

УДК 532.6, 51-7, 004.942

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО ОБЪЕМА МАЛОЙ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ

А. А. Сокуров

Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,
360000, г. Нальчик, ул. Шортанова, 89 А

E-mail: asokuroff@gmail.com

В настоящей работе рассматривается малая капля, которая лежит на горизонтальной гладкой поверхности в поле силы тяжести и пребывает в термодинамическом равновесии с собственным паром. С учетом размерной зависимости поверхностного натяжения получены системы нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка, описывающие профиль капли. Найдена связь между координатами произвольной точки на поверхности капли и объемом. Все полученные уравнения и формулы переходят в ранее известные, если параметр, отвечающий за размерный эффект, приравнять к нулю.

Ключевые слова: лежащая капля, поверхностное натяжение, капиллярное давление, формула Лапласа, угол смачивания, капиллярная постоянная, равновесная капиллярная поверхность, размерная зависимость, длина Толмена, средняя кривизна, радиус кривизны, нанокapля.

© Сокуров А. А., 2018

MSC 76B45, 97M50

ON THE COMPUTING OF THE EQUILIBRIUM VOLUME OF A SMALL SESSILE DROP

A. A. Sokurov

Institute of Applied Mathematics and Automation of Kabardin-Balkar Scientific Center of RAS, 360000, Nalchik, Shortanova st., 89 A, Russia

E-mail: asokuroff@gmail.com

In the current paper we consider a small liquid drop resting on a horizontal smooth surface with the effect of gravity and which is in thermodynamic equilibrium with its own vapor. Taking into account the size dependence of the surface tension systems of nonlinear first-order differential equations describing the droplet profile are obtained. The relation between the coordinates of an arbitrary point on the surface of the drop and the volume is found. All obtained equations and formulas go over to the earlier known if the parameter responsible for the size effect equals zero.

Key words: sessile drop, surface tension, capillary pressure, Laplace equation, contact angle, capillary constant, equilibrium capillary surface, size dependence, Tolman length.

© Sokurov A. A., 2018

Введение

На протяжении последних двух столетий равновесные состояния малых лежащих капель являются предметом интенсивных исследований в физике межфазных явлений. Такой интерес, в первую очередь, обусловлен широтой их применения в методах по определению величины поверхностного натяжения и краевого угла смачивания, которые являются важнейшими термодинамическими характеристиками границ раздела фаз. Именно эти методы [1, 2, 3] считаются на практике самыми простыми, универсальными и одновременно самыми точными. Необходимо отметить, что основу большинства из них составляет использование математических моделей капель и различного рода количественных соотношений между координатами точки на поверхности капли и объемом жидкости [4, 5].

В настоящее время в связи с интенсивным развитием нанотехнологий все больше и больше внимания уделяется исследованию равновесных состояний очень малых объемов жидкости — нанокапель. Известно, что для малоразмерных капиллярных объектов, нанокапель в частности, свойственны размерные эффекты. Суть размерных эффектов в данном случае заключается в зависимости какой-либо термодинамической величины от линейных размеров исследуемого капиллярного объекта. Это касается также поверхностного натяжения и краевого угла смачивания [6]–[10]. Поэтому при использовании нанокапель для изучения вопросов, связанных с размерной зависимостью поверхностного натяжения и краевого угла смачивания, обязательно возникнет необходимость в построении более адекватных математических моделей капель, нежели существующие на данный момент. Придется пересмотреть и количественные соотношения между координатами точки на поверхности капли и объемом. Решению этих вопросов и посвящена данная статья.

Математическая модель нанокапли

Рассмотрим малую каплю жидкости, лежащую на горизонтальной гладкой поверхности в поле силы тяжести и пребывающую в термодинамическом равновесии с собственным паром. Будем предполагать, что жидкость и материал, из которого сделана подложка, однородны. Это дает возможность полагать, что контактный угол смачивания θ постоянен. В работе [11] было показано, что равновесная поверхность такой капли обязательно будет поверхностью вращения с осью, перпендикулярной к подложке. По этой причине для того, чтобы вывести уравнение поверхности капли, достаточно будет вывести уравнение ее профиля.

Свяжем с каплей систему декартовых координат xOz таким образом, что начало координат совпадает с апексом капли, направление вертикальной оси z совпадает с направлением вектора ускорения свободного падения, а горизонтальная ось x параллельна плоскости подложки (см.рис.1).

Обозначим через φ угол наклона касательной в точке профиля с положительным направлением оси x , а через s —длину дуги, отсчитываемую от начала координат до точки с координатами (x, z) .

