

動態接觸角經驗公式與非飽和孔隙介質流

EMPIRICAL FUNCTIONS OF DYNAMIC CONTACT ANGLE AND ITS APPLICATION TO
UNSATURATED POROUS MEDIA FLOW

國立臺灣大學
生物環境系統工程學系
研究助理

黃 群 展
Qun-Zhan Huang

國立臺灣大學
生物環境系統工程學系
副教授

許 少 瑜*
Shao-Yiu Hsu

摘 要

流體與固體表面之接觸角變為量測、量化此流體對於固體表之濕潤性。直接影響了孔隙介質之毛細壓力。在許多涉及孔隙介質多相流之領域扮演了重要角色。傳統上，將接觸角視為靜態；而動態接觸角—接觸角受界面移動影響之現象早已被發現、探討許久。並且有許多推估動態接觸角與毛細數關係之經驗公式被提出與使用。本文回顧數個經驗公式與文獻中前進角實驗結果。並舉沙柱實驗與一維入滲模式為例，模式中若加以動態效應將可以獲得更好之模擬結果。

關鍵詞：毛細壓力、濕潤性。

* 通訊作者 · 國立臺灣大學生物環境系統工程學系副教授
106 台北市大安區羅斯福路四段 1 號 · syhsu@ntu.edu.tw

EMPIRICAL FUNCTIONS OF DYNAMIC CONTACT ANGLE AND ITS APPLICATION TO UNSATURATED POROUS MEDIA FLOW

Qun-Zhan Huang

National Taiwan University Department of
Bioenvironmental Systems Engineering

Shao-Yiu Hsu*

National Taiwan University Department of
Bioenvironmental Systems Engineering

ABSTRACT

The wettability of fluids on a surface is observed and quantify by the contact angle. The contact angle directly affects the capillary in a porous media and plays an important role in plenty regions which involve the multiphase transporting in a porous media. Traditionally, the contact angle is static in application, however, the dynamic contact angle is observed and widely studied in the literatures. The literatures applied empirical formulas to depict the evolution of contact angel with the capillary number. Here we collected several empirical formulas and compared with the experiments from literature. We showed two experiments and 1-D models of the water infiltration through sand columns in the literatures. The results showed that the models incorporating the dynamic effect performed better.

Keywords: Capillary pressure, Wettability.

一、前言

濕潤現象在化學、物理與工程等領域都為重要的議題，而表面化學特性是決定濕潤行為關鍵(Bonn *et al.*, 2009)。在許多涉及孔隙介質多相流之領域扮演了重要角色(Abdelwahed *et al.*, 2012, Geistlinger *et al.*, 2016, R. Jarrett and D. Fritton, 1978, Pentland *et al.*, 2011, Krevor *et al.*, 2015)。非飽和土壤水傳輸中，考慮動態效應可以獲得更好之模擬結果(Delker *et al.*, 1996, Hsu and Hilpert, 2011, Wallach *et al.*, 2013)。Assouline *et al.* (2015) 指出新的科學知識應定量模式將生物物理與生態相互作用在適當時間與空間尺度結合，有助永續之灌溉策略。毛細作用為水分傳輸重要機制。Wallach *et al.* (2013) 比較不同濕潤性之孔隙介質以及不同滴灌速率(點源入滲)下之對濕潤行為(羽流型態)影響，作者指出動態入口壓力控制了羽流型態。Berezniak *et al.* (2018) 建構異質性土壤結構，使得作物區域之土壤鹽分能藉由毛細驅動流排出，此技術有助於使用邊際水源(鹽水，處理後汗水)灌溉，達到更高效使用水資源。而毛細壓為非飽和水傳輸重要驅動力與多相濕潤特性息息相關。

接觸角 (contact angle) 可度量或模擬液體於表面上之濕潤特性(Keller *et al.*, 2007, Hilpert and Ben-David, 2009)。對於準確描述非飽和孔隙介質水分傳輸，此毛細壓-含水量關係曲線(保水曲線)是重要的(Van Genuchten, 1980, Watson, 1966)。一般接觸角量測或孔隙介質之毛細特性多在靜態條件下進行，然而實際多相流往往涉及了動態條件。且接觸角、毛細壓皆受動態影響(Hoffman, 1975, Hoffman, 1983, Shi *et al.*, 2018, Li *et al.*, 2013, Cox, 2006, Seebergh and Berg, 1992, Vijaya and Baburaj, 2010, Delker *et al.*, 1996)。我們常使用毛細數(capillary number, Ca)作為一無因次速度在雙相流問題中使用，Ca 其定義為黏滯力(viscosity force)與毛細力(capillary force)之比

$$Ca = \frac{\mu v}{\gamma} \dots\dots\dots (1)$$

圖 1 展示了液-氣-固系統下，動態接觸角為毛細數 Ca (capillary number)之函數，同時以及隱含液珠於速度 0 時具有遲滯角之現象(前進角、後退角角度不同)(Vijaya and Baburaj, 2010)。圖 12 為 Hoffman 於 1975 年發表之經典之動態前進角實驗(液-氣-固系統)，展現了更大範圍的 Ca，與數種流體之動態前進角實驗結果。Ca 與接觸角關係可以被數種簡單方程式描述。

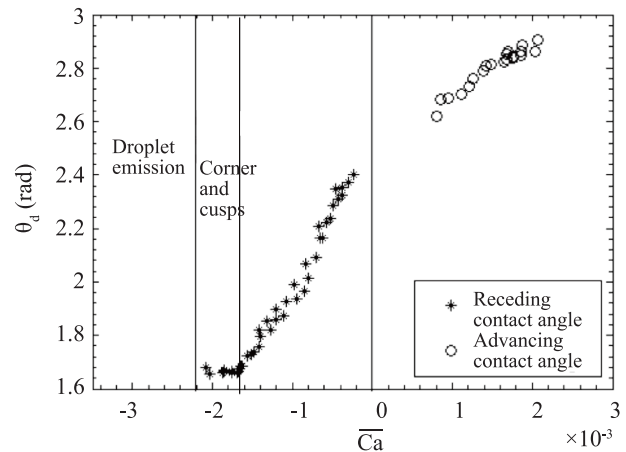


圖 1 汞-空氣-固體系統下，汞液珠遲滯現象與動態前進角、後退角之實驗 (Vijaya and Baburaj, 2010)

Blake and Haynes (1969)以分子動力學理論推導出 $Ca \propto \sinh(k(\cos\theta_d - \cos\theta_s))$ ；Jiang *et al.* (1979)以 tanh 函數描述 Hoffman 實驗結果；Hoffman (1983)以分子動力學理論描述 θ_d ($\theta_d \in [0, \pi]$) 與 Ca 之方程式；Voinov (1976)與 Cox (1986)以流體力學模型推導出關係式，對於液-氣-固系統 $\theta_d^3 \propto Ca$ 。這些經驗公式於 Ca 不大時，皆接近 $\cos\theta_d \propto Ca^\beta$ (Seebergh and Berg, 1992)。

這些經驗公式被廣泛使用在考慮動態接觸角之議題上(Shi *et al.*, 2018, Li *et al.*, 2013, Seebergh and Berg, 1992, Jiang *et al.*, 1979)。Bico and Quéré (2001)利用動態接觸角，解釋了垂直毛細管中一液珠(slug)落下之運動行為。Dos Santos *et al.* (2005)應用動態接觸角經驗公式模擬毛細管中毛細上升，相對於靜態毛細壓力結果，考慮動態毛細壓力減緩了毛細上升之速率，延長了平衡時間。Chebbi (2007)利用動態接觸角經驗公式，推導出考慮動態接觸角之 Lucas-Washburn 方程式(Washburn, 1921)於短時間(Ca 大)與長時間(Ca 小)之解析解。Hilpert and Ben-David (2009)利用毛細管束模型模擬水珠入滲，考慮動態接觸角下獲得更好結果。Hsu and Hilpert (2011)利用動態接觸角修正 Green Ampt 模式(GA 模式)之毛細壓力，使其可以隨速度變化。孔隙介質多相流模式中，若加以動態效應將可以獲得更好之模擬結果。

本文首先介紹毛細壓力，接觸角遲滯，動態接觸角，並整理數個動態接觸角之理論與經驗公式，本文另利用調整 van Genuchten 模式(VG 模式)之形式獲得一新動態接觸角描述式，並使用 Hoffman (1975)文獻中之實驗資料擬合。我們同時連結動態接觸角對於土壤毛細壓力之影響。最後以沙柱實驗、一為入滲模式：

Washburn equation、Hsu and Hilpert (2011)之修正型 GA 模式，介紹動態毛細壓力對於入滲之影響。

二、動態接觸角

2.1 毛細壓力與接觸角關係

物質表面分子受同種與不同種物質之吸引力，此作用力分別稱為內聚力(cohesive forces)與附著力(adhesive forces)作用。以水-氣體界面為例子，位於液體表面上的分子其所受淨力並不為零，液面分子有向內之作用力，使液體表傾向於擁有最小面積，直到分子間的排斥力與此作用力相抵為止。表面張力 γ 可定義為：等溫下，每增單位加面積(ΔA)所做之功(W) (Ebnesajjad, 2011)。

$$\gamma = \frac{W}{\Delta A} \dots\dots\dots (2)$$

位於固-液體-氣體之接觸位置(圖 2)為三個表面相會點(相交線)，固-液界面、固-氣界面、與液-氣界面上分別有 γ_{sl} 、 γ_{sv} 、與 γ_{lv} 表面張力。三張力平衡於一接觸角 θ 。楊格方程式(Young's equation)描述了此平衡關係：

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \dots\dots\dots (3)$$

$\gamma_{lv} \cos \theta$ 可用來描述沿固體表面取代另一相之濕潤張力($\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$)。因此接觸角較小之液體(或氣體)，在此組合下，容易濕潤固體表面(稱為濕潤相)，反之大於 90° 者為非濕潤相。常使用平衡展布係數(equilibrium spreading coefficient) S_{eq} 區分不同的濕潤狀態，其代表了表面自由能(surface free energy) γ_{sv} 對應完全濕潤之關係(Bonn *et al.*, 2009)。

$$S_{eq} \equiv \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) = \gamma_{lv} (\cos \theta_{eq} - 1) \dots\dots\dots (4)$$

