到的前驱链的 ζ_{PC} 量级为 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 并随着内角角度的增加而增加.

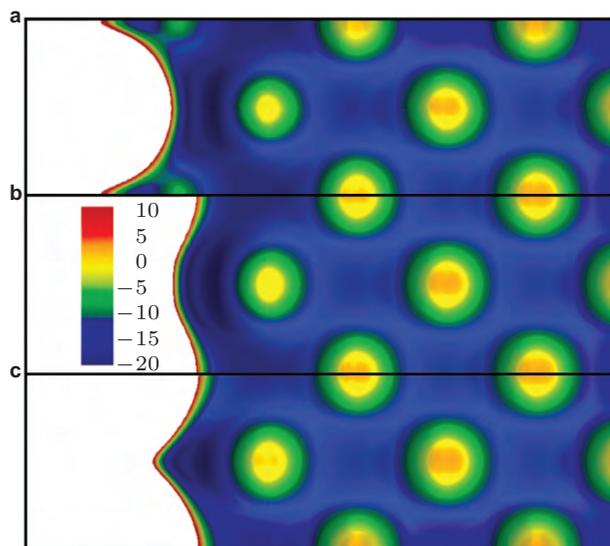


图 11

对于 (a) $2\alpha = 45^\circ$; (b) $2\alpha = 90^\circ$; (c) $2\alpha = 135^\circ$ 的情况, 距离金表面 $d_0 = 2.575\text{\AA}$ 处的势能面. 颜色表示势能, 单位为 kcal/mol ($1\text{ kcal/mol} = 4.18\text{ kJ/mol}$)

而前驱膜的 ζ_{PF} 量级为 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$. 前驱链承受的摩擦比前驱膜的小, 耗散的能量也比前驱膜小, 所以前驱链比前驱膜铺展得快.

3.4 微柱列表面的动态润湿

如果在光滑固体表面上增加微结构, 固体表面的本征润湿性能就被表面粗糙度所改变 (Quéré 2008), 从而导致超润湿 (McHale et al. 2004), 流动减阻 (Busse et al. 2013), 润湿相变 (Papadopoulos et al. 2013) 等新现象的发生. 由于微柱列表面在集雾 (Parker & Lawrence 2001), 生物医药 (Nagrath et al. 2007), 抗结冰 (Wong et al. 2011), 微流控 (Martinez et al. 2008) 等方面突出的应用前景, 近年来引发了关于微柱列表面动态润湿的研究热潮. 当液体在光滑表面铺展时, 介观尺度内的过渡区域连接宏观和微观区域, 如图 2 所示. 当液体在微结构表面铺展时, 系统中引入了新的介观尺度——微结构的特征长度, 导致介观尺度内黏性阻力和各种界面作用间新的竞争, 从而引入新的现象和机制. 一方面, 微结构提供剩余表面能, 驱动液体更快地铺展. 另一方面, 过剩的固液界面导致过剩的接触线长度, 在介观和微观的三相接触区域耗散更多的能量. 标度微结构表面有两个特征参数: (1) 粗糙度 ro 表示实际和投影面积之比; (2) 粗糙密度 ϕ_s 表示微柱顶面和基底面积之比. 对于方柱 $ro = 1 + 4wH_f/p^2$, $\phi_s = w^2/p^2$.

当液滴接触到微柱列表面, 液滴会分成两个部分 (图 12): 液体前缘渗入微柱

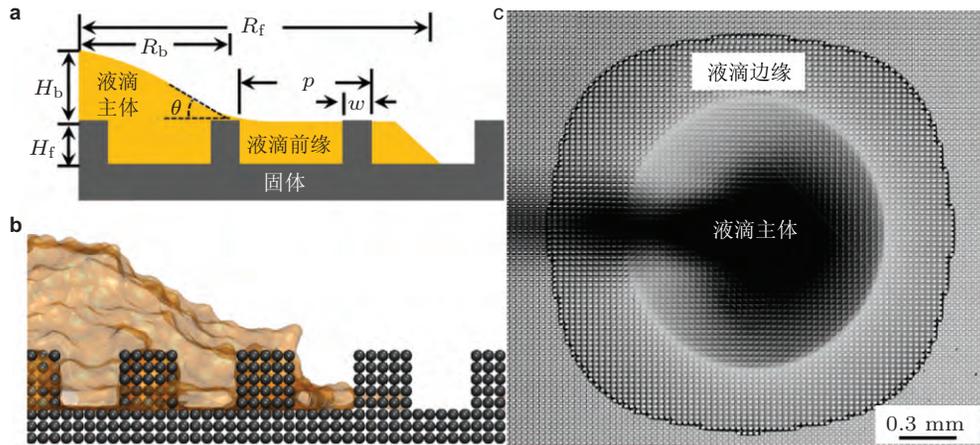


图 12

液滴在微柱阵列表面铺展的 (a) 侧视示意图, (b) 侧视 MD 模拟, (c) 俯视实验图. 液滴主体半径是 R_b , 液滴主体高度是 H_b ; 液滴边缘平均半径是 R_f . 微柱宽度是 w ; 微柱高度是 H_f ; 微柱周期是 p

的缝隙中, 液滴主体在前缘的基础上铺展. 通过显微镜和高速摄影记录下不同黏性的液滴在微柱阵列表面上的动态铺展过程 (图 13). 液滴主体在液体前缘的基础上铺展, 由于液体前缘的顶部在化学和几何上都是光滑的, 导致液滴主体各向铺展速度相同, 大致呈圆形. 然而, 液体前缘的形状受到液体黏性的影响. 液体前缘在微柱阵列中铺展, 微柱的作用是双面的, 不仅加速靠近的接触线, 而且钉扎流经的接触线. 不同的流动方向上, 微柱间的距离不同, 导致相应的能量耗散在各个方向上不同 (Courbin et al. 2007), 因此液体前缘的铺展速度取决于铺展方向 (McHale 2007). 由于各方向上微柱的密度不同, 对于液体的作用不同, 导致液滴铺展速度在各方向上不同, 使得液滴铺展成不同形状.

如果改变液体黏性 μ , 并定量地记录了液体前缘面积 S 随时间 t 的演化关系 (图 14). 液体前缘的标度关系随液体黏性改变. 液体黏性 $\mu = 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时, 此时黏性阻力较小, 微观尺度的分子摩擦主导能量耗散, 铺展标度律约为 $S/S_0 \sim \tau^{2/3}$. 液体黏性 $\mu = 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时, 此时黏性阻力较大, 介观尺度的黏性阻力主导能量耗散, 铺展标度律约为 $S/S_0 \sim \tau^{1/2}$. 液体黏性 $\mu = 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时, 黏性阻力和分子摩擦共同组成能量耗散, 标度关系的幂指数介于 $1/2$ 和 $2/3$ 之间. 由于微柱可以加速液体的流动, 导致原本亲液的表面变为超亲液表面, 因此微柱阵列表面上的标度指数: $1/2$ (黏性阻力主导) 和 $2/3$ (分子摩擦主导), 远大于光滑表面上润湿面积的标度指数: $1/5$ (黏性阻力主导) 和 $2/7$ (分子摩擦主导). 还采用 MD 模拟方法, 模拟了刚性 (Yuan & Zhao 2013) 和

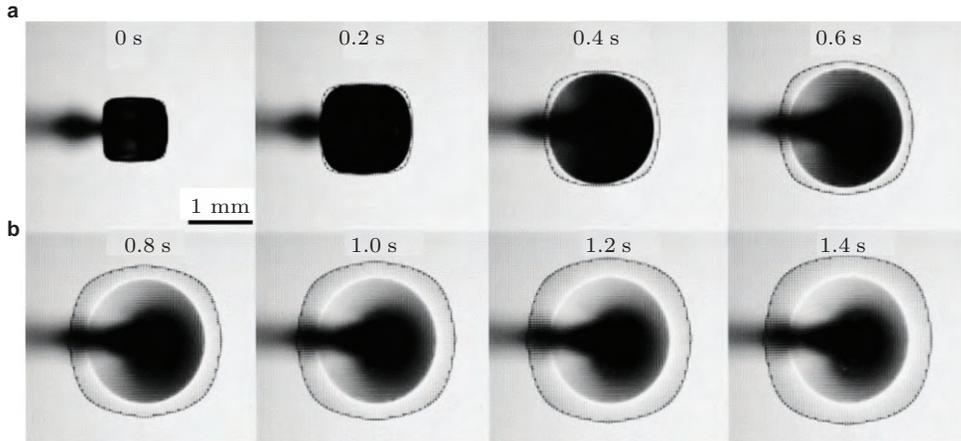


图 13

液滴在亲液微柱阵列表面的铺展过程

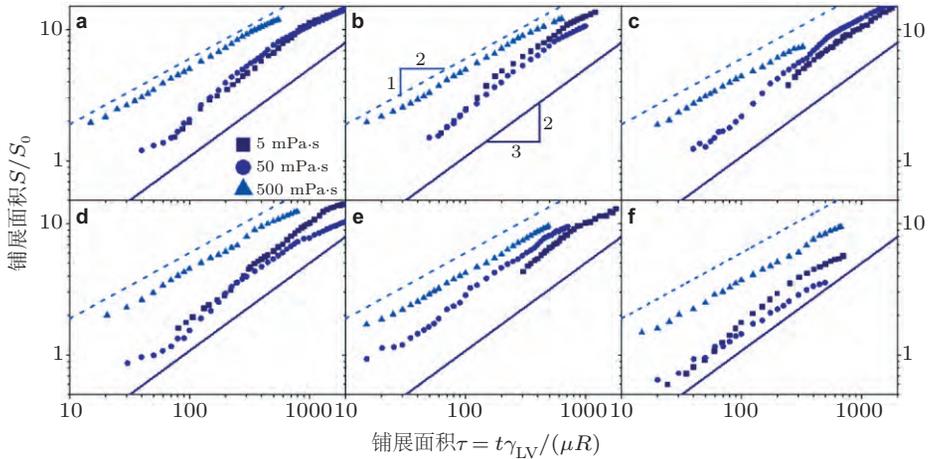


图 14

不同粗糙密度的微柱阵列表面上, 不同黏度的液滴铺展面积随时间的演化. S 和 S_0 分别表示液体前缘的瞬时和初始面积. $\tau = t\gamma_{LV}/\mu R_0$ 是无量纲铺展时间. 虚线和实线分别表示标度律: $S/S_0 \sim \tau^{1/2}$ 和 $S/S_0 \sim \tau^{2/3}$. (a) $\phi_s = 0.040$, (b) $\phi_s = 0.063$, (c) $\phi_s = 0.111$, (d) $\phi_s = 0.111$, (e) $\phi_s = 0.184$, (f) $\phi_s = 0.563$

柔性 (Yuan & Zhao 2013) 纳米柱阵列表面液滴铺展的动态过程 (图 15), 其铺展标度关系与实验一致.

