

液滴表面形状形成与自由能最小化原则的直接证明*

金康

(西北大学物理学院, 西安 710027)

真空中的液滴表面形状由表面自由能最小化原则所决定。忽略液滴重力的情况下, 最小自由能对应于液滴最小表面积。我们推导出固定体积约束下的最小曲面所满足的方程, 并运用线性化迭代法数值求解方程, 从而证明该曲面为球面。此外, 我们证明在超铺展效应中, 当液膜的最终厚度一定时, 液膜铺展形状也是由最小自由能原则决定, 其形状为圆形。

关键词: 自由能最小化; 变分法; 超铺展

1 引言

根据热力学第二定律, 在等温等容条件下, 系统中发生的不可逆过程总是朝着的自由能减小的方向进行。当达到平衡态, 体系的自由能值最小^[1]。自由能的这种属性被归纳为自由能判据。在平衡态的多相体系热力学特性研究中, 自由判据通常可用来判断多相体系共存的平衡条件。例如运用自由能判据得出蒸汽中液滴满足的力学平衡条件^[2], 求解二元金属合金模型中两类原子相互作用与两相共存曲线的关系^[3]、确定结晶过程中液-固相变凝结核临界半径参数等等^[4]。

两相系统的分界面被定义为表面系统, 自由能 $F = \sigma A$, 其中 σ 是两相分界面表面张力系数, A 是表面系统的面积。稳态条件下两相接触面的形状是一个有趣的研究课题。稳态下两相接触面的形状是存在一定约束条件下最小的小表面。Gennes在著作<<Capillarity and Wetting Phenomena>>中列举了运用变分法建立纤维上的液滴、固体表面大液滴表面方程的范例^[5]。但从其中可以看到, 其中一部分问题, 例如固体基底上大液滴表面满足的方程, 毛细现象形成的表面形状方程, 已获得完全解决。而纤维上的液滴由于气-液界面两端压强差未知而无法解出曲面方程。该问题依然是开放问题。

在热力学统计物理教学中, 自由能判据的具体应用体现在蒸汽中液滴平衡条件这一范例中。但是, 我们注意到, 稳态下液滴呈球状的假设是直接引入的, 还没见到对此有直接的证明。在本文中, 我们首先推导出体积约束下最小曲面满足的方程, 之后对方程进行数值求解, 得出表面形状。据我们所知, 此前还没有对体积约束下最小曲面的直接求解的报道。另外, 运用表面自由能泛函, 我们证明了在超疏水表面出现的液滴超铺展最终的液膜形状是由自由能最小化原则决定。

* 西北大学2018年度“本科教育质量提升计划”项目JX18114

† 通信作者. E-mail: jinkang@nwu.edu.cn

2 平衡态液滴表面满足的曲率方程

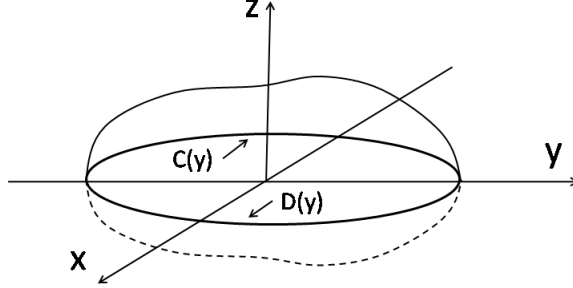


图1 关于 xoy 平面对称的任意曲面。

Fig. 1. Arbitrary surface which is symmetric about xoy plane.

假定所考虑曲面关于 xoy 平面对称。曲面与 xoy 平面交线为闭合曲线。如图1所示,假定 $x > 0$ ($x < 0$)对应曲线的方程为 $D(y)$ ($C(y)$)。相应地, $y > 0$ ($y < 0$)对应方程为 $B(x)$ ($A(x)$)。考虑上半空间($z > 0$)的曲面, 面积可写为

$$S = \int \int_{\Omega} \sqrt{1 + z_x^2 + z_y^2} dx dy \quad (1)$$

体积为

$$V = \int \int_{\Omega} z dx dy \quad (2)$$

运用变分法可以求解约束条件下的极值函数。我们定义泛函

$$J[z(x, y)] = S - \lambda V = \int \int_{\Omega} (\sqrt{1 + z_x^2 + z_y^2} - \lambda z) dx dy \quad (3)$$

