

Санкт-Петербургский государственный университет

АПИЦИН Константин Денисович

Выпускная квалификационная работа

**Изучение сидячих капель  
с использованием метода функционала  
профиля толщины плёнки**

Уровень образования: магистратура

Направление 03.03.02 «Физика»

Образовательная программа ВМ.5511.2022 «Физика»

Научный руководитель:

доцент кафедры статистической физики, к. ф.-м. н. Татьянаенко Д.В.

Рецензент:

старший научный сотрудник лаборатории № 7 Теории и моделирования полимерных систем Института высокомолекулярных соединений РАН, к. ф.-м. н. Тощевиков В.П.

Санкт-Петербург

2024

# Содержание

<b>Введение</b>	<b>3</b>
<b>1 Термодинамика сидячей капли</b>	<b>5</b>
1.1 Условия равновесия . . . . .	5
1.2 Связь краевого угла и линейного натяжения . . . . .	8
1.3 Нахождение линейного натяжения из зависимостей косинуса краевого угла от радиуса/полуширины посадки капли . . . .	11
<b>2 Метод функционала профиля толщины плёнки</b>	<b>13</b>
2.1 Модельный функционал большого термодинамического потенциала . . . . .	14
2.2 Равновесные состояния подложки и профили сидячих капель	16
2.3 Линейное натяжение . . . . .	18
<b>3 Вычисления в рамках метода функционала профиля тол- щины плёнки</b>	<b>19</b>
<b>Заключение</b>	<b>22</b>
<b>Список литературы</b>	<b>24</b>

## Введение

При помещении жидкости в контакт с твёрдым телом она может образовывать на его поверхности макроскопический слой, покрывающий поверхность равномерно (*полное смачивание*), либо собираться в капли, образующие с поверхностью твёрдого тела краевой угол (*частичное смачивание*, переходящее в *полное несмачивание*, когда краевой угол стремится к  $180^\circ$ ).

Краевой угол  $\theta_\infty$  макроскопической капли определяется поверхностными натяжениями трёх межфазных границ, встречающихся на линии трёхфазного контакта. Для рассматриваемой капли это поверхностные натяжения межфазных поверхностей твёрдое тело—жидкость ( $\sigma^{\alpha\gamma}$ ), твёрдое тело—газ ( $\sigma^{\beta\gamma}$ ) и жидкость—газ ( $\sigma^{\alpha\beta}$ ). Величина краевого угла выражается из известного уравнения Юнга [1]:

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}. \quad (1)$$

Для малых капель становится существенным влияние *линейного натяжения* линии трёхфазного контакта — величины, определяемой аналогично поверхностному натяжению. С учетом линейного натяжения  $\kappa$  в предположении независимости его от размера капли уравнение для краевого угла принимает вид [2, 3]

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \frac{\kappa}{r}, \quad (2)$$

где  $r$  обозначает радиус сидячей капли на поверхности (радиус посадки, радиус кривизны линии трёхфазного контакта).

Влияние размера капли на краевые углы отмечается в экспериментах и проявляется, как правило, для субмикронных капель.

Уравнения (2) и (1) часто комбинируют, получая

$$\cos \theta_\infty - \cos \theta = \frac{\kappa}{\sigma^{\alpha\beta} r}. \quad (3)$$

Это уравнение широко используется для измерений линейного натяжения сидячих капель в экспериментах (см., например, обзор [4]), а также его вычисления при моделировании сидячих капель, в частности, методом молекулярной динамики [5–10].

Более точный термодинамический анализ, однако, показывает, что из-за зависимостей поверхностных натяжений от химического потенциала уравнение (3) перестаёт быть верным [11], а влияние этих зависимостей на краевой угол может быть существенным, вполне сопоставимым с влиянием линейного натяжения [12–14]. Это ставит вопрос о возможности нахождения истинного линейного натяжения из зависимостей краевых углов от размеров сидячих капель и способе такую возможность реализовать.

Настоящая работа посвящена изучению краевых углов сидячих капель, предложению и обсуждению способа нахождения линейного натяжения сопоставлением данных измерений краевых углов для капель двух различных геометрий, а также верификации этого способа с использованием метода функционала профиля толщины плёнки. Работа состоит из трёх глав.

В главе 1 рассматривается термодинамика системы с сидячей каплей, состоящей из однокомпонентного флюида на твердой подложке, в рамках метода разделяющих поверхностей Гиббса. Обсуждаются термодинамические уравнения, определяющие зависимость краевого угла от размера сидячей капли, а также связь поверхностных и линейного натяжений с размером капли. Рассмотрение проводится для осесимметричных и цилиндрических капель. Выводится уравнение, позволяющее из зависимостей косинуса краевого угла от радиуса/полуширины посадки сидячей капли находить значение линейного натяжения, соответствующего макроскопической капле.

В главе 2 та же система рассматривается в рамках метода функционала профиля толщины плёнки (в англоязычной литературе такого рода модели часто называют *interface displacement models*). Сидячая капля здесь рассматривается как жидкая плёнка переменной толщины, профиль которой плавный переходит из мениска/цилиндра в плоскую плёнку, представляющую равновесную поверхность твёрдой подложки в контакте с газом (паром). Характерные особенности термодинамики тонких плёнок здесь описываются феноменологическим межповерхностным потенциалом, представляющим избыточный вклад в большой термодинамический потенциал единицы поверхности плоской плёнки (по сравнению с объёмным и поверхностными вкладами, которые описывали бы плёнку макроскопической толщины). Метод позволяет получить в явном виде профили капель разного размера, найти соответствующие им значения краевых углов, вычислить равновесное поверхностное натяжение межфазной поверхности твёрдое тело—газ, адсорбцию флюидного компонента на этой поверхности, а также линейное натяжение и линейную адсорбцию.

В главе 3 для модельного межповерхностного потенциала производятся расчеты профилей сидячих капель разного размера, вычисляются соответствующие им значения краевых углов, поверхностных и линейного натяжений. Предложенный в главе 1 способ нахождения линейного натяжения из зависимостей косинуса краевого угла от радиуса/полуширины посадки осесимметричных и цилиндрических сидячих капель верифицируется сопоставлением результата его применения к найденным профилям с прямыми вычислениями линейного натяжения в рамках метода функционала профиля толщины плёнки.

# 1 Термодинамика сидячей капли

## 1.1 Условия равновесия

Предметом изучения в данной работе являются равновесные малые сидячие капли. Для термодинамического описания таких капель на частично смачиваемой подложке рассмотрим в рамках большого канонического ансамбля систему фиксированного объёма, включающую в себя саму каплю, подложку и окружающий пар, с которым капля находится в равновесии. Большой термодинамический потенциал такой системы равен

$$\Omega = -p^\alpha V^\alpha - p^\beta V^\beta + \omega^\gamma V^\gamma + \sigma^{\alpha\beta} A^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\gamma} A^{\alpha\gamma} + \sigma^{\beta\gamma} A^{\beta\gamma} + \kappa L. \quad (4)$$

В формуле (4) верхними индексами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  обозначены величины, соответствующие жидкой, парогазовой и твёрдой фазе, соответственно;  $p$  — давление,  $V$  — объём,  $\omega$  — объёмная плотность большого термодинамического потенциала (во флюидных фазах она равна  $-p$ ). Величины  $\sigma^{\alpha\beta}$ ,  $\sigma^{\alpha\gamma}$  и  $\sigma^{\beta\gamma}$  — соответствующие термодинамические поверхностные натяжения (удельные поверхностные избытки большого термодинамического потенциала),  $A^{\alpha\gamma}$  и  $A^{\beta\gamma}$  — площади межфазных поверхностей,  $\kappa$  — термодинамическое линейное натяжение (удельный линейный избыток большого термодинамического потенциала),  $L$  — длина линии трёхфазного контакта.

Выберем для рассмотрения два типа геометрии капель: капля, имеющая форму шарового сегмента (осесимметричный случай), и капля, имеющая форму цилиндрического сегмента (цилиндрический случай). Цилиндрические капли нередко используются в компьютерном моделировании из-за удобного использования периодических граничных условий вдоль продольной оси такой капли [10, 15–18], однако в реальных условиях они не встречаются ввиду неустойчивости типа Рэлея—Плато [19].

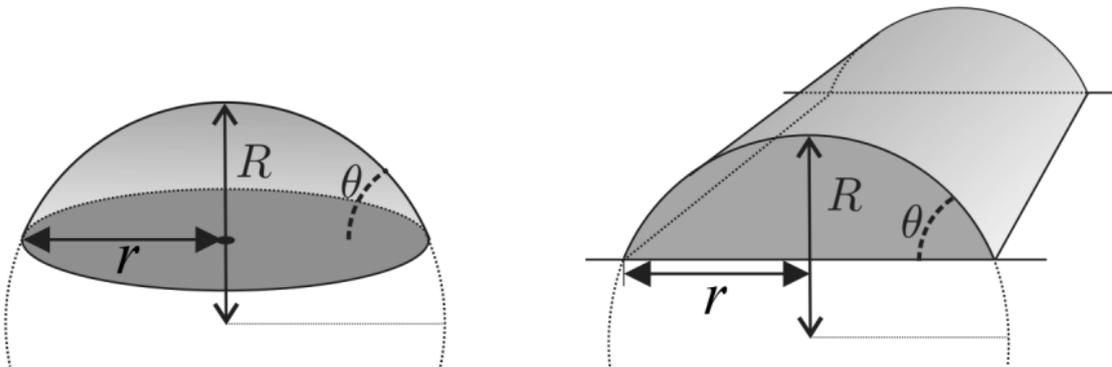


Рис. 1. Сидячие капли на твёрдой подложке: сферическая и цилиндрическая.

