参赛队员姓名: 方文龙, 梁中涵

中学: 广东实验中学

省份:广东省

国家/地区:中国

指导教师姓名:曾杰,王剑、

指导教师单位: 广东实验中学

论文题目:混合液滴的分裂与脉动:对一种反常扩散现象的量化与调控

then converter

一定浓度的酒精水溶液滴入橄榄油中,会出现有趣的扩散现象: 液体扩散的同时会不断分裂、出现内部完整和外部散裂的斑图。这 一反常扩散是由于流体界面表面张力差导致的马兰戈尼现象的一种。 尽管对若干马兰戈尼现象的研究由来已久也吸引了广泛的兴趣。但 是这类特殊的马兰戈尼扩散因其复杂的机制在本世纪才被学者所定 量阐释。能否通过控制液体界面的表面张力差异进而调控这一扩散 现象是一个值得探索的问题。在本文中,我们以异丙醇(及酒精) 水溶液和二氯甲烷液滴两种体系为例,开展了对这一问题的定量实 验研究。在基础层面,我们通过视频记录了所观察到的马兰戈尼扩 散的动力学过程,进而对液滴内外径、喷出液滴速率和大小等变量 进行了表征和理论分析。在进一步的调控中,我们在异丙醇或乙醇 水溶液中1)给出了马兰戈尼扩散出现的液体浓度范围的上下阈值; 2)发现表面活性剂能降低液体表面张力来加强液滴向外的扩散流。 使得马兰戈尼扩散中的平台期时长出现明显变化,并可能导致液滴 半径出现时间震荡的脉动现象;3)我们还探究了二氯甲烷液滴的马 兰戈尼扩散。据我们所知、这部分实验首次观察到了由于初始的动 态扰动和表面活性剂影响,液滴呈现出的不对称畸变、反冲、转圈 等有趣的动态行为。

关键词:马兰戈尼扩散,量化调控,流体力学,表面张力



摘要附图 50%浓度的酒精水溶液(蓝色染色)滴入橄榄油中的扩散现象

1. 引言	4
2. 马兰戈尼效应及其驱动的反常扩散	6
3. 马兰戈尼扩散的实验量化	7
<ul><li>3.1 实验装置</li><li>3.2 马兰戈尼扩散的半径时间关系</li><li>3.3 马兰戈尼扩散分裂的统计规律</li></ul>	
4. 马兰戈尼扩散的实验调控1	.2
<b>4.1</b> 浓度配比决定的扩散分类	12 15
5. 非对称与非稳定的马兰戈尼扩散1	.8
6. 总结与展望2	20
参考文献	22
致谢	23
附录2	23
附录 A 实验数据拟合图像	23
附录 B MATLAB 作图与拟合程序2	24
AHT Jaur	
$\overline{\mathbf{v}}$	

# 目录

## 1. 引言

从还原论的角度,早在古希腊时期,人们就意识到日常生活的宏观物体都是由微观的原子和分子组成,并假定这些微观粒子在做无规的热运动,即德谟克利的原子论。自然界中的各种 气味,以及对食品的烹饪产生的气味,都与分子假说的推论一致。然而,受限于技术发展,很 长一段时间内,我们都无法直接证明分子的存在,这极大程度上限制了我们对微观世界规律的 进一步探索。直到 1827 年,布朗发现水中的花粉及其它微小悬浮颗粒不停的做无规则的曲线运 动,这是分子热运动理论的重要基础。但此时期的学者还只是认为布朗运动是由热或电等外界 因素所导致的,并未广泛接受该现象是分子存在的直接证据。直到 1905 年,A. Einstein (爱因斯 坦)建立了布朗运动的微观模型,并得到了现在被称为爱因斯坦扩散关系的x<sup>2</sup> = 2Dt,这里x是 微粒的扩散半径,t是扩散时间[3]。扩散系数D由液体的粘度和阿伏伽德罗常数决定。这一关系 体现了扩散过程的宏观可测量D与分子的微观量阿伏伽德罗常数的直接关系,使得布朗运动成 为了分子存在的直接证据。

arde

一般而言,扩散过程是物质的性质差异,如密度差,浓度差或温度差等,所导致的。以在 一试管水中滴入墨水为例,如图1所示。



图 1 墨水扩散 在一试管水中滴入墨水后,墨水随着时间不断扩散的图像。(a)(b)(c)(d)分别为滴 入墨水后第 1 秒,5 秒,10 秒,27 秒的扩散现象

图1展示了一种典型的扩散过程、染料微粒由高浓度区域(墨水滴入的小范围)向低浓度区域 (试管中剩下区域)扩散,直到墨水颗粒分布均匀(整个试管的水颜色均匀)。除此以外,在不同液 体混合混合时,可能存在的表面张力差异,会导致一类特殊的物质输运(扩散),这被称为马兰 戈尼效应[1]。马兰戈尼效应体现的形式非常丰富,如图2所示。



图 2 马兰戈尼效应不同形式的扩散现象, (a)(b)(c)分别为最原始的酒泪现象,通过酒精与水间 表面张力差驱动的扩散现象以及加入表面活性剂所驱动的扩散现象

对马兰戈尼效应的定性研究可追溯到 1855 年 James Tomson 对酒泪现象的观测, Tomson 和 之后的 Carlo Marangoni 提到了表面张力差在酒泪现象中的作用。酒杯内壁上的酒中的酒精不断 蒸发, 而靠近酒杯边缘处蒸发速率更快, 形成表面张力差, 引导出向上的马兰戈尼流。下降的 表面张力也导致酒液面不稳定, 形成收缩为分散的液滴向下流动的"酒泪"。同时期 Quincke 也 运用马兰戈尼效应来解释用经典流体力学无法解释的水面泡沫的形成。爱因斯坦在 1924 年提出 的扩散定律 $x^2 = 2Dt$ 是首个定量描述分子扩散的定律, 对之后定量研究一般扩散和马兰戈尼扩 散有极大的帮助 [4]。