其中 λ 是拉格朗日乘子且假设 $\lambda > 0$ 。由式(3)及泛函的变分定义, 可得到 $J[z(x, y)]$ 的变分式为:

$$\delta J = \int \int_{\Omega} \left(\frac{z_x \frac{d}{dx} \delta z + z_y \frac{d}{dy} \delta z}{\sqrt{1 + z_x^2 + z_y^2}} - \lambda \delta z \right) dx dy \quad (4)$$

考虑在边界 $A(y)$ 、 $B(y)$ 、 $C(x)$ 、 $D(x)$ 上 $\delta z = 0$, 运用分部积分, 可得

$$\begin{aligned} \delta J &= - \int \int_{\Omega} \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{z_x}{\sqrt{1 + z_x^2 + z_y^2}} \right) + \frac{d}{dy} \left(\frac{z_y}{\sqrt{1 + z_x^2 + z_y^2}} \right) + \lambda \right] \delta z dx dy \\ &= - \int \int_{\Omega} \left[\frac{(1 + z_y^2) z_{xx} + (1 + z_x^2) z_{yy} - 2 z_x z_y z_{xy}}{2(1 + z_x^2 + z_y^2)^{\frac{3}{2}}} + \lambda \right] \delta z dx dy \end{aligned} \quad (5)$$

令 $\delta J = 0$, 可知最小表面积几何体表面函数满足方程

$$\frac{(1 + z_y^2) z_{xx} + (1 + z_x^2) z_{yy} - 2 z_x z_y z_{xy}}{2(1 + z_x^2 + z_y^2)^{\frac{3}{2}}} + \lambda = 0 \quad (6)$$

即曲面 $z = z(x, y)$ 的平均曲率

$$\frac{(1 + z_y^2)z_{xx} + (1 + z_x^2)z_{yy} - 2z_x z_y z_{xy}}{2(1 + z_x^2 + z_y^2)^{\frac{3}{2}}} = -\lambda, \quad (7)$$

其中 λ 是式中的拉氏乘子。虽然容易验证对于球面 $x^2 + y^2 + z^2 = (1/\lambda)^2$ ，曲率大小为 $-\lambda$ 。但如何求解曲率方程，获得最小表面为球面的尝试还没有相应的报道。在以下我们运用数值方法对式(7)进行求解。以获得对固定体积最小表面积问题的完整说明。

3 曲率方程的数值求解

3.1 曲率方程的边界条件

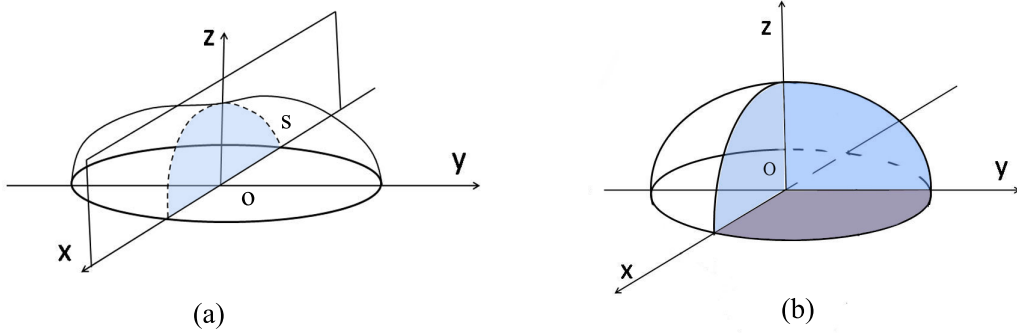


图2 (a) 经过 x, z 轴的平面与曲面相交得到的曲线(b) 数值计算区间及区间边界。

Fig. 2. (a) Curves obtained by intersecting the plane of the x, z axis with the surface. (b) The numerical calculation interval and the interval boundary.

