Доклады Академии наук СССР
1972. Том 206, № 2

УДК 532.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. ЖЕЛЕЗНЫЙ

О ФОРМЕ РАВНОВЕСНОГО КРАЕВОГО УГЛА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 II 1972)

Со времени создания теории смачивания [1] оставалось неясным, каким образом при формировании краевого угла реализуется область малых толщин пленок, в частности, область лабильности однородных пленок. Настоящая работа посвящена этому вопросу для простейшего случая краевого угла, образуемого жидкостью с плоской однородной недеформируемой твердой поверхностью в пренебрежении силой тяжести.

Рассмотрим равновесную, но неоднородную по толщине пленку жидкости на твердой поверхности (рис. 1). Для простоты примем здесь и дальше, что толщина пленки y в каждом сечении x не меняется в направлении z, перпендикулярном плоскости чертежа (плоская задача). Пленку жидкости определим двумя геометрическими поверхностями, из которых нижняя (пленка — твердое тело) совпадает с границей твердого тела, которая считается заданной, а верхняя (пленка — пар) удовлетворяет условию $y = \Gamma / \rho$, где y — локальная «массовая» толщина пленки, Γ — величина удельной адсорбции в данном сечении x, ρ — объемная плотность жидкости. Плоскую кривую $y = f(x)$ назовем профилем пленки.

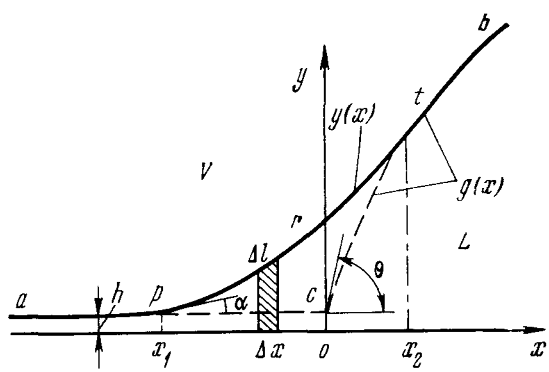

Рис. 1. Формирование краевого угла, образуемого жидкостью с плоской твердой поверхностью, V — пар, L — жидкость, S — твердое тело

Избыточную (по сравнению с такой же массой жидкости в объемной фазе) свободную энергию ΔF малого участка неоднородной пленки (заштрихован на рис. 1) единичной длины в направлении z, ограниченного перпендикулярными оси x и оси z плоскостями, можно представить в виде: $\Delta F = \omega \Delta l + \omega_1 \Delta x + \psi[y_1 f(x)]\Delta x$, где ω — удельная свободная поверхностная энергия объемной жидкости, Δl — элемент длины дуги кривой $f(x)$, ω_1 — удельная свободная энергия поверхности раздела твердое тело — объемная жидкость, $\psi[y_1 f(x)]$ — некоторый функционал, учитывающий перекрытие действия поверхностных сил в тонкой пленке и отнесенный к единице площади твердой поверхности. Очевидным свойством функционала ψ является

$$\psi[y_1 f(x)] \to 0 \text{ при } y \to \infty.$$

В отличие от аналогичной по смыслу функции $\varphi_0(y)$, введенной Дерягиным для однородных пленок [2], функционал ψ зависит не только от толщины пленки y в данном сечении, но, строго говоря, от всего профиля $f(x)$ пленки. Учитывая быстрое ослабление поверхностных сил с расстоянием, можно принять, что существенной для величины ψ является лишь форма профиля в районе данного сечения x. Последнюю, по Тейлору, с достаточной точностью можно описать некоторым числом производных функций $y(x)$ в точке x, полагая, что в исследуемой области $y(x)$ непрерывна вместе с этими производными. Таким образом, функционал $\psi[y_1 f(x)]$ в (1) можно заменить функцией $\varphi(y, y', \dots y^{(n)})$, которая вместе с используемыми здесь ее производными также полагается непрерывной. Для бесконечно малого участка пленки теперь можно записать:

$$dF = \omega dl + \omega_1 dx + \varphi(y, y', \dots y^{(n)}) dx. \tag{1}$$

В зависимости от порядка высшей производной $y^{(n)}$, используемой в (1), будем иметь приближения нулевого, первого и т. д. порядков. Соответствующие функции обозначим $\varphi_0(y)$; $\varphi_1(y, y') \dots \varphi_n(y, y', \dots, y^{(n)})$. Все эти функции обладают свойством

$$\varphi_n(y, y', \dots y^{(n)}) \to 0 \quad \text{при} \quad y \to \infty. \tag{2}$$

Рассмотрим теперь профиль равновесного краевого угла, для определенности — острого, в районе линии смачивания, которая полагается перпендикулярной плоскости чертежа (рис. 1). Назовем идеальным профиль, который образуют поверхности раздела жидкость — пар и пленка — пар при их экстраполяции до пересечения от районов, удаленных от линии смачивания. Идеальный профиль изобразится ломаной линией acb, на которой участок ac соответствует однородной пленке, участок cb — объемной жидкости (в капле).