arde

相比于之前酒泪现象等关于固态表面液体的运动的效应,近期出现了关于液态表面液体的 运动的效应的研究。G. Durey 等人以及 L. Keiser 等人研究了水和异丙醇的混合液滴在油基上的 扩散。液滴的配比会改变喷出液滴的大小,而扩散中液滴的半径在不同配比下出现了持续时间 不同但规律极相似的变化。两个研究都提到了液滴配比存在维持扩散现象的最低阈值,同时 L. Keiser 等人也尝试通过液体动力学描述整个扩散的过程 [1,5] 。F. Wodlei 等人则研究了添加十六 烷基三甲基溴化铵(以下简称 CTAB)的二氯甲烷液滴在水面的扩散运动。[2] 尽管同样是由马 兰戈尼效应导致的,二氯甲烷的扩散运动与水和异丙醇有很大的差异。总体上,马兰戈尼效应 是液体受到表面张力差影响的一种特殊的扩散,一般由液体成分的改变或温度改变导致,存在 上述提到的多种不同的情况中。对该现象的进一步探索能增进对流体力学中表面张力的作用的 理解,同时马兰戈尼效应也在涉及通过添加其他液体改变水的附着性质的工业流程中有相应的 应用(比如合金的冶炼)。

然而,据我们所知对马兰戈尼扩散的研究集中在分析液滴自身的动力学行为及对其进行理 论与实验上的量化,这一由表面张力差驱动的扩散现象如何定量的依赖于表面张力本身还未有 系统性的研究。本文希望通过不同液体的配比和表面活性剂的添加,实现较大范围可调表面张 力的混合液体,在此基础上观察不同程度的马兰戈尼扩散,对该现象更丰富的行为与可能的调 控给出前瞻性的预判。我们的研究解决了如下两个主要问题:1、对于指定材料的混合液体而言, 马兰戈尼扩散出现的临界浓度存的上界与下界,2、表面活性剂加强的扩散中出现的脉动现象的 观测与解释。在此基础上,我们还发现了一些特殊的不对称或不稳定性行为,如动态绕圈,喷 射形变等新奇现象。

本文的主体结构如下: 在第 2 节中, 我们基于前人的研究给出马兰戈尼扩散的基本理论模型。对其扩散规律和液滴在扩散中的动力学行为进行定量描述, 并讨论表面张力对该扩散现象的可能影响。在第 3 节中, 我们介绍本文的实验系统, 说明调节液体配比及液体表面张力的具体方式。进而, 观察到典型的马兰戈尼扩散现象, 并用扩散的内外径随时间变化、分裂液滴量等特征参数量化该现象。在第四节中, 我们首先通过测试不同浓度比的混合液的扩散行为, 决定马兰戈尼扩散出现的液滴浓度范围, 确定临界浓度的上下界。其次, 我们通过表面活性剂调整液液滴表面张力大小, 观察液滴扩散行为的变化, 对产生的脉动现象和分裂进行分析。在第五节中, 我们尝试更多材料的液滴配比, 观察到了一系列新奇的扩散现象。这些现象主要体现出动态的不稳定性, 空间的不对称等特征, 我们从能量的角度定性的阐释了这些现象出现的可能原因。本文的总结与讨论在第六节给出。

5

马兰戈尼效应及其驱动的反常扩散 2.



图 3(a), (b), (c), (d): 水和异丙醇混合液滴随时间的演化过程(四张图分别对应该实验液滴滴入 培养皿后的第0.1、0.9、3.5、8.9秒)

马兰戈尼效应本质是液体表面张力差导致的液体反常扩散行为。在混合液体中、某种成分 短时间内的迅速蒸发会导致液体配比发生明显变化、液体界面的便面张力因而迅速改变导致马 兰戈尼效应的产生。上文提到的酒泪现象就是由酒精的蒸发影响表面张力导致的马兰戈尼效应。 本文研究的一类马兰戈尼扩散现象如图 3 所示。该示例中,我们将染蓝色的 50%异丙醇水溶液 滴入橄榄油基上。图中(a)到(d) 依次为滴入液滴后的第 0.1s、0.9s、3.5s、8.9s。如图所示 蓝色混合液在滴入后迅速扩散(a),然后从四周喷出大量小液滴(b)。中心液滴的扩散随着小 液滴的喷射逐渐变慢直至向中心收缩(c),最终收缩消失,留下散布的小液滴(d)。另外染色 剂的浓度在液滴中心由内向外递减,而在喷出的液滴中又和液滴中心的浓度接近。

为了直观地体现马兰戈尼扩散中液体混合配比地影响,我们从两种极限情况开始分析、即 纯水与纯异丙醇的扩散。水的表面张力大于异丙醇。水直接滴在油基上会维持液滴状而不扩散, 而异丙醇直接滴在油基上会向四周扩散成薄膜直至彻底蒸发。水和异丙醇的混合液滴表面张力 小于纯水滴,在滴到油面后也会迅速扩散。异丙醇的蒸发导致液滴表面张力增大,液滴边缘无 法维持稳定并分裂成小液滴。由于液滴中心的异丙醇含量高于液滴边缘,液滴中心的异丙醇蒸 发速率低于边缘的速率,导致中心处的表面张力低于边缘处,形成由中心向外的马兰戈尼流, 输送更多的液体至边缘。输送的液体和喷射液滴减少的液体相抵消,使液滴边缘扩散减缓、停 止、随后回弹,最终液滴耗尽后在中心处缩小消失,留下散布的小液滴。

为了解释上述现象,我们会回顾爱因斯坦的扩散模型和 L. Keiser 等人的实验中呈现的液滴 半径随时间变化的关系,用以后续的定量实验分析与对比。1924 年爱因斯坦提出的扩散方程给 出了液体扩散中半径与时间的关系 [3]

$$x^2 = 2Dt \tag{1}$$

其中x为液滴的半径, t为时间, D为扩散系数。若假设液体内部所有分子的平均动能与同温度 下的气体分子相等,D可用以下公式表示

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi Zr}$$
(2)

其中R为气体常数,T为温度,N为阿伏伽德罗常数,Z为扩散介质的黏度,r为扩散物质的分子 半径。满足液体分子的动能条件下D应为常数。根据公式(1). x和 $\sqrt{t}$ 成正比。即理想液体的扩散 中扩散半径关于时间的函数图像应该为 1/2 次方图像。在我们观察的水和异丙醇混合液滴扩散 中,由喷出液滴形成的最大扩散半径变化规律与该方程相似,具体关系将会在第 3、4 章探究。

对于液滴的半径随时间的变化, L. Keiser 等人并没有给出直接的*R*(*t*)关系公式 [1], 但在实验中得出了在混合液滴不同配比情况下均适用的关系曲线。每一次实验,液滴的最大半径和扩散持续时间会受到液滴体积和配比的影响变化。液滴体积越大或异丙醇占比越大,扩散时间和最大半径会相应增加。但将每次实验归一化后,扩散规律大致符合同一个变化曲线,最初的扩散和之后的收缩呈对称关系。整体相较二次函数最大值处的平台更长,可能为两个对称的对数函数。在第3章的分析中,我们会将得出的液滴半径变化曲线与对数函数等相似的函数对比来推测其变化规律。

varde.

