

Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, Д. А. Кульпин,
А. Н. Базулев

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ К РАСЧЕТУ УДЕЛЬНОЙ ИЗБЫТОЧНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЛИНЗЫ ЖИДКОСТИ НА ТВЕРДОМ СФЕРИЧЕСКОМ ЯДРЕ

Ключевые слова: термодинамическая теория возмущений, линейное натяжение, периметр смачивания, жидкие пленки. thermodynamic perturbation theory, linear tension, wetting perimeter, liquid lens

Проведены сравнительные расчеты избыточной свободной энергии сплошной пленки, полностью обволакивающей твердую частицу сферической формы, и островковой пленки (линзы), частично смачивающей поверхность твердого носителя.

One has carried out comparative calculations of the excess free energy of a continuous film covering a spherical solid particle completely and of an island film (lens) wetting the spherical template partially

Впервые для работы нуклеации сплошной пленки жидкости на твердом сферическом ядре было получено Л. Крастановым [1]. Равновесие линзы жидкости со сферическим мениском на твердом ядре было проанализировано Н. Флетчером [2]. Однако в рассматриваемых работах какие-либо поправки на высокую кривизну твердой частицы или малости толщины пленки не рассматривались. Пленка жидкости на твердой поверхности обычно рассматриваются на основе развитой Б.В. Дерягиным концепции расклинивающего давления [3]. Попытки его распространения на искривленные пленки [4] относятся только к носителям со сравнительно малой кривизной поверхности. Термодинамика пленок, не обволакивающих твердое ядро полностью и линз жидкости с малой смоченной площадью исследована еще в меньшей степени. Обычно считается, что при малых радиусах периметра смачивания необходимо учитывать линейное натяжение линии трехфазного контакта [5-9].

Ранее в работе [10] для системы, представленной фазой 1 («твердая частица»), находящейся внутри сферы радиуса R_1 и фаза 2 («жидкая пленка») располагающуюся между сферой радиуса R_1 и концентричной с ней сферой радиуса $R_2 = R_1 + h$ для удельной избыточной свободной энергии линзы жидкости ω^* было получено соотношение

$$\omega^* = \frac{-\frac{1}{2}(U_{13}^{(g)} + U_{23}^{(g)}) - \frac{1}{2}U_{12}^{(g)}(R_1, h) + U_{12}^{(sl)}(R_1, h)}{4\pi R_2^2 \sigma_l^{\infty}}, \quad (1)$$

где первое слагаемое числителя описывает избыточную свободную энергию капли радиуса R_2 , второе слагаемое описывает потенциальную энергию слоя заключенного между радиусами R_1 и R_2 , а третье слагаемое представляет собой потенциальную энергию взаимодействия твердой частицы с окружением в виде слоя конечной толщины, σ_l^{∞} - величина поверхностного натяжения, отвечающая макроскопической жидкой пленке.

Для рассмотрения островковой пленки необходимо ввести понятие степени «обволакивания» (доли телесного угла) η , занимаемой сплошной пленкой. При этом соотношение для нахождения удельной избыточной свободной энергии слоя ω^* не изменится, но методику вычисления отдельных слагаемых (в том числе граничные условия) необходимо скорректировать. Возможны два подхода к решению данной задачи: случай равного объема, когда объем сплошной пленки соответствует объему линзы жидкости и случай равной толщины. Исследование первого случая, несомненно, представляет больший интерес. Для проведения сравнительных расчетов удельной избыточной свободной энергии систем «твердая сферическая частица алюминия – жидкая линза декана» и «твердая сферическая частица алюминия – жидкая пленка декана» было получено соотношение между толщинами сплошной и островковой пленок. Заметим, что для расчетов удельной избыточной свободной энергии для системы «твердая сферическая частица алюминия – жидкая линза декана» по формуле (1) необходимо учесть как степень «обволакивания» линзой твердого ядра η , так и вклад в энергию взаимодействия $U_{13}^{(g)}$ за счет отсутствия сплошного слоя жидкости. На рис. 1 и 2 представлены сравнительные расчеты размерных зависимостей удельной избыточной свободной энергии сплошной пленки и линзы жидкости (с учетом и без учета боковой поверхности линзы жидкости ΔS) при различных значениях R_1 и η . Выражение для боковой поверхности линзы жидкости ΔS может быть получено из геометрических соображений как разница между площадями поверхности сферического сектора, отвечающего радиусам R_2 и R_1 :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 2\pi\sqrt{\eta(1-\eta)}(R_2^2 - R_1^2). \quad (2)$$

