

线张力作用下微纳米尺度液滴的非线性粘附*

吕存景, 殷雅俊, 郑泉水

(清华大学 航天航空学院 工程力学系, 北京 100084)

(本刊编委郑泉水来稿)

摘要: 三相接触线上的线张力对微纳米尺度液滴的粘附行为有至关重要的影响. 首次在由表面张力、线张力和液滴尺度组成的全参数空间中研究了液滴粘附的非线性行为. 研究表明: 液滴粘附解空间可以被归纳为 4 个特征区; 在每个特征区内, 液滴的粘附行为是相同的; 在具有高度非线性的特征区中, 给定材料体系, 存在着多重粘附态; 液滴粘附解空间中存在着两个公共不动点. 这些新结果, 与数值计算和实验观测相符合.

关键词: 微纳米尺度液滴; 粘附; 线张力; 非线性

中图分类号: O345; O11 文献标识码: A

引言

近年来, 软物质在微纳米尺度下的粘附问题在生物学、生物化学、生物物理学和生物力学等学科越来越引起普遍关注^[1-5]. 液滴的粘附和脱粘, 在如下领域里显得尤为重要: 染料的合成、高聚物的融合、铸造业、喷墨打印^[6]、晶体位错^[7]、纳米颗粒的表面成核^[8]、印刷^[9-10]、微纳米射流切削^[11]、超疏水表面^[12]、荷叶的自清洁效应以及露珠在蛛网上形成的自然现象等等. 在粘附问题中, 随着液滴尺度减小到一定程度, 三相接触线上线张力的主导作用便凸现出来. 线张力的概念是 Gibbs 最先引入的^[13]. 近年来, 人们对线张力的研究兴趣日益高涨, 开展了大量的实验、理论和计算工作^[14-25]. Widom^[19] 研究了线张力对小液滴接触角的影响, 并且预测了湿润行为的跃迁. Lipowsky 等人研究了线张力作用下的多种粘附问题, 如粘附构型的稳定性^[26-27], 液滴在均匀和有结构基底上的粘附^[3, 28] 等等. Rosso 等人^[29-24] 研究了液滴在非均匀和有结构的基底上的粘附和湿润性行为, 建立了正线张力和负线张力作用下液桥的稳定性准则. 通常线张力 λ 的试验值和理论值具有分散性, 可以取正值也可以取负值, 介于 $\pm 10^{-12}$ N 和 $\pm 10^{-5}$ N 之间.

本文着重研究线张力在小尺度液滴粘附中诱导的强非线性行为. 过去, 人们极少在全参

* 收稿日期: 2008-09-02; 修订日期: 2008-09-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10572076; 10672089)

作者简介: 吕存景(1981—), 男, 河南南阳人, 硕士研究生;

殷雅俊(1964—), 男, 河南人, 教授, 博士, 博士生导师(联系人. Tel: + 86-10-62795536; E-mail: yinyj@mail. tsinghua. edu. cn).

数空间下研究线张力对液滴粘附的影响. 现在, 我们想知道, 由线张力诱导的强非线性效应会导致什么有趣的、不寻常的现象.

1 小液滴粘附的非线性方程

对于粘附在理想固体基底上的小液滴(微纳米尺度), 重力的影响可以忽略, 液滴的形状是一个理想的球冠(如图 1a 所示). 线张力 λ 存在时, 接触角 θ 由修正的 Young 方程给出^[8, 18, 29]:

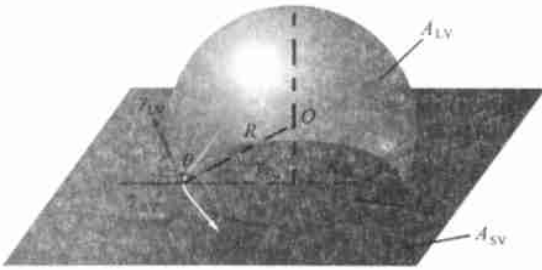


图 1a 在表面张力和线张力作用下粘附液滴的几何和物理参数

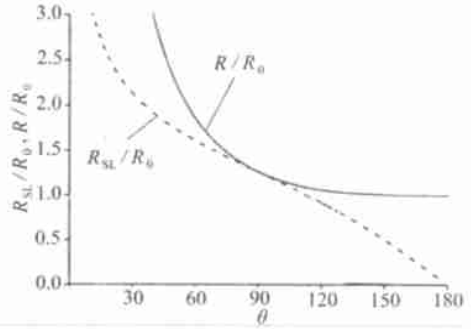


图 1b $R_{SL}/R_0 \sim \theta$ 和 $R/R_0 \sim \theta$ 曲线的变化趋势

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} - \frac{\lambda}{\gamma_{LV} R_{SL}} \quad (1)$$

γ_{LV} 、 γ_{SL} 、和 γ_{SV} 分别表示液-气、固-液以及固-气界面的表面能(表面张力). R_{SL} 表示液滴和基底接触区的粘附半径. 在方程(1)中,“小液滴”具有双重含义: 1) 液滴本身的尺度足够小, 这种情况下线张力的作用不可忽视; 2) 尽管液滴的尺寸不一定很小, 但粘附半径 R_{SL} 足够小, 当 $\lambda/(\gamma_{LV} R_{SL})$ 和 $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV}$ 的量级一致时, 线张力的影响必须考虑.

