

基于亚稳态液膜空化的长程疏水力作用机制*

包西程¹⁾²⁾³⁾ 邢耀文^{1)3)†} 张凡凡⁴⁾ 张德轲¹⁾²⁾³⁾刘秦杉¹⁾²⁾³⁾ 杨海昌¹⁾³⁾ 桂夏辉¹⁾³⁾

1) (中国矿业大学, 炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室, 徐州 221116)

2) (中国矿业大学化工学院, 徐州 221116)

3) (中国矿业大学, 国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 徐州 221116)

4) (郑州大学, 关键金属河南实验室, 郑州 450000)

(2023 年 7 月 8 日收到; 2023 年 10 月 17 日收到修改稿)

疏水力作为胶体物理化学及生物大分子体系中重要作用力, 具有典型的多尺度作用程特征, 其中亚稳态液膜空化气泡桥接诱发长程疏水力和固液界面水分子重排熵效应诱导短程疏水力假说占据着当前学术主流, 但仍缺少系统理论研究. 为进一步阐明基于亚稳态液膜空化的长程疏水力作用机制, 借助原子力显微镜 (AFM) 及分子动力学模拟对全氟辛基三氯硅烷疏水化颗粒与表面间长程疏水力进行了系统研究. AFM 力测试结果表明: 长程疏水力作用程随接近次数增加而逐渐增大并逐渐趋于稳定, 第十次接触时进针曲线跳入黏附距离达到 502.01 nm, 退针曲线中观察到了预示空化气泡毛细桥断裂的台阶. 此外, 发现经典毛细力数学模型可以较好地拟合进针曲线, 通过计算得到毛细桥体积约为 $0.30 \mu\text{m}^3$, 从理论角度直接验证了亚稳态液膜空化气泡毛细桥的存在. 进一步借助 GROMACS (GROningen MAchine for Chemical Simulations) 大尺度牵引分子动力学模拟从分子尺度探索疏水颗粒分离过程中空化气泡毛细桥产生、演化过程与力学行为的内在关联机制, 结果表明: 疏水颗粒从基板表面跳出分离瞬间, 产生的局部压降吸引氮气分子向液膜内部扩散从而形成空化气泡毛细桥, 同时, 在毛细桥断裂时刻在计算弹簧势力曲线中观察到了力跳跃行为. 最后研究了溶液气体含量对长程疏水力的影响规律, 发现气体分子含量和空化气泡毛细桥体积增长速率与毛细桥拉伸断裂长度呈现正相关关系, 进一步表明了长程疏水力的气体浓度依赖效应. 基于亚稳态液膜空化的长程疏水力作用机制的揭示有助于进一步完善胶体物理化学及生物大分子间相互作用理论体系, 同时对调控实际矿物浮选过程具有重要指导意义.

关键词: 长程疏水力, 原子力显微镜, 空化, 毛细力, 分子动力学模拟**PACS:** 68.08.De, 68.37.Ps, 68.08.-p, 68.35.Ja**DOI:** 10.7498/aps.73.20231109

1 引言

经典 DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理论可以为亲水颗粒间及颗粒气泡间的相互作用提供清晰的解释^[1,2], 但并不能诠释疏水颗粒间及颗粒气泡间的黏附机理, 必须额外引入疏水力作用项以完善 DLVO 理论^[3-6], 因此疏水力的深入

研究有助于进一步完善胶体物理化学及生物大分子间相互作用理论体系^[7]. 同时疏水力作为矿物浮选体系中颗粒-气泡黏附的根本驱动力, 其作用机制的揭示对调控实际矿物浮选过程具有重要指导意义^[8,9].

疏水力典型特征是具有多尺度作用程, 其中亚稳态液膜空化气泡桥接诱发长程疏水力和固液界面水分子重排熵效应诱导短程疏水力假说占据着

* 国家自然科学基金 (批准号: 52274278, 51920105007) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cumtxyw@126.com

当前的学术主流,但仍缺少系统理论研究^[10,11].且长程疏水力作用程远大于短程疏水力^[12],同时也远大于传统 DLVO 力作用程^[13].由此可见长程疏水力对由远及近的整体吸引作用过程起着先导性作用,意义显著.

Christensen 和 Claesson^[14]在 1988 年首次提出在疏水物体间存在亚稳态液膜空化作用,液膜空化可诱发长程疏水作用力,他们借助表面力仪(SFA)测量了碳氢和碳氟化合物表面间的表面力,经过对化合物表面间的光线折射指数的变化进行研究和观察,能够间接地推断出空化气泡的生成情况.然而,这个假设尚未完全稳固,仍有诸多悬而未解的问题需要探讨.例如:空化是在物质接触前自行发生的,还是在它们接触的那一刻迅速形成的,当两界面首次接触并分离时,气泡是否继续驻留在界面^[10].在原子力显微镜(AFM)力曲线的研究中, Yakubov 等^[15]和 Azadi 等^[16]观察到疏水颗粒与疏水基板间可发生跳入黏附,跳入距离随接近次数有增加趋势,并最终达到饱和值. Faghihnejad 和 Zeng^[17]利用 SFA-正置光学显微镜联用系统,对表面涂有聚苯乙烯的基板间的相互作用力进行了测试,过程中观察到当两表面不断靠近到一定值时,两表面间会形成空气毛细桥,然而,依照成核理论得出的空化速率始终远小于实验结果.尽管目前有关亚稳态液膜空化作用诱发长程疏水力的研究取得了一定的进展,但仍不够完善,没有从分子层面详细研究空化形成与演化过程.

本文借助 AFM 针对全氟辛基三氯硅烷疏水化颗粒与疏水表面体系,对不同接近次数下疏水颗粒与表面相互作用力进行测试,系统研究基于亚稳态液膜空化的长程疏水力,并通过毛细力模型拟合进针过程力曲线对空化气泡毛细桥进行定量分析及理论验证.同时借助 GROMACS (GROningen MACHine for Chemical Simulations) 大尺度牵引分子动力学模拟从分子尺度探索疏水颗粒分离过程中空化气泡毛细桥产生、演化过程与力学行为的内在关联机制.

2 实 验

2.1 实验材料

选用玻璃载玻片(Thermo Scientific, 75 mm×25 mm)作为固体基板,使用 AFM (JPK Instru-

ments, NanoWizard™ III)对基板进行表面粗糙度测试,结果如图 1 所示,得到样品表面峰谷粗糙度分别为 19.68 nm,均方根粗糙度为 0.88 nm,表明基板表面较为平坦均一.玻璃微球的扫描电子显微镜(SEM, Gemini LEO 1530, Zeiss)图像如图 2 所示,可见玻璃微球表面光滑均匀,没有明显的凹凸或棱角,整体轮廓圆润,具有高度对称性,选择直径为 34 μm 的 Duke Scientific 玻璃小球制备胶体探针.

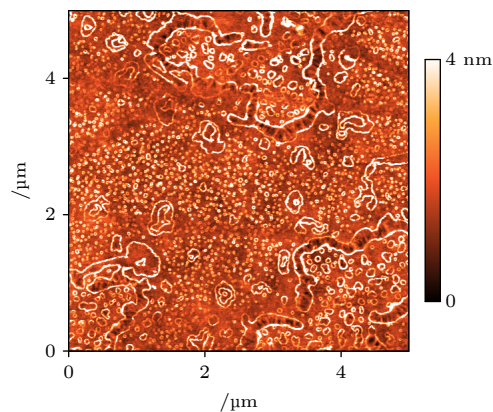


图 1 玻璃载玻片表面形貌图
Fig. 1. Surface topography of glass.