在高倍显微镜下, 可以观测液滴润湿微柱的详细情况, 如 (图 16) 所示. 接触线一开始呈一条直线向前铺展 (0 ms), 一旦接触线接触到微柱 (10 ms), 过剩驱动功加速接

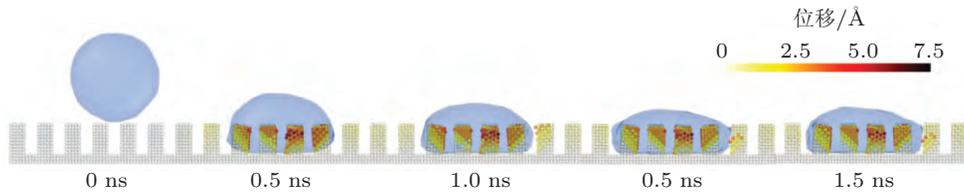


图 15

MD 模拟液滴在纳米柱阵列表面润湿的动态过程. 蓝色表示液体表面, 彩色小球表示固体原子. 彩色表示柔性微柱位移大小, 单位为 \AA

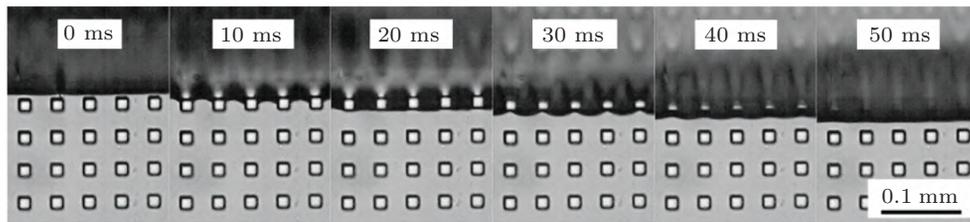


图 16

液滴润湿微柱的过程

触线的移动. 如 3.3 节所述, 在微柱和基底之间形成的内角处的液体会铺展的很快. 由于内角处的快速流动受到基底上慢速流动的限制, 两个部分的流动逐渐达成动态平衡 (20 ms). 然后, 液体被钉扎在微柱周围 (30 ms), 直到两个微柱间的液体赶上内角处的液体. 40 ms 时, 可以看到微柱的顶端变得模糊, 意味着液体顺着微柱上爬逐渐漫过了微柱的顶端. 50 ms 时, 移动接触线逐渐降速趋于一条直线. 该过程在每个微柱周期内重复.

为了揭示微柱阵列表面液滴铺展的物理机制以及黏度相关的标度关系, Yuan 和 Zhao 发展了水动力学和 MKT 相结合的新的理论模型, 来同时考虑介观尺度的黏性阻力和微观尺度的分子摩擦. 驱动功改变率 F 和能量耗散改变率 D 的平衡决定了铺展速度 U 的大小 ($F = D$). 考虑液滴半径远小于毛细长度, 即 $Bo = \rho g R^2 / \gamma_{LV} \ll 1$, 相较于表面张力可以忽略重力的作用. 因此, 单位长度移动接触线的界面能的改变率 $F = [(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \cdot r_o - \gamma_{LV} \cos \theta] U$, 其中 θ 是瞬时接触角. 考虑到 Young 方程 (Young 1805) 和润滑近似 (Greenspan 1978), $F \sim \gamma_{LV} U \theta^2$. 三相接触区域的能量耗散来源于两个方面: 介观尺度的黏性阻力 $D_{vis} \sim \mu U^2 / \theta$ 和微观尺度的分子摩擦 $D_{mol} \sim U^2 \zeta$. 在实验中采用不挥发性液体, 因此质量守恒 $V_0 = V_b + V_f$. 考虑到润滑近似, $\theta \sim H_b / R_b \sim (4R_0^3 - 3\bar{h}R^2) / R^3$, 其中 $\bar{h} = (1 - \phi_s) H_f$. 考虑能量平衡和质量守恒可以推导出微柱阵

列表面润湿的控制方程

$$U = \dot{R} \sim \frac{\gamma_{LV}\theta^3}{C\mu + \zeta\theta} \sim \frac{\gamma_{LV}(4R_0^3/R^3 - 3\bar{h}/R)^3}{C\mu + \zeta(4R_0^3/R^3 - 3\bar{h}/R)} \quad (12)$$

其中 C 是常数.

从该控制方程, 可以得到光滑和粗糙表面两个极限状态的解.

(1) 光滑表面, 即表面粗糙度可以忽略的情况. 控制方程简化为

$$\dot{R} \sim \frac{\gamma_{LV}(R_0^3/R^3)^3}{C'\mu + \zeta R_0^3/R^3} \quad (13)$$

当黏性阻力主导时, $\dot{R} \sim U_{c,v}R_0^9/R^9$, 其中毛细速度 $U_{c,v} = \gamma_{LV}/\mu$, 得到无量纲解 $R/R_0 \sim (t/\tau_{c,v})^{1/10}$, 特征时间 $\tau_{c,v} = \mu R_0/\gamma_{LV}$ 由液体性质 R_0 , γ_{LV} 和 μ 控制. 当分子摩擦主导时, $\dot{R} \sim U_{c,m}R_0^6/R^6$, 其中定义分子毛细速度 $U_{c,m} = \gamma_{LV}/\zeta$, 得到无量纲解 $R/R_0 \sim (t/\tau_{c,m})^{1/7}$, 其中特征时间 $\tau_{c,m} = \zeta R_0/\gamma_{LV}$ 不仅与液体性质相关, 而且受到固液界面性质 ζ 的影响. 该结果见 3.2, 与 (Brochard-Wyart & de Gennes 1992) 的工作得到的结果一致, 已经被众多实验 (Petrov & Petrov 1992) 和模拟 (de Ruijter et al. 1999) 结果证实.

(2) 粗糙表面, 即表面粗糙度占主导的情况. 控制方程简化为

$$\dot{R} \sim \frac{\gamma_{LV}(\bar{h}/R)^3}{C''\mu + \zeta\bar{h}/R} \quad (14)$$

可以得到 3 种情况:

(a) 黏性阻力主导, $\dot{R} \sim \gamma_{LV}\bar{h}^3/\mu R^3$, 无量纲解为 $R/R_0 \sim (t/\tau_{c,v}^r)^{1/4}$, 特征时间 $\tau_{c,v}^r = \mu R_0^4/\gamma_{LV}\bar{h}^3$ 不仅取决于液体性质 R_0 和 $U_{c,v}$, 而且受到表面拓扑 $\bar{h} = (1 - \phi_s) H_f$ 的影响. 相应的, 铺展面积的标度律为 $S \sim t^{1/2}$, 与实验现象一致.

(b) 分子摩擦主导, $\dot{R} \sim \gamma_{LV}\bar{h}^2/\zeta R^2$, 无量纲解为 $R/R_0 \sim (t/\tau_{c,m}^r)^{1/3}$, 特征时间 $\tau_{c,m}^r = \zeta R_0^3/\gamma_{LV}\bar{h}^2$ 不仅取决于液体性质 R_0 和 $U_{c,v}$, 而且受到固液界面性质 ζ 和表面拓扑 $\bar{h} = (1 - \phi_s) H_f$ 的影响. 相应的, 铺展面积的标度律为 $S \sim t^{2/3}$, 与实验现象一致.

(c) 黏性阻力和分子摩擦共同控制. 无量纲解为 $R/R_0 \sim (t/\tau_c^r)^n$, 其中 $1/4 < n < 1/3$ 取决于黏性阻力和分子摩擦在总耗散中的比例. 随着 μ/ζ 的增加, 标度系数 n 逐渐由 $1/4$ 增加到 $1/3$. 相应的, 铺展面积的标度律为 $S \sim t^{2n}$, 与实验现象一致.

3.5 微柱阵列表面的动态电润湿

电润湿是操控微小液滴的有效工具 (Cho et al. 2003, Jones 2002, Pollack et al. 2000, Welters & Fokkink 1998, Zhao 2014). 由于在纳微流控领域中丰富的应用, 比如: 芯片上的实验室 (Fan et al. 2008), 能量收集 (Krupenkin & Taylor 2011), 光流体 (Psaltis et al.

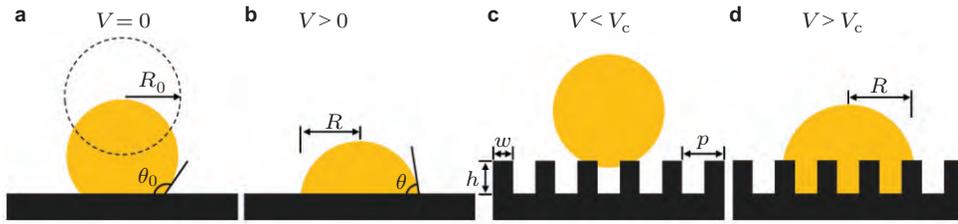


图 17

电润湿示意图: (a) 液滴润湿光滑表面; (b) 液滴电润湿光滑表面; 粗糙表面上电润湿; (c) 电压小于临界电压, 液滴处于 Cassie 态; (d) 电压大于临界电压, 液滴处于 Wenzel 态

2006), 生物医药器件 (Feng & Zhao 2008), 等等, 在过去的十年中电润湿成为研究的热点.

在宏观尺度, 外加电压 V 可以降低光滑固体表面液体的接触角, 如图 17(b) 所示 (Mugele & Baret 2005, Quilliet & Berge 2001). 在通常的电润湿中, 离子浓度为 10^{-7} M 的纯水液滴在 10 V 量级的电压下发生电润湿 (Berthier 2012). 外界电场被固液界面的双电层屏蔽, 其 Debye 屏蔽尺度 D 在微米量级. 表观接触角 θ 可以用 Lippmann-Young 方程描述

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \eta \quad (15)$$

其中, $\eta = CV^2/2\gamma_{LV} < 1$, $C = \epsilon\epsilon_0/d$, ϵ_0 , ϵ , A , d 和 γ_{LV} 分别是电润湿数, 单位面积的电容, 静电常数, 相对介电常数, 真空介电常数, 电极间距和液气界面能 (Lippmann, 1875, Wang & Zhao 2012). 由于目前微型化的趋势, 大家越来越关注更小的尺度. 在微观尺度上, 液滴的尺寸小于 Debye 屏蔽尺度 D . 尽管液体会被极化而屏蔽部分的外电场, 电场仍然能够穿过整个液滴. 电相互作用为 $-\sum_i |\mathbf{E}| \times |\boldsymbol{\mu}_i| L(|\mathbf{E}| \times |\boldsymbol{\mu}_i|/k_B T)$, 在弱电场中可以简化为 $-\sum_i |\mathbf{E}|^2 \times |\boldsymbol{\mu}_i|^2/k_B T$, 其中 \mathbf{E} , $\boldsymbol{\mu}$ 和 $L(x)$ 分别表示电场, 偶极矢量和 Langevin 函数. (Daub et al. 2007). 因此, 如果我们定义一个微观尺度的电润湿数 $\eta_m = C_m V^2/2\gamma_{LV}$, 则微观尺度点润湿的控制方程和宏观尺度一致, 其中 C_m 是单位面积的有效电容.