Основным условием механического равновесия любых двухфазных капиллярных систем в отсутствие других внешних полей кроме однородного гравитационного

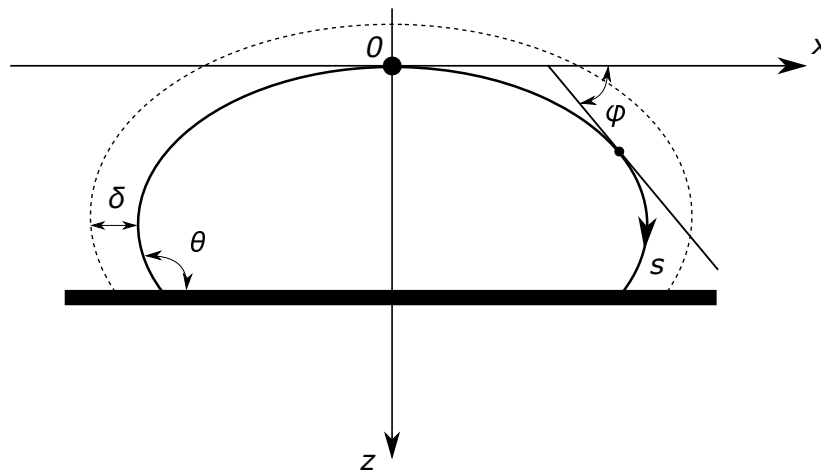


Фото 1. Лежащая капля и связанная с ней система координат

поля является баланс внутрифазовых гидростатических давлений и капиллярного давления, создаваемого искривленной границей раздела фаз.

Применительно к нашей капле и выбранной системе координат оно запишется так

$$2\sigma H = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = p_0 - \Delta\rho g z, \quad (1)$$

где σ —поверхностное натяжение на границе капли, H —средняя кривизна поверхности, R_1 и R_2 —главные радиусы кривизны поверхности, p_0 —давление в апексе капли, $\Delta\rho$ —разность плотностей жидкой и газообразной фаз, g —ускорение свободного падения. Уравнение (1) в теории капиллярности принято называть уравнением Лапласа.

Правая часть (1) представляет собой гидростатическое давление внутри капли, а левая — капиллярное, рассчитываемое на основе формулы Лапласа. Для массивных капель в условиях термодинамического равновесия значение поверхностного натяжения σ считается постоянной в каждой точке и зависит только от рода контактирующих сред. Такое допущение уже не приемлемо для малых капель, так как для поверхностного натяжения характерна размерная зависимость. Эта зависимость определяется следующей формулой [12]:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \delta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)}, \quad (2)$$

где $\sigma^{(\infty)}$ —поверхностное натяжение плоской поверхности, δ —неотрицательный параметр, характеризующий толщину межфазного слоя. Обычно в научной литературе он называется длиной Толмена и типичные его значения находятся в интервале 1–10 нм.

Перепишем условие механического равновесия (1) с учетом формулы (2)

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{\lambda + \beta z}{1 - \delta(\lambda + \beta z)}, \quad (3)$$

где для краткости записи введены обозначения: $\lambda = p_0/\sigma^{(\infty)}$, $\beta = \Delta\rho g/\sigma^{(\infty)}$ —капиллярная постоянная. Капиллярная постоянная β наряду с капиллярной длиной

$l_c = \beta^{-\frac{1}{2}}$ играет важную роль при оценке влияния гравитационного поля на форму капиллярных тел. В частности, при $\beta = 0$ очевидным решением уравнения (3) служит поверхность с постоянной положительной ($\delta\lambda \ll 1$) средней кривизной, которой является сфера. Соответственно, чем меньше β , тем ближе будет форма капли к сферической. Исходя из определения β , можно перечислить ситуации, когда реализуется условие $\beta \approx 0$: плотность жидкости невелика, в невесомости $g = 0$, поверхностное натяжение чрезвычайно велико. Последнее в особенности актуально для жидких металлов, например для ртути. Однако на практике тривиальные решения в виде сферы не представляют особого интереса.