此相交曲面形成雙相之月面(meniscus)型態。著名的楊格—拉普拉斯方程式描述平均曲率 H 之造成表面內外之壓力差 P_C

$$P_C = P_{in} - P_{out} = 2\gamma H \dots\dots\dots (5.1)$$

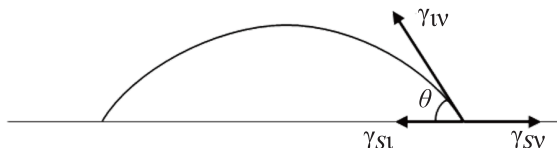


圖 2 表面之平衡接觸角

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \dots\dots\dots (5.2)$$

其中 R_1 與 R_2 為主曲率半徑。

在孔隙介質中，我們常將模型簡化成一個半徑 r 之毛細管，毛細管中月面(meniscus)能形成的毛細壓力為

$$P_c = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{r} \dots\dots\dots (6)$$

毛細壓力在造成大家熟知毛細上升現象。 P_C 扮演將液體提升(下降)的角色。由式(6)，我們可以知道接觸角直接影響 P_C ，如 $\cos(0)=1$ 時 P_C 強度最大； $\cos(\pi/2)=1$ 時 $P_C=0$ 。同時影響流體傳輸，如式(9)中 dh/dt 與 P_C 之關係，當 P_C 大時，液面速度將會較快。拉動液體向上的毛細壓力 P_C 與靜水壓 $P_h = \rho gh$ 在一定高度 h_{eq} 達成平衡，即式(7)，也就是著名的 Jurin's law (Jurin, 1718)。

$$h_{eq} = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta_{eq}}{\rho gr} \dots\dots\dots (7)$$

式(7) θ_{eq} 為平衡時接觸角， g 代表重力加速度，液體密度 ρ ，垂直毛細管之半徑 r 。Washburn (1921)利用 Poiseuille's Law 描述毛細作用液面移動情形。同樣以毛細上升為例子，液面速度 (dh/dt)

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2}{8\eta} \frac{P_h + P_c}{h} \dots\dots\dots (8)$$

η 為液體黏滯係數(dynamic viscosity)。

我們常用幾個特徵值來表述系統中表面張力作用是否重要、顯著。毛細長度(Capillary length) λ_c 為一特徵長度， λ_c 描述重力與表面張力之平衡(Bonn *et al.*, 2009)

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}} \dots\dots\dots (9)$$

$\Delta\rho$ 為兩流體密度差異，在空氣-液體系統中 $\Delta\rho \cong \rho$ 。邦德數(Bond number) Bo 為微體力(body force)表面張力之比值

$$Bo = \frac{\Delta\rho gr_c^2}{\gamma} \dots\dots\dots (10)$$

特徵長度 r_c 通常為曲率半徑。韋伯數(Weber number) 為慣性力與表面張力之比

$$We = \frac{\rho v^2 l}{\gamma} \dots\dots\dots (11)$$

We 中特徵長度 l 常使用液珠直徑。 We 越小表示表面張力作用越顯著。反之， $We \gg 1$ 時表面張力作用可以忽略。

2.2 接觸角遲滯現象

當液面、接觸線移動時，接觸角會受移動方向與速度影響(圖 6)，如圖 3 中液珠(欲)移動方向之上游與下游之接觸角將會不同，此被稱為接觸角之遲滯現象。由交界處移動方向，前進者稱為前進角(advancing contact angle, θ_a)；後退者稱為後退角(receding contact angle, θ_r)，兩角度並不相等($\theta_a > \theta_r$)。此造成液珠或氣泡停駐於非水平固體表面上，如鏡面上的水珠、杯子中的氣泡等常見的現象。接觸角 θ 介於 $[\theta_r, \theta_a]$ 將之間。Macdougall and Ockrent (1942) 確認了 θ_a 與 θ_r 在決定液珠是否掉落之關鍵傾角 θ_c ，並發現當處於 θ_c 時，液珠上下游之接觸角總是為 θ_a 與 θ_r 。Bikerman (1950) 描述了其接觸線之演變：一開始位於水平平面之液珠有著接觸角 θ_a 。稍微傾斜平面後，下游接觸線向前移動，然而上游接觸線能維持在原處。新的平衡將會形成下游接觸線型態卻不再是圓形(圖 4(b))。而當下游接觸線型態成為圖 4(c)之形狀後又持續向下移動。Dussan V and Chow (1983) 之研究納入接觸角遲滯與線性速度相依之動態接觸角，描述液珠移動條件與後續運動行為。

前進角與後退角差 ($\theta_a - \theta_r$) 稱為遲滯角(contact

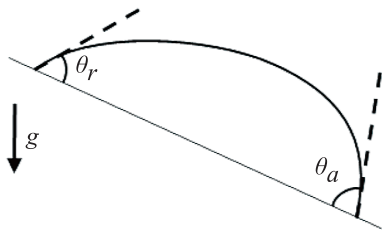


圖 3 前進角與後退角示意圖

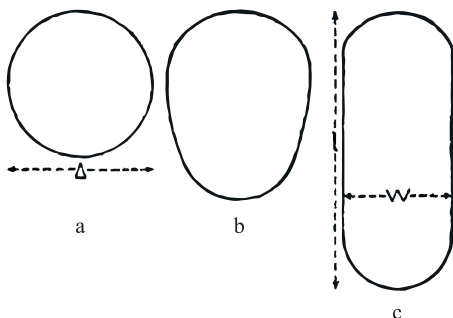


圖 4 液珠形狀(鳥瞰圖)。(a)水平時(b)微微傾斜(c)等速滑動。(Bikerman, 1950)

angle hysteresis) (Blake, 2006, Eral and Oh, 2013, Gao and McCarthy, 2006)。一般認為遲滯角是由於表面粗糙(rough)，以及表面化學特性之異質性(heterogeneous)造成。而液面移動需克服前進/後退之門檻接觸角，即接觸角需大於門檻前進角，或小於門檻後退角(Eral and Oh, 2013)。圖 5 展現利用平板法量(準靜態下)測液體於表面上造成之張力，顯示了液面前進與後退之差異(遲滯張力 $H_y \equiv \gamma_{lv}(\cos \theta_r - \cos \theta_a)$)。多數系統中 H_y/γ_{lv} 約莫為 0.1，同時這代表了若 θ_a 小於 20° 時， θ_r 幾乎為 0° ，因此接觸線無法退後(Bonn *et al.*, 2009)。

H_y 這遲滯力除造成如圖 3 中的液珠，停駐在斜面上不滾落(直到重力分量於移動方向上與 H_y 相等)外，在孔隙介質中，此將影響多相流傳輸，如毛細管中的液珠移動，前進角與後退角造成液珠兩端形成一壓力差 ΔP 抵抗液珠移動，為 Jamin effect (Smith and Crane, 1930)的原因之一。

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv}(\cos \theta_a - \cos \theta_r)}{r} \dots\dots\dots(12)$$

如 Hsu *et al.* (2011) 雙孔通道模型(pore doublet model)之一通道中設置液珠，量測了二維與三維之遲滯角、動態

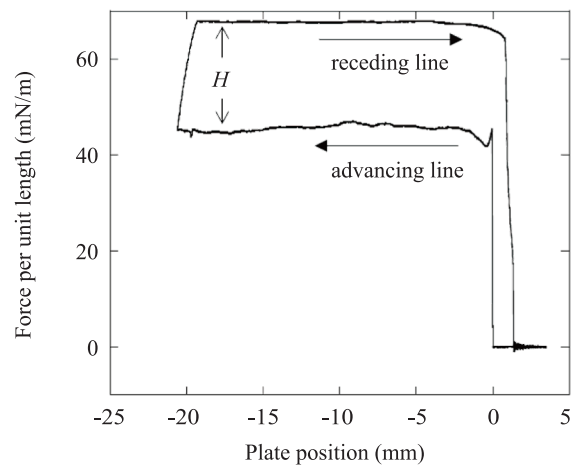


圖 5 液體於表面上前進與後退之量測張力 (Moulinet *et al.*, 2004, Bonn *et al.*, 2009)

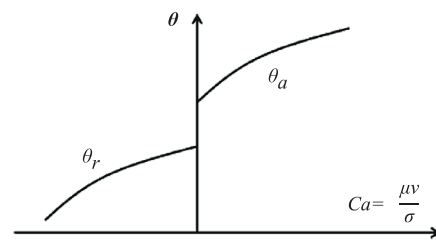


圖 6 接觸角遲滯現象示意圖。毛細數 Ca 、速度 v 、黏滯係數 μ 、表面張力 σ 。(Eral and Oh, 2013)

接觸角隨為驅動流量之改變，並且觀察到當驅動流量夠大時，方能使液珠開始移動，反之則被束縛在原地。

2.3 動態接觸角與毛細數關係式

當液面開始移動，此時接觸角稱為動態接觸角(θ_d 標示)，動態前進角接觸角隨著 Ca 而增加，根據式(6)毛吸壓力強度降低，反之 Ca 減小時毛吸壓力強度上升，因此動態接觸角之效應扮演了阻尼之角色。Hoffman (1975) 展示其實驗結果， θ_d - Ca 關係再利用平

移函數 $F(\theta_s)$ 調整後，可利用一曲線描述動態接觸角與毛細數(Capillary number, Ca)之函數(圖 12)。圖 1 可見動態前進與後退接觸角應以兩條曲線分別描述。許多研究也將其表達為毛細數之函數(Hoffman, 1975, Hoffman, 1983, Shi *et al.*, 2018, Li *et al.*, 2013, Cox, 2006, Seebergh and Berg, 1992)。理論公式可分為分子動力學模型(Hoffman, 1983)與流體力學模型(Cox, 1986)。實務上，許多研究採用經驗公式描述 θ_d 隨 Ca (或特定 Ca 範圍內)之變化。我們於表 1 中收集了數種動態接觸角與 Ca 描述方程式。

