

03;01

Расчет линейного натяжения для простой модели поверхностного нанопузырька

© С.И. Кошоридзе

Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия
E-mail: koshoridze-semen@yandex.ru

Поступило в Редакцию 22 января 2020 г.
В окончательной редакции 22 января 2020 г.
Принято к публикации 6 февраля 2020 г.

Проведен расчет линейного натяжения для простой модели поверхностного нанопузыря, образованного на гладкой гидрофобной подложке. Показано, что с ростом контактного угла при его определенном критическом значении поверхностное натяжение меняет знак с положительного на отрицательный. Это значит, что оно начинает растягивать нанопузырь, увеличивая его радиус кривизны и тем самым способствуя его стабилизации.

Ключевые слова: поверхностный нанопузырь, линейное натяжение, модифицированная формула Юнга, расклинивающее давление.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.09.49364.18211

Линейное натяжение τ на границе твердой, жидкой и газообразной фаз представляет собой избыточную свободную энергию, приходящуюся на единицу длины контакта трех фаз [1]. Для макроскопических капель и пузырьков величина τ не играет существенной роли, однако при размерах данных объектов порядка сотен нанометров и меньше роль линейного натяжения возрастает.

Основная масса теоретических и экспериментальных работ, касающихся линейного натяжения, посвящена пленкам и сидячим каплям [1–5]. Для поверхностных нанопузырей литературных данных довольно мало, имеются только экспериментальные работы по измерению τ [6–8] и теоретическая работа [9], посвященная исследованию влияния расклинивающего давления на нанопузыри. С другой стороны, именно для поверхностных нанопузырьков особенно важно знать величину и знак линейного натяжения, так как оно играет большую роль в стабильности этих объектов.

Целью настоящей работы является проведение расчета линейного натяжения поверхностного нанопузырька. Во многом мы будем опираться на работу [9], в которой теоретические методы, развитые для пленок и сидячих капель, впервые были применены к нанопузырькам.

На рис. 1, а приведен схематический баланс сил на границе поверхностного нанопузырька, жидкости (воды) и гидрофобной подложки:

$$\gamma \cos \varphi + \gamma_{sg} + \frac{\tau}{a} = \gamma_{sw}, \quad (1)$$

где γ , γ_{sw} и γ_{sg} — коэффициенты поверхностного натяжения на границе газ–вода, твердое тело–вода и твердое тело–газ соответственно, a — радиус основания пузырька, φ — микроскопический контактный угол. На рис. 1, а показан случай $\tau < 0$; при $\tau > 0$ вектор

$\frac{|\tau|}{a}$ должен поменять направление на противоположное. Термодинамический (макроскопический) контактный угол φ_0 , как известно, удовлетворяет классической формуле Юнга:

$$\cos \varphi_0 = \frac{\gamma_{sw} - \gamma_{sg}}{\gamma}. \quad (2)$$

Выражения (1), (2) дают модифицированное уравнение Юнга

$$\cos \varphi = \cos \varphi_0 - \frac{\tau}{\gamma a}. \quad (3)$$

Таким образом, при $\tau > 0$ линейное натяжение сжимает пузырь и выполняется условие $\varphi > \varphi_0$. При отрицательных значениях $\tau < 0$ пузырь, наоборот, растягивается и контактный угол уменьшается ($\varphi < \varphi_0$). Уменьшение контактного угла в условиях пиннинга (закрепления границы раздела трех фаз, т.е. постоянства радиуса основания пузырька, $a = \text{const}$) [10] будет способствовать росту радиуса кривизны пузырька R и, как следствие, увеличению его времени жизни из-за уменьшения избыточного лапласовского давления внутри него.

