

СТРУКТУРА МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ИСПАРЯЮЩЕЙСЯ С ШЕРОХОВАТОЙ ПОДЛОЖКИ КАПЛИ КАК ВОЗМОЖНАЯ ПРИЧИНА ГИСТЕРЕЗИСА КРАЕВОГО УГЛА

И. Н. Павлов, И. Л. Расковская, А. В. Толкачев*

*Национальный исследовательский университет «МЭИ»
111250, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 июня 2016 г.

На основе рефракционных изображений испаряющейся на шероховатой подложке капли одновременно вдоль всего периметра линии контакта наблюдалась динамика микрорельефа ее поверхности, краевого угла и деформаций контактной линии, что позволило сделать вывод о непосредственной связи структуры микрорельефа с явлением гистерезиса краевых углов и скачкообразным характером деформации линии контакта. Предложен возможный механизм возникновения гистерезиса угла смачивания при испарении капли и получены соотношения, определяющие диапазон возможных краевых углов при известных параметрах микрорельефа.

DOI: 10.7868/S0044451017040058

Информация о свойствах и состоянии поверхностей на межфазных границах лежит в основе ряда современных технологий, поэтому поверхностные явления представляют собой в настоящее время один из самых актуальных объектов исследования [1–5]. Очевидно, микронеоднородности поверхности в месте своей локализации будут влиять на краевые углы смачивания, поэтому значения локальных углов смачивания и параметры микрорельефа поверхности капли в области контактной линии могут служить информативными параметрами при определении количественных характеристик поверхности твердой подложки. Кроме того, самостоятельный интерес представляют явления задержки и смещения контактной линии [6], имеющие место при испарении капли и сопровождающиеся изменением локальных значений краевого угла и микрорельефа как во времени, так и вдоль контактной линии. В большом количестве работ, например [7–12], указывается на существование гистерезиса краевого угла при испарении капли на шероховатой подложке, однако не рассматривается детально механизм его возникновения. В данной работе сделана попытка объяснить существование некоторого диапазона возможных углов смачивания и скачкообраз-

ный характер деформации линии трехфазного контакта (ЛТК) при испарении капли с точки зрения структуры микрорельефа поверхности капли в области ЛТК.

Для количественного анализа наблюдаемых при испарении капли явлений в работе была использована экспериментальная методика, позволяющая на основе анализа рефракционных изображений восстанавливать характерные параметры глобального рельефа капли и микрорельефа в области контактной линии, измерять значения краевого угла и наблюдать динамику деформаций ЛТК.

В эксперименте применялась схема вертикального зондирования [13] капли на прозрачной шероховатой подложке широким коллимированным лазерным пучком диаметром 8 мм (рис. 1). Установка состояла из гелий-неонового лазера фирмы JDSU мощностью 10 мВт, оптической системы формирования широкого коллимированного пучка заданного диаметра, поворотной призмы, с помощью которой пучок направлялся вертикально, прозрачной стеклянной подложки, на которую помещается исследуемая капля, экрана и цифровой фотокамеры. Расстояние от подложки 2 до экрана 4 варьировалось в широких пределах (от 20 до 300 мм), так как по мере испарения капли ее высота уменьшалась и, следовательно, увеличивался радиус кривизны преломляющей поверхности, поэтому для того, чтобы получить четкий контур рефракционного изображения, экран

* E-mail: raskovskail@mail.ru

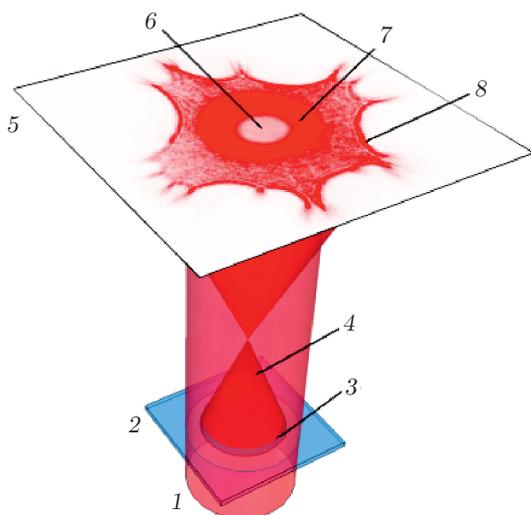


Рис. 1. Схема зондирования капли: 1 — широкий коллимированный лазерный пучок, 2 — прозрачная подложка, 3 — исследуемая капля, 4 — рефрагированная часть пучка, 5 — экран, 6 — прямотеневое изображение капли, 7 — прошедшая без отклонения часть пучка, 8 — контур рефракционного изображения

необходимо было удалять от подложки. В экспериментах исследовались капли дистиллированной воды, водного раствора поваренной соли и сахара, раствора глицерина в воде и чистого глицерина. Объем капли составлял 10 мкл, диаметр ЛТК при этом был около 4 мм для водных растворов и около 2.5 мм для глицерина. Кроме того, использовались подложки с различными параметрами шероховатости. Вследствие сравнительно небольшой плотности мощности излучения, попадающего на каплю, и низкого коэффициента поглощения воды и остальных прозрачных жидкостей для длины волны 633 нм, можно пренебречь нагреванием капли испаряющейся жидкости лазерным излучением, которое используется для ее зондирования.

Некоторые ограничения этого метода визуализации связаны с тем, что подложка предполагается прозрачной, но тем не менее это не препятствует выявлению основных закономерностей, относящихся к характеру микрорельефа в области контактной линии при испарении капли.

При зондировании широким коллимированным лазерным пучком каплю указанных выше жидкостей наблюдались характерные изображения, одно из которых для капли дистиллированной воды на стекле с шероховатостью порядка 10 нм показано на рис. 2а. В центре приведенной рефракционной картины наблюдается прямотеневое изображение капли

на фоне небольшого светлого пятна, радиус которого равен радиусу зондирующего пучка. Контур прямотеневого изображения представляет собой контур ЛТК, по движению которого можно наблюдать динамику контакта.