表 1 動態接觸角與毛細數關係方程式

參考文獻	經驗公式	條件	圖使用參數
Cox (1986)	$g(\theta_d, \lambda_\eta) - g(\theta_s, \lambda_\eta) = 9Ca \cdot \ln\left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}}\right)$, $g(\theta, \lambda_\eta)$ 由式(15.2)式(15.3)決定	---	$\ln\left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}}\right) = 9$
Voinov (1976)	$g(\theta_d) - g(\theta_s) = 9Ca \cdot \ln\left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}}\right)$, $g(\theta, \lambda_\eta)$ 由式(16)決定	液-氣-固	$\ln\left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}}\right) = 9$
Cox (1986) (Cox & Voinov law)	$\theta_d^3 - \theta_s^3 = 9Ca \cdot \ln\left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}}\right)$	液-氣-固 $\theta_d < 135^\circ$	$\ln\left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}}\right) = 9$
Brochard-Wyart and de Gennes (1992)	$\theta_d(\theta_d^2 - \theta_s^2) = 6Ca \cdot \ln\left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}}\right)$	$\theta_s \ll 1$	$\ln\left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}}\right) = 10$
Bico and Quéré (2001)	$\theta_d^3 - \theta_s^3 = 6Ca \cdot \ln\left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}}\right)$	low Ca 、毛細管	無繪圖
Hoffman (1983)	$Ca = \begin{cases} \frac{2\kappa}{k} \sinh(u) & \text{for } \theta_d < 90^\circ \\ \frac{2\kappa}{k} \sinh(u) \times (1 + \cot(180^\circ - \theta_d)) & \text{for } \theta_d \geq 90^\circ \end{cases}$ $u = k(\cos\theta_s - \cos\theta_d)$	液-氣-固	$k = 2.0258$; $\kappa = 0.01$ ($\gamma = 21$, $T = 298$, $G = 5.71$)
	$Ca = 2\kappa(\cos\theta_s - \cos\theta_d)$	Ca 很小	無繪圖
	$Ca = 2\kappa(\theta_s^2 - \theta_d^2)$	小角度	無繪圖
Jiang <i>et al.</i> (1979)	$\frac{\cos\theta_s - \cos\theta_d}{\cos\theta_s + 1} = \tanh(\alpha Ca^\beta)$	$We < 0.001$, $Bo < 0.1$	$\alpha = 4.96$; $\beta = 0.702$
Kistler (1993)	$\frac{\cos\theta_s - \cos\theta_d}{\cos\theta_s + 1} = \tanh\left(\alpha \left(\frac{Ca}{1 + Ca}\right)^\beta\right)$	---	$\alpha = 5.16$; $\beta = 0.702$
Tanner (1979)	$\theta_a = \alpha Ca^\beta$	$Ca < 0.01$	無繪圖
Seebergh and Berg (1992)	$\frac{\cos\theta_s - \cos\theta_d}{\cos\theta_s + 1} = \alpha Ca^\beta$	$Ca < 0.001$	$\alpha = 4.96$; $\beta = 0.702$
本文	$\frac{\cos\theta_s - \cos\theta_d}{\cos\theta_s + 1} = \left[\frac{Ca^{-n}}{a} + 1\right]^{\frac{1}{n}-1}$	$n > 1, a > 1$	$a = 60$; $n = 1.72$

2.3.1 流體力學模型

流體力學模型考慮接觸線附近，表面張力與黏滯力等作用下對於雙相之界面型態之影響。Tanner (1979) 利用流體力學分析「矽油油滴於水平表面擴散之實驗」，獲得一比例定律(scaling laws)：油滴半徑與接觸角為時間次方之函數。利用此關係可得出 $dR/dt \propto \theta_d^m$ ，此被稱為 Tanner's Law。進一步可以表達為

$$\theta_d \propto Ca^\beta \dots\dots\dots (13)$$

然而式(13)只適用於 Ca 很小時。潤滑比例 β Kavehpour (2003)之實驗與 Voinov (1976)、Goodwin and Homsy (1991) 等流體力學模型給出 $\beta = 1/3$ 。He and Hadjiconstantinou (2003)使用分子動力學模式(molecular dynamics model) 模擬，得到 $\beta = 0.29$ 。

對於液-氣-固系統，運動方程式為(Chebbi, 2003, Bonn et al., 2009, Voinov, 1976, Cox, 1986, Tanner, 1979)

$$\Delta p = \eta \nabla^2 u, \nabla \cdot u = 0 \dots\dots\dots (14.1)$$

$$p = \gamma H \dots\dots\dots (14.2)$$

p 為壓力、 u 為速度。邊界條件常考慮，在 $y = 0$ ， $u = -U$ ；對於 A、B 流體之界面 ($y = h(x)$) 假設為非滑動邊界 ($du/dy = 0$)。Voinov (1976) 推导出導出小液滴在平面上擴散行為(液-氣-固系統)，接觸角變化與毛細數之解析，Voinov 導出之解析解符合實驗觀測。Cox (1986) 則更推廣至兩種流體 A、B，與不同情境之濕潤行為。如圖 7，Cox 考慮其黏滯係數比 λ_η ，於一固體表面上之取代行為，包含(a)液滴水平平面擴散、(b)傾斜之平面、(c)管中兩相之月面、(d)兩相流體間之移動固體(e)兩平行板中之被擠壓液珠。Cox (1986) 推导出 θ_d 與 Ca 關係為

$$g(\theta_d) - g(\theta_s) = Ca \cdot \ln \left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}} \right) \dots\dots\dots (15.1)$$

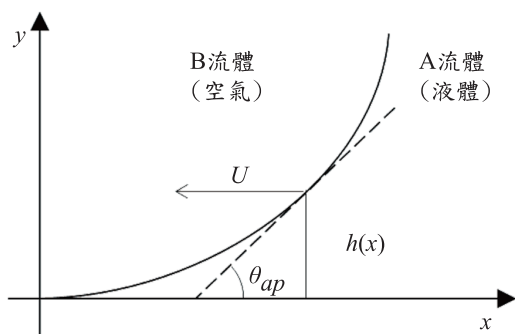


圖 7 流體力學之動態接觸角模型。於接觸線附近，視接觸角 θ_{ap} 為動態接觸角 θ_d 。

$$g(\theta, \lambda_\eta) = \int_0^\theta \frac{d\theta}{f(\theta, \lambda_\eta)} \dots\dots\dots (15.2)$$

$$f(\theta, \lambda_\eta) = \frac{2 \sin \theta \left\{ \lambda_\eta^2 (\theta^2 - \sin^2 \theta) + 2 \lambda_\eta [\theta(\pi - \theta) + \sin^2 \theta] + A_\theta \right\}}{\lambda_\eta (\theta^2 - \sin^2 \theta) [(\pi - \theta) + \sin \theta \cos \theta] + A_\theta (\theta - \sin \theta \cos \theta)} \dots\dots\dots (15.3)$$

其中我們令 $A_\theta = [(\pi - \theta) + \sin^2 \theta]$ 。對於液-氣-固之系統，黏滯係數比 λ_η 甚小(空氣比上液體)則得到 Voinov (1976)之模式使用函數 $g(\theta, \lambda_\eta \sim 0)$

$$g(\theta, \lambda_\eta \sim 0) = \int_0^\theta \frac{(\theta - \sin \theta \cos \theta)}{2 \sin \theta} d\theta \dots\dots\dots (16)$$

對於 $\theta_d < 3\pi/4$ 之系統 $g(\theta) \cong \theta^3 / 9$ (Cox, 2006, Cox, 1986)，此近似之誤差在大角度時小於 1% (Voinov, 1976)。利用此近似式

$$\theta_d^3 - \theta_s^3 = 9Ca \cdot \ln \left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}} \right) \dots\dots\dots (17)$$

此被稱為 Cox-Voinov Law。式(17)中長度尺度 $\ln \left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}} \right)$ 被當作擬合參數使用，如 Bonn et al. (2009) 使用 $\ln \left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}} \right) \cong 4$ 。Brochard-Wyart and de Gennes (1992) 對於 $\theta_s \ll 1$ $\theta_d (\theta_d^2 - \theta_s^2) = 6Ca \cdot \ln \left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}} \right) \dots\dots\dots (18)$

Bico and Quéré (2001)針對毛細管給予

$$\theta_d^3 - \theta_s^3 = 6Ca \cdot \ln \left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}} \right) \dots\dots\dots (19)$$

使用 $\ln \left(\frac{l_{macro}}{l_{micro}} \right) = 13$ 。

2.3.2 分子運動學

考慮空氣-液體界面。Hoffman (1975) 實驗顯示了動態接觸角 θ_d 為毛細數(Capillary number, Ca)之函數。利用平移因子 $F(\theta_s) \sim const \times \theta_s^\beta$ 修正 Ca ($\beta \cong 3$)，使不同液體之實驗有一致的結果，這修正因子與 Cox-Voinov Law 相符，然而並不是適用所有液體與情況。進一步 Hoffman (1983)利用分子動力學模型之理論解

析(式 22)，解釋了動態接觸角 θ_d 為毛細數(Capillary number, Ca)、靜態接觸角(θ_s)、溫度 T(K)之函數；並與 Hoffman 1975 之實驗數據相符合。

分子動力學模型考慮交界線移動需克服之自由能 (ΔG)(圖 8)，此模型理論最早由 Cherry and Holmes (1969) 提出，Blake and Haynes (1969) 藉此導出動態接觸角與毛細數關係式(式(22)中對於 $\theta_d < 90^\circ$)。當三相交線處液體分只移動時須克服分子作用力，即 ΔG : Energy barrier (J/mol)，交線移動速度 v 則與分子前進後退之頻率(K^+ 、 K^-)、跳躍距離 a_c 之平均結果($v = a_c (K^+ - K^-)$)。頻率為 $K^\pm = \left(\frac{k_b T}{h}\right) \exp(-\Delta G^\pm / RT)$ ，其中 k_b 、 h 、 R 分別是波茲曼常數(Boltzmann constant K^{-1})、普朗克常數(Planck constant $J \cdot s$)、與氣體常數($kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)。利用 Young's equation 描述分子作用力關係，得到克服 ΔG^\pm 之接觸角變化為

$$-\Delta G^\pm = -\Delta G_{0,c}^\pm \pm \sigma_{lv} (\cos \theta_s - \cos \theta_d) \dots\dots\dots (20)$$

