

## МЕХАНИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ ОБЪЕКТОВ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

© 2000 г. А. И. Русанов, В. В. Кротов

Санкт-Петербургский государственный университет  
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7, Менделеевский центр

Поступила в редакцию 29.10.98 г.

На основе общего условия механического равновесия для капиллярных объектов исследована конфигурация свободной жидкой пленки, свободной жидкой нити и канала Плато в гравитационном поле. Описана архимедова конвекция в пленках. Рассчитано линейное натяжение ундулоида и канала Плато при нулевом и конечном краевом угле между мениском и пленкой. Оценены вызванные гравитационным полем отклонения от правила Плато для углов между тремя пленками, встречающимися на горизонтальном канале Плато.

### ВВЕДЕНИЕ

Предложенный Гиббсом [1] метод введения разделяющих поверхностей позволяет представить любую гетерогенную систему как совокупность объемов, поверхностей (соприкосновения объемов), линий (пересечения поверхностей) и узлов (точек пересечения линий). Эти же геометрические элементы могут использоваться и в более широком смысле при их применении к капиллярным объектам. Так, поверхность может имитировать не только границу объемных фаз, но и пленку, линия – не только границу поверхностей, но и жидкую нить (скажем, в форме цилиндра или ундулоида), точка – не только узел линий, но и каплю или другое тело. Все эти объекты имеют несравненно больший вес, чем их аналогии в теории гетерогенных систем, а потому условия их равновесия в гравитационном поле особенно важны и даже приобретают иное звучание. Последнее можно проиллюстрировать уравнением Лапласа в гравитационном поле [1]

$$p_c \equiv p^\alpha - p^\beta = \gamma(c_1 + c_2) + \Gamma g \cos \phi, \quad (1)$$

где  $p_c$  – капиллярное давление Лапласа,  $p^\alpha$  и  $p^\beta$  – давления по разные стороны от поверхности (область  $\alpha$  располагается с вогнутой стороны поверхности),  $\gamma$  – поверхностное натяжение,  $c_1$  и  $c_2$  – главные кривизны поверхности,  $\Gamma$  – адсорбция (избыток массы на единицу поверхности),  $g$  – ускорение свободного падения и  $\phi$  – угол наклона поверхности. В уравнении (1) предполагается, что обе кривизны невелики (если не говорить о сферических поверхностях, метод избытков Гиббса вообще рассчитан на слабо искривленные поверхности, радиус кривизны которых много больше толщины поверхностного слоя). Хотя Гиббс и вывел уравнение (1) целиком, он тут же пренебрег последним членом и далее к нему не возвращался, так

что дифференциальное уравнение Лапласа (на котором основаны многие методы измерения поверхностного натяжения [2]) было дано им уже без последнего члена в (1). Ввиду малости адсорбции такое пренебрежение вполне законно для межфазной поверхности, но оно неприемлемо для пленки, в которой роль адсорбции играет избыточная масса пленки на единицу поверхности. В случае свободной пленки в среде заданного состояния разность давлений в левой части (1) вообще равна нулю, и, следовательно, последний член в правой части (1) точно такой же по абсолютной величине, как и первый (этот случай анализируется ниже).

Если многокомпонентная система находится во внешнем поле с потенциалом  $u_i$  (на молекулу или ион компонента  $i$ ), то условие внутреннего механического равновесия записывается в механике сплошных сред в виде векторного равенства

$$\nabla \hat{p} = - \sum_i c_i \nabla u_i, \quad (2)$$

где  $\hat{p}$  – тензор давления как функция пространственных координат,  $c_i$  – концентрация (число молекул в единице объема) компонента  $i$ . В случае гравитационного поля  $u_i = M_i g h$  ( $M_i$  – молекулярная масса компонента  $i$ ,  $h$  – высота) и (2) переходит в

$$\nabla \hat{p} = -\rho g \nabla h = \rho \mathbf{g}, \quad (3)$$

где  $\rho = \sum_i c_i M_i$  – локальная плотность системы,  $\mathbf{g}$  – векторная форма  $g$  как напряженности гравитационного поля.

Условие (3) имеет локальный смысл и применимо к малому участку системы даже в гидродинамических условиях, когда равновесие всей большой капиллярной системы может отсутствовать.

Сформулируем теперь условие равновесия в форме, применимой к части системы произвольного размера. Выделим такую часть с объемом  $V$ , окружив ее замкнутой поверхностью  $A$ . Очевидно, условие механического равновесия сводится к тому, что сила, приложенная к поверхности  $A$  со стороны остальной части системы, уравновешивается весом выделенной части системы. На языке механики сплошных сред это записывается равенством

$$-\iint \hat{p} dA + g \iiint_V \rho dV = 0, \quad (4)$$

где  $dA$  вектор элементарной площадки; скалярное произведение тензора напряжений (равного тензору давления с обратным знаком) на  $dA$  дает силу, приложенную к площадке; интегрирование производится по замкнутой поверхности и выделенному объему. Применяя к интегралу по поверхности теорему Остроградского-Гаусса, можем записать (4) в виде

$$\iiint_V (\rho g - \nabla \hat{p}) dV = 0. \quad (5)$$

Если (5) выполняется независимо от размера выделенной области (это значит, что область равновесна внутри себя), то из (5) сразу следует (3), но в общем случае (5) и (3), конечно, не эквивалентны друг другу.