粘附半径 R_{SL} 、球冠半径 R 和参考球形液滴的半径 R_0 之间有如下关系^[21-26]:

$$R_{SL} = R \sin \theta = R_0 \eta(\theta), \quad (2)$$

其中

$$\eta(\theta) \equiv \sqrt[3]{\frac{4(1 + \cos \theta) \sin \theta}{(1 - \cos \theta)(2 + \cos \theta)}}. \quad (3)$$

无量纲的粘附半径、球冠半径和接触角的关系可以用 $R_{SL}/R_0 \sim \theta$ 和 $R/R_0 \sim \theta$ 曲线表示, 其变化趋势如图 1b 所示. 为了把方程(1)和方程(2)化成标准形式, 引进两个无量纲的材料几何参数:

$$\gamma \equiv \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}, \quad \lambda \equiv \frac{\lambda}{\gamma_{LV} R_0}. \quad (4)$$

方程(1)和方程(2)可以被化成如下的非线性方程:

$$\cos \theta + \gamma + \eta^{-1}(\theta) \lambda = 0. \quad (5)$$

注意到大多数材料表面张力 γ_{LV} 的量级为 10^{-2} N/m, 因而 λ/γ_{LV} 的取值范围是 $10^{-10} \sim 10^{-3}$ m. 对于小液滴(微纳米尺度)而言, 无量纲的线张力 λ 对接触角 θ 的影响就显得至关重要. 与方程(5)相比, 传统的 Young 方程 ($\lambda = 0$) 是线性的.

非线性粘附方程(1)的重要特征之一, 是其 $(R_{SL})^{-1}$ 奇异性; 重要特征之二, 是对于给定的材料体系, 传统的 Young 方程具有唯一解, 而非线性粘附方程的解则具有多值性(这将在下一

节详细介绍);重要特征之三,是其解的非线性敏感性,而非线性放大效应和非线性奇异性会加剧这种敏感性. 这里的敏感性包含了两种情形:一种情形是解对材料物理参数的非线性敏感性——物理参数很小的变化(如温度引起的热涨落)就会引起解的很大变化;另一种情形是平衡态对外界扰动的非线性敏感性——微小的扰动就可能引起平衡态的形状跃迁(即液滴从一个平衡形态突然跃迁到另一个平衡形态).

为了刻画粘附态的特征,参考球形液滴和粘附液滴整个粘附界面系统的能量,可以被分别计算如下:

$$F_0 = A_0 \gamma_{LV} + V_0 \Delta p_0, \quad (6)$$

$$F = A_{LV} \gamma_{LV} + A_{SL}(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + V_0 \Delta p + 2\pi R_{SL} \lambda, \quad (7)$$

F_0 和 F 分别代表粘附前后界面系统的能量, $A_0 = 4\pi R_0^2$ 和 $V_0 = 4\pi R_0^3/3$ 分别代表参考液滴的表面积和体积, $A_{LV} = 2\pi R^2(1 - \cos\theta)$ 是液-固相的表面积, $A_{SL} = \pi R_{SL}^2$ 是粘附表面积. $\Delta p_0 = -2\gamma_{LV}/R_0$ 和 $\Delta p = -2\gamma_{LV}/R$ 分别代表参考液滴和粘附液滴的外表面气相与内表面液相之间的压强差.

为了定量的研究小尺度液滴粘附行为中的非线性敏感性和稳定性问题,引入粘附液滴和参考液滴的能量差 ΔF :

$$\Delta F = F - F_0. \quad (8)$$

令 $F = FR_0/(V_0\gamma_{LV})$, $F_0 = F_0R_0/(V_0\gamma_{LV})$, 可以得到无量纲化的系统总能量: $F = 3\lambda\eta(\theta)/2 + [3(1 - \cos\theta)/(2\sin^2\theta) + 3\gamma/4]\eta^2(\theta) - 2\sin\theta/\eta(\theta)$, $F_0 = 1$. 方程(8)可以被进一步写成

$$\Delta F = \frac{R_0}{V_0\gamma_{LV}}\Delta F = \frac{3}{4}\left[\gamma + \sec^2\frac{\theta}{2}\right]\eta^2(\theta) - 2\frac{\sin\theta}{\eta(\theta)} + \frac{3}{2}\lambda\eta(\theta) - 1, \quad (9)$$

$\Delta F < 0$ 和 $\Delta F > 0$ 分别是稳定态和亚稳态的判据. 结合方程(5)及粘附和脱粘的临界判断准则 $\Delta F = 0^{[19]}$, 则可以在 (γ, θ) 和 (λ, θ) 解空间中分别给出如图 2 和图 3 所示的无量纲参数关系.

需要说明的是,过去的研究工作^[19-26,28]中并没有考虑压强差 Δp 和 Δp_0 的影响. 压强差 Δp 在无量纲能量 ΔF 中导致了强非线性项(如 $2[1 - \sin\theta/\eta(\theta)]$), 因而使得液滴粘附可能出现复杂的能量态和粘附跃迁行为.

2 解空间的非线性特征

图 2 和图 3 在 (γ, θ) 和 (λ, θ) 解空间中给出了接触角、无量纲线张力和无量纲表面张力之间的关系, 还给出了临界剥离曲线 $\Delta F = 0$. 临界剥离曲线分别将 (λ, θ) 和 (γ, θ) 解空间分成了虚、实两个部分, 实线表示稳定态($\Delta F < 0$)粘附解, 而虚线表示亚稳态($\Delta F > 0$)粘附解.

解空间可以被进一步归纳为 4 个特征区, 即 A 区、B 区、C 区和 D 区. 每个特征区都与其它特征区不同, 有各自独特的特点. 下文将着重在 (λ, θ) 解空间下论述各特征区的特点.

