



粗糙边界上浸润现象的数学分析

献给钱敏教授 90 华诞

许现民^{1,2}, 王筱平^{3*}

1. 中国科学院数学与系统科学研究院计算数学研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院大学数学科学学院, 北京 100190;

3. 香港科技大学数学系, 香港

E-mail: xmxu@lsec.cc.ac.cn, mawang@ust.hk

收稿日期: 2017-07-11; 接受日期: 2017-08-17; 网络出版日期: 2017-09-27; * 通信作者

科学与工程计算国家重点实验室 (LSEC)、中国科学院国家数学与交叉科学中心 (NCMIS)、国家自然科学基金 (批准号: 11571354, 16302715 和 16324416) 和香港研究资助局 (批准号: N-HKUST620/15) 资助项目

摘要 粗糙界面上浸润现象在工业生产和日常生活中有很多应用. 刻画粗糙界面上宏观接触角大小的经典 Wenzel 和 Cassie 公式被广泛使用, 但关于其正确性有很多争议. 本文主要介绍作者近几年对该问题所做的一些数学分析. 从数学上讲, 粗糙界面上浸润现象是一个具有多尺度边条件的自由界面问题. 通过对该问题的不同模型做均匀化, 本文显示经典公式在考虑系统全局极小时是成立的, 而考虑局部极小点时, 宏观接触角应由新的公式描述. 本文还分析了实际应用中比较感兴趣的接触角滞后现象, 推导出某些条件下接触角变化的方程.

关键词 浸润现象 均匀化 自由界面问题

MSC (2010) 主题分类 41A60, 49J45, 76T10

1 引言

浸润是液体在固体表面扩展运动的物理现象. 例如, 水珠在荷叶表面的滚动; 石油在地下岩石间流动等自然界中的物理现象都涉及流体的浸润性质. 浸润现象在日常生活和工业生产中也有许多应用, 如自清洁材料制备和石油化工等. 正是因为如此, 近年来, 浸润现象是一个多学科交叉的研究热点问题 (参见文献 [1–3]).

浸润现象可由流体界面和固体表面间的接触角描述 (见图 1). 以水为例, 当液体表面与固体表面间接触角小于 90° 时, 称固体表面是亲水的; 反之, 当此接触角大于 90° 时, 称固体表面是疏水的. 从物理上讲, 接触角大小由材料表面性质和液体表面张力决定. 一般地, 考虑一个液 - 气两相流系统, 其平衡状态下两相流界面与固体边界的接触角 θ_Y 由液 - 气表面张力 γ_{LV} 、固 - 液表面张力 γ_{SL} 和固 - 气表面张力 γ_{SV} 所确定, 其关系如下:

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}, \quad (1.1)$$

英文引用格式: Xu X M, Wang X P. Mathematical analysis for wetting on rough surface (in Chinese). Sci Sin Math, 2017, 47: 1771–1786, doi: 10.1360/N012017-00153

此即著名的 Young 公式^[4].

尽管 Young 公式准确刻画了平衡状态下光滑匀质固体表面上液体接触角的大小, 然而自然界中的浸润现象却复杂得多. 固体表面的粗糙性和化学性质非匀质性可以显著改变接触角的大小. 例如, 荷叶表面具有超疏水性和自清洁功能, 就是由于荷叶表面存在多尺度的粗糙结构 (见图 2). 另外, 固体表面的粗糙性和化学性质非匀质性也会带来所谓接触角滞后现象, 即液滴在固体表面上的接触角不唯一, 其最大接触角通常称为前进接触角, 其最小接触角称为后退接触角.

粗糙或化学性质非匀质界面的浸润性质也有很久的研究历史. 对这些复杂固体表面上接触角的刻画, 有两个著名的公式, 即 Wenzel 公式^[6] 和 Cassie 公式^[7]. Wenzel 公式表明粗糙界面上的宏观接触角的大小与粗糙程度及 Young 接触角之间满足如下关系:

$$\cos \theta_a = r \cos \theta_Y, \quad (1.2)$$

其中 r 表示固体表面的粗糙系数, 是粗糙表面面积与其对应光滑平面的面积之比. 易知粗糙系数 r 总是大于 1, 所以, 当 $\theta_Y > 90^\circ$ 时, 该公式使得宏观接触角比 Young 接触角大, 而当 $\theta_Y < 90^\circ$ 时, 该公式使得宏观接触角比 Young 接触角小. 这与我们的观察相符. 与 Wenzel 公式对应, Cassie 公式可用于刻画光滑非匀质界面上宏观接触角的大小. 假设固体表面有两种材料组成, 则 Cassie 公式为

$$\cos \theta_a = \lambda \cos \theta_{Y1} + (1 - \lambda) \cos \theta_{Y2}, \quad (1.3)$$

其中 θ_{Y1} 和 θ_{Y2} 分别是两种材料所对应的 Young 接触角, λ 表示第一种材料在该固体表面上所占的面积比例.

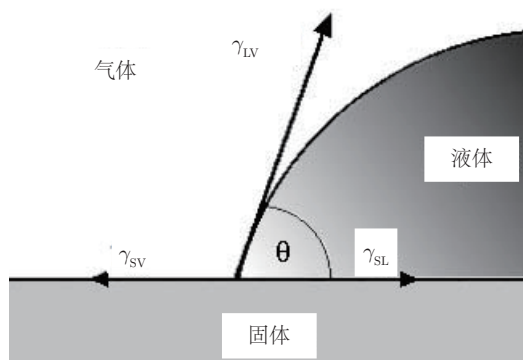


图 1 液气表面与固体表面的接触角

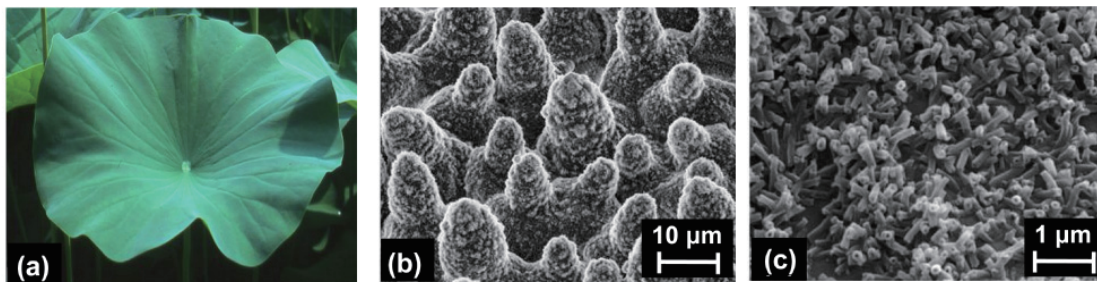


图 2 微观尺度下荷叶表面的粗糙结构^[5]

虽然上面两个公式可以定性解释一些自然现象, 从而被广泛使用, 但是它们却很少能够定量解释物理实验 (参见文献 [8, 9]). 而且, 这两个公式不能描述常见的接触角滞后现象. 最近关于这两个公式的正确性有很多争论 (参见文献 [8, 10–12]). 因此, 如何通过数学方法理解粗糙界面上的浸润现象, 寻找刻画宏观接触角大小的公式, 是一个值得研究的问题. 近年来, 该问题在数学领域也引起很多研究 (参见文献 [13–20]).