Из (4) видно, что сила действующая на выделенный фрагмент системы со стороны остальной части системы, является архимедовой силой: она направлена вверх и равна весу выделенного фрагмента. Эта же сила действует и на постороннее тело, если оно заменяет выделенный фрагмент системы (поскольку тело может возмущать систему в своей ближайшей окрестности, границу выделенной области нужно проводить с учетом этой окрестности). Для капиллярной системы архимедова сила складывается как вектор из следующих компонент: вектор давления объемной фазы  $\mathbf{p}_i$ , действующего по нормали к поверхности контакта выделенного объема с  $i$ -той фазой; вектор натяжения поверхности  $\gamma_j$ , направленный по нормали к контуру пересечения выделенного объема  $j$ -той поверхностью и лежащий в локальной касательной плоскости  $j$ -той поверхности; вектор линейного натяжения  $\tau_k$ , приложенный к точке пересечения поверхности выделенного объема  $k$ -той линией (силы  $\gamma_j$  и  $\tau_k$  не обязательно нормальны к поверхности выделенного объема). С учетом этих вкладов условие равновесия (4) можно записать как

$$\sum_i \iint_{A_i} \mathbf{p}_i dA_i + \sum_j \int_{L_j} \gamma_j dL_j + \sum_k \tau_k = -g \iiint_V \rho dV, \quad (6)$$

где  $A_i$  – поверхность соприкосновения выделенного объема с  $i$ -той объемной фазой и  $L_j$  – линия пересечения поверхности выделенного объема  $j$ -той поверхностью. Уравнение нелокального равновесия (6) показывает, что многочисленные и различно направленные силы, действующие на фрагмент капиллярной системы, в условиях равновесия сводятся к единой архимедовой силе, направленной вверх. Данное условие может служить подходом к решению ряда задач для капиллярных объектов в гравитационном поле, как это иллюстрируется ниже.

### СВОБОДНАЯ ТОНКАЯ ПЛЕНКА В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

В качестве простейшего примера рассмотрим свободную наклонную пленку постоянной толщины (очевидно, это может быть лишь тонкая пленка в отсутствие течений). Представим себе, что неограниченная однородная плоская пленка произвольного наклона подвергается действию тяготения. Очевидно, пленка останется однородной вдоль каждой своей горизонтали и будет менять свои свойства в вертикальном направлении. Это значит, что пленка будет иметь форму цилиндрической поверхности переменной кривизны, которую и предстоит определить.

Будем рассматривать пленку как геометрическую поверхность, наделенную изотропным натяжением  $\gamma^f$  (натяжение пленки). Пусть пленка параллельна оси  $y$ , так что ее профиль дается в координатах  $x-z$  (рис. 1). Для элемента пленки высотой  $dz$  и единичной длины вдоль оси  $y$  баланс сил, показанный в уравнении (6), имеет вид

$$-\gamma^f(z) + \gamma^f(z + dz) = d\gamma^f = -gmdl, \quad (7)$$

где  $m$  – масса (строго говоря, избыточная по отношению к окружающей среде) пленки на единицу ее площади,  $dl$  – длина элемента в плоскости  $x-z$ . Представим вектор  $\gamma^f$  как  $\gamma^f \mathbf{t}$ , где  $\mathbf{t}$  – единичный вектор касательной к пленке в плоскости  $x-z$ , и воспользуемся стандартным соотношением дифференциальной геометрии (формула Серре-Френе)

$$d\mathbf{t}/dl = c\mathbf{n}, \quad (8)$$

где  $c$  – локальная кривизна пленки,  $\mathbf{n}$  – единичный вектор нормали к пленке. Тогда условие (7) принимает вид

$$t d\gamma^f/dl + \gamma^f c\mathbf{n} = -mg, \quad (9)$$

откуда следуют все частные условия равновесия. Умножая скалярно на  $\mathbf{t}$  обе части (9), получаем условие продольного равновесия пленки

$$d\gamma^f/dz = mg \quad (10)$$

(учтено, что  $dz = dl \sin \phi = -dl \cos(\mathbf{g}, \mathbf{t})$ , где  $\phi$  – угол наклона пленки (рис. 1)), которое является аналогом гиббсовского условия для поверхностей в гравитационном поле (с адсорбцией  $\Gamma$  вместо  $m$ ). Умножая теперь скалярно на  $\mathbf{n}$  обе части (9), получаем условие поперечного равновесия

$$\gamma^f c = -mg \cos \phi, \quad (11)$$

которое является прямым аналогом условия Гиббса (1) при нулевом капиллярном давлении (невозможном для межфазной поверхности, но возможном для пленки).

Из теории искривленных поверхностей (см., например, [2, 3]) известно, что главная кривизна поверхности  $c_1 \equiv c$  (в данном случае единственная) дается выражением  $d \sin \phi / dx = d \cos \phi / dz$ . Подставляя его в (11) и исключая  $mg$  из (10) и (11), приходим к условию

$$d(\gamma^f \cos \phi) = 0, \quad (12)$$

которое и непосредственно следует из векторного равенства (7) как его горизонтальная составляющая. Условие (12) показывает, что наклон пленки (как и ее локальная кривизна согласно (11)) зависит только от натяжения пленки. Интегрирование (12) дает

$$\cos \phi = \gamma_0^f \cos \phi_0 / \gamma^f, \quad (13)$$

где индекс “нуль” относится к некоторой точке профиля, которую мы выберем в виде начала координат.

Соотношение (13) имеет общий характер и не зависит от вида функции  $m(z)$ . Если мы теперь полагаем  $m = \text{const}$  и  $\gamma^f = \gamma_0^f + mgz$  согласно (10), то (13) принимает вид

$$\cos \phi = \frac{\cos \phi_0}{1 + z/a_0}, \quad (14)$$

где  $a_0$  – постоянная, имеющая размерность длины

$$a_0 \equiv \gamma_0^f / mg. \quad (15)$$

Уравнение (14) показывает, что наклон профиля растет с высотой (кривая профиля выпукла к оси  $x$ ) и приближается к вертикали при  $z \rightarrow \infty$ . Чтобы выразить профиль аналитически, нужно положить, как обычно,  $\text{tg } \phi = dz/dx$  и решить результирующее дифференциальное уравнение (для удобства в безразмерных координатах  $x' \equiv x/a_0$  и  $z' \equiv z/a_0$ ):

$$\frac{dz'}{dx'} = \frac{1}{\cos \phi_0} \sqrt{z'^2 + 2z' + \sin^2 \phi_0}. \quad (16)$$