另外,表面张力的改变能显著影响该扩散现象的具体特征,如喷出的液滴大小和数量、液 滴边缘半径的变化规律等。本文的实验在观察原始状态下的液滴边缘变化及小液滴的喷出的基 础上,通过改变混合液滴中水和异丙醇的配比以及加入表面活性剂,进一步探索液滴配比上下 阈值、液滴内外边缘的变化*R*(*t*)关系、液滴喷出大小和速率等因素受到表面张力变化的影响。

# 3. 马兰戈尼扩散的实验量化

#### 3.1实验装置

本文的实验主要有异丙醇混合液滴浓度调控、表面活性剂浓度调控、及二氯甲烷液滴表面 活性剂浓度调控三个部分。



对于异丙醇混合液滴浓度调控的实验,我们将橄榄油倒入培养皿作为油基,并在培养皿下 方纸面上作10mm线段作为测量液滴大小标杆。利用滴管将1ml99%异丙醇倒入5ml试管中,并 加入对应配比的水。随后滴入 10 滴蓝色食用色素进行染色。充分震荡后用针筒吸取适量的混合 液体,并将针筒固定在铁架台上,将注射针口放置在离油面约 0.5cm 处滴入液滴。

在异丙醇混合液滴表面活性剂浓度调控中,我们同样采用橄榄油作为油基,用同样的方法 配置 1ml99%异丙醇+1ml 水的 50%异丙醇溶液。用滴管加入适量的十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)表面活性剂,染色,充分震荡后吸入针筒进行实验。

对于二氯甲烷液滴表面活性剂浓度调控实验,我们准备 1L 水,加入适量 CTAB 表面活性剂,充分搅拌后倒入培养皿作为水基。分别在两个容器中倒入各 20ml99%二氯甲烷,通过在其中一杯二氯甲烷中加入 CTAB,并用滴管转移适量至另一二氯甲烷中稀释达到需要的浓度。最后用针筒吸入二氯甲烷进行实验。

#### 3.2马兰戈尼扩散的半径时间关系

在第二节中,我们定量分析了马兰戈尼效应扩散的理论,得到了其扩散半径具有特殊的时间标度。这一节,我们定量分析 50%的异丙醇水溶液在橄榄油基上的扩散现象来量化马兰戈尼扩散的时间演化特征。实验中我们全程拍摄扩散的视频,并通过视频分析软件示踪扩散液滴的典型运动部分。



#### 图 5 浓度 50%的异丙醇水溶液在橄榄油基上的特征扩散阶段。(a) (b) (c) (d)分别为滴入液体后 第 0.1, 0.9, 3.5, 8.9s 的扩散现象

图 5 是一组非常经典的马兰戈尼扩散现象图,如第二节所说,中心母液滴不断向外喷出小 液滴直到母液滴耗尽。我们所考察的这类马兰戈尼扩散较难观测,这是由于 1)向外扩散的液 体体积太小不易分辨,2)整个扩散过程十分迅速,不易记录。为了克服上述记录过程的难点, 需要对拍摄视频的帧数以及清晰度有一定的要求。本实验中,我们采取 4k 分辨率以及 60 帧的 数字拍摄。此外,为了进一步加强视频拍摄的清晰度,我们采取双灯打光培养皿的方法,通过 调节两个打光灯的角度,使如图中液面右轮廓外的阴影在最小程度上影响实验的分析。在完成 拍摄后,将视频导入到视频分析软件 Tracker 中进行进一步分析。在捕捉液滴边缘运动时,将定 标杆与预先设置在培养皿底部的一厘米参考线重合,设定参考长度。然后设置坐标轴,通过比 较图 (a)和图 (d)将坐标轴圆点设置在母液滴中心位置,再通过 10 帧每次的频率分别在液环 的内径及外径上标上质点,整个过程从图 (a)液滴扩散开始直到图 (d)母液滴收缩结束。所 得到的液环内外径随时间的变化曲线如图 6 所示。可以看到,图中显示液环的半径随时间单调 递增且增速渐慢,直至最后停止。另一方面,液环内径随时间增加至一平台附近,持续一段时 间后开始收缩,收缩速度逐渐加快直至内径消失。最终液环消失,液滴最终呈现出分散的个小 液滴的散布形式。



图 6 马兰戈尼扩散液环内外径随时间变化图。其中橘色散点为液环外径,蓝色散点为液环内径。在该实验中所用液滴为浓度 50%异丙醇水溶液,滴入基液为橄榄油

通过以上图像,我们可以很清晰的看出液环内径与外径的不同以及其变化规律。同时我们 发现液环内径的变化图像并不像普通的二次函数,由于液环内径扩散至平台处并维持了较长时 间,整体的变化图像更类似于对数函数图像。



图 7 对 50%浓度的异丙醇水溶液在收缩阶段进行对数处理后,进行线性拟合的图像结果

将 50%浓度的混合溶液扩散内径的数据进行对数处理,我们得到了如图 7 的结果,同时接 近 0.97 的拟合系数也证明了液环内径的变化图像是一个对数函数的图像。

## 3.3马兰戈尼扩散分裂的统计规律

在该扩散现象中,除了液滴和扩散最大半径,液滴向四周喷出的小液滴的喷出速率和半径 也存在一定的规律。要统计液滴喷出的所有小液滴过于困难,但我们可以通过取某一方向特定 角度内的液滴边缘进行观察来得出规律。为了证明液滴在不同方向的分裂基本对称,对于一次 50%异丙醇液滴的实验,我们取正上方顺时针 30°和正下方逆时针 50°区域内的液滴边缘进行观 察,记录每个小液滴与中心液滴完全分离的时间及其直径。