Для нахождения условий на равновесные значения геометрических параметров капли (высоты, ширины основания, радиуса и краевого угла) рассмотрим большой термодинамический потенциал как функционал профиля поверхности капли  $m(x)$ .

Для осесимметричного случая удобно использовать цилиндрические координаты. Обозначая радиальную координату через  $x$  и радиальный профиль поверхности сферической капли через  $m_a(x)$ , запишем

$$\begin{aligned} \Omega_a[m_a(x)] = & \Omega^\gamma - p^\beta (V^\alpha + V^\beta) + \sigma^{\beta\gamma} (A^{\alpha\gamma} + A^{\beta\gamma}) + \\ & + 2\pi \int_0^r dx \left\{ x \left[ - (p^\alpha - p^\beta) m_a(x) + \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + (m'_a(x))^2} \right] + \kappa_a(r) \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь и далее « $'$ » обозначает операцию дифференцирования функции по её аргументу. Величина  $r$  — радиус основания капли. В выражении (5) неварьируемые вклады в функционал специально вынесены в отдельные внеинтегральные слагаемые.

Будем искать такой профиль, чтобы он соответствовал стационарной точке большого термодинамического потенциала. В качестве граничных условий выберем равенство нулю производной профиля  $m_a$  в начале координат и нулевое значение самого профиля  $m_a$  на линии трёхфазного контакта:

$$m'_a(0) = 0, \quad m_a(r) = 0. \quad (6)$$

Приравняв к нулю первую вариационную производную функционала (5), с учётом граничных условий (6) получим уравнение Эйлера—Лагранжа:

$$\left( \frac{d}{dx} + \frac{1}{x} \right) \frac{m'_a}{\sqrt{1 + (m'_a)^2}} = - \frac{p^\alpha - p^\beta}{\sigma^{\alpha\beta}}. \quad (7)$$

Величины  $m_a$  и  $x$  можно связать между собой соотношением  $x^2 + (m_a + h)^2 = R^2$ , где  $R$  — радиус капли,  $h = R - m_a(0)$  — разница между радиусом капли и её максимальной высотой (расстояние от центра сферы, соответствующей капле, до поверхности подложки). При помощи такого геометрического соотношения между  $m_a$  и  $x$  выражение (7) преобразуется в формулу Лапласа:

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R}. \quad (8)$$

Помимо этого условие  $m_a(r) = 0$  на линии трёхфазного контакта предполагает свободное движение этой линии на поверхности подложки, что

приводит к условию трансверсальности

$$\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + (m'_a(r))^2} + \frac{\kappa_a}{r} + \frac{\partial \kappa_a}{\partial r} = \frac{\sigma^{\alpha\beta} (m'_a(r))^2}{\sqrt{1 + (m'_a(r))^2}}. \quad (9)$$

Это условие с учётом того, что производная  $m'_a(r)$  связана с краевым углом осесимметричной капли  $\theta_a$  соотношением  $\operatorname{tg} \theta_a \equiv -m'_a(r)$ , преобразуется в обобщённое соотношение Юнга для осесимметричной капли:

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta_a = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \frac{\kappa_a}{r} - \frac{\partial \kappa_a}{\partial r}. \quad (10)$$

По аналогии со сферической каплей можно получить формулу Лапласа и обобщённое соотношение Юнга для цилиндрической капли. Однако в таком случае удобнее использовать декартову систему координат. Выберем ось  $x$  таким образом, чтобы она была направлена поперек цилиндрической капли параллельно подложке, а ось  $y$  — вдоль цилиндра. Обозначим профиль  $XZ$ -сечения поверхности цилиндрической капли через  $m_c(x)$ . Тогда функционал большого термодинамического потенциала системы с цилиндрической каплей протяжённостью  $L/2$  вдоль её продольной оси (см. рис. 1) будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \Omega_c[m_c(x)] = & \Omega^\gamma - p^\beta (V^\alpha + V^\beta) + \sigma^{\beta\gamma} (A^{\alpha\gamma} + A^{\beta\gamma}) + L\kappa_c(r) + \\ & + L \int_0^r dx \left[ - (p^\alpha - p^\beta) m_c(x) + \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + (m'_c(x))^2} \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Величина  $r$  здесь имеет смысл полуширины сидячей капли на поверхности подложки. Общая длина линии трёхфазного контакта равна  $L$  и не зависит от  $r$ , поэтому вклад линейного натяжения  $\kappa_c(r)$  вынесен из интеграла.

Так же будем искать профиль, соответствующий стационарной точке функционала (11) с граничными условиями  $m'_c(0) = 0$  и  $m_c(r) = 0$ . Уравнение Эйлера—Лагранжа приобретёт вид

$$\frac{d}{dx} \frac{m'_c}{\sqrt{1 + (m'_c)^2}} = - \frac{p^\alpha - p^\beta}{\sigma^{\alpha\beta}}. \quad (12)$$

Тогда формула Лапласа для капли, представляющей собой сегмент кругового цилиндра, будет выглядеть как

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{\sigma^{\alpha\beta}}{R}. \quad (13)$$

Также для цилиндрического случая немного видоизменится и условие трансверсальности:

$$\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + (m'_c(r))^2} + \frac{\partial \kappa_c}{\partial r} = \frac{\sigma^{\alpha\beta} (m'_c(r))^2}{\sqrt{1 + (m'_c(r))^2}}. \quad (14)$$

И с условием  $\operatorname{tg} \theta \equiv -m'_c(r)$  выражение (14) преобразуется в обобщённое соотношение Юнга для цилиндрической капли:

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta_c = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \frac{\partial \kappa_c}{\partial r}. \quad (15)$$

На рассмотренную систему с цилиндрической каплей можно смотреть и как на квазидвумерную систему, растянутую вдоль оси  $y$ . С такой аналогией становится более ясно отличие формулы Лапласа для сферической (8) и цилиндрической (13) капли в 2 раза. Отсутствие же в обобщённом соотношении Юнга для цилиндрической капли слагаемого  $\kappa_c/r$  можно объяснить тем, что с изменением  $r$  длина линии трёхфазного контакта не меняется. В свою очередь слагаемое  $\partial \kappa_c / \partial r$  остаётся, так как значение линейного натяжения будет меняться с изменением размера капли, а значит и её полуширины  $r$  на поверхности подложки. Следует отметить, что в некоторых работах линейное натяжение  $\kappa$  рассматривается в качестве функции не только  $r$ , но и  $\theta$ . Однако при конкретном выборе разделяющих поверхностей для капли формы сферического или цилиндрического сегмента эти две переменные не являются независимыми, поэтому  $\kappa$  рассматривается как функция одной переменной, а именно  $r$ . Более подробные рассуждения о зависимости линейного натяжения от геометрических переменных (и, в частности, почему этой переменной не должен быть краевой угол  $\theta$ ) приведены в работе [11].

## 1.2 Связь краевого угла и линейного натяжения

В эксперименте и в молекулярно-динамических расчётах, как правило, можно измерить только отдельные величины, такие как геометрические параметры капель (размеры, краевые углы и т. п.). Непосредственно находить величину линейного натяжения, как правило, нет возможности даже при моделировании.

Для нахождения линейного натяжения из геометрических параметров капли часто используется обобщённое уравнение Юнга. Обычно рассматриваются капли различных размеров на одной подложке. В пределе бесконечно больших осесимметричных капель обобщённое уравнение Юнга (10) переходит в «классическое» уравнение Юнга (1) для макроскопического краевого угла  $\theta_\infty$ . Нижний индекс « $\infty$ » здесь и далее маркирует значение величины на бинадали жидкость—пар, соответствующее плоской межфазной границе жидкость—пар, то есть бесконечно большой сидячей капле ( $R = \infty$ ). Вычитая из обобщённого уравнения Юнга для осесимметричной капли (10) «классическое» уравнение Юнга (1) и пренебрегая членом

с производной линейного натяжения, получают

$$\cos \theta_\infty - \cos \theta_a = \frac{\kappa_a}{\sigma^{\alpha\beta} r} \simeq \frac{\kappa_\infty}{\sigma_\infty^{\alpha\beta} r}. \quad (16)$$

В этом выражении последнее приближённое равенство соответствует асимптотическому выражению для крупных капель. Пользуясь соотношением (16), обычно строят зависимость косинуса краевого угла сферической капли  $\cos \theta_a$  от кривизны её основания  $1/r$  и из коэффициента наклона этой зависимости получают значение  $-\kappa_\infty/\sigma_\infty^{\alpha\beta}$  (см., например, обзор [4]).

