

УДК 532.6

О НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МАЛЫХ КАПЕЛЬ

© 2012

С.Ш. Рехвиашвили, доктор физико-математических наук, профессор*Е.В. Кишტიкова*, кандидат физико-математических наук, доцент*А.А. Сокуров*, аспирант*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик (Россия),**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации Кабардино-
Балкарского научного центра РАН,
Нальчик (Россия)*

Ключевые слова: Размерная зависимость поверхностного натяжения; равновесные капиллярные поверхности; лежащая капля; уравнения Башфорта-Адамса.

Аннотация: С помощью метода разделяющей поверхности Гиббса получена формула, которая определяет зависимость поверхностного натяжения от кривизны границы раздела фаз в двухфазной системе. Известная формула Толмена является частным случаем полученной формулы. Рассмотрена задача о лежащей капле. Получен аналог уравнения Башфорта-Адамса с учетом зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности и проведено его численное решение. Показано, что если размер капли не так велик по сравнению с толщиной поверхностного слоя (случаи микро- или нанокapель), то зависимость поверхностного натяжения от кривизны будет играть существенную роль.

ВВЕДЕНИЕ

В термодинамике поверхностное натяжение определяется через работу обратимого изотермического образования поверхности раздела фаз и, по существу, является мерой избытка свободной энергии в поверхностном слое по сравнению с объемами сосуществующих фаз [1]. Поверхностное натяжение является функцией кривизны поверхности раздела в произвольной точке, которая связана с длиной Толмена [2,3] и, соответственно, с наличием межфазного слоя. Толщина этого слоя зависит от температуры и при приближении к критической точке может достигать значительной величины. Следовательно, с возрастанием температуры зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности должна усиливаться за счет увеличения толщины межфазной области. Во флуктуациях поверхностного натяжения данная зависимость играет, по-видимому, ключевую роль. Поверхностное натяжение, кроме того, зависит от геометрической формы границы раздела сосуществующих фаз [4]. Причем, чем меньше площадь поверхности раздела фаз при заданном объеме, тем существеннее эта зависимость. Как правило, зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности проявляется в области малых размеров конденсированной фазы (например, в микрогетерогенных системах), поэтому в литературе ее часто называют размерной зависимостью поверхностного натяжения.

В настоящее время вопросы, связанные с исследованием размерных эффектов в твердых телах и жидкостях, являются чрезвычайно актуальными в связи с интенсивным развитием нанотехнологий. Поверхностное

натяжение имеет большое значение в нанофлюидике. Для описания поверхностного натяжения сферической поверхности используется дифференциальное уравнение Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (Gibbs-Tolman-Koenig-Buff) [1,2]. Интегрирование этого уравнения в аналитическом виде различными способами, в том числе и с учетом переменной длины Толмена, осуществлялось в работах [4-9]. Было показано, что с уменьшением размера конденсированной фазы поверхностное натяжение уменьшается. Этот вывод подтверждается также расчетами размерной зависимости поверхностной энергии кристаллических фаз в рамках метода, учитывающего межатомный потенциал взаимодействия [10].

В работе [4] методом разделяющей поверхности Гиббса получены выражения для поверхностного натяжения сферической, параболической, цилиндрической и конической поверхностей, которые задавались одним выбранным геометрическим параметром. Толщина межфазного слоя считалась независимой от этого параметра. Однако, как известно [11-13], для поверхности произвольной геометрии необходимо вводить не один, а два параметра – главные радиусы кривизны в точке. При этом возникает вопрос о зависимости поверхностного натяжения и, как следствие, равновесных капиллярных поверхностей от этих радиусов. Решению этого важного вопроса и посвящена данная статья.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Рассмотрим изолированную систему в состоянии термодинамического равновесия, которая состоит из двух объемных фаз с разными плотностями – пара

и жидкости, а также поверхности раздела между ними. В качестве разделяющей поверхности выступает поверхность натяжения, на которой поверхностное натяжение имеет минимальное значение [2,3]. Избыточное давление дается формулой Лапласа [11-13]:

$$p = \kappa \sigma, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение, κ – определяет среднюю кривизну поверхности. Дифференциал избыточного давления

$$dp = \kappa d\sigma + \sigma d\kappa. \quad (2)$$

Чтобы определить поверхностное натяжение, воспользуемся уравнением Гиббса, которое запишем в виде

$$d\sigma = -\delta dp, \quad (3)$$

где $\delta \geq 0$ – неотрицательный параметр, характеризующий толщину межфазной области. В литературе параметр часто называется длиной или постоянной Толмена. Типичные численные значения параметра δ находятся в интервале от 0.1 до 1 нм. При записи уравнения (3) учитывалось, что дифференциал химического потенциала и гиббсовская адсорбция равны

$$d\mu = \frac{dp}{\Delta n} \text{ и } \Gamma = \delta \Delta n,$$

где Δn – разность объемных концентраций вещества в фазах. Уравнение (3), очевидно, справедливо для любой гладкой поверхности раздела фаз независимо от ее геометрической формы. Это следует из того, что при выводе (3) не делается никаких предположений относительно формы границы раздела.

