

УДК 532.612.4

КРАЕВЫЕ УГЛЫ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ И ПОДЖАТОГО ПУЗЫРЬКА С УЧЕТОМ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ© 2023 г. А. А. Сокуров^{1,*}¹Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик, Россия

*e-mail: asokuroff@gmail.com

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 26.05.2023 г.

Построены качественно новые математические модели лежащей капли и поджатого пузырька, учитывающие размерную зависимость поверхностного натяжения. Хорошо известная модель Башфорта–Адамса является частным случаем построенных моделей, если длину Толмена устремить к нулю. Проведены численные расчеты краевых углов при различных значениях равновесного объема. Показано, что размерная зависимость поверхностного натяжения приводит к нарушению условия согласованности краевых углов капли и пузырька, находящихся во внешнем силовом поле.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, капиллярный мениск, размерная зависимость, лежащая капля, поджатый пузырек, краевой угол

DOI: 10.31857/S0032823523050144, EDN: QPFIEO

1. Введение. Равновесные капли и пузырьки являются объектами теоретических и экспериментальных исследований на протяжении многих десятилетий [1]. Их результаты находят широкое применение во многих важных областях науки и техники. В литературе и в настоящее время можно наблюдать повышенный интерес к изучению вопросов, связанных с каплями и пузырьками. Обусловлено это, в первую очередь, интенсивным развитием нанотехнологий. Такие направления в нанотехнологиях, как нанолитография, нанофлюидика, наноэлектроника, создание и производство материалов с супергидрофильными и супергидрофобными свойствами практически целиком основаны на использовании особенностей поведения очень малых объемов жидкости и газа. Отметим, что новые термодинамические модели лежащей капли и поджатого пузырька были разработаны недавно в [2, 3].

Несмотря на давнюю историю и серьезные успехи физики межфазных явлений, остаются вопросы, по которым мнения исследователей расходятся. Один из них касается условия согласованности краевых углов для капель и пузырьков. В классической теории считается, что в зоне трехфазного контакта

$$\theta_d = \pi - \theta_b, \quad (1.1)$$

где θ_d и θ_b — краевые углы для капли и пузырька. Имеются, однако, основания полагать, что в общем случае соотношение (1.1) может не выполняться. Такой вывод для малых объемов сделан, например, в [4] с применением метода молекулярной динамики. Результаты данной работы были критически проанализированы в [5, 6]. Так, в [6] показано, что даже в случае идеальной сферической поверхности раздела фаз усло-

бие (1.1) может нарушаться вследствие различных значений поверхностного натяжения капли и пузырька. Согласно [7], поверхностное натяжение выпуклой поверхности должно быть меньше, чем плоской или вогнутой поверхности. Физически это объясняется тем, что на выпуклой поверхности атомы дополнительно “оголяются”, поэтому их потенциальная энергия становится меньше, чем на плоской и вогнутой поверхностях.

Хорошо известно [1], что в присутствии внешнего силового поля свернутые капиллярные мениски перестают иметь сферическую форму. В этом случае вопрос о согласованности углов θ_b и θ_d , как отмечается в [6], остается пока без ответа. Решению этого вопроса посвящена настоящая статья. Продолжая идеи [6], впервые предлагается исследовать вопрос о согласованности краевых углов равновесных капель и пузырьков, находящихся во внешнем силовом поле.

Будем рассматривать равновесную систему “жидкость–пар”. Для учета размерной зависимости поверхностного натяжения воспользуемся следующей формулой [7, 8]:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 \pm \delta \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)},$$