图 8 50%异丙醇扩散 3.1s 后正下方 50°区域喷射的液滴

将每个时刻喷出的小液滴数乘上该角度与 360°的比例(如 30°数据乘 12, 50°数据乘 7.2),并累 计在此之前喷出得小液滴总数,便得到图 9 中对整个液滴喷出的小液滴的估算。





Marde

图 10 对 30°区域的液滴喷出数量进行的 1/2 指数拟合,其余拟合结果见附录。

图中 30°和 50°的预测得到了基本一致的估算,说明整个液滴的小液滴喷射是基本满足旋转对称 的。从曲线的斜率分析,液滴的喷射速率逐渐减缓,规律与**y ∝ x<sup>m</sup>中 m 为 0 到 1**时的关系相似。 因为小液滴的喷射直接影响到最大半径的变化,两者之间的变化关系很可能相似,我们便尝试 用包括常规扩散的 1/2 在内的不同指数进行拟合。对于 50°的数据,其中以 1/2 作为指数时拟合 度(*R*<sup>2</sup>)为 0.9671,而以 2/5 作为指数时拟合度最高,为 0.9895。30°的数据中 1/2 为指数的拟合度 为 0.9949,最高拟合度 (0.9956)采用指数 2/5 (0.4)。综合两个估计值的拟合结果,液滴喷射 速率很可能遵循 1/2 的规律或略低于该值,如 2/5。



图 11 喷出液滴大小随时间的变化

喷出液滴的大小变化也存在类似的规律。图 11 是 50°区域喷出的所有液滴大小及其对应的 时间。液滴大小的变化的精确趋势增减交替,大小液滴相继喷出,但从整体趋势上仍然大致呈 现和上述指数关系相似的增长趋势。我们同样尝试不同指数进行拟合。由于数据本身相对半径 扩散或液滴喷出速率更加离散,拟合后的*R*<sup>2</sup>值均低于 0.9。采用 1/2 的拟合度为 0.8281,而采用 2/5 的拟合度为 0.8616。该变化趋势从拟合结果看大致符合上述指数关系但指数仍然小于 1/2。 从整个部分看,液滴的喷射本质上对应的是常规扩散中液滴的向外输送扩散,而略低于常规扩 散的指数应该并非拟合结果的偏差。异丙醇蒸发的因素很可能使扩散的速率相对更低。

## 4. 马兰戈尼扩散的实验调控

本节通过改变液体的浓度配比,改变表面活性剂的添加量,实现对马兰戈尼扩散的两个方面的调控

Slor.

#### 4.1 浓度配比决定的扩散分类

本节我们讨论的是对于不同区间的浓度配比对于扩散的影响,而我们的实验也包括了两种 实验材料(异丙醇与乙醇)与水混合在橄榄油上所出现的不同现象。

根据文献 [1] 的实验现象,由于不同浓度的异丙醇与水混合后,两者的表面张力差会发生 变化,作为一种由表面张力差驱动的扩散现象,过大或过小的表面张力差将使得扩散现象变得 不稳定,导致实验现象不再出现。同时,作者 L. Keiser 等人给出了在可扩散区间内的两种不同 浓度配比(40%的异丙醇以及 50%的异丙醇)对于扩散内径的影响。

我们的实验沿用 L. Keiser 等人的实验配方,并在其基础上通过改变油基基底和酒精种类, 进一步探究浓度配比对扩散的影响。首先在异丙醇与水混合液体滴在橄榄油上的实验中,我们 测定的浓度范围是 35%-90%,通过定量实验观察并测量出当混合液体的浓度在 40%-60%间,马 兰戈尼扩散现象出现。



图 12 第 5 秒时,浓度为 40%及 60%的异丙醇水溶液在橄榄油基上的扩散图样

而在异丙醇浓度小于 40%时,混合液体只会轻微的扩散或者不扩散,向外扩散的小液滴体 积较大且中心母液滴不会发生像马兰戈尼流那样的多次扩散现象。



图 13 浓度为 30%及 35%的异丙醇水溶液在橄榄油基上的扩散图样

若酒精浓度高于扩散阀值,混合液体的扩散将会十分不稳定。作者 L. Keiser 指出[1],若异 丙醇浓度高于 70%时,混合液体滴在菜籽油上后将出现一种不稳定现象,其表现为在液体边缘 处自发的出现了一些小洞,并不断向内延伸出现此波纹状的不稳定现象。这些小洞会同时向外 进行类马兰戈尼扩散,对周围液体浓度造成影响。我们的实验现象与文献结论类似,观察到如 图 14 的扩散图像随着酒精浓度的增加,由于不稳定现象产生的小洞数量不断增加,且小洞自发 扩散的半径也更大。同时在液环外径处小洞的扩散现象最明显,越向内则越不明显。



图 14 65%浓度的异丙醇水溶液滴在橄榄油基上的不稳定的扩散图像

在确定了扩散区间后,我们通过对拍摄的实验图片进行进一步分析,得到在扩散区间内不 同液体浓度配比对于扩散现象的影响。



图 15 不同浓度配比的异丙醇与水溶液滴在橄榄油基上的内径随时间变化关系图,其中蓝色散点 对应浓度配比为 0.4,红色散点对应浓度比为 0.45,黄色散点对应浓度比为 0.5,紫色散点对应 浓度比为 0.55,绿色散点对应浓度比为 0.6

可以看到对于较高浓度的异丙醇水溶液,液环内径在扩散初期的扩散速率更快,随后又以 较快的速率放缓,整体扩散的速度较慢,又因为表面张力差更大,液体扩散平台的半径更长, 因此扩散至平台的时间更久。而较低浓度配比的异丙醇水溶液整体扩散速率则较为平稳,扩散 平台的半径更短,因此扩散至平台的时间更快。而在收缩过程中不同浓度配比的液体收缩速率 相似。同时随着异丙醇浓度的增加,平台更加稳定,可持续时间更长,扩散的总时间更长。但 有时也会出现如图中 0.45 浓度的异丙醇水溶液的不稳定现象,导致平台持续时间很短,扩散的 总时间更快。