Для простоты расчетов поверхность нанопузырька будем считать сферической (для сидячих капель такое приближение было применено в [11]). Тогда линейное натяжение в условиях пиннинга можно представить в виде интеграла [5,9]:

$$\tau = \int_0^a \left[\gamma \sqrt{1 + \left(\frac{dh}{dr} \right)^2} - \gamma + w(h) - w(h_0) - kph \right] dr. \quad (4)$$

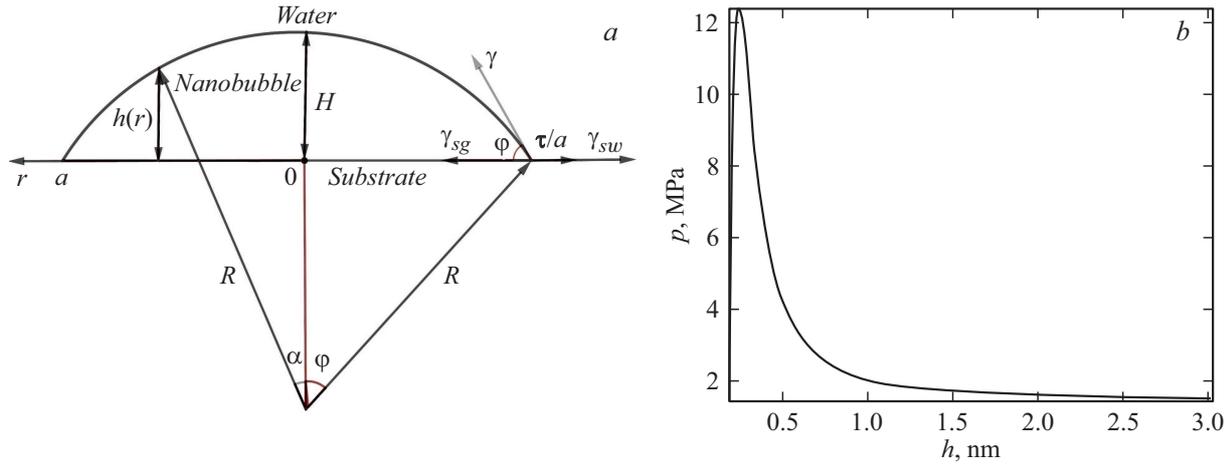


Рис. 1. *a* — схематическая модель поверхностного нанопузырька на гладкой гидрофобной подложке. *b* — давление газа p внутри пузырька неоднородно и меняется в зависимости от локальной высоты h нанопузырька. Расчетные параметры: $R = 100$ nm, $h_c = 0.2$ nm, $p_a = 10^5$ Pa, $\gamma = 0.073$ J/m², $A_H = 10^{-20}$ J.

Здесь

$$h - h_c = \frac{a}{\sin \varphi} (\cos \alpha - \cos \varphi) \quad (5)$$

— локальная высота нанопузырька, $r = \frac{a}{\sin \varphi} \sin \alpha$,
 $\frac{dh}{dr} = -\operatorname{tg} \alpha$,

$$w(h) = \frac{A_H}{12\pi h^2} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{h_c}{h} \right)^6 - 1 \right] \quad (6)$$

— энергия ван-дер-ваальсовского взаимодействия (на единицу площади) молекул воды и твердого тела через газовую щель толщины h , записанная в модели Леннарда-Джонса,

$$\Pi = -\frac{dw}{dh} = \frac{A_H}{6\pi h^3} \left[\left(\frac{h_c}{h} \right)^6 - 1 \right] \quad (7)$$

— так называемое расклинивающее давление, $A_H > 0$ — постоянная Гамакера, h_c — толщина, при которой потенциал $w(h)$ достигает минимума. При $h > h_c$ преобладает притяжение между молекулами подложки и воды, и расклинивающее давление $\Pi(h)$ отрицательно. При $h < h_c$ преобладает отталкивание, и $\Pi(h)$ положительно. Величину h_c часто называют длиной среза; при данной толщине расклинивающее давление равно нулю: $\Pi(h_c) = 0$. В (5) сделано предположение [9], что у края нанопузырька остается очень тонкая газовая прослойка толщины h_c , из-за чего толщина щели h там не равна нулю, и выражения (6) и (7) остаются конечными (на рис. 1 из-за соотношения $h_c/H \ll 1$ эта прослойка не показана).

