



Санкт-Петербургский
государственный
университет

Способ определения линейного натяжения из размерной зависимости краевых углов осесимметричных и цилиндрических сидячих капель

Д.В. Татьянаенко, К.Д. Апицин

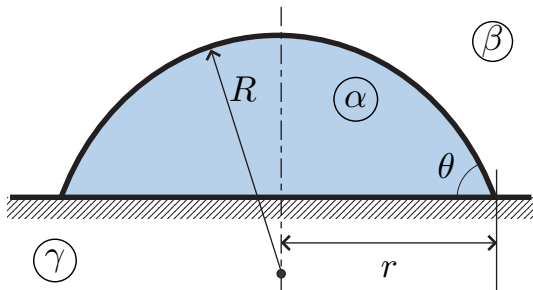
Кафедра статистической физики,
Санкт-Петербургский государственный университет

15-й Всероссийский семинар
«Физико-химия поверхностей и наноразмерных систем»

15–17 апреля 2025 г.

Линейное натяжение сидячих капель

Рассмотрим систему, которая включает в себя каплю, подложку и окружающий пар.



V — объёмы,
 A — площади межфазных поверхностей,
 L — длина линии трёхфазного контакта,
 ω — объёмная плотность Ω ,
 p — давления,
 σ — поверхностные натяжения,
 κ — **линейное натяжение**.

Большой термодинамический потенциал такой системы:

$$\Omega = \underbrace{\omega^\gamma V^\gamma - p^\alpha V^\alpha - p^\beta V^\beta}_{\text{объёмные вклады}} + \underbrace{\sigma^{\alpha\beta} A^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma} A^{\beta\gamma} + \sigma^{\alpha\gamma} A^{\alpha\gamma}}_{\text{поверхностные вклады}} + \underbrace{\kappa L}_{\text{линейный вклад}}.$$

Для капель, имеющих форму шарового сегмента, из условия стационарности Ω в равновесии получается (при выборе поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности $\alpha\beta$)

► формула Лапласа: $p^\alpha - p^\beta = \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R},$

► обобщённое соотношение Юнга: $\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \frac{\kappa}{r} - \frac{\partial \kappa}{\partial r}.$

Большие и малые капли. Линейное натяжение из $\cos \theta(1/r)$

- Для больших капель соотношение Юнга принимает классический вид

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta_{\infty} = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}.$$

- Для малых капель часто [молчаливо] предполагают $\sigma = \text{const}$, $\kappa = \text{const}$:

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \frac{\kappa}{r}.$$

Поверхностные натяжения считаются постоянными и равными для обоих соотношений.

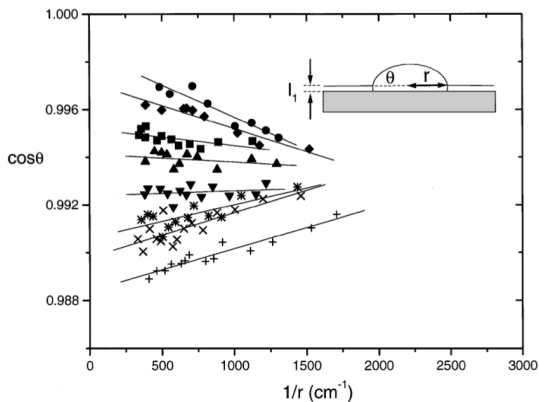
Вычитая одно из другого получим

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

Обычно линейное натяжение вычисляют из угла наклона зависимости косинуса краевого угла от кривизны основания капли:

$$\cos \theta \propto -\frac{\kappa}{\sigma^{\alpha\beta} r}.$$

Такой способ применялся уже в первой работе, учитывавшей влияние линейного натяжения на краевой угол (пузырька): В.С. Веселовский, В.Н. Перцов // ЖФХ 8, 245 (1936).



J.Y. Wang, S. Betelu, B.M. Law // *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3677 (1999)

Copyright ©1999 American Physical Society

Учет зависимости поверхностных натяжений от химического потенциала [однокомпонентного флюида]

Запишем обобщённое соотношение Юнга, предполагая **поверхностные натяжения** взятыми при заданных (T, μ)

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = -\Delta\sigma^\gamma - \frac{\kappa}{r} - \frac{\partial\kappa}{\partial r}, \quad \Delta\sigma^\gamma \equiv \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}.$$

Поверхностные натяжения здесь уже зависят от химического потенциала, так же, как и размер капли. Линейное натяжение κ и $\partial\kappa/\partial r$ также зависят от размера капли/химического потенциала.