Собственно рефракционное изображение формируется жидкостной линзой, которой является сама капля, и имеет характерный контур, состоящий из участков дуг разного радиуса кривизны. Максимальный радиус изображения R определяется рефракционным отклонением лучей и зависит от показателя преломления жидкости n , расстояния до экрана z и максимального угла наклона касательной к поверхности капли. В условиях эксперимента для наблюдаемой формы капли максимальный угол наклона касательной соответствовал периметру основания капли и, соответственно, был равен краевому углу θ , который в соответствии с терминологией [8, 9] представляет собой видимый или кажущийся угол (apparent angle). Как показано в Приложении А, максимальный радиус изображения $R(\theta)$ (см. рис. 2б) определяется соотношением (1):

$$R(\theta) = z(n - 1) \operatorname{tg} \theta. \quad (1)$$

Анализ рефракционного изображения методом численного моделирования на основе соотношений (А.8) Приложения А позволил установить, что дугообразные участки контура (рис. 2б) формируются из-за наличия в области ЛТК микронеоднородностей рельефа поверхности испаряющейся капли в виде вогнутых участков с характерным размером 10–100 мкм. Существование таких вогнутых участков в виде «арок» подтверждается непосредственным наблюдением в микроскоп (рис. 2в — вид на каплю сверху). На рис. 2г представлен типичный вид вогнутого участка в области ЛТК и указаны его основные параметры. Условно для краткости будем называть структуру микрорельефа, представленного на рис. 2г, «арочной» структурой, а вогнутые участки микрорельефа — «арками» или выемками.

Формирование характерного контура на рефракционном изображении объясняется тем, что в области сопряжения вогнутого участка большой кривизны с выпуклой поверхностью капли образуется складка, которая при зондировании лазерным пучком, в соответствии с [14] отображается в каустику, причем форма каустики примерно повторяет изгиб «арки». То есть яркий контур рефракционного изображения представляет собой участки каустик, образующихся при наличии вогнутых участков арочного типа на поверхности капли вблизи ЛТК. Складке $3'$

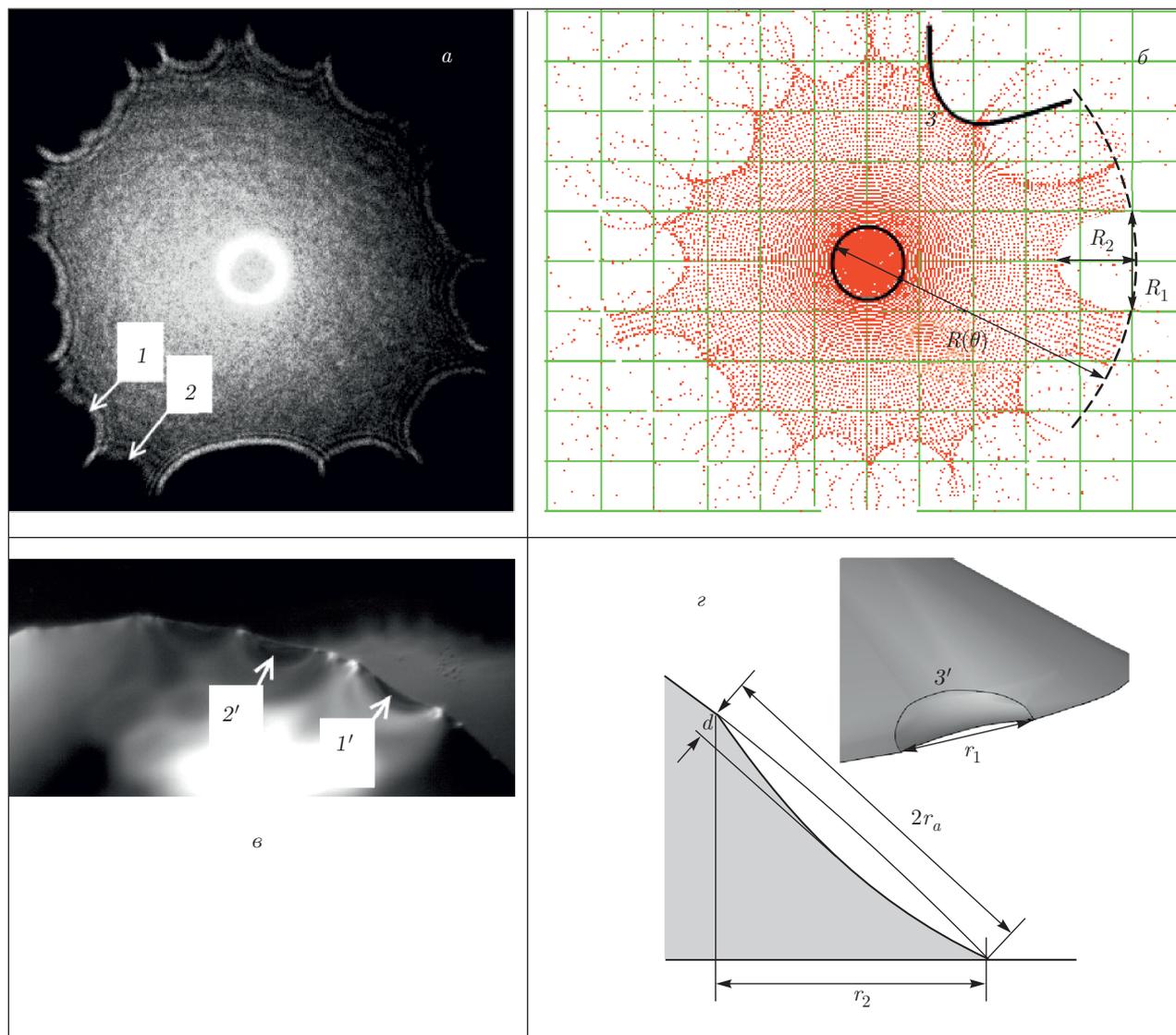


Рис. 2. Характерные рефракционные изображения и соответствующий микрорельеф поверхности капли дистиллированной воды: *a*) экспериментальное изображение, где 1, 2 — дугообразные участки каустик; *б*) моделирование рефракционного изображения; *в*) изображение участка ЛТК капли, полученное с помощью микроскопа, где 1', 2' — «арки», соответствующие участкам 1, 2 на изображении *a*; *г*) характерные параметры «арки»

на рис. 2*г* соответствует участок каустики 3, выделенный на рис. 2*б* жирной линией.

В рамках предложенной модели поверхности капли характерные азимутальные и радиальные размеры $r_{1,2}$ «арок» можно оценить на основе данных эксперимента, рассматривая каплю как увеличительную линзу.