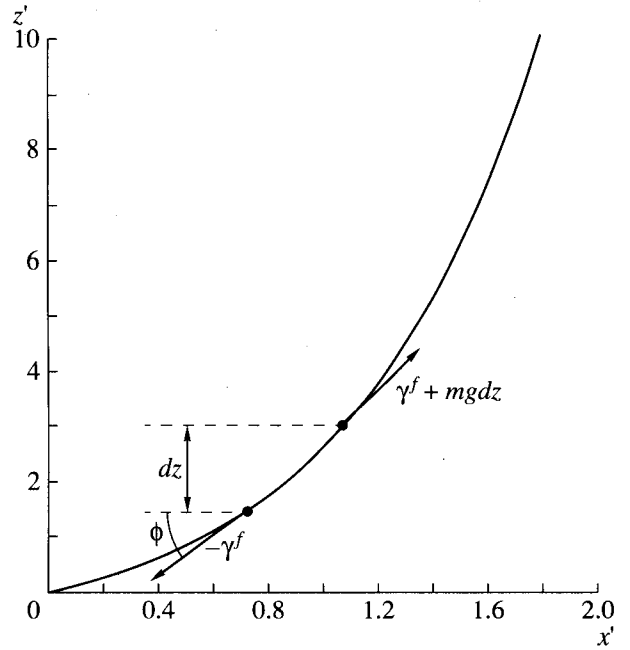


Рис. 1. Профиль пленки в гравитационном поле по уравнению (17) при  $\phi_0 = 45^\circ$ .

Решение имеет вид

$$x' = \cos \phi_0 \ln \frac{\sqrt{z'^2 + 2z' + \sin^2 \phi_0} + z' + 1}{1 + \sin \phi_0}; \quad (17)$$

где положено  $x' = 0$  при  $z' = 0$  в соответствии с указанным выше выбором начала координат как одной из точек профиля (на рис. 1 при начальном угле наклона  $\phi_0 = 45^\circ$ ).

В выражении (17) трудно угадать уравнение цепной линии, поскольку мы рассматривали общий случай произвольного наклона рамки и не было оснований полагать  $\phi_0 = 0$  как постоянную интегрирования. Если же рамка почти горизонтальна и пленка провисает ниже ее краев, то задача становится вполне аналогичной задаче о провисании нити, как она формулируется в [4, с. 109], хотя в этих задачах и фигурируют величины разной размерности. В этом случае, расположив начало координат в точке минимума на профиле пленки (тогда  $\phi_0 = 0$ ), мы получаем из (17)

$$x' = \ln [\sqrt{z'^2 + 2z' + 1}] \quad (18)$$

и подстановкой  $z' = z'' - 1$  формула (18) сводится к уравнению цепной линии  $z'' = \text{ch } x'$ , как и для провисающей нити.

В окрестности точки максимального прогиба, когда  $z'$  можно считать малой величиной, точную

формулу (18) можно аппроксимировать простой зависимостью

$$z' \approx x^2/2. \quad (19)$$

Для пленки в газовой среде масса пленки на единицу ее площади дается выражением

$$m = \rho h + 2\Gamma, \quad (20)$$

где  $h$  – толщина пленки. Если она выбирается из условия нулевой адсорбции, то в приближении  $\gamma_0^f \approx 2\gamma$  (которое часто оправдывается и для тонких пленок) имеем

$$a_0 \approx 2\gamma/\rho gh = a_L^2/h, \quad (21)$$

где  $a_L$  – капиллярная постоянная Лапласа. Тогда выражение (19) запишется как

$$z/h = (x/a_L)^2/2. \quad (22)$$

Аналогичная задача о прогибе пленки на горизонтальной кольцевой рамке в гравитационном поле приводит к результату [4, с. 80]

$$z \approx r^2/4a_0 \quad (23)$$

или, в приближении (21),

$$z/h = (r/a_L)^2/4. \quad (24)$$

Сравнивая (22) и (24), замечаем, что при одинаковой ширине прогиб круглой горизонтальной пленки в два раза меньше, чем горизонтальной пленки, натянутой между параллельными длинными стержнями.

Степень искривления пленки зависит от ее характерного размера  $R$  и является малой, если

$$R/a_0 \approx Rh/a_L^2 \ll 1. \quad (25)$$

Толщина пленок в пене обычно много меньше капиллярной постоянной, так что (25) наверняка выполняется для ячеек пены, близких к капиллярной постоянной по размеру. Тогда искривлением пленок в пене можно пренебречь, и это важный результат приведенного расчета для теории пен. Чтобы наблюдать значительный прогиб пленки, она должна быть значительно больше капиллярной постоянной по размеру, что возможно для квазиравновесных толстых пленок значительной вязкости.

### АРХИМЕДОВА КОНВЕКЦИЯ В ПЛЕНКАХ

Обратимся к вертикальной силе, действующей на выделенный элемент пленки (со стороны окружающей пленки, рис. 1) и уравновешиваемой весом элемента. Если элемент заменяется посто-

ронным телом иного веса, равновесие нарушается. На тело действует суммарная сила

$$f_g = g \iint_{A_1} (m_1 - m) dA, \quad (26)$$

где  $m_1$  – масса тела на единицу площади и  $A_1$  – площадь пленки, занятая телом. Согласно (26), тело будет подниматься или опускаться в зависимости от знака интеграла, который определяется весовым соотношением тела и замененной им части системы. Это двумерный аналог закона Архимеда, приложимый к гетерогенным пленкам, содержащим твердые частицы, пузырьки или капли посторонней жидкости. Соотношение (26) применимо и к гомогенным, но неоднородным пленкам, в которых утолщенные или утонченные фрагменты играют роль посторонних тел. В этом случае оно может быть записано, с учетом (20) при пренебрежении адсорбцией, в виде

$$f = g\rho \iint_{A_1} (h_1 - h) dA, \quad (27)$$

где  $h_1$  – толщина фрагмента (если фрагмент неоднороден по толщине, как это типично, например, для так называемых димплов,  $h_1$  понимается как средняя толщина фрагмента). Выражение (27) показывает, что утонченные фрагменты ( $h_1 < h$ ) негоризонтальной пленки поднимаются вверх, тогда как утолщения ( $h_1 > h$ ) движутся вниз.