Однако более точный анализ [11, 14], учитывающий зависимость поверхностных натяжений и давлений (а значит и равновесного размера капли) от химического потенциала (или химических потенциалов — в многокомпонентном случае) приводит к более сложной связи краевого угла и размера капли. Проведём такой анализ, ограничившись однокомпонентным флюидом в изотермических условиях. Будем теперь различать значения поверхностных натяжений на бинодали и для малой капли, поскольку они соответствуют различным значениям химического потенциала. Запишем тогда «классическое» уравнение Юнга (1) в виде

$$\sigma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty = \sigma_\infty^{\beta\gamma} - \sigma_\infty^{\alpha\gamma}. \quad (17)$$

Теперь, если вычесть из этого выражения обобщённое уравнение Юнга для осесимметричной капли (10), получим

$$\sigma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty - \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta_a = \delta\Delta\sigma^\gamma + \frac{\kappa_a}{r} + \frac{\partial\kappa_a}{\partial r}, \quad (18)$$

где  $\delta\Delta\sigma^\gamma \equiv (\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}) - (\sigma_\infty^{\alpha\gamma} - \sigma_\infty^{\beta\gamma})$ . Рассмотрим подробнее вклад  $\delta\Delta\sigma^\gamma$  и проверим, является ли он существенным по сравнению с остальными вкладами в правой части выражения (18). Для начала воспользуемся уравнением адсорбции Гиббса, которое в нашем изотермическом случае примет вид

$$d\sigma = -\Gamma d\mu, \quad (19)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $\Gamma$  — адсорбция на этой поверхности и  $\mu$  — химический потенциал молекул флюида. Это уравнение изначально получено для межфазной поверхности флюидов, но в определённых условиях<sup>1</sup> применимо в такой простой форме и для межфазной поверхности твёрдое тело—флюид.

Записав уравнение (19) для поверхностей  $\alpha\gamma$  и  $\beta\gamma$  в нашей системе, получим

$$\delta\Delta\sigma^\gamma \equiv d(\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}) = (\Gamma^{\beta\gamma} - \Gamma^{\alpha\gamma}) d\mu. \quad (20)$$

<sup>1</sup>В частности, в пренебрежении деформацией твёрдой подложки и выборе разделяющей поверхности твёрдое тело—флюид эквимолекулярной по единственному компоненту твёрдой фазы [11].

Проинтегрировав это выражение от значения химического потенциала на бинодали  $\mu_\infty$  до текущего его значения  $\mu$ , получим

$$\delta\Delta\sigma^\gamma = \int_{\mu_\infty}^{\mu} \left( \Gamma^{\beta\gamma} - \Gamma^{\alpha\gamma} \right) d\mu' \simeq \left( \Gamma_\infty^{\beta\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\gamma} \right) \delta\mu, \quad \text{где} \quad \delta\mu \equiv \mu - \mu_\infty. \quad (21)$$

Чтобы сравнить полученный результат для  $\delta\Delta\sigma^\gamma$  с вкладом  $\kappa_a/r$ , воспользуемся соотношением Гиббса—Дюгема

$$dp = s dT - n d\mu. \quad (22)$$

Здесь  $s$  — плотность энтропии,  $n$  — плотность числа частиц. Записав это соотношение для жидкой и газообразной фазы ( $\alpha$  и  $\beta$  соответственно) в изотермических условиях и с учётом  $n^\beta \ll n^\alpha$ , можно интегрированием получить в пренебрежении сжимаемостью жидкости

$$p^\alpha - p^\beta \approx n_\infty^\alpha \delta\mu. \quad (23)$$

Теперь, воспользовавшись формулой Лапласа (8) и геометрическим соотношением  $r = R \sin \theta_a$ , получим

$$\frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R} \simeq n_\infty^\alpha \delta\mu, \quad \frac{2\sigma^{\alpha\beta} \sin \theta_a}{r} \simeq n_\infty^\alpha \delta\mu. \quad (24)$$

Тогда вклад  $\delta\Delta\sigma^\gamma$  в правую часть выражения (18) из равенства (21) можно записать как

$$\delta\Delta\sigma^\gamma \simeq \frac{2\sigma^{\alpha\beta} \sin \theta_a}{n_\infty^\alpha r} \left( \Gamma_\infty^{\beta\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\gamma} \right). \quad (25)$$

Таким образом, вклад  $\delta\Delta\sigma^\gamma$  и вклад  $\kappa_a/r$  в правой части выражения (18) являются вкладами одного порядка  $\mathcal{O}(1/r)$ . Вклад же  $\partial\kappa_a/\partial r$ , как показано в работах [11, 14, 20], является вкладом порядка  $\mathcal{O}(1/r^2)$ .

В левой части уравнения (18) можно записать  $\sigma^{\alpha\beta}$  через значение  $\sigma_\infty^{\alpha\beta}$  этой величины на бинодали отклонение от этого значения  $\delta\sigma^{\alpha\beta}$ . Переноса малый вклад с отклонением в правую часть уравнения, получим

$$\sigma_\infty^{\alpha\beta} (\cos \theta_\infty - \cos \theta_a) = \delta\Delta\sigma^\gamma + \delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta_a + \frac{\kappa_a}{r} + \frac{\partial\kappa_a}{\partial r}. \quad (26)$$

Аналогично проделанному выше, можно оценить

$$\delta\sigma^{\alpha\beta} \simeq -\frac{2\sigma_\infty^{\alpha\beta} \Gamma_\infty^{\alpha\beta} \sin \theta_a}{n_\infty^\alpha r}. \quad (27)$$

В свою очередь, стоящий в выражениях (25) и (27) множитель  $\sin \theta_a$  можно заменить на близкий ему по значению  $\sin \theta_\infty$ . Поправка тут будет порядка  $\mathcal{O}(1/r)$ .

В результате проведённого анализа можно заключить, что коэффициент наклона зависимости  $\cos \theta_a$  от кривизны её основания  $1/r$  даёт вовсе не значение  $-\kappa_\infty/\sigma_\infty^{\alpha\beta}$ . Записав выражение (26), пренебрегая вкладом  $\partial\kappa_a/\partial r$  и всеми поправками порядка выше  $\mathcal{O}(1/r)$ , и учитывая выражения (25) и (27), получим в первом порядке по  $1/r$

$$\cos \theta_\infty - \cos \theta_a \simeq \frac{2 \sin \theta_\infty}{n_\infty^\alpha r} \left( \Gamma_\infty^{\beta\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty \right) + \frac{\kappa_\infty}{\sigma_\infty^{\alpha\beta} r}. \quad (28)$$

Следовательно, коэффициента наклона зависимости косинуса краевого угла  $\cos \theta_a$  от  $1/r$  будет давать значение

$$-\frac{\kappa_\infty}{\sigma_\infty^{\alpha\beta}} - \frac{2 \sin \theta_\infty \left( \Gamma_\infty^{\beta\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty \right)}{n_\infty^\alpha r}. \quad (29)$$

Роль адсорбций (зависимостей поверхностных натяжений от размера капли, обусловленных связью между поверхностными натяжениями, а также размером капли, и значением химического потенциала), отмечалась в ряде работ [11–14, 21, 22] вместе с суждением, что это может быть одним из объяснений большого разброса измеренных значений линейного натяжения [13].

### 1.3 Нахождение линейного натяжения из зависимостей косинуса краевого угла от радиуса/полуширины посадки капли

Можно ли отделить вклад линейного натяжения от вклада адсорбций в зависимость краевого угла от размера сидячих капель и найти таким образом именно линейное натяжение  $\kappa_\infty$  прямой линии трехфазного контакта?

Полученное для цилиндрических капель обобщённое уравнение Юнга (15) не содержит вклада  $\kappa_c/r$ , поэтому можно ожидать, что зависимость  $\cos \theta_c$  в главном порядке по  $1/r$  будет определяться только влиянием адсорбций.

Так, вместо уравнения (18) для цилиндрических капель будет

$$\sigma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty - \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta_c = \delta\Delta\sigma^\gamma + \frac{\partial\kappa_c}{\partial r}, \quad (30)$$

а вместо уравнения (26) будет

$$\sigma_\infty^{\alpha\beta} (\cos \theta_\infty - \cos \theta_c) = \delta\Delta\sigma^\gamma + \delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta_c + \frac{\partial\kappa_c}{\partial r}. \quad (31)$$

Повторяя анализ для цилиндрических капель, отмечаем, что формула Лапласа (13) здесь не содержит коэффициента 2, поэтому вместо соотношений (24) будет

$$\frac{\sigma^{\alpha\beta}}{R} \simeq n_\infty^\alpha \delta\mu, \quad \frac{\sigma^{\alpha\beta} \sin \theta_c}{r} \simeq n_\infty^\alpha \delta\mu, \quad (32)$$

вместо выражения (25) будет

$$\delta\Delta\sigma^\gamma \simeq \frac{\sigma^{\alpha\beta} \sin \theta_c}{n_\infty^\alpha r} \left( \Gamma_\infty^{\beta\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\gamma} \right), \quad (33)$$

а для зависимости  $\cos \theta_c$  от  $1/r$  в главном порядке получим вместо (28) выражение

$$\cos \theta_\infty - \cos \theta_c \simeq \frac{\sin \theta_\infty}{n_\infty^\alpha r} \left( \Gamma_\infty^{\beta\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty \right). \quad (34)$$

Таким образом, достаточно (с учётом знака минус в (29)) к наклону зависимости  $\cos \theta_a$  от  $1/r$  для осесимметричных капель прибавить удвоенный наклон зависимости  $\cos \theta_c$  от  $1/r$  для цилиндрических капель для тех же вещества и поверхности. Результат даст как раз значение  $-\kappa_\infty/\sigma_\infty^{\alpha\beta}$ , которое большинство измеряющих линейное натяжение ожидает получить из наклона зависимости  $\cos \theta_a$  от  $1/r$ .

Можно улучшить метод, если рассмотреть выражение для  $\cos \theta_c - \cos \theta_a$ . Если находить значение этой разности при одинаковых значениях температуры и химического потенциала, то можно ожидать, что вклады, обусловленные зависимостями поверхностных натяжений от химического потенциала, сократятся.

