



现代力学丛书

表面与界面 物理力学

赵亚溥 著



科学出版社

内 容 简 介

表面与界面物理力学主要是从“固-气”“固-液”“固-固”等界面的原子、分子结构的微观物理和化学的性质出发，以分子间力为基础，预见其对纳微米结构和系统的力学性能的影响，以及所引起的接触、黏附、界面强度、摩擦润滑等问题。

本书由3篇、16章和7个附录组成。上篇讨论表面与界面物理力学的基础知识。中篇讨论移动接触线问题、分离压力、前驱膜、受限液体与纳流动的界面滑移、内角润湿、液滴蒸发等。下篇讨论表面和界面演化动力学，介绍表面与界面扩散与演化动力学、相场动力学方法在表面与界面物理力学中的应用。

本书的读者对象为应用数学、力学、表面与界面物理、化学、纳微系统、摩擦润滑、材料科学等领域高年级本科生、研究生、教师和科研人员。

图书在版编目(CIP)数据

表面与界面物理力学/赵亚溥著。—北京：科学出版社，2012

(现代力学丛书)

ISBN 978-7-03-035786-1

I. ①表… II. ①赵… III. ①物理力学-研究 IV. ①O369

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 243433 号

责任编辑：李 欣 / 责任校对：刘小梅

责任印制：钱玉芬 / 封面设计：耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年10月第 一 版 开本：B5(720×1000)

2012年10月第一次印刷 印张：38

字数：740 000

定价：138.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

《现代力学丛书》编委会

主 编：郑哲敏

副主编：白以龙

编 委：(按汉语拼音排序)

白以龙 樊 菁 洪友士

胡文瑞 李家春 王自强

吴承康 俞鸿儒 郑哲敏

丛 书 序

《现代力学丛书》是由中国科学院力学研究所编著的一套丛书，由科学出版社出版。本丛书作者为中国科学院力学研究所科研人员、客座研究人员和其他相关人员。出版本丛书的目的是为了总结和提高我们近年来的科学研究成果，并促进相关学科领域的开拓。中国科学院力学研究所自成立以来，既从事基础研究，也以基础研究为手段，参与和承担了国家和部门委托的许多任务，取得了一系列重要的成果。我们认为，将这些成果分类整理、系统化，并加以提高，在此基础上出版专著，是一件很有价值的事，既有利于中国科学院力学研究所科研工作的进一步提高，也有利于为广大读者获取新的知识，共同促进力学学科的繁荣发展。

本丛书可供相关专业的科研人员和研究生参考。

郑哲敏

二〇〇九年二月于北京

前　　言

我撰写《表面与界面物理力学》一书的驱动力主要来自两个方面：首先，近年来随着纳微米技术的发展，表面和界面效应凸显，越来越多的力学工作者以纳微尺度的表面和界面力学这一新兴交叉学科为研究主线，国际上此方面的文献已经开始大量涌现，很多结果精彩纷呈；其次，虽然国际上表面与界面物理、表面与界面化学、表面与界面物理化学的名著很多，但令人遗憾的是，迄今仍没有一本专著从表面和界面的微观物理、物理化学等出发，以探讨表面或界面的变形和流动为主的专著。虽然有的专著或多或少地包含有表面弹性力学以及纳微流动的章节，但鲜有从连续统角度出发、以分子间力为抓手，来综合讨论固-液、固-固、固-气、固-生物等界面物理力学行为的专著。

本书如能起到抛砖引玉、管窥表面与界面物理力学的初步框架之效果，吸引更多的学者和研究生进入到这个令人激动、正在成型中的研究领域的话，便欣然告慰了。著者所领导的中国科学院力学研究所“纳微系统与物理力学”课题组十余年来一直结合纳微系统的研究，在纳微尺度表面与界面力学领域开展研究工作。由于研究领域为交叉学科，通过和物理、化学、机械、微电子领域学者的多年合作，深切体会到了化学和生物学的千变万化、物理学的广博神奇、微电子加工技术的精妙实用，纳微系统中蕴含着大量的力学问题，力学将在表面和界面科学中扮演愈来愈重要的角色。十年前本课题组从黏附、吸合（pull-in）等入手，开始切入 MEMS 力学的研究，就是通过和 MEMS 加工制备的几个课题组开展了深入的合作后，认识到黏附为 MEMS 的最重要的失效模式之一后开始的。从分子间力入手研究吸合和黏附等问题，也使作者深切体会到分子间力是表面界面物理力学的重要“抓手”，在纳尺度上很多重要的实验现象如果没有分子间力的基础是很难理解的，很多经典方程在纳尺度的修正和拓展都要用到分离压力的概念。