从数学上看, 粗糙界面上的浸润现象是一个带有复杂边条件的多尺度的自由界面问题, 对该问题的分析和计算都比较困难. 首先, 我们需要极小化系统中的总界面能, 该问题与极小曲面问题有密切联系. 当两相流界面与固体边界的接触线给定时, 该问题可以转化为标准的极小曲面问题 (参见文献 [21]). 然而, 浸润问题中的接触线也是可以自由变动的, 而且由于固体边界的粗糙性是在微观尺度, 而我们关心的是宏观的浸润现象, 所以需要对该问题做均匀化. 对自由界面问题进行均匀化分析并不简单 (参见文献 [22, 23]). 尤其是我们还要分析系统能量的局部极小解的性质. 其次, 动态浸润现象本质上是一个复杂的移动接触线问题. 正如我们所知, 移动接触线问题是流体力学中尚未完全解决的问题之一, 经典的流体无滑移边条件会产生无穷大的能量耗散^[24]. 为防止这种非物理的现象产生, 人们需要选择合适的边条件 (如文献 [25, 26]), 从而产生一些新的数学模型. 我们需要对这些数学模型进行分析, 用以理解复杂的浸润现象. 此外, 自由界面问题的数值求解是计算数学领域的难题之一, 虽然已经有很多方法, 如水平集方法和相场方法等. 将这些方法有效应用于粗糙界面中浸润现象问题仍非易事. 为有效模拟这些问题, 人们可能需要发展新的数值方法.

本文将主要介绍近些年对复杂浸润现象的一些数学方面的分析, 期望让有兴趣的读者对相关问题有大致了解. 本文的具体内容和大致结构简介如下. 第 2 节介绍描述浸润现象的数学模型, 包括静态能量模型及其发展问题的模型. 第 3 节介绍粗糙界面上宏观接触角的数学分析, 主要是对粗糙多尺度边条件的均匀化结果及其物理意义. 第 4 节介绍对静态接触角滞后现象的数学分析. 第 5 节介绍对动态接触角滞后现象的一些分析. 最后将进行简单的总结和展望.

2 数学模型

2.1 界面能极小模型

静态浸润现象, 当不考虑重力作用时, 可由系统中总界面能极小所刻画. 对一个具有固体边界的液气两相流系统, 其总界面能包括三部分: 固 - 液之间的界面能、固 - 气之间的界面能以及液 - 气之间的界面能. 因此, 系统总能量公式如下:

$$\mathcal{E} = \int_{\Sigma_{SL}} \gamma_{SL}(s) dS + \int_{\Sigma_{SV}} \gamma_{SV}(s) dS + \int_{\Sigma_{LV}} \gamma_{LV} dS, \quad (2.1)$$

其中 Σ_{SL} 、 Σ_{SV} 和 Σ_{LV} 表示固 - 液、固 - 气和液 - 气之间的界面, γ_{SL} 、 γ_{SV} 和 γ_{LV} 表示相应的能量密度 (等于表面张力). 通常情形下, γ_{LV} 为常数, 上述能量表达式中的第三项可以简化为 $\gamma_{LV}|\Sigma_{LV}|$, 这里 $|\Sigma_{LV}|$ 表示 Σ_{LV} 的 (2 维) Hausdorff 测度. 当固体表面为匀质界面时, (2.1) 中的前两项也可以做类似简化.

当两相流系统达到平衡状态时, 其系统总能量达到极小. 我们在一个区域 Ω 中考虑该问题, 设液体所占区域为 Ω_1 , 气体所占体积为 $\Omega_2 = \Omega \setminus \Omega_1$, 固体边界为 Γ_S , 是 $\partial\Omega$ 的一部分, 如图 3 所示. 如果

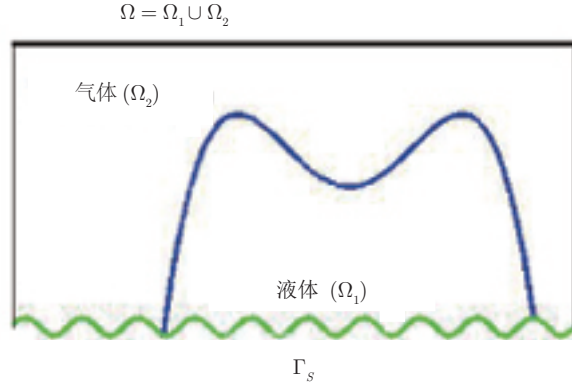


图 3 粗糙界面上浸润问题

假设液体的体积保持不变, $|\Omega_1| = V_0$, V_0 为给定常数, 那么系统的平衡态由如下能量极小问题所决定:

$$\min_{|\Omega_1|=V_0} \mathcal{E}(\Omega_1) = \int_{\partial\Omega_1 \cap \Gamma_S} \gamma_{SL}(s) dS + \int_{\partial\Omega_2 \cap \Gamma_S} \gamma_{SV}(s) dS + \gamma_{LV} |\partial\Omega_1 \cap \partial\Omega_2|. \quad (2.2)$$

2.2 相场模型

上述能量模型是明锐界面 (sharp-interface) 模型, 对其进行计算和分析都比较困难. 为方便, 人们也通过相场 (phase-field) 模型来研究该问题, 利用一个光滑的相场函数 ϕ 来表示液气两相所占据的区域. 两相之间界面是有一定宽度的模糊界面 (diffuse interface). 该模型中, 通常用 Ginzburg-Landau 能量泛函^[27] 逼近液与气之间的界面能, 并引入合适的固体边界的界面能项, 得到如下的能量泛函:

$$E_\varepsilon(\phi) = \int_{\Omega} \varepsilon |\nabla \phi|^2 + \frac{f(\phi)}{\varepsilon} dx + \int_{\Gamma_S} \gamma(\phi) dx, \quad (2.3)$$

其中 $f(\phi)$ 是自由能密度, 通常是一个双阱函数, 例如,

$$f(\phi) = \frac{(1 - \phi^2)^2}{4}, \quad \gamma = \frac{\gamma_{SL} + \gamma_{SV}}{2} + \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SV}}{2} \frac{(3\phi - \phi^3)}{2}.$$

静态浸润现象可由下述问题刻画:

$$\begin{aligned} & \inf_{\phi} E_\varepsilon(\phi) \\ & \text{s.t. } \int_{\Omega} \phi = c_0, \end{aligned} \quad (2.4)$$

其中 c_0 是一个常数.

