

EFECTOS DE LA GRAVEDAD Y DE FUERZAS MOLECULARES DE CORTO Y LARGO ALCANCE SOBRE LA MORFOLOGÍA DE GOTAS

EFFECT OF GRAVITY AND MOLECULAR FORCES OF LONG AND SHORT RANGE ON THE MORPHOLOGY OF DROPS

J. Mac Intyre* and J. M. Gomba**

Instituto de Física Arroyo Seco, UNCPBA - Tandil, Argentina.

Carlos Perazzo***

FICEN, UN Favaloro - Buenos Aires, Argentina.

Recibido: 19/12/12 – Aceptado: 26/06/13

El presente trabajo tiene como objetivo describir el perfil de la altura de una gota bajo el efecto de la gravedad y de fuerzas moleculares de corto y largo alcance que tienen lugar entre el líquido y el sustrato que la soporta. Estas últimas son descritas mediante un potencial que modela la competición entre fuerzas de atracción y repulsión, del tipo potencial con exponentes (4,3). Se estudian los efectos sobre la morfología de la gota, sobre sus parámetros característicos y sobre la región para la cual existen soluciones estables. Se encuentran soluciones analíticas para algunos de estos parámetros y para el perfil de altura.

Palabras Claves: películas delgadas, fuerzas moleculares de atracción-repulsión, film precursor.

The aim of this work is to describe the thickness profile of a droplet under the effect of gravity and molecular forces of long and short range arising between the liquid and the substrate that supports it. The latter are described by using a potential-type disjoining-conjoining pressure term with exponents (4,3). We study the effects on the morphology of the drop, their characteristic parameters and the region for which stationary solutions exist. Analytical solutions are found for some of these parameters and also for the thickness profile.

Key Words: thin films, disjoining-conjoining pressure, precursor film.

I. INTRODUCCIÓN

Entre las diversas fuerzas involucradas en las películas líquidas delgadas con líneas de contacto triple (líquido-sólido-aire), se destacan las fuerzas de origen molecular ejercidas entre el fluido y el sólido que lo soporta, las cuales son responsables de efectos a pequeña y a gran escala [1–3]. Éstas se modelan a través de un potencial de repulsión-atracción (*disjoining-conjoining pressure*), un concepto introducido por primera vez por Derjaguin [4], y resultan útiles tanto en el modelado de la forma de la gota, como hipótesis en el estudio de muchos otros fenómenos [1, 5–18].

El objetivo principal del presente trabajo es describir el perfil de la altura de una gota como resultado del balance de las fuerzas moleculares sólido-líquido, la capilaridad y las fuerzas de gravedad, desde el film nanométrico que rodea la gota hasta la región macroscópica donde los efectos moleculares son despreciables. Se estudian los efectos de la gravedad sobre la morfología de la gota, sobre sus parámetros característicos y sobre la región para la cual existen soluciones estables.

II. MODELO

El modelo del potencial molecular Π que aquí empleamos es

$$\Pi(h) = \kappa \left[\left(\frac{h_*}{h} \right)^n - \left(\frac{h_*}{h} \right)^m \right], \quad (1)$$

que modela la competición entre dos fuerzas de origen molecular actuando sobre el fluido en la región cerrada del sustrato. Los exponentes satisfacen la relación $n > m$, la constante h_* es una posición energéticamente favorable molecularmente en el espesor. La constante κ está relacionada con la constante de Hamaker.

Para gotas suficientemente grandes, típicamente para aquellas gotas con una altura máxima mayor o igual a la distancia capilar a , los efectos de la gravedad ya no pueden despreciarse. En este contexto, el flujo de una gota inmersa en un campo gravitatorio viene dado por

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[h^3 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{h^n} - \frac{1}{h^m} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial x} \left[h^3 \frac{\partial}{\partial x} (gch) \right] = 0, \quad (2)$$

* jmintyre@exa.unicen.edu.ar; Fellow of CONICET

** jgomba@exa.unicen.edu.ar; Researcher of CONICET

*** cperazzo@favaloro.edu.ar; Researcher of CONICET

donde se han utilizado las variables adimensionales

$$h = \frac{\hat{h}}{h_*}, \quad x = \frac{\hat{x}}{x_c}, \quad t = \frac{\gamma h_*^3}{3\mu x_c^4} \hat{t}, \quad (3)$$

$$x_c^2 = \frac{\gamma h_*}{\kappa}, \quad g_c = \frac{\rho g h_*}{\kappa}.$$

Para problemas donde se considere que la gota esta colgada del sustrato, se tiene que $g_c < 0$, y en caso de que esté depositada sobre el sustrato $g_c > 0$.