Для поверхности вращения

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\varphi}{ds}, \quad \frac{1}{R_2} = \frac{\sin \varphi}{x}.$$

Поэтому уравнение (1) принимает вид

$$\frac{d\varphi}{ds} + \frac{\sin \varphi}{x} = \frac{\lambda + \beta z}{1 - \delta(\lambda + \beta z)}, \quad (4)$$

в котором его можно называть аналогом уравнения Башфорта–Адамса [13]. Дополнив (4) соотношениями, справедливыми для каждой гладкой кривой

$$\begin{cases} \frac{dx}{ds} = \cos \varphi, \\ \frac{dz}{ds} = \sin \varphi, \end{cases}$$

сформулируем задачу Коши для определения равновесного профиля лежащей капли

$$\begin{cases} \frac{dx}{ds} = \cos \varphi, \\ \frac{dz}{ds} = \sin \varphi, \\ \frac{dv}{ds} = \pi x^2 \sin \varphi, \\ \frac{d\varphi}{ds} = \frac{\lambda + \beta z}{1 - \delta(\lambda + \beta z)} - \frac{\sin \varphi}{x}, \end{cases} \quad (5)$$

$$x|_{s=0} = 0, \quad z|_{s=0} = 0, \quad v|_{s=0} = 0, \quad \varphi|_{s=0} = 0. \quad (6)$$

В систему (5) включено уравнение для объема v жидкости, заключенного между апексом и произвольным уровнем z . От параметризации профиля по длине дуги можно перейти к параметризации по углу наклона касательной φ . Для этого достаточно разделить каждое уравнение в (5), кроме последнего, на $d\varphi/ds$

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\varphi} = \frac{[1 - \delta(\lambda + \beta z)] x \cos \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi}, \\ \frac{dz}{d\varphi} = \frac{[1 - \delta(\lambda + \beta z)] x \sin \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi}, \\ \frac{dv}{d\varphi} = \frac{\pi [1 - \delta(\lambda + \beta z)] x^3 \sin \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi}, \end{cases} \quad (7)$$

$$x|_{\varphi=0} = 0, \quad z|_{\varphi=0} = 0, \quad v|_{\varphi=0} = 0. \quad (8)$$

На рис.2 представлен профиль капли, построенный на основе численного решения задачи (7)–(8) при следующем наборе параметров: $\lambda = 1$, $\delta = 0.1$, $\beta = 5$ и $\theta = 135^\circ$, а на рис. 3 представлена соответствующая 3-d модель с различных ракурсов. В качестве метода нахождения приближенного решения использовался метод Рунге – Кутты 4-го порядка точности. Для задачи (5)–(6) процесс численного интегрирования должен продолжаться до тех пор, пока не будет достигнуто пороговое значение либо для функции $\varphi(s)$, либо для $v(s)$.

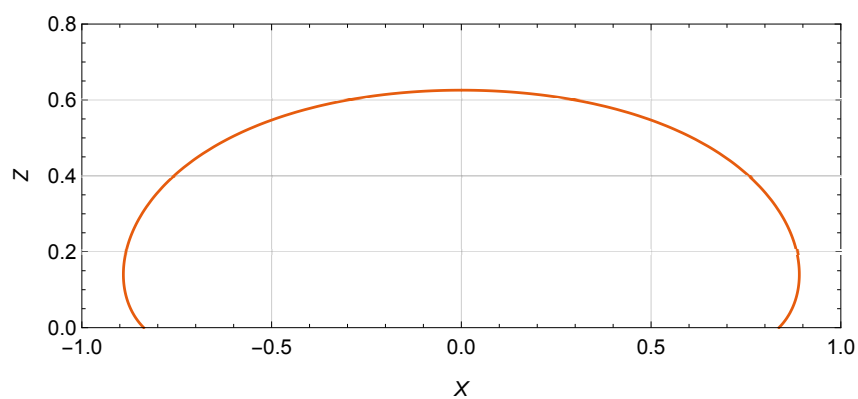


Фото 2. Профиль лежащей капли при $\lambda = 1$, $\delta = 0.1$, $\beta = 5$, $\theta = 135^\circ$

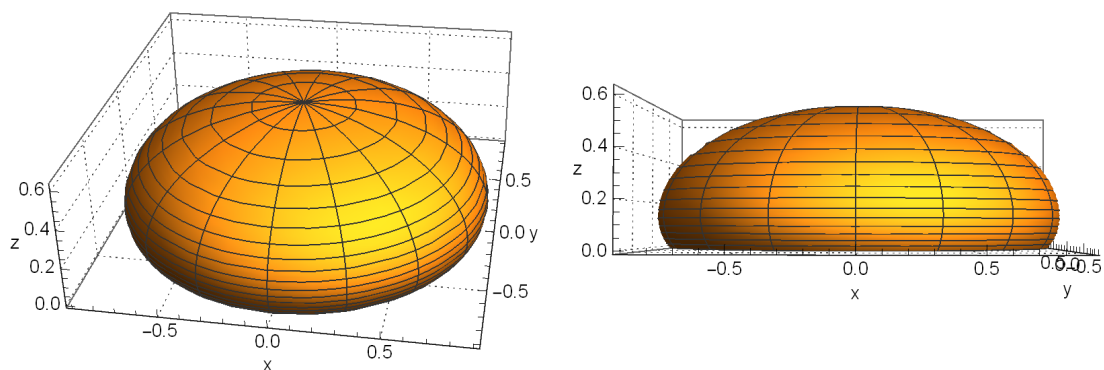


Фото 3. Трехмерная модель лежащей капли при $\lambda = 1$, $\delta = 0.1$, $\beta = 5$, $\theta = 135^\circ$