Поместим начало координат в точку O — проекцию точки c на твердую поверхность. Тогда идеальный профиль определится как

$$y = r = \text{const} \quad \text{при } x \leqslant 0; \quad y = g(x) \quad \text{при } x \geqslant 0, \tag{3}$$

где $g(x)$ — некоторая известная кривая постоянной кривизны, т. е. часть окружности (задача по-прежнему плоская); h — толщина однородной равновесной пленки *.

Форма идеального профиля (иначе, равновесная форма капли) находится при условии постоянства величин ω, ω_1 и ω_2 (где ω_2 — удельная свободная энергия поверхности раздела твердое тело — пар), вплоть до геометрической линии трехфазной границы (проекция этой линии в плоскость чертежа есть точка c). В действительности вблизи линии смачивания функция φ_n становится отличной от 0, что приводит к отклонению реального профиля от идеального на некотором участке prt; точки p и t назовем концами реального профиля.

Рассмотрим случай, когда зона, в которой реальный профиль заметно отличается от идеального, невелика в сравнении с размерами капли (мениска). Тогда для точек кривой $g(x)$, достаточно удаленных от линии смачивания, можно принять $\varphi_n = 0$. Задачу нахождения реального профиля краевого угла можно сформулировать аналогично обычной задаче нахождения равновесной формы капли: найти форму профиля, обеспечивающую минимум свободной энергии системы при постоянном ее объеме. Полагая идеальный профиль заданным, решение задачи будем искать в виде отклонения реального профиля от идеального. Избыточная свободная энергия идеального профиля на участке $x_1 \leqslant x \leqslant x_2$ (x_1 и x_2 — абсциссы точек p и t) при ω, ω_1 и ω_2, неизменных вплоть до линии c, равна:

$$F_i = \int_{x_1}^{0} \omega_2 \, dx + \int_{0}^{x_2} (\omega \, dl_i + \omega_1 \, dx), \tag{4}$$

* Ввиду сделанных допущений относительно функций $y(x)$ и $\varphi_n(y, \dots, y^{(n)})$ мы полагаем h существенно большим размера молекул жидкости. В противном случае в области малых толщин пленку нельзя рассматривать как континуум, и формулировка задачи должна быть изменена, хотя дифференциальное уравнение экстремали (8) для больших толщин остается в силе.

где $dl_i = \sqrt{1+[g'(x)]^2}dx$ — элемент длины дуги заданной кривой $g(x)$. Избыточная свободная энергия реального профиля на том же участке выражается с помощью (1):

$$F_r = \int_{x_1}^{x_2} [\omega\, dl_r + \omega_1\, dx + \varphi_n(y, y', \ldots y^{(n)})\, dx], \tag{5}$$

где $dl_r = \sqrt{1+(y')^2}dx$ — элемент длины дуги искомого реального профиля $y = f(x)$.

Термодинамическое условие равновесия есть

$$\sigma = F_r - F_i = \min \quad \text{или} \quad \delta\sigma[f(x)] = 0, \tag{6}$$

где σ есть не что иное, как удельная избыточная свободная энергия линии смачивания, а $\delta\sigma[f(x)]$ — вариация функционала $\sigma[f(x)]$ при варьировании формы профиля $f(x)$.

Изопериметрическое условие имеет вид:

$$\int_{x_1}^{0} (y-h)\, dx + \int_{0}^{x_2} [y - g(x)]\, dx = \text{const}, \tag{7}$$

что означает сохранение объема системы при варьировании профиля. Из (4) — (7) и формулы Эйлера — Пуассона находим дифференциальное уравнение реального профиля:

$$\omega K = \lambda + \frac{\partial\varphi_n}{\partial y} + \frac{d}{dx}\left(\frac{\partial\varphi_n}{\partial y'}\right) - \ldots + (-1)^{n+1}\frac{d^n}{dx^n}\left(\frac{\partial\varphi_n}{\partial y^{(n)}}\right), \tag{8}$$

где λ — неопределенный множитель Лагранжа, $K = y''/[1+(y')^2]^{3/2}$ — кривизна поверхности пленка — пар в рассматриваемой двумерной модели. Краевые условия определяются направляющими движения свободных концов реального профиля по (3): $y(x_1) = h$; $y(x_2) = g(x_2)$ и видом функции φ_n. Для правого конца t эти условия очевидны: в силу свойства (2) функции φ_n реальный профиль должен асимптотически сближаться с идеальным с ростом y. Таким образом, при больших y кривая $g(x)$ становится экстремалью. Последнее позволяет сразу определить константу λ в уравнении (8): $\lambda = \omega K_\infty$, где K_∞ — кривизна кривой $g(x)$.

Условие трансверсальности для левого конца p в первом приближении имеет вид:

$$\varphi_1(y, y') - \omega\cos\theta + \frac{\omega}{\sqrt{1+(y')^2}} - y'\frac{\partial\varphi_1(y, y')}{\partial y'} = 0\Big|_{x=x_1}, \tag{9}$$

где использована формула Янга — Дюпре: $\omega_2 - \omega_1 = \omega\cos\theta$; здесь θ — равновесный краевой угол, определяемый экспериментально. Из (9) следует, что помимо обычного краевого угла θ, определяемого соотношением ω, ω_1 и ω_2, существует некоторый отличный от θ «микрокраевой» угол α ($\operatorname{tg}\alpha = y'(x_1)$), определяемый капиллярными эффектами второго рода ([3]) *.