Классическое соотношение Юнга для системы **на бинадали** (T, μ_∞)

$$\sigma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty = -\Delta\sigma_\infty^\gamma, \quad \Delta\sigma_\infty^\gamma \equiv \sigma_\infty^{\alpha\gamma} - \sigma_\infty^{\beta\gamma}.$$

Из разности соотношений получим уже

$$\sigma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty - \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \delta\Delta\sigma^\gamma + \frac{\kappa}{r} + \frac{\partial\kappa}{\partial r}, \quad \delta\Delta\sigma^\gamma \equiv \Delta\sigma^\gamma - \Delta\sigma_\infty^\gamma.$$

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

Уже имеем 4 вклада в поправку к $\sigma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty$: $\delta\Delta\sigma^\gamma, \delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta, \kappa/r, \partial\kappa/\partial r$

Зависимости поверхностных натяжений от химического потенциала [однокомпонентного флюида]

Используем уравнение адсорбции Гиббса $d\sigma = -\bar{s} dT - \Gamma d\mu$ в изотермическом случае:

$$\delta\sigma^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\beta} - \sigma_{\infty}^{\alpha\beta} \simeq -\Gamma_{\infty}^{\alpha\beta} \delta\mu, \quad \text{где} \quad \delta\mu \equiv \mu - \mu_{\infty}.$$

Для поверхности твердое тело—флюид используем обобщенное уравнение адсорбции Гиббса (А.И. Русанов, 1992)

$$d\sigma = -\bar{s} dT + \underbrace{(\hat{\gamma} - \sigma \hat{1}) : (d\hat{e} - d\hat{N}_i/N_i)}_{\text{работа поверхностной деформации}} - \Gamma d\mu,$$

где $(\hat{\gamma}$ — тензор механического поверхностного натяжения (поверхностного избытка тензора напряжений), \hat{e} — поверхностный тензор деформации, \hat{N}_i — массовый тензор смещения неподвижного компонента [твердой подложки]. В простом случае постоянной (либо пренебрежимо малой) деформации $d\hat{e} = 0$ и постоянного количества вещества подложки в пределах, ограниченных разделяющей поверхностью, $d\hat{N}_i = 0$, так что $d\sigma = -\bar{s} dT - \Gamma d\mu$ (как для случая флюид—флюид).

Можно рассмотреть и более общий случай, например, для одинаковых изменений \hat{N}_i для поверхностей $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ при изменении химпотенциала флюида μ .

В рассмотренном и таких более общих случаях $\delta\Delta\sigma^{\gamma} \simeq (\Gamma_{\infty}^{\beta\gamma} - \Gamma_{\infty}^{\alpha\gamma}) \delta\mu$.

Оценка размерных поправок к косинусу краевого угла

Из соотношений Гиббса—Дюгема

$$dp = s dT + n d\mu$$

для флюидных фаз α и β в изотермическом случае, считая $n_{\infty}^{\beta} \ll n_{\infty}^{\alpha}$, получим

$$p^{\alpha} - p^{\beta} \simeq n_{\infty}^{\alpha} \delta\mu \quad \text{где} \quad \delta\mu \equiv \mu - \mu_{\infty}.$$

Пользуясь также формулой Лапласа и соотношением $r = R \sin \theta$, заключаем

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = \frac{2\sigma^{\alpha\beta} \sin \theta}{r} \simeq \frac{2\sigma_{\infty}^{\alpha\beta} \sin \theta_{\infty}}{r}, \quad \delta\mu \simeq \frac{2\sigma_{\infty}^{\alpha\beta} \sin \theta_{\infty}}{n_{\infty}^{\alpha} r} = \mathcal{O}(1/r).$$

Анализируя аналогично уравнение линейной адсорбции, можно показать, что

$$\frac{\partial \kappa}{\partial r} = \mathcal{O}((\delta\mu)^2) = \mathcal{O}(1/r^2).$$

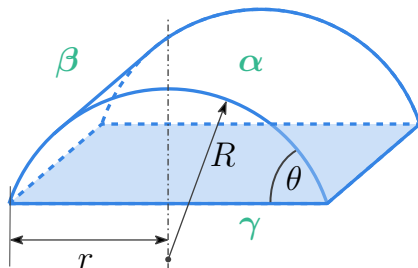
Т. о., 3 из 4-х поправок к $\sigma_{\infty}^{\alpha\beta} \cos \theta_{\infty}$ являются поправками первого порядка по $1/r$:

$$\delta\Delta\sigma^{\gamma} = \mathcal{O}(1/r), \quad \delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \mathcal{O}(1/r), \quad \kappa/r = \mathcal{O}(1/r), \quad \partial\kappa/\partial r = \mathcal{O}(1/r^2)$$

Можно показать, что при $r \rightarrow \infty$, угол наклона зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ равен

$$- \underbrace{\kappa_{\infty}/\sigma_{\infty}^{\alpha\beta}}_{\text{вклад линейного натяжения}} - \underbrace{2 \sin \theta_{\infty} (\Gamma_{\infty}^{\beta\gamma} - \Gamma_{\infty}^{\alpha\gamma} - \Gamma_{\infty}^{\alpha\beta} \cos \theta_{\infty})/n_{\infty}^{\alpha}}_{\text{вклад адсорбций}}.$$

Интерес к цилиндрическим каплям



Для равновесной цилиндрической капли имеем

► формулу Лапласа: $p^\alpha - p^\beta = \frac{\sigma^{\alpha\beta}}{R}$,

► обобщённое соотношение Юнга: $\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} \frac{\kappa}{r} - \frac{\partial \kappa}{\partial r}$.