Yuan 和 Zhao (2015) 首先模拟了光滑表面电润湿的情况, 如图 18(a) 所示. 当没有外电场时, 液滴的接触角 $\theta_0 = 125^\circ$. 随着电压的增加, 固体表面的润湿性能增加. 前驱膜首先发生电润湿, 液滴主体在前驱膜之上发生电润湿. 然而, 此时液滴主体并未完全润湿前驱膜. 相反, 由于前驱膜类冰和二维氢键网络的特性 (Yuan & Zhao 2010), 在弱电场下前驱膜表现出疏水的润湿特性 (Wang et al. 2009). 进一步增加电场会导致

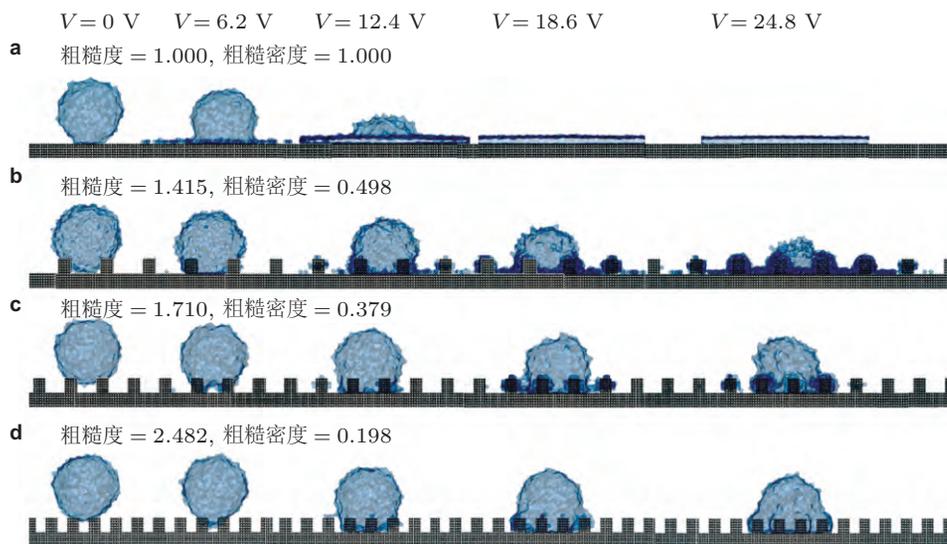


图 18

电润湿平衡态随外加电压和表面粗糙的改变

液滴表面的进一步极化,使得表观接触角小于 90° ,表现为亲水性.当电压超过 18.6 V ,液体完全润湿固体表面,成为一层水膜.

当电润湿发生在一个粗糙固体表面,情况变得复杂 (Herbertson et al. 2006),如图 17(c) 和图 17(d),图 18(b) 和图 18(d) 和图 19 所示.以图 18(d) 为例,在逐渐增加电压的过程中,液滴电润湿经历了 3 个阶段.在弱电压下,液滴处于 Cassie 态 (图 17(c)),位于固体和气体表面之上 (Koishi et al. 2009),其平衡态控制方程由 Cassie-Baxter 关系和式 (15) 决定

$$\cos \theta_a = \phi_s (\cos \theta_0 + \eta + 1) - 1 \quad (16)$$

其中 ϕ_s 表示表面粗糙密度,定义为固体顶部和基部面积之比.随着电压的增加,静电力(即 Maxwell 力)拉着液体铺展同时减小接触角.直到电压超过临界电压 V_c ,液滴发生 Cassie-Wenzel 润湿态相变 (Manukyan et al. 2011).受限的气体不能再支撑其上的液体而突然崩溃 (Papadopoulos et al. 2013).同时,液滴进入微柱之间.在高电压下,液滴处于 Wenzel 态 (图 17(d)),与固体紧密接触,其平衡态控制方程由 Wenzel 关系和式 (15) 决定

$$\cos \theta_a = r_o (\cos \theta_0 + \eta) \quad (17)$$

其中 r_o 表示表面粗糙度,定义为固液界面的真实和投影面积之比.然而,粗糙表面电润湿,尤其是微观尺度下的电润湿的动力学规律仍然缺乏系统的研究.

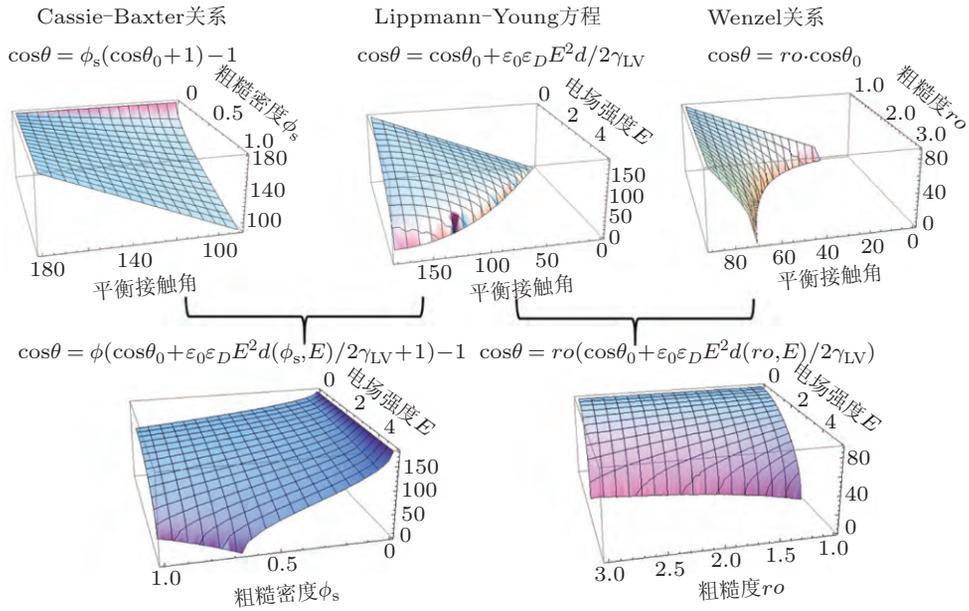


图 19

粗糙表面电润湿的控制方程

然而, 第一阶段 Cassie 态并不是必须的. 对于表面粗糙度 r_0 较小的情况, 如图 18(b) 所示, 一旦液滴置于微柱上方立刻就发生 Cassie-Wenzel 润湿态相变. 固液相互作用将液滴拉到基部与固体紧密接触, 直接进入 Wenzel 态. 对于小 r_0 和大 ϕ_s 的表面, 微柱对于液滴的钉扎力较小, 液体易于扩张 (图 18(b)); 对于大 r_0 和小 ϕ_s 的表面, 微柱对于液滴的钉扎力较大, 液体很难扩张 (图 18(d)).

在动态润湿过程中, 液体润湿固体表面的特征速度即毛细速度 $U_{CA} = \gamma_{LV}/\mu$. 在动态电润湿过程中, 液体电润湿固体表面的特征速度 $U_{EL} = \eta U_{CA} = CV^2/2\mu$. 由于 $\eta_m < 1$, 对于水来说: $U_{EL} < U_{CA} \sim 10^2$ m/s. Yuan 和 Zhao (2015) 定量地记录了 MD 模拟中电润湿铺展半径 R 随时间 t 的发展. 对于光滑固体表面, R 光滑地扩张逐渐趋于平衡值 (图 20(a)). 如果使用标度关系 $R \sim t^n$ 来拟合这些曲线, 标度指数 $n = n(V)$ 随外加电压 V 增加. 对于粗糙表面来说, 其电润湿的标度律受到外加电场和表面粗糙的共同影响, 因此看起来显得复杂 (图 20(b)).

因此, Yuan 和 Zhao 采用 MKT 来分析电润湿的标度关系. 对于光滑表面的电润湿, 将驱动功 $F = \gamma_{LV}(\cos\theta_0 + \eta - \cos\theta)$ 代入公式 (7), 可以得到

$$U = \dot{R} = C_1 \frac{\gamma_{LV}}{\mu} \left(\cos\theta_0 + \frac{CV^2}{2\gamma_{LV}} - \cos\theta \right) \quad (18)$$

其中 $U_{CA} = \gamma_{LV}/\mu$ 是毛细速度, $C_1 = (\lambda^3/v_m) \exp(-\lambda^2 Wa/k_B T)$ 是量级在 $10^{-4} \sim 10^{-1}$

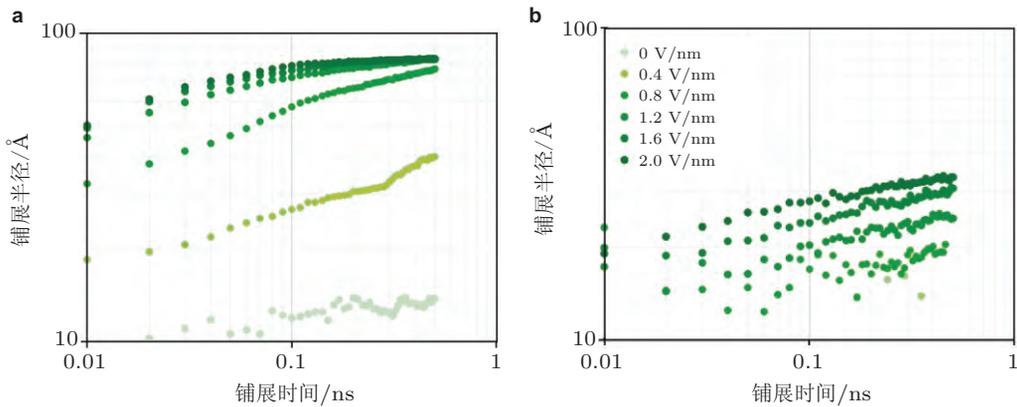


图 20

不同电压下液滴半径 R 随时间 t 演化的过程. (a) 光滑固体表面, 粗糙度 = 1.000, 粗糙密度 = 1.000; (b) 粗糙固体表面, 粗糙度 = 2.482, 粗糙密度 = 0.198

的常数. 由于不考虑蒸发的作用, 在电润湿过程中质量守恒. 因此, 考虑几何关系: $\theta = \theta(R)$ 可以得到光滑固体表面电润湿的动力学方程.

当液滴在粗糙固体表面电润湿, Cassie 态和 Wenzel 态的控制方程式不同的, 需要单独分析. 如果液滴在气泡和微柱顶端, 驱动功 $F = \gamma_{LV} [\phi_s (\cos \theta_0 + \eta_m + 1) - 1 - \cos \theta]$, Cassie 态的控制方程

$$U = \dot{R} = C_1 \frac{\gamma_{LV}}{\mu} \left[\phi_s \left(\cos \theta_0 + \frac{C_m V^2}{2\gamma_{LV}} + 1 \right) - 1 - \cos \theta \right] \quad (19)$$

如果液滴进入微柱之间, 和固体紧密接触, 其驱动功 $F = \gamma_{LV} [r_0 (\cos \theta_0 + \eta_m) - \cos \theta]$. Wenzel 态的控制方程为

$$U = \dot{R} = C_1 \frac{\gamma_{LV}}{\mu} \left[r_0 \left(\cos \theta_0 + \frac{C_m V^2}{2\gamma_{LV}} \right) - \cos \theta \right] \quad (20)$$

再考虑液滴的质量守恒, 得到几何关系 $\theta = \theta(R)$, 就可以得到粗糙表面电润湿的动力学方程.