Очевидно, азимутальные размеры неоднородностей рельефа на краю капли будут отображаться, сохраняя свой угловой размер, с увеличением

$$\Gamma_1 = \frac{R(\theta)}{r_0}. \tag{2}$$

Увеличение радиальных размеров неоднородности Γ_2 находится в предположении, что профиль «базовой» поверхности капли в области ЛТК аппроксимируется квадратичной зависимостью вида

$$h(r) = h_0 \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right), \tag{3}$$

где h_0 — параметр профиля в области ЛТК. Из выкладок, приведенных в Приложении В, следует, что

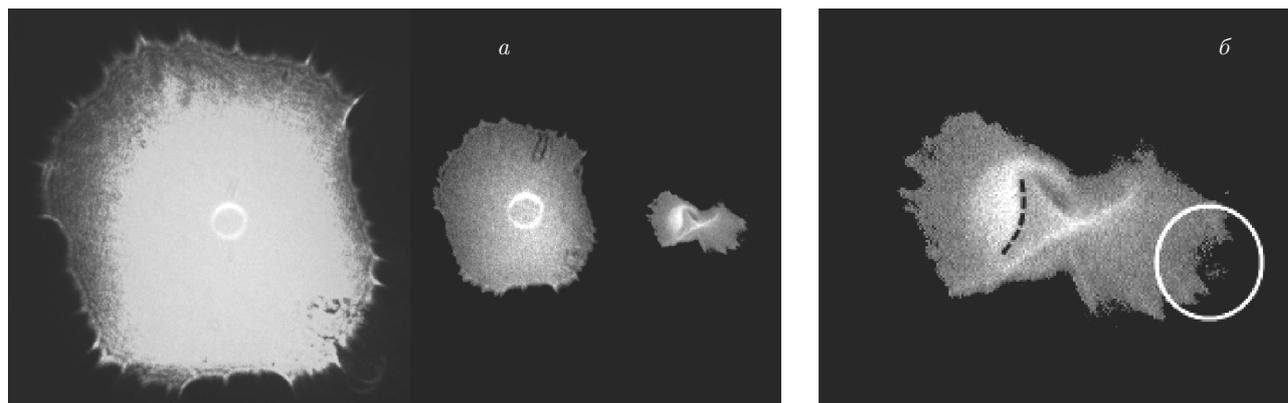


Рис. 3. Динамика рефракционного изображения (а) при испарении капли дистиллированной воды с шероховатой подложки и скачкообразная деформация ЛТК. Деформированный участок ЛТК выделен на рис. б штриховой линией

$\Gamma_2 = \Gamma_1$, и характерные азимутальный r_1 и радиальный r_2 размеры «арок» могут быть получены на основе экспериментальных данных как

$$r_{1,2} = r_0 \frac{R_{1,2}}{R(\theta)}, \quad (4)$$

где $R_{1,2}$ — соответственно азимутальный и радиальный размеры соответствующего участка каустики на изображении (см. рис. 2б).

На рис. 3 показана одна из реализаций динамики рефракционных изображений, соответствующих трем последовательным моментам времени в процессе испарения капли дистиллированной воды с шероховатой поверхности. Анализ множества реализаций показал, что средние значения характерных размеров «арок» тем больше, чем больше степень шероховатости подложки, в то же время на одном и том же изображении могут наблюдаться как сильно «изрезанные», так и более гладкие участки. На рис. 3б крупным планом показано изображение, позволяющее наблюдать деформацию ЛТК. В момент деформации происходит непосредственно наблюдаемый сдвиг участка ЛТК (выделен штриховой линией) и увеличение краевого угла на этом участке, которое регистрируется по скачкообразному увеличению локального радиуса $R(\theta)$ в соответствующем секторе изображения (обведен на рис. 3б).

Как следует из анализа множества экспериментальных реализаций, скачкообразная деформация ЛТК происходит преимущественно на том участке, который соответствует наиболее «гладкому» сегменту рефракционного изображения, т. е. там, где «арки» имеют относительно небольшие размеры и их «концентрация» на соответствующем участке ЛТК меньше, чем на других. Иногда наблюдалось

сглаживание сегмента рефракционного изображения непосредственно перед деформацией ЛТК на соответствующем участке.

Наблюдение динамики рефракционных изображений позволило сделать предположение о непосредственной связи структуры микрорельефа и динамики ЛТК. Результаты эксперимента дают основания предполагать, что наличие вогнутых участков на поверхности капли в области линии контакта и их размеры влияют на задержку смещения ЛТК и обуславливают гистерезис краевого угла при испарении капли.

Рассмотрим возможный механизм возникновения гистерезиса краевого угла при наличии микрорельефа «арочного» типа в области ЛТК.

Основываясь на теории Юнга – Лапласа и термодинамическом подходе Гиббса, будем считать, что равновесный краевой угол θ_0 (угол Юнга) определяется условием компенсации сил, действующих на ЛТК:

$$\cos \theta_0 = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \equiv \frac{\tau}{\sigma}, \quad (5)$$

где $\sigma_{lg} \equiv \sigma$ — удельная плотность свободной энергии поверхности жидкость–газ или коэффициент поверхностного натяжения жидкости, σ_{sg} и σ_{sl} — удельные свободные энергии поверхностей соответственно твердое тело–газ и твердое тело–жидкость, τ — сила адгезии в терминологии Юнга [10]. При испарении капли динамический краевой угол θ является отступающим углом (receding angle), в соответствии с терминологией [8,9]. Данный факт может быть выражен следующим эмпирическим соотношением:

$$\cos \theta = \frac{\tau + \psi}{\sigma} = \cos \theta_0 + \frac{\psi}{\sigma}, \quad (6)$$

выражающим условие компенсации сил, действующих на единицу длины ЛТК, где ψ играет роль «силы сопротивления», которую надо преодолеть для начала движения ЛТК [7, 10]. При испарении капли краевой угол θ может изменяться в некотором диапазоне за счет пиннинга [6, 11, 12] линии контакта, т. е. при постоянном радиусе капли. Термин гистерезис краевого угла при испарении в данном случае означает существование диапазона углов от θ_0 до θ_{min} , где θ_{min} соответствует скачкообразной деформации ЛТК.