Формула для объема

Рассмотрим подробно уравнение для объема в системе (7). Проинтегрируем его по переменной φ в пределах от 0 до некоторого $\varphi \in (0, \pi]$

$$\begin{aligned}
 v &= \pi \int_0^\varphi x^2 \frac{x[1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin t}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin t} dt = \pi \int_0^\varphi x^2 dz = \\
 &= \pi \left(x^2 z - 2 \int_0^\varphi xz \left(\frac{dx}{d\varphi} \Big|_{\varphi=t} \right) dt \right) = \\
 &= \pi \left(x^2 z - 2 \int_0^\varphi \frac{[1 - \delta(\lambda + \beta z)] x^2 z \cos t}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin t} dt \right). \tag{9}
 \end{aligned}$$

Преобразуем в последней скобке подынтегральную функцию. Для этого заметим, что

$$\begin{aligned}
 &\frac{[1 - \delta(\lambda + \beta z)] x^2 z \cos \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi} = \\
 &= \frac{1}{\beta} \frac{d}{d\varphi} \left(x \sin \varphi - \frac{\lambda x^2}{2} \right) - \frac{\delta}{\beta} \frac{x^2 (\lambda + \beta z)^2 \cos \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi},
 \end{aligned}$$

с учетом чего (9) переписется в виде следующего тождества

$$\begin{aligned}
 v &= \pi x^2 z - \frac{2\pi x}{\beta} \left(\sin \varphi - \frac{\lambda x}{2} \right) + \\
 &+ \frac{2\pi \delta}{\beta} \int_0^\varphi \frac{x^2 (\lambda + \beta z)^2 \cos t}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin t} dt. \tag{10}
 \end{aligned}$$

При $\delta = 0$ соотношение (10) принимает очень простую форму

$$v = \pi x^2 z - \frac{2\pi x}{\beta} \left(\sin \varphi - \frac{\lambda x}{2} \right).$$

Однако при $\delta \neq 0$ интеграл, содержащийся в (10), уже не удастся выразить в явном виде через элементарные функции. Тем не менее, (10) может оказаться полезной при получении различного рода аппроксимационных формул и оценок. Например, при достаточно малых φ по формуле трапеции

$$\begin{aligned}
 &\int_0^\varphi \frac{x^2 (\lambda + \beta z)^2 \cos t}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin t} dt = \\
 &= \frac{x^2 (\lambda + \beta z)^2 \cos \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi} \frac{\varphi}{2} + O(\varphi^2).
 \end{aligned}$$

Следовательно

$$v \approx \pi x^2 z - \frac{2\pi x}{\beta} \left(\sin \varphi - \frac{\lambda x}{2} \right) +$$

$$+ \frac{\pi \delta \varphi}{\beta} \frac{x^2 (\lambda + \beta z)^2 \cos \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta (\lambda + \beta z)] \sin \varphi}. \quad (11)$$

Как показывают численные расчеты, в окрестности апекса капли формула (11) дает удовлетворительные результаты и относительная погрешность составляет порядка нескольких процентов.

Заключение

В данной статье рассмотрена равновесная лежащая нанокля. С учетом размерной зависимости поверхностного натяжения получены системы нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка, описывающие ее профиль. Найдена связь между координатами точки на поверхности капли и объемом. Все приведенные в статье конечные уравнения и формулы переходят в ранее известные из литературы, если в них параметр δ , отвечающий за размерный эффект, положить равным нулю.