假设一个过 x 轴和 z 轴的平面与曲面相交，与曲面相交于曲线 S (图2(a)虚线所示)。令式(7)中 $z_y = 0$ 和 $z_{yy} = 0$ ，可得到 s 曲线沿 y 轴延展所得曲面曲率满足的方程为

$$z_{xx} + 2(1 + z_x^2)^{3/2} = 0 \quad (8)$$

考虑延展曲面在 y 方向曲率为零及平均曲率的定义，可得到曲线 s 的曲率

$$k_1 = \frac{z_{xx}}{(1 + z_x^2)} = -\lambda \quad (9)$$

即交线为半径为 $1/\lambda$ 的圆弧。由此得到边界条件 $y = 0, z = \sqrt{(1/\lambda)^2 - x^2}$ ，同理，设通过 z 轴、 y 轴的平面与曲面相交，可得到边界条件 $x = 0, z = \sqrt{(1/\lambda)^2 - y^2}$ 。由于曲面平均曲率相对于坐标系旋转不变，对方程(7)作变量代换($z \rightarrow y, y \rightarrow z$)，由通过 x, y 的平面与曲面相交，得到 $z = 0, x^2 + y^2 = (1/\lambda)^2$ 。综上所述，可得到方程(7)的求解区域为圆心角为直角、半径为 $1/\lambda$ 的扇形。如图2(b)所示。为方便起见，在后续计算中令 $\lambda = 1$ 。

3.2 曲率方程的数值求解

重心插值配点方法要求将求解区域网格化，由边界条件对边界格点赋值，进行迭代求解。但方程7求解区域有一条弧线边界，这样线形网格化区域很难实现。对此我们采取的方案为：将方程转化到柱坐标系，确定求解区域参量 θ, r 的参数范围并网格化，确定新边界条件，运用重心配点插值方法求解。在柱坐标下，曲面方程(7)及边界条件为

$$z_{\theta\theta} + z_r^3 r^2 + z_{rr} r(z_\theta^2 + r^2) + z_r(2z_\theta^2 - 2z_r \theta z_\theta r + r^2) 2\sqrt{r^2 + r^2 z_r^2 + z_\theta^2} r^2 \lambda$$

$$\begin{aligned}
& +2z_\theta^2 \sqrt{z_\theta^2 + (1+z_r^2)r^2\lambda} + z_r^2 r(z_{\theta\theta} + 2r\sqrt{z_\theta^2 + (1+z_r^2)r^2\lambda}) = 0, \\
& r = 1, z(r, \theta) = 0; \\
& \theta = 0(0.5\pi), z(r, \theta) = \sqrt{1-r^2}; \\
& r = 0, z(r, \theta) = 1
\end{aligned} \tag{10}$$

3.3 方程的求解

根据线形化迭代重心插值配点法运算方案^[6], 方程的迭代格式为

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial^2 z_n}{\partial \theta^2} r + \left(\frac{\partial z_{n-1}}{\partial r}\right)^3 r^2 + r \frac{\partial^2 z_n}{\partial r^2} \left[\left(\frac{\partial z_{n-1}}{\partial \theta}\right)^2 + r^2\right] \\
& + 2\lambda \left[r^2 \left(\frac{\partial^2 z_{n-1}}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial z_{n-1}}{\partial \theta}\right)^2 + r^2\right]^{1/2} \left(\frac{\partial z_{n-1}}{\partial r}\right)^2 r \left[\frac{\partial^2 z_n}{\partial \theta^2} + 2r\lambda \left(r^2 \left(\frac{\partial z_{n-1}}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial z_{n-1}}{\partial \theta}\right)^2 + r^2\right)^{1/2}\right] = 0. \tag{11}
\end{aligned}$$

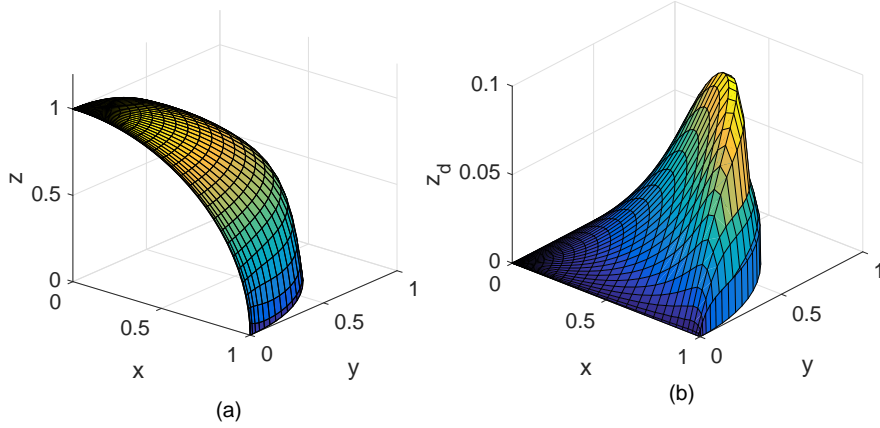


图3 (a)由式(11)运算得到的曲面. (b)迭代运算所得曲面与1/8球面的偏差。

Fig. 3. (a) surface obtained by iterative operation. (b) The deviation of the surface obtained from the iterative operation with the 1/8 spherical surface.