3.6 溶解润湿动力学

溶解润湿, 即液体在可溶解固体表面上铺展的力化耦合过程. 从合金的形成 (Grouchko et al. 2014, Villanueva et al. 2012, Webb et al. 2003), 腐蚀/侵蚀 (Cermeño et al. 2015, Foreman et al. 2015, Ristroph et al. 2012), 到药物释放 (Dokoumetzidis & Macheras 2006, Siepmann & Peppas 2012), 生物医药 (Klaajn 2014), 自推进 (Bain et al. 1994, Bico & Quéré 2002, Dos Santos & Ondarcuhu 1995, Tersoff et al. 2009) 以及其他领域 (Daccord & Lenormand 1987, Heiranian et al. 2015), 溶解润湿在很多自然和工业领

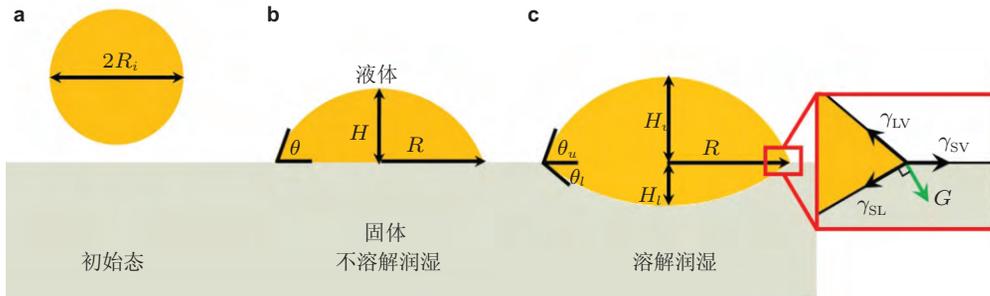


图 21

不溶解润湿和溶解润湿的示意图

域中有重要和广泛的应用. 为了在实际应用中控制溶解润湿过程, 很多研究者开展了工作 (de Gennes et al. 2004, Huang et al. 2015, Su et al. 2009). 然而, 由于溶解和流动相互耦合的复杂性, 我们仍然不理解溶解润湿的动力学规律.

在不溶解润湿中 (图 21(b)), 移动接触线的动态行为由驱动能量 (包括: 界面能, 重力势能等) 和三相接触区域附近的能量耗散控制. 其中, 如上所述介观尺度的黏性耗散和微观尺度固液分子摩擦组成了总能量耗散 (Bonn et al. 2009, de Gennes 1985, Sui et al. 2014, Yuan & Zhao 2010). 然而, 水动力学的描述和固液界面处的无滑移边界条件不相匹配, 导致了移动接触线出的应力奇异性 (Huh & Scriven 1971). 三相接触线处的剪切应力 $\sigma \sim d^{-1}$, d 是距离三相接触线的距离. 当 d 趋向于 0, $\sigma \rightarrow \infty$. 因此, 研究者们通过考虑界面处的微观详情提出很多理论来放松该应力奇异性, 比如: 滑移长度 (Thompson & Troian 1997), 表面粗糙 (Hocking 1976, Yuan & Zhao 2013), 界面扩散 (Yue et al. 2004), 前驱膜 (Yuan & Zhao 2010) 等等. 液滴接触固体的动态行为在惯性/毛细时间尺度 $t_p = \sqrt{\rho R^3 / \gamma_{LV}}$ 内发生. 在初始阶段, 液滴铺展的特征时间是 $t_\eta = \mu R / \gamma_{LV}$. 对于通常研究的液滴润湿系统, Bond 数 $Bo = \rho g L^2 / \gamma_{LV} \ll 1$, 因此忽略重力的影响. 毛细数 Ca 和雷诺数 Re 确定不溶解润湿系统的特性. $Re \ll 1$ 意味着相较于黏性力, 惯性力可以忽略. $Ca \ll 1$, 表示液滴可以近似处理为球缺. 表面张力驱动润湿, 黏性阻力耗散能量. 瞬时的 Ca 和 Re 都依赖于接触线速度, 因此采用 Ohnesorge 数 $Oh = \sqrt{Ca/Re} = \mu / \sqrt{\rho \gamma_{LV} L}$ 通过液体性质: μ, ρ, γ_{LV} 和特征尺度: 液滴的初始半径 R_i 来描述润湿系统.

在溶解润湿中 (图 21(c)), 由溶解能和界面能控制, 固体和移动接触线之间的流动 - 化学耦合相互作用非常复杂 (Huang & Szlufarska 2015, Ricci et al. 2014, Warren et al. 1998). 固体的溶解性由固固相互作用和固液相互作用之比 $\varepsilon = \varepsilon_{SS} / \varepsilon_{SL}$ 决定. 当 $\varepsilon \gg 1$, 固体不可溶解; 当 $\varepsilon \sim 1$, 固体可溶解. 一旦移动接触线流过, 固体开始向界

面液体溶解,并向体态液滴扩散,改变界面和液体的几何,物化属性,比如:黏性,界面能,溶解能,界面形状等.同时液滴在后退的固体表面铺展.因此,在固体表面之上和之下的液体分别形成球缺状.溶解不仅提供驱动力,而且导致质量和动量的耦合输运,并引入新的时空尺度:扩散时间 $t_c = R^2/D_e$. Péclet 数 $Pe = UL/D_e$ 标度着输运和扩散的比率.我们定义一个归一化的物理量 ϕ 来标度溶解润湿: $\phi = 0$ 表示润湿尚未发生; $\phi = 1$ 表示润湿已经平衡.趋向平衡态的控制方程为: $d\phi/dt = (1 - \phi)/t_c$, 可以得到 $\phi = 1 - \exp(-t/t_c)$ (de Gennes et al. 2004). 溶解速度 V_n 和局域剪切应力 σ 正相关: $V_n \sim \sigma^a$, 其中 $1 \leq a \leq 4$ (Huang et al. 2015, Parker & Izumi 2000). 考虑到“Huh-Scriven 佯谬”, $V_n \sim \sigma^a \sim d^{-a}$, 在水动力学的理论框架下接触线的溶解速度也存在奇异性.为了放松该奇异性,需要考虑扩散,溶剂力,氢键等微观机理建立自下而上的模型.因此,理解溶解润湿的物理机制仍然是一个重要的挑战.

溶解润湿中的特征物理量 φ , 比如:固液界面能 γ_{SL} , 液气界面能 γ_{LV} , 溶解能 G , 液体黏性 η 等, 随时间的演化为 $\varphi(\tau) = \varphi_i + (\varphi_f - \varphi_i)\beta(\tau)$, 其中 $\beta(\tau) = 1 - \exp(-\tau)$, $\tau = t/t_c$, 下标 f 和 i 分别表示终态和初始态. 驱动功可以表示为

$$\left. \begin{aligned} w(\tau) &= G(\tau) \sin \theta_l(\tau) + [\gamma_{LVf} \cos \theta_{uf} - \gamma_{LV}(\tau) \cos \theta_u(\tau)] + \\ &\quad [\gamma_{SLf} \cos \theta_{lf} - \gamma_{SL}(\tau) \cos \theta_l(\tau)] \\ G(\tau) &= G_i [1 - \beta(\tau)] \\ \gamma_{LV}(\tau) &= \gamma_{LVi} + (\gamma_{LVf} - \gamma_{LVi})\beta(\tau) \\ \gamma_{SL}(\tau) &= \gamma_{SLi} + (\gamma_{SLf} - \gamma_{SLi})\beta(\tau) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

液滴的体积随着其中溶解的固体体积 $V(\tau) = V_i + vn_f\beta(\tau)$ 增加, 其中 n_f 表示最终溶解的固体粒子数, V_i 表示液体的初始体积, v 表示固体粒子溶解后的体积. 考虑几何关系: $V(\tau) = \frac{\pi}{6} [3R(\tau)^2 + H_u(\tau)^2] H_u(\tau) + \frac{\pi}{6} [3R(\tau)^2 + H_l(\tau)^2] H_l(\tau) \approx \frac{\pi}{2} R(\tau)^2 H(\tau) \approx \frac{\pi}{2} R(\tau)^3 \theta(\tau)$, 采用润滑近似: $\theta_u \sim H_u/R \ll 1$, $\theta_l \sim H_l/R \ll 1$, 并且 $\cos \theta \sim 1 - \theta^2/2$. 假设 $\theta_u(\tau) \sim a\theta(\tau)$, 因此 $\theta_l(\tau) \sim (1 - a)\theta(\tau)$, 其中 $a \leq 1$. 将几何, 物理和化学条件代入式 (7), 得到溶解润湿的控制方程

$$\left. \begin{aligned} \eta(\tau)U(\tau) &\sim G(\tau) (1 - a) \theta(\tau) + [\gamma_{LV}(\tau)a^2 + \gamma_{SL}(\tau) (1 - a)^2] \theta(\tau)^2 \\ \theta(\tau) &= 2[V_i + vn_f\beta(\tau)] / (\pi R(\tau)^3) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

由于常数项对于标度分析没有贡献, 因此在上式中忽略了部分常数项.

(1) 不溶解润湿情况, 即 $G \sim 0$, $\beta(\tau) \sim 1$ 并且 $a \sim 1$. 式 (22) 退化为: $U(\tau) \sim (\gamma_{LV}/\mu) [V_i^2/R(\tau)^6]$, 得到不溶解润湿的标度律: $R/R_i \sim \tau^{1/7}$, 已经被之前的工作验证 (Yuan & Zhao 2013).

(2) 溶解润湿情况. 考虑各种情况, 可以通过数值方法求解式 (22), 得到标度律 $R/R_1 \sim \tau^\alpha$.

3.7 水力压裂中的滞后区模型

水力压裂是开采油气常用的方法, 压裂液的压强将岩石压裂, 从而获得地层中的石油或者天然气. 当裂纹扩展时, 由于压裂液的黏性力和表面张力等的作用, 压裂液的前缘与裂纹尖端不重合, 形成一个压裂液蒸气空腔, 此空腔称为液体的滞后区. 由于在岩石-压裂液-压裂液蒸气接触线处的裂纹面位移很小, 所以表面张力的影响很大. 对于二维的水力压裂问题, 假设半无限长的裂纹以恒速 V 扩展, Ostwald-de Waele 型幂率流体充满裂纹, 其本构方程为 $\tau = C\dot{\gamma}^n$, C 和 n 分别是幂率系数和幂率指数. 流动满足润滑理论获得的 Reynolds 方程 (Batchelor 2000)

$$C' \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial p}{\partial x} h^{2n+1} \right)^{1/n} \quad (23)$$

其中, $C' = C^{1/n} 2^{(n+1)/n} (2n+1)/n$; h 是裂纹的宽度, 是裂纹面位移的二倍; p 是压裂液的压强. 由于裂纹稳定传播, 可引入移动坐标系 (伽利略变换) $\xi = x - Vt$, 则 Reynolds 方程可以化简为 $dp/d\xi = (C'V)^n h^{-n-1}$, 若裂纹面位移的标度律为 α (可设 $h = A\xi^\alpha + O(\xi^{\alpha+1})$), 则在裂纹尖端, 压裂液的压强满足

$$p = \begin{cases} p_0 - \frac{(C'V)^n}{A^{n+1} [1 - \alpha(n+1)]} \xi^{1-\alpha(n+1)} + O(\xi^{-\alpha(n+1)}), & \alpha(n+1) > 1 \\ p_0 + \frac{(C'V)^n}{A^{n+1}} \ln \xi + O(\xi^{-1}), & \alpha(n+1) = 1 \end{cases} \quad (24)$$

其中, p_0 是入口处的压裂液压强. 对于牛顿流体, 由上式可知, 如果裂纹面位移满足 $1/2$ 标度律, 则压裂液的压强在裂纹尖端具有对数阶奇异性; 如果裂纹面位移满足 $1/3$ 标度律, 则压裂液的压强在裂纹尖端具有 $-1/3$ 的奇异性 (Garagash & Detournay 2000). 压裂液的压强奇异导致入口压强必须为无穷大才能使压强不为负数, 所以滞后区理论上应该存在. 若使压裂液在裂纹尖端非奇异, 则裂纹面位移标度律和流体幂率指数需要满足 $\alpha < 1/(n+1)$.