где $\sigma^{(\infty)}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость–пар в случае плоской поверхности раздела фаз, r_1 и r_2 — радиусы кривизны поверхности раздела фаз в главных направлениях, δ — неотрицательный параметр, характеризующий толщину межфазной области (т.н. длина Толмена), знак “+” относится к капле, а “–” к пузырьку. Формула (1.2) определяет поверхностное натяжение разделяющей поверхности с произвольной геометрией. Она выводится из термодинамики [8], а также может быть формально выписана как обобщение известной формулы Толмена, если в ней среднюю кривизну сферической поверхности $1/r$ заменить на среднюю кривизну поверхности вращения $(1/r_1 + 1/r_2)/2$ ([9], с. 20). Как легко видеть, из (1.2) при $r_1 = r_2$ и $r_1 \gg r_2$ получаются соответственно случаи сферической и цилиндрической межфазных поверхностей. Прямая проверка справедливости формулы (1.2) экспериментальными методами связана с определенными трудностями. В частности, в литературе до сих пор отсутствуют достоверные сведения о значениях длины Толмена δ . Но необходимо отметить, что формула вида (1.2) достаточно точно воспроизводит результаты моделирования нанокapель и нанопузырьков методом молекулярной динамики [10].

В настоящей работе с учетом условия механического равновесия при наличии внешней силы и формулы (1.2) строятся математические модели лежащей капли и поджатого пузырька. Предполагается, что поверхностное натяжение в термодинамической системе устанавливается в каждой точке вместе с ее геометрической формой, что обеспечивает требуемое постоянство химического потенциала.

2. Расчет краевых углов. Забегая вперед, обратим внимание на следующее. Обычно о размерной зависимости поверхностного натяжения принято говорить, когда объемы конденсированной фазы достаточно малы. В классических моделях влияние силы тяжести на форму мениска, напротив, существенно проявляется в области больших размеров. То есть там, где учитывается размерная зависимость поверхностного натяжения, наличие силы тяжести можно игнорировать, и наоборот. Но с возрастанием температуры толщина межфазного вместе с параметром δ увеличиваются вплоть до бесконечности. Поэтому зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности, по-видимому, должна сказываться и в макроскопических системах, например, вблизи критической точки. С другой стороны, в уравнениях капиллярности присутствует ускорение свободного падения g , которое может иметь произвольные (в том числе и большие) значения. Так, под этим параметром и соответствующей силой

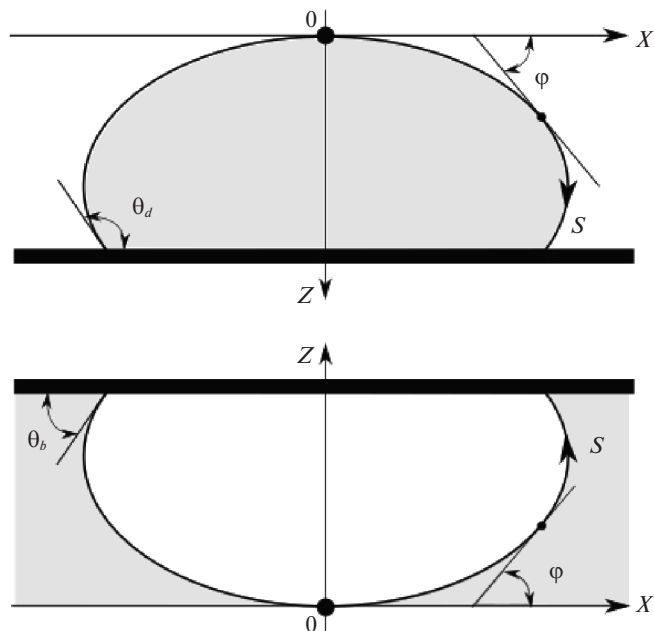


Рис. 1. Капля и пузырек на плоской поверхности.

необязательно подразумевать наличие именно гравитации. Для очень малых капель (высота ~ 1 нм) под g можно понимать некий условный параметр, который характеризует влияние подложки. Для таких капель давление за счет силы притяжения со стороны подложки может составлять сотни—тысячи паскалей. Таким образом, исходя из наиболее общих уравнений, возникает задача провести анализ лежащей капли и поджатого пузырька на предмет выполнения условия (1.1).

Рассмотрим лежащую каплю и поджатый (сидячий) пузырек на поверхности твердой недеформируемой подложки в состоянии термодинамического равновесия. Связанные с ними системы координат и принятые обозначения приведены на рис. 1: s — длина дуги, отмеряемая от вершины мениска, φ — угол наклона касательной к профилю мениска с положительным направлением горизонтальной оси x , (x, z) — координаты произвольной точки профиля.