表面与界面物理力学是表面与界面力学、表面与界面物理、表面与界面化学、机械表面与界面科学的新兴交叉学科，它的主要目的是从表面和界面的微观结构出发，运用近代表面物理学、表面物理化学和量子化学等方法，研究表面或界面弹性变形、流动与表面其他物理和化学耦合作用的规律，是机械表面和界面科学的重要基础。具体地讲，表面与界面物理力学是从“固-气”“固-液”“固-固”“固-生物”“生物-流体”等界面的原子、分子结构的微观物理和化学的性质，预见其对纳微米结构和系统的整体力学性能的影响，以及所引起的黏附、接触、界面强度、摩擦润滑等问题。

本书注重所讨论问题的来龙去脉,既注重对该领域最新工作的介绍,又对所讨论的问题深入研究历史溯源,以增加读者对所讨论问题整体轮廓的理解和对所讨论问题历史脉搏的触摸。

本书主要分为上、中、下三篇和附录。

上篇主要讨论表面与界面物理力学的基础知识,共包含 6 章的内容。第 1 章介绍该学科的范式;第 2~6 章分别介绍该问题的热力学框架和统计理论、联系固体宏观观变形的 Cauchy-Born 准则与近平衡态输运特性的 Green-Kubo 公式、分子间与表面力、特征尺度和无量纲数、跨尺度模拟方法。

中篇将从不同侧面详细讨论各种类型的移动接触线问题的由来、分离压力、前驱膜、受限液体与纳流动的界面滑移、内角润湿、液滴蒸发等。“Huh-Scriven 佯谬”问题的解决途径是其中的核心学术问题之一。

下篇主要讨论表面和界面演化动力学,共包括 4 章的内容。将系统介绍表面与界面扩散与演化动力学、相场动力学方法在表面与界面物理力学中的应用等。

由于篇幅所限,本书的重点是固-液界面,并未包括固-固界面之间的黏附力学,原因之一是该方面的名著较多,原因之二是本课题组有关黏附力学的工作主要是针对 MEMS 的黏附失效开展的,由于该部分内容的丰富性,著者计划单独成书。本书的出版获得了国家科学技术学术著作出版基金的资助,同时还得到了中国科学院重点部署项目(KJZD-EW-M01)、中国科学院装备研制项目(Y2010031)以及国家自然科学基金项目(60936001, 11072244, 11021262)的资助。

本书的问世,离不开很多前辈和同行学者的指导、鼓励和帮助,也离不开我的学生们十余年来和我日日夜夜、废寝忘食的团结奋战和拼搏。本书在很多章节都一一提到了我学生的名字并介绍了他们的主要贡献。近十余年来,研究得到了国家自然科学基金委员会、科技部和中国科学院的项目支持,在此深表谢意。

由于书中讨论的问题范围广泛,涉及很多学科的交叉,难免出现这样或那样的错误,敬祈学界同仁不吝指教。

赵亚溥 谨识

2012 年 5 月于中关村

目 录

丛书序

前言

上篇 基础理论

第 1 章 表面和界面物理力学的范式	3
1.1 零厚度的 Gibbs 界面和有限扩散层厚度的 Cahn-Hilliard 界面	3
1.1.1 Gibbs 的零厚度界面模型	4
1.1.2 Cahn-Hilliard 有限扩散厚度的界面模型	5
1.2 纳微米表面界面物理力学的范式	9
参考文献	17
第 2 章 表面热力学、统计理论和弹道-扩散传热模型	21
2.1 体相和表面相的广延量和强度量	21
2.1.1 广延量和齐次函数、强度量	21
2.1.2 Legendre 变换	22
2.2 体相 Gibbs-Duhem 方程	23
2.3 复相系统的平衡	24
2.4 表面 Gibbs-Duhem 关系式	25
2.5 Maxwell 关系式	26
2.6 Gibbs 等摩尔面、张力面和 Tolman 尺度	27
2.6.1 Gibbs 分割面	27
2.6.2 Gibbs 等摩尔面	27
2.6.3 张力面	28
2.6.4 Tolman 长度	29
2.7 配分函数与表面吸附的统计理论	29
2.7.1 配分函数	29
2.7.2 低覆盖度情况下表面吸附的统计理论	29
2.8 固-液界面的 Kapitza 阻抗和 Kapitza 长度	32
2.9 微纳尺度的“弹道-扩散”传热模型	34
参考文献	37