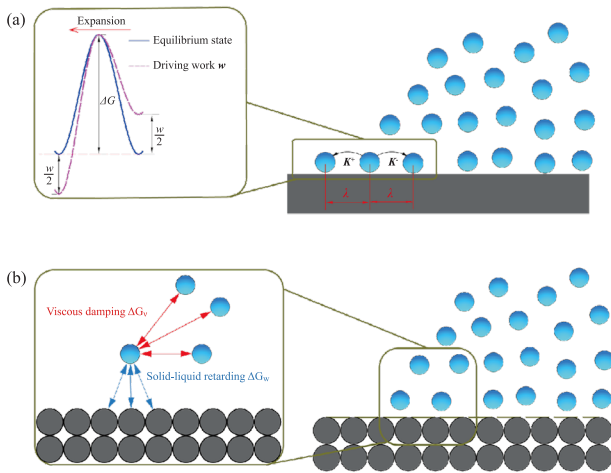


圖 8 分子運動學模式示意圖(Zhao and Cheng, 2017)

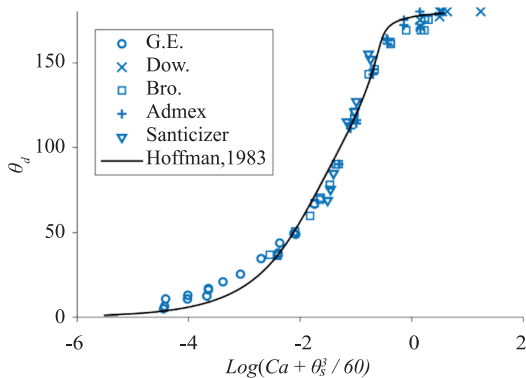


圖 9 Hoffman (1975)資料與 Hoffman (1983)模式。平移因子 $\theta_s^3 / 60$ 使數據有一致關係

另外 Eyring 模式(Bird *et al.*, 1960)描述黏滯系數 η

$$\eta = \frac{\delta^2 N_a h}{a_c^2 V} \exp(\Delta G_0^\pm) \dots\dots\dots (21)$$

δ 是液體分子的直徑、 V 是液體摩爾體積。若 $\theta_d \geq 90^\circ$ Hoffman (1983)考慮壓路效應(tank tread effect, 液面受固體表面吸引)後，得到 Ca 與 θ_d 之關係。

$$Ca = \begin{cases} \frac{2\kappa}{k} \sinh(u) & \text{for } \theta_d < 90^\circ \\ 2\frac{\kappa}{k} \sinh(u) \times (1 + \cot(180^\circ - \theta_d)) & \text{for } \theta_d \geq 90^\circ \end{cases} \dots\dots\dots (22)$$

其中 $u = k(\cos \theta_s - \cos \theta_d)$ 係數 k 、 κ 為

$$k \equiv \frac{\sigma_{lv} N_a}{nRT} \dots\dots\dots (23.1)$$

$$\kappa \equiv \frac{\delta^2}{na_c V} \exp\left(-\frac{\Delta G_{0,c}^\pm}{RT}\right) \dots\dots\dots (23.2)$$

亞佛加厥常數 N_a (mol^{-1})。對於式(22) k 與 κ 可以作為擬合參數使用。若 u 很小時， $\sinh(u) \cong u$ 。換句話說 $\cos \theta_s - \cos \theta_d$ 差異小，即，對應 Ca 甚小時，可以將式(22)之 $\theta_d < 90^\circ$ 之方程式線性化，得到

$$Ca = 2\kappa(\cos \theta_s - \cos \theta_d) \dots\dots\dots (24)$$

利用式(24)則能單獨求得 κ (或 $\Delta G_{0,c}^\pm$)。

2.3.3 界面扎釘(interface pinning)

界面移動行為可以更為一般化至不同領域中：某種受驅動的界面之黏性運動，其在某一介質中受到隨機的阻力(Narayan and Fisher, 1993, Delker *et al.*, 1996, Nattermann *et al.*, 1992)。如隨機磁場或結構之疇壁(domain-wall)移動；第二類超導體、charge-density-wave (CDW)系統雜質造成的扎釘效應(Bhattacharya *et al.*, 1989)；孔隙介質雙相流(Delker *et al.*, 1996)。對於 D-維度之界面 $z(x, t)$ 移動依照下列方程式

$$\lambda_f \frac{\partial z}{\partial t} = \gamma_s \nabla^2 z + F + \eta_f(x, z) \dots\dots\dots (25)$$

其中 λ_f 為摩擦係數(移動能力之導數)、 γ_s 為剛度常數(stiffness constant)、 F 則為驅動力。Nattermann *et al.* (1992)隨機作用力 η_f 考慮為高斯分佈、平均為 0。Nattermann *et al.* (1992) 文章中最後獲得速度與驅動力之尺度關係為

$$v = v_0 \left(\frac{F}{F_T} - 1\right)^B \dots\dots\dots (26)$$

這可以直接類比至毛細管中(接觸線移動)， $F - F_T$ 與 $\gamma(\cos\theta_s - \cos\theta_d)$ 成正比。因此得到

$$\cos\theta_s - \cos\theta_d = \alpha Ca^\beta \dots\dots\dots (27)$$

$\beta = 1/B$ 。式(27)與動態接觸角一通用型經驗公式(universal function) (式(31))相符。

2.3.4 接觸角經驗公式

以下我們介紹兩幾個常用與本文提出之經驗公式。首先，Jiang *et al.* (1979) 提出 Tanh 函數經驗公式

$$\frac{\cos\theta_s - \cos\theta_d}{\cos\theta_s + 1} = \tanh(\alpha Ca^\beta) \dots\dots\dots (28)$$

式(28)能涵蓋較大範圍之 Ca 。並利用 Hoffman (1975) 實驗資料決定 $\alpha = 4.96$ 、 $\beta = 0.702$ 被許多研究採用(Jiang *et al.*, 1979, Wang *et al.*, 2013)通常使用在毛細力顯著情形(對於 $We < 0.001$ 與 $Bo < 0.1$)。可考慮 $\theta_s = 0$ ，當 $Ca \rightarrow \infty$ 時， $\tanh(\alpha Ca^\beta) \rightarrow 1$ ， $\theta_d \rightarrow \pi^-$ ；當 $Ca \rightarrow 0^+$ 時， $\tanh(\alpha Ca^\beta) \rightarrow 0^+$ ， $\theta_d \rightarrow 0^+$ 。因此可以描述大範圍之 Ca 。Kistler (1993)使用

$$\frac{1 - \cos\theta_d}{2} = \tanh\left(5.16\left(\frac{Ca}{1 + 1.31Ca^{0.99}}\right)^{0.706}\right) \dots\dots\dots (29)$$

比 Jiang *et al.* (1979)更良好地符合 Hoffman (1975)之數據。此式(29)我們簡化為

$$\frac{\cos\theta_s - \cos\theta_d}{\cos\theta_s + 1} = \tanh\left(\alpha\left(\frac{Ca}{1 + Ca}\right)^\beta\right) \dots\dots\dots (30)$$

考慮 $\theta_s = 0$ ，當 $Ca \rightarrow \infty$ 時 $\theta_d \rightarrow \pi^-$ ；當 $Ca \rightarrow 0^+$ 時， $\theta_d \rightarrow 0^+$ 。因此同樣可以描述大範圍之 Ca 。且與式(29)結果無顯著差異($\alpha = 5.16$ ， $\beta = 0.702$)。

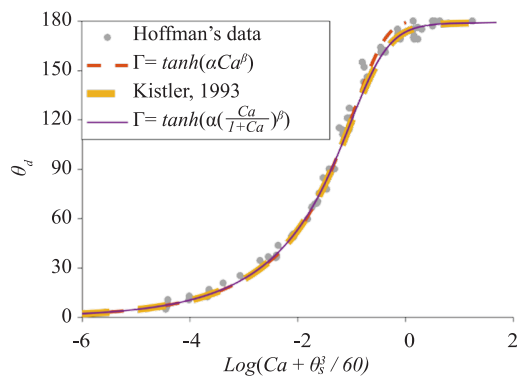


圖 10 tanh-from 關係式。 $\Gamma = (\cos(\theta_s) - \cos(\theta_d)) / (\cos(\theta_s) + 1)$

一個被廣泛使用的通用型公式(universal function) 能良好近似 $\log_{10}(Ca) < -2$ 時 Cox-Voinov law、Hoffman 模式與 Jiang 經驗公式(Dos Santos *et al.*, 2005, Li *et al.*, 2013, Seebergh and Berg, 1992)

$$\frac{\cos\theta_s - \cos\theta_d}{\cos\theta_s + 1} = \alpha Ca^\beta \dots\dots\dots (31)$$

式(28)-(31)之左式中 $\cos\theta_s + 1$ 為常數，因此常併至右式中。式(31)之 α 與 β 為擬合參數，如 Jiang *et al.* (1979) 之式(28)係數可直接使用($\alpha = 4.96$ 、 $\beta = 0.702$)；Bracke *et al.* (1989)之實驗結果決定 $\alpha = 2.0$ 、 $\beta = 0.5$ ；Seebergh and Berg (1992)使用 $\alpha = 4.47$ 、 $\beta = 0.42$ ；Li *et al.* (2013) 之實驗結果得到 $\alpha = 4.2$ 、 $\beta = 0.51$ 。然而這並不代表能良好描述所有液體。在 Li *et al.* (2013) 實驗中 $\log_{10}(Ca) < -2$ 雖對多數液體式(31)有不錯表現，但對於原油(crude oil) $\log(Ca)$ 需小於 -4.75 時 Eq. (31) 有良好表現。

此 S-shape 與保水曲線相似。經驗公式在非飽和土壤描述含水量與毛細壓力之曲線，與 $\theta_d(Ca)$ 之曲線形狀相似。因此本文我們藉由改寫著名保水曲線公式：van Genuchten 模式(VG 模式) (Van Genuchten, 1980)描述 $\theta_d(Ca)$

$$\frac{\cos\theta_s - \cos\theta_d}{\cos\theta_s + 1} = \left[\frac{Ca^{-n}}{a} + 1\right]^{\frac{1}{n}-1} \dots\dots\dots (32)$$