Khristianovic 和 Zheltov 在 1955 年使用润滑方程计算水力压裂裂纹面位移时发现, 裂纹尖端附近的压强梯度很大, 流体压强在未到达裂纹尖端之前迅速变为零 (Khristianovic 1955), 然而并未提及滞后区是否存在. Geertsma 和 Klerk (1969) 认为虽然压裂液在裂纹尖端附近压强降为零, 但是并不代表滞后区存在, 并且滞后区对裂纹的影响可以忽略不计, 然而后续的实验都证实滞后区存在 (Daneshy 1978, Medlin & Masse 1984). Papanastasiou 和 Thiercelin (1983) 第一次使用了流体滞后区 (fluid lag zone) 这一名词, 并指出裂纹面位移取决于水的压强分布, 但是滞后区的在水力压裂中的影响

大小仍然未知. Advani 等 (1997) 通过数值计算水力压裂问题时发现滞后区大小对裂纹面位移影响极大. 此前的研究都以得到全局解为主, 至此滞后区的相关研究告一段落.

此后的 20 多年间, 以 Detournay (2016) 为首的学者使用渐进分析的方式, 尝试给出裂纹尖端附近和远离裂纹尖端处裂纹的局部解. 对于平面应变的水力压裂问题, 假设不可渗透的岩石为均匀各向同性, 裂纹半无限长并且以恒速 V 扩展, 则断裂力学获得的积分方程为 (Rice 1968)

$$p = \frac{E'}{4\pi} \int_0^\infty \frac{dh}{dz} \frac{dz}{s-z}, \quad s > 0 \quad (25)$$

其中, h 是裂纹的宽度, 是裂纹面位移的二倍; p 是压裂液的压强; E' 是平面应变问题的杨氏模量 $E' = E/(1-\nu^2)$. 对方程 (23) 和 (25) 组成的微积分方程组, 当液体是牛顿流体 ($n=1$) 时, Garagash 和 Detournay (2000) 采用的无量纲化的长度, 宽度和压强的基本量以及无量纲化的岩石断裂韧性为

$$L_\mu = \frac{\mu'VE'^2}{\sigma_0^3}, \quad W_\mu = \frac{\mu'VE'}{\sigma_0^2}, \quad P = \sigma_0, \quad \kappa = \frac{K'}{E'} \sqrt{\frac{\sigma_0}{\mu'V}} \quad (26)$$

其中, 对于牛顿流体, C' 用 μ' 表示; V 是裂纹扩展速度; σ_0 是地应力场的大小, 假设地应力场均匀. Garagash 和 Detournay (2000) 认为裂纹扩展过程中能量损耗来源于两部分: 岩石的裂纹扩展和压裂液流动的黏性. 由此可将整条裂纹分为 3 个不同部分, 靠近裂纹尖端的部分, 远离裂尖的部分和过渡部分, 分别受断裂韧性的影响, 压裂液黏性的影响和断裂韧性及压裂液黏性共同影响, 而决定三部分大小的参数仅有两个: 岩石的断裂韧性和压裂液的黏度 (Savitski & Detournay 2002). 半无限长裂纹以恒定速度 V 传播时, 通过伽利略变换, 可以得到裂纹面位移的外解 (Desroches et al. 1994) 和靠近裂纹尖端的内解分别为 (Garagash & Detournay 2000)

$$\Pi_0(\xi; \kappa) = -1 + \frac{1}{\kappa} \ln \frac{\xi}{\Lambda}, \quad \xi \in [\Lambda(\kappa), \xi_0(\kappa)] \quad (27)$$

$$\Omega_\infty(\xi) = \frac{1}{2\sqrt{3}}(36\xi)^{2/3}, \quad \Pi_\infty(\xi) = -(36\xi)^{-1/3} \quad (28)$$

其中, $\Omega = h/W_\mu$, $\Pi = (p - \sigma_0)/P$, $\xi = x/L_\mu$, $\Lambda = \hat{\lambda}/L_\mu$. 如图 22 所示, 该解要求在裂纹尖端处由于断裂韧性的存在, 裂纹面位移满足 $1/2$ 标度律; 而在远离裂纹尖端处裂纹面位移满足 $1/3$ 标度律. 前者代表了裂纹扩展时固体表面能增加所需的能量, 后者代表水流动时黏性耗散的能量. 当裂纹充分扩展时, 裂纹面位移主要呈 $1/3$ 标度律, 此时滞后区的大小存在显式表达形式 $\Lambda = \Lambda_*(\kappa)\kappa^6 e^{-\kappa^2}$, 当无量纲断裂韧性较大时 $\Lambda(\kappa) \approx 4.36 \times 10^{-3}$. 根据此式可以得出在地应力为 25 MPa, 平面应变的杨氏模量为 30 GPa, 岩石的断裂韧性为 $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 压裂液的动力黏度为 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时, 以 1 m/s 运动

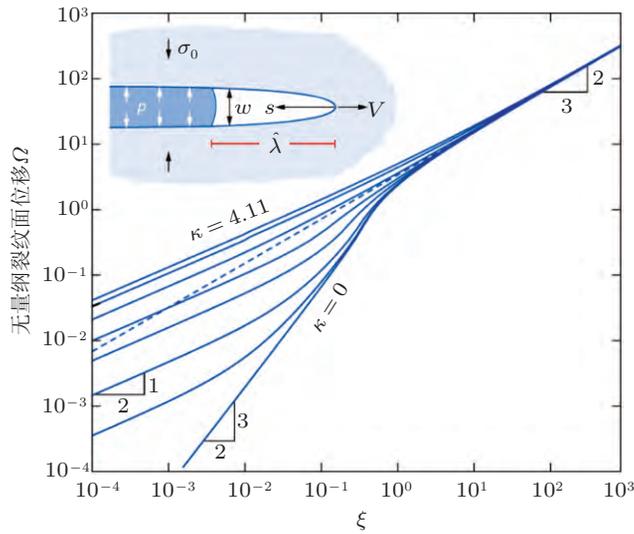


图 22

对数坐标系下的无量纲裂纹面位移 (岩石的无量断裂韧性 κ 分别为 0, 0.05, 0.145, 0.49, 0.99, 2.084, 3.327 和 4.11, 虚线代表断裂韧性为 0 的奇异解) (Detournay 2016)

的裂纹包含 1.2 cm 的滞后区, 如果断裂韧性降低至零, 滞后区的长度增加到 2 cm, 所以在模拟长裂纹时, 忽略滞后区的影响 (Detournay 2016).

对于中心对称裂纹的自相似扩展, 通过自相似变换, 可以得到入口流量恒定的两个特征时间 (Savitski & Detournay 2002)

$$t_1 = \frac{E'^2 \mu'}{\sigma_0^3}, \quad t_2 = \frac{\sqrt{E'^{13} \mu'^5 Q_0^3}}{K'^9} \quad (29)$$

其中, Q_0 是入口流量. 当压裂时间远小于 t_1 和 t_2 时, 只有靠近入口处的裂纹面间存在压裂液, 压裂液的半径和裂纹半径分别满足 $R_f \sim t^{10/27}$ 和 $R \sim t^{12/27}$ 的标度律, 滞后区所占的比例逐渐减小; 压裂时间远大于 t_1 且远小于 t_2 时为过渡阶段, 滞后区消失; 当压裂时间远小于 t_2 时, 流体可以看作无黏, 裂纹面受到均匀的流体压强作用. 如图 23 所示, Detournay 通过大量的实验证实了: 裂纹扩展前期滞后区大小的比例较大, 裂纹面位移为 1/2 标度律; 裂纹扩展到一定距离时, 裂纹面位移标度律为 1/3 (Bunger & Detournay 2008, Bunger et al. 2013).

然而在裂纹尖端附近, 裂纹面位移非常小, 压裂液的表面张力在此处占有重要作用. Yang 和 Zhao (2016) 研究了含液体的中心对称裂纹在无限大固体中的裂纹面位移. 对刚性基底上的液滴, Young 方程描述了三相接触线处表面张力沿基底表面方向的平衡, 而没有描述垂直于基底表面方向的力的平衡. 如果基底可以变形, 则解决了此问

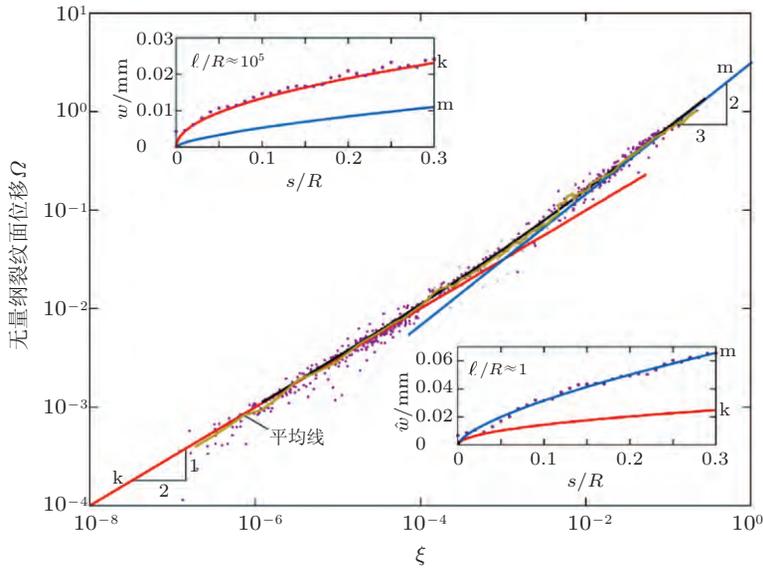


图 23

中心对称裂纹不同位置处裂纹面位移的理论解和实验值 (红线表示靠近裂纹尖端的内解; 蓝线表示远离裂纹尖端的外解; 黑线表示过渡段的匹配解; 黄线表示实验的平均值) (Detournay 2016)

题. 在接触线上, 为了防止裂纹面位移产生奇异, Yang 和 Zhao 选取如下形式的正应力模型

$$\sigma_{zz}(r) = \begin{cases} -p, & r < a \\ \chi, & a < r < a + \delta \\ 0, & a + \delta < r < c \end{cases} \quad (30)$$