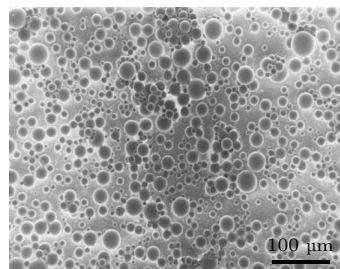


图 2 玻璃微球的 SEM 照片
Fig. 2. SEM photos of glass microspheres.

将 AFM 探针以及胶体探针置于氩气等离子体清洗装置中进行清洁.对于实验过程中其他玻璃器皿及材料,均依次置于丙酮(VWR Chemicals)、乙醇(Fisher Scientific)及超纯水中超声清洗 10 min,氮气枪吹干后用于实验.

使用 Zeiss 体式光学显微镜及液压微操作手(Narishige MMO-203)完成 AFM 胶体探针的制备.随后对载玻片和胶体探针在 -0.1 MPa 压力下进行 2 h 全氟辛基三氯硅烷气相沉积疏水化处理,最终得到疏水化后载玻片接触角为 100° ,如图 3 所示.

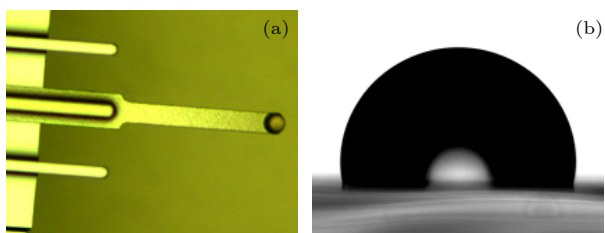


图 3 (a) 胶体探针及 (b) 玻璃载玻片疏水化后表面接触角图像

Fig. 3. (a) Colloidal probes and (b) surface contact angle images of glass slides after hydrophobization.

2.2 疏水力测量实验细节

使用 AFM 对疏水颗粒与疏水表面间疏水力进行测试, 实验所用 JPK NanoWizard™ III 型号 AFM 力测量有效精度达到 0.01 nN, 测试前校正系统的光学灵敏度及胶体探针的弹性系数, 疏水力测量实验示意图如图 4 所示. AFM 测试所用开放性液体池是由 O-ring 形成, 形成开放性液体池后待液体池, 稳定 10 min 后进行力测试. 为了避免流体阻力对实验产生影响, 采用极小的速度来移动 AFM 胶体探针, 速度恒定为 0.5 $\mu\text{m/s}$, 并且为确保控制器自动下针时疏水颗粒与表面不会发生接触选用极小的 Setpoint 值.

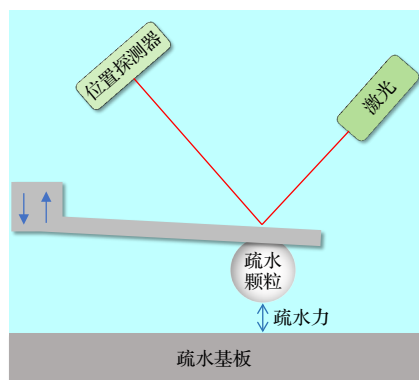


图 4 疏水力测量实验示意图

Fig. 4. Schematic diagram of hydrophobic measurement test.

2.3 分子动力学模拟细节

本文使用 GROMACS 2019.6 GPU 版^[18]对疏水颗粒表面分离过程进行模拟, 结合 AFM 力谱数据揭示疏水力来源机制.

使用 VMD (visual molecular dynamics) 1.9.3 Modeling^[19] 模块构建石墨结构的基板和碳纳米管, 分别代表固体基板和颗粒. 为了节省计算量并方便

后处理^[20], 模拟模型为扁平模型, Y 方向尺寸远小于 X 方向, 如图 5 所示, 相当于截取了颗粒与基板分离过程中的空化区域片层, 在该模型中使用纳米管结构能恰好代替颗粒结构. 基板原子均为不带电^[21], 描述基板原子与水分子和氮气分子相互作用的 Lennard-Jones 势 $V_{ij}(r)$ 公式^[22] 如下:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}}, \quad (2)$$

$$V_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3)$$

其中 σ_{ij} 为 i 原子与 j 原子间范德瓦耳斯作用能为 0 时的距离, ε_{ij} 为 i 原子与 j 原子相互作用势阱深度, r_{ij} 为 i 原子与 j 原子相互作用距离.

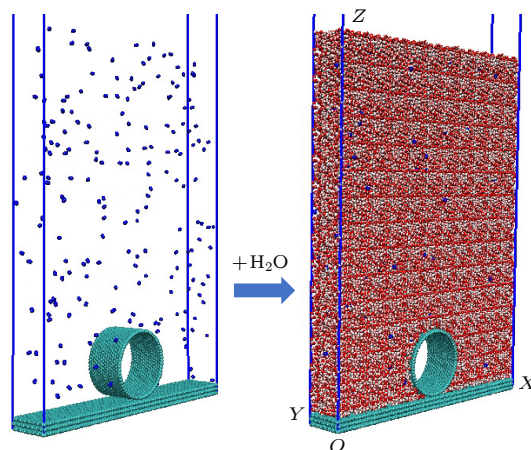


图 5 空化现象分子动力学模拟初始构型

Fig. 5. Initial configuration of cavitation phenomenon in molecular dynamics simulation.

实验中固体基板与疏水颗粒在同样条件下进行疏水化处理, 因此模拟中碳纳米管与基板使用同样的力场参数. 经探索, 碳纳米管与基板原子的 σ 为 0.34 nm, ε 为 0.15 kJ/mol 时, 模拟得到疏水基板表面稳定接触角为 100° 左右, 与实验中保持一致. 模拟过程中将基板原子坐标固定, 疏水颗粒与基板分离模拟过程中将微球的 XY 坐标固定. 水分子使用 OPC3 模型, 其相比传统 SPC 等水分子模型具有更准确的模拟结果^[23]. 使用氮气分子代表气体分子, 氮气分子选用 TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) 氮气模型^[24,25].

模型构建过程见图 5, 首先将疏水颗粒摆放在基板正上方, 疏水颗粒下边缘与基板距离等于石墨

结构层间距离, 盒子 XY 方向尺寸为 $19.914 \text{ nm} \times 2.978 \text{ nm}$, 恰好保证疏水颗粒和基板结构与其 XY 方向的周期性结构连续. 为了给疏水颗粒留出足够的拉伸距离, 使用 GROMACS 的 insert-molecules 和 solvate 命令^[18]在基板上 25 nm 范围内填充氮气分子和水分子. 构建 3 个不同气体含量的体系, 分别为不填充气体、填充 100 气体分子、填充 200 气体分子, 最后使用 VMD 选择命令^[19]保存如图 5 所示的初始构型. 最终体系尺寸为 $19.914 \text{ nm} \times 2.978 \text{ nm} \times 28 \text{ nm}$, 在类似分子动力学模拟研究中属于较大尺度^[26].