圖 11 中我們使用 $a = 60$ 、 $n = 1.72$ 能良好描述 Hoffman (1975)實驗資料。且對於 Ca 微小，式(31)同樣與(32)相近擬合結果。式(32)可以描述大範圍之 Ca 。當 $Ca \rightarrow \infty$ 時，等號右邊趨近於 1，得到 $\cos\theta_d \rightarrow -1$ 。當 $Ca \rightarrow 0$

時，等號右邊趨近於 $\frac{n-1}{a^n} Ca^{n-1}$ ，與式(31)相比可得到

$$a = \alpha^{n-1} \dots\dots\dots (33.1)$$

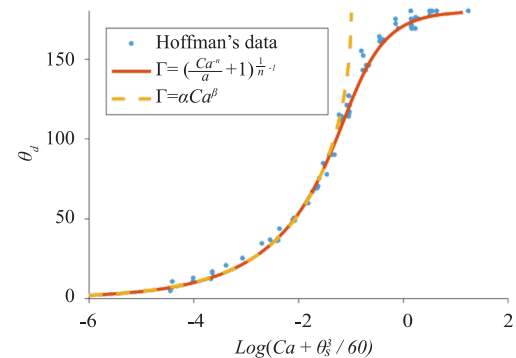


圖 11 指數型關係式。式(32)符合 Hoffman (1975)資料。 Ca 不大時，式(32)趨近式(31)。 $\Gamma = (\cos(\theta_s) - \cos(\theta_d)) / (\cos(\theta_s) + 1)$

$$\beta = n - 1 \dots\dots\dots (33.2)$$

若使用 $\alpha = 4.96$ 、 $\beta = 0.702$ ； $a = 48.5$ 、 $n = 1.702$ ；與圖 11 中使用參數相近。

三、非飽和土壤水分傳輸

達西定律(Darcy's law)描述土壤流體傳輸，流速 q 受控於水力傳導係數 K 與水力梯度 dh/dL 。

$$q = -K \frac{dh}{dL} \dots\dots\dots (34)$$

達西定律被應用於非飽和土壤水分傳輸。非飽和土壤水分傳輸為土壤顆粒-水-空氣之多相關係。準確描述非飽和土壤水分傳輸有賴於相對剩透係數曲線與保水曲線(Topp *et al.*, 1967)。毛細壓力為重要之驅動力。因此加以考量土壤之。非飽和水分傳輸受濕潤性、孔隙大小分布影響，濕潤性與速度相關，濕潤鋒面移動具有動態效應。

3.1 動態毛細壓力

土壤毛細壓力具有遲滯效應，保水曲線之汲取曲線一般低於於排退曲線對應之毛細壓力強度(同一含水量)(Zhuang *et al.*, 2017)，這顯示其飽和、乾燥過程具有不同之機制(Topp *et al.*, 1967)。對於準確描述非飽和孔隙介質水分傳輸，此毛細壓-含水量關係曲線(保水曲線)是重要的(Van Genuchten, 1980, Watson, 1966)。一般

解釋此曲線受到孔隙大小分布影響。在排退過程中，毛細壓力控制於孔頸，反之吸滲過程主受控於孔體。另外接觸角遲滯效應亦可部分解釋此現象，同一含水量下排退循環對應毛細壓高於汲取循環。順帶一提，土壤之孔隙分布亦影響土壤結冰、融解行為，其因係於水冰界面間毛細壓力將影響融點(冰點)，較大毛細壓力(小孔)導致較低冰點。此導致同一溫度下對應之結冰過程-融解過程之冰含量將會不同，稱為毛細結冰-溶解遲滯(capillary freezing and melting) (Enüstün *et al.*, 1978)。

然而一般保水曲線量測為靜態、準靜態實驗。但於動態條件下獲得之「動態保水曲線」卻與靜態保水曲線不同(Topp *et al.*, 1967)。Topp *et al.* (1967)實驗觀察到動態條件下排水過程中，殘餘水分將會增加，且同一含水量條件下同一動態條件下對應之毛細壓力強度高於靜態，而在許多研究亦有同樣發現(Zhuang *et al.*, 2017, Sakaki *et al.*, 2010)。而濕潤過程則相反(Sakaki *et al.*, 2010)。如圖 13，動態吸滲曲線之壓力將低於靜態結果；動態排退曲線之壓力將高於於靜態結果。動態接觸角為此解釋方式之一。在於吸滲過程中接觸角為動態前進角，角度將會大於靜態接觸角，造成毛細壓力下降；反過來說，排退過程中接觸角以後退角為主，角度將會小於靜態接觸角，因此毛細壓力上升。

Stauffer (1978)提出動態毛細 P_{dyn}^c 依賴於飽和度變化速率 dS_w / dt ，以動態係數 τ_d 為描述

$$P_{dyn}^c - P_{sat}^c = -\tau_s \frac{dS_w}{dt} \dots\dots\dots (35)$$

P_{sat}^c 為靜態毛細壓力。 τ_s 越大代表動態成分越大。然而 τ_s 可能於隨飽和度而改變(Lo *et al.*, 2017)。

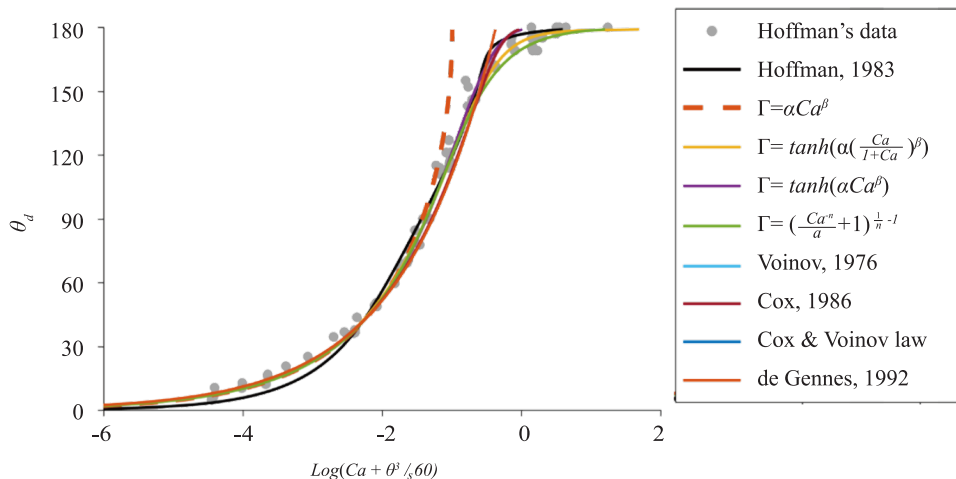


圖 12 動態接觸角經驗公式與 Hoffman (1975)實驗資料。平移因子 $\theta_s^3 / 60$ 使數據有一致關係。 $Ca < 0.01$ ，除 Hoffman 關係式外，式(31)與其他關係式相近。 $\Gamma = (\cos(\theta_s) - \cos(\theta_d)) / (\cos(\theta_s) + 1)$

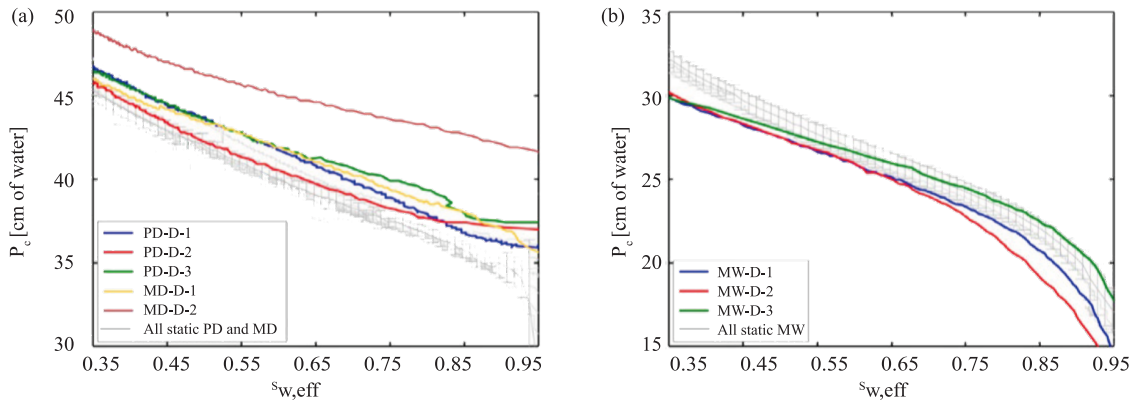


圖 13 動態保水曲線實驗。(a)首要(primary, PD)與主(main, MD)排水循環(b)主(main, MW)汲取循環。(Sakaki et al., 2010)

動態除了由於入滲或排水本身造成外，震動亦是來源之一。Lo et al. (2017) 施加音波於排水土壤，發現施加音波之土壤，其動態保水曲線將不同於未加音波之動態保水曲線。 τ_s 隨著音波頻率提升而降低。作者們認為受震動之液面平均接觸角將會大於未受震動之動態前進角，因而降低毛細壓力；而受音波震動之液面可能觸發了 Haines Jump，即某時刻壓力差克服了孔頸造成之臨界毛細壓力，造成快速排退。