为方便分析, 相场模型中 ϕ 可以取为 $H^1(\Omega)$ 中的函数. 极小化系统中的总能量可以通过求解泛函 (2.3) 所对应的梯度流方程得到. 例如, 其在 $H^{-1}(\Omega)$ 中的梯度流方程为 Cahn-Hilliard 方程

$$\begin{cases} \partial_t \phi = \Delta \mu, & \text{在 } \Omega \text{ 内,} \\ \mu = -\varepsilon \Delta \phi + \frac{f'(\phi)}{\varepsilon}, & \text{在 } \Omega \text{ 内,} \\ \partial_t \phi = \alpha \left(\varepsilon \partial_n \phi - \frac{\partial \gamma_{sf}(\phi)}{\partial \phi} \right), \quad \partial_n \mu = 0, & \text{在 } \partial\Omega \text{ 上,} \end{cases} \quad (2.5)$$

其中 $\alpha > 0$ 是一个松弛常数. 与经典的 Cahn-Hilliard 方程相比, 上述方程具有一个松弛的边界条件. 该条件可由 Onsager 变分原理推导出来 (参见文献 [28]), 描述了边界上的能量耗散. 方程 (2.5) 也可由带广义 Navier 滑移边条件 (GNBC) 的两相流模型推导出来, 该模型可以刻画移动接触线的运动 (参见文献 [26]). 本质上, 该两相流模型是 Navier-Stokes 方程和 Cahn-Hilliard 方程耦合的模型. 当系统中流体速度很小时, 我们忽略流体速度, 则该耦合模型就简化为方程 (2.5). 方程 (2.5) 描述了系统总界面能减小的过程, 从一定程度上刻画了浸润现象的动态行为. 因此, 方程 (2.5) 也可以作为动态浸润现象的简化模型.

2.3 两种能量模型之间关系

描述浸润现象的两种能量模型具有密切的联系. 例如, 假定自由能密度函数 $f(\phi)$ 在 ± 1 处达到局部极小, 当 ε 趋于 0 时, 由于 f 是双阱函数, ϕ 收敛于 ± 1 . 我们期望, 当 ε 趋于 0 时, 相场模型能够收敛到经典明锐界面能量模型. 该问题最早由 Modica^[29] 进行了研究. 她建立了光滑匀质界面上相场模型的收敛性. 在文献 [30], 我们将其分析推广至非匀质界面情形, 并证明了局部极小点的收敛性. 该结果可以用来理解非匀质界面上宏观接触角及其滞后现象.

关于变分问题的收敛性的严格理论基于 Γ 收敛理论^[31, 32]. 主要结论如下: 在有界变分泛函空间 $BV(\Omega)$ 中, 定义

$$I_\varepsilon(\phi) = \begin{cases} \int_\Omega \varepsilon |\nabla \phi|^2 + \frac{f(\phi)}{\varepsilon} dx + \int_{\Gamma_S} \gamma(\phi), & \text{若 } \int_\Omega \phi dx = c_0, \\ +\infty, & \text{其他,} \end{cases} \quad (2.6)$$

以及

$$\tilde{I}_0(\phi) = \begin{cases} \sigma |\partial \Omega_1 \cap \Omega| + \int_{\partial \Omega_1 \cap \partial \Omega} \tilde{\gamma}(x, 1) dS \\ \quad + \int_{\partial \Omega \setminus \partial \Omega_1} \tilde{\gamma}(x, -1) dS, & \text{若 } \phi = \pm 1, \text{ a.e. 且 } \int_\Omega \phi dx = c_0, \\ +\infty, & \text{其他,} \end{cases} \quad (2.7)$$

其中 $\Omega_1 = \{x \mid \phi(x) = 1\}$, $f(\cdot) \geq 0$ 是自由能密度,

$$\sigma = \int_{-1}^1 \sqrt{2f(r)} dr, \quad \tilde{\gamma}(x, t) = \inf_s \left\{ \gamma(x, s) + \left| \int_s^t \sqrt{2f(r)} dr \right| \right\}.$$

我们有如下命题:

命题 1 当 ε 趋于零时, 泛函 $I_\varepsilon(\phi)$ 在 $L^1(\Omega)$ 意义下 Γ -收敛于 \tilde{I}_0 .

特别地, 当 $f(\phi) = \frac{(1-\phi^2)^2}{4}$ 时, $\tilde{\gamma}(x, t) = \gamma(x, t)$, $\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (\Phi(\xi)')^2 d\xi$ 即为两相流界面的表面张力 γ_{LV} , 其中 $\Phi(\xi) = \tanh(\xi/\sqrt{2})$ 刻画了模糊界面中 ϕ 的结构 (参见文献 [33, 34]).

命题 1 的证明参见文献 [30]. 基于该命题, 我们也可建立变分问题局部极小点的收敛性质, 即如下定理:

定理 2 若 $\phi_0 \in BV(\Omega)$ 是 I_0 的在 L^1_{loc} 意义下的一个孤立局部极小点, 则存在序列 $\phi_{\varepsilon_j} \in BV(\Omega)$ 是 I_{ε_j} 在 L^1_{loc} 意义下的局部极小点, 且满足

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \|\phi_{\varepsilon_j} - \phi_0\|_{L^1} = 0, \quad (2.8)$$

其中

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \varepsilon_j = 0.$$

该定理证明中, 我们主要利用 Kohn 和 Sternberg^[35] 关于局部极小点的收敛性定理.

3 粗糙界面上浸润问题的均匀化理论

当固体边界为匀质平面时, 静态浸润问题从物理和数学上都比较简单, 其解为一平均曲率为常数的曲面 (球面), 该曲面与固体边界夹角为 Young 公式所刻画. 但当固体表面具有微观的粗糙结构时, 该问题将非常困难. 因为微观的结构影响了宏观接触角的大小, 这本质上是一个多尺度问题. 本节将介绍对浸润现象的一些主要均匀化结果.

3.1 相场模型的均匀化

首先考虑相场模型的均匀化方法^[36]. 我们采取的策略是先对变分问题 (2.4) 的 Euler-Lagrange 方程做渐近分析, 从形式上推导出均匀化的结果, 然后再利用变分 Γ 收敛理论严格证明相关结论.

易知, 相场能量模型 (2.4) 的 Euler-Lagrange 方程为

$$\begin{cases} -\varepsilon \Delta \phi - \frac{(\phi - \phi^3)}{\varepsilon} = c, & \text{在 } \Omega_\delta \text{ 内,} \\ \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial n} - \frac{\sigma}{2} \cos \theta_Y \left(x, \frac{x}{\delta} \right) s_\gamma(\phi) = 0, & \text{在 } \Gamma_\delta \text{ 上,} \\ \int_{\Omega} \phi dx = c_0, \end{cases} \quad (3.1)$$

其中 $\Gamma_\delta = \{(x, y) \mid y = \delta h(x, \frac{x}{\delta})\}$ 表示一个局部周期的粗糙边界, $s_\gamma(\phi) = \frac{3}{2}(1 - \phi^2)$. 这里假定固体表面也可能是非匀质的, $\theta_Y(x, \frac{x}{\delta})$ 是位置的函数, 并具有局部周期性. c 是一个 Lagrange 乘子, 是由 ϕ 积分等于常数引入的.

对该问题, 固定 ε , 考虑 δ 趋于 0 时的极限. 首先假定 ϕ 可以关于 δ 进行展开,

$$\phi = \phi_0 + \delta \phi_1 + \cdots,$$

通过渐近分析, 可以推导出其首项 ϕ_0 满足如下方程:

$$\begin{cases} -\varepsilon \Delta \phi_0 - \frac{(\phi_0 - \phi_0^3)}{\varepsilon} = c, & \text{在 } \Omega_0 \text{ 内,} \\ \varepsilon \frac{\partial \phi_0}{\partial n} - \frac{\sigma}{2} s_\gamma(\phi_0) \int_0^1 \cos \theta_Y(x, X) \sqrt{1 + (\partial_X h(x, X))^2} dX = 0, & \text{在 } \Gamma_0 \text{ 上,} \\ \int_{\Omega} \phi_0 dx = c_0, \end{cases} \quad (3.2)$$

其中 $\Gamma_0 = \{(x, y) \mid y = 0\}$, Ω_0 是以 Γ_0 为边界的区域. 利用 Γ -收敛理论, 我们也能够证明 (3.1) 所对应的变分问题收敛于 (3.2) 的变分问题.