Маркируя величины  $R$  и  $r$  для осесимметричной капли нижним индексом «а», а для цилиндрической капли — нижним индексом «с», получим, вычитая уравнение (30) из уравнения (18),

$$\sigma^{\alpha\beta} (\cos \theta_c - \cos \theta_a) = \frac{\kappa_a}{r_a} + \frac{\partial \kappa_a}{\partial r_a} - \frac{\partial \kappa_c}{\partial r_c}. \quad (35)$$

В этом уравнении все величины должны быть взяты *при одних и тех же значениях температуры и химического потенциала* (что не соответствует  $r_c = r_a$ ). Сопоставляя соотношения (24) и (32) для осесимметричной и цилиндрической капель, соответственно, видим, что одинаковые значения  $\delta\mu$  соответствуют условиям

$$R_c = \frac{R_a}{2} \simeq \frac{\sigma^{\alpha\beta}}{n_\infty^\alpha \delta\mu}, \quad r_c \approx \frac{r_a}{2} \approx \frac{\sigma^{\alpha\beta} \sin \theta_\infty}{n_\infty^\alpha \delta\mu}, \quad (36)$$

причём равенство  $R_c = R_a/2$  выполняется с более высокой точностью, так как равенство  $r_c \approx r_a/2$  получено также с использованием  $\sin \theta_c \approx \sin \theta_a$ . В главном порядке по  $1/r$  равенства  $r_c \approx r_a/2$ , тем не менее, должно быть достаточно для обеспечения равенства химических потенциалов.

В главном порядке по  $1/r_a$  уравнение (35) примет вид

$$\sigma_\infty^{\alpha\beta} (\cos \theta_c - \cos \theta_a) \simeq \frac{\kappa_\infty}{r_a}. \quad (37)$$

Здесь уже не учитывается зависимость  $\kappa_a(\mu, r_a)$  в слагаемом  $\kappa_a/r_a$  и зависимость  $\sigma^{\alpha\beta}$  от  $\mu$  в левой части уравнения (35)

$$\sigma^{\alpha\beta}(\mu) \cos \theta_c(\mu, r_c) - \sigma^{\alpha\beta}(\mu) \cos \theta_a(\mu, r_a),$$

все они дают поправки  $\mathcal{O}(1/r_a^2)$ . В уравнении (37), как и в (35), все величины должны быть взяты при одних и тех же значениях температуры и химического потенциала.

Таким образом, для нахождения линейного натяжения по данным измерений (в эксперименте или моделировании) зависимостей косинуса краевого угла от обратного радиуса/полуширины осесимметричных и цилиндрических капель на поверхности подложки следует вычислять разность  $\cos \theta_c|_{R_c=R_a/2} - \cos \theta_a|_{R_a}$  или  $\cos \theta_c|_{r_c=r_a/2} - \cos \theta_a|_{r_a}$ , т.е. косинусов краевых углов цилиндрической и осесимметричной капель, взятых для радиусов, отличающихся в два раза. Тогда

$$\cos \theta_c \Big|_{R_c=R_a/2} - \cos \theta_a \Big|_{R_a} \simeq \frac{\kappa_\infty}{\sigma_\infty^{\alpha\beta} r_a} \quad (38)$$

или

$$\cos \theta_c \Big|_{r_c=r_a/2} - \cos \theta_a \Big|_{r_a} \simeq \frac{\kappa_\infty}{\sigma_\infty^{\alpha\beta} r_a}, \quad (39)$$

а значит, построив один из графиков, можно, измеряя наклон, найти значение  $\kappa_\infty/\sigma_\infty^{\alpha\beta}$ . Таким образом, взяв результаты расчёта краевых углов сферических и цилиндрических капель при соответствующих значениях радиуса/полуширины, можно рассчитывать значение  $\kappa_\infty/\sigma_\infty^{\alpha\beta}$ .

Дополнительным плюсом именно такого способа является то, что график разности  $\cos \theta_c - \cos \theta_a$  от  $1/r_a$  должен выходить из известной точки (0 при  $1/r_a = 0$ ). При независимом построении графиков  $\cos \theta_a(1/r_a)$  и  $\cos \theta_c(1/r_c)$  каждый из них нужно приближать прямой, которая выходит из, вообще говоря, неизвестной точки  $\cos \theta_\infty(0)$ , ожидаемо одинаковой для осесимметричных и цилиндрических капель. В отличие от экспериментальных измерений, моделирование капель требует всё возрастающих вычислительных ресурсов по мере роста размера капли, так что нахождение значений макроскопических краевых углов с хорошей точностью может быть ресурсоёмкой задачей.

## 2 Метод функционала профиля толщины плёнки

Для верификации предлагаемого нового способа нахождения линейного натяжения было решено использовать interface displacement модель. В русском языке нет устоявшегося названия; будем называть её методом функционала профиля толщины плёнки (по аналогии с методом функционала

плотности). Эта модель часто применяется для описания тонких смачивающих плёнок и сидячих капель.

В рамках модели рассматриваемая система представляет собой жидкую плёнку переменной толщины<sup>2</sup>  $l(\mathbf{x})$  на поверхности твёрдой подложки. Записывая свободную энергию или большой термодинамический потенциал системы как функционал профиля толщины  $l(\mathbf{x})$ , находят стационарные профили, соответствующие равновесным состояниям поверхности подложки, а также равновесным<sup>3</sup> сидячим каплям.

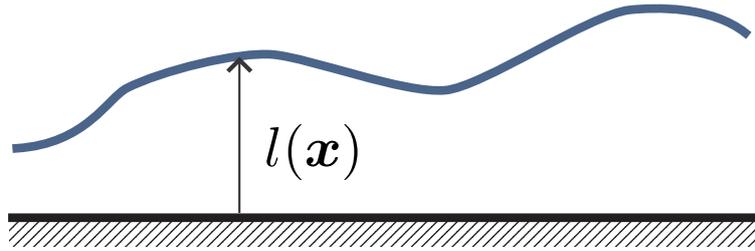


Рис. 2. Профиль  $l(x)$  переменной толщины плёнки на твёрдой подложке.

Рассчитывая равновесные профили, можно найти значения краевых углов  $\theta$  и радиуса/полуширины  $r$  капли на подложке. Важным преимуществом этой модели является то, что линейное натяжение можно вычислять напрямую. Это позволит нам сравнить предложенный способ нахождения линейного натяжения с прямым вычислением в рамках одной модели.

## 2.1 Модельный функционал большого термодинамического потенциала

Большой термодинамический потенциал нашей системы в рамках метода функционала профиля толщины плёнки записывается в виде

$$\begin{aligned} \Omega^{(\text{td})}[l(\mathbf{x}); T, \mu] = & \Omega^\gamma - p^\beta (V^\alpha + V^\beta) + \\ & + \int \left[ -n_\infty^\alpha \delta\mu l(\mathbf{x}) + \sigma_\infty^{\alpha\gamma} + \sigma_\infty^{\alpha\beta} \sqrt{1 + (\nabla l(\mathbf{x}))^2} + U(l(\mathbf{x})) \right] d^2x. \end{aligned} \quad (40)$$

Внеинтегральные вклады остаются постоянными при варьировании профиля плёнки. Вместе с интегралом от первого подынтегрального слагаемого они дают объёмные вклады в  $\Omega^{(\text{td})}$ . Далее под интегралом два поверхностных вклада: от межфазных поверхностей твёрдое тело—жидкость и жидкость—газ. Последнее слагаемое  $U(l(\mathbf{x}))$  — это «тонкоплёночный» вклад,

<sup>2</sup>По-английски вместо толщины плёнки часто говорят смещении межфазной поверхности (interface displacement).

<sup>3</sup>Равновесные в некотором расширенном смысле, включая и критические при нуклеации.

появляющийся ввиду взаимодействия межфазных поверхностей при малой толщине плёнки.

Потенциал межповерхностного взаимодействия (или межповерхностный потенциал)  $U(h)$  связан с расклинивающим давлением [23]  $\Pi(h)$  формулой

$$U(h) = \int_h^{\infty} \Pi(\xi) d\xi.$$

Этот потенциал (или расклинивающее давление) определяется изначально для плоскопараллельной плёнки [23]. Расширение его на плёнки переменной толщины является приближением модели. Можно ожидать, что оно хорошо работает только для плёнок с малым градиентом толщины.

Другим приближением модели является независимость поверхностных натяжений твёрдое тело—жидкость  $\sigma^{\alpha\gamma}$  и жидкость—газ  $\sigma^{\alpha\beta}$  от химического потенциала  $\mu$ . Следствием этого будут нулевые адсорбции  $\Gamma^{\alpha\gamma}$  и  $\Gamma^{\alpha\beta}$ .

Потенциал  $U(h)$ , как и расклинивающее давление  $\Pi(h)$ , быстро убывает с ростом толщины плёнки [23], его влияние велико лишь в тонких плёнках (как правило, до десятков нанометров).

Далее будет удобно использовать также «приведённые» величины  $\tilde{U}(h) \equiv U(h)/\sigma_{\infty}^{\alpha\beta}$  и  $\tilde{\Pi}(h) \equiv \Pi(h)/\sigma_{\infty}^{\alpha\beta}$ .