Далее будем полагать, что δ не зависит от радиусов кривизны поверхности. Такое допущение считается приемлемым, если кривизна поверхности не слишком велика [2]; из анализа размерной зависимости поверхностного натяжения сферической поверхности можно заключить, что допущение имеет место уже при $\kappa < 0.1/\delta$. Подставляя (2) в (3), приходим к уравнению

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{\delta}{1+\delta\kappa} d\kappa. \quad (4)$$

После элементарного интегрирования (4) находим

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1+\delta\kappa}. \quad (6)$$

где $\sigma^{(\infty)}$ – поверхностное натяжение плоской поверхности при $\kappa \rightarrow 0$. Для произвольно искривленной поверхности $\kappa = 1/r_1 + 1/r_2$, где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны поверхности [11-13], поэтому из (6) окончательно получаем

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1+\delta\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)}. \quad (7)$$

Как и следовало ожидать, при $r_1 = r_2$ из (7) получается известная формула Толмена для малой сферической капли [14]; при $r_1 \gg r_2$ имеем формулу для длинного и тонкого цилиндра радиусом r_2 [4]. Заметим также, что проведенные нами рассуждения согласуются с положением, согласно которому при достаточно больших r_1 и r_2 в термодинамических уравнениях кривизну сферической поверхности можно заменить средней (эйлеровой) кривизной [1, с.20].

В работе [15] из сравнения простейших размерных зависимостей для поверхностей сферической и цилиндрической формы была предложена интерполирующая формула

$$\sigma = \sigma^{(\infty)} \left[1 - \delta \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right]. \quad (8)$$

Нетрудно убедиться, что формула (8) может быть получена разложением (6) в ряд по степеням $\delta\kappa$ при учете только нулевого и первого членов.

ЗАДАЧА О ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛЕ

В качестве важного с практической точки зрения примера применения полученного выше результата рассмотрим задачу о лежащей капле малого размера. Предполагается, что капля лежит на плохо смачиваемой подложке, например на поверхности атомарно гладкого графита. С позиции термодинамики капля остается макроскопической, но ее размер сопоставим с толщиной поверхностного слоя. Начало координат совмещено с вершиной капли, которая находится на поверхности натяжения.

Равновесный профиль капли определяется из условия постоянства суммы гидростатического и капиллярного давлений. При этом уравнение Лапласа есть

$$\sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = p_0 + \Delta\rho g z, \quad (9)$$

$$\frac{1}{r_1} = \frac{d\varphi}{ds}, \quad \frac{1}{r_2} = \frac{\sin\varphi}{x}, \quad \varphi \in [0, \pi],$$

где p_0 – давление в вершине капли ($x = 0, z = 0$), φ – угол наклона касательной в некоторой точке меридиана, s – длина дуги, x и z – координаты, определяющие форму сечения капли, $\Delta\rho = m \Delta n$ – разность плотностей жидкой и газообразной фаз, g – ускорение свободного падения, m – масса отдельной частицы.

В нашем случае поверхностное натяжение зависит локальных радиусов кривизны r_1 и r_2 . Подставляя (7) в (9), получим

$$\frac{d\varphi}{ds} + \frac{\sin\varphi}{x} = \frac{2\sigma^{(\infty)} + \Delta\rho g z (r + 2\delta)}{\sigma^{(\infty)}(r + 2\delta) - \delta[2\sigma^{(\infty)} + \Delta\rho g z (r + 2\delta)]}, \quad (10)$$

$$\frac{dx}{ds} = \cos\varphi, \quad \frac{dz}{ds} = \sin\varphi, \quad (11)$$

$$x(s=0) = z(s=0) = \varphi(s=0) = 0, \quad (12)$$

где r – радиус кривизны вершины капли. При выводе уравнения (10) учитывалось, что в силу осевой симметрии капли на ее вершине выполняется условие $r = r_1 = r_2 = 2\sigma^{(\infty)}/p_0$ [12, с.60].

В отсутствие зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности при $\delta \rightarrow 0$ из (10) точно следует известное уравнение Башфорта-Адамса (Bashforth-Adams) [12-14]. Уравнение Башфорта-Адамса приводится к различным формам дифференциальных уравнений для профиля или объема капли [13], которые решаются численными методами.