择初始函数 $z_0(r, \theta) = r$, 经过三次迭代运算后, 由运算结果绘制的曲面如图3(a)所示。图3(a)展示出一个类似的1/8球面, 而在图3(b)中展示的是计算结果与半径为1的球面偏差绘制的曲面, 可以看到, 计算的偏差随着半径的增加而增加。当 $r \rightarrow 1$, 由于边界条件已给定, 计算偏差由发散的趋势迅速减小, 逼近零值。我们认为在图3(b)出现偏差随半径增加的原因在于: 对变量计算区间 $r \in [0, 1]$, $\theta \in [0, \pi/2]$ 进行网格化, 虽然 Δr 和 $\Delta \theta$ 固定。但相邻格点的距离随 r 增大而增大, 致使计算出现的误差随半径的增大而增大。我们尝试进一步增加迭代次数, 计算的结果误差进一步加大, 计算结果的曲面出现非连续情况, 计算结果不可靠。

为了获得方程(10)的正确解, 考虑到由于曲面上一点的曲率与坐标系旋转无关的特性。我们设计了如下的运算方案: (1)得到初次线性迭代重心配点插值方法的数值解矩阵 z_{ij} (其中 i, j 代表 r, θ 离散化的格点序号)。 (2)考虑到 (r_i, θ_i) 对应一组直角坐标系坐标值 (x_{ij}, y_{ij}) , 进而得到三维数组 $\{x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}\}$ 。进行数据拟合得到函数 $y = y(z, x)$ 。转化到柱坐标系可得到函数初值 $y_{i,j} = y(r_i, \theta_j)$ 。 (3)对方程(11)做代换 $z \rightarrow y$, 由重心配点插值方法对步骤(2)得到函数初值进行迭代求解, 得到计算结果。

图4(a)和(b)展示的分别是经过上述步骤求解得出的曲面和计算结果与标准球面偏差的示意图。可以看出, 相比较于图3(a), 图4(a)所展示的曲面更接近于(1/8)球面。图4(b)展示的偏差表明: 上述步骤(2)运算有效的抑制了随着半径增加而带来的计算误差。使计算结果的偏差在整个计算区间降低到2.5%之下。但是由于非等分网格的特性, 在边界出现的偏差很难消除。我们下一步尝试运用自适应网格的方案求解方

程(10),以期获得更高精确度的解。基于图4展示的结果和以上分析我们可以得出结论,即方程(10)的解所给出的曲面是球面。

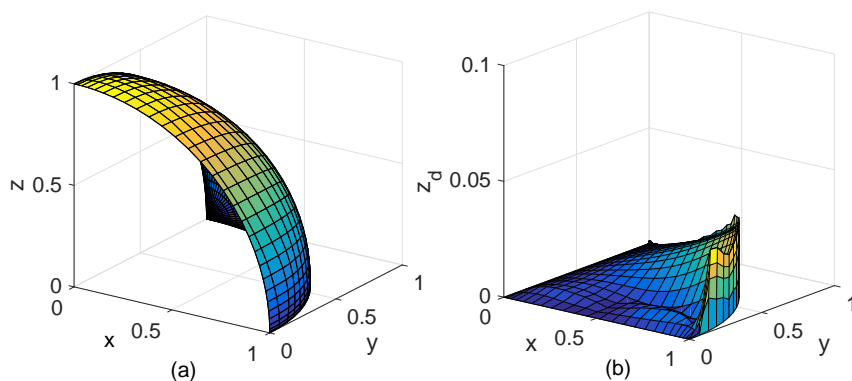


图4 (a)将式(11)作变量代换: $z \rightarrow y$, 迭代运算得到曲面。(b)运算所得曲面与1/8球面的偏差。

Fig. 4. (a) surface obtained by the following procedures: (I) substitute y for z in Eq. (10). (II) solve the equation obtained in (I) by an iterative operation. (b) The deviation of the surface obtained from the iterative operation with the 1/8 spherical surface.