Движущую силу  $f$  можно разложить на нормальную к поверхности пленки и тангенциальную (вдоль пленки и перпендикулярно оси  $y$ ) составляющие. Если нормальная сила не вынуждает тело покинуть пленку, тангенциальная сила обеспечивает движение тела вдоль пленки. Для случая неоднородной пленки из (27) следует выражение для тангенциальной силы

$$f_T = g\rho \sin\phi \iint_{A_1} (h_1 - h) dA. \quad (28)$$

В соответствии с выражением (28) пятна утолщений и утончений движутся вдоль наклонной пленки, и это движение тем интенсивней, чем больше угол наклона. Это создает специальный вид архимедовой конвекции в пленках, когда фрагменты пленки движутся как целое в противоположность внутреннему течению в пленках. Утончения постоянно создаются в результате капиллярного дренажа жидкости из пленок в каналы пены, так что архимедова конвекция в пленках имеет большое практическое значение для грубодисперсных пен.

### СВОБОДНАЯ ЛИНИЯ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

В теории поверхностных явлений обычно рассматриваются межфазные линии (например, линия трехфазного контакта), но полноправным капиллярным объектом является и свободная линия. Примером может служить линия натяжения жидкого цилиндра [5] (совпадающая с его осевой линией), которой может быть приписано линейное натяжение (понимаемое здесь как механическое линейное натяжение  $\tau$ , которое для изотропной флюидной системы совпадает с термодинамическим линейным натяжением  $\kappa$  [6])

$$\tau = \pi\gamma r, \quad (29)$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение жидкости и  $r$  – радиус цилиндра. Линейное натяжение как механическую величину можно ввести практически для любого капиллярного тела (даже для капли) путем сложения силы капиллярного давления (произведение капиллярного давления  $p_c$  на площадь поперечного сечения тела  $A$ ) и силы поверхностного натяжения (произведение поверхностного натяжения  $\gamma$  на периметр поперечного сечения  $P$ ):

$$\tau = -p_c A + \oint \gamma dP. \quad (30)$$

При этом, если тело аксиально симметрично, линейное натяжение будет направлено вдоль оси симметрии. В упомянутом случае цилиндра  $p_c = \gamma/r$ ,  $A = \pi r^2$ ,  $P = 2\pi r$ , и (30) приводит к (29).

В качестве другого примера рассмотрим равновесный волнистый жидкий цилиндр – ундулоид, поверхность которого удовлетворяет условию постоянства средней кривизны, но не каждой главной кривизны по отдельности. Ундулоид – фигура вращения, радиус которой плавно меняется между минимальным и максимальным значениями  $r_1$  и  $r_2$ . В цилиндрических координатах  $r$  и  $z$  профиль поверхности ундулоида дается выражением [3]

$$z = \pm r_1 [r_1 F(k, \varphi) + r_2 E(k, \varphi)], \quad (31)$$

где  $F$  и  $E$  – эллиптические интегралы первого и второго рода соответственно

$$F(k, \varphi) = \int \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}}, \quad (32)$$

$$E(k, \varphi) = \int \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi} d\varphi,$$

$$k^2 \equiv \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_2^2}, \quad \sin^2 \varphi \equiv \frac{r_2^2 - r^2}{r_2^2 - r_1^2}. \quad (33)$$

Средняя кривизна поверхности ундулоида есть  $1/(r_1 + r_2)$  и, следовательно, его капиллярное давление есть  $2\gamma/(r_1 + r_2)$ . Соответственно вклад от

капиллярного давления в линейное натяжение составляет

$$-p_c A = -\frac{2\pi r^2 \gamma}{r_1 + r_2} \quad (34)$$

и меняется от сечения к сечению вместе с  $r$ . Поскольку наклон  $\phi$  профиля ундулоида переменный, вклад от поверхностного натяжения также меняется от сечения к сечению

$$2\pi r \gamma \sin \phi = \frac{2\pi \gamma (r^2 + r_1 r_2)}{r_1 + r_2}, \quad (35)$$

но суммирование (34) и (35) дает линейное натяжение

$$\tau = 2\pi \gamma \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}, \quad (36)$$

которое уже строго постоянно при движении вдоль оси ундулоида. Как видно из (36), линейное натяжение ундулоида положительно. На практике это хорошо иллюстрируется стягивающим действием мениска смачивающей жидкости (имеющего форму ундулоида) между двумя сферическими твердыми частицами (см., например, [7, с. 39]).

Установим теперь форму свободной линии на основе условия (6). Если мы выделим элемент линии  $dl$  (можно вновь воспользоваться рис. 1, заменяя мысленно  $\gamma$  на  $\tau$ ), то на один его конец действует сила  $-\tau$ , а на другой  $\tau + d\tau$ , так что общая сила, действующая на элемент линии со стороны остальной части линии есть  $d\tau$ . При равновесии в отсутствие поля эта сила должна быть равной нулю, и, поскольку условие  $d\tau = 0$  относится к вектору, сразу заключаем, что равновесная форма линии в отсутствие поля – прямолинейная.

Если прямая наклонная линия с избыточной массой  $\lambda$  на единицу длины попадает в поле тяготения, она искривляется (оставаясь при этом плоской) и ее равновесную форму можно найти в полной аналогии со случаем свободной наклонной пленки (рис. 1). Здесь также обнаруживается еще большая, чем для пленки, аналогия с задачей теории упругости о провисании стержня [4, с. 109]. Сила  $d\tau$  в этом случае уравнивается весом элемента линии  $dl$ , так что выполняется условие

$$d\tau = -\lambda g dl. \quad (37)$$

Горизонтальную проекцию равенства (37) можно записать в виде

$$d(\tau \cos \phi) = 0 \quad (38)$$

( $\phi$  – локальный угол наклона линии к горизонтали), который отличается от (12) лишь заменой натяжения пленки на линейное натяжение.