Давление внутри нанопузырька $p(h)$ неоднородно (зависит от координаты r) и удовлетворяет дифференциальному уравнению [9]:

$$p \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = -\Pi(h). \quad (8)$$

Здесь $p_0 = p_a + (2\gamma/R)$ — давление внутри пузырька при отсутствии расклинивающего давления (т.е. при $h \rightarrow \infty$), p_a — внешнее давление, равное для определенности атмосферному. В результате численного решения (8) получается график, представленный для наглядности на рис. 1, *b*. Максимум давления соответствует $h \approx 1.2h_c$. Давление газа зависит от расстояния до оси симметрии r : минимально при $r = 0$ (там, где высота пузырька максимальна, $h = H$) и растет при увеличении r (уменьшении h) вследствие роста влияния ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

В подынтегральном выражении (4) фигурирует константа

$$k = -\frac{\mu}{k_B T}, \quad (9)$$

где μ — свободная энергия Гиббса в расчете на одну молекулу газа (одинаковая для всех молекул внутри пузырька), k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. k играет роль параметра теории.

Для определения k используется граничное условие [9]:

$$\frac{2\gamma}{R} = -\left. \frac{dU}{dh} \right|_{h=H}, \quad (10)$$

где

$$U(h) = w(h) - w(h_0) - kph \quad (11)$$

— так называемый эффективный потенциал,

$$H = R(1 - \cos \varphi) \quad (12)$$

— высота нанопузырька. После подстановки (9) и (11) в (10) получаем

$$k = \frac{(2\gamma/R) + w'(H)}{p(H) + Hp'(H)}. \quad (13)$$

Если учесть, что $w'(H) = -\Pi(H) > 0$ (см. (7)) и $p'(H) < 0$ (рис. 1, *a*), можно написать

$$k \geq k_{\min}. \quad (14)$$

Здесь

$$k_{\min} = \frac{2\gamma/R}{p(H)} \approx \frac{2\gamma/R}{p_a + (2\gamma/R)} = \frac{2\gamma \sin \varphi}{a p_a + 2\gamma \sin \varphi}. \quad (15)$$

Второе неравенство в (15) означает, что при $h = H$ расклинивающим давлением можно пренебречь.

На рис. 2 приведен результат расчета линейного натяжения τ от контактного угла φ в условиях пиннинга ($a = \text{const}$). Показано, что при критическом угле $\varphi_c = 18^\circ$ линейное натяжение меняет знак.

На рис. 3 приведена зависимость величины $(\varphi_0 - \varphi)$ от φ , рассчитанная с помощью (3). Как видно, при $\varphi > \varphi_c = 18^\circ$ линейное натяжение существенно уменьшает микроскопический угол φ по сравнению с макроскопическим φ_0 . Таким образом, при $\varphi < \varphi_c$ линейное натяжение увеличивает контактный угол ($\varphi > \varphi_0$), а при $\varphi > \varphi_c$ — уменьшает его ($\varphi < \varphi_0$). В условиях пиннинга в первом случае линейное натяжение стремится уменьшить радиус кривизны пузырька R , а во втором случае стремится его увеличить и способствует росту времени жизни нанопузырька.

Отметим, что похожее явление — смена знака линейного натяжения τ с ростом макроскопического контактного угла φ_0 с положительного на отрицательный — было обнаружено недавно с помощью численного моделирования и подтверждено экспериментально для сидячих нанокапель в [12].

Таким образом, при использовании упрощенной модели поверхностного нанопузырька впервые удалось рассчитать линейное натяжение в области границы трех фаз. Показано, что знак линейного натяжения τ с ростом микроскопического контактного угла φ меняется с положительного на отрицательный. Отрицательный знак