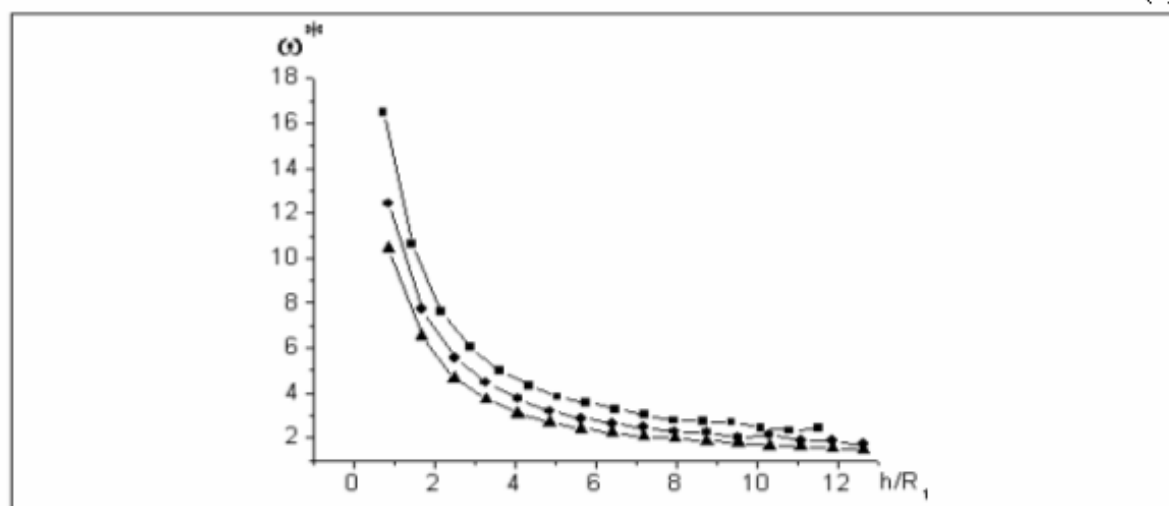


Рис. 1 – Размерная зависимость удельной избыточной свободной энергии для системы «твердая сферическая частица алюминия – жидкая линза декана» при размерах твердой фазы $R_1 = 4a$ и $\eta = 0.8$ (■ – сплошная пленка, ● – расчет без учета боковой поверхности, ▲ – расчет с учетом боковой поверхности)

При увеличении радиуса твердого ядра, а также уменьшении η при малых приведенных толщинах h/R_1 наблюдается существенный разрыв между значениями удельной избыточной свободной энергии, отвечающей сплошной пленке и линзе жидкости. В наших расчетах потенциал взаимодействия твердой фазы (алюминий) задавался в форме потен-

циала Шиффа [11], в то время как взаимодействия в пленке декана задавалась потенциалом Леннард-Джонса (табл. 1).

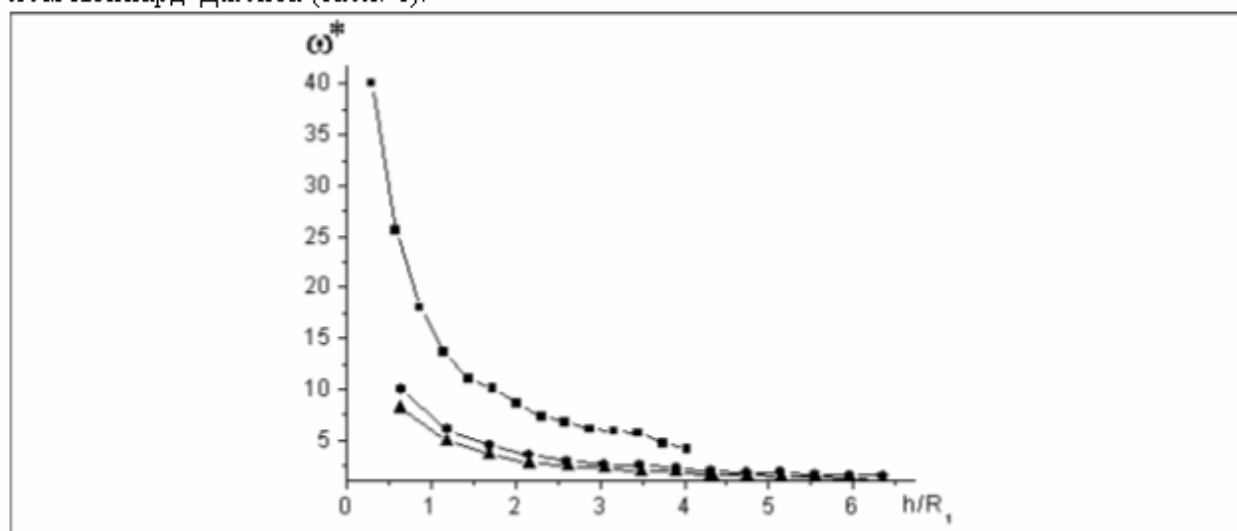


Рис. 2 – То же при размерах твердой фазы $R_1^* = 10a$, степень «обволакивания» (доля телесного угла) линзой твердого ядра – $\eta = 0.4$

Таблица 1 – Значения параметров, использованных при расчетах (a и ε – линейный и энергетический параметры парного потенциала, ρ – плотность, T – температура)

Вещество	$a, 10^{-10} \text{ м}$	$\varepsilon, 10^{-21} \text{ Дж}$	$\rho, \text{ кг / м}^3$	$T, \text{ К}$
$C_{10}H_{22}$	7.37	6.58	729.9	293
Al	2.56	16.53	2688.9	293

Для избыточной свободной энергии системы «твердая сферическая частица алюминия – жидкая линза декана» можно записать

$$\Psi^{film} = \Psi^{layer} + \Psi^L, \quad (3)$$

где Ψ^{layer} – избыточная свободная энергия, отвечающая сплошной пленке, $\Psi^L = \kappa L$ – из-

быточная свободная энергия периметра смачивания $L = 4\pi R_1 \sqrt{\eta(1-\eta)}$, κ – удельная избыточная свободная линейная энергия периметра смачивания (линейное натяжение). Наши расчеты по формуле (3) показывают, что для исследованной системы удельная избыточная свободная линейная энергия периметра смачивания отрицательна для любых значений приведенной толщины пленки и практически не меняется при больших значениях приведенной толщины пленки (табл. 2).