Если ввести безразмерные (отнесенные к r) переменные x и z , то (10) – (12) сводятся к задаче Коши для системы из двух нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx}{d\varphi} = \frac{[1 - \alpha(\gamma + \beta z)] x \cos\varphi}{(\gamma + \beta z)x - [1 - \alpha(\gamma + \beta z)] \sin\varphi}, \quad (13)$$

$$\frac{dz}{d\varphi} = \frac{[1 - \alpha(\gamma + \beta z)] x \sin\varphi}{(\gamma + \beta z)x - [1 - \alpha(\gamma + \beta z)] \sin\varphi}, \quad (14)$$

$$x(\varphi=0) = z(\varphi=0) = 0, \quad (15)$$

$$\alpha \geq 0, \quad \beta > 0, \quad 0 < \gamma \leq 2,$$

где $\alpha = \delta/r$, $\beta = \Delta\rho g r^2/\sigma^{(\infty)}$ и $\gamma = 2/(1+2\alpha)$ – безразмерные параметры, определяющие физические свойства капли.

Полученные уравнения содержат только два независимых параметра α и β , величина которых зависит от конкретных экспериментальных условий: параметр

α определяет зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности, параметр β связан с капиллярной постоянной $c = \beta/r^2$.

Уравнения (13), (14) с учетом начальных условий (15) решались численно методом Рунге-Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом. Решения в виде графиков представлены на рис. 1а,б. На этих рисунках для наглядности начало координат смещено на дно капли. Проверка алгоритма проводилась сопоставлением решения при $\alpha = 0$ с табличными данными Башфорта-Адамса, которые частично приведены в [11,12]. Таким способом выявлено, что совпадение решений обеспечивается на уровне четырех значащих цифр. Поскольку погрешность экспериментальных измерений методом лежащей капли, как правило, выше 0.1% [12, с.48], то достигнутую точность решения уравнений можно считать удовлетворительной.

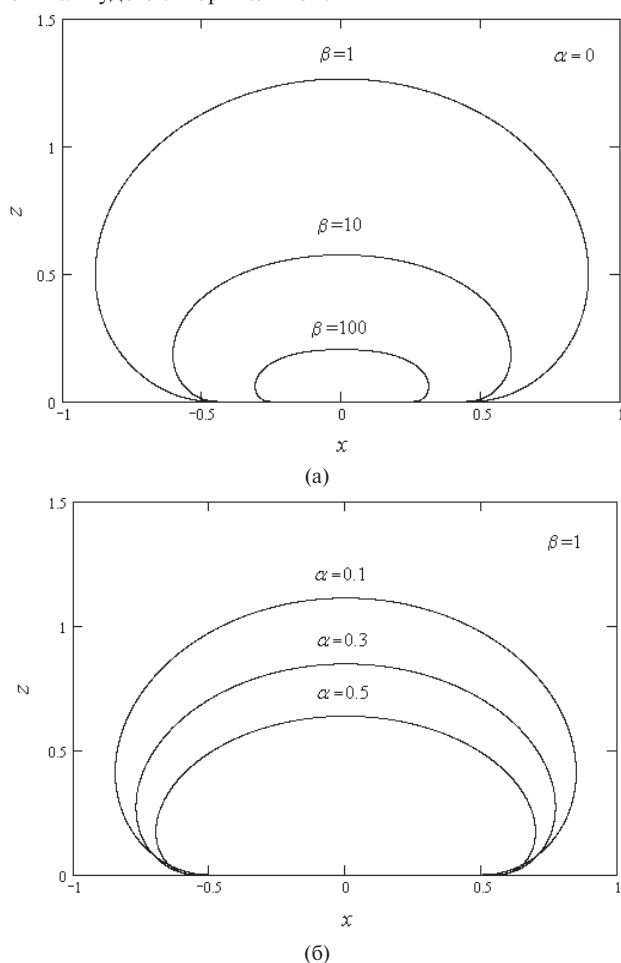


Рис. 1. Безразмерные профили лежащих капель, построенные с помощью численного решения системы уравнений (13), (14) при различных значениях параметров α и β .

Из рис. 1а видно, что с возрастанием параметра β капля на поверхности подложки становится более приплюснутой, что может быть обусловлено уменьшением поверхностного натяжения $\sigma^{(\infty)}$ и/или увеличением плотности капли. В этом случае, однако, не учитывается размерный эффект поверхностного натяжения, что отвечает значениям параметров $\alpha = 0$, $\sigma = \sigma^{(\infty)}$ и $\gamma = 2$. Но как следует из изложенной выше модели, при определенных условиях зависимость поверхностного натяжения от радиусов кривизны оказывает влияние на равновесную форму капли, что проиллюстрировано на рис. 1б. С увеличением параметра α растекание капли увеличи-

