

Размерный эффект при смачивании упругодеформируемой подложки

А.А. Бородин* Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров

Харьковский государственный университет,

Укр. п. 310077 Харьков, пл. Свободы 4.

**Научный физико-технологический центр, г. Харьков*

Рассматривается уменьшение краевого угла смачивания, обусловленное деформации подложки и размерными зависимостями удельных энергий поверхностей раздела жидкость-пар и жидкость-подложка, которые объясняются увеличением вклада граничного слоя по сравнению с объемом капли при уменьшении ее размера. На примере системы Au/C показано, что вклад деформации подложки в изменение краевого угла является незначительным.

Розглядається зменшення крайового кута змочування, обумовлене деформацією підкладки і розмірними залежностями енергій поверхнь розділу рідина-пара та рідина-підкладка, які пояснюються збільшенням вкладу перехідного шару порівняно з об'ємом краплі при зменшенні її розміру. На прикладі системи Au/C показано, що вклад деформації підкладки у зміну крайового кута є незначним.

УДК 539.216.2 532.64

Одним из основных параметров, характеризующих контактное взаимодействие твердой и жидкой фаз, является краевой угол смачивания θ . Для достаточно больших капель он определяется в соответствии с уравнением Юнга:

$$\cos \theta_j = \frac{(\sigma_u - \sigma_{lu})}{\sigma_l} \quad (1)$$

через удельные энергии поверхностей раздела жидкость-пар (σ_l), подложка-пар (σ_u), подложка-жидкость (σ_{lu}). При уменьшении радиуса капли наблюдается уменьшение краевого угла θ [1], которое объясняется размерной зависимостью σ_l и σ_{lu} , вызванной возрастанием относительного вклада граничных областей, свойства вещества в которых существенно отличаются от объемных. Однако, на параметры смачивания также оказывает влияние упругая деформация подложки силой поверхностного натяжения жидкости, которая не учитывается в [1]. Влияние деформации на угол θ в случае, когда подложкой является тонкая пленка было подробно рассмотрено в работе [2], а для упругого полупространства в [3], но в силу использованного приближения, полученные автором [3] результаты неприменимы для капель размером менее

20-50 нм, т. е. когда наблюдается размерный эффект смачивания. В связи с этим представляет интерес определение значения равновесного угла смачивания θ для микрокапли радиусом менее 50 нм, с учетом упругой деформации подложки.

Рассмотрим каплю объема V , помещенную на изотропное упругое полупространство. Со стороны капли на тело действуют две силы: поверхностного натяжения и гидростатического давления. Будем предполагать, что сила поверхностного натяжения жидкости равномерно распределена по кольцу с внешним радиусом a и шириной τ , где a — радиус периметра смачивания, а τ имеет смысл эффективной толщины граничного слоя жидкости, рис. 1. Гидростатическое давление под каплей:

$$P = \frac{2\sigma_l}{\tau} \int_{R-\tau}^R \frac{dr}{r} = -\frac{2\sigma_l}{\tau} \ln \left(1 - \frac{\tau}{R} \right), \quad (2)$$

здесь $R = \frac{a}{\sin \theta}$ — радиус кривизны поверхности капли.

Давление в области периметра смачивания направлено по нормали к поверхности, его тангенциальной составляющей можно пренебречь, так как для

$\theta = \theta$, она полностью компенсируется силами поверхностного натяжения σ_{lu} и σ_u , а при небольших отклонениях θ от этого значения ее вклад, как показывают оценки, незначителен. Таким образом, профиль давления капли на подложку можно записать в следующем виде:

$$P(r) = \begin{cases} -\frac{2\sigma_l}{\tau} \ln\left(1 - \frac{\tau}{R}\right) & r \leq a - \tau, \\ \frac{2\sigma_l}{\tau} \frac{(a - \tau)^2}{2a\tau - \tau^2} \ln\left(1 - \frac{\tau}{R}\right) & a - \tau < r \leq a, \\ 0 & r > a \end{cases} \quad (3)$$

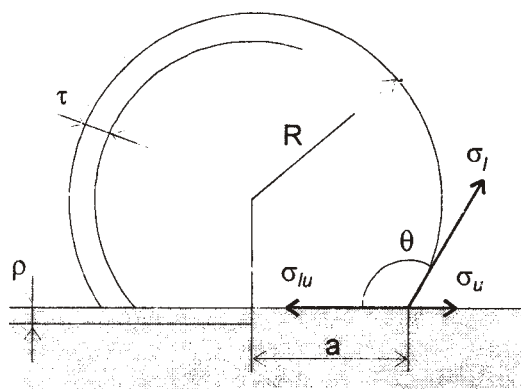


Рис 1 Схематическое изображение капли на подложке.

Упругую деформацию рассчитаем по формуле из [4], которая в полярных координатах задачи приобретает следующий вид

$$U(r) = \frac{(1 - \nu^2)}{\pi E} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{P(r')}{\xi} r' dr' d\varphi, \quad (4)$$

где ν — коэффициент Пуассона, E — модуль Юнга, ξ — расстояние от точки (r, φ) до элемента площади $dr' d\varphi$.