Учитывая зависимость поверхностных натяжений от химпотенциала, получим

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

Угол наклона зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ при $r \rightarrow \infty$ равен

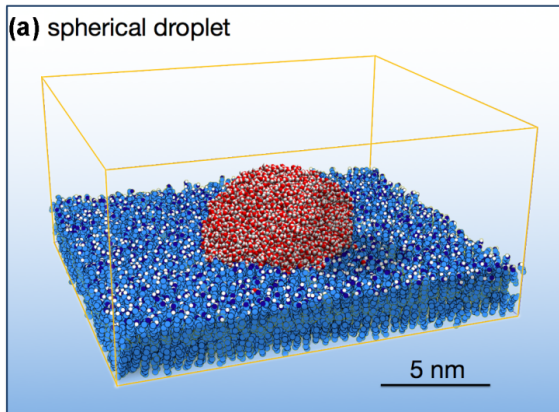
$$-\frac{\kappa_\infty}{\sigma_\infty^{\alpha\beta}} - \sin \theta_\infty (\Gamma_\infty^{\beta\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty) / n_\infty^\alpha.$$

Интерес к цилиндрическим каплям

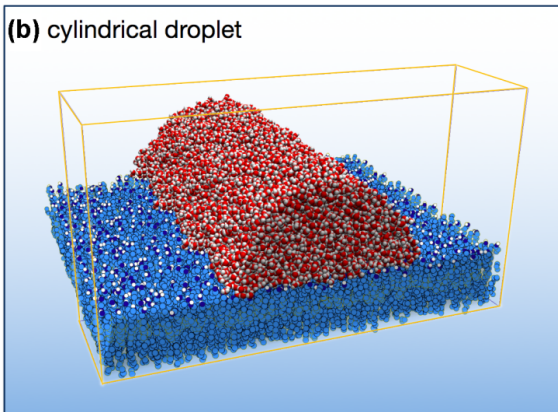
Цилиндрические капли являются популярным объектом молекулярно-динамического моделирования:

- ▶ легко использовать периодическое граничное условие;
- ▶ предполагается отсутствие влияния линейного натяжения (строго говоря, верно только в первом порядке по $1/r$).

(a) spherical droplet



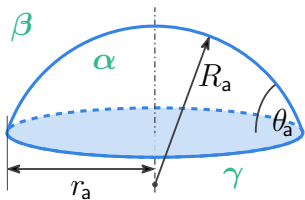
(b) cylindrical droplet



M. Kanduč, L. Eixeres, S. Liese, R.R. Netz // *Phys. Rev. E* **98**, 032804 (2018)

Copyright ©2018 American Physical Society

Равновесные осесимметричные и цилиндрические капли



$$\blacktriangleright p^\alpha - p^\beta = \frac{2\sigma_a^{\alpha\beta}}{R_a},$$

$$\blacktriangleright \sigma_a^{\alpha\beta} \cos \theta_a = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \frac{\kappa_a}{r_a} - \frac{\partial \kappa_a}{\partial r_a},$$

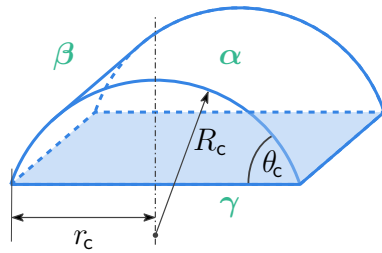
▶ линейное приближение:

$$\cos \theta_\infty - \cos \theta_a \simeq \frac{\kappa_a}{\sigma_\infty^{\alpha\beta} r_a},$$

$$\kappa_a \equiv \kappa_\infty +$$

$$+ \frac{2\sigma_\infty^{\alpha\beta} \sin \theta_\infty}{n_\infty^{\alpha\beta}} (\Gamma_\infty^{\beta\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty).$$

κ_a, κ_c — так называемые кажущиеся линейные натяжения.



$$\blacktriangleright p^\alpha - p^\beta = \frac{\sigma_c^{\alpha\beta}}{R_c},$$

$$\blacktriangleright \sigma_c^{\alpha\beta} \cos \theta_c = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \frac{\partial \kappa_c}{\partial r_c},$$

▶ линейное приближение:

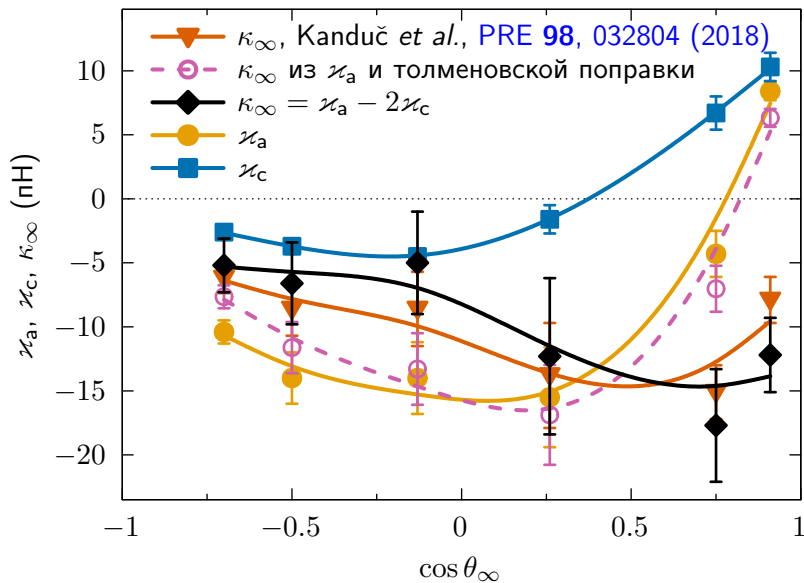
$$\cos \theta_\infty - \cos \theta_c \simeq \frac{\kappa_c}{\sigma_\infty^{\alpha\beta} r_c},$$

$$\kappa_c \equiv \frac{\sigma_\infty^{\alpha\beta} \sin \theta_\infty}{n_\infty^{\alpha\beta}} (\Gamma_\infty^{\beta\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty).$$

