

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ УЛЬТРАТОНКОГО СЛОЯ ИСПАРЯЮЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ ПРИ НАЛИЧИИ НА СВОБОДНОЙ ДЕФОРМИРУЕМОЙ ГРАНИЦЕ СУРФАКТАНТА*

Д.А. Брацун, *Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

В.Ю. Гордеева, *Лысьвенский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета*

А.В. Люшнин, *Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет*

Теоретически исследуется процесс испарения тонкого слоя полярной жидкости (воды) со свободной поверхностью, расположенной на твердой подложке. На свободной границе «жидкость – пар» находится растворимый сурфактант. Коэффициент поверхностного натяжения является линейной функцией от поверхностной концентрации сурфактанта. Поверхностная энергия линии контакта «твердое тело – жидкость» представлена немонотонной функцией относительно толщины слоя, является суммой вандер-ваальсового взаимодействия и специфического взаимодействия двойного электрического слоя границы. В рамках длинноволнового приближения в системе уравнений Навье–Стокса изучается влияние растворимого сурфактанта на динамику и устойчивость движения фронта испарения тонкой жидкостной пленки.

Ключевые слова: нанослой, устойчивость, структурообразование, испарение, свободная поверхность, сурфактант, абсорбция, десорбция, Ван-дер-Ваальс.

В последние тридцать лет, с развитием нанотехнологий, актуальным представляется исследование поведения системы «твердая подложка – слой жидкости – воздух», а также изучение межфазных и поверхностных взаимодействий. Свободная энергия слоя жидкости складывается из суммы его объемной и поверхностных энергий. При уменьшении толщины слоя жидкости его объемная энергия уменьшается, а поверхностные энергии межфазных границ «подложка – жидкость» и «жидкость – воздух» остаются неизменными. При достижении определенной толщины слоя поверхностные

энергии и энергия межфазного взаимодействия между двумя поверхностями становятся определяющим фактором, который определяет структуру и характер движения тонкого слоя жидкости. Задача динамики движения и вопросы структурообразования поверхности тонкого слоя жидкости на твердой горизонтальной подложке имеет большое практическое значение, а результаты используются во многих технологических процессах, например, при создании устойчивых наноструктур, в медицинской диагностике, а также при исследовании и модификации структур ДНК.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-01-96021, № 14-01-96022) и министерства образования и науки Пермского края (грант С-26/004.4).

Классическая теория смачивания Гиббса–Юнга–Лапласа основывается на предположении о том, что основным фактором процесса является поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз. Данная теория позволяет определять вид смачивания и соответствующий ему угол на границе раздела трех сред. Определяющим параметром является параметр растекания, при положительных значениях которого говорят о полностью смачиваемой поверхности. Отрицательная величина определяет частично смачиваемую поверхность, когда жидкость на подложке собирается в капли постоянной формы. Но оказалось, что простая задача о растекании капли по плоской подложке не может быть решена в рамках данной теории.

Основы современной гидродинамики смачивания были заложены в теоретических работах Воинова [1–2]. Динамический процесс растекания капли отличается от стационарного состояния существованием прекурсионного слоя, имеющего масштаб порядка молекулярного. Также было найдено, что динамический угол, который определяет угол для движущейся свободной поверхности относительно твердой подложки, отличается от статического. Функциональная зависимость между этими двумя углами получила название закон Сокса–Воинова.

Одним из важнейших аспектов физики тонких пленок является учет межфазного взаимодействия. Как только толщина слоя становится меньше радиуса молекулярного взаимодействия, для описания полной свободной энергии системы необходимо учитывать не только поверхностные энергии «твердая подложка» и «жидкость – воздух», но и энергию их взаимодействия между собой. Это дополнительное слагаемое в энергии, имеющее размерность давления и названное расклинивающим давлением, для описания физики тонких пленок было впервые введено Дерягиным [3]. В классических работах Скривена [4] и де Жена [5] были проведены исследования процесса растекания капли жидкости, расположенной на

твердой подложке с учетом эффекта расклинивающего давления.

Эксперименты по изучению тонких пленок сопряжены с известными технологическими трудностями, но прекурсионный слой был обнаружен еще в начале XX века в работе Харди [6]. В дальнейшем, изучение прекурсионного слоя было проведено в работах [7–9]. В экспериментальной работе с использованием электронного микроскопа Касабат [10] было обнаружено, что в процессе растекания капли полидиметилсилоксана (PDMS) на гладкой горизонтальной силиконовой подложке образуется двухслойная динамическая система. В этой системе имеется «тонкий», порядка 10 \AA , прекурсионный слой, толщина которого в процессе растекания капли не изменяется, и «толстый» молекулярный слой, толщина которого с течением времени стремится к толщине прекурсионного слоя.