Представим  $\tau$  в (37) как  $t\tau$ , где  $t$  – единичный вектор касательной, и вновь применяя (8), приводим (41) к виду

$$\tau \mathbf{n} + t d\tau/dl = -\lambda \mathbf{g}. \quad (39)$$

Векторное равенство (39) можно представить как два скалярных. Умножая скалярно левую и правую части (39) поочередно на  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{t}$ , получаем

$$\tau c + \lambda g \cos \phi = 0, \quad (40)$$

$$d\tau/dl = \lambda g \sin \phi. \quad (41)$$

Очевидное соотношение  $dh/dl = \sin \phi$  исключает угол наклона из равенства (41), приводя его к виду, совершенно аналогичному формуле (10)

$$d\tau/dh = \lambda g. \quad (42)$$

Что касается равенства (40), то оно является прямым аналогом (11). Таким образом, все исходные соотношения для линии в гравитационном поле те же, что и для цилиндрической пленки, но с заменой  $\gamma$  на  $\tau$  и  $m$  на  $\lambda$  (или с заменой силы напряжения на срезе стержня его линейным натяжением в задаче о провисании стержня [4, с. 109]). Это значит, что ход линии вновь дается выражением (17) (обобщенным уравнением цепной линии), если под  $z' \equiv z/a_0$  понимать вертикальную координату при  $a_0 \equiv \tau_0/\lambda g$ , где  $\tau_0$  — значение линейного натяжения, относящееся к началу координат.

### СВОБОДНЫЙ КАНАЛ ПЛАТО КАК ЛИНИЯ

Под свободным каналом Плато понимается место пересечения трех свободных пленок. Прямолинейный канал Плато имеет форму треугольной колонны с вогнутыми гранями. Считая пленки тонкими и пренебрегая контактным углом в месте встречи пленки и канала Плато, мы можем представить канал Плато как жидкость (фаза  $\beta$ ), заполняющую пространство между тремя круговыми цилиндрами радиуса  $r$  фазы  $\alpha$  (поперечное сечение такого канала показано на рис. 2). Такая равновесная форма канала как свободного тела возможна лишь при приложении трех натяжений по его трем двугранным углам. В этой модели площадь поперечного сечения канала Плато  $A_b$  дается формулой

$$A_b = r^2(3^{1/2} - \pi/2) \cong 0.1613r^2. \quad (43)$$

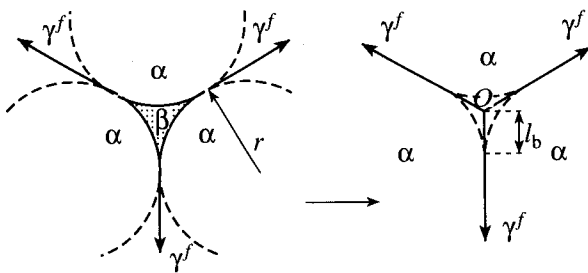


Рис. 2. Поперечное сечение канала Плато и переход к его линейному образу.

Если каждая пленка изображается одной разделяющей поверхностью (линии, отмеченные символом  $\gamma^f$  на рис. 2), место их встречи должно быть линией (точка  $O$  на рис. 2), которой можно приписать определенное линейное натяжение. Чтобы сделать это, найдем сначала полную силу  $f_b$ , действующую через поперечное сечение канала Плато. Она складывается из поверхностного и объемного вкладов. Вклад поверхности, очевидно,  $\pi r \gamma$ , поскольку периметр поперечного сечения  $P_b = \pi r$ . Согласно уравнению Лапласа, напряжение внутри канала Плато есть  $-p^\beta = -p^\alpha + \gamma/r$ . Тогда сила, действующая через площадь поперечного сечения, исключая периметр, есть  $(-p^\alpha + \gamma/r)A_b$ , а полная сила дается выражением

$$\begin{aligned} f_b &= \pi r \gamma + (-p^\alpha + \gamma/r)A_b = \\ &= -p^\alpha A_b + (3^{1/2} + \pi/2)\gamma r, \end{aligned} \quad (44)$$

где использовано (43). Вводя линейное натяжение канала Плато как избыточную величину, мы должны сравнить эту силу (действующую через поперечник, изображенный на рис. 2 слева) с силой (правая часть рис. 2)  $-p^\alpha A_b + 3\gamma^f l_b$ , где

$$l_b = r/\sqrt{3} \quad (45)$$

— длина биссектрисы треугольника до его центра (рис. 2). Вычитая эту силу из (44), приходим к линейному натяжению канала Плато

$$\tau = (\pi/4 - \sqrt{3}/2)\gamma^f r \cong -0.0806\gamma^f r. \quad (46)$$

Поскольку натяжение пленок  $\gamma^f$ , как и поверхностное натяжение, всегда положительно, формула (46) дает отрицательную величину линейного натяжения канала Плато. Последнее на несколько порядков отличается от обычного (межфазного) линейного натяжения (которым мы здесь пренебрегали): в приближении  $\gamma^f \approx 2\gamma$  (46) дает  $\kappa = -8 \times 10^{-7}$  Н при  $\gamma = 50$  мН/м и  $r = 0.1$  мм. Интересно отметить, что еще Гиббс предсказывал отрицательную величину линейного натяжения канала Плато [1, с. 293].