使用最陡下降法进行初始构型的能量最小化^[27]. 在 NVT 系综下进行了时间步长为 2 fs、温度为 298 K 的分子动力学模拟. 用 Velocity-Rescale 热浴^[28]维持体系温度, 弛豫时间常数为 0.1 ps. 周期边界条件用于 X , Y 和 Z 方向. 范德瓦耳斯相互作用截断距离为 1.0 nm, 采用粒子网格 Ewald (PME) 方法^[29]计算静电相互作用. 在进行颗粒与表面分离模拟之前先进行 2 ns 的预平衡模拟, 分离过程使用弹簧势进行牵引, 简谐力常数为 $5000 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{nm}^2)$, 牵引速度为 $0.4 \text{ nm}/\text{ns}$, 牵引总时间为 30 ns.

3 结果与讨论

3.1 基于亚稳态液膜空化的长程疏水力

亚稳态液膜分离诱导空化假说认为疏水物体之间存在亚稳态液膜, 当疏水颗粒与基板首次接触并分离时, 颗粒与基板间的液膜处于亚稳态, 其内部失稳发生空化, 进一步在两疏水界面之间形成空化气泡毛细桥. 随着不断拉伸分离, 毛细桥会失稳断裂, 气泡会残留在界面. 这些残留气泡会在两疏水界面再次靠近时形成毛细桥, 使得移动的疏水界面发生跳入黏附.

为了排除基板表面预先存在纳米气泡的可能, 借助 AFM 轻敲模式对测力区域进行扫描, 测量用的探针具有 $2 \text{ N}/\text{m}$ 的弹性系数和 70 kHz 的共振频率. 疏水化的基板表面在水溶液下的形貌如图 6 所示, RMS 粗糙度和峰谷粗糙度分别为 1.90 和 39.46 nm , 这表明基板表面具有一定的非均质性. 空气中基板表面形貌如图 7 所示, 其 RMS 粗糙度为 3.02 nm , 峰谷粗糙度为 49.48 nm , 其形貌和粗糙度与水中基板表面接近. 若基板表面存在

纳米气泡, 则水中粗糙度应大于空气中粗糙度, 因此根据 AFM 粗糙度结果可以说明水中基板表面并不存在纳米气泡. 观察发现, 水中与空气中基板表面存在相似的不均质突起, 对水中与空气中相似凸起做标线进行高度断面扫描, 其中图 6(b) 为图 6(a) 中黑色标线的高度断面图, 发现空气中表面凸起的高度略大于水中表面凸起的高度, 进一步说明这些突起并非纳米气泡.

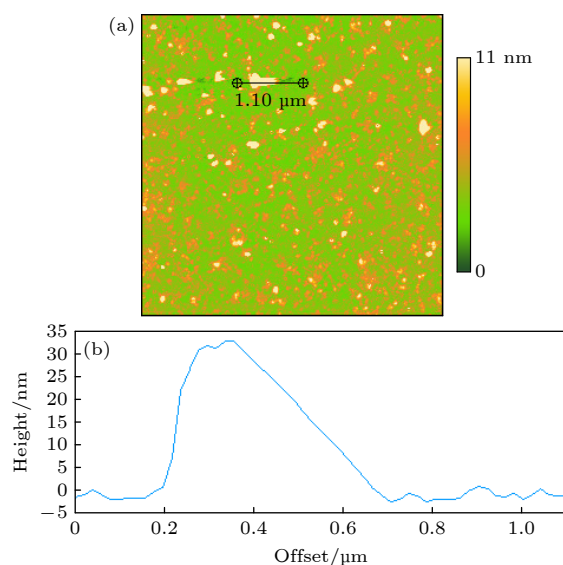


图 6 水溶液下疏水化基板表面 AFM 扫描结果 (a) 表面形貌; (b) 表面粗糙度扫描曲线

Fig. 6. AFM scanning results of hydrophobic substrate surface in aqueous solution: (a) Surface topography; (b) surface roughness scanning curve.

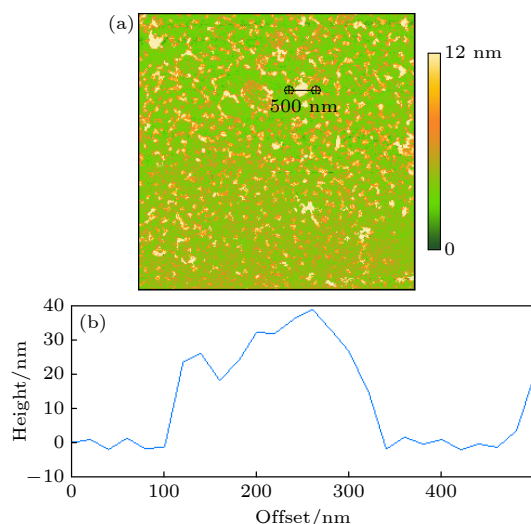


图 7 空气下疏水化基板表面 AFM 扫描结果 (a) 表面形貌; (b) 表面粗糙度扫描曲线

Fig. 7. AFM scanning results of hydrophobic substrate surface under air: (a) Surface topography; (b) surface roughness scanning curve.

为了提高力结果的可信度, 选择了4个不同的位置点进行力曲线测试, 不同接近次数下的疏水颗粒与玻璃基板间相互作用力如图8和图9所示. 跳入黏附距离被定义为进针过程中胶体探针开始被疏水基板吸引时的距离, 图8(b)中标注了跳入黏附距离具体所指的位置, 此时颗粒在距离基板较远位置跳入黏附. 由相互作用力测试结果可知, 随着接触次数增加, 跳入黏附距离逐渐增大, 退针过程中最大的吸引力和跳出距离逐渐增加. 根据上文, 已知初次接触之前疏水基板上并不存在纳米气泡, 此时跳入黏附距离最小, 4个位置的跳入黏附距离依次为26.43 nm, 27.10 nm, 71.89 nm, 29.38 nm, 仍超过了传统的范德瓦耳斯力作用程, 推测是由于短程疏水作用引起的跳入黏附^[30,31]. 由于第1次接触后的分离阶段中发生了空化, 当胶体探针再度进针时, 跳入黏附距离逐渐增大并趋于稳定. 退针曲线中也观察到了指示空化气泡毛细桥断裂的台阶, 这间接验证了空化气泡毛细桥的存在.

为了进一步验证基于亚稳态液膜空化的长程疏水力假说, 对AFM测力所用的超纯水进行脱

气处理, 先将烧杯中的超纯水超声20 min, 将烧杯放入真空干燥器中在 -0.1 MPa的负压下保持20 min, 脱气结束后立即通入AFM液体池内, 对位置1进行脱气处理力谱测试. 在脱气条件下AFM力谱测试结果如图10所示, 可见, 脱气后疏水颗粒与基板间仍存在由空化引发的长程疏水力. 在颗粒第1次接触基板时, 跳入黏附距离在所有接近次数中依然为最短, 为27.85 nm, 这与未脱气时的跳入黏附距离非常接近, 这表明短程疏水力与气体的溶解度无关. 将脱气与不脱气实验组不同接近次数下进针跳入黏附距离变化进行整理, 结果如图11所示, 发现从第3次接触开始, 脱气处理后的跳入黏附距离明显低于未脱气的情况, 脱气与不脱气两种条件下跳入黏附距离均在接近次数第9次左右时趋于稳定, 第10次接触时脱气与不脱气的跳入黏附距离相差175.65 nm, 相差较大, 说明脱气处理降低了毛细桥的生长速度, 并且导致了毛细桥在更近的分距离下断裂, 最终断裂后形成的残留气泡体积较小, 在力曲线中表现为跳入距离变小, 即疏水力的作用程缩短.