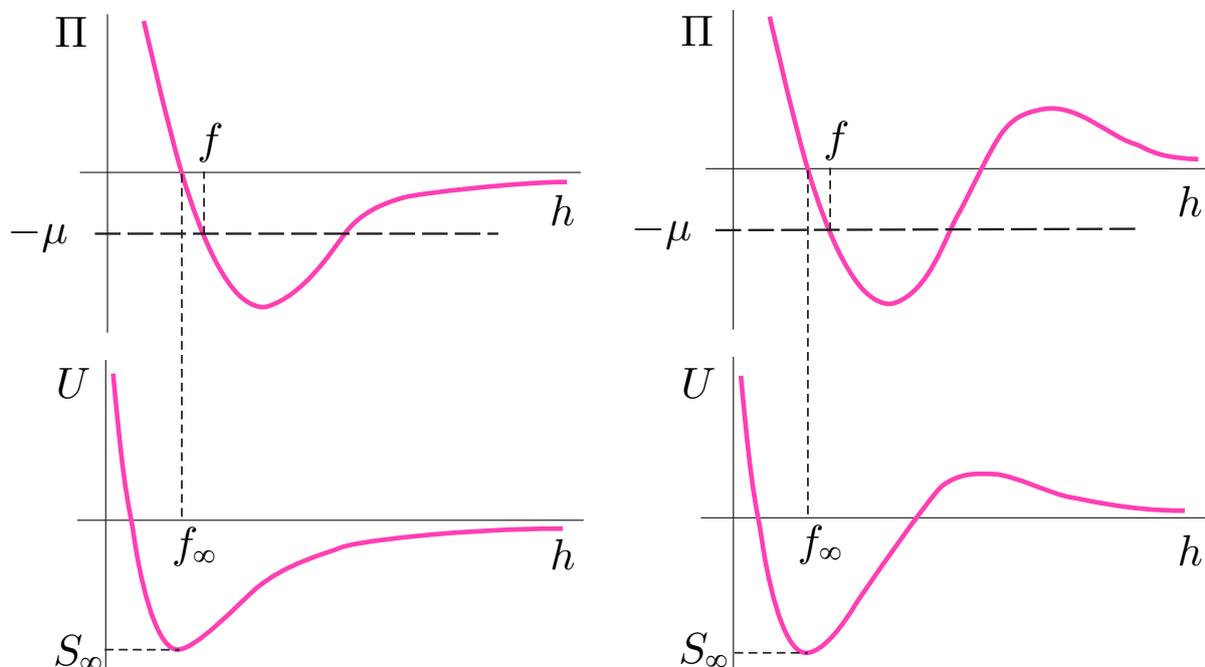


Рис. 3. Схематичные изображения межповерхностного потенциала  $U(h)$  и расклинивающего давления  $\Pi(h)$  для частично смачиваемой поверхности.

## 2.2 Равновесные состояния подложки и профили сидячих капель

Из условия стационарности большого термодинамического потенциала в равновесии можно получить уравнения Эйлера—Лагранжа. Для капель разной геометрии они будут отличаться. Для осесимметричной капли получается уравнение

$$-\sigma_{\infty}^{\alpha\beta} \left( \frac{d}{dx} + \frac{1}{x} \right) \frac{l'}{\sqrt{1+(l')^2}} - \Pi(l(x)) = n_{\infty}^{\alpha} \delta\mu, \quad (41)$$

в цилиндрическом случае

$$-\sigma_{\infty}^{\alpha\beta} \frac{d}{dx} \frac{l'}{\sqrt{1+(l')^2}} - \Pi(l(x)) = n_{\infty}^{\alpha} \delta\mu. \quad (42)$$

В обоих случаях дифференциальное выражение в первом слагаемом левой части уравнения представляет собой локальную среднюю кривизну профиля  $l(\mathbf{x})$  (отрицательную, когда профиль является выпуклым вверх). Она умножается на минус поверхностное натяжение  $\sigma_{\infty}^{\alpha\beta}$ . В отсутствие расклинивающего давления (или на больших толщинах  $l$ , где  $\Pi(l) \rightarrow 0$ ) уравнения (41) и (42) тогда переходят в формулы Лапласа (8) и (13), соответственно.

В качестве граничных условий для этих уравнений будем использовать нулевое значение производной профиля толщины в нуле (т. е. в верхней точке капли) и на бесконечном удалении от капли:

$$l'(0) = 0, \quad l' \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0. \quad (43)$$

Вычисления для межповерхностных потенциалов форм, типичных для частичного смачивания (см. рис. 3), показывают, что каждое из уравнений (41) и (42) с граничными условиями (43) имеет тривиальное и нетривиальное решение. Тривиальное — плёнка некоторой постоянной толщины  $f$ , которую, очевидно, можно найти из уравнения

$$\left. \frac{dU}{dh} \right|_{h=f} \equiv -\Pi(f) = n_{\infty}^{\alpha} \delta\mu,$$

а нетривиальное — профиль толщины капли, выпуклая вверх часть которой плавно переходит в подстилающую плёнку той же толщины  $f$  (см. рис. 4).

Тривиальное решение представляет собой равновесное состояние поверхности подложки в контакте с газом, а смачивающая плёнка толщины  $f$  соответствует равновесному значению адсорбции  $\Gamma^{\beta\gamma} = (n^{\alpha} - n^{\beta})f \approx n_{\infty}^{\alpha} f$ . Поскольку толщина плёнки  $f$  зависит от значения химического потенциала  $\mu$ , величина адсорбции также от него зависит. В пределе  $\mu \rightarrow \mu_{\infty}$  толщина плёнки  $f$  стремится к  $f_{\infty}$ , а адсорбция  $\Gamma^{\beta\gamma}$  — к величине  $\Gamma_{\infty}^{\beta\gamma} = n_{\infty}^{\alpha} f_{\infty}$ .

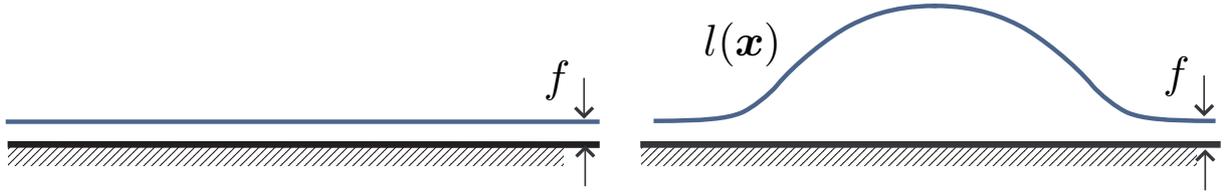


Рис. 4. Профили  $l(x)$ , соответствующие тривиальному и нетривиальному решениям (схематическое изображение).

Таким образом, в рассматриваемой модели из трёх адсорбций  $\Gamma_{\infty}^{\beta\gamma}$ ,  $\Gamma_{\infty}^{\alpha\gamma}$  и  $\Gamma_{\infty}^{\alpha\beta}$ , входящих в выражения (28), (29) и (34), лишь  $\Gamma_{\infty}^{\beta\gamma}$  не равна нулю.

Наличие подстилающей плёнки не обязательно для систем с частичным смачиванием. Оно характерно, например, для поверхностей, на которых происходит конденсация с первоначальным образованием прекурсорной плёнки [24, 25]. Такие плёнки могут иметь довольно большую толщину почти до десятка нанометров (как, например, для воды на поверхности стекла или кварца [23, 24]).

Нетривиальным решениям уравнений (41) и (42) с граничными условиями (43) далее, пользуясь формулами Лапласа (8) и (13), можно сопоставить «макроскопические» профили  $m(x)$  (соответствующие равновесным решениям  $m_a(x)$  и  $m_c(x)$  в главе 1):

$$m(x) \equiv \begin{cases} \sqrt{R^2 - x^2} - R \cos \theta, & x < r \text{ (для } m(x) > 0), \\ 0, & x \geq r. \end{cases} \quad (44)$$

Сопоставлять будем из условий  $l(0) = m(0)$ ,  $R$  находить из формулы Лапласа (8) или (13), соответствующей геометрии (осесимметричной или цилиндрической). Отсюда уже находятся значения  $r$  и  $\theta$ , используемые в выражении (44).

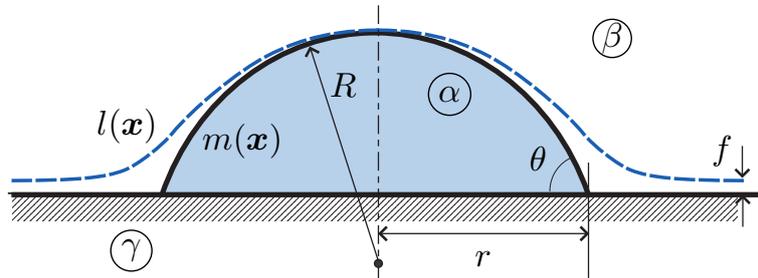


Рис. 5. Профиль капли  $l(x)$  и сопоставленный ему «макроскопический» профиль  $m(x)$  (см. определение (44)).

При  $\delta\mu \rightarrow 0$  сидячие капли в обеих геометриях становятся бесконечно большими, соответствующие им профили  $l(x)$  приобретают одинаковую

форму «жидкого клина», плавно переходящего в подстилающую плёнку толщиной  $f_\infty$ .