III. DERIVADA PRIMERA Y COTAS

En particular, para gotas estacionarias y considerando un potencial molecular con $(n, m) = (4, 3)$ obtendremos la derivada primera como

$$h_x^2 = \frac{(h - h_{film})^2}{3h^3 h_{film}^4} (-6h^2(-1 + h_{film}) + hh_{film}(4 - 3h_{film}) + 2h_{film}^2 + 3g_c h^3 h_{film}^4). \quad (4)$$

Imponiendo que el segundo polinomio de la derecha en la ecuación 4 sea mayor que cero en un intervalo comprendido entre dos puntos para los cuales la derivada primera sea cero, se obtiene el rango de h donde existen soluciones de gotas estacionarias. Los puntos extremos con derivada nula se corresponden a las posiciones del máximo y mínimo de la gota que dependerán de h_{film} y g_c , es decir, que tendremos una región en un plano h_{film} vs. g_c dentro de la cual existirán soluciones al problema.

En la Figura 1, mostramos varias curvas de h_x^2 para diferentes valores de la constante g_c . Como puede apreciarse, a medida que g_c disminuye, el máximo valor posible de h tiende a h_{film} , para el cual la solución es un film plano y no existe estado posible de gota estacionaria. Contrariamente, a medida que g_c aumenta, el máximo también lo hace hasta que se alcanza un valor crítico de g_c (positivo) tal que no existe una altura máxima y, por lo tanto, ningún valor de cota superior. Ambos valores críticos de g_c son función de h_{film} .

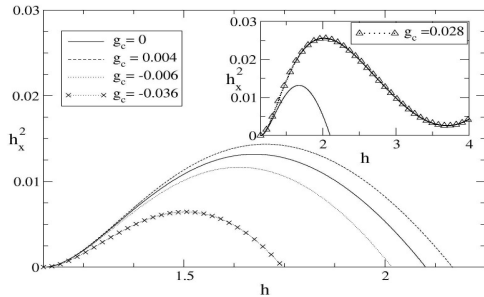


Figura 1. Comparación de la derivada primera para varios valores de g_c con $h_{film} = 1,15$. Nótese que para $g_c = 0,028$ (inset), h_x posee un sólo cero.

El valor mínimo surge de igualar a cero el segundo polinomio entre paréntesis de la ecuación 4 y evaluarlo en $h = h_{film}$, obteniendo así que este valor de g_c mínimo, $g_{c,min}$, para un dado valor de h_{film} está dado por

$$g_{c,min} = \frac{-4 + 3h_{film}}{h_{film}^5}. \quad (5)$$

Las raíces de la derivada primera son

$$H_0 = h_{film}, \quad H_1 = \alpha + \beta \left(\sigma - 2^{2/3} \frac{\zeta}{\sigma} \right),$$

$$H_2 = \alpha + \beta \left(\frac{-(1 - i\sqrt{3})}{2} \sigma + \frac{(1 + i\sqrt{3})}{2^{1/3}} \frac{\zeta}{\sigma} \right),$$

$$H_3 = \alpha + \beta \left(-\frac{(1 + i\sqrt{3})}{2} \sigma + \frac{(1 - i\sqrt{3})}{2^{1/3}} \frac{\zeta}{\sigma} \right),$$

donde hemos definido las cantidades

$$\alpha = \frac{2(-1 + h_{film})}{3 g_c h_{film}^4}, \quad \beta = \frac{1}{9 \cdot 2^{1/3} g_c h_{film}^4},$$

$$\sigma = \left(\eta + \sqrt{\eta^2 + 4\zeta^3} \right)^{1/3},$$

$$\zeta = -36(-1 + h_{film})^2 - 9g_c h_{film}^5(-4 + 3h_{film}),$$

$$\eta = -432 + 1296 h_{film} - 1296 h_{film}^2 + 432 h_{film}^3 + 648g_c h_{film}^5 - 1134g_c h_{film}^6 + 486g_c h_{film}^7 - 486g_c^2 h_{film}^{10}.$$

Como se observa de la Figura 2, dado un valor de $g_c < 0$, la gota quedará acotada entre $h_{film} < h < H_2$.