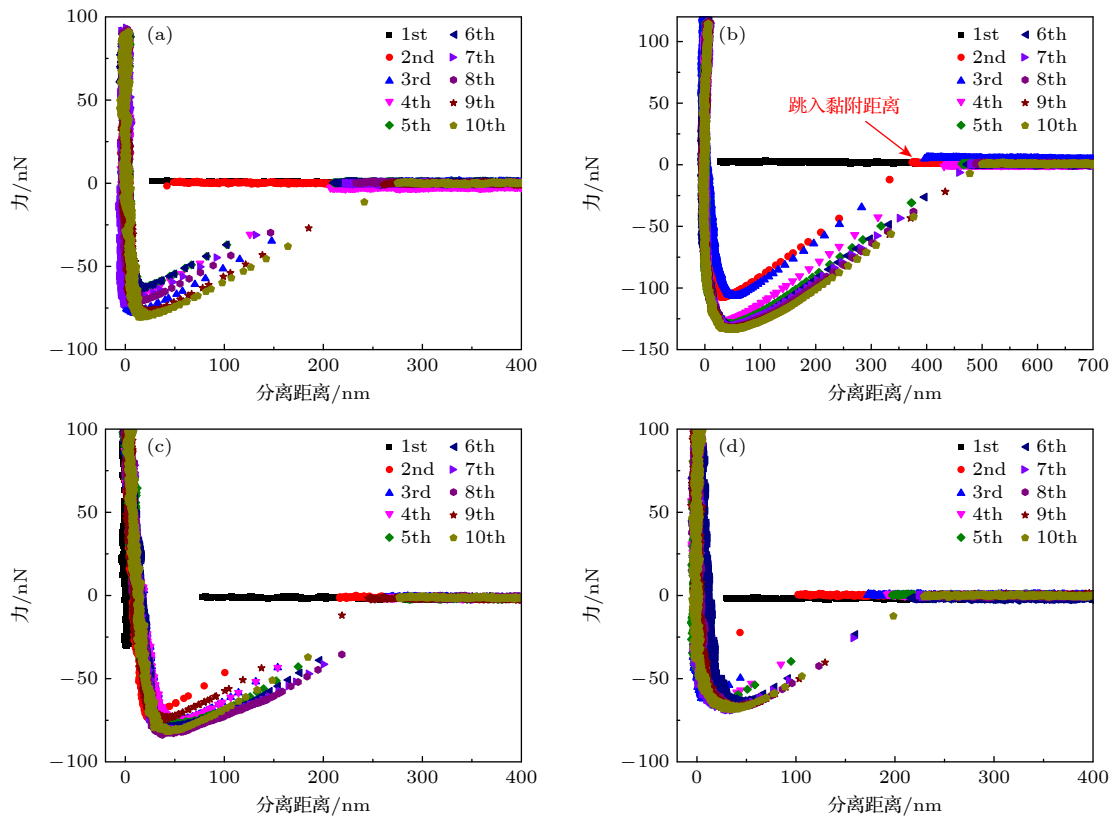


图8 不同接近次数下的疏水颗粒与基板间相互作用力(进针曲线) (a) 位置1; (b) 位置2; (c) 位置3; (d) 位置4

Fig. 8. Interaction between hydrophobic particles and substrate under different approaching times (approach curves): (a) Position 1; (b) position 2; (c) position 3; (d) position 4.

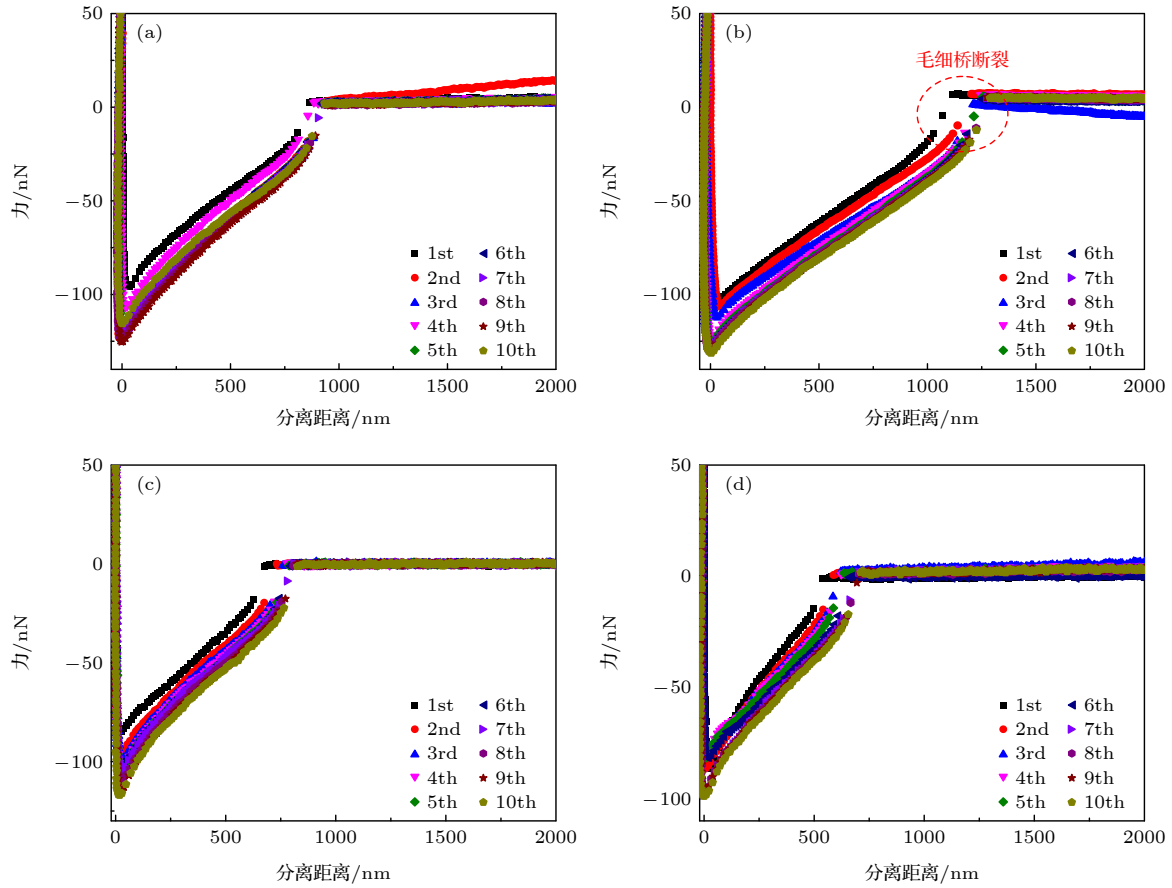


图 9 不同接近次数下的疏水颗粒与基板间相互作用力(退针曲线) (a) 位置 1; (b) 位置 2; (c) 位置 3; (d) 位置 4

Fig. 9. Interaction between hydrophobic particles and substrate under different approaching times (retraction curves): (a) Position 1; (b) position 2; (c) position 3; (d) position 4.