Наличие молекулярного масштаба для слоя жидкости играет важную роль не только для описания процесса растекания капли на твердой подложке (частичная смачиваемость), но и для задач, где рассматриваются полностью смачиваемые поверхности.

Предположение о том, что у тонкого слоя жидкости имеется характерный микромасштаб, позволяет описать экспериментальный эффект, что большие водяные капли на твердой подложке испаряются быстрее маленьких [11]. Было показано, что существует два значения стационарных толщин и величина «тонкого» слоя хорошо коррелирует со значением прекурсионного слоя для данной задачи. В теоретических и экспериментальных работах [12–14] было установлено, что при испарении тонких слоев воды и водных растворов (менее 1000 \AA), при некотором критическом значении толщины слоя происходит спонтанный распад на две характерных толщины слоя.

В теоретической работе [15] было показано, что для описания двухуровневой структуры тонких слоев жидкости необходимо учитывать тот факт, что энергия

межфазного взаимодействия должна складываться из суммы ван-дер-ваальсовского взаимодействия и специфического взаимодействия двойного электрического слоя на межфазной границе «жидкость – твердое тело». Благодаря такому взаимодействию свободная энергия данной системы $g(h)$ является немонотонной функцией от ее толщины (рисунок).

В этом случае тонкий слой жидкости при испарении может иметь два устойчивых значения толщины слоя h_1 и h_2 , а также одно неустойчивое значение толщины слоя, расположенное между ними. Такое состояние реализуется в виде нестабильного фронта движения, благодаря динамике которого и формируется неустойчивость.

Наличие на свободной поверхности «жидкость – воздух» примеси существенно меняет динамику движения и форму структурообразования на этой границе [16–18]. Учет растворимости сурфактанта, а также адсорбция-десорбция на межфазных границах также влечет за собой существенное изменение в характере дви-

жения слоя жидкости [19–21].

Исследована устойчивость движения фронта испаряющегося тонкого слоя полярной жидкости при наличии сурфактанта на свободной поверхности. Для стационарного состояния обнаружены две независимые моды возмущения. Одна из них определяет поведение концентрационных возмущений, а другая показывает эволюцию возмущений в процессе движения жидкости при испарении. С увеличением безразмерного параметра испарения устойчивость системы увеличивается, а рост концентрационного параметра Марангони приводит систему в положение неустойчивости. Численные расчеты качественно подтверждают результаты линейной теории. Установлено, что тип структурообразования на поверхности испаряющейся пленки при наличии сурфактанта имеет существенные отличия от испаряющейся пленки в отсутствие сурфактанта. Это отличие может являться индикатором примесей для различных технологических приложений.