首先, 假设 $h \geq 0$, 从而有 $\Omega_\delta \subset \Omega_0$. 方程 (3.2) 的解是如下变分问题的极小点:

$$\min_{\phi \in V} F(\phi) := \int_{\Omega_0} \left(\frac{\varepsilon}{2} |\nabla \phi|^2 + \frac{f(\phi)}{\varepsilon} \right) dx - \frac{\varepsilon \sigma}{2} \int_{\Gamma_0} B(x) \frac{(3\phi - \phi^3)}{4} dS, \quad (3.3)$$

其中

$$B(x) = \int_0^1 \cos(\theta_s(x, X)) \sqrt{1 + (\partial_X h(x, X))^2} dX$$

且

$$V = \left\{ \phi \in H^1(\Omega_0) : \int_{\Omega_0} \phi dx = c_0, \text{ 在 } \partial\Omega \setminus \Gamma \text{ 上} \right\}.$$

类似地, 方程 (3.1) 对应着变分问题

$$\min_{\phi^\delta \in V} F^\delta(\phi^\delta), \quad (3.4)$$

其中

$$F^\delta(\phi^\delta) := \begin{cases} \int_{\Omega_\delta} \frac{\varepsilon}{2} |\nabla \phi^\delta|^2 + \frac{f(\phi^\delta)}{\varepsilon} dx - \frac{\varepsilon \sigma}{2} \int_{\Gamma_\delta} \cos \theta_s \frac{(3\phi^\delta - (\phi^\delta)^3)}{4} dS, & \phi^\delta \in V^\delta, \\ +\infty, & \phi^\delta \in V \setminus V^\delta. \end{cases} \quad (3.5)$$

V 的子空间 V^δ 定义为

$$V^\delta = \left\{ \phi \in H^1(\Omega_\delta) : \int_{\Omega_\delta} \phi = c_0 \right\}.$$

这里将 $F^\delta(\phi^\delta)$ 定义在 V 上, 而不是 V^δ , 是为了方便利用 Γ 收敛理论 (参见文献 [31]).

定理 3 设 F^δ 和 F 如 (3.3) 和 (3.5) 所定义, 则有

- (i) 当 $\delta \rightarrow 0$ 时, 泛函 F^δ 在 $H^1(\Omega)$ 弱拓扑意义下 Γ -收敛于 F ;
- (ii) 对任意 $\delta > 0$, 设 ϕ^δ 是 F^δ 在 V 中的极小点, 那么存在一个子列, 不妨仍记为 ϕ^δ , 在 $H^1(\Omega)$ 中弱收敛一个函数 ϕ , 且 ϕ 是 F 的极小点.

该定理的证明参见文献 [36, 定理 5.1] 的证明, 这里的边界条件做了稍微改变.

方程 (3.2) 中的边界条件可以导出经典 Wenzel 和 Cassie 公式. 其推导过程如下. 注意到 ϕ_0 决定了一个厚度为 ε 的模糊界面, 其与固体表面的边界相交, 如图 4 所示. 对 (3.2) 中的边条件跨模糊界面积分, 注意到

$$\int_{\text{int} \cap \Gamma_0} \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial n} \frac{\partial \phi}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial m} \frac{\partial \phi}{\partial x} dx \cos \theta_e = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \left(\frac{\partial \phi}{\partial m} \right) dm \cos \theta_e = \sigma \cos \theta_e,$$

以及

$$\begin{aligned} \int_{\text{int} \cap \Gamma_0} \frac{\sigma}{2} s_\gamma(\phi) \left(\int_0^1 \cos \theta_Y(x, X) \sqrt{1 + (\partial_X h(x, X))^2} dX \right) \frac{\partial \phi}{\partial x} dx \\ = \sigma \int_0^1 \cos \theta_Y(x, X) \sqrt{1 + (\partial_X h(x, X))^2} dX, \end{aligned}$$

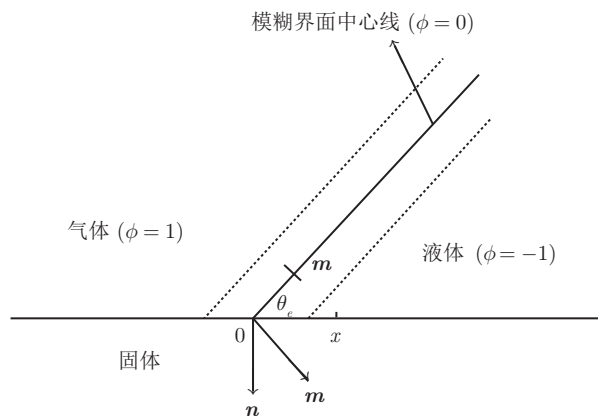


图 4 模糊界面的接触角

可得到

$$\cos \theta_e = \int_0^1 \cos \theta_Y(x, X) \sqrt{1 + (\partial_X h(x, X))^2} dX. \quad (3.6)$$

对于几何粗糙界面, θ_Y 是常数, 我们可以得到

$$\cos \theta_e = r(x_0) \cos \theta_Y, \quad (3.7)$$

其中

$$r(x_0) = \int_0^1 \sqrt{1 + (\partial_X h(x_0, X))^2} dX$$

表示接触点 x_0 附近粗糙界面与等效光滑界面的面积比. 易知这就是经典的 Wenzel 公式. 而当固体表面光滑 ($h \equiv 0$) 时, 上述方程简化为

$$\cos \theta_e = \int_0^1 \cos \theta_Y(x_0, X) dX. \quad (3.8)$$

特别地, 如果固体表面由两种材料组成, 则该方程简化为

$$\cos \theta_e = \lambda(x_0) \cos \theta_{Y1} + (1 - \lambda(x_0)) \cos \theta_{Y2}, \quad (3.9)$$

其中 $\lambda(x_0)$ 是 x_0 附近第一种材料所占的面积比例, 显然这就是经典 Cassie 公式.

上述对二维问题的分析可以自然地推广至三维情形 (参见文献 [37]). 虽然上述分析验证了经典 Wenzel 和 Cassie 公式, 但是因为使用了模糊界面的模型, 我们固定 ε , 让粗糙系数 δ 趋于零, 这本质上可能对应于 δ 小于 ε 的情形. 考虑到很多实际问题中界面厚度可能要小于粗糙尺度, 为了研究一般情形下宏观接触角大小, 我们需要考虑明锐界面的模型的均匀化.

3.2 明锐界面模型的均匀化

对浸润现象明锐界面模型的均匀化, 在数学上人们从不同角度对该问题进行了研究. 例如, Alberti 和 DeSimone^[13] 对几何粗糙界面的变分问题进行了研究, 他们的模型假设气体可以被液体覆盖在粗糙空隙中, 他们推导了均匀化的模型, 并且证明了该模型解的上下界对应于 Wenzel 状态和 Cassie-Baxter 状态. Caffarelli 和 Mellet^[15] 对化学性质不均匀界面的情形研究了其均匀化结果. Chen 等^[38] 对几何粗糙的情形证明了问题的全局极小解收敛于 Wenzel 公式所对应的均匀化解. 下面将主要介绍我们的分析结果.