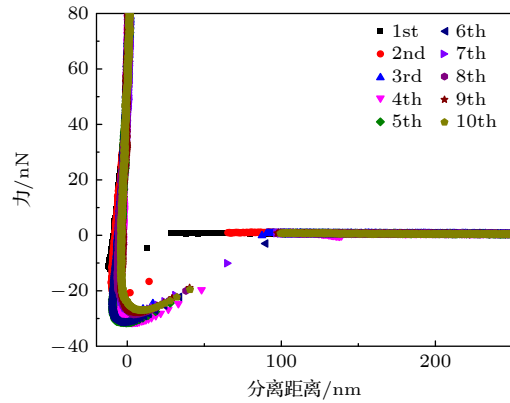


图 10 部分脱气处理条件下, 不同接近次数时疏水颗粒与基板间的相互作用力

Fig. 10. Interaction force between hydrophobic particles and substrate at different approaching times under the condition of partial degassing treatment.

综合分析表明, 该体系下的长程疏水力在颗粒与基板首次接触后产生, 由毛细桥接的空化气泡诱发, 而非由界面上预先存在的气泡导致, 且长程疏水力作用强度受溶液气体溶解度影响。

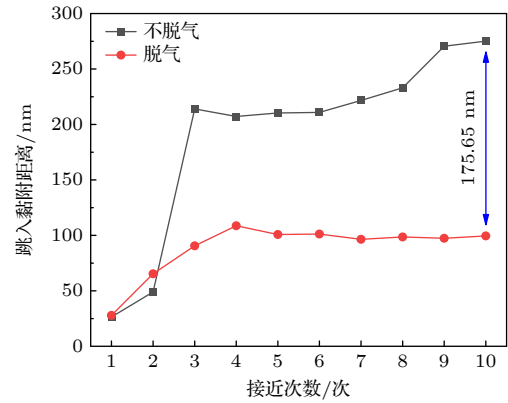


图 11 不同接近次数下进针跳入黏附距离变化

Fig. 11. Variation of adhesive distance upon penetration at different approaching cycles.

3.2 基于毛细力模型拟合的空化气泡毛细桥定量分析及理论验证

全氟辛基三氯硅烷疏水化体系下的长程疏水力并非是由疏水性质本身直接引起的作用力, 其来源于空化气泡毛细桥接作用, 其中毛细力是形

成空化气泡毛细桥后引力的来源, 其数学表达式为^[32]

$$F_c = \pi R_1 \gamma \sin \beta \left[2 \sin(\theta_1 + \beta) + R_1 \sin \beta \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{l} \right) \right], \quad (4)$$

式中 γ 为气液界面张力, 式中各项几何参数的含义如图 12 所示, 其中,

$$r = \frac{R_1(1 - \cos \beta) + D}{\cos(\theta_1 + \beta) + \cos \theta_2}, \quad (5)$$

$$l = R_1 \sin \beta - r [1 - \sin(\theta_1 + \beta)]. \quad (6)$$

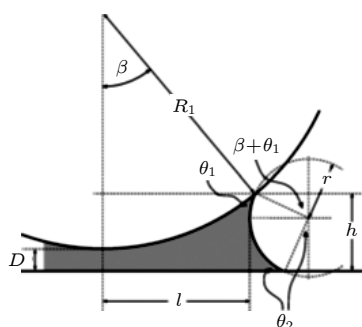


图 12 毛细桥几何关系图^[32]

Fig. 12. Geometric diagram of capillary bridge^[32].

借助 Matlab 编程, 根据经典毛细力数学模型拟合进针曲线位置 2 中第 10 次接触时的数据, 结果如图 13 所示, 该模型假设进针过程中, 胶体探针跳入后毛细桥的体积保持不变.

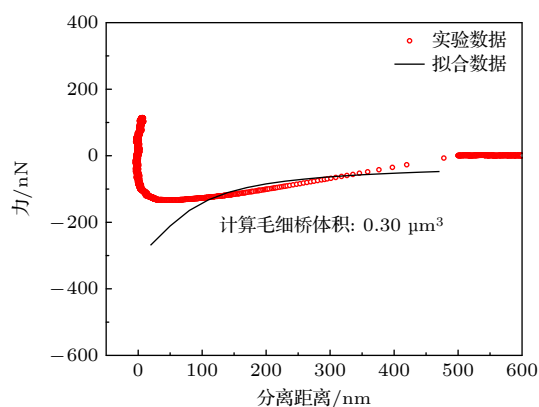


图 13 空化气泡的毛细力模型拟合结果

Fig. 13. Fitting results of the capillary force model for cavitation bubbles.

毛细力拟合过程从跳入黏附开始, 经过 Matlab 拟合计算得到毛细桥体积约为 $0.30 \mu\text{m}^3$, 从跳入黏附的起点位置 (分离距离为 478 nm), 直到分离距离为 100 nm 左右, 毛细力模型很好地拟合了实验

中空化气泡毛细桥对疏水颗粒的吸引力. 当进针到分离距离小于 100 nm 后, 实验数据与拟合数据产生了较大偏差, 这可能是由于气体扩散导致真实毛细桥体积减小, 亦或是距离较近时, 毛细桥形状逐渐不规则导致疏水颗粒与基板间相互作用力不再严格符合毛细力模型, 使得实验数据与拟合数据存在偏差. 从而导致实验测得吸引力与毛细力模型拟合吸引力出现偏差. 总体来看, 毛细力模型可以较好地拟合进针曲线中分离距离大于 100 nm 的阶段, 从理论角度直接验证了亚稳态液膜空化气泡毛细桥的存在.

3.3 长程疏水力起源的分子尺度研究

分离距离随时间变化曲线及弹簧势力随分离距离的变化曲线分别如图 14 和图 15 所示, 弹簧势力曲线借助 Origin 使用 Savitzky-Golay 法进行平滑处理, 窗口点数为 2000, 多项式阶数为 2. 在分离开始阶段, 弹簧力小于疏水颗粒与基板间吸引力, 颗粒保持静止, 随着时间增长, 弹簧力逐渐增大, 直到大于颗粒与基板的最大吸引力, 颗粒从基板表面瞬间跳出一段距离并诱发颗粒与基板间产生空化现象.

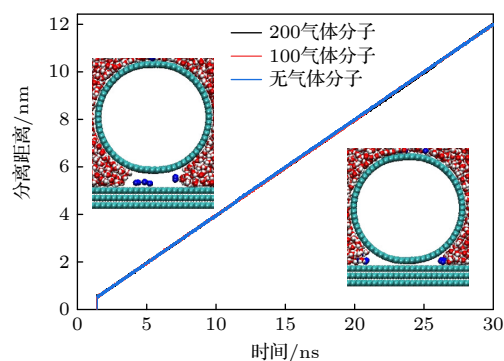


图 14 分离距离随模拟时间的变化曲线

Fig. 14. Curve of separation distance as a function of simulation time.