Линейное натяжение из данных $\cos \theta(1/r)$ в двух геометриях

Сопоставляя выражения для «кажущихся линейных натяжений» κ_a и κ_c , получаем

$$\kappa_\infty = \kappa_a - 2\kappa_c.$$



Данные молекулярно-динамических расчетов взяты из работы
M. Kanduč, L. Eixeres, S. Liese, R.R. Netz // *Phys. Rev. E* **98**, 032804 (2018).

Уход от классического соотношения Юнга: прямое сопоставление результатов измерений для двух геометрий

Можно рассмотреть разность обобщённых соотношений Юнга для двух разных геометрий:

$$\sigma_c^{\alpha\beta} \cos \theta_c - \sigma_a^{\alpha\beta} \cos \theta_a = \frac{\kappa_a}{r_a} + \frac{\partial \kappa_a}{\partial r_a} - \frac{\partial \kappa_c}{\partial r_c}.$$

Здесь все величины берутся при одинаковых значениях температуры и химического потенциала! Это соответствует в первом порядке по $\delta\mu$ (или $1/r_a$) каплям $R_c \simeq R_a/2$ ($r_c \simeq r_a/2$). В первом же порядке по $1/r_a$ это даёт

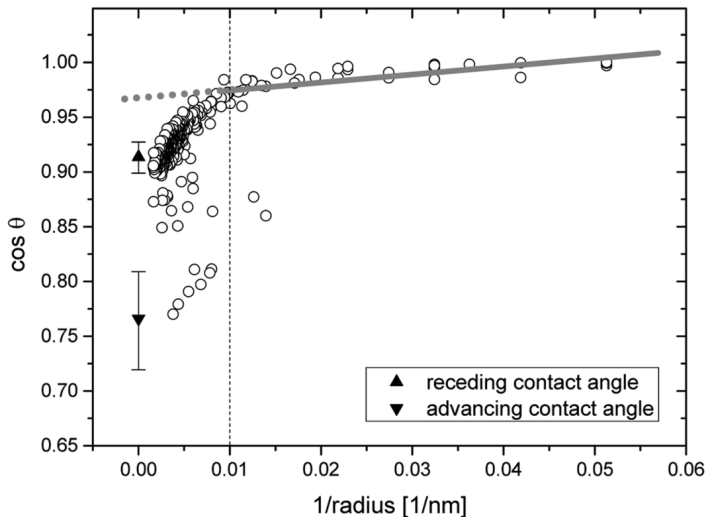
$$\cos \theta_c \Big|_{R_c=R_a/2} - \cos \theta_a \Big|_{R_a} \simeq \frac{\kappa_\infty}{\sigma_\infty^{\alpha\beta} r_a}, \quad \cos \theta_c \Big|_{r_c=r_a/2} - \cos \theta_a \Big|_{r_a} \simeq \frac{\kappa_\infty}{\sigma_\infty^{\alpha\beta} r_a}.$$

Таким способом линейное натяжение можно находить напрямую, а не вычитая один коэффициент наклона из другого. При этом

- ▶ все вклады, связанные с изменениями поверхностных натяжений, сокращаются;
- ▶ график разности $\cos \theta_c - \cos \theta_a$ от $1/r_a$ стартует из точки $(0,0)$; нет неизвестной при моделировании точки $\cos \theta_\infty$ при $1/r_a \rightarrow 0$.

Преимущество при нелинейной зависимости $\cos \theta_{a,c}(1/r_{a,c})$

При нелинейной зависимости $\cos \theta_a(1/r_a)$ или/и $\cos \theta_c(1/r_c)$ возможны ситуации, когда линейная аппроксимация $\cos \theta_{a,c}(1/r_{a,c})$ неплохо работает в области наноразмерных капель, но не соответствует асимптотической при $1/r_{a,c} \rightarrow 0$:



Copyright ©2013 American Chemical Society

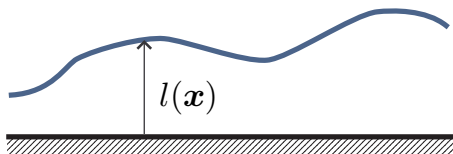
Зависимость косинуса краевого угла малых сидячих осесимметричных капель нелетучей ионной жидкости (иодид 1-бутил-3-метилмедазолия, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{IN}_2$) на кремниевой подложке от кривизны линии трехфазного контакта $1/r_a$ по данным AFM-измерений в работе L.-O. Heim, E. Bonaccorso // *Langmuir* **29**, 14147 (2013).