Список литературы

- [1] Del Rio O. I., Neumann A. W., "Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops", *Journal of Colloid and Interface Science*, **196**:2 (1997), 136–147.
- [2] Rotenberg Y., Boruvka L., Neumann A. W., "Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, **93**:1 (1983), 169–183.
- [3] Aurelien F. S. et al., "Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **364**:1 (2010), 72–81.
- [4] Faour G. et al., "Real-Time Pendant Drop Tensiometer Using Image Processing with Interfacial Area and Interfacial Tension Control Capabilities", *Journal of Colloid and Interface Science*, **181**:2 (1996), 385–392.
- [5] Русанов А. И., Прохоров В. А., *Межфазная тензиометрия*, Химия, СПб., 1994, 400 с. [Rusanov A. I., Prohorov V. A., *Mezhfaznaya tenziometriya*, Himiya, SPb., 1994, 400 pp.]
- [6] Tolman R. C., "The Effect of Droplet Size on Surface Tension", *The Journal of Chemical Physics*, **17**:3 (1949), 333–337.
- [7] Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В., "О размерной зависимости поверхностного натяжения", *ЖТФ*, **81**:1 (2011), 148–152. [Rekhviashvili S. SH., Kishtikova E. V., "O razmernoj zavisimosti poverhnostnogo natyazheniya", *ZHTF*, **81**:1 (2011), 148–152].
- [8] Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В., "Поверхностное натяжение, линейное натяжение и краевой угол смачивания малой капли в изотермических условиях", *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **50**:1 (2014), 3–7. [Rekhviashvili S. SH., Kishtikova E. V., "Poverhnostnoe natyazhenie, linejnoe natyazhenie i kraevoy ugol smachivaniya maloj kapli v izotermicheskikh usloviyah", *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov*, **50**:1 (2014), 3–7].
- [9] Kalová, J., Mareš R., "Size Dependences of Surface Tension", *International Journal of Thermophysics*, **36**:10 (2015), 2862–2868.
- [10] Burian S. et al., "Size dependence of the surface tension of a free surface of an isotropic fluid", *Phys. Rev. E*, **95**:6 (2014), 062801.
- [11] Wente H. C., "The symmetry of sessile and pendant drops", *Pacific J. Math.*, **88**:2 (1980), 387–397.

- [12] Сокуров А. А., Рехвиашвили С. Ш., “Моделирование равновесных капиллярных поверхностей с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения”, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **15:2** (2013), 173–178. [Sokurov A. A., Rekhviashvili S. SH., “Modelirovanie ravnovesnyh kapillyarnykh poverhnostej s uchetom razmernoj zavisimosti poverhnostnogo natyazheniya”, *Kondensirovannye sredy i mez-faznye granicy*, **15:2** (2013), 173–178].
- [13] Bashforth F., Adams J. C., *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action by Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid*, University Press, Cambridge, 1883, 158 pp.

Список литературы (ГОСТ)

- [1] Del Rio O. I., Neumann A. W. Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. vol. 196. no. 2. pp. 136–147.
- [2] Rotenberg Y., Boruvka L., Neumann A. W. Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1983. vol. 93. no. 1. pp. 169–183.
- [3] Aurelien F. S. et al. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. vol. 364. no. 1. pp. 72–81.
- [4] Faour G. et al. Real-Time Pendant Drop Tensiometer Using Image Processing with Interfacial Area and Interfacial Tension Control Capabilities // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1996. vol. 181. no. 2. pp. 385–392.
- [5] Русанов А. И., Прохоров В. А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994. 400 с.
- [6] Tolman R. C. The Effect of Droplet Size on Surface Tension // *The Journal of Chemical Physics*. 1949. vol. 17. no. 3. pp. 333–337.
- [7] Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В. О размерной зависимости поверхностного натяжения // *ЖТФ*. 2011. vol. 81. no. 1. pp. 148–152.
- [8] Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В. Поверхностное натяжение, линейное натяжение и краевой угол смачивания малой капли в изотермических условиях // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. vol. 50. no. 1. pp. 3–7.
- [9] Kalová, J., Mareš R. Size Dependences of Surface Tension // *International Journal of Thermophysics*. 2015. vol. 36. no. 10. pp. 2862–2868.
- [10] Burian S. et al Size dependence of the surface tension of a free surface of an isotropic fluid // *Phys. Rev. E*. 2014. vol. 95. no. 6. 062801.
- [11] Wente H. C. The symmetry of sessile and pendant drops // *Pacific J. Math*. 1980. vol. 88. no. 2. pp. 387–397.
- [12] Сокуров А. А., Рехвиашвили С. Ш. Моделирование равновесных капиллярных поверхностей с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013. vol. 15. no. 2. С. 173–178.
- [13] Bashforth F., Adams J. C. *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action by Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid*. Cambridge: University Press, 1883. 158 p.

Для цитирования: Сокуров А. А. Расчет равновесного объема малой лежащей капли // *Вестник КРАУНЦ. Физ.-мат. науки*. 2018. № 3(23). С. 140-147. DOI: 10.18454/2079-6641-2018-23-3-140-147

For citation: Sokurov A. A. On the computing of the equilibrium volume of a small sessile drop, *Vestnik KRAUNC. Fiz.-mat. nauki*. 2018, **23**: 3, 140-147. DOI: 10.18454/2079-6641-2018-23-3-140-147