其中, a 是液体半径; c 是裂纹半径; δ 是液体-蒸气界面的厚度; p 是液体的压强; χ 是液体-蒸气界面内的平均正应力, 并且满足 $\chi = \gamma_{LV} \sin \theta / \delta$. 当 $\cos \theta > 0$ 并且 $a \cos \theta < h$, 裂纹面受压应力; 反之, 裂纹面受拉应力; 当 $\cos \theta < 0$ 时, 裂纹面一定受压应力. 在无穷远处受拉应力 σ_0 情况下, 靠近裂纹尖端的蒸气压强忽略不计, 液体内部压强和液体-蒸气界面正应力共同影响的应力强度因子为

$$K_1 = 2\sqrt{\frac{c}{\pi}}\sigma_0 \left\{ 1 + \frac{\gamma_{LV}}{\sigma_0} \left(\frac{1}{a} - \frac{\cos \theta}{h} \right) \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{a}{c} \right)^2} \right] + \frac{\gamma_{LV} \sin \theta}{\sigma_0 \delta} \left[\sqrt{1 - \left(\frac{a + \delta}{c} \right)^2} - \sqrt{1 - \left(\frac{a}{c} \right)^2} \right] \right\} \quad (31)$$

由于表面张力在垂直方向的分量, 裂纹面存在闭合的趋势, 裂纹面在接触线位置

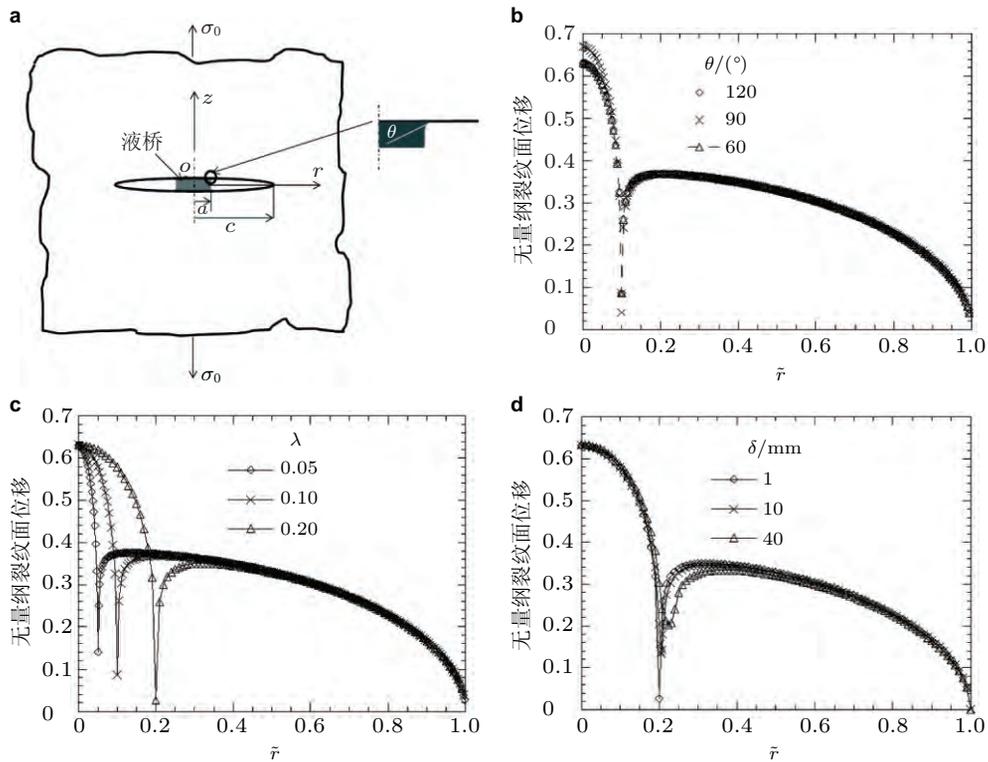


图 24

无限大固体中含液体的中心对称裂纹. (a) 中心对称裂纹的示意图; (b) 不同接触角下的无量纲裂纹面位移 $h/(1-\nu^2)c$ ($c = 1\ \mu\text{m}$, $a = c/10$, $\delta = 1\ \text{nm}$, $\sigma_0 = 0.15E$); (c) 不同液体半径下的无量纲裂纹面位移 ($c = 1\ \mu\text{m}$, $\delta = 1\ \text{nm}$, $\sigma_0 = 0.15E$, $\theta = 60^\circ$); (d) 不同液体-蒸气界面厚度下的无量纲裂纹面位移 ($c = 1\ \mu\text{m}$, $a = c/5$, $\sigma_0 = 0.15E$, $\theta = 60^\circ$)

产生较大位移. 当液体-蒸气表面能的大小恒定, 接触角变化时, 垂直方向的表面张力分量大小发生改变, 而裂纹面位移的大小发生变换, 但是并没有本质的改变, 如图 24(a) 所示; 如图 24(b) 所示, 对于同种液体, 其半径越大, 液体内部的裂纹面位移越大, 同时在接触线附近裂纹面上的位移变大; 而这个最低位移随着液体-蒸气界面厚度的减少而减少, 如图 24(c) 所示. 当 $\cos\theta > 0$ 并且 $a\cos\theta > h$, 裂纹面受拉应力, 而防止由于表面张力的作用导致的裂纹闭合, 需要在远场最小的作用力为

$$\sigma_{\text{cr}} = \left[-\lambda(p + \chi)(1 - \mathbf{E}[\sin^{-1}\lambda, 1]) + \left(\lambda + \frac{\delta}{c}\right)\chi \left(\mathbf{E}\left[\frac{\lambda^2}{(\lambda + \delta/c)^2}\right] - \mathbf{E}\left[\sin^{-1}\left(\lambda + \frac{\delta}{c}\right), \frac{\lambda^2}{(\lambda + \delta/c)^2}\right] \right) \right] / \sqrt{1 - \lambda^2} - (p + \chi)(1 - \sqrt{1 - \lambda^2}) + \chi \left[1 - \sqrt{1 - (\lambda + \delta/c)^2} \right] \quad (32)$$

其中, $\mathbf{E}(*, *)$ 和 $\mathbb{E}(*)$ 分别是第二类不完全椭圆积分和完全椭圆积分; 液体压强为 $p = 2\gamma_{LV} \sin \theta/a$.

4 发展方向

4.1 移动接触线跨尺度动力学的属性

动态润湿过程是一个跨尺度的动力学问题. 在宏观尺度, 液滴在静水压力的驱动下铺展, 直至达到 Young 方程描述的平衡状态. 采用水动力学来描述宏观尺度的液体行为. 在微观尺度, 液体主体前一层很薄的液体分子层——前驱膜, 在分离压力的驱动下向前铺展, 直至固体的分子摩擦, 钉扎等作用耗散尽驱动功. 采用 MKT 来描述微观尺度的液体行为. 在介观尺度, 液体的行为由静水压力的分离压力共同控制. 微观的 MKT 和宏观的水动力学需要在介观尺度结合起来, 共同来描述液体的动态行为. 对于固体表面自相似的移动接触线问题, 液体润湿速度和接触角随时间的变化呈现标度不变性, 即其铺展规律不随尺度的变化而发生改变. 因此, 标度分析是描述移动接触线的一种有效方法, 可以通过标度指数 n 来标度跨尺度的移动接触线的动力学性质.

4.2 多场耦合的移动接触线

Huh-Scriven 佯谬来源于不可压缩牛顿流体, 光滑固体表面, 不可渗透界面, 无滑动边界等理想假设, 导致三相接触线处的应力奇异性, 以及无穷大的能量耗散, 与真实情况相悖. 这些奇异性的存在意味着理论模型中缺失了微观结构和机制, 也会导致新结构和新现象的涌现. 然而, 在电润湿中移动接触线的应力奇异性问题会更加严重. 外加电场导致电荷或者偶极在三相接触线区域聚集, 从而导致 Maxwell 应力在接触线出的应力奇异性 (Yin et al. 2014). 我们研究了固液界面的微观结构——前驱膜的产生和演化过程, 揭示了其动态铺展规律, 首次从原子层次为电润湿领域提供微观理论. 前驱膜作为固液界面上的微观结构, 正是连续理论中没有考虑的必要微观机制, 可以解决电场下电场强度和应力的奇异性问题, 得到了电场下 Huh-Scriven 佯谬的第一个解答. 然而, 在多场耦合条件下, 三相接触点处的应力奇异性问题仍然是移动接触线的核心力学难题.

4.3 移动接触线在环境, 能源和空间领域的应用

在环境和能源应用领域, 比如页岩气的开采 (Zhu & Zhao 2014), 能源收集 (Yuan & Zhao 2009), 水力压裂, 提高石油采收率技术 (enhanced oil recovery, EOR), 燃料电池, 淡水过滤 (Joshi et al. 2014), 空间中的微重力流体力学 (Hu et al. 2014), 空间飞行器姿态调整, 微液滴超高速撞击航天结构等方面, 都要应用移动接触线的特性从而提高应用领域的工作效率和增加工作产出. 以页岩的水力压裂问题为例, 在利用高压水流

导致页岩塑性变形, 微裂纹产生, 岩石碎裂直至页岩油气释放的过程, 就是固液气三相移动接触线问题. 因此, 移动接触线问题的深入研究可以引领环境和能源领域的发展, 指导实际应用问题的解决.

4.4 移动接触线中气相的贡献

在目前的研究工作中, 通常都忽略三相接触区域中气相的贡献, 而将主体考虑为固液界面和液体表面. 然而, 在液体前端的固体表面上可能已经由于液体蒸发而吸附的气体分子, 这会导致铺展系数的改变, 从而影响微观尺度液体的动态铺展 (Wang & Wu 2015). 在液气界面上, 有表面毛细波的传播, 在电弹性毛细动力学中, 表面毛细波的传播是两个前驱膜相互竞争控制的, 其传播速度对外加电场不敏感 (Zhu et al. 2012). 液体在粗糙表面铺展时, 粗糙表面和液体中间夹着受限气泡, 影响着液体的铺展和固体表面的润湿性质.

致谢 国家自然科学基金项目 (U1562105, 11372313, 11202213, 11611130019), 中科院创新交叉团队、中国科学院重点部署项目 (KJZD-EW-M01) 资助.

参考文献

- 钱学森. 1962. 物理力学讲义. 北京, 科学出版社 (Tsien H S. 1962. Lecture Notes on Physical Mechanics. Beijing: Science Press).
- 赵亚溥. 2012. 表面与界面物理力学. 北京, 科学出版社 (Zhao Y P. 2012. Physical Mechanics of Surfaces and Interfaces. Beijing: Science Press).
- 赵亚溥. 2014. 纳米与介观力学. 北京, 科学出版社 (Zhao Y P. 2014. Nano and Mesoscopic Mechanics. Beijing: Science Press).
- Abraham D B, Collet P, De Coninck J, Dunlop F. 1990. Langevin dynamics of spreading and wetting. *Physical Review Letters*, **65**: 195.
- Advani S H, Lee T S, Dean R H, Pak C K, Avasthi J M. 1997. Consequences of fluid lag in three-dimensional hydraulic fractures. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, **21**: 229-240.
- Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F, Nair R, Kaiser U, Wu H, Geim A, Grigorieva I. 2015. Square ice in graphene nanocapillaries. *Nature*, **519**: 443-445.
- Anna S L. 2016. Droplets and bubbles in microfluidic devices. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **48**: 285-309.
- Ausserré D, Picard A M, Léger L. 1986. Existence and role of the precursor film in the spreading of polymer liquids. *Physical Review Letters*, **57**: 2671.
- Bain C D, Burnett-Hall G D, Montgomerie R R. 1994. Rapid motion of liquid drops. *Nature*, **372**: 414-415.
- Barenblatt G, Beretta E, Bertsch M. 1997. The problem of the spreading of a liquid film along a solid surface: A new mathematical formulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **94**: 10024-10030.
- Batchelor G K. 2000. An Introduction to Fluid Dynamics. New York: Cambridge University Press.
- Berthier J. 2012. Micro-drops and Digital Microfluidics. England: William Andrew.