第 3 章 分子间作用力	40
3.1 Van der Waals 力和 Casimir 力	41
3.1.1 Van der Waals 力	41
3.1.2 Derjaguin 近似	43
3.1.3 Casimir 力及“一次美好的散步”	45
3.1.4 Van der Waals 力和 Casimir 力的异同	47
3.2 双电层 (EDL) 和静电力	47
3.2.1 平面双电层	47
3.2.2 Derjaguin 近似在球面双电层中的应用	51
3.3 毛细力	53
3.3.1 几个有关毛细力古老且有趣的例子	53
3.3.2 法向毛细力和横向毛细力	56
3.4 排空力	61
3.4.1 熵力的来源	61
3.4.2 排空吸引力	62
3.4.3 排空力在生物中的应用	64
3.4.4 Derjaguin 近似在计算排空力中的应用	65
3.5 溶剂化力、结构力、水合力	65
3.5.1 溶剂化力	65
3.5.2 水合力	66
3.6 疏水作用 (力)	69
3.7 空间排斥力	71
3.8 分离压力	71
3.9 Knudsen 力	73
3.10 讨论	77
参考文献	77
第 4 章 Cauchy-Born 准则与 Green-Kubo 理论	84
4.1 Cauchy-Born 准则的起源初探	84
4.2 经典 Cauchy-Born 准则	87
4.2.1 变形梯度张量与经典的 Cauchy-Born 准则	87
4.2.2 基于经典 CBR 建立连续模型	88
4.3 经典 Cauchy-Born 准则的适用性	89
4.4 非均匀变形下的高阶 Cauchy-Born 准则	91
4.4.1 高阶 Cauchy-Born 准则的基本概念	91
4.4.2 基于高阶 CBR 建立连续模型	93

4.5 有限温度下的 Cauchy-Born 准则.....	93
4.6 单原子膜结构的表面 Cauchy-Born 准则.....	95
4.6.1 指数式 Cauchy-Born 准则	96
4.6.2 基于指数式 Cauchy-Born 准则建立连续本构模型	97
4.6.3 高阶 Cauchy-Born 准则	99
4.6.4 基于高阶 Cauchy-Born 准则建立超弹性本构模型	99
4.6.5 石墨烯、碳纳米管与 Cauchy-Born 准则.....	101
4.7 输运性质的 Green-Kubo 线性响应理论	104
参考文献	106
第 5 章 与表面问题相关的特征尺度、时间与无量纲量	112
5.1 与表面能相关的几个特征时间和无量纲数	112
5.2 与表面能相关的几个特征尺度及相关无量纲数	115
5.2.1 弹性毛细长度及基底在液滴作用下的凸起特征高度	116
5.2.2 疏水特征尺度	117
5.2.3 GTKB 方程与 Tolman 长度	118
5.2.4 Egelstaff-Widom 尺度.....	118
5.2.5 线张力发生作用的特征尺度	119
5.2.6 分子特征尺度与前驱膜的特征尺度	119
5.2.7 Navier 滑移尺度与广义滑移尺度	120
5.2.8 Navier 滑移尺度与 Kapitza 长度的类比	121
5.2.9 Debye 屏蔽长度与纳机电润湿	121
参考文献	124
第 6 章 表面和界面物理力学中的跨尺度模拟方法	127
6.1 分子动力学与分子力学模拟方法概述	128
6.1.1 分子动力学理论	128
6.1.2 平衡系统分子动力学模拟的系综	130
6.1.3 MD 的力场	133
6.1.4 边界条件	135
6.1.5 分子动力学的流程	136
6.1.6 分子力学	136
6.2 计算量子力学	136
6.2.1 量子力学的基本理论	137
6.2.2 密度泛函理论 (DFT)	140
6.3 Car-Parrinello 分子动力学	147
6.4 QM/MM 杂交方法	148