3.2 考慮動態效應非飽和水分傳輸之一維模式

Delker et al. (1996) 利用 Washburn 方程式描述沙柱毛細上升，其實驗為以定水頭 H_0 進行(此為基準面)，依照 Washburn 方程式其將會於某高度 H_0 平衡。因此沙柱平均驅動力為 $P = \rho g(H_{eq} - h)$ ，上升速度與壓力梯度關係

$$\frac{dh}{dt} = \frac{k_p P}{\eta(h + H_0)} \dots \dots \dots (36)$$

k_p 為滲透係數， $P = \rho g(H_{eq} - h)$ 。令 $y = (h + H_0)/(H_0 + H_{eq})$ ， $\tau(y) = t/\tau_w$ ， $\tau_w = (H_0 + H_{eq})\eta/(\rho g k_p)$ ，並積分後得到一般描述毛細上升之 Washburn 方程式之解

$$\tau - \tau_0 = -y - \ln(1 - y) \dots \dots \dots (37)$$

$\tau_0 = -y_0 - \ln(1 - y_0)$ 。考量孔釘效應下，作者預期沙柱毛細上升將釘在某高度 $h = H_c$ ，藉由將式(26)中 F 以 P 取代， F_T 以孔釘壓力 $P_T = \rho g(H_{eq} - H_c)$ 。接著從時間 t_1 高度 h_1 積分至 t 、 $h(t)$ ，得到

$$h(t) = H_c - (H_c - h_1) [1 + A(t - t_1)]^{1/(1-B)} \dots \dots \dots (38.1)$$

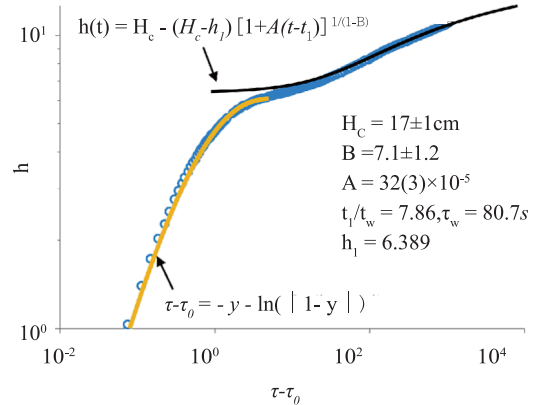


圖 14 Delker et al. (1996) 沙柱毛細上升實驗與 Washburn equation(式(37))與孔釘效應(式(38))之模式擬合。毛細上升於後期表現出明顯孔釘動態效應

$$A = \frac{(B-1)v_0(H_c - h_1)^{B-1}}{H_{eq} - H_c} \dots \dots \dots (38.2)$$

本文於圖 14 重新繪製 Delker et al. (1996) 一組實驗數據、Washburn 方程式(式(37))與孔釘效應(式(38))之模式擬和結果。

Delker et al. (1996) 之實驗顯示了孔隙大小影響。當達 Washburn 方程式所描述之平衡高度後，沙柱仍會持續吸收水分，此現象也許與小孔隙有關，顆粒表面之細縫造成高於平衡高度之毛細壓力。另外當流速變慢時，動態接觸角降低使毛細壓力提升，維持一定的上升吸力。作者認為式(38.1)良好地擬合大時間($t/\tau_w > 3$)之孔隙介質之毛細上升量測；並發現在小時間內下孔釘效應並不顯著。式(26)孔釘效應符合 Ca 甚小時之動態接觸角變化，可與預期當移動速度越慢越能符合式(38.1)之描述。

不同於 Delker *et al.* (1996) 直接使用扎釘效應獲得大時間之毛細上升模式，Hsu and Hilpert (2011) 將動態接觸角與入滲模式結合。在著名的入滲公式 Green Ampt equation (GA 模式) (Green and Ampt, 1911) 描述了向下入滲之濕潤鋒面深度(l) 隨時間之變化，可表達成一階常微分方程式

$$\frac{\Delta\theta}{K} \frac{dl}{dt} l = S_0 + H_0 + l \dots\dots\dots (39)$$

其中 $\Delta\theta = \theta_s - \theta_i$ 可變動含水量， S_0 為吸水頭(suction head)。Green Ampt equation 假設了濕潤鋒面之吸頭(S_0) 不變。然而吸頭在動態接觸角之考量下，將隨著 $\frac{dl}{dt}$ 而改變。Tabuchi (1971) 指出 GA 模式對於預測向上入滲之初期階段，與濕潤鋒接近平衡水位時有所限制。Hsu and Hilpert (2011) 其中建構了隨速度改變之毛細壓力，並獲得了更好地描述乾沙中的毛細上升與向下入滲的行為。修正後之毛細壓力可以寫成一階常微分方程式：

$$\frac{\Delta\theta}{K} \frac{dl}{dt} l = S_0 + H_0 - \frac{\gamma}{D_{eff} \rho g} \varepsilon(\phi, \theta_i) \alpha \left(\frac{\eta}{\gamma} \frac{dl}{dt} \right)^\beta + l \dots (40)$$

ε 為孔隙率 ϕ 與 θ_i ， α 、 β 為動態毛細壓力關聯之參數(式(31)之形式)。 $\beta = 0.3$ 在 Hsu and Hilpert (2011) 與 Hsu *et al.* (2017) 皆有良好表現。Hsu *et al.* (2017) 使用沙柱進行了一系列定水頭之向下入滲實驗，並與模式比較，圖 16 展現了修正型 GA 模式對於入滲初期能有更良好的描述。作者同時驗證了 Hilpert (2012) 之理論 α 平均值($\hat{\alpha}$) 隨著初始含水量 θ_i 指數遞減。這現象代表了對於在預先濕潤之沙柱中，其動態效應較小。DiCarlo (2006) 指出乾沙中，液體活塞方式移動其動態影響明顯於以薄膜濕潤。 $\hat{\alpha}$ 可能是由於薄膜存在而降低。

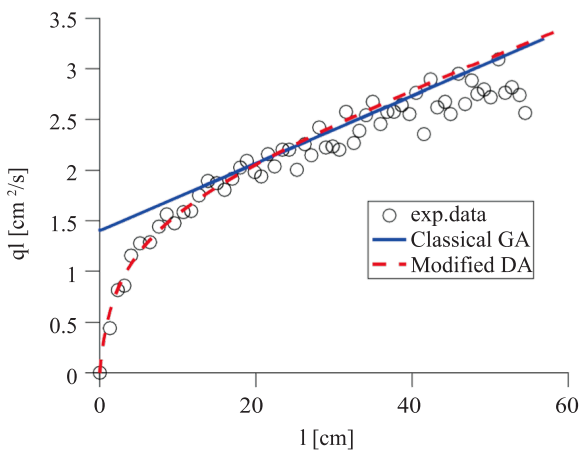


圖 15 Hsu *et al.* (2017) 實驗與模式比較。修正型 GA 能良好描述向下入滲初期行為

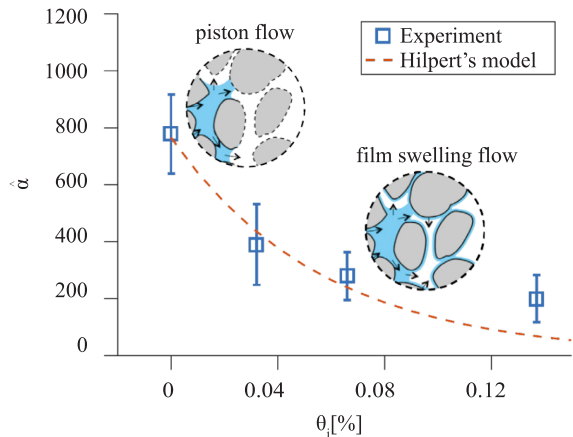


圖 16 Hsu *et al.* (2017) 之不同初始含水量對於動態毛細壓力影響實驗， α 平均值隨著初始含水量指數遞減

如 Delker *et al.* (1996) 使用 Washburn 方程式，此毛細管模式，描述沙柱一維入滲行為，且 GA 模式與 Washburn 方程式為上相同一階 ODE。因此毛細管模式某方面可用於描述一維入滲過程。因此我們最後介紹 Wang *et al.* (2013) 之毛細管流模式，此模式考慮了動態接觸角、慣性力、以及毛細管幾何對於毛細上升影響。而在於 Washburn 方程式或 GA 模式難考慮孔隙大小並非均勻之影響。

Wang *et al.* (2013) Navier-Stokes 方程式出發，考慮動態接觸角、慣性力、與毛細管幾何。作者使用 Jiang *et al.* (1979) 提出之經驗公式，即式(28)，考慮動態接觸角。對於不均勻管徑毛細管(平均半徑 R_0)，無因次毛細管流方程式為

$$\frac{1}{\Omega^2} \frac{d}{d\tau} \left(\zeta \frac{d\zeta}{d\tau} \tilde{R}^2(L_0\zeta) \right) - \frac{\tilde{c}_2}{\Omega^2} \left(\frac{d\zeta}{d\tau} \right)^2 + \tilde{c}_3 \zeta \frac{d\zeta}{d\tau} + \tilde{c}_1 \zeta = \frac{\tilde{c}_1 \cos\theta}{\tilde{R}(L_0\zeta)} \dots\dots\dots (41)$$

無因次長度 $\zeta = L/L_0$ ，無因次時間 $\tau = t/t_0$ ， $\tilde{R}(L_0\zeta)$ 為描述管徑之無因次函數， $\tilde{z} = z/L_0$ ， z 毛細管流入滲深度。尺度縮放參數為

$$L_0 = \frac{2\gamma}{\rho g R_0} \dots\dots\dots (42.1)$$

$$t_0 = \frac{16\eta\gamma}{\rho^2 g^2 R_0^3} \dots\dots\dots (42.2)$$

$$V_0 = \frac{L_0}{t_0} = \frac{\rho g R_0^2}{8\eta} \dots\dots\dots (42.3)$$

無因次參數 \tilde{c}_1 、 \tilde{c}_2 、 \tilde{c}_3

$$\tilde{c}_1 = \frac{1}{\zeta} \int_0^{L_0\zeta} \tilde{R}^2(L_0\tilde{z}) d\tilde{z} \dots\dots\dots (43.1)$$