此外,我们还尝试了将乙醇水溶液滴入橄榄油基中,观察两种不同混合材料的溶液在扩散 现象与扩散浓度区间的差异。由于我们在 70%浓度配比的实验中并没有观测到扩散现象的出现, 实验范围直接设置在70%到100%。

- Awards 在浓度配比范围在 70%-80%间, 我们观察到与异丙醇水溶液在较低浓度时略有不同的扩散 现象。混合溶液开始自发地向外扩散形成马兰格尼流,但整个扩散过程只有约8秒的时间,且 向外喷出的液滴大小不均匀,如图 16 所示。



图 16 80%浓度的乙醇水溶液在橄榄油基上的扩散图像

在浓度配比超过 95%后, 由于表面张力差过大, 中心母液滴不再向外喷射液滴, 而是直接 形成了一个平台如图 17(a)所示。在液环中也发现了如图 17(b)的由于液体内浓度差异过大而形 成的不稳定的小洞。但在平台收缩过程中、小液滴从平台边缘处随着平台收缩而无规则向内扩 散。因而在整个扩散结束后,中心处观察到许多分布不均匀的小液滴。



图 17 97%浓度的乙醇水溶液在橄榄油基上的扩散现象,(a)(b)分别是扩散开始第 14, 20 秒的拍 摄现象

通过比较观察过低及过高浓度配比,我们确定了乙醇水溶液在橄榄油基上的扩散范围为 85%-95%。通过对拍摄结果的进一步分析,我们得到了图 18 的液环内径随时间变化图。



#### 图 18 不同浓度配比的乙醇水溶液内径随时间变化图像。其中蓝色散点对应配比为 0.85, 红色散 点对应配比为 0.90,黄色散点对应配比为 0.95

与前文图 15 异丙醇水溶液的半径与浓度变化规律相比,一方面乙醇水溶液的扩散总时间更短, 且在平台出的持续时间更短。我们发现乙醇水溶液的液环内径在扩散到最大时便会收缩至一平 台附近,在此平台维持一段时间后才会进一步收缩。在收缩阶段,乙醇水溶液的收缩速度更加 迅速。同时由于两种混合液体的性质差异,两者的扩散区间相差巨大。另一方面乙醇水溶液不 同浓度配比的扩散现象差异不大,整体看来比异丙醇水溶液的扩散更加规整。

## 4.2 表面活性剂影响液滴扩散规律和脉动行为

Wodlei 等人的关于二氯甲烷在水基上扩散的实验中加入了表面活性剂来降低水和二氯甲烷 之间的表面张力,影响二氯甲烷的扩散行为 [2]。表面张力是影响马兰戈尼扩散的关键因素, 因此我们尝试将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)表面活性剂加入异丙醇/水混合溶液中,观察 其对扩散的影响。

我们采用 60 帧视频中 5 帧 1 次的记录(即 1/12 秒)频率后发现混合液滴的半径变化并非平 滑,而在扩散或收缩中存在明显的间隔,与 Wodlei 等人关于二氯甲烷的实验中液滴的脉动相似 [2]。这种运动方式很可能与并不连续的液滴喷出有关。从 3.3 部分的液滴喷出图表可以明显看 出,液滴的喷出是不连续的,而由内向外输送液体的马兰戈尼流是连续的。这会导致分离的液 滴量随着每次小液滴的喷出迅速增加,而在没有喷出的间隔则不变。从能量角度上分析,中心 液滴的扩散动能在每次喷出小液滴时会消耗一部分转化为喷出液滴的动能,使扩散动能出现不 连续的减少,形成液滴的脉动。当马兰戈尼流和液滴流失相对较平衡时,半径变化会呈现为上 下的波动。当马兰戈尼流超过液滴流失量时,半径整体呈增加趋势,但出现明显的斜率上高低 的变化,相反当液滴流失量超过输送的液体时,半径呈现斜率变化的减少趋势。



AWards

图 19 未添加 CTAB 的对照组及添加了 0.05 至 0.25gCTAB 的 50%异丙醇液滴内径随时间的变化。其中蓝色散点为未添加 CTAB 的对照组,红色散点添加 0.05gCTAB,黄色散点添加 0.10gCTAB,紫色散点添加 0.15gCTAB,绿色散点添加 0.20gCTAB,浅蓝色散点添加



图 20 (a)为 50%异丙醇液滴约 2s 后的扩散, (b)为添加 0.10g 后的同配比液滴约 2s 后的扩散

从图 19 中可以看出,添加表面活性剂后,液滴扩散的时间有了明显的延长,最大半径增大, 并且在更长的时间中半径在持续增长。表面活性剂的作用不只是降低整个液滴的表面张力。从 图 20 的对比可以明显看出表面活性剂的影响。(a)图未添加 CTAB 的对照组在滴入 2s 后液滴半 径就基本进入稳定状态,而(b)图加入 0.10g CTAB 后的液滴在 2s 时液滴半径仍然在增加,且内 径与外径的差距明显更小。受到液滴向外扩散的影响,表面活性剂和异丙醇有相似的分布,即 在中心处浓度高于边缘,导致从中心向外的表面张力差更大,引导出更强的马兰戈尼流。这会 使液滴的扩散速度更快,达到更大的半径,且能维持向外扩散的趋势更久。此处很可能由于初 始条件下滴出的液滴采用滴管和针筒没有足够精确控制体积,添加更多的表面活性剂后扩散时 间和最大半径变化不规则。

图 21 所展示的不同实验中半径-时间的归一化图像可以更明显地看出趋势上的变化。这里, 扩散半径由最大扩散半径归一化,而扩散时间被最大扩散时间(实验观察到液滴稳定不再扩散 的总时间)。在最初的扩散中,加入表面活性剂的液滴有更明显的半径增长,体现在相比没有表面活性剂在约 0-0.3 的区间更高的斜率。在后续的收缩中,加入 0.15g 或以上的 CTAB 会减缓收缩的速率,但在一段时间后反而会以更快的速度收缩。如图中加入 0.25g CTAB 的情况在约 0.78 前都维持较慢的收缩速率,但在此之后仍然迅速收缩。表面活性剂能增强向外的马兰戈尼流,但基本不会改变液滴的总量,这使加入更多表面活性剂后,液滴在维持更快的扩散速率的同时也会加速液滴的流失,使液滴量不足后迅速收缩。