对于粒子在有限空间区域的情况, 已证维里值 W 精确为 $-3NkT$, 即可得如下关系^[33]:

$$W = \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{\text{tot}} = -3NkT, \quad (7)$$

其中 \mathbf{r}_i 是 i 原子的原子坐标, $\mathbf{f}_i^{\text{tot}}$ 是 i 原子的总受力, N 是原子总数, k 是 Boltzmann 常数, T 是温度. $\mathbf{f}_i^{\text{tot}}$ 是由粒子间相互作用产生的内部力 $\mathbf{f}_{ij}^{\text{int}}$ 以

及外部对体系的压力构成, 因此存在如下关系式:

$$-3PV + \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}^{\text{int}} = -3NkT, \quad (8)$$

其中 P 为压力, V 为体积, \mathbf{r}_{ij} 为粒子间距. 综上可得压力计算公式:

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{3V} \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}^{\text{int}}. \quad (9)$$

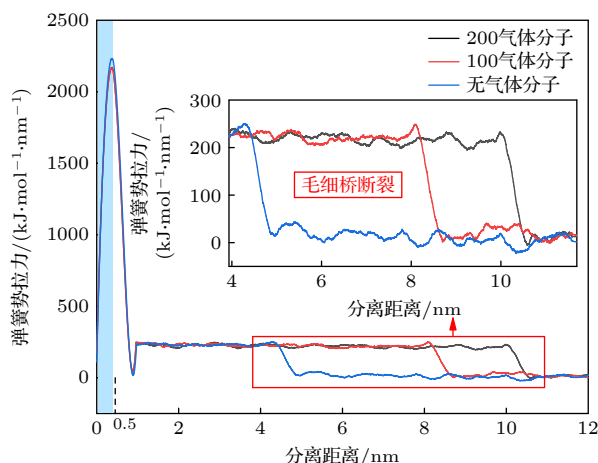


图 15 不同气体含量对分离过程拉力的影响

Fig. 15. Impact of different gas contents on the tensile force during the separation process.

空化区域在刚形成时气体分子极少或无气体分子, 分子数与分子间相互作用远小于溶液体系, 根据压力计算公式, 空化区域会产生压降形成负压, 氮气分子向其中扩散, 空化气泡形成并在颗粒与基板间形成空化气泡毛细桥. 随后颗粒分离过程保持匀速, 3 条曲线几乎相同, 可以较好地模拟匀速运动的 AFM 探针, 匀速分离过程中可以认为颗粒处于平衡状态, 忽略流体阻力, 颗粒所受到的牵引力等于颗粒所受的吸引力, 可见在弹簧势牵引作用下, 疏水颗粒与基板分离模拟可以较好地重现 AFM 实验过程.

使用 Densmap 命令绘制分离过程主视图的二维密度分布图, 使用 Matlab 编程计算空化体积. 空化体积随分离距离的变化曲线如图 16 所示. 3 种不同气体含量的体系下空化体积均随着分离距离的增大而增大. 毛细桥恰好断裂时设为体积计算区间的终点. 根据空化体积结果可知, 体系气体含量越高, 断裂时的分离距离越远, 同时, 空化体积增大的速度越快, 说明高气体饱和度有利于空化形成, 而脱气环境不利于空化形成. 这恰好与实验

中脱气处理后跳入距离变短相对应, 体系气体减少后, 相同分离距离时空化体积更小, 空化过程维持时间变短, 导致毛细桥断裂的分离距离变小, 说明气体分子含量和空化桥体积增长速率与毛细桥拉伸断裂长度呈现正相关关系, 进一步表明长程水力的气体浓度依赖效应.

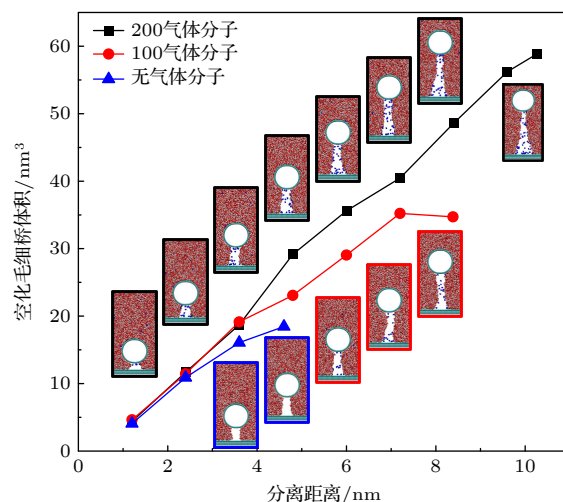


图 16 分离过程空化气泡毛细桥体积随分离距离的变化

Fig. 16. Volume variation of cavitation capillary bridges during the separation process as a function of separation distance.

3 个不同气体含量体系毛细桥断裂前后的模拟结果细节如图 17 所示. 结合图 16 可发现, 分离过程中基板附近两气液界面距离有所增大, 颗粒下端气液界面距离逐渐减小, 直到毛细桥在颗粒下端断裂. 其中 200 气体分子体系断裂时分离距离最大, 为 10.21 nm; 无气体分子时分离距离为 4.58 nm 毛细桥断裂, 小于含有气体分子的体系, 并且无气体分子体系形成的空化残留气泡会在后续模拟过程中消失, 而有气体分子的体系中残留气泡会保持稳定; 200 气体分子的体系中残留气泡体积大于 100 气体分子体系, 这与实验中脱气与不脱气体系的进针曲线跳入距离的差异性相对应, 其内在机理为: 气体分子较多的体系会在空化气泡毛细桥断裂后形成较大的残留气泡, 这就增大了下一次进针时的跳入黏附距离, 这也间接验证了实验中观测到的长程疏水力是由于亚稳态液膜空化效应产生的. 并且在弹簧势力随分离距离的变化曲线中观察到在毛细桥断裂时会有明显的力跳跃现象, 验证了实验中的假说, 退针曲线中力的跳跃的确源于毛细桥的断裂.

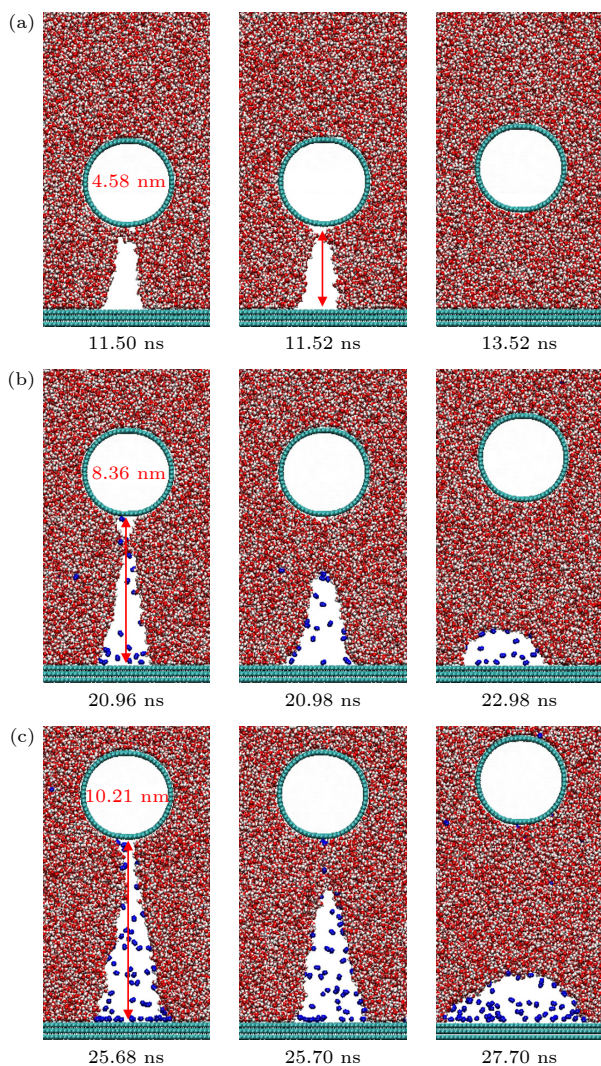


图 17 空化气泡毛细桥断裂前后分子动力学模拟结果 (a) 无气体分子; (b) 100 气体分子; (c) 200 气体分子

Fig. 17. Molecular dynamics simulation results before and after cavitation capillary bridge rupture: (a) No gas molecules; (b) 100 gas molecules; (c) 200 gas molecules.