В поле силы тяжести условие механического равновесия капли и пузырька определяется формулой Лапласа для избыточного давления [1, 11]:

$$\sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \Delta p_0 + \Delta \rho g z, \quad (2.1)$$

где Δp_0 — разность давлений в фазах в вершине мениска, $\Delta \rho$ — разность плотностей жидкой и газообразной фаз. Далее будем иметь в виду, что поверхностное натяжение σ зависит от средней кривизны поверхности согласно (1.2). В результате подстановки (1.2) в (2.1) получаем

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{\lambda + cz}{1 \pm \delta(\lambda + cz)}, \quad (2.2)$$

где $\lambda = \Delta p_0 / \sigma^{(\infty)}$, $c = \Delta \rho g / \sigma^{(\infty)}$ — капиллярная постоянная. В отличие от (1.2) здесь и далее знаки “+” и “−” относятся к пузырьку и капле соответственно.

Для главных кривизн поверхностей с вращательной симметрией справедливы выражения

$$\frac{1}{r_1} = \frac{d\varphi}{ds}, \quad \frac{1}{r_2} = \frac{\sin \varphi}{x} \quad (2.3)$$

Тогда из (2.3) найдем

$$\frac{d\varphi}{ds} = \frac{\lambda + cz}{1 \pm \delta(\lambda + cz)} - \frac{\sin \varphi}{x} \quad (2.4)$$

Для решения (2.4) целесообразен переход к безразмерным координатам. В качестве характерной длины выберем радиус кривизны в вершине мениска r_0 . Умножая обе части (2.4) на r_0 и имея в виду соотношения

$$\frac{dx}{ds} = \cos \varphi, \quad \frac{dz}{ds} = \sin \varphi,$$

справедливые для гладкой плоской кривой, окончательно получим

$$\frac{dX}{d\varphi} = \frac{[1 \pm \alpha(\gamma + \beta Z)] X \cos \varphi}{(\gamma + \beta Z) X - [1 \pm \alpha(\gamma + \beta Z)] \sin \varphi} \quad (2.5)$$

$$\frac{dZ}{d\varphi} = \frac{[1 \pm \alpha(\gamma + \beta Z)] X \sin \varphi}{(\gamma + \beta Z) X - [1 \pm \alpha(\gamma + \beta Z)] \sin \varphi} \quad (2.6)$$

$$\frac{dV}{d\varphi} = \frac{\pi [1 \pm \alpha(\gamma + \beta Z)] X^3 \sin \varphi}{(\gamma + \beta Z) X - [1 \pm \alpha(\gamma + \beta Z)] \sin \varphi}, \quad (2.7)$$

где $X = x/r_0$, $Z = z/r_0$, V — безразмерный (отнесенный к r_0^3) объем, $\alpha = \delta/r_0$, $\gamma = 2/(1 \pm 2\alpha)$, $\beta = cr_0^2$ — число Бонда. В дополнение к уравнениям (2.5) и (2.6), которые определяют координаты профиля мениска, в систему включено дифференциальное выражение для объема (2.7). Оно требуется для расчета углов смачивания капли и пузырька с одинаковыми объемами. Присоединим к (2.5)–(2.7) начальные условия

$$X(\varphi = 0) = 0, \quad Z(\varphi = 0) = 0, \quad V(\varphi = 0) = 0 \quad (2.8)$$

Таким образом находим, что равновесные профили лежащей капли и поджатого пузырька с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения описываются решениями задач Коши (2.5)–(2.8).

В качестве независимой переменной при параметризации профилей исследуемых менисков нами выбран угол наклона касательной φ к профилю. На то есть несколько причин. Во-первых, мениски выпуклы, а значит угол φ все время растет по мере удаления от их вершины. Это позволяет избежать неудобств, связанных с интегрированием неоднозначно заданных функций (подобное имеет место при параметризации по радиусу x). Во-вторых, конечные уравнения лишены неустраимых особенностей. И в третьих, область, где ищется решение, заведомо ограничена отрезком $[0, \pi]$.