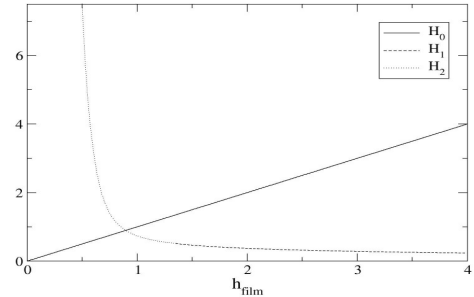


Figura 2. Curva de nivel para $g_c = -2,252$. La raíz H_3 es negativa.

La Figura 3 muestra el aspecto típico del gráfico de las raíces para un valor $g_c > 0$. En este caso, la región de soluciones viene dada por el intervalo de $h_{film,1} <$

$h_{film} < h_{film,2}$, donde $h_{film,1}$ y $h_{film,2}$ vienen dados por $H_1(h_{film,1}) = H_3(h_{film,1})$ y $H_3(h_{film,2}) = h_{film,2}$, respectivamente.

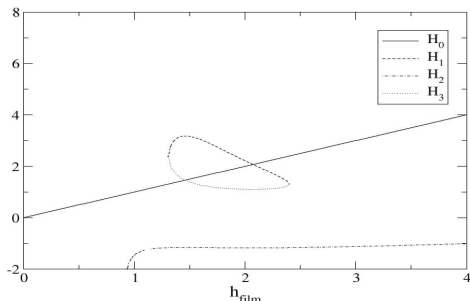


Figura 3. Curva de nivel para $g_c = 0,058$.

IV. PERFIL DE LA GOTA

Integrando la ecuación 4, obtenemos el perfil como

$$x(h, h_{film}, g_c) = \frac{2H_3(h - H_1)(h - H_0)}{(H_1 - H_3)h^2 h_x} \quad (6)$$

$$\sqrt{\frac{H_1(h - H_2)}{H_2(h - H_1)}} \sqrt{\frac{hH_1(H_3 - H_1)(h - H_3)}{H_3^2(h - H_1)^2}}$$

$$\left(-H_1 F[\Psi(h), G] + (H_1 - H_0) \tilde{\Pi}[E, \Psi(h), G] \right.$$

$$\left. + H_0 \tilde{\Pi}\left[\frac{E(H_0 - H_1)}{H_0}, \Psi(h), G\right] \right) - x(H_i, h_{film}, g_c)$$

donde

$$\Psi(h) = \arcsin \left[\sqrt{\frac{h(H_3 - H_1)}{H_3(h - H_1)}} \right], \quad (7)$$

$$G = \frac{(H_1 - H_2)H_3}{(H_1 - H_3)H_2}, \quad E = \frac{H_3}{H_3 - H_1}. \quad (8)$$

La constante de integración depende del valor de H_i , que será H_2 si $g_c < 0$ o H_3 si $g_c > 0$. Notemos que el perfil es inversamente proporcional a la derivada primera, con lo cual, $h = h_{film}$ es un valor asintótico de la solución.

V. ÁNGULO DE CONTACTO

Para determinar el ángulo de contacto, debemos calcular las alturas en las cuales la curvatura vale cero. Una de ellas será $h = h_{film}$, el cual da $\theta = 0$ o π . Una es negativa, otra da el ángulo de contacto con $g_c < 0$ y las

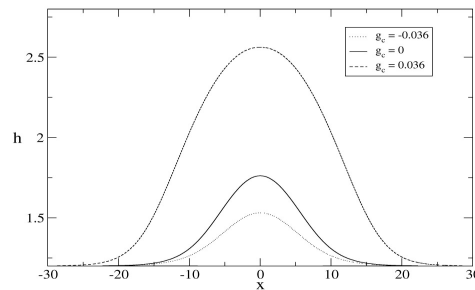


Figura 4. Comparación de los perfiles para $g_c = 0$, $g_c = -0,036$ y $g_c = 0,036$ para un mismo valor de $h_{film} = 1,2$.