综上, 基于亚稳态液膜空化的长程疏水力作用机制可概括为图 18 所示, 疏水颗粒从基板表面首次分离时, 疏水颗粒与表面两侧水分子处于亚稳定状态, 疏水颗粒从基板表面跳出分离瞬间产生的局部压降吸引氮气分子向液膜内部扩散从而形成空化气泡毛细桥, 随后毛细桥体积及高度随分离距离增大而增大直到断裂, 之后毛细桥会演变为可以稳定停留在疏水基板表面的残留气泡, 并且残留气泡体积会受体系气体含量影响, 脱气处理会大大降低残留气泡体积. 当疏水颗粒下一次与表面靠近时, 残留气泡会优先与颗粒接触并形成毛细桥, 使得颗粒跳入黏附, 诱发长程疏水力.

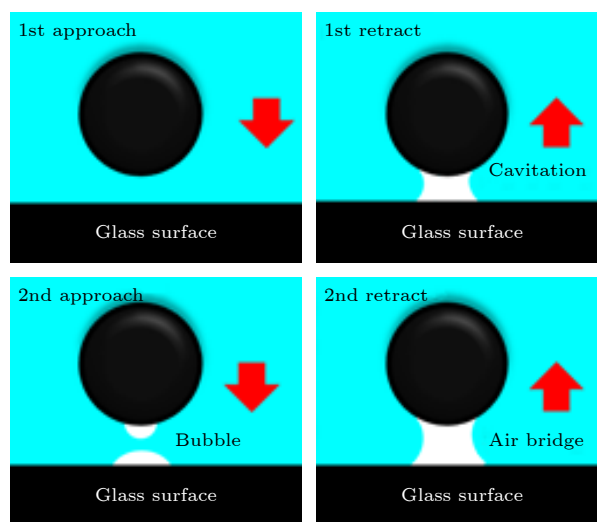


图 18 基于亚稳态液膜空化的长程疏水力作用机制

Fig. 18. Long-range hydrophobic mechanism based on meta-stable liquid film cavitation.

4 结 论

本文借助 AFM 对不同接近次数下的全氟辛基三氯硅烷疏水化颗粒与表面间基于亚稳态液膜空化的长程疏水力进行了测试, 结果表明, 长程疏水力作用程随着接近次数增加而逐渐增大并在第 9 次接触后趋于稳定, 第 10 次接触时进针曲线跳入黏附距离达到 502.01 nm, 退针曲线中观察到了预示空化气泡毛细桥断裂的台阶. 长程疏水力作用强度受溶液气体溶解度影响, 脱气处理会大大降低跳入黏附距离. 水溶液及空气中疏水化玻璃表面测力区域 AFM 扫描结果证明, 全氟辛基三氯硅烷疏水化体系下的长程疏水力在颗粒与基板首次接触后产生, 由毛细桥接的空化气泡诱发, 而非由界面上预先存在的气泡导致. 并且毛细力模型可以较好的拟合进针曲线, 通过计算得到毛细桥体积约为 $0.30 \mu\text{m}^3$, 从理论角度直接验证了亚稳态液膜空化气泡毛细桥的存在.

借助 GROMACS 大尺度牵引分子动力学模拟从分子尺度探索疏水颗粒分离过程中空化气泡毛细桥产生、演化过程与力学行为的内在关联机制, 结果表明: 疏水颗粒从基板表面跳出分离瞬间产生的局部压降吸引氮气分子向液膜内部扩散从而形成空化气泡毛细桥; 气体分子含量与空化气泡毛细桥体积增长速率与毛细桥拉伸断裂长度呈现正相关关系, 进一步表明长程水力的气体浓度依赖效应; 弹簧势力变化曲线中观察到毛细桥断裂时会

有明显的力跳跃现象, 验证了实验假说, 退针曲线力的跳跃的确源于毛细桥的断裂.

基于亚稳态液膜空化的长程疏水力作用机制的揭示有助于进一步完善胶体物理化学及生物大分子间相互作用理论体系, 同时对调控实际矿物浮选过程具有重要指导意义.

参考文献

- [1] Ma H R 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 184701 (in Chinese) [马红孺 2016 物理学报 **65** 184701]
- [2] Nikolov A, Lee J, Wasan D 2023 *Adv. Colloid Interface Sci.* **313** 102847
- [3] Peng J L, Guo H, You T Y, Ji X B, Xu J L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 044701 (in Chinese) [彭家略, 郭浩, 尤天涯, 纪献兵, 徐进良 2021 物理学报 **70** 044701]
- [4] Zhao C, Ji X B, Yang Y H, Meng Y H, Xu J L, Peng J L 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 214701 (in Chinese) [赵昶, 纪献兵, 杨聿昊, 孟宇航, 徐进良, 彭家略 2022 物理学报 **71** 214701]
- [5] Li Q, Liao C, Hou J, Wang W, Zhang J 2022 *Fuel* **316** 123271
- [6] Gu G H, Suo J, Liu J S, Zhong S J 2006 *Chin. J. of Nonferrous Met.* **16** 1462 (in Chinese) [顾帼华, 锁军, 柳建设, 钟素姣 2006 中国有色金属学报 **16** 1462]
- [7] Zhang T H, Cao J S, Liang Y, Liu X Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 176401 (in Chinese) [张天辉, 曹镜声, 梁颖, 刘向阳 2016 物理学报 **65** 176401]
- [8] Xing Y W, Gui X H, Cao Y J, Liu J T 2019 *J. China Coal Soc.* **44** 3185 (in Chinese) [邢耀文, 桂夏辉, 曹亦俊, 刘炯天 2019 煤炭学报 **44** 3185]
- [9] Jiang H, Liu H F, Xie J H, Han W P 2022 *Chin. J. of Nonferrous Met.* **32** 545 (in Chinese) [蒋昊, 罗汇丰, 谢佳辉, 韩文平 2022 中国有色金属学报 **32** 545]
- [10] Christenson H K, Claesson P M 2001 *Adv. Colloid Interface Sci.* **91** 391
- [11] Meyer E E, Rosenberg K J, Israelachvili J 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103** 15739
- [12] Kékicheff P 2019 *Adv. Colloid Interface Sci.* **270** 191
- [13] Wang S W, Chen S J, Tao X X, Shi K Y, Chen P, Chen W H 2019 *J. China Coal Soc.* **44** 2236 (in Chinese) [王市委, 陈松降, 陶秀祥, 石开仪, 陈鹏, 陈文辉 2019 煤炭学报 **44** 2236]
- [14] Christensen H, Claesson P 1988 *Science* **239** 390
- [15] Yakubov G E, Butt H J, Vinogradova O I 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 3407
- [16] Azadi M, Nguyen A V, Yakubov G E 2015 *Langmuir* **31** 1941
- [17] Faghihnejad A, Zeng H 2012 *Soft Matter* **8** 2746
- [18] Abraham M J, Murtola T, Schulz R, Páll S, Smith J C, Hess B, Lindahl E 2015 *SoftwareX* **1** 19
- [19] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Mol. Graph.* **14** 33
- [20] Yang H, Zhang F, Xing Y, Gui X, Cao Y 2022 *Front. Mater.* **8** 644
- [21] Pandit S, Maroli N, Naskar S, Khatri B, Maiti P K, De M 2022 *Nanoscale* **14** 7881
- [22] Wang X, Ramírez-Hinestrosa S, Dobnikar J, Frenkel D 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 10624
- [23] Vassetti D, Pagliai M, Procacci P 2019 *J. Chem. Theory Comput.* **15** 1983
- [24] Potoff J J, Ilja Siepmann J 2001 *AIChE J.* **47** 1676
- [25] Sedighi M, Talaie M R, Sabzyan H, Aghamiri S, Chen P 2022 *Fuel* **308** 121965
- [26] Xia Y C, Zhang R, Cao Y J, Xing Y W, Gui X H 2020 *Fuel* **262** 116535
- [27] Zimmermann K 1991 *J. Comput. Chem.* **12** 310
- [28] Bussi G, Donadio D, Parrinello M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 14101
- [29] Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, Darden T, Lee H, Pedersen L G 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 8577
- [30] Hammer M U, Anderson T H, Chaimovich A, Shell M S, Israelachvili J 2010 *Faraday Discuss.* **146** 299
- [31] Mezger M, Reichert H, Schöder S, Okasinski J, Schröder H, Dosch H, Palms D, Ralston J, Honkimäki V 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103** 18401
- [32] Butt H J, Kappl M 2009 *Adv. Colloid Interface Sci.* **146** 48
- [33] Brown D, Neyertz S 1995 *Molecular Physics* **84** 577