Соответствующая этой деформации упругая энергия определяется выражением:

$$W = \pi \int_0^a P(r) U(r) r dr \quad (5)$$

Равновесные параметры определим минимизируя функционал свободной энергии:

$$F = \sigma_l A_l + \sigma_{lu} A_{lu} + \sigma_u A_u + W, \quad (6)$$

здесь P — неопределенный множитель Лагранжа, учитывающий постоянство объема капли, A_l , A_{lu} , A_u — площади соответствующих поверхностей раздела. На искривленной поверхности их можно записать в виде:

$$A_{lu} = 2\pi \int_0^a \sqrt{1 + \frac{\partial U(r)^2}{\partial r^2}} r dr$$

$$A_u = 2\pi \int_a^\infty \sqrt{1 + \frac{\partial U(r)^2}{\partial r^2}} r dr \quad (7)$$

Эффективную площадь поверхности жидкой фазы определим таким образом: $A_l = V_c / \tau$, где V_c — объем поверхностного слоя жидкости.

$$A_l = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta') \left[1 - \frac{\tau}{R} (1 - \cos \theta' - \cos^2 \theta') \right]; \quad (8)$$

где θ' — краевой угол на деформированной подложке, его связь с углом смачивания на плоской поверхности получим решая уравнение $V = V' + V''$, где V' и V'' — части объема выше и ниже уровня ранта соответственно:

$$V' = \frac{\pi a^3}{3} \frac{(1 - \cos \theta')^2 (2 + \cos \theta')}{\sin^3 \theta'},$$

$$V'' = 2\pi \int_0^a [U_{\max} - U(r)] r dr$$

Можно отметить, что формула (8) определяет площадь Гибсовской поверхности натяжения. Соответствующий A_l радиус кривизны равен:

$$R' = R \left(1 - \frac{\tau}{2R} (1 - \cos \theta - \cos^2 \theta) \right)$$

Коэффициент поверхностного натяжения жидкости, как известно, определяется избыточной энергией молекул граничного слоя. Для большой капли, в рамках предложенной модели, она равна:

$$\Delta \mu = \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} \omega',$$

ω' — атомарный объем жидкости. С уменьшением капли гидростатическая энергия, приходящаяся на один атом возрастает:

$$\Delta \mu_v^{pv} = \omega' P = \omega' \left(-2 \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} \ln \left(1 - \frac{\tau}{R} \right) \right)$$

Вклад гидростатической энергии для молекул поверхностного слоя — величина второго порядка малости по τ/R , поэтому ею можно пренебречь. Таким образом, избыточная энергия атомов поверхностного слоя, с удержанием членов порядка τ/R :

$$\Delta \mu_c = \Delta \mu_c^\infty - \Delta \mu_v^{pv} = \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} \omega' \left(1 - 2 \frac{\tau}{R} \right),$$

а соответствующий ей коэффициент поверхностного натяжения:

$$\sigma_l = \sigma_l^\infty \left(1 - 2 \frac{\tau}{R} \right) \quad (9)$$

Аналогичным соотношением для σ_l : $\sigma_l = \sigma_l^\infty \left(1 - \delta/R \right)$ в работе [5] была аппроксимирована размерная зависимость σ_l по экспериментальным

данным о скорости испарения микрокапель. Используя результаты этой работы и очевидное соотношение

$$\tau = \frac{\delta}{2}, \quad (10)$$

можно определить толщину поверхностного слоя τ , необходимую для расчета упругой деформации.

Размерную зависимость σ_{lu} оценим сходным образом. Введем эффективную толщину переходного слоя подложка - жидкость ρ . Энергия, приходящаяся на один атом граничного слоя равна:

$$\mu_c^u = \frac{\sigma_{lu}}{\rho} \omega^u + \mu_0^u,$$

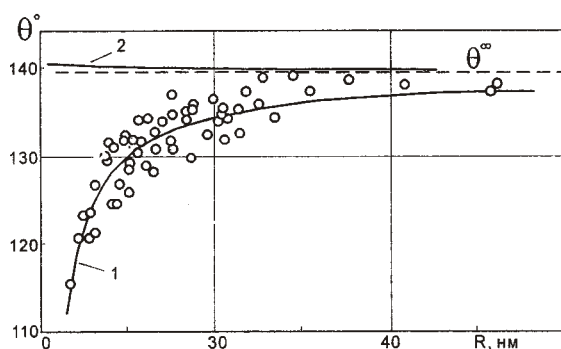


Рис 2 Зависимость краевого угла смачивания θ от радиуса капли R . Кривая 1 - равновесные значения θ , 2 - вклад упругой деформации, точки - экспериментальные данные [5], пунктир - асимптотика для случая макроскопической капли.