При испарении капли наличие силы ψ можно объяснить появлением вогнутых участков микрорельефа поверхности капли в области ЛТК, обуславливающих возникновение капиллярных явлений. Из-за отрицательной кривизны поверхности «арок» возникает сила капиллярного давления, которая препятствует сдвигу ЛТК при уменьшении краевого угла. Если на длину L линии контакта приходится N одинаковых выемок, то, как следует из Приложения С, суммарная сила f , действующая на единицу длины ЛТК равна

$$f = \frac{4\sigma d}{r_2} \frac{Nr_1}{L}. \quad (7)$$

В соответствии с Приложением С

$$\psi = f \sin \theta \quad (8)$$

и условие равновесия сил (6), действующих на единицу длины ЛТК, определится соотношением

$$\sigma \cos \theta = \sigma \cos \theta_0 + \frac{4\sigma d}{r_2} \frac{Nr_1}{L} \sin \theta. \quad (9)$$

Преобразуем (9) к виду

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \alpha \sin \theta,$$

где введено обозначение

$$\alpha = \frac{4d}{r_2} \frac{Nr_1}{L}. \quad (10)$$

Решение (10), определяющее диапазон возможных краевых углов θ в зависимости от значения параметра α , имеет вид

$$\cos \theta = \frac{\cos \theta_0 \pm \alpha \sqrt{\alpha^2 + \sin^2 \theta_0}}{1 + \alpha^2}, \quad (11)$$

причем следует выбрать ветвь со знаком плюс, так как испарение капли сопровождается уменьшением краевого угла. Величина α может изменяться от нуля при отсутствии «арок» до $\alpha \approx 1$ при максимально

плотном расположении «арок» по периметру ЛТК и максимально возможном значении глубины выемок.

Заметим, что уравнение (6) было записано для гладкой поверхности подложки и гистерезис при испарении возникает только из-за наличия микрорельефа поверхности капли. Угол θ_0 соответствует ситуации, когда арки отсутствуют, т. е. для гладкой поверхности это, по существу, угол Юнга. Однако при незначительной шероховатости используемой подложки (порядка 10 нм) видимый угол на данной подложке при отсутствии арок не должен существенно отличаться от θ_0 . Кроме того, характерный размер шероховатости подложки не превышает порогового значения, равного нескольким микрометрам [10], при котором возникает гистерезис краевого угла, обусловленный особенностями рельефа подложки. В данном случае шероховатость подложки оказывает влияние только на формирование микрорельефа поверхности капли при ее растекании и обуславливает неравномерность испарения в области ЛТК.

В отличие от параметров $r_{1,2}$ глубина «арки» d в динамике не может быть измерена непосредственно на основе рефракционных изображений. Тем не менее визуальные наблюдения структуры микрорельефа капли (рис. 2в) дают основания утверждать, что величина d несколько увеличивается на начальном этапе испарения, и это обеспечивает рост параметра α до некоторого максимального значения, которое собственно и определяет диапазон возможных краевых углов. Если известны значения равновесного краевого угла θ_0 и экспериментально полученного значения видимого угла θ , глубина «арки» d может быть определена на основе формул (10), (11).

Для нахождения глубины «арки» используем значение равновесного краевого угла θ_0 , известное из характеристик используемого оптического стекла, которое может находиться в пределах от 30 до 40 угловых градусов. Оценим глубину d примерно одинаковых «арок», которые визуализируются непосредственно перед сдвигом ЛТК в нижней части рефракционного изображения (отмечено на рис. 4), если известно, что скачкообразная деформация этого участка произошла при значении $\theta = 10^\circ$, а радиус капли составлял 2 мм.

На основе изображения рис. 4 с использованием (4), считая выемки одинаковыми, находим для них $r_2 \approx 60$ мкм; из (11) при подстановке $\theta_0 = 30^\circ$, определяем $\alpha = 0.68$; при плотном расположении «арок» полагаем $Nr_1/L \approx 1$, тогда из (10) получаем $d \approx 10$ мкм.

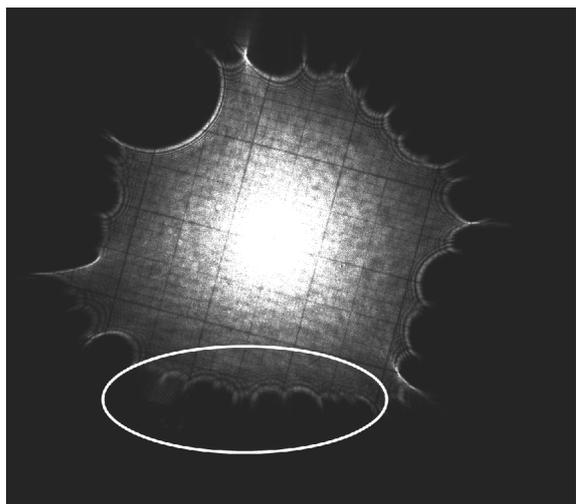


Рис. 4. Рефракционное изображение капли радиусом 2 мм, полученное на расстоянии $z = 22$ см от подложки. Выделен участок, который будет деформирован при сдвиге ЛТК

В Приложении D показано, что при плотном расположении одинаковых «арок» избыточная энергия переходной зоны на единицу длины ЛТК, W_L , определится как

$$W_L = 2\sigma \frac{d^2}{r_2}. \tag{12}$$

Возвращаясь к соотношению (11), заметим, что в силу неминуемой загрязненности поверхности при эксперименте, проводимом вне вакуума, равновесный угол θ_0 фактически будет отличаться от значений для материала подложки. Поэтому при определении возможного диапазона краевых углов при испарении капли равновесный угол θ_0 измерялся экспериментально по рефракционным изображениям непосредственно после нанесения капли на поверхность. Погрешность косвенных измерений равновесного угла на основе соотношения (1) не превышала 10%, тем не менее полученные экспериментальные значения варьировались в пределах от 35 до 49 угловых градусов, несколько выходя за требуемый интервал. Данный разброс можно объяснить различными условиями растекания капли на гетерогенной поверхности.

На основе решения (11) и полученных экспериментальных данных для равновесного угла построены графики зависимости $\theta(\alpha)$, иллюстрирующие значения краевых углов, при которых возможен «срыв» ЛТК при соответствующих значениях параметра α (рис. 5).