- Bico J, Quéré D. 2002. Self-propelling slugs. *Journal of Fluid Mechanics*, **467**: 101-127.
- Blake T D. 1993. Wettability. New York: Dekker.
- Blake T D. 2006. The physics of moving wetting lines. *Journal of Colloid and Interface Science*, **299**: 1-13.
- Blake T D, De Coninck J. 2002. The influence of solid-liquid interactions on dynamic wetting. *Advances in Colloid and Interface Science*, **96**: 21-36.
- Blake T D, Haynes J M. 1969. Kinetics of liquid/liquid displacement. *Journal of Colloid and Interface Science*, **30**: 421-423.
- Bonn D, Eggers J, Indekeu J, Meunier J, Rolley E. 2009. Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*, **81**: 739-805.
- Bostwick J, Steen P. 2015. Stability of constrained capillary surfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **47**: 539-568.
- Brochard-Wyart F, De Gennes P. 1992. Dynamics of partial wetting. *Advances in Colloid and Interface Science*, **39**: 1-11.
- Bunger A P, Detournay E. 2008. Experimental validation of the tip asymptotics for a fluid-driven crack. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **56**: 3101-3115.
- Bunger A P, Gordeliy E, Detournay E. 2013. Comparison between laboratory experiments and coupled simulations of saucer-shaped hydraulic fractures in homogeneous brittle-elastic solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **61**: 1636-1654.
- Busse A, Sandham N D, McHale G, Newton M I. 2013. Change in drag, apparent slip and optimum air layer thickness for laminar flow over an idealised superhydrophobic surface. *Journal of Fluid Mechanics*, **727**: 488-508.
- Cermeño P, Falkowski P G, Romero O E, Schaller M F, Vallina S M. 2015. Continental erosion and the cenozoic rise of marine diatoms. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **112**: 4239-4244.
- Chen J D, Wada N. 1989. Wetting dynamics of the edge of a spreading drop. *Physical Review Letters*, **62**: 3050.
- Cho S K, Moon H, Kim C-J. 2003. Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits. *Journal of Microelectromechanical Systems*, **12**: 70-80.
- Cira N, Benusiglio A, Prakash M. 2015. Vapour-mediated sensing and motility in two-component droplets. *Nature*, **519**: 446-450.
- Concus P, Finn R. 1969. On the behavior of a capillary surface in a wedge. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **63**: 292-299.
- Courbin L, Denieul E, Dressaire E, Roper M, Ajdari A, Stone H A. 2007. Imbibition by polygonal spreading on microdecorated surfaces. *Nature Materials*, **6**: 661-664.
- Cox R. 1986. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, **168**: 169-194.
- Daccord G, Lenormand R. 1987. Fractal patterns from chemical dissolution. *Nature*, **325**: 41-43.
- Daneshy A A. 1978. Hydraulic fracture propagation in layered formations. *Society of Petroleum Engineers Journal*, **18**: 33-41.
- Daub C D, Bratko D, Leung K, Luzar A. 2007. Electrowetting at the nanoscale. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**: 505-509.

- De Gennes P-G. 1985. Wetting: Statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, **57**: 827-863.
- De Gennes P-G, Brochard-Wyart F, Quéré D. 2004. Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves. Germany: Springer.
- De Gennes P G. 1985. Wetting: Statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, **57**: 827-863.
- De Ruijter M J, Blake T D, De Coninck J. 1999. Dynamic wetting studied by molecular modeling simulations of droplet spreading. *Langmuir*, **15**: 7836-7847.
- Denkov N, Tcholakova S, Lesov I, Cholakova D, Smoukov S K. 2015. Self-shaping of oil droplets via the formation of intermediate rotator phases upon cooling. *Nature*, **528**: 392-395.
- Derjaguin B V, Churaev N V. 1974. Structural component of disjoining pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*, **49**: 249-255.
- Desroches J, Detournay E, Lenoach B, Papanastasiou P, Pearson J, Thiercelin M, Cheng A. 1994. The crack tip region in hydraulic fracturing. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **447**: 39-48.
- Detournay E. 2016. Mechanics of hydraulic fractures. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **48**: 311-339.
- Ding H, Gilani M N, Spelt P D. 2010. Sliding, pinch-off and detachment of a droplet on a wall in shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, **644**: 217-244.
- Dokoumetzidis A, Macheras P. 2006. A century of dissolution research: From noyes and whitney to the biopharmaceutics classification system. *International Journal of Pharmaceutics*, **321**: 1-11.
- Dos Santos F D, Ondarucu T. 1995. Free-running droplets. *Physical Review Letters*, **75**: 2972.
- Dussan V E B. 1976. The moving contact line: The slip boundary condition. *Journal of Fluid Mechanics*, **77**: 665-684.
- Fan S K, Huang P W, Wang T T, Peng Y H. 2008. Cross-scale electric manipulations of cells and droplets by frequency-modulated dielectrophoresis and electrowetting. *Lab on a Chip*, **8**: 1325-1331.
- Feng J T, Zhao Y P. 2008. Influence of different amount of au on the wetting behavior of pdms membrane. *Biomedical Microdevices*, **10**: 65-72.
- Foreman B Z, Lai S Y, Komatsu Y, Paola C. 2015. Braiding of submarine channels controlled by aspect ratio similar to rivers. *Nature Geoscience*, **8**: 700-703.
- Fox H, Zisman W. 1950. The spreading of liquids on low energy surfaces. I. Polytetrafluoroethylene. *Journal of Colloid Science*, **5**: 514-531.
- Frenkel J. 1946. Kinetic Theory of Liquids. Oxford: Oxford University Press.
- Garagash D, Detournay E. 2000. The tip region of a fluid-driven fracture in an elastic medium. *Journal of Applied Mechanics*, **67**: 183-192.
- Geertsma J, De Klerk F. 1969. A rapid method of predicting width and extent of hydraulically induced fractures. *Journal of Petroleum Technology*, **21**: 1571-1581.
- Gladstone S, Laidler K, Eyring H. 1941. The Theory of Rate Processes. New York: McGraw-Hill.
- Greenspan H. 1978. On the motion of a small viscous droplet that wets a surface. *Journal of Fluid Mechanics*, **84**: 125-143.
- Grouchko M, Roitman P, Zhu X, Popov I, Kamyshny A, Su H, Magdassi S. 2014. Merging of metal nanoparticles driven by selective wettability of silver nanostructures. *Nature Communications*, **5**: 2994.
- Hardy W B. 1919. The spreading of fluids on glass. *Philosophical Magazine*, **38**: 49-55.
- Heiranian M, Farimani A B, Aluru N R. 2015. Water desalination with a single-layer mos2 nanopore. *Nature Communications*, **6**: 8616.

- Herbertson D L, Evans C R, Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I. 2006. Electrowetting on superhydrophobic su-8 patterned surfaces. *Sensors and Actuators A: Physical*, **130**: 189-193.
- Hocking L. 1976. A moving fluid interface on a rough surface. *Journal of Fluid Mechanics*, **76**: 801-817.
- Hu W, Zhao J, Long M, Zhang X, Liu Q, Hou M, Kang Q, Wang Y, Xu S, Kong W. 2014. Space program sj-10 of microgravity research. *Microgravity Science and Technology*, **26**: 159-169.
- Huang J M, Moore M N J, Ristroph L. 2015. Shape dynamics and scaling laws for a body dissolving in fluid flow. *Journal of Fluid Mechanics*, **765**: R3.
- Huang K, Szlufarska I. 2015. Effect of interfaces on the nearby brownian motion. *Nature Communications*, **6**: 8558.
- Huh C, Scriven L. 1971. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *Journal of Colloid and Interface Science*, **35**: 85-101.
- Jones T B. 2002. On the relationship of dielectrophoresis and electrowetting. *Langmuir*, **18**: 4437-4443.
- Joshi R K, Carbone P, Wang F C, Kravets V G, Su Y, Grigorieva I V, Wu H A, Geim A K, Nair R R. 2014. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*, **343**: 752-754.
- Josserand C, Thoroddsen S T. 2016. Drop impact on a solid surface. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **48**: 365-391.
- Kavehpour H P, Ovryn B, McKinley G H. 2003. Microscopic and macroscopic structure of the precursor layer in spreading viscous drops. *Physical Review Letters*, **91**: 196104.
- Khristianovic S A, Zheltov Y P. 1955. Formation of vertical fractures by means of highly viscous fluids//Proceedings of 4th World Petroleum Congress: 579-586.
- Klajn R. 2014. Spiropyran-based dynamic materials. *Chemical Society Reviews*, **43**: 148-184.
- Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, Ebisuzaki T, Zeng X C. 2009. Coexistence and transition between cassie and wenzel state on pillared hydrophobic surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **106**: 8435.
- Krupenkin T, Taylor J A. 2011. Reverse electrowetting as a new approach to high-power energy harvesting. *Nature Communications*, **2**: 448.
- Leger L, Erman M, Guinet-Picard A M, Ausserre D, Strazielle C. 1988. Precursor film profiles of spreading liquid drops. *Physical Review Letters*, **60**: 2390-2393.
- Lippmann G. 1875. Relations entre les phénomènes électriques et capillaires. *Annales De Chimie et de Physique*, **5**: 494-549.
- Lü C, Clanet C, Quéré D. 2015. Retraction of large liquid strips. *Journal of Fluid Mechanics*, **778**: R6.
- Ma M, Grey F, Shen L, Urbakh M, Wu S, Liu J Z, Liu Y, Zheng Q 2015. Water transport inside carbon nanotubes mediated by phonon-induced oscillating friction. *Nature Nanotechnology*, **10**: 692-695.
- Manukyan G, Oh J, Van Den Ende D, Lammertink R, Mugele F. 2011. Electrical switching of wetting states on superhydrophobic surfaces: A route towards reversible cassie-to-wenzel transitions. *Physical Review Letters*, **106**: 014501.
- Martinez A W, Phillips S T, Whitesides G M. 2008. Three-dimensional microfluidic devices fabricated in layered paper and tape. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **105**: 19606-19611.
- McHale G. 2007. Surface wetting: Liquids shape up nicely. *Nature Materials*, **6**: 627-628.
- McHale G, Shirtcliffe N, Aqil S, Perry C, Newton M. 2004. Topography driven spreading. *Physical Review Letters*, **93**: 36102.