Указанная модель соответствует гладкому сочленению поверхностей пленок и мениска (канала Плато), когда краевой угол между этими поверхностями, как и угол в вершине кругового треугольника, равен нулю. Если пленка тонкая, то, как известно, краевой угол в принципе отличен от нуля, хотя и обычно мал на практике [8, 9]. На этот случай приведем более точные соотношения

$$A_b = r^2(\sqrt{3} - 0.5\pi - \sqrt{3}\sin^2\theta - 1.5\sin 2\theta + 3\theta), \quad (47)$$

$$P_b = r(\pi - 6\theta), \quad (48)$$

$$l_b = r\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\theta - \sin\theta\right), \quad (49)$$

$$\gamma^f = 2\gamma \cos \theta, \quad (50)$$

$$\tau = \gamma r [\pi/2 - \sqrt{3} - 3\theta + (3/2)\sin 2\theta + \sqrt{3}\sin^2 \theta]. \quad (51)$$

### ВЕРТИКАЛЬНЫЙ КАНАЛ ПЛАТО В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

Посмотрим теперь, как меняется форма канала Плато в гравитационном поле. Поскольку канал Плато – слишком сложная геометрическая фигура, исследовать общий случай произвольного наклона затруднительно и мы ограничимся рассмотрением отдельно вертикального и горизонтального каналов Плато. Имея в виду тонкие пленки, можно сказать, что вес канала намного превышает вес пленок. Последние, таким образом, можно считать невесомыми, и вся их роль сводится к созданию натяжений на углах канала.

Если канал Плато вертикален, треугольная форма его поперечного сечения сохраняется на каждом уровне, но ее размер, конечно, меняется, так что канал Плато выглядит как трехгранный столб, который сужается кверху, но остается осесимметричным телом. Его боковые поверхности уже не являются цилиндрическими и имеют два главных радиуса кривизны, которые ведут себя противоположно с ростом высоты: радиус поперечной кривизны и радиус треугольника уменьшаются, а радиус продольной кривизны возрастает с высотой. Это значит, что мы можем пренебречь продольной кривизной, начиная с некоторой высоты  $z \gg a_L$  и определить профиль поверхности приравниванием двух выражений для капиллярного давления

$$-\gamma/r \approx -\rho g z, \quad (52)$$

где  $z$  отсчитывается от плоской поверхности у основания столба, а  $\rho$  отсчитывается от плотности окружающей среды. При пренебрежении изменением поверхностного натяжения с высотой (которое действительно мало) формула (52) дает линейное возрастание кривизны поверхности с высотой. Из (45) и (52) сразу получаем продольный профиль острия угла канала Плато,  $z = z(x)$  (при  $x \equiv l_b$ ), в виде

$$z \approx \gamma \sqrt{3} / \rho g x = a_L^2 \sqrt{3} / 2x. \quad (53)$$

Используя (43) и (53), мы можем подсчитать вес канала Плато выше уровня  $z (\gg a_L)$  как

$$f_g(z) = \rho g \int_z^\infty A_b(z') dz' \approx (\sqrt{3} - \pi/2) \gamma r. \quad (54)$$

Результат показывает, что бесконечно высокий канал Плато имеет конечный вес, соответствующий высоте  $a_L^2/2r$  однородного канала с тем же основанием. Формула (54) в качестве хорошего

приближения для зависимости  $r(z)$  в полиэдрической пене была, по-видимому, впервые предложена в [10] и дает для кратности  $K \sim z^2$  [11]. В попытке продвинуться в неполиэдрическую область в [12, 13] рассматривались более сложные зависимости вида  $K \sim (z + C)^2$ .

Посмотрим теперь, как общее условие механического равновесия (6) выполняется для рассматриваемой части канала Плато. Окружим ее мысленно соосной цилиндрической поверхностью радиуса  $l$  (рис. 3). Согласно (6), сумма сил, действующих на боковую цилиндрическую поверхность должна быть равной нулю. Избыточная (по отношению к внешней среде) внешняя сила, действующая на верхнее поперечное сечение и направленная вверх, есть

$$3\gamma^f l = 6\gamma l = 2\sqrt{3}\gamma r, \quad (55)$$

где использованы равенства  $\gamma^f = 2\gamma$  и (45) (оба соответствующие случаю  $\theta = 0$ ). Внешняя сила, действующая на основание цилиндра и направленная вниз, есть

$$p_r \gamma - p_c A_b = (\sqrt{3} + \pi/2) \gamma r, \quad (56)$$

где  $p_c = -\gamma/r$  – капиллярное давление канала Плато и  $A_b$  дается формулой (43). Вычитая (56) из (55), находим общую силу, приложенную к выделенному цилиндру и в точности равную весу канала Плато по (54). Таким образом, условие (6) выполняется для равновесного канала Плато.

Заметим, что вычитание (55) из (56) дает локальную величину линейного натяжения канала Плато, определяемого формулой (46):

$$\tau(z) = (\pi/2 - \sqrt{3}) \gamma r(z). \quad (57)$$

Интерпретируя (6) в терминах линейного натяжения, можем сказать, что вес тела должен быть уравновешен разностью линейных натяжений в верхней и нижней точках тела, и, поскольку верх-

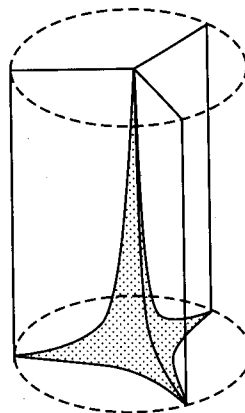


Рис. 3. Вертикальный канал Плато в гравитационном поле.

нее значение линейного натяжения пренебрежимо мало для рассматриваемого канала Плато, его вес должен быть уравновешен линейным натяжением канала у его основания. Действительно, сравнивая (54) и (57), замечаем, что они равны по абсолютной величине и противоположны по знаку. Прямым дифференцированием также легко убедиться, что линейное натяжение канала Плато удовлетворяет условию механического равновесия (42).