В этом предельном случае в декартовых координатах уравнение Эйлера—Лагранжа (42) принимает вид

$$\frac{d}{dx} \frac{l'}{\sqrt{1+(l')^2}} = -\frac{\Pi(l(x))}{\sigma_\infty^{\alpha\beta}} \equiv -\tilde{\Pi}(l(x)) \equiv \frac{d\tilde{U}(l)}{dl}. \quad (45)$$

Умножив левую и правую части этого уравнения на  $l'(x)$ , можно выразить первый интеграл уравнения с учетом условия  $l(x) \rightarrow f_\infty$  при  $l' \rightarrow 0$  на  $x \rightarrow \infty$ :

$$\frac{1}{\sqrt{1+(l')^2}} - 1 = \tilde{U}(f_\infty) - \tilde{U}(l). \quad (46)$$

Учитывая, что левая часть уравнения представляет собой  $(1+\text{tg } \theta_{\text{loc}})^{-1} = \cos \theta_{\text{loc}}$ , где  $\theta_{\text{loc}}$  — локальный угол наклона профиля  $l(x)$ , можно получить, рассматривая асимптотический наклон профиля при  $x \rightarrow -\infty$ , что

$$\cos \theta_\infty - 1 = \tilde{U}(f_\infty). \quad (47)$$

Отсюда, учитывая «классическое» уравнение Юнга (1), получаем

$$S_\infty \equiv \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\beta}(\cos \theta_\infty - 1) = U(f_\infty), \quad (48)$$

где  $S_\infty$  — равновесный коэффициент растекания жидкости по поверхности подложки. Значение межповерхностного потенциала в его глобальном минимуме на толщине  $f_\infty$ , таким образом, равно равновесному значению коэффициента растекания.

### 2.3 Линейное натяжение

Приравнивая  $\Omega(m(x)) = \Omega^{(\text{ID})}(l(x))$  в каждой из геометрий, можно выразить значение линейного натяжения  $\kappa_a$  и  $\kappa_c$ . Приводя интегральные выражения к виду, устраняющему расходимости на подложке бесконечного размера, в осесимметричном случае можно выразить [14]

$$\kappa_a = \frac{1}{r_a} \left\{ \int_0^\infty \left[ \sigma_\infty^{\alpha\beta} \left( \sqrt{1+(l')^2} - 1 \right) + U(l(x)) - U(f) - n_\infty^\alpha \delta\mu(l(x) - f) \right] x dx - \int_0^{r_a} \left[ \sigma_\infty^{\alpha\beta} \left( \sqrt{1+(m')^2} - 1 \right) - U(f) - n_\infty^\alpha \delta\mu(m(x) - f) \right] x dx \right\}. \quad (49)$$

В цилиндрическом случае аналогично получаем

$$\begin{aligned} \kappa_c = & \int_0^{\infty} \left[ \sigma_{\infty}^{\alpha\beta} \left( \sqrt{1 + (l')^2} - 1 \right) + U(l(x)) - U(f) - n_{\infty}^{\alpha} \delta\mu (l(x) - f) \right] dx - \\ & - \int_0^{r_c} \left[ \sigma_{\infty}^{\alpha\beta} \left( \sqrt{1 + (m')^2} - 1 \right) - U(f) - n_{\infty}^{\alpha} \delta\mu (m(x) - f) \right] dx. \end{aligned} \quad (50)$$

В предельном случае  $\delta\mu = 0$  из выражения (50) подстановкой в первого интеграла (46) с учётом (48) получается аналитическое выражение для линейного натяжения  $\kappa_{\infty}$  бесконечно большой сидячей капли [14, 26]:

$$\begin{aligned} \tilde{\kappa}_{\infty} = \frac{\kappa_{\infty}}{\sigma_{\infty}^{\alpha\beta}} = & -f_{\infty} \sqrt{-\tilde{S}_{\infty} (2 + \tilde{S}_{\infty})} + \\ & + \int_{f_{\infty}}^{\infty} \left[ \sqrt{(\tilde{U}(h) - \tilde{S}_{\infty}) (2 - \tilde{U}(h) + \tilde{S}_{\infty})} - \sqrt{-\tilde{S}_{\infty} (2 + \tilde{S}_{\infty})} \right] dh, \end{aligned} \quad (51)$$

где  $\tilde{S}_{\infty} \equiv S_{\infty}/\sigma_{\infty}^{\alpha\beta} = \tilde{U}(f_{\infty})$  — приведённое (обезразмеренное) значение равновесного коэффициента растекания.

Значение  $\tilde{\kappa}_{\infty}$ , найденное по этой формуле, и будем сопоставлять с наклоном графика зависимости  $\cos \theta_c - \cos \theta_a$  от  $1/r_a$ , рассчитанной для стационарных профилей модельного функционала.

### 3 Вычисления в рамках метода функционала профиля толщины плёнки

Для проведения численных расчётов был использован короткодействующий модельный межповерхностный потенциал [14, 27]

$$\tilde{U}(h) \equiv U(h)/\sigma_{\infty}^{\alpha\beta} = A \cdot e^{-h/\lambda} + B \cdot e^{-2h/\lambda} + C \cdot e^{-3h/\lambda}. \quad (52)$$

Форма потенциала соответствует потенциалам, характерным для систем с частичным смачиванием. Меняя значения коэффициентов  $A$ ,  $B$  и  $C$ , можно получать кривые обоих видов, изображенных на рис. 3.

Потенциал не является реалистичным, так как на больших толщинах, как правило, расклинивающее давление убывает степенным образом [23]. Для целей настоящей работы, однако, реалистичность потенциала не является необходимостью, ведь задачей является сравнение результатов двух методов нахождения линейного натяжения для одной и той же системы.

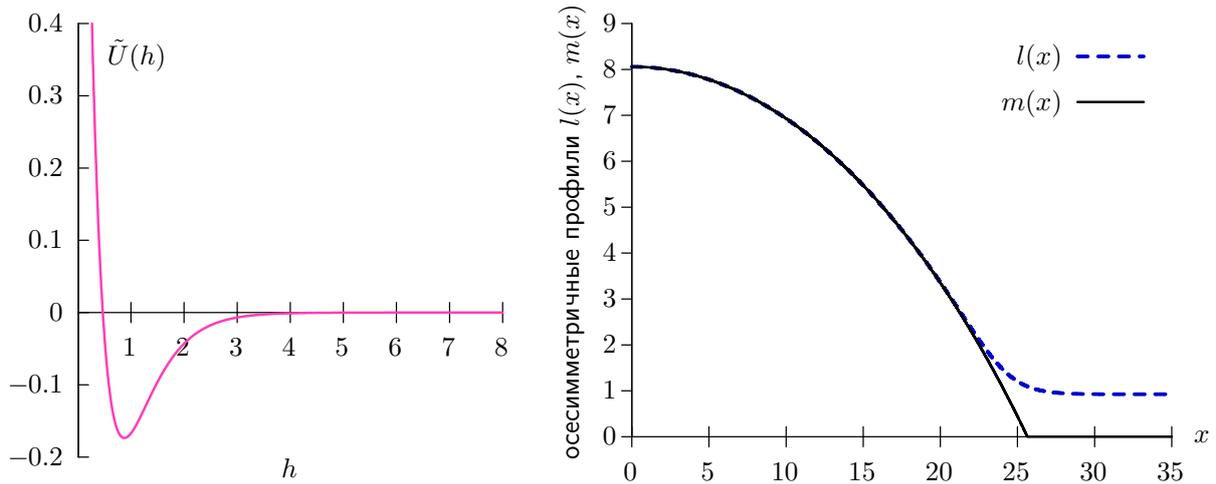


Рис. 6. Межповерхностный потенциал (52) с параметрами  $A = 0$ ,  $B = -3,0$ ,  $C = 4,8$  и  $\lambda = 1,0$  (слева) и примеры рассчитанных профилей осесимметричных капель  $l(x)$  и  $m(x)$  (справа).

Значение длины  $\lambda$  тогда фактически задает масштаб толщин плёнок, на которых расклинивающее давление и межповерхностный потенциал перестают быть существенными. Будем тогда в этой главе приводить все значения в единицах  $\lambda$ , а в формулах заменять  $r_a$  на  $r_a/\lambda$ . Если иметь в виду сопоставление с реальной физической системой,  $\lambda$  должна быть нанометрового масштаба.

Для решения уравнений Эйлера—Лагранжа (41) и (42) с граничными условиями (43) использовался метод стрельбы, соответствующая задача Коши решалась методом Рунге—Кутты 4-го порядка, при этом подбиралось начальное значение  $l(0)$ . Такая задача Коши на полубесконечном интервале является некорректно поставленной (её решения не являются непрерывными по начальному условию на  $l(0)$ ). Поэтому была применена естественная для этой системы регуляризация — вместо полубесконечного интервала использовался конечный достаточной длины. Такие расчёты проводились в некотором диапазоне значений химического потенциала с малым шагом, обеспечивающим достаточное число точек для построения графиков в широком диапазоне размеров капель.

Первая серия расчётов была проведена для выбранных значений параметров  $A = 0$ ,  $B = -3,0$ ,  $C = 4,8$  и  $\lambda = 1,0$ . График для межповерхностного потенциала  $\tilde{U}(l)$  и пример рассчитанных радиальных профилей осесимметричной капли  $l(x)$  и  $m(x)$  представлены на рис. 6. Такой потенциал соответствует схематически изображённому на рис. 3 слева.