4 超铺展液膜的表面形成的自由能机制

1990 年Ananthapadmanabhan等研究者发现当向溶液中加入某些特定的表面活性剂时,溶液在疏水表面的铺展速率和铺展面积会大幅提升,这种现象被称为流体的超铺展现象^[7]。图5所展示的是 $50\mu\text{L}$ 三硅氧烷活性剂液滴在聚丙烯表面经过一分钟后铺展的结果^[8]。经过研究,表面活性剂在界面的吸附及输运是产生和控制超铺展过程的学术观点已经得到广泛认同^[9]:表面活性剂在气液、固液和三相接触线前缘固气界面的吸附会降低气液界面张力,和固液界面张力(如图6(a)).因而,液面会尽量铺展而降低系统自由能。相对于水在疏水表面铺展的圆帽状,超铺展效应最终形成近似于二维表面的形状。考虑到基于郎道自由能密度函数发展的相-场方法被证明能有效的模拟界面扩散的动力学过程^[10, 11],在这里我们运用自由能判据对铺展薄膜达到的稳态形状进行推断,作为以自由能方法研究超铺展效应的一个补充。

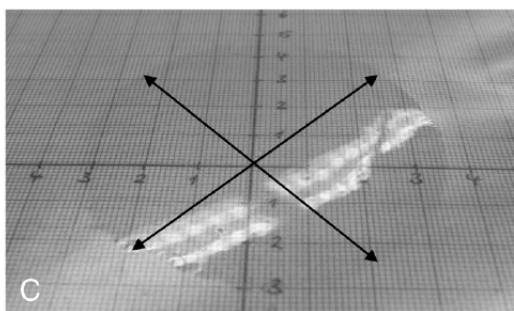


图5 三硅氧烷活性剂液滴在聚丙烯表面的铺展。

Fig. 5 superspreading of trisiloxane surfactant drop on polypropylene film

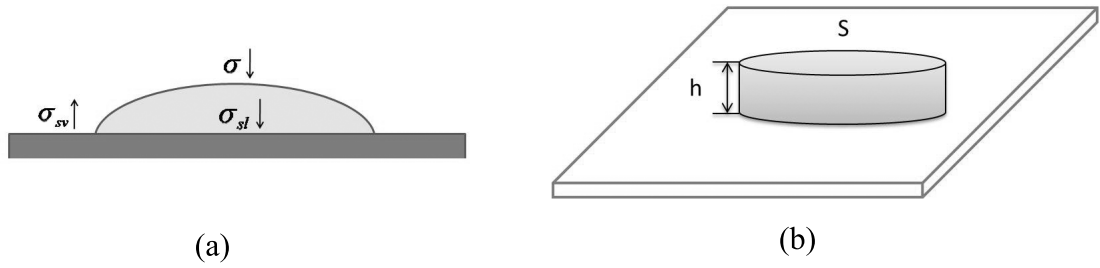


图6 (a) 液-固, 液-气, 气-固表面张力系数变化示意图。(b) 铺展液膜示意图

Fig. 6. (a) liquid-solid, liquid-gas, gas-solid surface tension coefficient change diagram (b) spreading liquid film diagram

如图6(b)所示, 铺展液膜高度 h 固定, 则液膜上表面积确定, 而侧表面积大小决定于铺展几何形状的周长。因此, 该问题转化为相等面积下最小周长问题, 即等周问题(isoperimetric problem). 等周问题归属于泛函在约束条件下的极值问题。运用变分法可给出等面积最小周长曲线为圆。严格的证明方案可见钱伟长著《变分法及有限元》。在这里, 我们在对称假设下, 提出了一个更加简单的证明:

在 xoy 平面上, 存在一个有限大小的表面, 为了简化计算, 假设该表面对 x 对称, 坐标原点在该平面 x 方向长度的中点, 如图7所示, 则表面的周长为

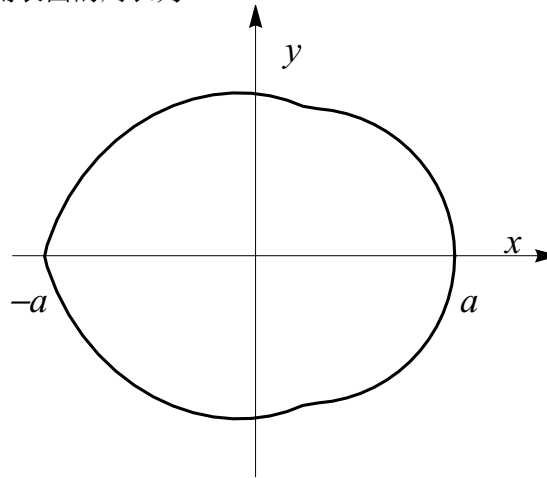


图7 任意的二维表面

Fig. 7. . arbitrary two-dimensional surface

$$L = 2 \int_{-a}^a \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx \quad (12)$$