- Medlin W L, Masse L. 1984. Laboratory experiments in fracture propagation. *Society of Petroleum Engineers Journal*, **24**: 256-268.
- Mugele F, Baret J C. 2005. Electrowetting: From basics to applications. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **17**: R705-R774.
- Nagrath S, Sequist L V, Maheswaran S, Bell D W, Irimia D, Ulkus L, Smith M R, Kwak E L, Digumarthy S, Muzikansky A. 2007. Isolation of rare circulating tumour cells in cancer patients by microchip technology. *Nature*, **450**: 1235-1239.
- Papadopoulos P, Mammen L, Deng X, Vollmer D, Butt H-J. 2013. How superhydrophobicity breaks down. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **110**: 3254-3258.
- Papanastasiou P, Thiercelin M. 1983. Influence of preexisting discontinuities on the hydraulic fracturing propagation process. Hydraulic fracturing and geothermal energy. Germany: Springer, 413-430.
- Parker A R, Lawrence C R. 2001. Water capture by a desert beetle. *Nature*, **414**: 33-34.
- Parker G, Izumi N. 2000. Purely erosional cyclic and solitary steps created by flow over a cohesive bed. *Journal of Fluid Mechanics*, **419**: 203-238.
- Petrov P, Petrov I. 1992. A combined molecular-hydrodynamic approach to wetting kinetics. *Langmuir*, **8**: 1762-1767.
- Philip J. 1977. Adsorption and geometry: The boundary layer approximation. *Journal of Chemical Physics*, **67**: 1732-1741.
- Pollack M G, Fair R B, Shenderov A D. 2000. Electrowetting-based actuation of liquid droplets for microfluidic applications. *Applied Physics Letters*, **77**: 1725-1726.
- Psaltis D, Quake S R, Yang C. 2006. Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics. *Nature*, **442**: 381-386.
- Quére D. 2008. Wetting and roughness. *Annual Review of Materials Research*, **38**: 71-99.
- Quilliet C, Berge B. 2001. Electrowetting: A recent outbreak. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **6**: 34-39.
- Ren W, Hu D, Weinan E. 2010. Continuum models for the contact line problem. *Physics of Fluids*, **22**: 102103.
- Ricci M, Spijker P, Voitchovsky K. 2014. Water-induced correlation between single ions imaged at the solid-liquid interface. *Nature Communications*, **5**: 4400.
- Rice J R. 1968. Mathematical analysis in the mechanics of fracture//Liebowitz H. ed. Fracture: An Advanced Treatise. New York: Academic Press. 191-311.
- Ristroph L, Moore M N, Childress S, Shelley M J, Zhang J. 2012. Sculpting of an erodible body by flowing water. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **109**: 19606-19609.
- Savitski A A, Detournay E. 2002. Propagation of a penny-shaped fluid-driven fracture in an impermeable rock: Asymptotic solutions. *International Journal of Solids and Structures*, **39**: 6311-6337.
- Siepmann J, Peppas N. 2012. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (hpmc). *Advanced Drug Delivery Reviews*, **64**: 163-174.
- Sinaiski E G, Lapiga E J. 2015. Coalescence of drops. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **47**: 245-268.
- Su S, Yin L, Sun Y, Murray B T, Singler T J 2009. Modeling dissolution and spreading of bi-sn alloy drops on a bi substrate. *Acta Materialia*, **57**: 3110-3122.
- Sui Y, Ding H, Spelt P D. 2014. Numerical simulations of flows with moving contact lines. *Annual Review*

- of *Fluid Mechanics*, **46**: 97-119.
- Tanner L. 1979. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *Journal of Physics D-Applied Physics*, **12**: 1473-1484.
- Taylor B. 1712. Concerning the ascent of water between two glass planes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **27**: 538.
- Tersoff J, Jesson D E, Tang W-X. 2009. Running droplets of gallium from evaporation of gallium arsenide. *Science*, **324**: 236-238.
- Thompson P A, Troian S M. 1997. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. *Nature*, **389**: 360-362.
- Vallade M V M, Berge B. 1999. Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting. *European Physical Journal B*, **11**: 583-591.
- Villanueva W, Boettinger W J, McFadden G B, Warren J A. 2012. A diffuse-interface model of reactive wetting with intermetallic formation. *Acta Materialia*, **60**: 3799-3814.
- Voinov O. 1976. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*, **11**: 714-721.
- Wang C, Lu H, Wang Z, Xiu P, Zhou B, Zuo G, Wan R, Hu J, Fang H P. 2009. Stable liquid water droplet on a water monolayer formed at room temperature on ionic model substrates. *Physical Review Letters*, **103**: 137801.
- Wang C, Zhou B, Xiu P, Fang H P. 2011. Effect of surface morphology on the ordered water layer at room temperature. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**: 3018-3024.
- Wang C X, Xu S H, Sun Z W, Hu W R. 2010. A study of the influence of initial liquid volume on the capillary flow in an interior corner under microgravity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **53**: 1801-1807.
- Wang F, Wu H. 2015. Molecular origin of contact line stick-slip motion during droplet evaporation. *Scientific Reports*, **5**: 17521.
- Wang Y, Zhao Y P. 2012. Electrowetting on curved surfaces. *Soft Matter*, **8**: 2599-2606.
- Warren J A, Boettinger W, Roosen A 1998. Modeling reactive wetting. *Acta Materialia*, **46**: 3247-3264.
- Webb E B, Grest G S, Heine D R. 2003. Precursor film controlled wetting of pb on cu. *Physical Review Letters*, **91**: 236102.
- Weislogel M, Lichter S. 1998. Capillary flow in an interior corner. *Journal of Fluid Mechanics*, **373**: 349-378.
- Welters W J, Fokkink L G .1998. Fast electrically switchable capillary effects. *Langmuir*, **14**: 1535-1538.
- Wong T S, Kang S H, Tang S K, Smythe E J, Hatton B D, Grinthal A, Aizenberg J 2011. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*, **477**: 443-447.
- Yang F Q, Zhao Y P. 2016. The effect of a capillary bridge on the crack opening of a penny crack. *Soft Matter*, **12**: 1586-1592.
- Yang J-X, Koplik J, Banavar J R. 1991. Molecular dynamics of drop spreading on a solid surface. *Physical Review Letters*, **67**: 3539.
- Yin J, Li X, Yu J, Zhang Z, Zhou J, Guo W. 2014. Generating electricity by moving a droplet of ionic liquid along graphene. *Nature Nanotechnology*, **9**: 378-383.
- Yin J, Zhang Z, Li X, Yu J, Zhou J, Chen Y, Guo W. 2014. Waving potential in graphene. *Nature Communications*, **5**: 3582.
- Young T. 1805. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **95**: 65-87.

- Yuan Q Z, Huang X F, Zhao Y P. 2014. Dynamic spreading on pillar-arrayed surfaces: Viscous resistance versus molecular friction. *Physics of Fluids*, **26**: 092104.
- Yuan Q Z, Zhao Y P. 2009. Hydroelectric voltage generation based on water-filled single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, **131**: 6374-6376.
- Yuan Q Z, Zhao Y P. 2010. Precursor film in dynamic wetting, electrowetting, and electro-elasto-capillarity. *Physical Review Letters*, **104**: 246101.
- Yuan Q Z, Zhao Y P. 2012. Topology-dominated dynamic wetting of the precursor chain in a hydrophilic interior corner. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, **468**: 310-322.
- Yuan Q Z, Zhao Y P. 2013. Multiscale dynamic wetting of a droplet on a lyophilic pillar-arrayed surface. *Journal of Fluid Mechanics*, **716**: 171-188.
- Yuan Q Z, Zhao Y P. 2013. Wetting on flexible hydrophilic pillar-arrays. *Scientific Reports*, **3**: 1944.
- Yuan Q Z, Zhao Y P. 2015. Statics and dynamics of electrowetting on pillar-arrayed surfaces at the nanoscale. *Nanoscale*, **7**: 2561-2567.
- Yue P, Feng J J, Liu C, Shen J. 2004. A diffuse-interface method for simulating two-phase flows of complex fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, **515**: 293-317.
- Zhao Y P. 2014. Moving contact line problem: Advances and perspectives. *Theoretical and Applied Mechanics Letters*, **4**: 034002.
- Zhu X Y, Yuan Q Z, Zhao Y P. 2012. Capillary wave propagation during the delamination of graphene by the precursor films in electro-elasto-capillarity. *Scientific Reports*, **2**: 927.
- Zhu X Y, Zhao Y P. 2014. Atomic mechanisms and equation of state of methane adsorption in carbon nanopores. *Journal of Physical Chemistry C*, **118**: 17737-17744.

(责任编辑: 罗喜胜)

Physical mechanics investigations of moving contact lines

YUAN Quanzi SHEN Wenhao ZHAO Yapu[†]

The State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract Moving contact line (MCL) is the triple-phase region (TPR) formed by two impermeable fluids moving on a solid surface. TPR covers multiple scales, where the interactions among phases influence the dynamic behaviors of the entire fluid field. Owing to its significant applications and rapid development in the fields of energy, aerospace, biology, etc., new challenges emerge in MCL problems. Scaling analysis is an important tool to characterize self-similar expansion of the MCL. Focusing on the scaling relations of MCLs, we review the progresses of physical mechanics investigations under “mechano-electro-thermal-chemical” multifield coupled conditions for MCL on rigid/flexible solid surfaces with complex geometries, including hydraulic interior corner, micro-pillar-arrayed surface, dissolvable surface, lag zone in hydraulic fracturing, etc. Through a combined study of multiscale experiments, large-scale molecular dynamics simulations, molecular kinetic theory and hydrodynamics, new phenomena were discovered, such as solid-like precursor film, single-file water-molecular precursor chain, and zigzag MCL. From the interface structure at atomic level to the flow characteristics at continuum level, we discuss the scaling laws of self-similar expansion, and the physical mechanisms and dynamic rules, such as driving source, energy dissipation, boundary conditions, etc. We explore the answers to the “Huh-Scriven paradox” under multifield circumstance, and outlook the prospects and applications of MCL.

Keywords moving contact line, physical mechanics, scaling relations, confined fluids, solid fluid interface

Received: 1 February 2016; accepted: 18 March 2016; online: 23 March 2016

[†] E-mail: yzhao@imech.ac.cn

Cite as: Yuan Q Z, Shen W H, Zhao Y P. Physical mechanics investigations of moving contact lines.
Advances in Mechanics, 2016, 46: 201608

© 2016 *Advances in Mechanics*.



赵亚溥, 1963年8月出生; 北京大学理学博士, 中国科学院力学研究所研究员, 中国科学院大学首席教授. 研究领域: 物理力学、微纳米力学、非常规能源中的力学问题和冲击动力学. 2000年—2005年担任非线性力学国家重点实验室主任. 受聘担任 *Journal of Adhesion Science and Technology*, *Scientific Reports* 等多个国际期刊编委, 中国力学学会微纳米力学工作组组长、物理力学专业委员会副主任, 中国微米纳米技术学会常务理事. 发表SCI论文200余篇, 包括: PRL (封面)、JFM 等. 在科学出版社出版专著《表面与界面物理力学》(已印刷4次) 和《纳米与介观力学》, SCI他引3000余次. 2002年获得“国家杰出青年科学基金”和中国科学院“百人计划”称号, 2004年入选首批“新世纪百千万人才工程国家级人选”, 享受国务院特殊津贴. 2014和2015年入选Elsevier发布的“中国高被引学者”榜单, 2014年获得“国家自然科学基金二等奖”(排名第一).