На рис. 6 представлен пример экспериментальной зависимости краевого угла от времени непосредственно перед и после деформации ЛТК

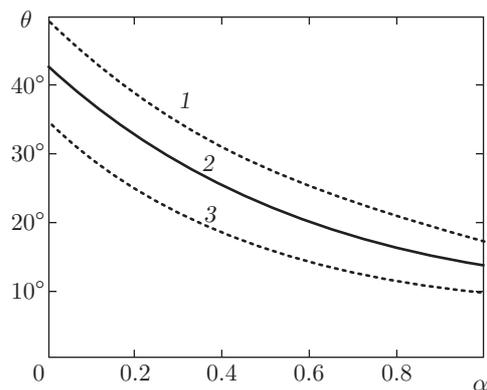


Рис. 5. Зависимости, полученные на основе (11), иллюстрирующие значения краевых углов, при которых возможен «срыв» ЛТК при соответствующих значениях параметра α , для разных значений равновесного угла $\theta_0 = 49^\circ$ (1), 42° (2), 35° (3)

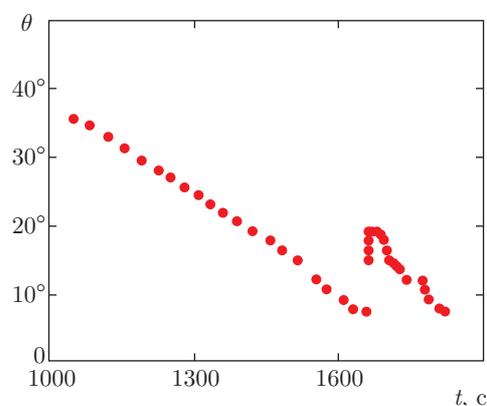


Рис. 6. Экспериментальная зависимость от времени краевого угла испаряющейся капли непосредственно перед и после деформации ЛТК

ственно перед и после деформации ЛТК, при $\theta_0 = 42^\circ$. Сдвиг участка ЛТК происходит при значениях краевого угла около 7° , гистерезис краевого угла в данном случае составляет 35° . Величина наблюдаемого в эксперименте гистерезиса краевого угла соответствует максимальному интервалу углов на рис. 5, определяемому уравнением (11).

Разумеется, гистерезис угла смачивания зависит не только от особенностей микрорельефа поверхности капли, но и от ряда других явлений, которые не рассматривались в данной работе, например, эффектов, связанных с возможным существованием тонких пленок жидкости в области ЛТК и дополнительным взаимодействием между их поверхностями [15–18]. Поэтому диапазон изменения экспериментальных значений, очевидно, может быть шире, чем

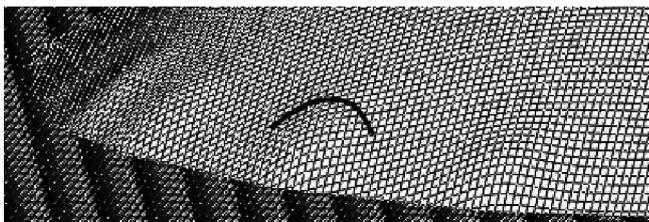


Рис. 7. Возможный микрорельеф в области ЛТК, соответствующий отрицательным значениям d и α . Отмечено геометрическое место точек перегиба у выпуклого участка на поверхности капли

следует из (11) при подстановке известных значений краевого угла для материала подложки.

Увеличение шероховатости поверхности до единиц мкм в эксперименте не приводило к увеличению диапазона возможных углов смачивания при испарении, напротив, деформация ЛТК наступала в среднем раньше, при значениях краевого угла около 10° , что обусловлено большей неравномерностью расположения «арок» по периметру ЛТК и разбросом их параметров. В итоге происходил «срыв» того участка ЛТК, где находились мелкомасштабные «арки» и количество их на единицу длины было невелико, так как значение капиллярных сил, противодействующих сдвигу, здесь было минимально. Кроме того, наиболее вероятен был сдвиг того участка, на котором наблюдались наименьшие значения локального краевого угла. Напротив, на более гладких поверхностях при равномерном распределении мелких «арок» по периметру иногда вообще не происходило скачкообразной деформации и краевого угол по всему периметру ЛТК равномерно уменьшался практически до нулевых значений при испарении капли.

Следует заметить, что при испарении капли реализуется только одна ветвь решения, соответствующая знаку плюс в (11), когда наблюдается уменьшение краевого угла. При реализации второй ветви решения вместо вогнутых следует ожидать образования выпуклых участков (рис. 7), соответствующих отрицательным значениям d и α , что приведет к увеличению краевого угла, который в соответствии с терминологией [8, 9] аналогичен «наступающему» углу (*advancing angle*).

Представляет интерес тот факт, что данному типу микрорельефа будут соответствовать такие же рефракционные изображения, как и для рельефа «арочного» типа. Формирование характерного контура на изображении в этом случае можно объяснить тем, что переход к локальным выпуклым

участкам сопровождается появлением на поверхности капли в области ЛТК точек (линий) перегиба (рис. 7).

Поскольку рефракционное изображение представляет собой градиентное отображение поверхности уровня капли, сопоставляющее точке значение градиента в ней (см. Приложение А), особенности изображения проявляются там, где луч является асимптотическим для поверхности препятствия, т. е. в точках перегиба. Такие лучи образуют ребро возврата [14], которое визуализируется как каустика. Яркий контур изображения в этом случае представляет собой участки каустик, образующихся при наличии линий перегиба на поверхности капли вблизи ЛТК.

Вторая ветвь решения, вероятно, может быть реализована при конденсации или постепенном добавлении жидкости в каплю, что должно быть проверено при дальнейших исследованиях.

Подводя итоги работы, можно сказать, что основным результатом в части эксперимента следует считать разработку методики для одновременного наблюдения динамики ЛТК, краевого угла и микрорельефа испаряющейся капли, что позволило установить их взаимную связь. Решение обратной задачи рефракции на основе численного моделирования позволило выявить «арочную» структуру микрорельефа и выполнить оценку величин основных параметров микронеоднородностей, наблюдаемых в эксперименте. Количественная интерпретация результатов эксперимента привела к выводу о постоянстве радиальных и азимутальных параметров «арок» в процессе испарения капли, что свидетельствует о чрезвычайной устойчивости этих структур. Для выполнения количественных оценок влияния параметров микрорельефа на диапазон изменения краевого угла и динамику ЛТК было введено понятие эффективной силы капиллярного давления, действующей на единицу длины ЛТК и препятствующей ее сдвигу при уменьшении краевого угла, что позволило объяснить возможные причины пиннинга ЛТК и соответствующего гистерезиса краевого угла при испарении капли.

В работе не рассматривалось влияние на диапазон изменения краевого угла таких факторов, как изменение свободной энергии и поверхностных натяжений при испарении капли и возможное возникновение пленок на шероховатой подложке, что является самостоятельной теоретической задачей. Кроме того, отдельной задачей и целью дальнейших исследований является выяснение механизма формирования характерного микрорельефа «арочного»

типа и причины его устойчивости при испарении капли.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-08-00948а) и частичной финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики на 2015–2017 гг. Авторы выражают благодарность Б. С. Ринкевичусу за полезные обсуждения результатов работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Для наглядной иллюстрации используемых далее геометрических соотношений, необходимых для анализа экспериментальных изображений, рассмотрим простейший случай осесимметричной капли радиусом r_0 с профилем поверхности $h(r)$ и показателем преломления

$$n = n_0 + \Delta n, \tag{A.1}$$

где n_0 — показатель преломления окружающей среды (рис. 8).