Mechanism of long-range hydrophobic force based on cavitation of metastable liquid film^{*}

Bao Xi-Cheng¹⁾²⁾³⁾ Xing Yao-Wen^{1)3)†} Zhang Fan-Fan⁴⁾ Zhang De-Ke¹⁾²⁾³⁾

Liu Qin-Shan¹⁾²⁾³⁾ Yang Hai-Chang¹⁾³⁾ Gui Xia-Hui¹⁾³⁾

1) (State Key Laboratory of Coking Coal Resources Green Exploitation, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

2) (School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

3) (Chinese National Engineering Research Center of Coal Preparation and Purification, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

4) (Key Metals Henan Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

(Received 8 July 2023; revised manuscript received 17 October 2023)

Abstract

Hydrophobic force, a key driving force in colloid physicochemical system and biological macromolecular system, exhibits a distinct multi-scale effect. The prevailing scholarly consensus attributes long-range hydrophobic force to bubble bridging, facilitated by unstable liquid film cavitation, while short-range force is thought to arise from the reorganization of water molecules at the solid-liquid interface. However, a comprehensive theoretical study remains elusive. To further elucidate the mechanism of the long-range hydrophobic force based on unstable liquid film cavitation, we carry out systematic research on the long-range hydrophobic force between perfluorooctyl trichlorosilane hydrophobic particles and the surface, by utilizing atomic force microscopy (AFM) and molecular dynamics simulations. According to AFM force tests, the long-range hydrophobic force escalates incrementally with subsequent close contacts before reaching a plateau. On the tenth contact, the penetration curve exhibits a sudden jump to an adhesion distance of 502.01 nm. A distinct step in the retraction curve suggests the rupture of the cavitation bubble capillary bridge. Importantly, the classical capillary force mathematical model provides an effective fit for the penetration curve. Our calculations estimate the volume of the capillary bridge at $0.30 \mu\text{m}^3$, offering direct theoretical evidence of the unstable liquid film cavitation bubble capillary bridge. Further insights are gained from large-scale tensile molecular dynamics simulations by using GROningen MAchine for Chemical Simulations (GROMACS). The inherent correlation mechanism of the formation, evolution, and mechanical behavior of the cavitation bubble capillary bridge in the separation process of hydrophobic particles are further explored from a molecular perspective. The results demonstrate that the local pressure drop occurring at the moment of “jump-out” separation of the hydrophobic particles attracts nitrogen molecules to diffuse into the liquid film, thereby forming a cavitation bubble capillary bridge. Simultaneously, a jumping behavior is observed in the calculated spring potential curve at the moment of capillary bridge rupture. Finally, the influence of solution gas content on long-range hydrophobic force is investigated. There is a positive correlation between gas molecule content and both the growth rate of cavitation bubble capillary bridge volume and the length of capillary bridge stretch-rupture, further demonstrating the gas concentration dependence of long-range hydrophobic forces. In a word, revealing the long-range hydrophobic force mechanism based on the cavitation of unstable liquid film can enhance our understanding of the interaction between colloid physical chemistry and biological macromolecules. Meanwhile, hydrophobic force is the fundamental driving force of particle-bubble adhesion in mineral flotation system, and the revelation of its action mechanism has important guiding significance for regulating the actual mineral flotation process.

Keywords: long-range hydrophobic force, atomic force microscope, cavitation, capillary force, molecular dynamics simulation

PACS: 68.08.De, 68.37.Ps, 68.08.-p, 68.35.Ja

DOI: 10.7498/aps.73.20231109

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52274278, 51920105007).

[†] Corresponding author. E-mail: cumtxyw@126.com



基于亚稳态液膜空化的长程疏水力作用机制

包西程 邢耀文 张凡凡 张德轲 刘秦杉 杨海昌 桂夏辉

Mechanism of long-range hydrophobic force based on cavitation of metastable liquid film

Bao Xi-Cheng Xing Yao-Wen Zhang Fan-Fan Zhang De-Ke Liu Qin-Shan Yang Hai-Chang Gui Xia-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 036801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231109

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231109>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

功能化原子力显微镜在纳米电介质材料性能研究中的应用进展

Progress of application of functional atomic force microscopy in study of nanodielectric material properties

物理学报. 2022, 71(24): 240701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221462>

基于电致伸缩效应的水中纳秒脉冲放电起始机制

Initiation of nanosecond-pulsed discharge in water: Electrostriction effect

物理学报. 2021, 70(2): 024701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201048>

基于原子力显微镜的石墨烯表面图案化摩擦调控

Controllable nano-friction of graphene surface by fabricating nanoscale patterning based on atomic force microscopy

物理学报. 2020, 69(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200124>

高温下钙蒙脱石膨胀特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of swelling properties of Ca-montmorillonite at high temperatures

物理学报. 2022, 71(4): 043102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211565>

Fe合金FCC-BCC原子尺度台阶型马氏体相界面迁移行为的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics simulation of migration behavior of FCC-BCC atomic terrace-step phase boundary in iron-based alloy

物理学报. 2020, 69(13): 136102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191903>

镁中位错和非晶作用机制的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of mechanism of interaction between dislocation and amorphism in magnesium

物理学报. 2022, 71(14): 143101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212318>