图 21 对图 20 的六个实验结果进行直径和时间上的归一化后的结果。与图 20 相同,蓝色散点对应对照组,红色散点加入 0.05g CTAB,黄色散点加入 0.10g CTAB,紫色散点加入 0.15g CTAB,绿色散点加入 0.20g CTAB,浅蓝色散点加入 0.25g CTAB

当表面活性剂加入过量时,液滴边缘过快的扩散速度以及更低的表面张力会导致小液滴在最初 无法喷出,而紧贴在中心液滴的边缘。如下图所示,加入了 0.6gCTAB 的 50%异丙醇液滴在扩 散约两秒后,四周分裂出的液滴还没有脱离中心液滴,而是附着在液滴边缘。该图中小液滴实 际上仍然处于即将分裂的状态,左下方区域已经出现了液滴的喷出。



图 22 加入 0.6gCTAB 的 50%异丙醇液滴在滴入约 2s 后的现象

## 5. 非对称与非稳定的马兰戈尼扩散

在第3、4节中讨论的实验使用的材料都是酒精(异丙醇或乙醇)与水混合在油基上。本节 通过另一种材料组合的实验来展示非对称与非稳定的马兰戈尼扩散现象。

F. Wodlei 等人在实验中用二氯甲烷与十六烷基三甲基溴化铵(以下简称 CTAB) 滴入同样 混有 CTAB 的水基上,他们发现二氯甲烷液滴先向外扩散,而后喷出液环,进而液环分裂成小 液滴,直至液滴回弹,最后开始重复上述过程 [2]。这一实验中通过喷出液滴由大到小的变化 可辨认出包含 4 次循环的一个周期。表面活性剂(CTAB)在这个关于二氯甲烷的实验中起到降 低液滴边缘表面张力、引导马兰戈尼流的重要作用。为了探索表面活性剂在这种材料组合中的 影响,我们沿用了 F. Wodlei 等人的实验材料,并尝试了更多的表面活性剂浓度。

本次实验中观察到了二氯甲烷液滴的相似循环。未添加 CTAB 的二氯甲烷液滴在水面上会 保持液滴状直至蒸发。CTAB 表面活性剂降低了水和二氯甲烷之间的表面张力, 使液滴向外扩 散的阻力降低。二氯甲烷不断蒸发, 由于液滴边缘厚度更薄, 蒸发速率更快, 导致液滴出现由 内向外递减的温度差, 形成向外的马兰戈尼流, 并在边缘积聚成液环。液环在向外扩散中由于 瑞利不稳定性会分裂成一圈小液滴。之后, 在扩散过程中因为二氯甲烷液滴挤压在水和液滴边 缘聚集的 CTAB 分子再次散开, 导致表面张力再次增加, 液滴受到的阻力再次增加。阻力超过 马兰戈尼流的力后使液滴回探至扩散前的状态, 形成循环。



图 23 二氯甲烷液滴在水上扩散的四个阶段。图 (a) 中液滴处于初始状态,液滴相对较厚。(B) 中液滴开始变薄,然后在 (c) 中形成液环。此处液滴的分裂不均匀,液环没有在上方约 90°的区 域出现,且左边一部分的液环已经分裂成小液滴。图 (d) 中剩下的液环分裂。

本文的实验中,水和二氯甲烷中 CTAB 的添加量达到 0.15g 后出现了相似的扩散现象。我们 利用光线直射液面后液滴的折射现象来观察液滴的变化。液滴最初如图 23 (a)呈现一般液滴 的凸起,将射向边缘的光向液滴中心方向折射,形成有暗边的光斑。如图 (b),液滴在喷出液 环前,光斑的边缘会变细,在后续图 (c)、(d)喷出液环后再次变粗,然后在下一次喷出液环 前后重复该循环。光斑的变化体现了液滴厚度的变化。液滴受到向外的马兰戈尼流厚度变薄, 半径增加。

然而实验中的二氯甲烷液滴相较文献中[补参考文献]的更不稳定。如上图 23 所示,二氯甲 烷液滴四周的扩散并非同步。图 23 (c)中一部分液环没有喷出,剩下的液环有一部分先分裂 成了小液滴。目前成功观察到的扩散现象都是来源于约 22μl 或更大的液滴(大于文献[2]实验中 的 5.6μl)。该容量的液滴在滴入水面时会产生较大的波动,导致之后液滴扩散时受到水面波动 的力作用,产生不均匀扩散。更小的液滴(5μl和 10μl)在滴入后均只出现迅速扩散然后蒸发消 失的现象,没有出现相似扩散循环的原因未知。下图中 10μl 的二氯甲烷液滴在滴到水面上后在 液滴外迅速扩散形成二氯甲烷薄膜,之后中心液滴也在数秒内消失,完全没有发生之前提到的 扩散现象。



**(a)** 

(b)

AWards

图 24 (a) 加入 0.05gCTAB 的 10µl 二氯甲烷液滴在加入 0.05gCTAB 的水上的扩散。(b) 二氯甲 烷液滴在扩散中受到不规则扩散及水面波动的力开始向左上方向运动,液滴运动方向两端出现 类似液环的角,并向斜后方喷出小液滴。



#### 图 25 二氯甲烷液滴滴到水面后,水面分布的 CTAB 分子的变化。(图引自文献[2],有改动)

受到液滴不均匀扩散及水面波动的影响,液滴在反复扩散的过程中会开始朝一个方向运动。 此时液滴的扩散不再像之前一样整个边缘有液滴喷出。从图 24(b) 中看出,液滴两端会出现指向 斜后方的角(似乎对应均匀扩散中的液环),并向该方向喷出液滴。喷出的小液滴又进一步为整 个液滴提供动能。在均匀的扩散中,液滴扩散导致水面表面活性剂在液滴边缘聚集,进一步降 低边缘的表面张力,使液滴能继续扩散并形成液环。而在运动的液滴中,前方的液环受到运动 时水面的剪切力无法喷出,只从两端喷出并形成不断分裂出小液滴的角。液滴后方完全没有扩 散现象的原因不明确。