Рассмотрим нулевое приближение задачи, которое может быть использовано для малых углов (пологих профилей) и в котором можно непосредственно применить экспериментальные результаты, полученные к настоящему времени для однородных пленок. Из определения $\varphi_0(y)$ и формулы Янга — Дюпре следует: $\varphi_0(h) = \omega(\cos\theta - 1)$, что при подстановке в (9) вместе с $d\varphi_0(y)/dy' \equiv 0$ дает $y'(x_1) = 0$. Таким образом, при малых углах реальный профиль касается «поверхности» пленки и, следовательно, $\alpha < 0$ $(0 < \theta < \pi/2)$.

Формула (8) в нулевом приближении преобразуется к виду:

$$P + \Pi = M. \tag{10}$$

* Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в другом сообщении.

где $P = \omega K$ — локальное «лапласово давление» поверхности пленки — пар (считается положительным для профиля, вогнутого в сторону паровой фазы, например, для профиля r на рис. 1); $\Pi = -d\varphi_0 / dy$ — локальное значение расклинивающего давления, равное таковому для однородной пленки толщиной y (определение Π по ([2])); $M = \lambda = \omega K_\infty = \text{const}$ — капиллярное давление мениска жидкости.

Выражая общее условие локального гидростатического равновесия (в пренебрежении силой тяжести) в пологой жидкой пленке, граничащей с газообразной или жидкой фазой, формула (10) сохраняет смысл и для случая трехмерной жидкой поверхности, если под K и K_∞ понимать среднюю кривизну последней. Как частные случаи из (10) следуют выражения, полученные в ([4]), для расклинивающего давления однородных смачивающих пленок, равновесных с менисками кривизны K_∞.

При неполном смачивании имеется область толщин, в которой $\Pi < 0$ ([1], [5]). Положив, для достаточно крупных капель, $M \simeq 0$, получаем из (10) для этой области $P = -\Pi > 0$, т. е. реализуется именно вогнутый профиль (r на рис. 1), что находится в качественном согласии с результатами последних экспериментов ([6], [7]), выполненных двумя различными методами с высокой разрешающей силой.

При неполном смачивании ($\theta > 0$) в простейшем случае справедливо ([1]) : $\varphi_0(y) \leqslant 0$ во всей области толщин пленок от h до ∞. Заменяя в (5) функцию $\varphi_n(y, y', \ldots y^{(n)})$ на $\varphi_0(y)$ получаем из (4)—(6) при интегрировании в (5) по идеальному профилю $\sigma_i = \int\limits_{cib} \varphi_0(y)\, dx < 0$. Теперь из (6) при $M \simeq 0$ следует вывод $\sigma \leqslant \sigma_i < 0$, что качественно отличает линейную энергию линии смачивания от линейной энергии ребра кристалла.

Изложенную теорию можно распространить на случай тупых краевых углов, если вместо функции φ_n ввести функцию $\varphi_n^*(y, y', \ldots y^{(n)})$, определяемую по уравнению $dF = \omega dl + \omega_2 dx + \varphi_n^* dx$, где $y(x)$ — профиль «обращенной» пленки, т. е. парового (воздушного) зазора между плоской твердой поверхностью, покрытой равновесным адсорбционным слоем и поверхностью жидкости (капли). Функция φ_n^* сохраняет свойство (2). Аналогично изложенному можно получить в нулевом приближении (для углов, близких к π): $\alpha = \pi$, т. е. $\alpha > \theta$ ($\theta > \pi / 2$), а для простейшего случая также $\varphi_0^*(y) \leqslant 0$. Последнее следует из неравенства $\omega_1 < \omega + \omega_2$, справедливого для тупого угла. Реальный профиль тупого угла оказывается качественно аналогичным профилю r острого угла на рис. 1, если на последнем фазы L и V поменять местами. Таким образом, в обоих случаях поверхность раздела жидкость — пар в переходной зоне выгибается в сторону твердой поверхности, т. е. имеет место сглаживание краевого угла вблизи линии смачивания. Неравенство $\sigma < 0$ остается справедливым и для тупого угла.

Автор выражает признательность чл.-корр. АН СССР Б. В. Дерягину за полезное обсуждение.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 12, 337 (1938). [2] Б. Дерягин, М. Кусаков, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 1119 (1937). [3] Л. М. Щербаков, в сборн. Исследования в области поверхностных сил, Изд. АН СССР, 1961, стр. 28. [4] Б. В. Дерягин, ЖФХ, 14, 137 (1940). [5] Б. Дерягин, М. Кусаков, Л. Лебедева, ДАН, 23, 670 (1939); Б. В. Дерягин, Л. М. Щербаков, Колл. журн., 23, 40 (1961). [6] C. Mozzo, Bull. Soc. chim. France, Num. Spec., Paris, 1970, p. 3224. [7] R. L. Patrick, J. A. Brown, J. Coll. Int. Sci., 35, 362 (1971).