6.4.1 QM/MM 杂交方法的基本概念	149
6.4.2 QM/MM 的边界处理方法	151
6.4.3 QM/MM 杂交方法在 DPPC 生物膜水合力计算中的应用	153
参考文献	162

中篇 移动接触线问题

第 7 章 表面润湿与移动接触线问题中的物理力学	171
7.1 从 Leidenfrost 液滴谈起	171
7.2 Young 方程及其基底粗糙度和曲率的修正	173
7.2.1 光滑、平坦表面的 Young 方程	173
7.2.2 粗糙表面的润湿方程	175
7.2.3 线张力对表面润湿方程的修正	177
7.2.4 曲面上的润湿方程	178
7.3 Young-Laplace 方程	181
7.4 Kelvin 方程	182
7.5 分离压力对表面润湿三大基本方程的修正	183
7.6 毛细提升和液滴铺展的动力学方程与标度律	184
7.6.1 毛细管中液体毛细提升或铺展的 Washburn 标度律	184
7.6.2 润滑近似和液滴铺展的动力学方程	185
7.6.3 一维情况下液滴铺展的动力学方程的解	188
7.6.4 液滴自相似铺展的标度律	189
7.7 接触角滞后	189
7.8 分子动理论 (MKT)—— 移动接触线问题中的跨尺度理论	191
7.9 三相接触线处的水动力模型	195
7.10 Huh-Scriven 佯谬	197
7.11 讨论	199
参考文献	200
第 8 章 前驱膜的物理力学性质	206
8.1 有关前驱膜的实验研究	207
8.2 有关前驱膜的理论模型	214
8.2.1 De Gennes 有关前驱膜的理论模型	214
8.2.2 前驱膜模型和滑移边界模型的对比	216
8.3 有关前驱膜的 Langevin 动力学和 Monte Carlo 模拟	219
8.4 有关前驱膜的分子动力学模拟	221

8.5 讨论	223
参考文献	223
第 9 章 电润湿中的移动接触线问题	227
9.1 电润湿历史的简要回顾以及 Berge 提出的 Lippmann-Young 方程	227
9.1.1 Lippmann 于 1875 年有关电毛细的博士论文	227
9.1.2 Berge 有关 Lippmann-Young 方程的提出	229
9.1.3 粗糙表面的电润湿方程	229
9.1.4 电润湿下的三相接触点的特点	230
9.2 电润湿的基本控制方程	232
9.2.1 电润湿中三相接触点处电场的奇异性分析	232
9.2.2 自发电润湿的控制方程	235
9.3 接触模式的电润湿的实验和理论分析	239
9.3.1 接触式电润湿的实验	239
9.3.2 接触式电润湿中电荷量的估算	241
9.3.3 液滴失稳特征时间的理论估算	241
9.4 绝缘膜击穿动态过程的观测	247
9.5 电场作用下荷叶上的液滴启动	249
9.5.1 实验装置和材料制备	250
9.5.2 通过电势梯度实现液滴的启动	251
9.5.3 结果分析	254
9.6 纳米电润湿中的标度律和前驱膜	255
9.7 电弹性毛细动力学	261
9.7.1 弹性毛细	261
9.7.2 电弹性毛细动力学	264
9.8 曲面电润湿	268
9.9 铺展系数的线张力、分离压力和电场力修正	271
9.10 电润湿物理力学机制的进一步讨论	272
参考文献	273
第 10 章 内角润湿和电润湿的移动接触线问题	277
10.1 宏观内角润湿的 Taylor 猜想和 Concus-Finn 条件	277
10.2 纳米液滴在内角毛细流动的分子动力学模拟	278
10.3 内角润湿在金属单原子链形成方面的应用	284
10.4 前驱链在亲水内角的动态电润湿	285
10.5 本章结束语	287
参考文献	287