Прежде всего заметим, что в отсутствие размерных эффектов, когда параметр δ полагается равным нулю, основное соотношение (2.2) переходит в уравнение Башфорта–Адамса [1]. В таком случае профили капли и пузырька описываются одинаковыми уравнениями, из чего сразу следует согласованность краевых углов в соответствии с условием (1.1). Иными словами, наличие внешнего силового поля не нарушает условие (1.1).

Пусть далее $\delta \neq 0$. Фиксированному набору параметров α и β в рассматриваемой модели обязаны соответствовать капли и пузырьки с одним и тем же значением объе-

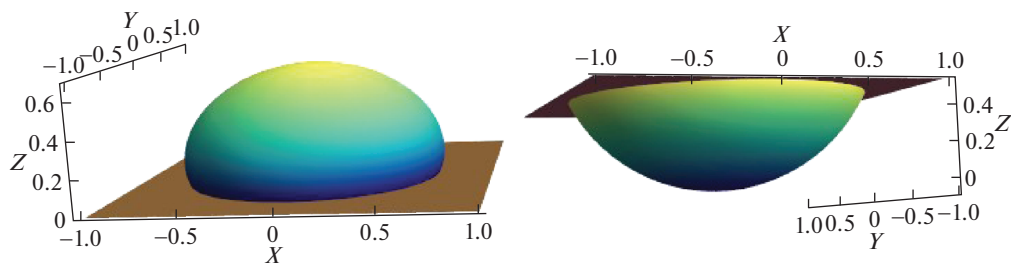


Рис. 2. Капля (слева) и пузырек (справа) с одинаковыми объемами.

ма V . Поэтому вычислительная процедура здесь заключается в том, чтобы при заданном объеме капли и пузырька определить углы смачивания θ_d и θ_b . Выбор объема осуществляется путем изменения области интегрирования по переменной φ . Максимальному объему капли и пузырька $V_{\max}$ соответствует интегрирование уравнения (2.7) на промежутке от 0 до предельно возможного угла $\varphi = \pi$.

Система (2.5)–(2.7) относится к классу нежестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, в связи с чем ее численное интегрирование удобно проводить явными разностными методами. В работе для этого использовался метод Рунге–Кутты 4-го порядка точности, а корректировка шага интегрирования осуществлялась согласно правилу Рунге. В итоге максимальная погрешность решения задачи Коши (2.5)–(2.8) не превышала $\varepsilon = 10^{-6}$. Равенство объемов капли и пузырька обеспечивалось также с указанной точностью.

На рис. 2 в качестве примера показаны капля и пузырек одинакового объема, полученные численным решением задачи (2.5)–(2.8). Данный пример наглядно демонстрирует, что при одинаковом объеме капля и пузырек имеют разную геометрическую форму и, соответственно, разные краевые углы. Меру отклонения от условия (1.1) удобно задавать числовым параметром $K = (\theta_d + \theta_b)/\pi$. Полученные в ходе вычислительного эксперимента результаты для диапазона краевых углов от $\pi/18$ до $5\pi/6$ с равномерным шагом $\Delta\theta = \pi/18$ при разных α представлены в виде графиков на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что учет размерной зависимости поверхностного натяжения приводит к нарушению условия (1.1) и в присутствии внешнего силового поля. Причем чем больше значения параметра α или фактически значения толщины межфазного слоя, тем сильнее оно нарушается. Если же в уравнениях (2.5)–(2.7) пренебречь размерной зависимостью поверхностного натяжения ($\alpha \rightarrow 0$), то, как это и требуется, получается предельное значение параметра $K = 1$.

На приведенных графиках обращает на себя внимание монотонное возрастание величины K с увеличением объема. Такое поведение функции диктуется формулой (1.2) и интерпретируется следующим образом. По мере удаления от вершины гидростатическое давление внутри капли и пузырька возрастает. Значит, должна расти и локальная кривизна капиллярной поверхности. В свою очередь, увеличение кривизны приводит к усилению разницы в значениях поверхностного натяжения для капли и пузырька. Поэтому в области больших объемов, где наблюдаются заметные изменения кривизны поверхностей капли и пузырька, отклонения от условия (1.1) становятся существенными. Для нанок капель заметные изменения кривизны следует ожидать вблизи поверхности подложки, где эффективно действуют межатомные силы взаимодействия.