面积为

$$S = 2 \int_{-a}^a y dx \quad (13)$$

定义泛函

$$I[y(x)] = \int_{-a}^a F(y, y') dx \quad (14)$$

其中

$$F(y, y') = L - \lambda S \quad (15)$$

其中 λ 是引入的拉格朗日乘子。由欧拉-拉格朗日方程 $\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx}(\frac{\partial F}{\partial y'}) = 0$ ，得到表达式 $y'' + \lambda(1 + y'^2)^{3/2} = 0$ ，推出函数曲线的曲率

$$\lambda = \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}}, \quad (16)$$

即表面边界是曲率半径为 $1/\lambda$ 的圆。说明，超铺展液膜最终形状为圆正是最小自由能原则所导致。

5 结 论

综上所述，在本文中我们推导出固定体积面积最小几何体表面满足的方程，运用数值方法结合表明曲率的特征证明了最小表面是球面。其次，我们分析了在固体表面出现的超铺展效应的物理机制，证明了在铺展厚度为定值条件下，铺展形状对应于等面积最小周长的二维图形，引入对称假设，我们证明了对应的二维几何图形为圆。同时，我们的证明方案也是等周问题的一个简化的变分法证明。

- [1] Carter A H. Classical and Statistical Thermodynamics [M]. 北京：清华大学出版社，2007. 134-136
- [2] 汪志诚. 热力学统计物理[M]. 北京：高等教育出版社，2013.
- [3] Binder. Stochastic Nonlinear Systems in Physics, Chemistry and Biology [M]. Berlin: Springer, p. 62.
- [4] Jones. Soft Condensed Matter [M]. New York: Oxford University Press, p. 43.
- [5] Gennes d, Brochard-Wyart, Quere D. [M]. New York, SpringerVerlag, 2003.
- [6] 王兆清，李淑萍. 非线性问题的重心插值配点法[M]. 北京：国防工业出版社，2015.
- [7] Ananthapadmanabhan K P, Goddard E D, Chandar P. A study of the solution, interfacial and wetting properties of silicone surfactants [J]. Colloid Surface, 1990, 44: 281-297
- [8] Venzmer J. Superspreading—20 years of physicochemical research [J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2011, 16: 335-343
- [9] 朱君悦，段远源，王晓东，闵琪. 流体在固体表面超铺展特性的研究进展[J]. 化工学报，2014，65：765-776
- [10] Nestler B, Wendler F, Selzer M. Phase-field model for multiphase systems with preserved volume fractions. [J]Phys. Rev. E 2008, 78, 011604
- [11] Said M, Selzer M, Nestler B, Braun D, Greiner C, Garcke H. A Phase-Field Approach for Wetting Phenomena of Multiphase Droplets on Solid Surfaces. [J]Langmuir 2014, 40, 4033-4039

Direct proof of the formation of droplet surface shape and the principle of minimizing free energy

Jin Kang^{1)†}

1)(*School of Physics, Northwest University, Xian 710127, China*)

Abstract

The surface shape of the droplets in the vacuum is determined by the principle of surface free energy minimization. In the case of ignoring droplet gravity, the minimum free energy corresponds to the minimum surface area of the droplet. We derive the equations satisfied by the minimum surface under fixed volume constraints, and use the linearized iterative method to numerically solve the equation to prove that the surface is spherical. In addition, we prove that if the final thickness of the super-spreading liquid film is constant, the liquid film spreading shape is also determined by the principle of minimum free energy, and its shape is circular.

Keywords: free energy minimization; variational method;
super-spreading

* Northwestern University 2018 "Undergraduate Education Quality Improvement Program" Project: JX18114

† Corresponding author. E-mail: jinkang@nwu.edu.cn