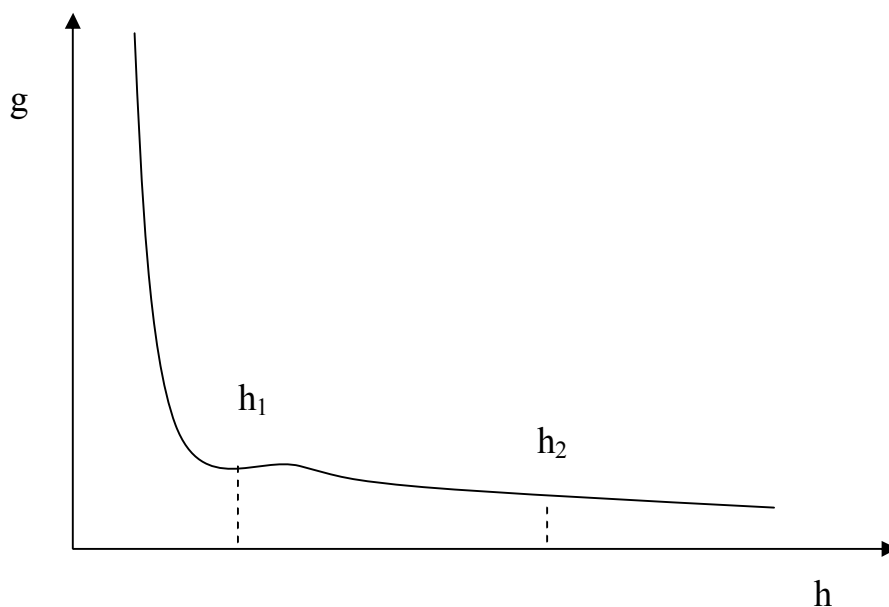


Рис. Немонотонная зависимость свободной энергии Гиббса от толщины слоя

Библиографический список

1. Воинов О.В. // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. – 1976. – № 5. – С. 76–84.
2. Воинов О.В. // ПМТФ. – 1977. – № 2. – С. 92–99.
3. Дерягин Б.В. // Коллоидный журнал. – 1955. – Т. 17. – № 3. – С. 207–213.
4. Teletzke G.F., Davis H.T., Scriven L.E. // Revue. Phys. Appl. – 1988. – Vol. 23. – № 6. – P. 989–1007.
5. de Gennes P.G. // Rev. Mod. Phys. – 1985. – Vol. 57. – № 3. – P. 827–863.

6. Hardy W. // *Philos. Mag.* – 1919. – Vol. 48. – P. 49–55.
7. Beaglehole D. // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93. – № 2. – P. 893–899.
8. Leger L., Erman M., Guinet-Picard A.M., Ausserre D., Strazielle C. // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – Vol. 60. – № 23. – P. 2390–2393.
9. Daillant J., Benattar J.J., Bosio L., Leger L. // *Europhys. Lett.* – 1988. – Vol. 6. – № 5. – P. 431–436.
10. Heslot F., Fraysse N., Cazabat A.M. // *Nature.* – 1989. – Vol. 338. – P. 640–642.
11. Leizeron I., Lipson S.G., Lyushnin A.V. // *Nature.* – 2003. – Vol. 422. – P. 395–396.
12. Thiele U., Mertig M., Pompe W. // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 80. – № 13. – P. 2869–2872.
13. Lyushnin A.V., Golovin A.A., Pismen L.M. // *Phys. Rev. E.* – 2002. – Vol. 65. – P. 021602–021609.
14. Leizeron I., Lipson S.G., Lyushnin A.V. // *Langmuir.* – 2004. – Vol. 20. – № 2. – P. 291–294.
15. Sharma A. // *Langmuir.* – 1993. – Vol. 9. – № 3. – P. 861–869.
16. Gaver D.P., Grotberg J.B. // *J. Fluid Mech.* – 1990. – Vol. 213. – P. 127–148.
17. Karapetsas G., Craster R.V., Matar O.K. // *J. Fluid. Mech.* – 2011. – Vol. 670. – P. 5–37.
18. Гордеева В.Ю., Люшин А.В. // *ЖТФ.* – 2014. – Т. 84. – № 5. – С. 28–34.
19. Kumar N., Couzis A., Maldarelli C. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 267. – P. 272–285.
20. Craster R.V., Matar O.K. // *Rev. Mod. Phys.* – 2009. – Vol. 81. – № 3. – P. 1131–1198.
21. Clay M.A., Miksis M.J. // *Phys. Fluids.* – 2004. – Vol. 16. – P. 3070–3078.

**PECULIARITIES OF THE BEHAVIOR OF AN ULTRATHIN LAYER
OF AN EVAPORABLE LIQUID IN THE PRESENCE OF A SURFACTANT
ON A FREE DEFORMABLE INTERFACE**

D.A. Bratsun¹, V.Y. Gordeeva², A.V. Lyushnin³

¹ Perm National Research Polytechnic University

² Perm National Research Polytechnic University, Luysva branch

³ Perm State Humanitarian-Pedagogical University

Evaporation of a thin layer of a polar liquid (water) having a free surface and located on a solid substrate is investigated. A solvable surfactant is placed on the free liquid – vapor interface. The surface tension coefficient is a linear function of the surface concentration of the surfactant. The surface energy of the solid – liquid contact line is a nonmonotonic function of the layer thickness and is the sum of the van der Waals interaction and the specific interaction of the double electric layer on the interface. The effect of the solvable surfactant on the dynamics and stability of the evaporation front propagation in a thin liquid film is analyzed in the long-wave approximation in the system of Navier–Stokes equations.

Keywords: nanolayer, stability, pattern formation, evaporation, free surface, surfactant, absorption, desorption, van-der-Waals.

Сведения об авторах

Брацун Дмитрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой прикладной физики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), 614990, Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: dmitribratsun@rambler.ru

Гордеева Варвара Юрьевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин, Лысьвенский филиал ПНИПУ, 618900, Пермский край, г. Лысьва, ул. Ленина, 2; e-mail: yanma@mail.ru

Люшин Андрей Витальевич, кандидат физико-математических наук, заведующий кафедрой прикладной информатики, Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет (ПГГПУ), 614990, Пермь, ул. Сибирская, 24; e-mail: andry@pspu.ru

Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.