Interface displacement model

Для верификации предлагаемого способа нахождения линейного натяжения используем interface displacement модель (метод функционала профиля толщины плёнки):

$$\Omega^{(ID)}[l(\mathbf{x}); T, \mu] = \underbrace{\Omega^\gamma - p^\beta V_{\text{tot}}}_{\text{объёмная часть}} + \underbrace{\int \left[-n_\infty^\alpha \delta\mu l(\mathbf{x}) + \sigma_\infty^{\alpha\gamma} + \sigma_\infty^{\alpha\beta} \sqrt{1 + (\nabla l)^2} \right]}_{\text{поверхностная часть}} + \underbrace{\int U(l(\mathbf{x}))}_{\text{тонкоплёночный вклад}} d^2x,$$

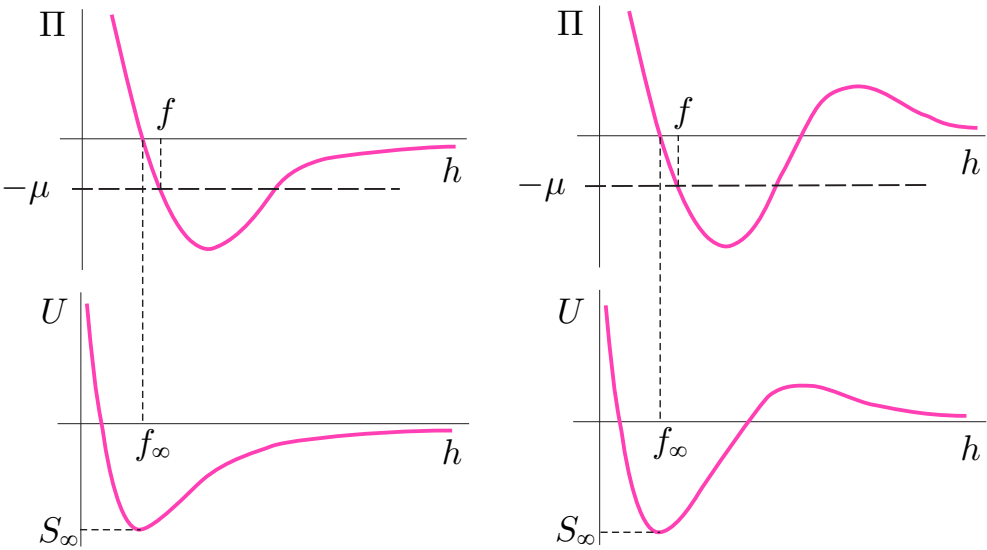
где $l(\mathbf{x})$ локальная толщина профиля плёнки в точке \mathbf{x} поверхности подложки,



$U(h)$ — межповерхностный потенциал, связанный с расклинивающим давлением $\Pi(h)$ формулой:

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

Межповерхностный потенциал и расклинивающее давление в системе с частичным смачиванием



Межповерхностный потенциал $\tilde{U}(h) \equiv U(h)/\sigma_\infty^{\alpha\beta}$ и соответствующее расклинивающее давление $\tilde{\Pi}(h) \equiv \Pi(h)/\sigma_\infty^{\alpha\beta}$ для частично смачиваемой поверхности (схематическое изображение).

Уравнения Эйлера—Лагранжа

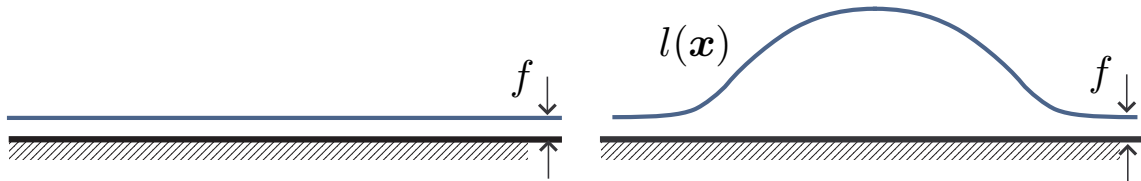
Уравнения Эйлера—Лагранжа для $\Omega^{(1D)}[l(x); T, \mu]$:

$$\underbrace{-\sigma_{\infty}^{\alpha\beta} \left(\frac{d}{dx} + \frac{1}{x} \right) \frac{l_x}{\sqrt{1+l_x^2}}}_{\text{капиллярное давление}} - \Pi(l(x)) = n_{\infty}^{\alpha} \delta\mu \quad (= p^{\alpha} - p^{\beta}) \quad (\text{осесимметричная}),$$

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

Граничные условия: $l_x(0) = 0$, $l_x \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0$.

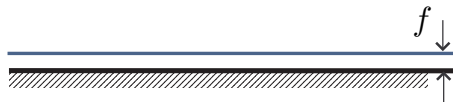
Существует два решения: тривиальное, соответствующее плёнке постоянной толщины и нетривиальное, соответствующее капле на «подстилающей» плёнке:



Тривиальное решение

В обеих геометриях совпадает и соответствует плёнке некоторой постоянной толщины f :

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



Тривиальное решение — равновесное состояние поверхности $\beta\gamma$ подложки в контакте с газом, а плёнка толщины f соответствует равновесному значению адсорбции

$$\Gamma^{\beta\gamma} = (n^\alpha - n^\beta)f \approx n_\infty^\alpha f.$$

Равновесное поверхностное натяжение твёрдое тело—газ в рамках модели:

$$\sigma^{\beta\gamma} = \sigma_\infty^{\alpha\gamma} + \sigma_\infty^{\alpha\beta} + U(f) - n_\infty^\alpha f \delta\mu.$$

Таким образом, тривиальное решение позволяет получать равновесные значения адсорбции $\Gamma^{\beta\gamma}$ и поверхностного натяжения $\sigma^{\beta\gamma}$.