Принимая $n_0 = 1$, в дальнейших расчетах будем полагать, что разность показателей преломления Δn жидкости и среды задается как

$$\Delta n = n - 1. \tag{A.2}$$

Из рис. 8 следует, что поворот волнового фронта зондирующего оптического излучения при прелом-

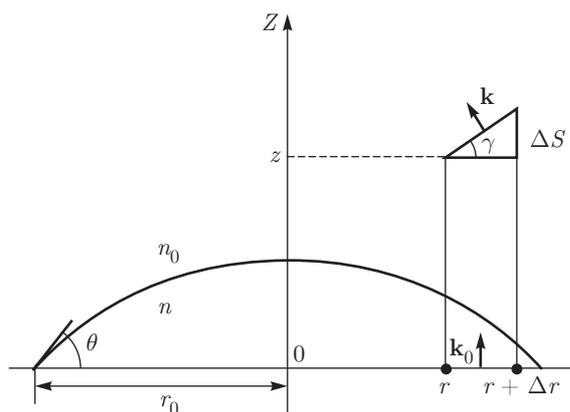


Рис. 8. Иллюстрация геометрических соотношений, используемых при моделировании рефракционных изображений

лении в капле определяется углом $\gamma(r)$ между векторами нормали \mathbf{k} и \mathbf{k}_0 , который может быть найден через оптическую разность хода ΔS двух лучей с координатами входа r и $r + \Delta r$:

$$\begin{aligned} \Delta S &= (n_0 + n)h(r + \Delta r) + n_0(z - h(r + \Delta r)) - \\ &- (n_0 + n)h(r) - n_0(z - h(r)) = \\ &= \Delta n(h(r + \Delta r) - h(r)), \tag{A.3} \end{aligned}$$

$$\text{tg } \gamma(r) = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\Delta S}{\Delta r} = \Delta n \frac{dh(r)}{dr}. \tag{A.4}$$

Производная в выражении (A.4), очевидно, достигает максимального значения при $r = r_0$ (для наблюдаемой формы капли) и равна тангенсу краевого угла θ , поэтому максимальное смещение ΔR в плоскости изображения будут иметь геометрические лучи, прошедшие в области ЛТК, т.е. через точки с радиальной координатой r_0 :

$$\Delta R = z \Delta n \left. \frac{dh(r)}{dr} \right|_{r_0} = z \Delta n \text{tg } \theta. \tag{A.5}$$

Из (A.5) с учетом (A.2) получаем, что максимальный радиус изображения $R(\theta)$ и краевой угол связаны соотношением

$$R(\theta) = z(n - 1) \text{tg } \theta - r_0; \tag{A.6}$$

как правило, $z(n - 1) \text{tg } \theta \gg r_0$, поэтому можно считать

$$R(\theta) = z(n - 1) \text{tg } \theta. \tag{A.7}$$

При локальных изменениях краевого угла вдоль ЛТК соответственно будет изменяться максимальный локальный радиус $R(\theta)$ изображения. Следовательно, на основе (A.7) при известных z и n могут быть определены значения краевого угла θ .

В общем случае рельеф поверхности капли задается функцией уровня $h(\xi, \eta)$, и если направление зондирования перпендикулярно плоскости подложки $\xi\eta$, то в приближении фазового экрана рефракционное смещение геометрических лучей в плоскости экрана xy , находящейся на расстоянии z ($z \gg h(\xi, \eta)$) от плоскости $\xi\eta$, определится соотношениями

$$\begin{aligned} x - \xi &= z \Delta n \frac{\partial h}{\partial \xi}, \\ y - \eta &= z \Delta n \frac{\partial h}{\partial \eta}. \end{aligned} \tag{A.8}$$

Из (A.8) следует, что отклонение лучей задается соответствующим поперечным градиентом уровня поверхности.

В дальнейшем в качестве базовой будем использовать осесимметричную модель поверхности капли с полиномиальной аппроксимацией ее профиля при заданном радиусе основания r_0 и краевом угле θ . Основываясь на терминологии [8, 9], будем считать, что эти параметры соответствуют так называемой условной линии контакта. На этой «базовой» поверхности присутствуют микронеоднородности рельефа в виде выемок или выпуклостей, которые также задаются полиномиальной или гауссовой аппроксимацией. В соответствии с [8, 9] микрорельеф формирует фактическую линию контакта и переходную зону в области условной ЛТК. Переходную зону в рамках используемой модели можно трактовать как некоторое возмущение «базовой» поверхности. Следует подчеркнуть, что здесь и ниже краткий термин микрорельеф применяется для описания поверхности капли, а не подложки.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Как следует из рис. 9 и формулы (А.5), радиальное увеличение можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Gamma_2 &= \frac{dR}{dr} = \frac{R(\theta) - R(\theta - d\theta)}{dR} = \\ &= z\Delta n \frac{\text{tg } \theta - \text{tg}(\theta - d\theta)}{dr} = \\ &= z\Delta n \frac{d \text{tg } \theta(r)}{dr} = z\Delta n \frac{d^2 h(r)}{dr^2}, \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

где $\theta(r)$ — угол наклона касательной к поверхности в области ЛТК.

С учетом формулы (3) получаем

$$\Gamma_2 = \frac{2h_0 z \Delta n}{r_0^2} = z\Delta n \frac{\text{tg } \theta}{r_0} = \frac{R(\theta)}{r_0}, \quad (\text{B.2})$$

где учтено, что тангенс краевого угла смачивания $\text{tg } \theta$ может быть выражен через первую производную функции уровня (3), т. е.

$$\text{tg } \theta = \left. \frac{dh(r)}{dr} \right|_{r_0} = \frac{2h_0}{r_0}. \quad (\text{B.3})$$

Из (B.2) следует, что

$$\Gamma_2 = \Gamma_1 = \frac{R(\theta)}{r_0}, \quad (\text{B.4})$$

поэтому характерные азимутальный r_1 и радиальный r_2 размеры «арок» могут быть получены на основе экспериментальных данных как

$$r_{1,2} = r_0 \frac{R_{1,2}}{R(\theta)}, \quad (\text{B.5})$$

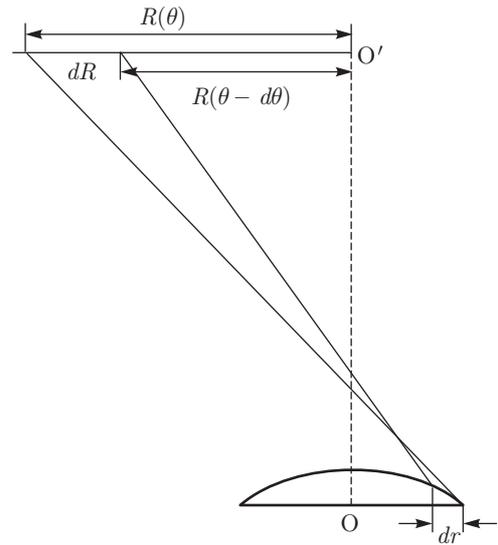


Рис. 9. Увеличение радиальных размеров микронеоднородности рельефа на рефракционном изображении

где $R_{1,2}$ — соответственно азимутальный и радиальный размеры соответствующего участка каустики на изображении.