Вычисленное напрямую по формуле (51) линейное натяжение  $\tilde{\kappa}_\infty/\lambda \equiv \kappa_\infty/\lambda\sigma_\infty^{\alpha\beta} = -0,80$ . Чтобы сравнить этот результат с вычислениями из пред-

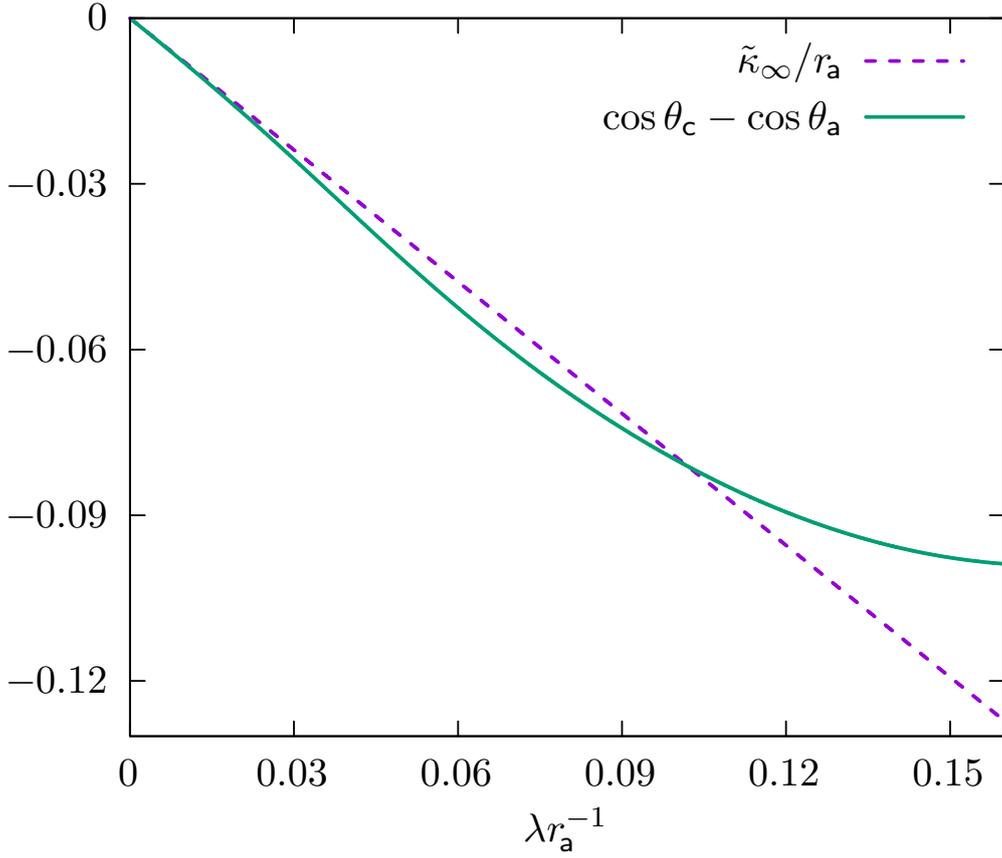


Рис. 7. График  $\cos \theta_c - \cos \theta_a$  от  $\lambda/r_a$  для рассчитанных профилей и линейная аппроксимация  $\tilde{\kappa}_\infty/r_a$ , соответствующая (38), с вычисленным по (51) в рамках модели линейным натяжением  $\tilde{\kappa}_\infty$  бесконечной капли. Межповерхностный потенциал (52),  $A = 0$ ,  $B = -3,0$ ,  $C = 4,8$  и  $\lambda = 1,0$ . Вычисленное безразмерное линейное натяжение  $\kappa_\infty/\lambda\sigma_\infty^{\alpha\beta} = -0,80$ .

ложенного нового способа, построим на одном графике рис. 7 разность  $\cos \theta_c - \cos \theta_a$  в зависимости от  $\lambda/r_a$ , а также  $\tilde{\kappa}_\infty/r_a$ . Значения  $\cos \theta$  для двух геометрий были взяты при одних и тех же значениях химического потенциала, что для используемой модели совпадало с условием  $R_c = R_a/2$ .

Видим, что наклон графика  $\cos \theta_c - \cos \theta_a$  в начале координат (при  $1/r_a \rightarrow 0$ ) с высокой точностью совпадает с таковым у линейной аппроксимации  $\tilde{\kappa}_\infty/r_a$ , соответствующей (38).

Вторая серия расчётов была проведена для выбранных значений параметров  $A = 1,4$ ,  $B = -4,5$ ,  $C = 3,5$  и  $\lambda = 1,0$ . График для межповерхностного потенциала  $\tilde{U}(l)$  и пример рассчитанных радиальных профилей осесимметричной капли  $l(x)$  и  $m(x)$  представлены на рис. 8. Такой потенциал соответствует схематически изображённому на рис. 3 справа.

Вычисленное напрямую по формуле (51) линейное натяжение  $\tilde{\kappa}_\infty/\lambda \equiv \kappa_\infty/\lambda\sigma_\infty^{\alpha\beta} = 0,63$ . Чтобы сравнить этот результат с вычислениями из предложенного нового способа, построим на одном графике рис. 9 разность

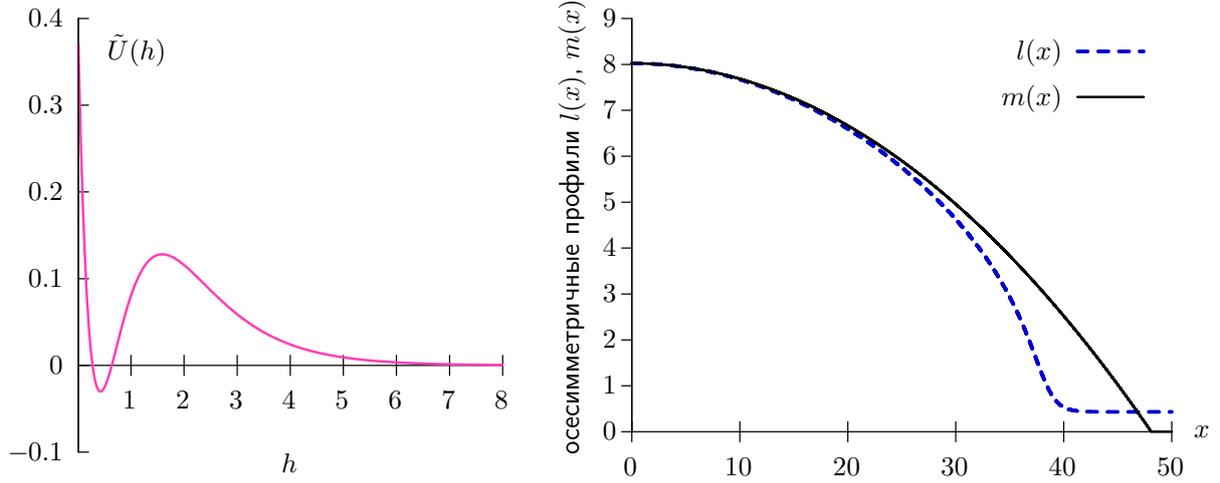


Рис. 8. Межповерхностный потенциал (52) с параметрами  $A = 0$ ,  $B = -3,0$ ,  $C = 4,8$  и  $\lambda = 1,0$  (слева) и примеры рассчитанных профилей осесимметричных капель  $l(x)$  и  $m(x)$  (справа).

$\cos \theta_c - \cos \theta_a$  в зависимости от  $1/r_a$ , а также  $\tilde{\kappa}_\infty/r_a$ . Значения  $\cos \theta$  для двух геометрий были взяты при одних и тех же значениях химического потенциала, что для используемой модели совпадало с условием  $R_c = R_a/2$ .

Видим, что наклон графика  $\cos \theta_c - \cos \theta_a$  в начале координат (при  $1/r_a \rightarrow 0$ ) с высокой точностью совпадает с таковым у линейной аппроксимации  $\tilde{\kappa}_\infty/r_a$ , соответствующей (38). Однако, легко увидеть, что в этом случае зависимость  $\cos \theta_c - \cos \theta_a$  от  $1/r_a$  быстро меняет наклон. Это связано со сменой знака линейного натяжения с уменьшением размера капли при заданном виде потенциала и значении параметров.

Полученные значения безразмерного линейного натяжения  $\kappa_\infty/\lambda\sigma_\infty^{\alpha\beta}$  вышли в обоих случаях порядка 1, хотя и с разным знаком. Если считать, что длина  $\lambda \sim 10^{-9}$  м, а соответствующее поверхностное натяжение  $\sigma^{\alpha\beta} \sim 7 \cdot 10^{-3}$  Н/м, то получим для линейного натяжения  $\kappa_\infty \sim 10^{-12}-10^{-11}$  Н, что совпадает по порядку величины с результатами различных измерений.