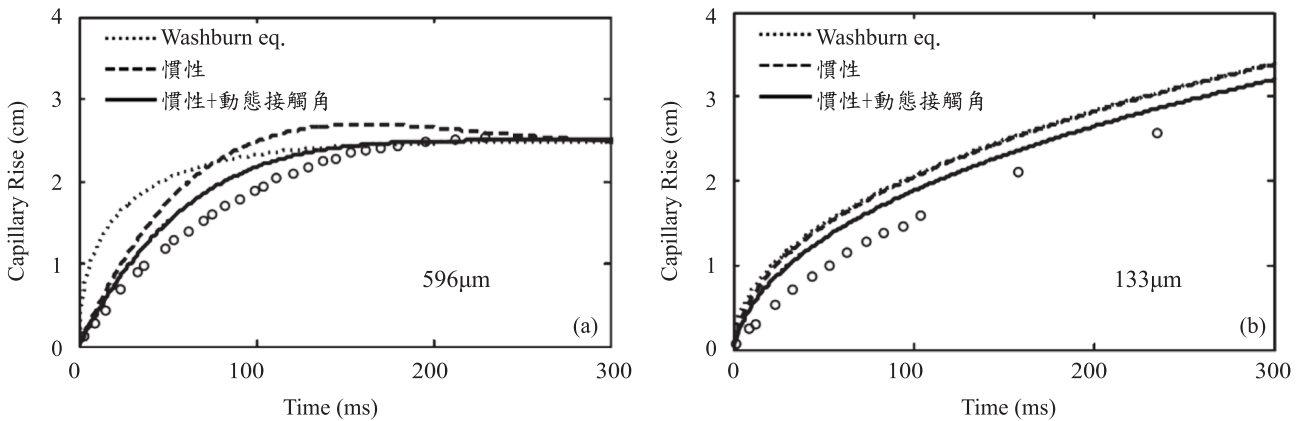


圖 17 毛細上升實驗(圓點)(Landau and Lifshitz, 1959)與(Wang et al., 2013)模式

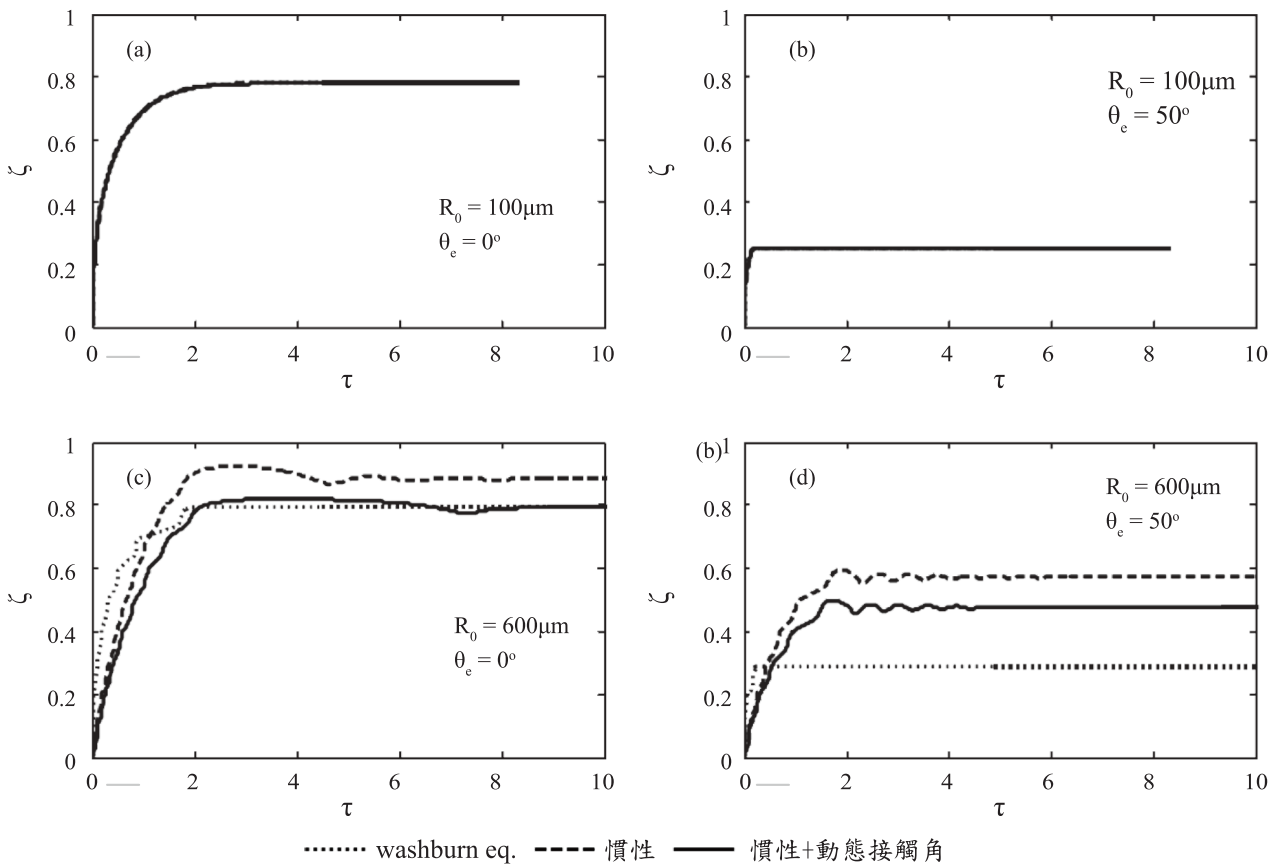


圖 18 正弦管徑變化之毛細管(sinusoidal capillary)之毛細上升模擬(Wang et al., 2013)

$$\tilde{c}_2 = \frac{8}{3} \tilde{R}^4(L_0 \zeta) \int_0^{L_0 \zeta} \frac{1}{\tilde{R}^3(L_0 \tilde{z})} \frac{d\tilde{R}(L_0 \tilde{z})}{d\tilde{z}} d\tilde{z} \dots\dots (43.2)$$

$$\tilde{c}_3 = \frac{\tilde{R}(L_0 \zeta)^2}{\zeta} \int_0^{L_0 \zeta} d\tilde{z} \frac{1}{\tilde{R}^2(L_0 \tilde{z})} \left[1 + \frac{R_0^2}{L_0^2} \left(\frac{d\tilde{R}(L_0 \tilde{z})}{d\tilde{z}} \right)^2 \right] \dots\dots (43.4)$$

對於管半徑 R_0 之均勻毛細管，考慮動態接觸角與慣性力，無因次之圓毛細管管流方程式為

$$\frac{1}{\Omega^2} \frac{d}{d\tau} \left(\zeta \frac{d\zeta}{d\tau} \right) + \zeta \frac{d\zeta}{d\tau} + \zeta = \cos\theta_s - (\cos\theta_s - 1) \times \tanh \left(\alpha \left(\text{Ca}_0 \frac{d\zeta}{d\tau} \right)^\beta \right) \dots\dots (44)$$

無因次參數 Ω 可代表慣性影響

$$\Omega = \sqrt{\frac{128\gamma\eta^2}{\rho^3 g^3 R_0^5}} \dots\dots\dots (45)$$

式(44)中忽略動態接觸角得到修正型 Washburn 方程式

$$\frac{1}{\Omega^2} \frac{d}{d\tau} \left(\zeta \frac{d\zeta}{d\tau} \right) + \zeta \frac{d\zeta}{d\tau} + \zeta = \cos \theta_s \dots\dots\dots (46)$$

進一步忽略慣性項 $\Omega \rightarrow \infty$ ，得到經典的 Washburn 方程式

$$\zeta \frac{d\zeta}{d\tau} + \zeta = \cos \theta_s \dots\dots\dots (47)$$

圖 17(a)中可見慣性與動態接觸角對於平衡高度沒有影響。由於慣性，於平衡高度附近上升發生震盪；動態接觸角阻礙了這震盪。在於越小管徑中 Ω 越大，慣性作用越小因此式(46)越接近式(47)之描述圖 17(b))，反之管徑越大三條方程式差異便越大。若考慮管半徑以正弦函數變化 (sinusoidal capillary)，圖 18 展示了作者的毛細上升模擬結果，於較小管徑毛細管中動態效應影響降低，隨著管徑增加了動態影響，增加接觸角能放大了幾何形狀對於濕潤過程的影響。不均勻管徑使得毛細上升至「亞平衡」位置($\zeta < 1$)，而未達均勻管徑毛細管之平衡高度($\zeta = 1$)。相對於不考慮慣性，考慮慣性造成較高之亞平衡位置，動態接觸角效應降低了亞平衡高度。

四、結論

在描述土壤的順態水分運動中，如何有效描述動態效應對於毛細壓力的影響，是目前主要的難題之一。毛細壓力變化與液-氣-固三相接觸角息息相關，而目前對於動態接觸角的理論尚未有完整定論。動態接觸角為界面移動速度之函數，本文回顧與整理數種經驗公式可被使用來描述此關係。對常見者有 $Ca \propto \sinh(u)$ 、 $Ca \propto \theta_d^3$ 、 $\cos \theta_d \propto \tanh(Ca)$ 以及 $\cos \theta_s - \cos \theta_d = \alpha Ca^\beta$ 。本文同時提出新經驗公式描述關係。動態接觸角解釋許多孔隙介質雙相流甚至多相流之行為，扮演阻尼角色，模式中若加以動態效應將可以獲得更好之模擬。Hsu et al. (2017), Delker et al. (1996)兩實驗與模式顯示了於速度快速變化(入滲初期)、以及速度趨緩時(毛細上升之大時間)動態效應顯著影響的流體行為。Wang et al. (2013) 無因次模式顯示孔隙幾何變化、動態效應導致不同毛細上升之亞平衡高度。

參考文獻

1. ABDELWAHED, M. A. B., WIELHORSKI, Y., BIZET, L. & BRÉARD, J. 2012. Bubble Shape and Transport During LCM Processes: Experimental Modeling in a T-Junction Tube. *arXiv preprint arXiv*.
2. ASSOULINE, S., RUSSO, D., SILBER, A. & OR, D. 2015. Balancing water scarcity and quality for sustainable irrigated agriculture. *Water Resources Research*, 51, 3419-3436.
3. BEREZNIAK, A., BEN-GAL, A., MISHAEL, Y. & NACHSHON, U. 2018. Manipulation of Soil Texture to Remove Salts from a Drip-Irrigated Root Zone. *Vadose Zone Journal*, 17.
4. BHATTACHARYA, S., HIGGINS, M. J. & STOKES, J. P. 1989. Harmonic generation and scaling behavior in sliding-charge-density-wave conductors. *Physical Review Letters*, 63, 1503-1506.
5. BICO, J. & QUÉRÉ, D. 2001. Falling slugs. *Journal of colloid and interface science*, 243, 262-264.
6. BIKERMAN, J. 1950. Sliding of drops from surfaces of different roughnesses. *Journal of Colloid Science*, 5, 349-359.
7. BIRD, R. B., STEWART, W. E. & LIGHTFOOT, E. N. 1960. *Transport phenomena*, New York, John Wiley & Sons.
8. BLAKE, T. D. 2006. The physics of moving wetting lines. *Journal of colloid interface science*, 299, 1-13.
9. BLAKE, T. D. & HAYNES, J. M. 1969. Kinetics of liquidliquid displacement. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30, 421-423.
10. BONN, D., EGGERS, J., INDEKEU, J., MEUNIER, J. & ROLLEY, E. 2009. Wetting and spreading. *Reviews of modern physics*, 81, 739.
11. BRACKE, M., DE VOEGHT, F. & JOOS, P. 1989. The kinetics of wetting: the dynamic contact angle. *Trends in Colloid and Interface Science III*. Springer.
12. BROCHARD-WYART, F. & DE GENNES, P. G. 1992. Dynamics of partial wetting. *Advances in Colloid and Interface Science*, 39, 1-11.
13. CHEBBI, R. 2003. Deformation of advancing gas-liquid interfaces in capillary tubes. *Journal of colloid and interface science*, 265, 166-173.
14. CHEBBI, R. 2007. Dynamics of liquid penetration into