A 特征区对应无量纲表面张力 $\gamma > 1$. 在该特征区中, 粘附条件是线张力 λ 的取值必须为负. 如果 $\lambda \geq 0$, 那么粘附液滴就不可能稳定存在, 此时接触角 θ 始终等于 180° . 如果 $\lambda < 0$, 液滴越小, 接触角就越小. 此时解曲线和临界剥离线($\Delta F = 0$)没有交点(如图 3 和图 4(a)所示), 因此一旦液滴粘附在基底上, 它就是稳定的. 注意到, 传统的 Young 方程不能预测当 $\gamma > 1$

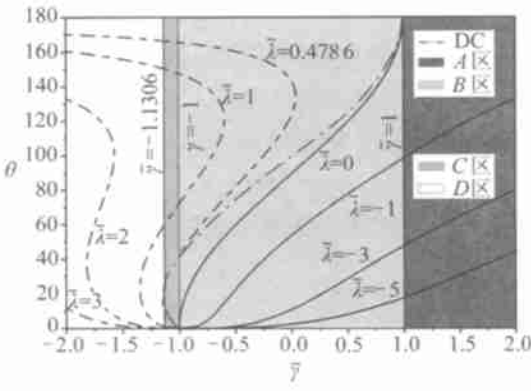


图2 $\theta \sim \gamma$ 平面 4 个特征区的解曲线和非线性粘附行为(点划线表示临界剥离曲线(DC))

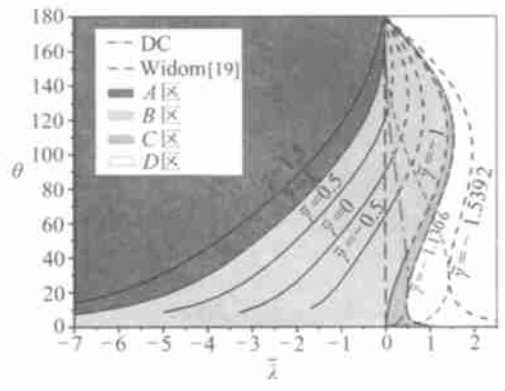
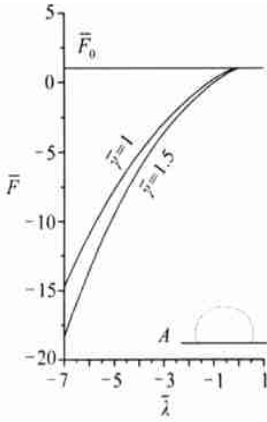
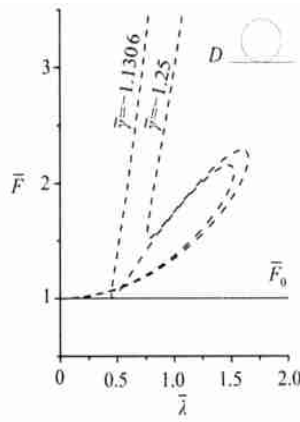


图3 $\theta \sim \lambda$ 平面 4 个特征区的解曲线和非线性粘附行为(点划线表示临界剥离曲线(DC))



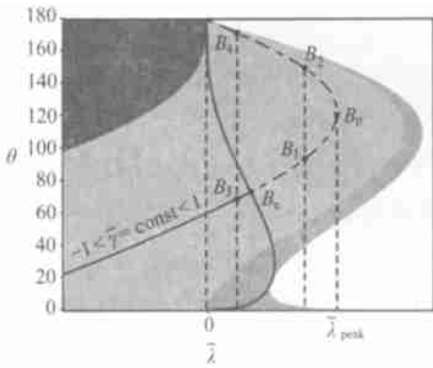
(a) A 特征区



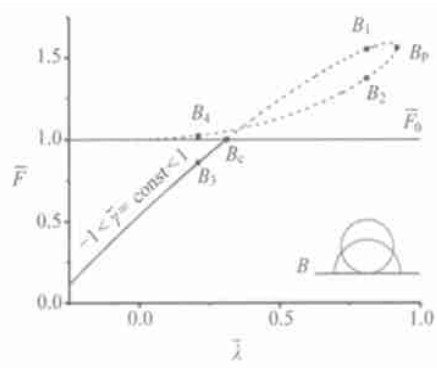
(b) D 特征区

图4 能量空间中的特征区

时稳定存在的粘附态. 当 $\gamma > 1, \lambda < 0$ 时, 上述的液滴粘附行为还有待于进一步的试验验证.



(a) B 特征区非线性粘附行为的详细信息



(b) B 特征区

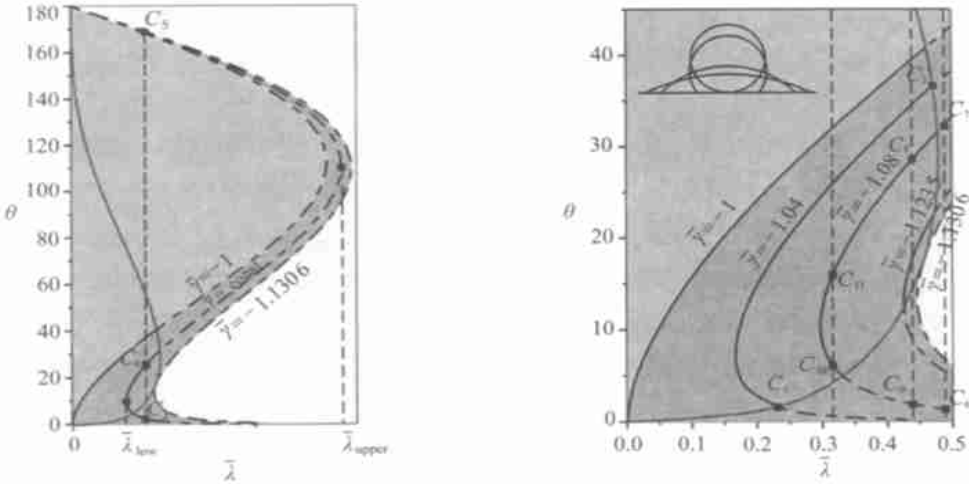
图5 能量空间中的特征区

在 B 特征区中, 有 $-1 < \gamma < 1$. 这是个常规的特征区, 过去曾被人们大量地研究过. 然

而,在线张力存在时^[19],该区并没有被系统地研究过. 当 $\lambda < 0$ 时,解曲线的走向和 A 特征区的趋势基本相同. 然而,当 $\lambda > 0$ 时,它具有如下特征:

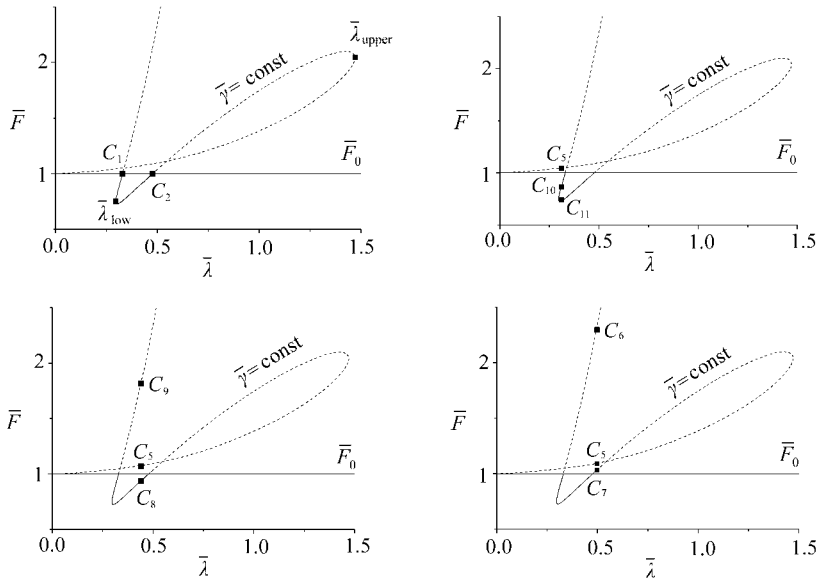
(a) 每一条解曲线和临界剥离曲线都有一个交点(即临界剥离点 B_c , 图 5(a) 所示). 对给定的材料体系,液滴在这一临界剥离点对应于一个临界体积,大于这一临界体积的液滴是稳定的,而小于这一临界体积的液滴是亚稳定的.

(b) 当 $\gamma = \text{const}$ 时,每一条解曲线都存在一个峰值 B_p , 对应于最大的无量纲线张力 λ_{peak} (图 5(b) 所示). 峰值点都在解曲线的虚线部分,意味着该点的粘附态是亚稳定的.



(a) 无量纲线张力和表面张力对接触角的影响

(b) C 特征区非线性粘附行为的详细信息



(c) C 特征区

图 6 能量空间下的特征区

(c) 当 $\gamma = \text{const}$ 和 $0 < \lambda = \text{const} < \lambda_{\text{peak}}$ 时,方程(5)有两个解. 当 λ 趋向 λ_{peak} (点 B_p) 时,两个解(B_1 和 B_2) 都处在虚线部分,因此都对应于亚稳定粘附态. 当 λ 接近 0 时,一个解

(B_3) 处在实线部分, 而另一个解(B_4) 处在虚线部分. 此时, 解 B_4 可能有两种粘附行为: 1) 液滴直接从固体基底上脱粘. 这种情况不能排除, 因为此时的接触角非常接近于 180° (图 5(a) 所示). 2) 亚稳定的粘附态 B_4 跃迁到稳定的粘附态 B_3 . 这种情况可能性很大, 因为此时系统的能量显然比亚稳态时的低. 上述分析结果也可以直接从能量相图(图 5(b)) 中得出.

如图 2 和图 3 所示, 在 C 特征区, 有 $\gamma_{cr} < \gamma < -1$, 其中 $\gamma_{cr} = -1.1306$. 此时, 需要有正的线张力($\lambda > 0$) 来平衡无量纲的表面能. 这个特征区虽然很窄, 但是非线性行为非常特殊和复杂. 我们可以得到如下信息:

(a) 解曲线的形状和 A 、 B 特征区完全不同. 当 $\gamma = \text{const}$ 时, 解曲线呈“S”形(图 2、图 3 和图 6(a) 所示), 这反映出无量纲表面张力 γ 、无量纲线张力 λ 对接触角 θ 和接触半径 R_{SL} 的影响更加复杂.

(b) 曲线 $\gamma = \text{const}$ 和临界剥离线有两个交点 C_1 和 C_2 (临界剥离点). 因而, 粘附液滴可以沿两条可能的“路径”从基底剥离.

(c) 当 $\gamma = \text{const}$ 时, “S”形解曲线上存在两个极值点 λ_{upper} 和 λ_{low} . 当 $\gamma_{cr} < \gamma < -1.1235$ 时, 两个极值点都处在虚线上, 因而都可能发生形状跃迁(图 6(b)). 如果 $-1.1235 < \gamma < -1$, 极值点 λ_{upper} 处在虚线上, λ_{low} 处在实线上.

(d) 当 $\gamma = \text{const}$ 时, $\lambda = \text{const}$ 曲线和解曲线有 3 个交点: C_3 、 C_4 和 C_5 , 这时的解曲线看起来像一个“S”形.