Т. к. толщина пленки f зависит от значения химического потенциала μ , то величина адсорбции $\Gamma^{\beta\gamma}$ и поверхностное натяжение $\sigma^{\beta\gamma}$ тоже. В пределе $\mu \rightarrow \mu_\infty$

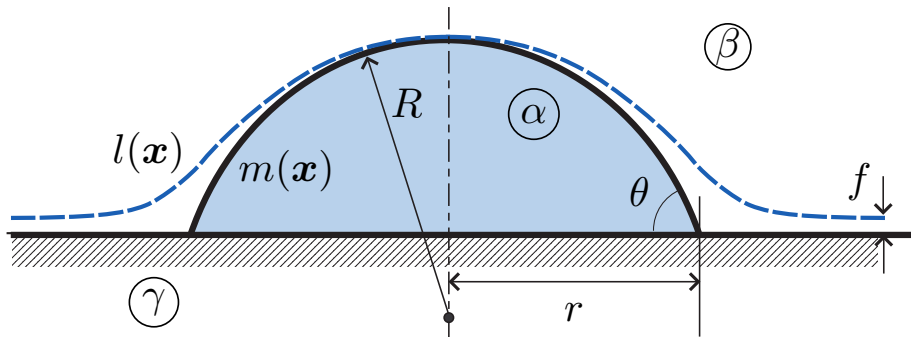
$$f \rightarrow f_\infty, \quad \Gamma^{\beta\gamma} \rightarrow \Gamma_\infty^{\beta\gamma} = n_\infty^\alpha f_\infty, \quad \sigma^{\beta\gamma} \rightarrow \sigma_\infty^{\beta\gamma} = \sigma_\infty^{\alpha\gamma} + \sigma_\infty^{\alpha\beta} + U(f_\infty),$$

$$\text{равновесный коэффициент растекания} \quad S_\infty \equiv \sigma_\infty^{\beta\gamma} - \sigma_\infty^{\alpha\gamma} - \sigma_\infty^{\alpha\beta} = U(f_\infty).$$

$\Gamma^{\beta\gamma}$ — это единственная (из трех) ненулевая адсорбция, а $\sigma^{\beta\gamma}$ — единственное (из трех) поверхностное натяжение, которое здесь зависит от μ и дает вклад в размерную зависимость краевого угла θ .

Нетривиальное решение

В нетривиальном случае, численно решая уравнения, можно получить профили сидячей капли $l(x)$:



Далее, пользуясь формулами Лапласа, нетривиальным решениям можно сопоставить «макроскопические» профили $m(x)$:

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

Сопоставление происходит из условий $l(0) = m(0)$. R находим из формул Лапласа соответствующей геометрии.

Линейное натяжение бесконечно большой капли

Для линейного натяжения бесконечно большой капли может быть получено точное выражение:

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

где $f_{\infty} \equiv f|_{\mu=\mu_{\infty}}$ — толщина «подстилающей» плёнки под бесконечно большой каплей (глобальный минимум потенциала $U(h)$),

$\tilde{U} \equiv U/\sigma_{\infty}^{\alpha\beta}$ — обезразмеренный межповерхностный потенциал,

$\tilde{S}_{\infty} \equiv S_{\infty}/\sigma_{\infty}^{\alpha\beta} = \tilde{U}(f_{\infty})$ — безразмерный равновесный коэффициент растекания (значение обезразмеренного потенциала $\tilde{U}(h)$ в его глобальном минимуме f_{∞}).

H.T. Dobbs, J.O. Indekeu // *Physica A* **201**, 457 (1993),

D.V. Tatyantenko, A.K. Shchekin // *Interfacial Phenom. Heat Transfer* **5**, 113 (2017).

К этому значению при $\delta\mu \rightarrow +0$ ($r \rightarrow \infty$) стремятся линейные натяжения

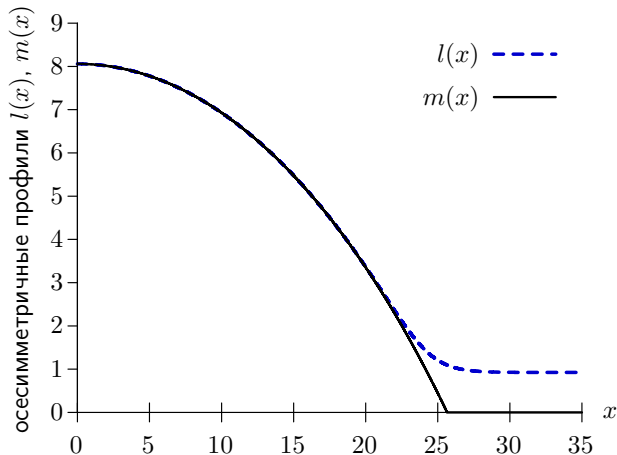
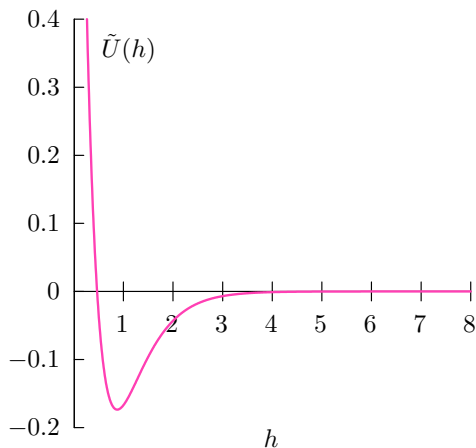
$\tilde{\kappa}_a \equiv \kappa_a/\sigma_{\infty}^{\alpha\beta}$ и $\tilde{\kappa}_c \equiv \kappa_c/\sigma_{\infty}^{\alpha\beta}$ осесимметричной и цилиндрической капель.