здесь ω^u - атомный объем вещества подложки, а μ_0^u - химический потенциал ее атомов. Введем коэффициент α , характеризующий относительный вклад жидкой фазы в избыточную энергию поверхностного слоя, тогда на один атом приходится:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_c^{u\infty} &= \frac{\sigma_{ul}^\infty}{\rho} \omega^u + \mu_0^u - \frac{\mu_0^u - \alpha\mu^l}{1+\alpha} = \\ &= \frac{\sigma_{ul}^\infty}{\rho} \omega^u + \frac{\alpha}{1+\alpha} (\mu_0^u - \mu^l) \end{aligned}$$

где μ^l - химический потенциал атомов жидкости. Поверхностные эффекты изменяют потенциал твердой фазы на $\Delta\mu^u = \omega^u P$, жидкой на

$$\Delta\mu^l = \begin{cases} \omega^l P_z & r \leq a - \tau \\ \omega^l \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} & a - \tau < r \leq a \end{cases}, \text{ здесь } P \text{ определяется}$$

выражением (3), таким образом, учитывая воздействие капли, получим:

$$\Delta\mu_c^u = \Delta\mu_c^{u\infty} + \frac{\alpha}{1+\alpha} (\omega^u P - \Delta\mu^l).$$

Рассмотрим отдельно области $r \leq a - \tau$ и $a - \tau < r \leq a$. В области $r \leq a - \tau$ давление P определяет-

ся выражением (2), и избыток энергии атомов поверхностного слоя равен:

$$\Delta\mu_c^u = \Delta\mu_c^{u\infty} + \frac{\alpha}{1+\alpha} P (\omega^u - \omega^l),$$

а соответствующий коэффициент σ_{lu} имеет вид:

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^\infty + \rho \frac{\alpha}{1+\alpha} \frac{\sigma_l^\infty}{R} \left(1 + \frac{\tau}{R}\right) \left(1 - \frac{\omega^l}{\omega^u}\right) \quad (11)$$

Аналогичное рассмотрение области $a - \tau < r \leq a$ приводит к результату:

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^\infty + \frac{\rho\alpha}{1+\alpha} \left[\frac{\sigma_l^\infty}{R} \frac{(a-\tau)^2}{2a\tau - \tau^2} \left(1 + \frac{\tau}{R}\right) + \frac{\omega^l}{2\omega^u} \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} \right]. \quad (12)$$

Объединяя выражения (11) и (12) окончательно получим размерную зависимость σ_{lu} .

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^\infty \left[1 - \frac{\rho}{R} \frac{2\alpha}{1+\alpha} \frac{\sigma_l^\infty}{\sigma_{ul}^\infty} \frac{\omega^l}{\omega^u} (1 + \sin\theta) \right] \quad (13)$$

Выражения (5), (7), (9), (13) определяют все величины, входящие в функционал свободной энергии (6). Но в формулы для поверхностных энергий входят параметры τ и ρ - толщины переходных слоев жидкость - пар и подложка - жидкость соответственно. С учетом соотношения (10) было использовано значение $\tau = 0.24$ нм по данным работы [5], а для определения

коэффициента $\rho \frac{2\alpha}{1+\alpha}$ произведено сопоставление величины угла θ , полученной минимизацией (6), с экспериментально наблюдаемым значением в точке $R = 10$ нм. Полученная таким образом толщина граничного слоя подложки, в предположении равного вклада фаз, составляет ~ 0.1 нм, что согласуется с известными представлениями о структуре поверхностного слоя. Рассчитанная на ЭВМ зависимость краевого угла смачивания от радиуса капли для системы Au/C представлена на рис.2 (кривая 1), там же приведены экспериментальные значения θ по данным работы [5], кривой 2 отмечен вклад в эту зависимость энергии упругой деформации подложки. Видно, что влияние упругой деформации незначительно, и соответственно уменьшение краевого угла в основном определяется размерной зависимостью удельных энергий поверхностей раздела. Однако, как видно из (5) вклад упругой энергии $\sim 1/E$, поэтому для подложек с малым модулем Юнга упругая деформация может оказаться существенной, оценки показывают, что для подложек с модулем Юнга $E \sim 10^9$ Н/м² дополнительное отклонение краевого угла смачивания малых капель может достигать 5-6 градусов.

1 С.П. Чижик, Н.Т. Гладких и др., *Поверхность*. 12, 111 (1985).

2 В.М. Розенбаум, С.В. Дукаров, Н.Т. Гладких, *Поверх-*

- ность. 1, 104 (1989).
3. А.И. Русанов, *Коллоидный журнал*. 37 678 (1975).
 4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
 5. Н.Т. Гладких, Л.К. Григорьева, С.В. Дукаров и др., *ФТТ* 31. 13 (1989).

Size effect in wetting an elastically deformable substrate

A.A.Borodin, N.T.Gladkikh, S.V.Dukarov

A wetting angle decrease due both to elastic deformation of a substrate and size dependences of specific energies of liquid vapour and liquid substrate interfaces is considered. These dependences are attributed to the increase of the contribution introduced by the surface layer as compared to the drop volume one, the drop size being decreased. For Au/C system the substrate deformation is shown to make a small contribution to the wetting angle variation.