我们考虑三维的明锐界面模型. 如图 5 所示, 假定周期性粗糙固体边界由下式给出:

$$x = h_\delta(x, y) = \delta h\left(\frac{y}{\delta}, \frac{z}{\delta}\right),$$

$h(Y, Z)$ 是在 Y 和 Z 方向上周期为 1 的光滑函数. 假定液 - 气界面 $z = u(x, y)$ 存在于一个有界区域 $[h_\delta, 1] \times [0, N\delta] \times [-M, M]$ 中, 且满足 $u(1, y) = 0$. 假设 u 在 y 方向上为周期函数. 无量纲化之后, 此系统中的总界面能可写为

$$\begin{aligned} E^{\delta, N}[u] &= \frac{1}{N\delta} \int_0^{N\delta} \int_{h_\delta}^1 \sqrt{1 + |\nabla u(x, y)|^2} dx dy \\ &\quad - \frac{\cos \theta_Y}{N\delta} \int_0^{N\delta} \sqrt{1 + (h'_\delta(y))^2} u(h_\delta, y) dy. \end{aligned} \quad (3.10)$$

其中 $v^* = k(1-x)$ ($k = \cot \theta$) 为 (3.13) 中能量 $E(v)$ 在 $\mathbf{X} = \{v \in C^1([0,1]) \mid v(1) = 0\}$ 中的极小点.

该定理表明, $E^{\delta,N}$ 的全局极小所对应的曲面收敛于一个平面, 该平面与左边等效边界的夹角为 $\hat{\theta}$, 满足

$$\cos \hat{\theta} = \int_0^1 \int_0^1 \sqrt{1 + |\nabla h(Y, Z)|^2} dY dZ \cos \theta_Y. \quad (3.15)$$

显然这就是经典 Wenzel 方程. 换句话说讲, 如果考虑系统的全局极小时, 宏观接触角满足经典 Wenzel 方程. 上述分析也可以推广至化学性质不均匀界面情形, 类似可以推导出系统全局极小点在均匀化意义下满足经典 Cassie 方程:

$$\cos \hat{\theta} = \int_0^1 \int_0^1 \cos \theta(Y, Z) dY dZ. \quad (3.16)$$

3.3 局部极小解的均匀化

上述分析主要针对变分问题的全局极小. 实际问题中, 往往需要考虑系统的局部极小满足的性质, 因为在物理实验中, 达到系统的全局极小往往比较困难. 在文献 [30] 中, 我们考虑了一个二维问题, 假设固体边界为非匀质界面, 分析了系统能量局部极小点所满足的性质. 我们严格证明了局部极小点所对应的接触角只依赖于接触点的位置, 而非由经典 Wenzel 和 Cassie 公式给定. 在文献 [39] 中, 我们分析了三维情形, 推导出新的一个修正的 Cassie 公式. 其主要结果如下.

为简单起见, 先考虑光滑非匀质界面, 在问题 (3.11) 中, 假设 $h \equiv 0$, 而 θ_Y 具有周期性的分布. 假定两相流界面 u 是某光滑界面在固体边界附近具有小扰动, 即令

$$u(x, y) = u_0(x) + \delta u_1\left(x, \frac{y}{\delta}\right) + \cdots, \quad (3.17)$$

通过渐近分析, 我们发现 $u_0(x)$ 满足

$$u_0(x) = k(1-x),$$

而其宏观接触角由以下公式给出:

$$\cos \theta_e = \frac{k}{1+k^2} = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta \cos \theta_Y(y, \psi_\delta(y)) dy, \quad (3.18)$$

其中 $\{(x, z) \mid x = 0, z = \psi_\delta(y)\}$ 表示两相流界面与固体边界的交线 (接触线). 我们称 (3.18) 为修正 Cassie 公式.

修正 Cassie 公式与经典 Cassie 公式 (3.16) 有着根本的区别. (3.16) 表明宏观接触角为固体表面上 Young 接触角的面平均, 而 (3.18) 表明, 宏观接触角应为在接触线上 Young 接触角的平均. 换句话说讲, 如果考虑局部极小点, 其宏观接触角不能由经典 Cassie 公式所刻画. 修正 Cassie 公式与物理实验结果相符合 (参见文献 [12, 40]). 这些分析可以推广至几何粗糙界面的情形, Xu^[41] 推导出一个修正的 Wenzel 公式, 并通过变分方法严格证明了渐近分析的结果.

4 拟静态接触角滞后现象的分析

如前所述, 粗糙界面上的浸润问题, 其能量泛函具有许多局部极小点, 而这会影响到实际过程中材料的浸润性质. 一般来讲, 液体的前进接触角不等于其后退接触角, 这就是接触角滞后现象. 如何定量理解接触角滞后现象, 是实际应用中非常重要的问题 (如文献 [42, 43]), 因此也引起数学领域对该问

题的很多兴趣. 例如, Caffarelli 和 Mellet^[16] 证明了非匀质界面上能量泛函问题的局部极小所对应的接触角在某区间内, 这对应着接触角滞后现象. Alberti 和 DeSimone^[20] 假定接触线移动具有与变化率无关 (rate-independent) 的能量耗散, 他们构造了一个接触角滞后现象的变分模型.

在文献 [30] 中, 我们对二维浸润问题做了一些直接的分析 and 计算. 考虑非匀质界面上拟静态浸润问题, 我们发现系统中前进接触角等于系统中的最大 Young 接触角, 后退接触角等于系统中的最小 Young 接触角, 这定量解释了二维情形下的接触角滞后现象. 例如, 如图 6 所示, 考虑一个二维管道, 其表面由两种材料组成, 对应的 Young 接触角分别是 θ_A 和 θ_B , 且不妨令 $\theta_A < \theta_B$. 管道总长度为 $2L$, 在中间部分 $[-L/2, L/2]$, 两种材料周期性排列. 假设共有 k 个周期, 每个周期内两种材料所占面积 (长度) 都为 $L/(2k)$. 设 Ω_1 和 Ω_2 表示液体 (流体 1) 和气体 (流体 2) 所占的区域. 记 $\alpha = \frac{|\Omega_1|}{4Lh}$ 为液体所占体积比例. 我们缓慢改变液体的体积, 考虑拟静态过程, 则系统处于平衡状态, 两相流界面的曲率是常数. 因此, 对于给定液体体积以及接触角的大小, 我们总可以显式求出接触点的位置

$$x = \frac{1}{2} \frac{h}{\cos^2 \theta} \left(\left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) - \cos \theta \sin \theta \right) + 2\alpha L. \quad (4.1)$$