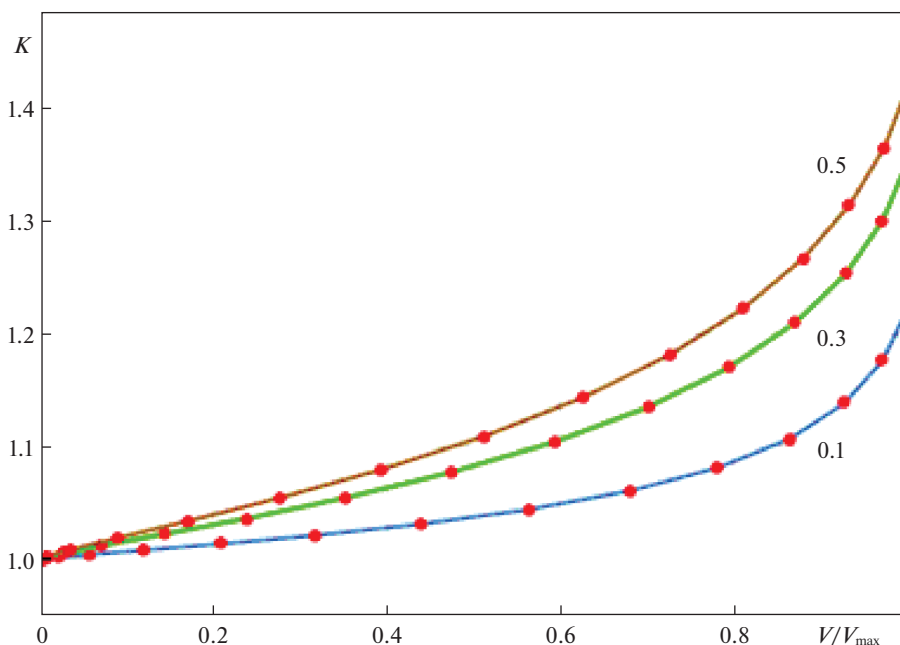


Рис. 3. Функции, характеризующие нарушение условия (1.1).

Выводы. В настоящей работе построены и численно реализованы математические модели равновесных поверхностей лежащей капли и поджатого пузырька. В результате вычислительных экспериментов показано, что при наличии размерной зависимости поверхностного натяжения нарушается условие согласованности краевых углов. Физически это объясняется тем, что у капли и пузырька поверхностные натяжения могут различаться даже для одной и той же жидкости. В рамках построенных моделей был сделан вывод о том, что внешнее силовое поле без учета размерной зависимости поверхностного натяжения не нарушает условие согласованности краевых углов. Данный вывод, однако, не представляется достаточно общим, и в этой части требуются дальнейшие исследования. Кроме того, предполагалось, что для капли и пузырька длина Толмена δ имеет одно и то же значение. Но в реальных термодинамических системах значения δ могут оказаться различными. Какие-либо сравнительные оценки δ для равнообъемных капель и пузырьков, находящихся в одинаковых термодинамических условиях, в литературе, к сожалению, отсутствуют.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994. 400 с.
2. Татьянаенко Д.В., Шекин А.К. Термодинамический анализ вкладов адсорбции и линейного натяжения в краевой угол малых сидячих капель // Коллоид. ж. 2019. Т. 81. № 4. С. 517–531.
3. Русанов А.И. Термодинамика краевого угла сидячего пузырька // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. № 3. С. 354–362.
4. Zhang H., Zhang X. Size dependence of bubble wetting on surfaces: breakdown of contact angle match between small sized bubbles and droplets // Nanoscale. 2019. V. 11. № 6. P. 2823–2828.
5. Rusanov A.I., Tatyanyenko D.V., Shchekin A.K. Comment on “Size dependence of bubble wetting on surfaces: breakdown of contact angle match between small sized bubbles and droplets” by H. Zhang and X. Zhang, Nanoscale, 2019, 11, 2823 // Nanoscale. 2021. V. 13. № 7. P. 4308–4310.