当 $\lambda > 0.4786$ 时, 3 个交点 C_6 、 C_7 和 C_5 都处在虚线上(图 6(a)(b) 所示). 此时, 有如下可能性: 1) 所有处在虚线上的粘附态都将从基底脱粘变成自由液滴. 2) 能量最低的粘附态(C_7) 直接从基底脱粘; 能量稍高的粘附态(C_5) 先跃迁到能量最低的粘附态(C_7), 然后再从基底脱粘; 能量最高的粘附态(C_6) 先跃迁到能量次高的粘附态(C_5), 再跃迁到能量最低的粘附态(C_7), 然后再从基底脱粘. 这里需要指出一个有趣的现象: 在能量比较高的粘附态(C_5), 接触角非常接近于 180° , 此时正的线张力不仅有效地阻止了液滴向基底坍塌, 而且还驱使液滴从基底脱粘. 这种机制有可能是小液滴超疏水现象的一个来源.

当 $\lambda < 0.4786$ 时, 有如下可能情形. 第 1 种情形是存在一个稳定粘附态(C_8) 和两个亚稳定粘附态(C_9 和 C_5 , 图 6(b) 所示). 此时有如下可能性: 1) 两个亚稳定粘附态(C_9 和 C_5) 都从基底脱粘; 2) 粘附态(C_5) 直接从基底脱粘, 而能量最高的粘附态(C_9) 首先跃迁到能量稍低的粘附态(C_5), 然后再从基底脱粘; 3) 一个亚稳定粘附态(C_9) 从基底脱粘, 而另一个粘附态(C_5) 跃迁到实线部分上的稳定粘附态(C_8); 4) 两个亚稳定粘附态(C_9 和 C_5) 都跃迁到实线上的稳定粘附态(C_8). 第 2 种情形是存在两个稳定粘附态(C_{10} 和 C_{11}) 和一个亚稳定粘附态(C_5) (图 6(b) 所示). 此时有如下可能性: 1) 亚稳定粘附态可能直接从基底脱粘; 2) 亚稳定粘附态随机地跃迁到其中一个稳定粘附态; 3) 亚稳定粘附态(C_5) 首先跃迁到其中一个稳定粘附态(C_{10}), 然而, 这个稳定粘附态(C_{10}) 的能量不是最低的, 任何扰动都可能导致它向能量最低态(C_{11}) 跃迁; 4) 亚稳定粘附态直接跃迁到能量最低态(C_{11}). 以上分析结果也可以直接从图 6(c) 的能量相图中得出.

D 特征区对应于 $\gamma < \gamma_{cr} = -1.1306$. 在这个特征区, 解曲线的形状和 C 特征区的相似, 但是解的能量都比 F_0 高, 所以都是虚线(如图 2、图 3 和图 4(b) 所示), 故液滴都会毫无例外地直接从基底脱粘. 换言之, 在这个特征区不存在稳定平衡粘附态.

在不同的特征区,接触角 θ 对无量纲物理参数 γ 和 λ 的敏感性各不相同(如图 2 和图 3 所示). 在特征区 A, 非线性不是很明显, 特别是在无量纲线张力 λ 趋于很小(或者 $|\lambda|$ 很大)时. 在特征区 B, 非线性敏感性呈现出来, 并且随着 $|\lambda|$ 的减小而加强. 特征区 C 和特征区 D 的非线性敏感性类似且强烈. 一般地说, 由线张力诱发的粘附行为对材料参数的敏感性, 在所有粘附问题中都普遍存在. 不仅如此, 图 2 和图 3 还呈现出这样的信息: 正的线张力加剧了非线性粘附解对参数的敏感性.

3 解空间中的两个公共不动点

不同的解空间(如图 2 和图 3)刻画了不同的非线性粘附行为. 图 7 所示的 $\theta \sim \lambda/\gamma$ 解空间刻画了有趣的“公共不动点”.

在非线形科学中, 不动点是关于非线性方程解的重要概念. 对于上述的非线性粘附问题, 不动点在代数上表示方程(5)的解, 在几何上是指相空间中 $\theta \sim \lambda/\gamma$ 解曲线上的点; 于是“公共不动点”在代数上表示“公共解”, 在几何上表示图 7 中所有解曲线彼此汇交的点.

在 $\theta \sim \lambda/\gamma$ 解空间下, 有两个公共不动点 p_1 和 p_2 , 其坐标由下述方法确定. 非线性粘附方程(5)可以进一步写成

$$\frac{\lambda}{\gamma} + \eta(\theta) \left[1 + \frac{\cos \theta}{\gamma} \right] = 0. \tag{10}$$

公共不动点 p_1 和 p_2 的坐标满足方程(10), 计算求得两点的坐标值分别为 $(\lambda/\gamma, \theta)_{p_1} = (-\sqrt{2}, 90^\circ)$ 和 $(\lambda/\gamma, \theta)_{p_2} = (0, 180^\circ)$. 进一步求出其无量纲接触半径和无量纲能量值分别为 $\eta(\theta)|_{p_1} = \sqrt{2}$, $\eta(\theta)|_{p_2} = 0$ 和 $F|_{p_1} = \sqrt[3]{1/2(1-3\sqrt{2})}$, $F|_{p_2} = F_0 = 1$. p_2 对应于一个临界剥离态; 根据参数 γ 的取值, p_1 可以对应于一个平衡粘附态, 也可以对应于一个剥离态.

两个公共不动点非线性粘附问题中具有基本的重要性. 首先, 它们看起来像是所有解曲线的“源”和“汇”. 如果观察者站在不动点上, 他就可以观测到所有解曲线在该点邻域里的变化趋势. 再者, 在 $\theta \sim \lambda/\gamma$ 解空间中, 水平直线 $\theta = 98.55^\circ$ 作为渐近线, 将临界剥离线分成了上下两个分支, 两个公共不动点分别位于每一个分支上. 最后, 两个公共不动点刻画了解空间中的一类不变量, 其邻域定义了粘附解的非敏感区, 在非敏感区内, 即使物理参数急剧变化, 接触角也基本上保持不变. 这意味着不同的材料体系会导致相近的粘附解.