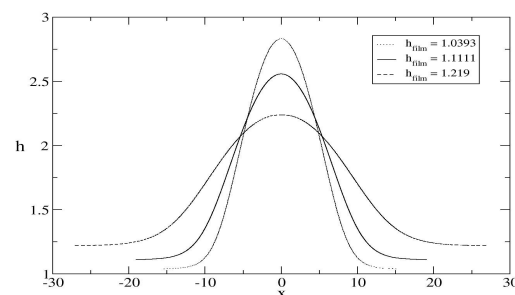


Figura 5. Comparación de los perfiles para diferentes valores de h_{film} con la misma área $A = 10$.

otras dos cuando $g_c > 0$. Éstas dos últimas son las que tienen sentido físico y vienen dadas por

$$h_{a,b} = \frac{h_{film} - 1}{4g_c h_{film}^4} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon + \psi} + \frac{1}{2} \left(2\epsilon - \psi \pm \frac{1}{4\sqrt{\epsilon + \psi}} \right. \\ \left. \left(\frac{(h_{film} - 1)^3}{g_c^3 h_{film}^{12}} + \frac{4(1 - h_{film})^2}{g_c^2 h_{film}^7} - \frac{8(1 - h_{film})}{g_c h_{film}^2} \right)^{1/2} \right),$$

donde el signo positivo corresponde a h_a y el negativo a h_b . En las raíces se han utilizado las siguientes definiciones

$$v = 2^{4/3} (-h_{film}^2 + 2h_{film}^3 - h_{film}^4 + 6g_c h_{film}^7),$$

$$\iota = 27(1 - h_{film})^2 h_{film}^3 - 72g_c h_{film}^7 (h_{film} - h_{film}^2) \\ - 9(1 - h_{film})(h_{film} - h_{film}^2)(h_{film}^2 - h_{film}^3) \\ + 2(h_{film} - h_{film}^2)^3 + 27g_c h_{film}^4 (h_{film}^2 - h_{film}^3)^2,$$

$$\epsilon = \frac{(-1 + h_{film})}{12g_c^2 h_{film}^8} (-3 + 3h_{film} + 8g_c h_{film}^5)$$

$$\psi = \frac{v}{3g_c h_{film}^4 (\iota + \sqrt{-2v^3 + \iota^2})^{1/3}} + \frac{(\iota + \sqrt{-2v^3 + \iota^2})^{1/3}}{32^{1/3} g_c h_{film}^4}.$$

Bajo la aproximación de lubricación, los ángulos deben ser pequeños, lo cual nos da una restricción sobre el intervalo de valores de h_{film} que se tomen. En la Figura 6 se muestra una comparación entre el ángulo de contacto para el caso sin gravedad ($g_c = 0$) y con gravedad ($g_c = \pm 0,036$). Notemos que nuevamente, la curva con gravedad negativa es inferior. Además, la curva de g_c positivos no tiene el mismo intervalo de valores posibles de h_{film} , lo que esta relacionado con la región de solución de gotas estables.

VI. CONCLUSIONES

Se presentan nuevas soluciones analíticas para la forma de gotas bajo los efectos de la tensión superficial, de la gravedad y de las fuerzas moleculares sólido-líquido. Estas soluciones dependen tanto del espesor del film precursor elegido como del valor de g_c .

Se ha logrado demostrar que el perfil de la gota se encuentra acotada a un intervalo $h_{film} < h < H_i$, con $H_i = H_2$ si la gota se encuentra colgada ($g_c < 0$) o $H_i = H_3$ si esta está apoyada ($g_c > 0$) sobre el sustrato. A un dado volumen, la gota sobre el sustrato tiene una

cota superior menor al caso sin gravedad, mientras que al estar colgada, el máximo es superior. De manera similar, sucede con el ángulo de contacto de la misma. Además, puede observarse como el intervalo de soluciones de h_{film} depende del valor de g_c , como se predijo de la expresión de la derivada primera.