Кроме того, по максимальному размеру изображения $R(\theta)$ из эксперимента может быть найден тангенс краевого угла и параметр h_0 , задающий функцию уровня в области ЛТК:

$$\text{tg } \theta = \frac{R(\theta)}{z\Delta n}, \quad (\text{B.6})$$

$$h_0 = \frac{r_0 R(\theta)}{2z\Delta n}. \quad (\text{B.7})$$

Как следует из эксперимента, в течение всего времени наблюдения вплоть до момента деформации ЛТК (около 20 мин) рефракционные изображения остаются самоподобными, сокращается только характерный размер изображения $R(\theta)$, что вызвано уменьшением краевого угла при постоянстве положения ЛТК капли (рис. 10).

Самоподобие изображений при испарении капли означает, что

$$\frac{R_{1,2}}{R(\theta)} = \text{const}, \quad (\text{B.8})$$

тогда из (B.5) следует

$$\frac{r_{1,2}}{r_0} = \text{const}, \quad (\text{B.9})$$

т. е. при постоянстве радиуса основания капли r_0 наблюдаемые в эксперименте азимутальные и радиальные размеры «арок» не изменяются.

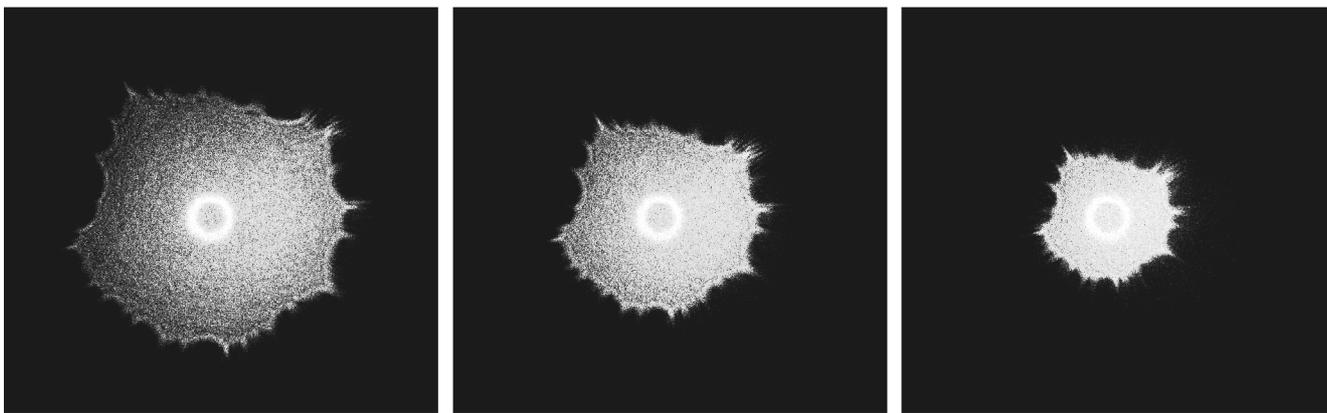


Рис. 10. Серия последовательных самоподобных рефракционных изображений, полученных с интервалом 2 мин в процессе испарения капли

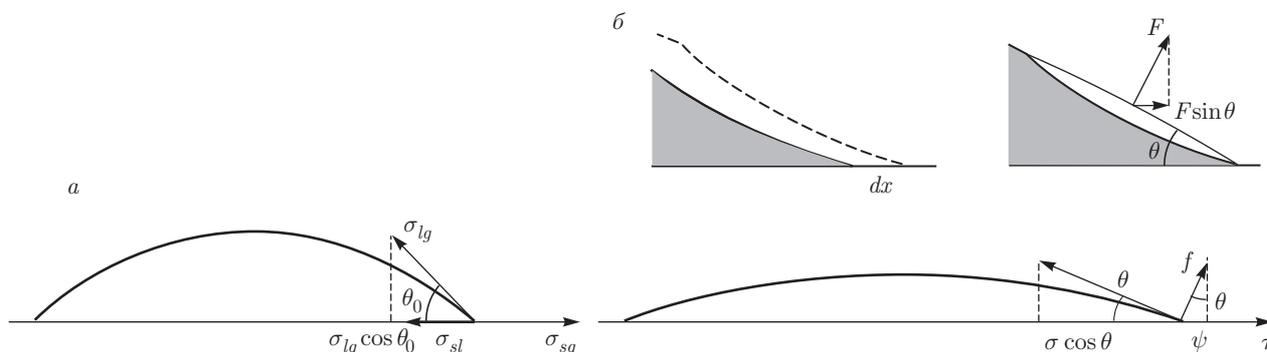


Рис. 11. Условия равновесия ЛТК в отсутствие (а) и при наличии (б) «арочного» микрорельефа

ПРИЛОЖЕНИЕ С

Предположим, что при смещении участка ЛТК на бесконечно малое расстояние dx на такое же расстояние смещается и переходная зона (вставка на рис. 11). Определим эффективную силу ψ , действующую на единицу длины ЛТК, как

$$\psi = \frac{dA}{dx}, \tag{C.1}$$

где dA — работа, которую нужно совершить против сил капиллярного давления для сдвига переходной зоны на расстояние dx .

Аппроксимируем поверхность микроскопической выемки, находящейся в области ЛТК, участком сферического или цилиндрического сегмента, тогда сила капиллярного давления F будет направлена перпендикулярно основанию этого сегмента, т. е. практически перпендикулярно плоскости, касательной к поверхности капли в области ЛТК. В соответствии с обозначениями на рис. 11

$$\psi = f \sin \theta, \tag{C.2}$$

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{f}{\sigma} \sin \theta, \tag{C.3}$$

где f — эффективная сила капиллярного давления, действующая на единицу длины ЛТК и направленная перпендикулярно к поверхности капли.