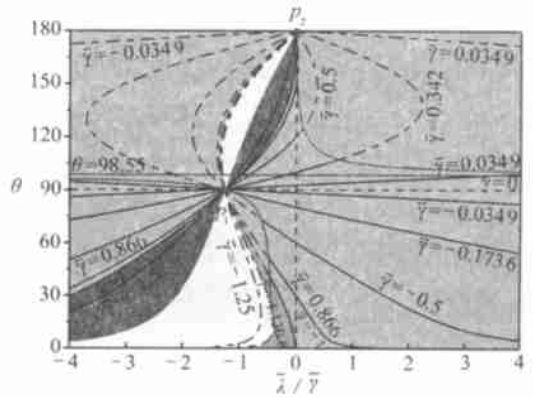


图 7 $\theta \sim \lambda/\gamma$ 解空间中的两个公共不动点 p_1 和 p_2

换句话说, 非敏感区内的粘附态与材料体系关系不大. 与上述非线性敏感性相比, 公共不动点对应的非敏感性具有同等的重要性.

4 线张力的理论值和试验值

过去, 人们对线张力 λ 的取值做了大量的理论研究和试验测量. 表 1 给出了文献中典型

的线张力理论值, 大部分的理论值为介于 10^{-12} N 和 10^{-10} N 之间^[8, 30-33], 但是比较高的理论值 (如 10^{-6} N) 也有报道^[34, 35]. 精确测量线张力在技术上比较困难, 因此数据具有很大的分散性, 取值范围介于 10^{-11} N 和 10^{-5} N 之间, 表 2 中给出了典型的线张力试验值.

表 1 典型的线张力理论值

参考文献	材料体系	λ /N
[30]	Lipid bilayer membrane	$+ 9 \pm 0.3 \times 10^{-13}$
[31]	lipid monolayer	$\pm 2 \times 10^{-12}$
[32]	water droplet-air-ionizable substrate	$\pm 2 \times 10^{-11}$
[33]	thin film on a bulk liquid	$- 1 \sim 10 \times 10^{-10}$
[34]	dodecane-vapor-solid	$+ 2.86 \times 10^{-6}$
	tetradecane-vapor-solid	$+ 2.70 \times 10^{-6}$
	hexadecane-vapor-solid	$+ 2.48 \times 10^{-6}$
[35]	droplets on heterogeneous wall	$\pm 10^{-6}$

表 2 典型的线张力试验值

参考文献	材料体系	λ /N
[36]	amphipolar lipid molecules	$+ 3.6 \times 10^{-11}$
[37]	hexaethylene glycol-silicon wafer-air	$- 2 \times 10^{-10} \sim + 2.5 \times 10^{-11}$
[38]	giant unilamellar lipid vesicles	$+ 0.5 \sim 3.3 \times 10^{-9}$
[39]	deionized water-buffer solution-air	$- 10^{-9} \sim 10^{-8}$
[40]	silicon oil-glass-water	$+ 8.2 \times 10^{-7}$
[41]	1-hexadecane thiol surface-liquid-vapor	$+ 10^{-7} \sim 10^{-6}$
[42]	dodecane-water-air	$- 1.23 \pm 0.29 \times 10^{-6}$
[43]	liquid surfactant-vapor-sodium dodecyl sulfate	wet substrate $- 3.1 \times 10^{-5}$
		dry substrate $- 1.5 \times 10^{-5}$
[44]	air-water-silicon	$+ 0.6 \sim 2.3 \times 10^{-5}$
[45]	silica surface-liquid thin air	$- 1.55 \times 10^{-4}$

上述试验值的分散性受很多因素的影响, 例如: 样品制备的困难性, 实现技术手段的限制, 测量过程是否达到热力学平衡, 表面粗糙度和不均匀性的影响, 等. 另外, 线张力对温度涨落非常敏感. 某些试验结果表明, 线张力的大小显著地依赖于温度变化, 而且在一定的温度可以改变符号^[29, 37, 46].

我们预测了不同特征区内解的多值性以及不同平衡态之间的形状跃迁. 问题是: 这些现象是否会发生? 是否有理论和试验证据?

在不考虑线张力的传统粘附理论中 (即方程 (5) 中 $\lambda = 0$), 有 $\gamma + \cos\theta = 0$, 理论上要求 (试验也观测到) $|\gamma| \leq 1$. 在 B 特征区, 即使 $\lambda \neq 0$, $|\gamma| \leq 1$ 也仍旧得以满足, 故 B 特征区是一般材料体系下普通的特征区. 实际上, 尽管这一特征区在过去的理论研究和试验测量中也没有被很好地认识, 它的存在性是无容置疑的.

对于 A 、 C 和 D 特征区, 有 $|\gamma| > 1$. 这样的情况在过去很少被研究过, 故称它们为非常规的特征区. 对于特殊的材料体系, $|\gamma| > 1$ 是存在的. 表 3 所示的材料体系间接地为我们

提供了这些特征区存在的证据. 在文献[8]中, 对于金颗粒/液体/气体组成的材料体系, 求得 $|\gamma| = 1.1027$. 在文献[47]中, 由辛烷/盐水/空气组成的材料体系, 分别有 $|\gamma| = 1.0141$ 和 $|\gamma| = 1.0088$. 为了维持这些材料体系平衡态, 线张力不可缺少(表3所示). 如果把这样的材料体系运用到本文研究的小液滴粘附问题中, 就可能观测到 C 特征区所预测的粘附态.