第 11 章 受限液体和纳流动中的边界滑移	289
11.1 纳米流变学——受限液体的若干力学行为	289
11.1.1 垂直壁面方向受限液体分子呈现分层结构, 密度呈现振荡分布	291
11.1.2 等效剪切黏度呈现数量级的提高	294
11.1.3 剪切黏度的流变特性——剪切致稀	295
11.1.4 弛豫时间若干个数量级的提高	295
11.1.5 扩散, 分子的协同运动	296
11.1.6 固化与相变	297
11.1.7 亚连续性	298
11.2 原子尺度界面摩擦模型	301
11.2.1 Tomlinson 模型	301
11.2.2 Frenkel-Kontorova 模型与 Frenkel-Kontorova-Tomlinson 模型	304
11.2.3 可变密度的 Frenkel-Kontorova (vdFK) 模型	305
11.3 纳流动中的边界滑移模型与机制	306
11.3.1 Navier 线性滑移模型	306
11.3.2 动理滑移模型	307
11.3.3 VDFK 滑移模型	307
11.3.4 疏水固壁的黏度滑移模型	308
11.3.5 两个曲面固壁间液体流动的滑移模型	308
11.3.6 考虑接触角的滑移模型	309
11.3.7 超疏水固壁的滑移模型	313
11.3.8 Thompson 和 Troian 剪切应变率滑移模型	313
11.3.9 基于分子动理论 (MKT) 的滑移模型	313
11.4 水在超长 CNT 流动实验和计算	319
11.4.1 CNT 管径和手性对毛细流动的影响	319
11.4.2 水进入 CNT 所需的临界压力	321
11.4.3 CNT 内毛细流动的力电耦合的 DFT/MD 迭代模拟	321
11.4.4 超长 CNT 中毛细流动的实验研究	326
11.5 受限流体中的对称性破缺	330
11.5.1 对称性破缺	330
11.5.2 纳微受限流动中的对称性破缺	332
11.5.3 封闭狭缝内受限流体的对称性破缺	332
11.6 化学键层次对超润滑机理的理解	335
参考文献	350

第 12 章 液滴在固体表面蒸发的物理力学行为	359
12.1 咖啡环效应：蒸发与 Marangoni 对流	359
12.2 平面和曲面上的二维蒸发液滴的温度分布	374
12.3 液滴蒸发的两种模式	378
12.4 液滴蒸发中固-气-液三相接触线钉扎和去钉扎的物理力学机制	381
12.5 分离压力在液滴蒸发中的作用	385
12.6 水滴蒸发的 μ -PIV 观测	387
12.7 水滴在疏水 PDMS 和 Teflon 表面的蒸发	390
12.8 本章结束语	392
参考文献	393

下篇 表面和界面演化动力学

第 13 章 分子马达和微悬臂梁传感器中的界面力学	399
13.1 分子机器中的一些重要力学问题	399
13.1.1 分子马达的效率	402
13.1.2 F_0F_1 -ATPase 的化学态及动力学方程	402
13.1.3 F_1 分子马达低 Reynolds 数流体动力学	403
13.1.4 来自生物系统的摩擦与润滑的启示以及分子马达的组装	404
13.2 分子机器固定问题的多尺度模拟	406
13.2.1 分子马达固定中的鳌合作用	407
13.2.2 QM/MM 跨尺度模拟	408
13.2.3 分子马达旋转的 MD 模拟	412
13.3 基于微悬臂梁的微生化传感器中表面应力起源	422
13.3.1 表面应力产生的物理机制	422
13.3.2 微悬臂梁表面应力模型	426
13.4 本章结束语	435
参考文献	436
第 14 章 超灵敏微纳传感机理的表面物理力学基础	443
14.1 微纳生物传感器的机理概述	443
14.2 金属氧化物半导体气体传感器的耗尽层模型	447
14.3 氧化锌表面气体传感机理的 DFT 模拟-表面重构和电荷转移	449
14.3.1 研究背景概述	449
14.3.2 DFT 模拟方法	450
14.3.3 结果和讨论	452