由此可以由能量公式 (2.1) 显式计算系统中界面能的大小. 为方便, 我们引入无量纲的相对位置

$$\hat{x} = \frac{x - L}{h},$$

则无量纲的界面能为

$$\begin{aligned} \hat{E}(\alpha, \theta) &= \frac{\gamma_{LV}|\Sigma_{LV}| + \gamma_{SL}|\Sigma_{SL}| + \gamma_{SV}|\Sigma_{SV}|}{\gamma_{LV}h} \\ &= C + \begin{cases} \frac{\pi - 2\theta}{\cos \theta} - 2\hat{x} \cos \theta_A, & \hat{x} \leq -\frac{L}{2h}, \\ \frac{\pi - 2\theta}{\cos \theta} + \frac{(L - 2\Delta x) \cos \theta_A}{h} - \frac{2I_x \Delta x (\cos \theta_A + \cos \theta_B)}{h} \\ - 2 \left(\hat{x} - \frac{(2I_x + 1)\Delta x}{h} + \frac{L}{2h} \right) \hat{\beta}, & -\frac{L}{2h} \leq \hat{x} \leq \frac{L}{2h}, \\ \frac{\pi - 2\theta}{\cos \theta} - 2\hat{x} \cos \theta_B, & \hat{x} \geq \frac{L}{2h}, \end{cases} \end{aligned} \quad (4.2)$$

其中 $I_x = \left[\frac{2\hat{x}h + L}{4\Delta x} \right]$ 是数 $\frac{2\hat{x}h + L}{4\Delta x} = \frac{x - L/2}{2\Delta x}$ 的整数部分, 表示被液体完全占据的周期个数, 而

$$\hat{\beta} = \begin{cases} \cos \theta_A & \text{若 } \frac{2\hat{x}h + L}{4\Delta x} - I_x \leq \frac{1}{2}, \\ \cos \theta_B, & \text{其他.} \end{cases}$$

给定 α , 我们能够计算能量极小问题的极小点. 但是由于系统中极小点不唯一, 我们采取的策略是逐渐增大或减小 α 的值来模拟一个准静态过程. 当 α 改变时, 我们利用上一步的解作为初值, 按照 α 改变的方向搜索问题第一个局部极小点作为该步的解. 我们的一个计算结果由图 7 所示, 该图显示了不同情形下接触角和接触点的变化情形, 这里选择 $k = 15$. 我们可以看到清晰的接触角滞后现象, 其前进接触角与后退接触角分别等于系统中的最大和最小 Young 接触角, 这也验证了我们的分析结果.

上述分析只是针对二维情形, 对于有些特殊的三维问题, 我们可以结合修正的接触角公式 (如修正 Cassie 公式) 来定量刻画接触角滞后现象 (参见文献 [39]). 但是对于一般的三维问题, 因为接触线位置和形状的复杂性, 我们仍不能给出可以定量预测接触角滞后现象的理论结果. 这需要进一步研究和数值模拟.

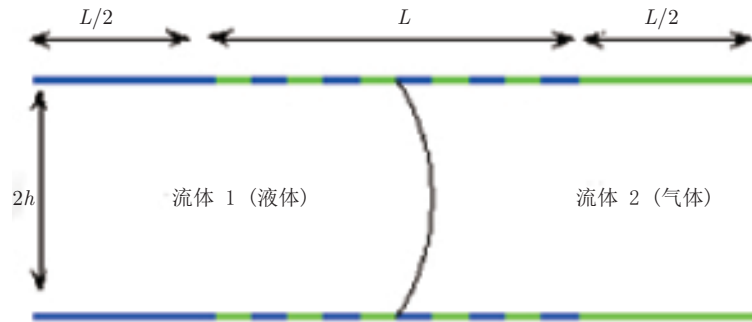


图 6 边界由两种材料周期排列成的管道^[30]

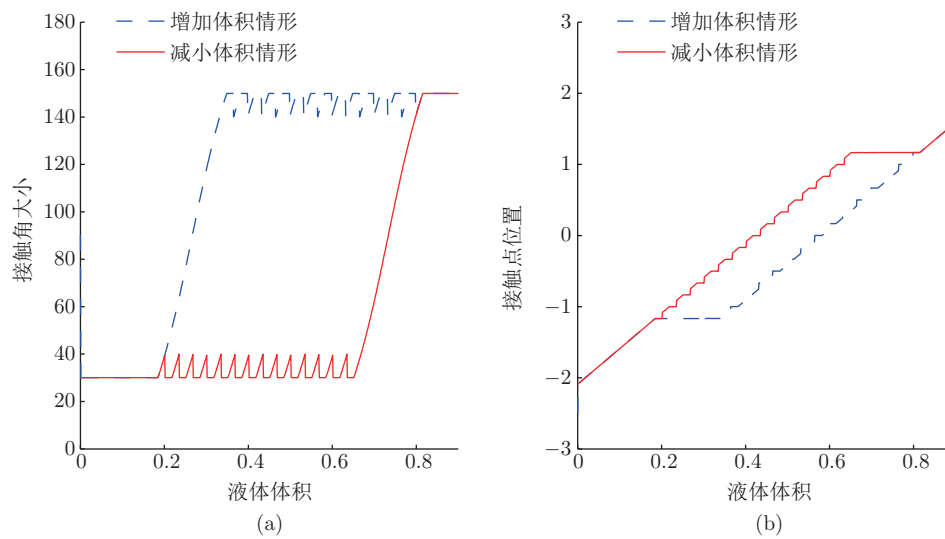


图 7 接触角和接触点随体积变化 (α 增大或减小) 而变化的情形, 其中 $k = 15$, $\theta_A = 30^\circ$, $\theta_B = 150^\circ$

5 时间发展的浸润现象模型的分析

如前所述, 当流体运动比较缓慢, 其能量耗散不占主要部分时, 浸润现象可用带松弛边条件的 Cahn-Hilliard 方程 (2.5) 刻画. 文献 [44] 基于关于解的一个 L^∞ 估计, 证明了该问题强解的长时间存在性, 并通过渐近分析, 研究了该问题的明锐界面极限. 下面只介绍渐近分析的结果, 并将之用于理解一些动态浸润现象.

考虑当 ε 趋于 0 时, 我们发现短接触角保持不变, 而界面变成曲率为常数的圆弧. 如果考虑长时间行为, 则引入新的时间变量 $s = \varepsilon t$. 方程 (2.5) 变为

$$\begin{cases} \partial_s \phi = \varepsilon^{-1} \Delta \mu, & \text{在 } \Omega \text{ 内,} \\ \mu = -\varepsilon \Delta \phi + \frac{f'(\phi)}{\varepsilon}, & \text{在 } \Omega \text{ 内,} \\ \partial_s \phi = \alpha \left(\partial_n \phi - \varepsilon^{-1} \frac{\partial \gamma_{sf}(\phi)}{\partial \phi} \right), \quad \partial_n \mu = 0, & \text{在 } \partial \Omega \text{ 上.} \end{cases} \quad (5.1)$$