- capillary tubes. *Journal of colloid and interface science*, 315, 255-260.
15. CHERRY, B. W. & HOLMES, C. M. 1969. Kinetics of wetting of surfaces by polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29, 174-176.
 16. COX, R. 1986. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 168, 169-194.
 17. COX, R. G. 2006. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 168, 169-194.
 18. DELKER, T., PENGRA, D. B. & WONG, P.-Z. 1996. Interface pinning and the dynamics of capillary rise in porous media. *Physical review letters*, 76, 2902.
 19. DICARLO, D. A. 2006. Quantitative network model predictions of saturation behind infiltration fronts and comparison with experiments. *Water resources research*, 42.
 20. DOS SANTOS, L. O., WOLF, F. G. & PHILIPPI, P. C. 2005. Dynamics of interface displacement in capillary flow. *Journal of statistical physics*, 121, 197-207.
 21. DUSSAN V, E. B. & CHOW, R. T.-P. 1983. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids. *Journal of Fluid Mechanics*, 137, 1-29.
 22. EBNESAJJAD, S. 2011. 3 - Surface Tension and Its Measurement. In: EBNESAJJAD, S. (ed.) *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*. Oxford: William Andrew Publishing.
 23. EN *Journal of Colloid and Interface Science*, 65, 509-516.
 24. ERAL, H. & OH, J. 2013. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid and polymer science*, 291, 247-260.
 25. GAO, L. & MCCARTHY, T. J. 2006. Contact angle hysteresis explained. *Langmuir*, 22, 6234-6237.
 26. GEISTLINGER, H., ATAIE-DADAVI, I. & VOGEL, H.-J. 2016. Impact of surface roughness on capillary trapping using 2D-micromodel visualization experiments. *Transport in Porous Media*, 112, 207-227.
 27. GOODWIN, R. & HOMSY, G. 1991. Viscous flow down a slope in the vicinity of a contact line. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 3, 515-528.
 28. GREEN, W. H. & AMPT, G. A. 1911. Studies on soil physics, 1. The flow of air and water through soils. *The Journal of Agricultural Science*, 4, 1-24.
 29. HE, G. & HADJICONSTANTINO, N. G. 2003. A molecular view of Tanner's law: molecular dynamics simulations of droplet spreading. *Journal of Fluid Mechanics*, 497, 123-132.
 30. HILPERT, M. 2012. Velocity-dependent capillary pressure in theory for variably-saturated liquid infiltration into porous media. *Geophysical Research Letters*, 39.
 31. HILPERT, M. & BEN-DAVID, A. 2009. Infiltration of liquid droplets into porous media: Effects of dynamic contact angle and contact angle hysteresis. *International Journal of Multiphase Flow*, 35, 205-218.
 32. HOFFMAN, R. L. 1975. A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid-gas systems. *Journal of colloid and interface science*, 50, 228-241.
 33. HOFFMAN, R. L. 1983. A study of the advancing interface: II. Theoretical prediction of the dynamic contact angle in liquid-gas systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 94, 470-486.
 34. HSU, S.-Y. & HILPERT, M. 2011. Incorporation of dynamic capillary pressure into the Green-Ampt model for infiltration. *Vadose Zone Journal*, 10, 642-653.
 35. HSU, S.-Y., HUANG, V., PARK, S. W. & HILPERT, M. 2017. Water infiltration into prewetted porous media: Dynamic capillary pressure and Green-Ampt modeling. *Advances in water resources*, 106, 60-67.
 36. HSU, S., GLANTZ, R. & HILPERT, M. 2011. *Pore-scale Analysis of the effects of Contact Angle Hysteresis on Blob Mobilization in a Pore Doublet*.
 37. JIANG, T.-S., SOO-GUN, O. H. & SLATTERY, J. C. 1979. Correlation for dynamic contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 69, 74-77.
 38. JURIN, J. 1718. An account of some experiments shown before the Royal Society; with an enquiry into the cause of some of the ascent and suspension of water in capillary tubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 30, 739-747.
 39. KAVEHPOUR, H. P. 2003. *An interferometric study of spreading liquid films*. Massachusetts Institute of Technology.
 40. KELLER, A., BROJE, V. & SETTY, K. 2007. Effect of advancing velocity and fluid viscosity on the dynamic contact angle of petroleum hydrocarbons. *Journal of Petroleum Science Engineering*, 58, 201-206.
 41. KISTLER, S. F. 1993. Hydrodynamics of wetting. *Wettability*, 6, 311-430.
 42. KREVER, S., BLUNT, M. J., BENSON, S. M.,

- PENTLAND, C. H., REYNOLDS, C., AL-MENHALI, A. & NIU, B. 2015. Capillary trapping for geologic carbon dioxide storage—From pore scale physics to field scale implications. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, 221-237.
43. LANDAU, L. & LIFSHITZ, E. 1959. *Fluid Mechanics*, Pergamon, Oxford.
44. LI, X., FAN, X., ASKOUNIS, A., WU, K., SEFIANE, K. & KOUTSOS, V. 2013. An experimental study on dynamic pore wettability. *Chemical Engineering Science*, 104, 988-997.
45. LO, W.-C., YANG, C.-C., HSU, S.-Y., CHEN, C.-H., YE, C.-L. & HILPERT, M. 2017. The dynamic response of the water retention curve in unsaturated soils during drainage to acoustic excitations. *Water Resources Research*, 53, 712-725.
46. MACDOUGALL, G. & OCKRENT, C. 1942. Surface energy relations in liquid/solid systems I. The adhesion of liquids to solids and a new method of determining the surface tension of liquids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 180, 151-173.
47. MOULINET, S., GUTHMANN, C. & ROLLEY, E. 2004. Dissipation in the dynamics of a moving contact line: effect of the substrate disorder. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 37, 127-136.
48. NARAYAN, O. & FISHER, D. S. 1993. Threshold critical dynamics of driven interfaces in random media. *Physical Review B*, 48, 7030-7042.
49. NATTERMANN, T., STEPANOW, S., TANG, L.-H. & LESCHHORN, H. 1992. Dynamics of interface depinning in a disordered medium. *Journal de Physique II*, 2, 1483-1488.
50. PENTLAND, C. H., EL-MAGHRABY, R., IGLAUER, S. & BLUNT, M. J. 2011. Measurements of the capillary trapping of super-critical carbon dioxide in Berea sandstone. *Geophysical Research Letters*, 38.
51. R. JARRETT, A. & D. FRITTON, D. 1978. Effect of Entrapped Soil Air on Infiltration. *Transactions of the ASAE*, 21, 901-0906.
52. SAKAKI, T., O'CARROLL, D. M. & ILLANGASEKARE, T. H. 2010. Direct quantification of dynamic effects in capillary pressure for drainage-wetting cycles. *Vadose Zone Journal*, 9, 424-437.
53. SEEBERGH, J. E. & BERG, J. C. 1992. Dynamic wetting in the low capillary number regime. *Chemical Engineering Science*, 47, 4455-4464.
54. SHI, Z., ZHANG, Y., LIU, M., HANAOR, D. A. & GAN, Y. 2018. Dynamic contact angle hysteresis in liquid bridges. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 365-371.
55. SMITH, W. & CRANE, M. D. 1930. The Jamin effect in cylindrical tubes. *Journal of the American Chemical Society*, 52, 1345-1349.
56. STAUFFER, F. Time dependence of the relations between capillary pressure, water content and conductivity during drainage of porous media. IAHR symposium on scale effects in porous media, Thessaloniki, Greece, 1978. 3-35.
57. TABUCHI, T. 1971. Infiltration and capillarity in the particle packing. (In Japanese.). *Records Land Reclam. Res.*, 19, 1-121.
58. TANNER, L. 1979. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 12, 1473.
59. TOPP, G., KLUTE, A. & PETERS, D. 1967. Comparison of Water Content-Pressure Head Data Obtained by Equilibrium, Steady-State, and Unsteady-State Methods 1. *Soil Science Society of America Journal*, 31, 312-314.
60. VAN GENUCHTEN, M. T. 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils 1. *Soil science society of America journal*, 44, 892-898.
61. VIJAYA, S. K. K. & BABURAJ, A. 2010. Shape and motion of drops in the inertial regime.
62. VOINOV, O. V. 1976. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*, 11, 714-721.
63. WALLACH, R., MARGOLIS, M. & GRABER, E. R. 2013. The role of contact angle on unstable flow formation during infiltration and drainage in wettable porous media. *Water Resources Research*, 49, 6508-6521.
64. WANG, Q., GRABER, E. R. & WALLACH, R. 2013. Synergistic effects of geometry, inertia, and dynamic contact angle on wetting and dewetting of capillaries of varying cross sections. *Journal of colloid interface science*, 396, 270-277.
65. WASHBURN, E. W. 1921. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*, 17, 273-283.
66. WATSON, K. K. 1966. An instantaneous profile method for determining the hydraulic conductivity of unsaturated

- porous materials. *Water Resources Research*, 2, 709-715.
67. ZHAO, L. & CHENG, J. 2017. Analyzing the molecular kinetics of water spreading on hydrophobic surfaces via molecular dynamics simulation. *Scientific reports*, 7, 10880.
68. ZHUANG, L., HASSANIZADEH, S. M., QIN, C. Z. & DE WAAL, A. 2017. Experimental investigation of

hysteretic dynamic capillarity effect in unsaturated flow. *Water resources research*, 53, 9078-9088.

收稿日期：民國 108 年 06 月 18 日

接受日期：民國 109 年 02 月 07 日