### ГОРИЗОНТАЛЬНЫЙ КАНАЛ ПЛАТО В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

При переходе от свободной линии к линии канала Плато (теперь уже не обязательно плоской) к силам, участвующим в (37), добавляются три силы пленочных натяжений

$$\sum_{j=1}^3 \gamma_j^f dl + d\tau + \lambda g dl = 0. \quad (58)$$

С учетом этого дополнения условие равновесия (39) трансформируется к виду

$$\sum_{j=1}^3 \gamma_j^f + \tau \mathbf{n} + t d\tau/dl + \lambda \mathbf{g} = 0, \quad (59)$$

где  $\tau$ ,  $c$  и  $\mathbf{n}$  – линейное натяжение, кривизна и единичный вектор нормали линии канала Плато соответственно. Из (59) видно, что вес канала может быть скомпенсирован не только искривлением линии (подобно рассмотренному выше искривлению пленки), но и изменением углов между пленками. Искривление линии типично сопровождается изменением углов, но изменение углов может происходить и при прямолинейном канале. Этот простой случай мы и рассмотрим теперь, считая вдобавок, что канал горизонтален. Заметим, что отрицательное линейное натяжение канала Плато делает затруднительным уравновешивание веса горизонтального канала его изгибом: в этом случае он должен прогибаться вверх, а такое положение неустойчиво.

Для прямолинейного ( $c = 0$ ) горизонтального канала вектор  $\mathbf{t}$  становится перпендикулярным ко всем другим векторам в (59), что сразу дает  $d\tau/dl = 0$ . В результате уравнение (59) принимает вид

$$\sum_{j=1}^3 \gamma_j^f + \lambda \mathbf{g} = 0. \quad (60)$$

Если канал Плато и пленки ориентированы вдоль оси  $y$ , проекции векторного уравнения (60) на оси  $x$  и  $z$  (последняя направлена вверх) образуют два скалярных уравнения

$$\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2 + \sin \alpha_3 = 0, \quad (61)$$

$$\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2 + \cos \alpha_3 = \beta, \quad (62)$$

где  $\alpha_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) – углы между пленками и осью  $z$  (все пленки обладают равными натяжениями  $\gamma^f$ ), и  $\beta \equiv \lambda g / \gamma^f$  – безразмерный параметр, характеризующий степень влияния гравитационного поля. Полагая  $\lambda = \rho A_b$  и  $\gamma^f \approx 2\gamma$ , получаем

$$\beta = \lambda g / \gamma^f \approx A_b / a_L^2, \quad (63)$$

где  $a_L$  – капиллярная постоянная Лапласа.

Поскольку один из углов  $\alpha_j$  (пусть  $\alpha_1$ ) задается независимо, два уравнения (61) и (62) позволяют найти два неизвестных  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  как

$$\alpha_{2,3} = \arctg(b_1/b_2) \pm \arccos(-\sqrt{b_1^2 + b_2^2}/2), \quad (64)$$

где  $b_1 \equiv \sin \alpha_1$  и  $b_2 \equiv \cos \alpha_1 - \lambda g / \gamma^f$ , а знаки берутся: плюс для одного угла и минус для другого. Согласно (64),  $\alpha_{2,3} \rightarrow \alpha_1 \pm 2\pi/3$  при  $g \rightarrow 0$ , как и должно быть в отсутствие тяготения. В этом пределе углы между пленками не зависят от ориентации. Однако при наличии гравитационного поля такая зависимость появляется. Разлагая (64) в ряд по степеням  $\beta$  и ограничиваясь членами первого порядка, получаем

$$\alpha_{2,3} - \alpha_1 = \beta \sin \alpha_1 \pm [2\pi/3 - (\beta/\sqrt{3}) \cos \alpha_1], \quad (65)$$

$$\alpha_2 - \alpha_3 = 4\pi/3 - (2\beta/\sqrt{3}) \cos \alpha_1. \quad (66)$$

Как видно из (66), гравитационное поле не дает вклада в  $\alpha_2 - \alpha_3$  при  $\alpha_1 = \pm\pi/2$  и дает максимальный вклад при  $\alpha_1 = 0$  и  $\alpha_1 = \pi$ .

Нужно сказать, что конфигурация трех пленок с равными углами, отвечающая минимуму свободной энергии в отсутствие поля, весьма устойчива, в чем легко убедиться, изготовив такую систему на трехлопастной проволочной рамке (рис. 4). Примечательно, что под каким бы углом друг к другу ни ставились лопасти рамки, углы между пленками в средней части будут все равно около  $120^\circ$ . Это значит, что при случайных отклонениях канала Плато от среднего положения возникает возвращающая сила. Рассчитаем ее.

Обращаясь к рис. 4, введем вектор смещения  $\mathbf{u}$  линии трех пленок, означающего параллельный сдвиг элемента линии на расстояние  $u$  под углом  $\varphi$  к одной из пленок. При этом она изменит свою ширину от  $OA = R$  до

$$AB = R\sqrt{1 - 2(u/R)\cos\varphi + (u/R)^2} \approx R - u\cos\varphi + (u^2/2R)\sin^2\varphi, \quad (67)$$

где оставлены только ведущие члены по порядку величины  $u/R \ll 1$ . Аналогично ширины двух других пленок суть

$$R + u\cos(\pi/3 + \varphi) + (u^2/2R)\sin^2(\pi/3 + \varphi), \quad (68)$$



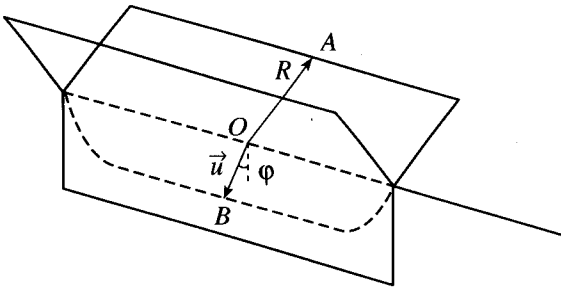


Рис. 4. Система трех пленок на проволочной рамке.

$$R + u \cos(\pi/3 - \phi) + (u^2/2R) \sin^2(\pi/3 - \phi). \quad (69)$$

Суммируя (67)–(69) и вычитая общую первоначальную ширину пленок  $3R$ , получаем вариацию ширины или, что то же самое, вариацию  $\Delta A^f$  площади пленок на единицу длины линии

$$\Delta A = 3u^2/4R. \quad (70)$$

Из этого выражения видно, что площадь пленок возрастает независимо от направления сдвига и зависит только от  $u$ . Соответственно возрастание свободной энергии системы на единицу длины линии составит

$$\Delta F(u) = 3\gamma^f u^2/4R \quad (71)$$

и может рассматриваться как потенциальная энергия с круговыми эквипотенциальными линиями. Тогда мы можем оценить искомую силу на единицу длины линии как

$$\mathbf{f} = -\nabla \Delta F = -(3\gamma^f/2R)\mathbf{u}. \quad (72)$$

Так как сила  $\mathbf{f}$  направлена противоположно вектору смещения, она и является возвращающей силой.