考虑图 8(a) 中的情形, 一个液滴在固体表面的扩展. 由方程 (5.1), 我们可以推导出接触角 β 满足一个

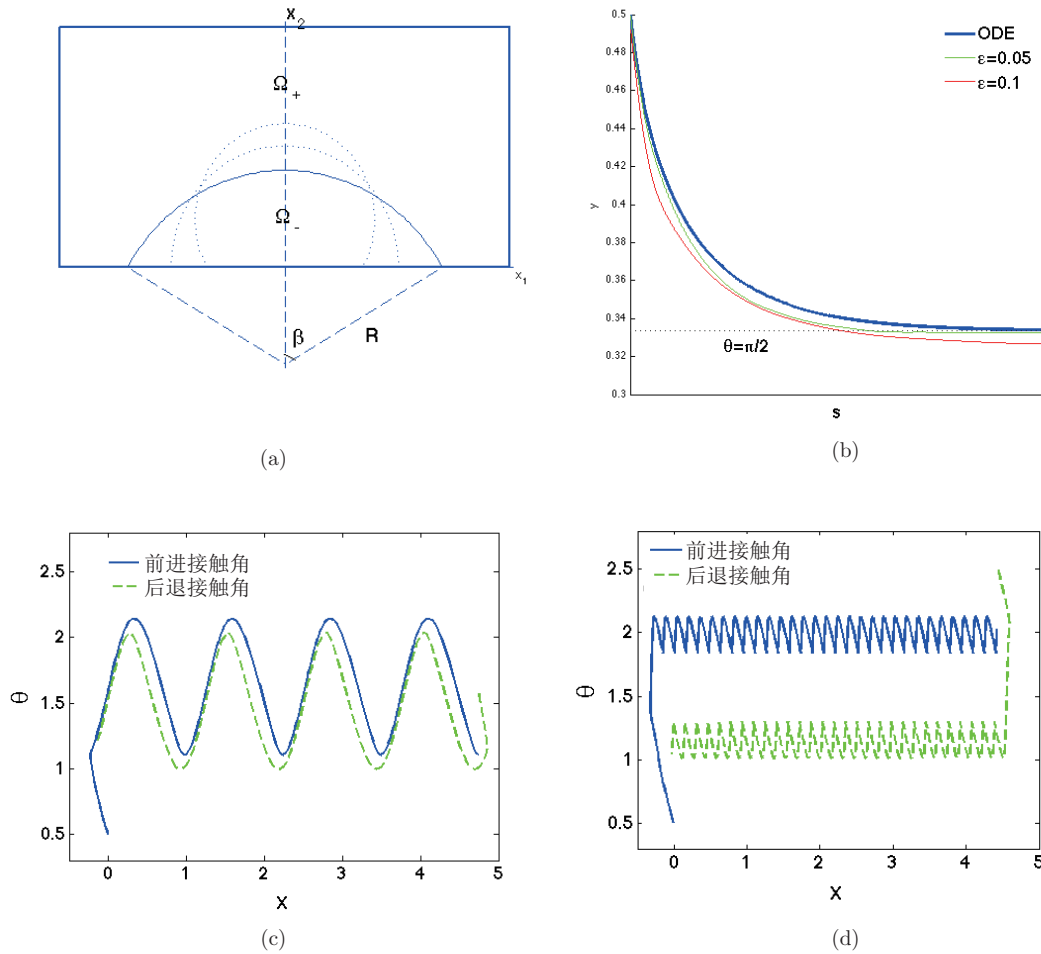


图 8 Young 接触角 $(\theta_Y(x))$ 光滑变化非均匀界面上前进和后退接触角. (a) 液滴形状随时间变化; (b) 动态接触角随时间的变化; (c) $k=5$; (d) $k=40$

非线性常微分方程

$$\frac{d}{ds}\beta(s) = \frac{\alpha}{\sqrt{A}} \frac{(\beta - \sin \beta \cos \beta)^{3/2} [\cos \beta - \cos \theta_Y]}{\sin \beta [\sin \beta - \beta \cos \beta]}, \quad (5.2)$$

其中 A 表示液滴体积. 按照该方程, β 逐渐演化为平衡状态的接触角. 我们用数值方法验证了该极限方程的正确性. 我们用一个凸分裂的数值格式求解 Cahn-Hilliard 方程^[45], 计算了两个不同的 ε . 我们发现, 随着 ε 的减小, 接触角随时间的变化收敛于常微分方程的解 (见图 8).

利用这种思想, 我们还可以考虑化学性质不均匀界面上的动态浸润现象 (参见文献 [46]). 考虑类似于图 6 所示的固壁非均匀的管道内的浸润现象. 与上节的拟静态分析不同, 假定按照一定速度往管道中增加或减小流体的体积. 考察该管道内带对流项的 Cahn-Hilliard 方程, 将 (5.1) 中第一行的方程改为

$$\partial_s \phi + u_x \partial_x \phi = \varepsilon^{-1} \Delta \mu.$$

通过类似的渐近分析, 我们可以推导出接触角 θ 和接触点相对位置 \hat{x} 满足如下常微分方程:

$$\begin{cases} \theta_t = \left[\hat{\alpha} \frac{\cos \theta - \cos(\theta_Y(h\hat{x}))}{\sin \theta} + v \right] \tilde{g}(\theta), \\ \hat{x}_t = -\hat{\alpha} \frac{\cos \theta - \cos(\theta_Y(h\hat{x}))}{\sin \theta}, \end{cases} \quad (5.3)$$

其中

$$\tilde{g}(\theta) = \frac{\cos^3(\theta)}{\cos \theta + (\theta - \frac{\pi}{2}) \sin \theta},$$

v 刻画了液体体积改变的速度.

利用上述分析结果, 我们期望可以理解更复杂的动态浸润现象. 一个典型的数值结果如图 8 所示, 这里假定固壁上 Young 接触角不是分片常数, 而是一个光滑函数 $\theta_Y(x) = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{6} \sin(kx)$. 对于不同的 k , 我们计算出前进和后退接触角的变化. 这里令 $\alpha = 10$, $v = \pm 0.5$. 数值结果显示了清晰的接触角滞后现象.

6 总结与展望

本文回顾了数学方面对浸润现象的一些分析结果. 我们对一个带复杂边条件自由界面问题做均匀化, 验证了经典接触角公式成立的条件, 并推导出一些新的接触角公式. 我们利用不同模型, 对接触角滞后现象进行了理论分析. 这些分析结果能够帮我们认识自然界丰富有趣的浸润现象.

因为篇幅限制和我们水平有限, 本文没有涉及浸润问题中一些重要的问题. 例如, 我们未介绍粗糙界面上 Wenzel 状态和 Cassie-Baxter 状态 (气泡存在于粗糙界面空隙的状态) 之间的转换 (wetting transition) [47], 这本质是一个寻找鞍点的问题 (参见文献 [48]). 再如, 我们没有涉及流体运动, 尤其是与移动接触线相关的动态浸润现象, 其建模、计算和分析都有很多本质的困难 (参见文献 [3]). 另外, 我们也没有涉及电解质溶液在电场条件下的电浸润 (electrowetting) [49] 等问题.