6. *Рехвиашвили С.Ш.* Некоторые вопросы о малом сидячем пузырьке // Коллоид. ж. 2021. Т. 83. № 6. С. 738–740.
7. *Рехвиашвили С.Ш.* Размерная зависимость поверхностного натяжения малой капли в предположении постоянства длины Толмена: критический анализ // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. № 3. С. 386–390.
8. *Rekhyashvili S.Sh., Sokurov A.A.* Modeling of a sessile droplet with the curvature dependence of surface tension // Turk. J. Phys. 2018. V. 42. № 6. P. 699–705.
9. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
10. *Wen J., Dini D., Hu H., Smith E.R.* Molecular droplets vs bubbles: Effect of curvature on surface tension and Tolman length // Phys. Fluids. 2021. V. 33. № 6. P. 072012.
11. *Финн Р.* Равновесные капиллярные поверхности. Математическая теория. М.: Мир, 1989. 310 с.

On the Contact Angles of a Small Sessile Drop and a Captive Bubble in View of the Size Dependence of Surface Tension

A. A. Sokurov^{a, #}

^a*Institute of Applied Mathematics and Automation – the filial branch of Federal Scientific Center
“Kabardin-Balkar Scientific Center of the RAS, Nalchik, Russia*

[#]*e-mail: asokuroff@gmail.com*

New mathematical models of a sessile drop and a captive bubble are constructed taking into account the size dependence of surface tension. If the Tolman length tends to zero the well-known Bashforth–Adams model can be considered as a special case of the constructed models. Numerical calculations of the contact angles are carried out for various numeric values of the equilibrium volume. The study shows that the size dependence of the surface tension leads to a violation of the consistency condition between the contact angles of a drop and a bubble in an external force field.

Keywords: surface tension, capillary meniscus, size dependence, sessile drop, captive bubble, contact angle

REFERENCES

1. *Rusanov A.I., Prokhorov V.* Interfacial Tensiometry. St. Petersburg: Khimija; 1994. 400 p. (in Russian)
2. *Tatyanenko D.V., Shchekin A.K.* Thermodynamic analysis of adsorption and line-tension contributions to contact angles of small sessile droplets // Colloid J., 2019, vol. 81, no. 4, pp. 517–531.
3. *Rusanov A.I.* Thermodynamics of the contact angle of a sessile bubble // Colloid J., 2020, vol. 82, no. 3, pp. 303–310.
4. *Zhang H., Zhang X.* Size dependence of bubble wetting on surfaces: breakdown of contact angle match between small sized bubbles and droplets // Nanoscale, 2019, vol. 11, no. 6, pp. 2823–2828.
5. *Rusanov A.I., Tatyanenko D.V., Shchekin A.K.* Comment on “Size dependence of bubble wetting on surfaces: breakdown of contact angle match between small sized bubbles and droplets” by H. Zhang and X. Zhang, Nanoscale, 2019, 11, 2823 // Nanoscale, 2021, vol. 13, no. 7, pp. 4308–4310.
6. *Rekhyashvili S.Sh.* Some questions concerning a small sessile bubble // Colloid J., 2021, vol. 83, no. 6, pp. 816–818.
7. *Rekhyashvili S.Sh.* Size Dependence of the surface tension of a small droplet under the assumption of a constant tolman length: critical analysis // Colloid J., 2020, vol. 82, no. 3, pp. 342–345.
8. *Rekhyashvili S.Sh., Sokurov A.A.* Modeling of a sessile droplet with the curvature dependence of surface tension // Turk. J. Phys., 2018, vol. 42, no. 6, pp. 699–705.
9. *Rusanov A.I.* Phase Equilibria and Surface Phenomena. Leningrad: KHimija, 1967. 388 p. (in Russian)
10. *Wen J., Dini D., Hu H., Smith E.R.* Molecular droplets vs bubbles: Effect of curvature on surface tension and Tolman length // Phys. Fluids, 2021, vol. 33, no. 6, pp. 072012.
11. *Finn R.* Equilibrium Capillary Surfaces. N.Y.: Springer, 1986. 245 p.