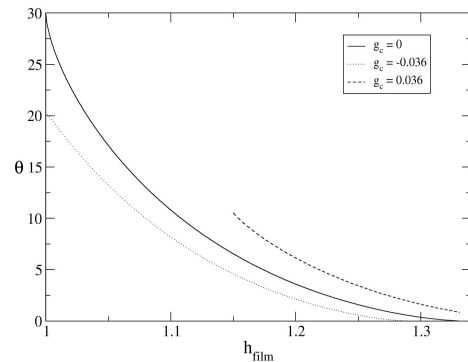


Figura 6. Comparación del ángulo de contacto para $g_c = 0$, $g_c = -0,036$ y $g_c = 0,036$.

-
- [1] P. G. de Gennes. Wetting: Statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57:827, 1985.
- [2] V. E. B. Dussan. On the spreading of liquids on solid surfaces: Static and dynamic contact lines. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 11:317, 1979.
- [3] J. M. Gomba and G. M. Homsy. Analytical solutions for partially wetting two-dimensional droplets. *Langmuir*, 25(10):5684–5691, 2009.
- [4] B.V. Derjaguin and M.M. Kusakov. Contact-line dynamics of a diffuse fluid interface. *Izv Akad Nauk SSSR, Ser Khim*, 5:741, 1936.
- [5] P. Blecua, R. Lipowsky, and J. Kierfeld. Line tension effects for liquid droplets on circular surface domains. *Langmuir*, 22(26):11041–11059, 2006.
- [6] K. B. Glasner and T. P. Witelski. Coarsening dynamics of dewetting films. *Phys. Rev. E*, 67:016302, 2003.
- [7] K. B. Glasner and T. P. Witelski. Collision versus collapse of droplets in coarsening of dewetting thin films. *Physica D Nonlinear Phenomena*, 209:80–104, September 2005.
- [8] M. B. Gratton and T. P. Witelski. Coarsening of unstable thin films subject to gravity. *Phys. Rev. E*, 77:016302, 2008.
- [9] J. A. Diez and L. Kondic. On the breakup of fluid films of finite and infinite extent. *Physics of Fluids*, 19(7):072107, 2007.
- [10] E.K. Yeh, J. Newman, and C.J. Radke. Equilibrium configurations of liquid droplets on solid surfaces under the influence of thin-film forces part i. thermodynamics. *Colloids Surf. A*, 156:137–144, 1999.
- [11] C. Bauer and S. Dietrich. Shapes, contact angles, and line tensions of droplets on cylinders. *Phys. Rev. E*, 62(2):2428–2438, Aug 2000.
- [12] G. O. Berim and E. Ruckenstein. On the shape and stability of a drop on a solid surface. *J. Phys. Chem. B*, 108, 2004.
- [13] Françoise Brochard-Wyart, Jean Marc Di Meglio, David Quere, and Pierre Gilles De Gennes. Spreading of nonvolatile liquids in a continuum picture. *Langmuir*, 7(2):335–338, 1991.
- [14] Gregory J. Merchant and Joseph B. Keller. Contact angles. *Phys. Fluids A*, 4, 1992.
- [15] P. Neogi X. Zhang and R.M. Ybarra. Stable drop shapes under disjoining pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249:134–140, 2002.
- [16] G. J. Merchant and J. B. Keller. Contact angles. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 4(3):477–485, 1992.
- [17] J. Drelich, J.L. Wilbur, J.D. Miller, and G.M. Whitesides. Contact angles for liquid drops at a model heterogeneous surface consisting of alternating and parallel hydrophobic/hydrophilic strips. *Langmuir*, 12(7):1913–1922, 1996.
- [18] D. Urban, K. Topolski, and J. De Coninck. Wall tension and heterogeneous substrate. *Phys. Rev. Lett.*, 76(23):4388–4391, Jun 1996.