# 图 26 加入 0.5gCTAB 的二氯甲烷的特殊扩散。喷出小液滴处会先向外突出,喷出小液滴后又缩回。液滴的变形及其明显。

在本实验中关于酒精的实验同样尝试了改变液体中表面活性剂的浓度。受到液滴不稳定的 影响,定量的对比(如液滴的扩散速率、喷出液滴数、喷出液滴半径等)无法进行。但加入表 面活性剂后,液滴的扩散行为与之前提到的周期有极大的差异。当水中和二氯甲烷中的表面活 性剂 CTAB 增加至 0.5g 以上,液滴会连续不断从不同方向突出并喷出小液滴。由于不同方向的 小液滴不是同时喷出,中心液滴受到的回弹也不均匀,导致液滴本身发生明显的类似波动的形 变。极大降低的表面张力很可能使液滴边缘不稳定,导致任何不均匀的扩散都会造成明显的回 弹。这种液滴喷出的方式与之前提到的循环差异很大,反而和异丙醇混合液滴的小液滴喷出方 式相似。

## 6. 总结与展望

在众多扩散现象中,马兰戈尼扩散因其较复杂的液-液-气界面的表面差异会比一般扩散有 更复杂的动力学机制与更丰富的扩散行为。由液体成分或温度变化改变的表面张力导致的马兰 戈尼流能形成多种反常的扩散现象,如经典的酒泪现象,以及本文主要研究的水和异丙醇混合 液滴在油基中的扩散和二氯甲烷在水上的扩散。在本文中,我们在实验中定量探究马兰戈尼扩 散的主要特征,如半径的变化规律、液滴喷出的规律以及表面活性剂的影响。针对异丙醇混合 液滴我们观察不同的配比和不同表面活性剂浓度的影响,实验结果与前人提出过的相关扩散规 律符合良好。另外我们也通过尝试其他材料(二氯甲烷)对比马兰戈尼效应的不同表现形式。

我们在实验中首先分析了不同浓度的异丙醇混合液滴的半径变化、现象出现的上下阈值、 以及极限状况下的特殊现象,如低浓度下的单次分裂和高浓度下的液滴边缘不稳定分裂,同时 换用乙醇进行对比。对于异丙醇混合液滴扩散,其外径以及液滴的喷出规律与爱因斯坦扩散的 *x ~ r*<sup>1</sup>相似,呈现关于时间的 1/2 幂律行为;而内径则推测存在对数形式的扩散与收缩。改变浓 度不会改变液滴半径的上述变化趋势,但会影响液滴半径的稳定平台时常和平台两端的变化速 率。浓度越高,停留在平台的稳定时间越长,扩散和收缩的持续时间越短。异丙醇的扩散阈值 为 40%-60%,低于阈值时液滴仅扩散一次或不扩散,高于阈值时液滴会直接扩散成薄面,并在 边缘出现不稳定扩散。乙醇的阈值为 85%至 90%,整体扩散时间更短,平台期也更短。在极短 的变化记录间隔中,液滴内径还出现了受到向外的马兰戈尼扩散和液滴喷出的流失抗衡形成的 脉动现象。表面活性剂通过增强向外的马兰戈尼流改变了液滴扩散曲线在扩散阶段和收缩阶段 的趋势,与未添加表面活性剂相比扩散区间占更长时间,而收缩在更短的时间内以更快的速率 进行;同时在极限情况下出现小液滴附着在中心液滴边缘但不喷出的现象。在之后对二氯甲烷 扩散的实验中,我们不仅观察到了前人实验中提到的循环扩散行为,在过量表面活性剂的临界 状态下还观察到连续喷射液滴、定向喷射移动等完全不同的不规则扩散现象。

在本文实验的基础上,该问题还有如下进一步探究的方面:1)对于异丙醇添加表面活性剂的实验,随着表面活性剂的增加,扩散时间和最大半径的变化并不规律,液滴的脉动也没有规则的变化,很可能是由于使用滴管和针筒控制液滴量精确度不足,误差超过表面活性剂的影响导致。表面活性剂对扩散整体时间等变量的影响并非简单线性递增或递减,其具体规律仍有待探究;2)我们在目前二氯甲烷的实验中无法精准控制液滴的扩散,在同样的液滴条件下会产生不同的扩散,导致关于该材料组合的定量实验无法进行。通过目前观察到的现象分析,二氯甲

烷的扩散在不同表面活性剂浓度下除了标准扩散模式各变量的变化,在表面活性剂达到一定浓 度时还会改变其扩散模式,与先前异丙醇混合液滴的扩散模式相似;3)在未来的研究中,我们 还可以关注液滴温度、厚度等其他影响马兰戈尼扩散的变量。另外,这些精细的调控方式对实 224 High School Standard 际应用中出现各类马兰戈尼效应的影响与控制则是具有实用价值的研究方向。

## 参考文献

- L. Keiser, H. Bense, P. Colinet, J. Bico, and E. Reyssat. (2017, February 17). Marangoni Bursting: Evaporation-Induced Emulsification of Binary Mixtures on a Liquid Layer. *Physical Review Letters*, 118(7). <u>https://doi.org/10.1103/physrevlett.118.074504</u>
- [2] F. Wodlei, J. Sebilleau, J. Magnaudet, and V. Pimienta. (2018, February 26). Marangoni-driven flower-like patterning of an evaporating drop spreading on a liquid substrate. Nature Communications, 9(1). <u>https://doi.org/10.1038/s41467-018-03201-3</u>
- [3] The Stokes-Einstein law for diffusion in solution. (1924, December). Proceedings of the Royal Society of London. Series a, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 106(740), 724–749. <u>https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0100</u>
- [4] L. E. Scriven and C. V. Sternling. (1960, July). The Marangoni Effects. *Nature*, 187(4733), 186–188. <u>https://doi.org/10.1038/187186a0</u>
- [5] G. Durey, H. Kwon, Q. Magdelaine, M. Casiulis, J. Mazet, L. Keiser, H. Bense, P. Colinet, J. Bico, and E. Reyssat. (2018, October 17). Marangoni bursting: Evaporation-induced emulsification of a two-component droplet. Physical Review Fluids, 3(10). <u>https://doi.org/10.1103/physrevfluids.3.100501</u>