Модельный потенциал и профили капель (вариант 1)

Для проведения численных расчётов был использован короткодействующий межповерхностный потенциал

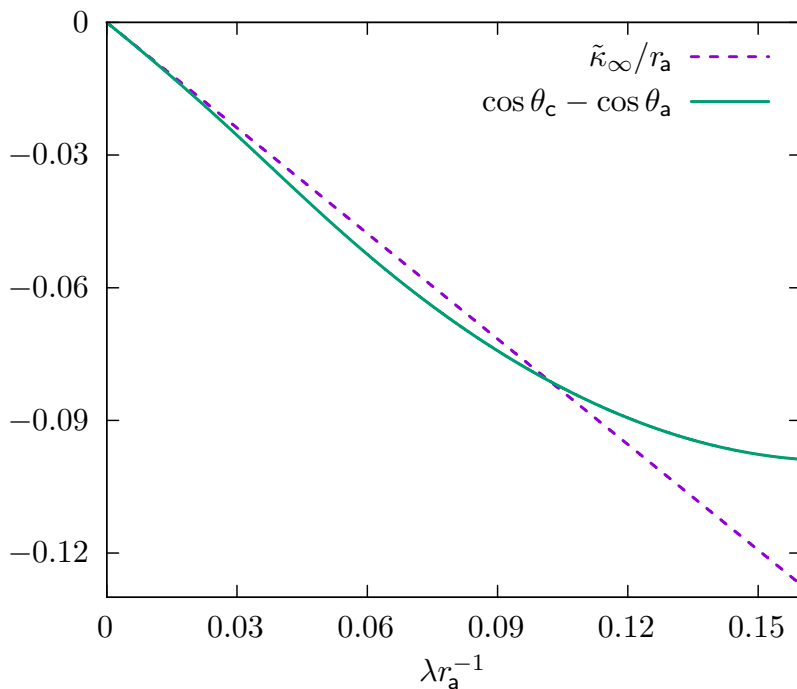
$$\tilde{U}(h) \equiv U(h)/\sigma_{\infty}^{\alpha\beta} = Ae^{-h/\lambda} + Be^{-2h/\lambda} + Ce^{-3h/\lambda}.$$

H.T. Dobbs // *Int. J. Mod. Phys. B* **13**, 3255 (1999)



Значения параметров: $A = 0$, $B = -3,0$, $C = 4,8$, $\lambda = 1,0$.

Краевые углы и линейное натяжение (вариант 1)



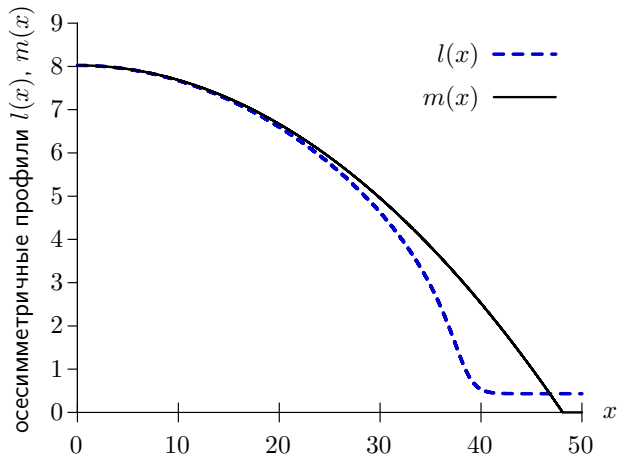
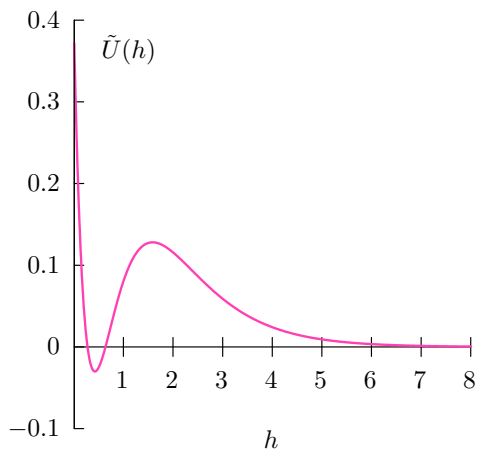
Вычисленное в рамках модели линейное натяжение: $\tilde{\kappa}_\infty / \lambda \equiv \kappa_\infty / \sigma_\infty^{\alpha\beta} \lambda = -0.795$.