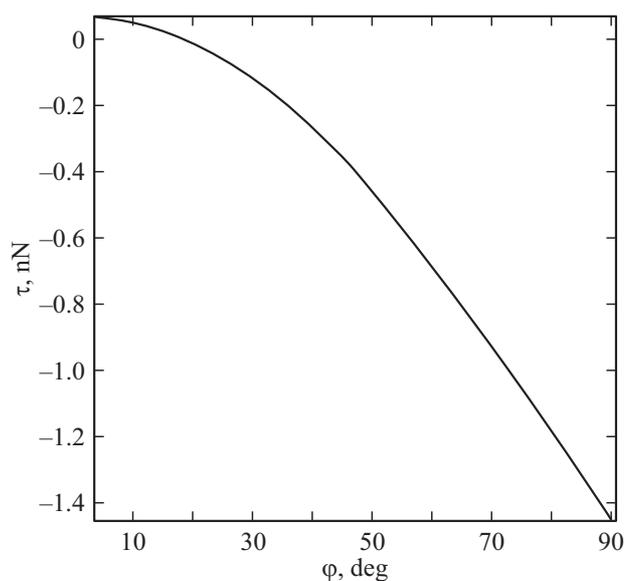


Рис. 2. Зависимость линейного натяжения τ от контактного угла φ в условиях пиннинга. Расчетные параметры: $a = 20$ nm, $k = 1$. Остальные параметры те же, что на рис. 1, b (кроме радиуса нанопузырька $R = a / \sin \varphi$, который на данном рисунке менялся).

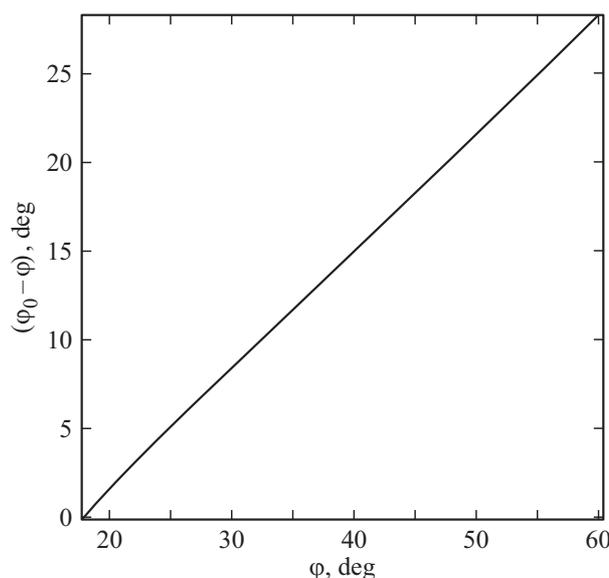


Рис. 3. Зависимость разности между макро- и микроскопическими значениями контактного угла $(\varphi_0 - \varphi)$ от микроскопического контактного угла φ . Расчетные параметры идентичны использованным для рис. 2.

линейного натяжения при $\varphi > \varphi_c$ указывает на существенную роль величины τ в обеспечении стабильности поверхностного нанопузырька.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Widom B. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 2803–2806. <https://doi.org/10.1021/j100009a041>
- [2] Drelich J.W. // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 267. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.02.002>
- [3] Kanduc M., Eixeres L., Liese S., Netz R.R. // Phys. Rev. E. 2018. V. 98. P. 032804. DOI: 10.1103/PhysRevE.98.032804
- [4] Drelich J. // Colloids Surf. A. 1996. V. 116. P. 43–54. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)03651-5](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03651-5)
- [5] Solomentsev Y., White L.R. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 218. P. 122–136. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6389>
- [6] Kameda N., Nakabayashi S. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 461. P. 122–126. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.07.012
- [7] Kameda N., Sogoshi S., Nakabayashi S. // Surf. Sci. 2008. V. 602. P. 1579–1584. DOI: 10.1016/j.susc.2008.02.023
- [8] Yang J., Duan J., Fornasiero D., Ralston J. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 6139–6147. DOI: 10.1039/B709624K
- [9] Svetovoy V.B., Devic I., Snoeijer J.H., Lohse D. // Langmuir. 2016. V. 32. P. 11188–11196. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01812
- [10] Lohse D., Zhang X. // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 031003. DOI: 10.1103/PhysRevE.91.031003
- [11] Marmur A. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 186. P. 462–466. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4666>
- [12] Zhao B., Luo S., Bonaccorso E., Auernhammer G.K., Deng X., Li Z., Chen L. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. P. 094501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.123.094501