Если причиной смещения является гравитационное поле (тогда вектор смещения направлен вниз), возвращающая сила (72) уравновешивается весом канала Плато на единицу длины  $\lambda g$ . Приравнявая эти величины, получаем равновесную величину относительного смещения  $u/R$ :

$$u/R = 2\lambda g/3\gamma^f = 2\beta/3. \quad (73)$$

Как следствие такого смещения, нижний угол в системе трех пленок на рис. 4 становится больше, принимая значение

$$\frac{2\pi}{3} \left(1 + \frac{\beta\sqrt{3}}{\pi}\right) \approx \frac{2\pi}{3} \left[1 + \left(\frac{3}{\pi} - \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \frac{r^2}{a_L^2}\right], \quad (74)$$

тогда как два других угла становятся меньше, причем результат не зависит от значения  $R$ . Таким образом, гравитационное поле приводит к отклонениям от правила Плато, согласно которому три пленки встречаются под равными углами в  $120^\circ$ .

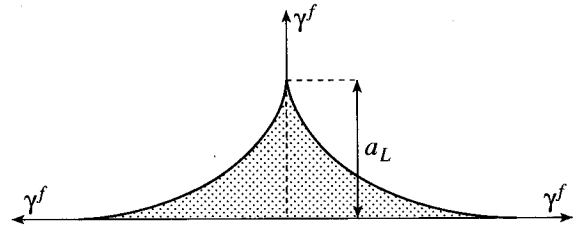


Рис. 5. Поперечное сечение канала Плато при прямоугольной конфигурации трех пленок.

Сделанная оценка показывает, что поперечное сечение горизонтального канала Плато теряет свою симметрию под влиянием гравитационного поля. Форма, периметр и площадь поперечного сечения становятся зависимыми от углов между пленками. Из (62) и (63) находим выражение для площади поперечного сечения канала Плато

$$A_b = a_L^2 (\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2 + \cos \alpha_3), \quad (75)$$

где  $\alpha_1$  задается произвольно, а  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  определяются формулой (64). Для случая, когда первая пленка вертикальна ( $\alpha_1 = 0, \alpha_2 = -\alpha_3$ ), выражение (75) принимает вид

$$A_b = a_L^2 (1 + 2 \cos \alpha_2) \quad (76)$$

и дает  $A_b = a_L^2$  для частного случая  $\alpha_2 = \pm\pi/2$ , когда две другие пленки горизонтальны и весь канал Плато держится на единственной вертикальной пленке (рис. 5). В этом случае поперечный профиль канала Плато совпадает с профилем поверхности мениска смачивающей жидкости у вертикальной стенки (классическая задача теории капиллярности: высота мениска равна капиллярной постоянной Лапласа)

$$x = a_L - \sqrt{2a_L^2 - z^2} + \frac{a_L}{\sqrt{2}} \left( \operatorname{arccosh} \frac{a_L \sqrt{2}}{z} - \operatorname{arccosh} \sqrt{2} \right). \quad (77)$$

Читатель может убедиться в том, что значение площади  $A_b = a_L^2$  может быть получено непосредственно интегрированием (77).

Используя (77) и выражение для капиллярного давления  $p_c = \rho g z$ , мы можем оценить линейное натяжение такого канала Плато как

$$\tau = -2 \int_0^{a_L} p_c x(z) dz + 2\gamma \int_0^\infty (\sqrt{(dx)^2 + (dz)^2} - dx - dz) = -\frac{4}{3} (2 - \sqrt{2}) \gamma a_L \approx -0.781 \gamma a_L. \quad (78)$$

Интересно сравнить эту величину с линейным натяжением канала Плато в отсутствие тяготения, отнесенным к той же площади поперечного сечения. Полагая  $A_b = a_L^2$  в (43), находим значение радиуса

$$r = a_L / \sqrt{\sqrt{3} - \pi/2}, \quad (79)$$

подстановка которого в (46) дает

$$\tau = -\gamma a_L \sqrt{\sqrt{3} - \pi/2} \approx -0.402 \gamma a_L. \quad (80)$$

Это в 1.94 раза меньше по абсолютной величине, чем линейное натяжение даваемой формулой (78). Таким образом, при конфигурации, указанной на рис. 5, гравитационное поле увеличивает линейное натяжение горизонтального канала Плато почти в два раза при заданной площади поперечного сечения.

Авторы сердечно благодарят А.В. Перцова за полезные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 96-15-97312 и 98-03-32009а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.

2. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994.
3. Princen H.M., Surface and Colloid Science. Vol. 2. New York: Wiley, 1969. P. 1.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
5. Кротов В.В. Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 5. Л.: ЛГУ, 1979. С. 146.
6. Rusanov A.I. // Surface Science Reports. 1996. V. 23. P. 173.
7. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992.
8. Kolarov T., Scheludko A., Exerova D. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 2864.
9. Эксерова Д., Христов Х., Захариева М. Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Наука, 1979. С. 186.
10. Кротов В.В., Русанов А.И. Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 1. Л., 1971. С. 157.
11. Кротов В.В. // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 6. С. 1081.
12. Канн К.Б. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 5. С. 858.
13. Перцов А.В., Чернин В.Н., Чистяков Б.Е., Шукин Е.Д. Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 6. С. 1395.