14.4 石墨烯的超灵敏探测与改性	459
14.4.1 引言	459
14.4.2 计算模型及方法	460
14.4.3 有毒气体分子的检测与计算	460
14.4.4 有机物分子的吸附检测与计算	464
参考文献	469
第 15 章 表面扩散与表面演化动力学	476
15.1 Herring-Mullins 公式和 Asaro-Tiller 公式	476
15.1.1 Herring 公式的推导细节	476
15.1.2 Mullins 的贡献	478
15.1.3 Asaro-Tiller 公式	480
15.1.4 电场对 Asaro-Tiller 公式的贡献	484
15.2 Gibbs-Thomson 公式	484
15.3 Shuttleworth-Herring 公式	485
15.4 表面扩散的 Nernst-Einstein 公式与表面演化方程	487
15.5 Nichols 和 Mullins 对无限长圆柱体表面稳定性的分析	490
15.5.1 表面扩散	490
15.5.2 体内部扩散	492
15.5.3 体外部扩散	493
15.6 Nichols 和 Mullins 对球体表面稳定性的分析	494
15.6.1 表面扩散	494
15.6.2 体内部扩散	495
15.6.3 体外部扩散	495
15.7 表面扩散引起的薄膜生长中的 Asaro-Tiller-Grinfeld 失稳	495
参考文献	500
第 16 章 表面与界面演化中的相场动力学方法	502
16.1 Cahn-Hilliard 方程与失稳分解	502
16.1.1 Cahn-Hilliard 方程	502
16.1.2 机械混合与理想溶液混合的自由能表达式	505
16.1.3 失稳分解、上坡扩散与下坡扩散	507
16.2 Cahn-Hilliard 方程在弹性体中的应用	512
16.3 Cahn-Hilliard 方程在纳米自组装中的应用	514
16.3.1 相分离、相粗化、相细化	514
16.3.2 运动学、动力学、能量学分析	516
16.3.3 相场动力学演化中的特征尺度	520

16.4 润湿与电润湿中的相场动力学	521
16.5 本章结束语	525
参考文献	525

附 录

附录 A 分子动力学模拟势函数	531
A.1 基本原理	531
A.2 基本力场	531
A.2.1 键伸缩能	531
A.2.2 键角弯曲项	532
A.2.3 二面角扭转项	532
A.2.4 偏离平面振动项	532
A.2.5 非正常二面角扭转项	533
A.2.6 库仑作用项	533
A.2.7 非键结作用项	533
A.3 经验参数化方法	534
A.3.1 有机化合物适用力场	534
A.3.2 生物及有机物体系模拟适用力场	535
A.3.3 嵌入原子势以及金属玻璃、锂-硅合金材料性质模拟	538
A.3.4 多体作用势	540
A.3.5 反应力场	542
A.3.6 普遍适用的经验力场	544
参考文献	545
附录 B 水模型	549
参考文献	550
附录 C 固体基底上润滑近似下液体薄膜运动方程的推导	552
C.1 一般形式液体薄膜运动方程的推导过程	552
C.2 一般形式液体薄膜运动方程的几种特例	556
C.2.1 仅有表面张力作用, 且认为表面张力为常数	557
C.2.2 仅考虑表面张力和重力作用	557
C.2.3 考虑分离压力和表面张力的共同作用	557
C.2.4 考虑热毛细作用, 表面张力和重力作用	558
C.2.5 考虑表面张力, 重力, 离心力和分离压力共同作用	560
C.3 圆柱内和圆柱外的液体薄膜运动方程	560

C.3.1 圆柱内(凹面)液体薄膜运动方程	560
C.3.2 圆柱外(凸面)液体薄膜运动方程	561
参考文献	562
附录 D Young-Laplace 方程的求解	563
D.1 垂直管中液面高度的计算	563
D.1.1 单个垂直壁面半无限区域的情况	564
D.1.2 两个垂直壁面所夹区域的情况	565
D.2 圆柱漂浮在液体表面时, 液面形状的确定	565
参考文献	567
附录 E 基底上球冠型液滴的几何关系	568
E.1 平面上球冠状液滴的几何关系	569
E.2 球面(凸、凹)上球冠液滴的几何关系	571
参考文献	572
附录 F 表面与界面的微分几何关系	573
参考文献	577
附录 G 水与表面和界面相关的一些特性	578
索引	579

上篇 基 础 理 论

- 第1章 表面和界面物理力学的范式
- 第2章 表面热力学、统计理论和弹道-扩散传热模型
- 第3章 分子间作用力
- 第4章 Cauchy-Born 准则与 Green-Kubo 理论
- 第5章 与表面问题相关的特征尺度、时间与无量纲量
- 第6章 表面和界面物理力学中的跨尺度模拟方法