至于解的多值性和平衡态间的形状跃迁, 文献[48]提供了间接的支持. 在由十二烷/水/空气组成的材料体系中, Säckelhuber 通过大规模数值模拟, 得到了接触半径随接触角变化的函数关系, 以及正线张力下液滴的两种平衡构型. 经过分析可知, 文献[48]预测的结果存在于 B 特征区. 当然, 文献[48]中的材料体系(液/液/气)与本文中的材料体系(固/液/气)不同, 平衡方程的形式和接触角的定义也稍有不同, 但是它有力地支持了这种材料体系的存在性.

于是, 我们可以回答上面的问题: 某些特殊材料体系中, 粘附解的多值性和平衡构型之间的形状跃迁是存在的, 解空间内的多个特征区也是存在的.

表3 非常规特征区存在的理论和试验证据

参考文献	材料体系	λ/N	$\gamma / (\text{mN/m})$			$ \gamma $
[8]	gold nanoparticles-liquid-vapor	-1.17×10^{-11}	solid-vapor	liquid-vapor	solid-liquid	1.1027
			900	740	85	
[47]	<i>n</i> -octane droplet-salt solutions-surfaces-air	$+8.64 \times 10^{-11}$ $+0.2 \times 10^{-9}$	water-air	octane-air	octane-water	1.0141
			81.6	22.7	57.9	1.0088
			78	22.7	55.1	

5 结 论

从非线性科学的角度看, 小尺度液滴的粘附行为非常复杂. 线张力的存在, 导致了解空间内多个特征区和两个公共不动点的存在性. 线张力诱发的非线性效应, 导致了给定材料体系多解的存在性以及不同平衡构型之间的形状跃迁. 这一理论结果与文献中的特殊材料体系的试验观测相符, 仍需要进一步直接的试验证实. 本文的研究结果深化了我们对粘附科学和粘附试验现象的认识, 并且为进一步的粘附试验提供了参考.

[参 考 文 献]

- [1] Boal D. Mechanics of the Cell [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [2] Seifert U. Configurations of fluid membranes and vesicles [J]. Adv Phys, 1997, **46**(1): 13-137.
- [3] Lipowsky R, Lenz P, Swain P S. Wetting and dewetting of structured and imprinted surfaces [J]. Colloids Surf, A, 2000, **161**(1): 3-22.
- [4] de Gennes P G. Wetting: statics and dynamics [J]. Rev Mod Phys, 1985, **57**(3): 827-863.
- [5] Sackmann E. Supported membranes [J]. Scientific and Practical Applications Science, 1996, **271**(5245): 43-48.
- [6] Nealey P F, Black A J, Wilbur J L, et al. Molecular Electronics [M]. Oxford: Blackwell Science, 1997.
- [7] Liu X H, Ross F M, Schwarz K W. Dislocated epitaxial islands [J]. Phys Rev Lett, 2000, **85**(19): 4088-4091.
- [8] Mendez-Villuendas E, Bowles R K. Surface nucleation in the freezing of gold nanoparticles [J]. Phys Rev Lett, 2007, **98**(18): 185503.
- [9] Peters R, Yang X, Kim T, et al. Using self-assembled monolayers exposed to X-rays to control the

- wetting behavior of thin films of diblock copolymers[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(10): 4625-4631.
- [10] Lopes W, Jaeger H. Lopes-hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds[J]. *Nature*, 2001, **414**(6865): 735-738.
- [11] Whitesides G, Stroock A. Flexible methods for microfluidics[J]. *Phys Today*, 2001, **54**(6): 42-48.
- [12] Zheng Q S, Yu Y, Zhao Z H. Effects of hydraulic pressure on the stability and transition of wetting modes of superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(26): 12207-12212.
- [13] Gibbs J W. *The Scientific Papers* [M]. New York: Dover, 1961.
- [14] Yutaka S, Nobuyuki M, Tsutomu H, et al. Self-running droplet: emergence of regular motion from nonequilibrium noise[J]. *Phys Rev Lett*, 2005, **94**(6): 068301.
- [15] Drelich J. The significance and magnitude of the line tension in three-phase (solid-liquid-fluid) systems[J]. *Colloids Surf, A*, 1996, **116**(1/2): 43-54.
- [16] Li D. Drop size dependence of contact angles and line tensions of solid-liquid systems[J]. *Colloids Surf, A*, 1996, **116**(1/2): 1-23.
- [17] Li D, Steigmann D J. Positive line tension as a requirement of stable equilibrium[J]. *Colloids Surf, A*, 1996, **116**(1/2): 25-30.
- [18] Amirfazli A, Neumann A W. Status of the three-phase line tension: a review[J]. *Advance in Colloid and Interface Science*, 2004, **110**(3): 121-141.
- [19] Widom B. Line tension and the shape of a sessile drop[J]. *J Phys Chem*, 1995, **99**(9): 2803-2806.
- [20] Rosso R, Virga E G. Local stability for a general wetting functional[J]. *J Phys A: Math Gen*, 2004, **37**(13): 3989-4015.
- [21] Guzzardi L, Rosso R. Sessile droplets on a curved substrate: effects of line tension[J]. *J Phys A: Math Theor*, 2007, **40**(1): 19-46.
- [22] Rosso R, Virga E G. General stability criterion for wetting[J]. *Phys Rev E*, 2003, **68**(1): 012601.
- [23] Guzzardi L, Rosso R, Virga E G. Residual stability of sessile droplets with negative line tension[J]. *Phys Rev E*, 2006, **73**(2): 021602.
- [24] Rosso R, Virga E G. Sign of line tension in liquid bridge stability[J]. *Phys Rev E*, 2004, **70**(3): 031603.
- [25] Lenz P, Lipowsky R. Morphological transitions of wetting layers on structured surfaces[J]. *Phys Rev Lett*, 1998, **80**(9): 1920-1923.
- [26] Blecue P, Lipowsky R, Kierfeld J. Line tension effects for liquid droplets on circular surface domains[J]. *Langmuir*, 2006, **22**(26): 11041-11059.
- [27] Brinkmann M, Kierfeld J, Lipowsky R. A general stability criterion for droplets on structured substrates[J]. *J Phys A: Math Gen*, 2004, **37**(48): 11547-11573.
- [28] Swain P S, Lipowsky R. Contact angles on heterogeneous surfaces: a new look at Cassie's and Wenzel's laws[J]. *Langmuir*, 1998, **14**(23): 6772-6780.
- [29] Pompe T, Herminghaus S. Three-phase contact line energetics from nanoscale liquid surface topographies[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, **85**(9): 1930-1933.
- [30] Baumgart T, Hess S T, Webb W W. Imaging coexisting fluid domains in biomembrane models coupling curvature and line tension[J]. *Nature*, 2003, **425**(6960): 821-824.
- [31] Akimov S A, Kuzmin P I, Zimmerberg J, et al. An elastic theory for line tension at a boundary separating two lipid monolayer regions of different thickness[J]. *J Electroanalytical Chemistry*, 2004, **564**: 13-18.