## Заключение

В настоящей работе был проведён термодинамический анализ систем с сидячей каплей для двух геометрий. Проанализирован широко используемый метод вычисления линейного натяжения в системе с осесимметричной каплей, основанный на совместном использовании обобщённого и «классического» соотношений Юнга. Исследовано влияние учёта зависимости поверхностных натяжений от химического потенциала в системах со сфе-

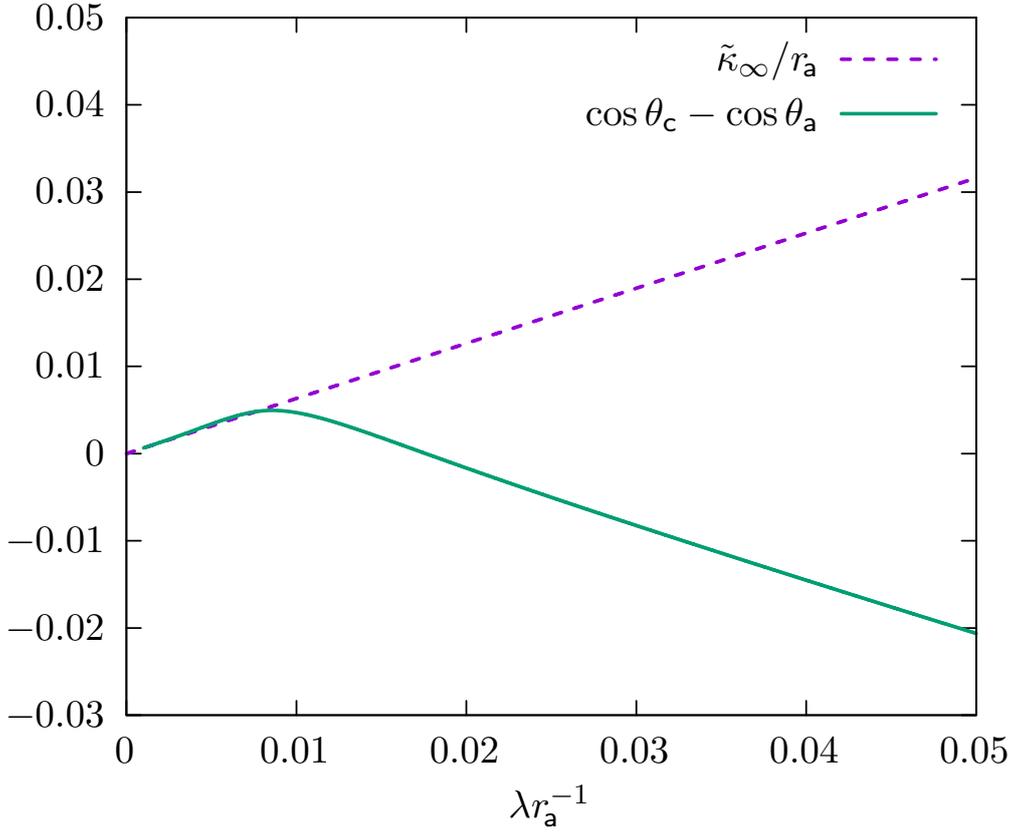


Рис. 9. График  $\cos \theta_c - \cos \theta_a$  от  $\lambda/r_a$  для рассчитанных профилей и линейная аппроксимация  $\tilde{\kappa}_\infty/r_a$ , соответствующая (38), с вычисленным по (51) в рамках модели линейным натяжением  $\tilde{\kappa}_\infty$  бесконечной капли. Межповерхностный потенциал (52),  $A = 1,4$ ,  $B = -4,5$ ,  $C = 3,5$  и  $\lambda = 1,0$ . Вычисленное безразмерное линейное натяжение  $\kappa_\infty/\lambda\sigma_\infty^{\alpha\beta} = 0,63$ .

рической и цилиндрической каплей.

Предложен новый способ нахождения линейного натяжения без использования классического соотношения Юнга, основанный на сопоставлении зависимостей косинуса краевого угла осесимметричных и цилиндрических капель от радиусов/полуширин их посадки. Новый способ верифицирован с использованием метода функционала профиля толщины плёнки. Применяемые для нахождения линейного натяжения новым способом зависимости согласуются с результатами прямых вычислений линейного натяжения бесконечно большой капли в рамках используемой модели с короткодействующим межповерхностным потенциалом.

Применённые и полученные уравнения предполагают использование *поверхности натяжения* в качестве разделяющей поверхности жидкость—газ. При использовании другой разделяющей поверхности (что не редкость в молекулярно-динамическом моделировании и ряде других методов) формулы Лапласа и обобщённого соотношения Юнга становятся более сложными [20, 28], а предложенный способ требуют доработки.

## Список литературы

1. Young T. III. An Essay on the Cohesion of Fluids // *Phil. Trans. R. Soc. London.* — 1805. — Vol. 95. — P. 65–87.
2. Веселовский В. С., Перцов В. Н. // *Журн. физ. хим.* — 1936. — Т. 8. — С. 245.
3. Щербаков Л. М., Рязанцев П. П. О влиянии энергии периметра смачивания на краевые углы // *Исследования в области поверхностных сил / под ред. Дерягин Б. В.* — М. : Наука. — 1964. — С. 26–28.
4. Line tension and its influence on droplets and particles at surfaces / Law B. M., McBride S. P., Wang J. Y., Wi H. S., Paneru G., Betelu S., Ushijima B., Takata Y., Flanders B., Bresme F., Matsubara H., Takiue T., and Aratono M. // *Progr. Surf. Sci.* — 2017. — Vol. 92, no. 1. — P. 1–39.
5. Bresme F., Quirke N. Computer Simulation Study of the Wetting Behavior and Line Tensions of Nanometer Size Particulates at a Liquid-Vapor Interface // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 80, no. 17. — P. 3791–3794.
6. Guo H.K., Fang H.-P. Drop Size Dependence of the Contact Angle of Nanodroplets // *Chin. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 22, no. 4. — P. 787–790.
7. Milchev A.I, Milchev A.A. Wetting behavior of nanodroplets: The limits of Young’s rule validity // *Europhys. Lett.* — 2001. — Vol. 56, no. 5. — P. 695–701.
8. Peng H., Birkett G.R., Nguyen A.V. The impact of line tension on the contact angle of nanodroplets // *Mol. Simul.* — 2014. — Vol. 40, no. 12. — P. 934–941.
9. Wetting at the nanoscale: A molecular dynamics study / Khalkhali M., Kazemi N., Zhang H, and Liu Q // *J. Chem. Phys.* — 2017. — Vol. 146, no. 11. — P. 114704.
10. Kanduč M. Going beyond the standard line tension: Size-dependent contact angles of water nanodroplets // *J. Chem. Phys.* — 2017. — Vol. 147, no. 17. — P. 174701.
11. Татьянаенко Д. В., Щёкин А. К. Термодинамический анализ вкладов адсорбции и линейного натяжения в краевой угол малых сидячих капель // *Коллоид. журн.* — 2019. — Т. 81, № 4. — С. 517–531.

12. Ward C. A., Wu Jiyu. Effect of Contact Line Curvature on Solid–Fluid Surface Tensions Without Line Tension // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 100, no. 25. — P. 256103.
13. Ward C. A., Sefiane K. Adsorption at the solid–liquid interface as the source of contact angle dependence on the curvature of the three-phase line // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 2010. — Vol. 161, no. 1–2. — P. 171–180.
14. Tatyshenko D. V., Shchekin A. K. Comparable Effects of Adsorption and Line Tension on Contact Angle of a Nucleated Droplet on a Partially Wettable Substrate // *Interfacial Phenom. Heat Transfer.* — 2017. — Vol. 5, no. 2. — P. 113–128.
15. Adams P., Henderson J. R. Molecular dynamics simulations of wetting and drying in LJ models of solid–fluid interfaces in the presence of liquid–vapour coexistence // *Mol. Phys.* — 1991. — Vol. 73, no. 6. — P. 1383–1399.
16. Dammer S. M., Lohse D. Gas Enrichment at Liquid-Wall Interfaces // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96, no. 20. — P. 206101.
17. Ould-Kaddour F., Levesque D. Molecular simulation of fluid-solid interfaces at nanoscale // *J. Chem. Phys.* — 2011. — Vol. 135, no. 22. — P. 224705.
18. Kanduč M., Netz R. R. Atomistic simulations of wetting properties and water films on hydrophilic surfaces // *J. Chem. Phys.* — 2017. — Vol. 146, no. 16. — P. 164705.
19. Contact line stability of ridges and drops / Mechkov S., Oshanin G., Rauscher M., Brinkmann M., Cazabat A. M., and Dietrich S. // *EPL.* — 2007. — Vol. 80, no. 6. — P. 66002.
20. Rusanov A. I., Shchekin A. K., Tatyshenko D. V. The line tension and the generalized Young equation: the choice of dividing surface // *Colloids Surf. A.* — 2004. — Vol. 250, no. 1–3. — P. 263–268.
21. A critical assessment of the line tension determined by the modified Young’s equation / Zhang J., Wang P., Borg M.K., Reese J.M., and Wen D. // *Phys. Fluids.* — 2018. — Vol. 30, no. 8. — P. 082003.
22. Generalized line tension of water nanodroplets / Kanduč M., Eixeres L., Liese S., and Netz R. R. // *Phys. Rev. E.* — 2018. — Vol. 98, no. 3. — P. 032804.

23. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. — М. : Наука, 1985.
24. Дерягин Б. В., Зорин Э. М. Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом. II. // Журн. физ. хим. — 1955. — Т. 29, № 10. — С. 1755–1770.
25. Chesso A., Guenoun P., Daillant J. Nonlinear Dependence of the Contact Angle of Nanodroplets on Contact Line Curvature // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 91, no. 18. — P. 186101.
26. Dobbs H. T., Indekeu J. O. Line tension at wetting: interface displacement model beyond the gradient-squared approximation // Physica A. — 1993. — Vol. 201, no. 4. — P. 457–481.
27. Dobbs H. The Modified Young's Equation for the Contact Angle of a Small Sessile Drop from an Interface Displacement Model // Int. J. Mod. Phys. B. — 1999. — Vol. 13, no. 27. — P. 3255–3259.
28. Schimmele L., Napiórkowski M., Dietrich S. Conceptual aspects of line tensions // J. Chem. Phys. — 2007. — Vol. 127, no. 16. — P. 164715.