参考文献

- 1 de Gennes P G. Wetting: Statics and dynamics. *Rev Modern Phys*, 1985, 57: 827–863
- 2 de Gennes P G, Brochard-Wyart F, Quere D. *Capillarity and Wetting Phenomena*. Berlin: Springer, 2003
- 3 Bonn D, Eggers J, Indekeu J, et al. Wetting and spreading. *Rev Modern Phys*, 2009, 81: 739–805
- 4 Young T. An essay on the cohesion of fluids. *Philos Trans R Soc Lond Ser A Math Phys Eng Sci*, 1805, 95: 65–87
- 5 Costa M N, Veigas B, Jacob J M, et al. A low cost, safe, disposable, rapid and self-sustainable paper-based platform for diagnostic testing: Lab-on-paper. *Nanotechnology*, 2014, 25: 094006
- 6 Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind Eng Chem*, 1936, 28: 988–994
- 7 Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546–551
- 8 Gao L, McCarthy T J. How Wenzel and Cassie were wrong. *Langmuir*, 2007, 23: 3762–3765
- 9 Gao L, McCarthy T J. Reply to “Comment on How Wenzel and Cassie Were Wrong by Gao and McCarthy”. *Langmuir*, 2007, 23: 13243–13243
- 10 Mchale G. Cassie and Wenzel: Were they really so wrong. *Langmuir*, 2007, 23: 8200–8205
- 11 Marmur A, Bittoun E. When Wenzel and Cassie are right: Reconciling local and global considerations. *Langmuir*, 2009, 25: 1277–1281
- 12 Erbil H Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review. *Surface Sci Rep*, 2014, 69: 325–365
- 13 Alberti G, DeSimone A. Wetting of rough surfaces: A homogenization approach. *Proc R Soc Lond Ser A Math Phys Eng Sci*, 2005, 451: 79–97
- 14 DeSimone A, Grunewald N, Otto F. A new model for contact angle hysteresis. *Netw Heterogeneous Media*, 2007, 2: 211–225

- 15 Caffarelli L A, Mellet A. Capillary drops on an inhomogeneous surface. *Contemp Math*, 2007, 446: 175–202
- 16 Caffarelli L A, Mellet A. Capillary drops: Contact angle hysteresis and sticking drops. *Calc Var Partial Differential Equations*, 2007, 29: 141–160
- 17 Turco A, Alouges F, DeSimone A. Wetting on rough surfaces and contact angle hysteresis: Numerical experiments based on a phase field model. *ESAIM Math Model Numer Anal*, 2009, 43: 1027–1044
- 18 Mellet A, Nolen J. Capillary drops on a rough surface. *Interfaces Free Bound*, 2012, 14: 167–184
- 19 Kim I, Mellet A. Liquid drops sliding down an inclined plane. *Trans Amer Math Soc*, 2014, 366: 6119–6150
- 20 Alberti G, DeSimone A. Quasistatic evolution of sessile drops and contact angle hysteresis. *Arch Ration Mech Anal*, 2011, 202: 295–348
- 21 Modica L. The gradient theory of phase transitions and the minimal interface criterion. *Arch Ration Mech Anal*, 1987, 98: 123–142
- 22 Nevard J, Keller J B. Homogenization of rough boundaries and interfaces. *SIAM J Appl Math*, 1997, 57: 1660–1686
- 23 Caffarelli L. The homogenization of surfaces and boundaries. *Bull Braz Math Soc (NS)*, 2013, 44: 755–775
- 24 Huh C, Scriven L. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *J Colloid Interface Sci*, 1971, 35: 85–101
- 25 Jacqmin D. Contact-line dynamics of a diffuse fluid interface. *J Fluid Mech*, 2000, 402: 57–88
- 26 Qian T, Wang X P, Sheng P. Molecular scale contact line hydrodynamics of immiscible flows. *Phys Rev E (3)*, 2003, 68: 016306
- 27 Cahn J. Critical point wetting. *J Chem Phys*, 1977, 66: 3667–3672
- 28 Qian T, Wang X P, Sheng P. A variational approach to moving contact line hydrodynamics. *J Fluid Mech*, 2006, 564: 333–360
- 29 Modica L. Gradient theory of phase transitions with boundary energy. *Ann Inst H Poincaré Anal Non Linéaire*, 1987, 4: 487–512
- 30 Xu X, Wang X P. Analysis of wetting and contact angle hysteresis on chemically patterned surfaces. *SIAM J Appl Math*, 2011, 71: 1753–1779
- 31 Braids A. Γ -Convergence for Beginners. *Oxford Lecture Series in Mathematics and its Applications*, vol. 22. Oxford: Oxford University Press, 2002
- 32 Dal Maso G. *Introduction to Γ -Convergence*. Boston: Birkhäuser, 1993
- 33 Caginalp G. An analysis of a phase field model of a free boundary. *Arch Ration Mech Anal*, 1986, 92: 205–245
- 34 Caginalp G, Fife P C. Dynamics of layered interfaces arising from phase boundaries. *SIAM J Appl Math*, 1988, 48: 506–518
- 35 Kohn R V, Sternberg P. Local minimizers and singular perturbations. *Proc Roy Soc Edinburgh Sect A*, 1989, 111: 69–84
- 36 Xu X, Wang X P. Derivation of the Wenzel and Cassie equations from a phase field model for two phase flow on rough surface. *SIAM J Appl Math*, 2010, 70: 2929–2941
- 37 Xu X. Analysis for wetting on rough surfaces by a three-dimensional phase field model. *Discrete Contin Dyn Syst Ser B*, 2016, 21: 2839–2850
- 38 Chen X, Wang X P, Xu X. Effective contact angle for rough boundary. *Phys D*, 2013, 242: 54–64
- 39 Xu X, Wang X P. The modified Cassie's equation and contact angle hysteresis. *Colloid Polym Sci*, 2013, 291: 299–306
- 40 Raj R, Enright R, Zhu Y, et al. Unified model for contact angle hysteresis on heterogeneous and superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2012, 28: 15777–15788
- 41 Xu X. Modified Wenzel and Cassie equations for wetting on rough surfaces. *SIAM J Appl Math*, 2016, 76: 2353–2374
- 42 Kusumaatmaja H, Yeomans J M. Modeling contact angle hysteresis on chemically patterned and superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2007, 23: 6019–6032
- 43 Vedantam S, Oanchagnula M V. Constitutive modeling of contact angle hysteresis. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 321: 393–400
- 44 Chen X, Wang X P, Xu X. Analysis of the Cahn-Hilliard equation with a relaxation boundary condition modeling the contact angle dynamics. *Arch Ration Mech Anal*, 2014, 213: 1–24
- 45 Gao M, Wang X P. A gradient stable scheme for a phase field model for the moving contact line problem. *J Comput Phys*, 2011, 231: 1372–1386
- 46 Wang X P, Xu X. A dynamic theory for contact angle hysteresis on chemically rough surface. *Discrete Contin Dyn Syst*, 2017, 37: 1061–1073
- 47 Bonn D, Ross D. Wetting transitions. *Rep Progr Phys*, 2001, 64: 1085–1163
- 48 Ren W. Wetting transition on patterned surfaces: Transition states and energy barriers. *Langmuir*, 2014, 30: 2879–

Mathematical analysis for wetting on rough surface

XU XianMin & WANG XiaoPing

Abstract Wetting on rough surface is a common phenomenon in nature and our daily life. It has many applications in some industry processes, such as painting, printing, etc. Nevertheless, the theoretical understanding for wetting on rough surface is not complete. There are some controversies on some well-known formulae, such as the Wenzel and Cassie equations. In this paper, we review some mathematical analysis for this problem, including homogenization for wetting problem on rough surface and analysis for contact angle hysteresis. We show how mathematics helps us to understand the complicated wetting phenomenon.

Keywords wetting, homogenization, free-boundary problem

MSC(2010) 41A60, 49J45, 76T10

doi: 10.1360/N012017-00153