Соотношение (C.3) определяет условия равновесия ЛТК при наличии микрорельефа «арочного» типа. Второе слагаемое в правой части (C.3) в определенном диапазоне углов может компенсировать возрастание косинуса в левой части при уменьшении краевого угла θ , однако при достаточно малых значениях $\sin \theta$ компенсация становится невозможной и происходит «срыв» ЛТК. Фактически из-за наличия вогнутого мениска линия контакта «закрепляется» у поверхности подложки в области «арки». С точки зрения энергетического подхода, для перехода в состояние с новым положением участка ЛТК капля должна преодолеть потенциальный барьер, равный избыточной энергии искривленной поверхности всех «арок», находящихся в переходной зоне [8,9] на данном участке ЛТК.

Оценим величину усредненной силы капиллярного давления f , действующей на единицу длины ЛТК, исходя из геометрических параметров «арок», определенных из эксперимента. При этом предположим, что средняя капиллярная сила на единицу длины, действующая на поверхность капли в области некоторого относительно небольшого участка переходной зоны [8, 9], приложена к условной линии контакта, которая находится в равновесии. Возможность такого предположения обусловлена незначительными искажениями фактической (истинной) линии контакта вблизи выемок и ее практическим совпадением с условной.

Аппроксимируем вогнутую поверхность участком цилиндрического сегмента длиной r_1 и размером основания r_a , что не вполне соответствует сложной форме «арки», но без нарушения общности физических явлений позволяет сделать простые оценки силы капиллярного давления. Тогда радиус кривизны вогнутого участка R_a может быть выражен через размер основания сегмента r_a и глубину выемки d как

$$R_a = \frac{r_a^2 + d^2}{2d}, \quad (\text{C.4})$$

соответственно, капиллярное давление p у искривленной поверхности и сила F , действующая на основание сегмента площадью $S_a = 2r_a r_1$, равны

$$p = \frac{\sigma}{R_a} = \frac{2d\sigma}{r_a^2 + d^2}, \quad (\text{C.5})$$

$$F = pS_a = \frac{4\sigma r_1 r_a d}{r_a^2 + d^2} \approx \frac{4\sigma r_1 r_2 d}{r_2^2 + d^2}. \quad (\text{C.6})$$

В (C.6) положено, что максимальный размер r_a основания цилиндрического сегмента приблизительно оценивается значением r_2 , известным из эксперимента.

Если на длину L линии контакта приходится N одинаковых выемок, то суммарная сила f , действующая на единицу длины ЛТК, равна

$$f = \frac{4\sigma r_2 d}{r_2^2 + d^2} \frac{Nr_1}{L}. \quad (\text{C.7})$$

Несложно показать, что при заданном r_2 значение глубины выемки не может быть больше, чем $d = (1 - \sqrt{2}/2)r_2 \approx 0.3r_2$, тогда $d^2 \ll r_2^2$ и (C.7) можно преобразовать к виду

$$f = \frac{4\sigma d}{r_2} \frac{Nr_1}{L}. \quad (\text{C.8})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ D

При известных значениях параметров $r_{1,2}$ и d может быть определена избыточная энергия переходной зоны, обусловленная наличием микрорельефа. Найдем энергию одной арки, оценив работу A капиллярных сил давления при ее спрямлении, т.е. при изменении кривизны арки от величины

$$\frac{1}{R_a} = \frac{2d}{r_2^2 + d^2}, \quad (\text{D.1})$$

определяемой соотношением (C.4), до нуля. Обозначив через x текущее значение глубины арки при постоянстве других ее параметров и используя (C.6), найдем работу A как

$$A = 4\sigma r_1 r_2 \int_0^d \frac{x}{r_2^2 + x^2} dx = 2\sigma r_1 r_2 \ln \left(1 + \frac{d^2}{r_2^2} \right). \quad (\text{D.2})$$

При $d^2 \ll r_2^2$, избыточная энергия одной арки W_a равна

$$W_a = A = 2\sigma r_1 \frac{d^2}{r_2}. \quad (\text{D.3})$$

Соответственно при плотном расположении одинаковых «арок» избыточная энергия переходной зоны на единицу длины ЛТК, W_L , определится как

$$W_L = 2\sigma \frac{d^2}{r_2}. \quad (\text{D.4})$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Гагапова, В. С. Ажаев, О. А. Кабов, Письма в ЖЭТФ **101**, 176 (2015).
2. А. А. Федорец, Письма в ЖЭТФ **79**, 457 (2004).
3. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, В. А. Быркин, В. Н. Тронин, В. И. Троян, Письма в ЖЭТФ **95**, 579 (2012).
4. С. А. Бородин, А. В. Волков, Н. Л. Казанский, Оптич. ж. **76**, 42 (2009).
5. Ю. Ю. Тарасевич, О. П. Исакова, В. В. Кондухов, А. В. Савицкая, ЖТФ **80**, 45 (2010).
6. А. А. Семенов, Д. В. Феоктистов, Д. В. Зайцев, Г. В. Кузнецов, О. А. Кабов, Теплофизика и аэромеханика **22**, 801 (2015).
7. П. А. Ребиндер, *Поверхностные явления в дисперсных системах*, Наука, Москва (1978), с. 311.

8. П. Ж. де Жен, УФН **151**, 619 (1987).
9. P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearles, Waves*, Springer-Verlag, New York (2004).
10. Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, *Физико-химические основы смачивания и растекания*, Химия, Москва (1979).
11. S. H. Hong, M. A. Fontelos, and H. J. Hwang, *J. Fluid Mech.* **791**, 519 (2016).
12. J. Bradshaw and J. Billingham, *Phys. Rev. E* **93**, 013123 (2016).
13. I. N. Pavlov, I. L. Raskovskaya, B. S. Rinkevichyus, and A. V. Tolkachev, in *Proc. 10th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing*, Naples (2015).
14. В. И. Арнольд, *Математические методы классической механики*, Наука, Москва (1989).
15. Б. В. Дерягин, *Поверхностные силы*, Наука, Москва (1985).
16. В. М. Готовцев, А. Н. Румянцев, *Фундаментальные исследования* **9**, 2 (2014).
17. А. И. Русанов, *Коллоид. ж.* **69**, 43 (2007).
18. В. Г. Бабак, *Успехи химии* **62**, 747 (1993).