Возможность отрицательного знака удельной избыточной свободной линейной энергии периметра смачивания (линейного натяжения) допускается авторами этих работ по данной тематике (см. в частности [8]). Полученные нами результаты согласуются по порядку величины с экспериментальными данными по линейному натяжению для ньютоновских черных пленок [5].

Таблица 2 – Расчетные значения удельной избыточной свободной линейной энергии периметра смачивания при различных значениях h/R_1 ($R_1 = 4a$, $\eta = 0.8$)

h/R_1	$\kappa, 10^{-10} \text{ Дж/м(Н)}$	h/R_1	$\kappa, 10^{-10} \text{ Дж/м(Н)}$	h/R_1	$\kappa, 10^{-10} \text{ Дж/м(Н)}$
$h/R_1 = 2$	-20.0	$h/R_1 = 6$	-35.6	$h/R_1 = 10$	-37.1
$h/R_1 = 4$	-22.5	$h/R_1 = 8$	-36.7	$h/R_1 = 12$	-38,5

В заключении отметим, что используя определение приведенного расклинивающего давления [12] для пленок на сферической частице, а также условие устойчивости для таких пленок можно будет исследовать устойчивость линзы жидкости, что позволит с одной стороны установить степень вклада размерных эффектов в величину приведенного расклинивающего давления, с другой стороны уточнить границы применения исходного определения понятия расклинивающего давления для выпуклых пленок.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а).

Литература

1. Krastanov, L. On the activity of semi-wettable substances as condensation nuclei in the atmosphere / L. Krastanov // *Idojaras*. – 1957. – Vol. 61. – ¹ 5. – P. 333-337.
2. Fletcher, N.H. The physics of rainclouds / N. H. Fletcher. – Cambridge: Cambridge University Press, 1962. – 386 p.
3. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
4. Русанов, А. И. Равновесные тонкие жидкие пленки / А.И. Русанов // *Коллоидный журнал*. – 2007. – Т. 69. – № 1. – С. 43-54.
5. Бабак, В.Г. Линейное натяжение в термодинамике тонких пленок / В.Г. Бабак // *Успехи химии*. – 1992. – Т. 61. – № 10. – С. 1777-1804.
6. Rosso, R. [Sign of line tension in liquid bridge stability](#) / R. Rosso, E. G. Virga // *Physical Review E*. – 2004. – Vol. 70. – P. 031603-031615.
7. Татьянаенко, Д.В. Нуклеация на частично смачиваемых аэрозольных ядрах с отрицательным линейным натяжением / Д.В. Татьянаенко, А.К. Щекин // *Естественные и антропогенные аэрозоли: сб. ст. / НИИ Химии СПбГУ. – СПб., 2000. – С. 28-36.*
8. Samsonov, V.M. Investigation of the microdrop surface tension and the linear tension of the wetting perimeter on the basis of similarity concepts and the thermodynamic perturbation theory / V.M. Samsonov [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – Vol. 160. – ¹ 2. – P. 117-121.
9. Шелудко, А. Коллоидная химия / А. Шелудко. – М.: Мир, 1984. – 320 с.
10. Сдобняков, Н. Ю. Применение термодинамической теории возмущений к расчету удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления смачивающем слое неполярной жидкости с искривленной границе раздела / Н. Ю. Сдобняков [и др.] // *Физика низкоразмерных систем: сб. тр. I Международного междисциплинарного симпозиума / СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН. – Ростов н/Д. – п. Лоо, 2008. – С. 279-282.*
11. Schiff, D. Computer experiments on liquid metals / D. Schiff // *Physical Review*. – 1969. – Vol. 186. – ¹ 1. – P. 151-154.
12. Старов, В.М. Толщина и устойчивость пленок жидкости на неплоских поверхностях / В.М. Старов, Н.В. Чураев // *Коллоидный журнал*. – 1978. – Т. 40. – № 5. – С. 909-914.

© **Н. Ю. Сдобняков** - канд. физ.-мат. наук, доц. каф. теоретической физики Тверского государственного университета, nsdobnyakov@mail.ru; **В. М. Самсонов** - пр физ.-мат. наук, проф., зав. каф. теоретической физики Тверского государственного университета, samsonoff@inbox.ru; **Д. А. Кульпин** - мл. науч. сотр. той же кафедры, disasoft@mail.ru; **А. Н. Базулев** - канд. физ.-мат. наук, доц. каф. теоретической физики Тверского государственного университета, tolikbn@mail.ru.