вается, что объясняется влиянием поверхностного слоя и уменьшением поверхностного натяжения из-за общего уменьшения радиусов кривизны и размеров капли. Хотя изменение профиля вследствие указанной причины и не является таким значительным для больших капель, однако для микро- и нанокapлей при повышении температуры это изменение может играть весьма существенную роль. Отметим, что нанокapли, являясь типичными объектами современных нанотехнологий, изучаются с помощью просвечивающих электронных микроскопов, которые позволяют визуализировать их форму с высоким разрешением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе корректно выведена формула для зависимости поверхностного натяжения от главных радиусов кривизны для произвольной поверхности (формула (7)). Представляет интерес с ее применением исследовать различные микро- и нанокapиллярные явления. В частности показано, что учет зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности приводит к заметному изменению равновесного профиля капли, лежащей на плоской и несмачиваемой подложке. Отметим, что эффекты, обусловленные зависимостью поверхностного натяжения от кривизны поверхности, можно отнести к т.н. капиллярным эффектам второго рода [16].

Обсудим также кратко возможное применение системы уравнений (13), (14). Чтобы определить поверхностное натяжение методом лежащей капли с учетом зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности можно использовать независимую оценку толщины поверхностного слоя и радиуса кривизны в вершине капли, например с применением просвечивающей электронной микроскопии. Толщина поверхностного слоя принимается за максимальное значение параметра δ [2, с.44]. После того как параметры δ и r определены, требуется численное решение уравнений (13), (14) и сравнение этого решения с измеренным профилем капли для определения параметра β . Другой способ более прост в реализации, но, вообще говоря, требует математического обоснования: из сравнения измеренного профиля капли и численного решения уравнений (13), (14) каким-либо методом извлекаются сразу два параметра α и β . Здесь необходима разработка новых алгоритмов, а также проведение вычислительных экспериментов. Подробно методы определения поверхностного натяжения без учета размерных эффектов анализируются в книге [12]. Для рассмотренного приближения эти методы могут играть конструктивную роль. Следующим шагом в теоретических исследованиях является модификация уравнений (13), (14) с учетом сил притяжения Ван-дер-Ваальса, которые действуют между каплей и подложкой.

Первый автор частично поддержан Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (соглашение № 14.В37.21. 0233).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
2. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 284 с.
3. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.
4. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В. О размерной зависимости поверхностного натяжения // ЖТФ. 2011. Т.81. №1. С.148–152.

5. Ермаков Г.В., Семенова Н.М. В сб.: Фазовые превращения и неравновесные процессы. Свердловск. 1980. С.81–84.
6. Федоров В.Б., Малюкова Л.В. Термодинамическая оценка минимального размера конкурирующей фазы // ДАН. 1986. Т.288. №3. С.673–678.
7. Jenkovzky L.L., Kampfer B., Sysoev V.M. Bubble free energy in first-order phase transition. Kiev: Ukrainian Academy of Sciences, Institute for Theoretical Physics, preprint ITP-92-51E, 1992. 8 p.
8. Ермаков Г.В., Липнягов Е.В. В сб.: Метастабильные состояния и фазовые переходы. Екатеринбург: УрО РАН. 1997. С.100–110.
9. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В. О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ // Письма в ЖТФ. 2006. Т.32. №10. С.50–55.
10. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
11. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
12. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб: Химия, 1994. 400 с.
13. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела. М.: Мир, 1984. 269 с.
14. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. V.17. N3. P. 333–337.
15. Minoru Miyahara, Hideki Kanda, Tomohisa Yoshioka, Morio Okazaki. Modeling Capillary Condensation in Cylindrical Nanopores: A Molecular Dynamics Study // Langmuir. 2000. V.16. N.9. P. 4293–4299.
16. Щербаков Л.М. Общая теория капиллярных эффектов II рода. // Исследование в области поверхностных сил. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 28–37.

THE SOME THERMODYNAMIC PROPERTIES OF DROPLET

© 2012

S. Sh. Rekhviashvili, Dr. Sci. Phys.

E.V. Kishtikova, Cand. Phys. Sci.

A.A. Sokurov, post-graduate student

Kabardino-Balkarian State University, (Nalchik, Russia)

Research Institute of Applied Mathematics and Automation of the Kabardino-Balkarian Research Center of the Russian Academy of Sciences, (Nalchik, Russia)

Keywords: size dependence of surface tension; equilibrium capillary surfaces; laying droplet problem; Bashforth-Adams equation.

Annotation: An equation which defines curvature dependence of surface tension between two phases is received using the Gibbs method. The known Tolman equation is a special case of the received formula. The laying droplet problem is considered. The Bashforth-Adams equation analogue is received with taking into account curvature dependence of surface tension and its numerical decision is carried out. It is shown that if the droplet size is small in comparison with surface layer thickness (it is cases of micro- or nanodroplet) then curvature dependence of a surface tension will play an essential role.