### 致谢

我们最初从网站上看到关于异丙醇混合液滴在油基上的独特扩散行为,由此产生。 对这种反常的扩散行为的兴趣、希望进行进一步的研究。我们通过早期常规扩散公式 和马兰戈尼扩散的定性描述,以及近期对马兰戈尼效应的研究了解这种现象。在实验 中, 方文龙同学负责异丙醇混合液滴调控表面活性剂浓度以及二氯甲烷液滴的实验, 梁中涵同学负责异丙醇以及乙醇混合液滴浓度配比调控的实验。对于标准马兰戈尼扩 散的分析,方文龙同学和梁中涵同学分别负责喷出液滴速率、大小和液滴内外径变化 规律的分析。数据的分析,如 Matlab 数据分析、Tracker 采样,由两人讨论确定标准并 负责上述的实验部分的数据分析。论文撰写中方文龙同学负责实验操作说明、马兰戈 尼扩散基本原理描述、结论、对应实验部分、以及完成后图片格式、引用等检查; 粱 中涵同学负责引言、马兰戈尼扩散液滴变化规律分析、对应实验部分、以及段间衔接 等写作规范检查。感谢指导老师曾杰老师和王剑老师对实验设计的规范、论文框架搭 建、全文总体的完善、修饰、和规范性提供指导性意见,并对 Matlab 和 Tracker 的使用 提供技术指导。由于疫情原因,我们自行购买实验器材并在家中完成文中所有的实验。

附录



## 附录 A 实验数据拟合图像









附录 A 图 3 异丙醇液滴喷出大小拟合图像(采用指数 1/2)

## 附录 B Matlab 作图与拟合程序

#### 作图程序(以异丙醇液滴表面活性剂为例,其余图像程序基本一致):

归一化变量 control\_2\_time\_norm = control\_2\_time / max(control\_2\_time); control\_2\_diameter\_norm = control\_2\_diameter / max(control\_2\_diameter); CTAB005\_time\_norm = CTAB005\_time / max(CTAB005\_time); CTAB005\_diameter\_norm = CTAB005\_diameter / max(CTAB005\_diameter); CTAB010\_time\_norm = CTAB010\_time / max(CTAB010\_time); CTAB010\_diameter\_norm = CTAB010\_diameter / max(CTAB010\_diameter); CTAB015\_time\_norm = CTAB015\_time / max(CTAB015\_time); CTAB015\_diameter\_norm = CTAB015\_diameter / max(CTAB015\_diameter); CTAB020\_time\_norm = CTAB020\_time / max(CTAB020\_time); CTAB020\_diameter\_norm = CTAB020\_diameter / max(CTAB020\_diameter);

CTAB025\_time\_norm = CTAB025\_time / max(CTAB025\_time);

CTAB025\_diameter\_norm = CTAB025\_diameter / max(CTAB025\_diameter);

figure(1) %散点图

scatter(control\_2\_time,control\_2\_diameterMM,30,'filled');

hold on;

scatter(CTAB005\_time,CTAB005\_diameterMM,30,'filled');

hold on;

scatter(CTAB010\_time,CTAB010\_diameterMM,30,'filled');

hold on;

scatter(CTAB015\_time,CTAB015\_diameterMM,30,'filled');

hold on;

scatter(CTAB020\_time,CTAB020\_diameterMM,30,'filled');

hold on;

scatter(CTAB025\_time,CTAB025\_diameterMM,30,'filled');

ylabel('\$d\$ \$\rm{(mm)}\$','interpreter','latex');

xlabel('\$t\rm{(s)}\$','interpreter','latex');

set(gca, 'FontSize', 16, 'FontName', 'Times New Roman');

set(gcf,'unit','centimeters','position',[5,5,20,20/1.618]);

legend({'control', 'CTAB0.05g', 'CTAB0.10g', 'CTAB0.15g', 'CTAB0.20g', 'CTAB0.25g'}, 'location', 'Northeast');

Science Awards

grid on;

```
figure(2) %归一化图
```

scatter(control\_2\_time\_norm,control\_2\_diameter\_norm,30,'filled'); hold on;

scatter(CTAB005\_time\_norm,CTAB005\_diameter\_norm,30,'filled');

hold on;

scatter(CTAB010\_time\_norm,CTAB010\_diameter\_norm,30,'filled');

hold on;

scatter(CTAB015\_time\_norm,CTAB015\_diameter\_norm,30,'filled');

hold on;

scatter(CTAB020\_time\_norm,CTAB020\_diameter\_norm,30,'filled');

hold on;

scatter(CTAB025\_time\_norm,CTAB025\_diameter\_norm,30,'filled');

ylabel('\$d/d\_{max}\$','interpreter','latex'); %设置图表格式

xlabel('\$t/t\_{max}\$','interpreter','latex');

set(gca,'FontSize',16,'FontName','Times New Roman');

set(gcf,'unit','centimeters','position',[5,5,20,20/1.618]);

legend({'control', 'CTAB0.05g', 'CTAB0.10g', 'CTAB0.15g', 'CTAB0.20g', 'CTAB0.25g'}, 'location', 'Southwest');

war

0

grid on;

#### 拟合函数(以液滴计数 50 度区域 1/2 指数拟合为例):

[xData, yData] = prepareCurveData( reltime50, drop\_rate\_50 );

% Set up fittype and options.

ft = fittype( 'a\*(b\*x+c)^(1/2)+d', 'independent', 'x', 'dependent', 'y' );

opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );

opts.Display = 'Off';

opts.StartPoint = [43 20 0 15];

% Fit model to data.

[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts )

% Plot fit with data.

p=plot(fitresult);

figure(2)

set(p,'LineWidth',2,'Color','k');

hold on;

scatter(xData,yData,30,'filled');

ylabel('\$drops\$ \$ejected\$','interpreter','latex');

xlabel('\$t\rm{(s)}\$','interpreter','latex');

set(gca,'FontSize',16,'FontName','Times New Roman');

set(gcf,'unit','centimeters','position',[5,5,20,20/1.618]);

legend({'rate 50 data', 'fit with (1/2)'}, 'Location', 'SouthEast' );

grid on

WHIT Walk High School Science Anarde