Модельный потенциал и профили капель (вариант 2)

Для проведения численных расчётов был использован короткодействующий межповерхностный потенциал

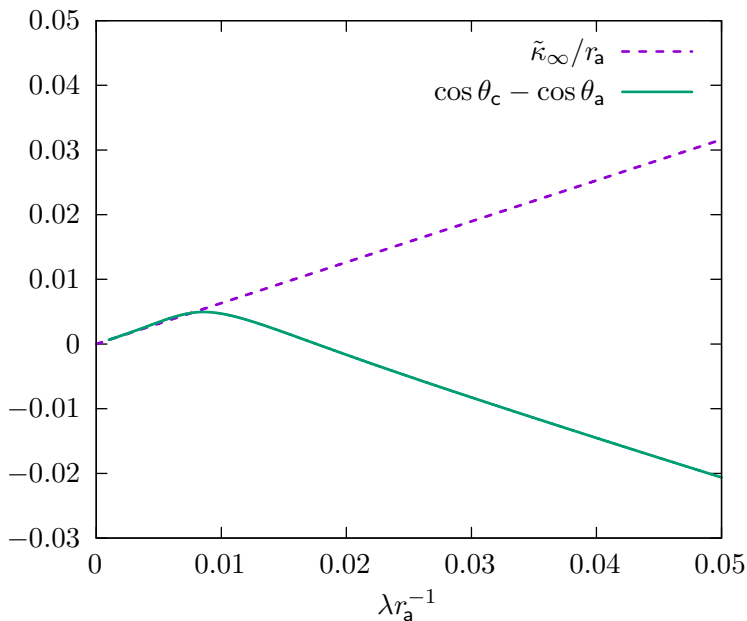
$$\tilde{U}(h) \equiv U(h)/\sigma_{\infty}^{\alpha\beta} = Ae^{-h/\lambda} + Be^{-2h/\lambda} + Ce^{-3h/\lambda}.$$

H.T.Dobbs // *Int. J. Mod. Phys. B* **13**, 3255 (1999)



Значения параметров: $A = 1, 4$, $B = -4, 5$, $C = 3, 5$, $\lambda = 1, 0$.

Краевые углы и линейное натяжение (вариант 2)



Вычисленное в рамках модели линейное натяжение: $\tilde{\kappa}_\infty / \lambda \equiv \kappa_\infty / \sigma_\infty^{\alpha\beta} \lambda = 0.632$.

Здесь зависимость $\cos \theta_c - \cos \theta_a$ от $1/r_a$ быстро «разворачивается» в другую сторону. Это связано со сменой знака линейного натяжения с уменьшением размера капли (при заданном виде потенциала и значениях параметров).

Результаты

- ▶ Широко используемый способ нахождения линейного натяжения из наклона $\cos \theta_a \propto \kappa_a / \sigma_\infty^{\alpha\beta} r_a$ дает значение «кажущегося линейного натяжения»

$$\kappa_a \equiv \kappa_\infty + \frac{2\sigma_\infty^{\alpha\beta} \sin \theta_\infty}{n_\infty^\alpha} (\Gamma_\infty^{\beta\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty),$$

включающего эффект адсорбций (зависимостей поверхностных натяжений от размера капли). Аналогичный способ для цилиндрических капель дает

$$\kappa_c \equiv \frac{\sigma_\infty^{\alpha\beta} \sin \theta_\infty}{n_\infty^\alpha} (\Gamma_\infty^{\beta\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\gamma} - \Gamma_\infty^{\alpha\beta} \cos \theta_\infty).$$

Отсюда [истинное] линейное натяжение прямой линии: $\kappa_\infty = \kappa_a - 2\kappa_c$.

- ▶ Комбинируя данные для осесимметричных и цилиндрических капель, можно найти истинное линейное натяжение прямой линии трехфазного контакта κ_∞ :

$$\cos \theta_c \Big|_{R_c=R_a/2} - \cos \theta_a \Big|_{R_a} \simeq \frac{\kappa_\infty}{\sigma_\infty^{\alpha\beta} r_a} \quad \text{или} \quad \cos \theta_c \Big|_{r_c=r_a/2} - \cos \theta_a \Big|_{r_a} \simeq \frac{\kappa_\infty}{\sigma_\infty^{\alpha\beta} r_a}.$$

- ▶ Предложенный способ верифицирован с использованием interface displacement модели с короткодействующим межповерхностным потенциалом.



D.V. Tatyanyanenko, K.D. Apitsin, *Line tension from dual-geometry sessile droplet measurements: Combining contact-angle size-dependence data for axisymmetric and cylindrical droplets to determine the line tension //* *Phys. Rev. E* **111**, 035503 (2025). DOI: 10.1103/PhysRevE.111.035503.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-13-00151, <https://rscf.ru/project/22-13-00151/>.

Авторы благодарят Н.А. Волкова (кафедра статистической физики СПбГУ) и М.С. Половинкина (кафедра статистической физики СПбГУ → AI for Material Design, Сколтех) за полезные обсуждения в процессе работы по проекту и рукописи статьи.