- [32] Kang K H, Kang I S, Lee C M. Electrostatic contribution to line tension in a wedge-shaped contact region[J]. *Langmuir*, 2003, **19**(22): 9334-9342.
- [33] Churaev N V, Starov V M, Derjaguin B V. The shape of the transition zone between a thin film and bulk liquid and the line tension[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1982, **89**(1): 16-24.
- [34] Sags L M C, Slattery J C. Incorporation of line quantities in the continuum description for multiphase, multiphase, multicomponent bodies with intersecting dividing surfaces—III Determination of line tension and fluid-solid surface tensions using small sessile drops[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1995, **176**(1): 173-182.
- [35] Hoorfar M, Amirfazli A, Gaydos J A, et al. The effects of line tension on the shape of liquid menisci near stripwise heterogeneous walls[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2005, **114/115**: 103-118.
- [36] Bier M, Chen W, Gowrishankar T R, et al. Resealing dynamics of a cell membrane after electroporation[J]. *Phys Rev E*, 2002, **66**(6): 062905.
- [37] Pompe T. Line tension behavior of a first-order wetting system[J]. *Phys Rev Lett*, 2002, **89**(7): 076102.
- [38] Aiwei T, Johnson C, Wang Z W, et al. Line tension at fluid membrane domain boundaries measured by micropipette aspiration[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, **98**(20): 208102.
- [39] Drelich J, Wilbur J L, Miller J D, et al. Contact angles for liquid drops at a model heterogeneous surface consisting of alternating and parallel hydrophobic/hydrophilic strips[J]. *Langmuir*, 1996, **12**(7): 1913-1922.
- [40] Yongan G. Drop size dependence of contact angles of oil drops on a solid surface in water[J]. *Colloids Surf A*, 2001, **181**(1/3): 215-224.
- [41] Amirfazli A, Keshavarz A, Zhang L, et al. Determination of line tension for systems near wetting[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, **265**(1): 152-160.
- [42] Chen P, Susnar S S, Amirfazli A, et al. Line tension measurements: an application of the quadrilateral relation to a liquid lens system[J]. *Langmuir*, 1997, **13**(11): 3035-3042.
- [43] Rodrigues J F, Saramago B, Fortes M A. Apparent contact angle and triple-line tension of a soap bubble on a substrate[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2001, **239**(2): 577-580.
- [44] Vera-Graziano R, Muhl S, Rivera-Torres F. The effect of illumination on contact angles of pure water on crystalline silicon[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1995, **170**(2): 591-597.
- [45] Amirfazli A, Chatain D, Neumann A W. Drop size dependence of contact angles for liquid tin on silica surface: line tension and its correlation with solid-liquid interfacial tension[J]. *Colloid Surf A*, 1998, **142**(2/3): 183-188.
- [46] Wang J Y, Betelu S, Law B M. Line tension effects near first-order wetting transitions[J]. *Phys Rev Lett*, 1999, **83**(18): 3677-3680.
- [47] Dussaud A, Vignes-Adler M. Wetting transition of n-alkanes on concentrated aqueous salt solutions, line tension effect[J]. *Langmuir*, 1997, **13**(3): 581-589.
- [48] Stelckelhuber K W, Radoev B, Schulze H J. Some new observations on line tension of microscopic droplets[J]. *Colloids Surf A*, 1999, **156**(1/3): 323-333.

Nonlinear Effects of Line Tension in Adhesion of Small Droplets

LÜ Cun-jing, YIN Ya-jun, ZHENG Quan-shui

(Department of Engineering Mechanics, School of Aerospace, Tsinghua University,
Beijing 100084, P. R. China)

Abstract Three-phase line tensions may become crucial in the adhesion of micro-nano or small droplets on solid planes. For the first time the nonlinear effects in adhesion spanned the full physically possible parameter ranges of surface tensions, line tensions, and droplet sizes are studied. It is shown that the nonlinear adhesion solution spaces can be characterized into four districts. Within each district the adhesion behaves essentially the same. Especially, inside the characteristic districts with violent nonlinearities, the co-existence of multiple adhesion states for given materials is disclosed. Besides, two common fixed points in the solution space are revealed. The above new results are consistent with numerical analysis and experimental observations in the literatures.

Key words: small droplets; adhesion; line tension; nonlinearity