MORFOLOGIA DE GOTAS APOYADAS O COLGADAS BAJO LA ACCION DE LA GRAVEDAD, TENSION SUPERFICIAL Y DE FUERZAS DE LONDON / VAN DER WAALS Y ELECTROSTATICAS

MORPHOLOGY OF SITTING AND HANGING DROPS UNDER THE ACTION OF GRAVITY, SURFACE TENSION, LONDON / VAN DER WAALS AND ELECTROSTATIC FORCES

Juan M. Gomba¹ and Carlos Alberto Perazzo²

¹Instituto de Física Arroyo Seco, UNCPBA - Tandil, Argentina ²Dpto. de Física y Química, FICEN, Universidad Favaloro, Solís 453, 1078 Buenos Aires, Argentina perazzo@favaloro.edu.ar

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

En este trabajo se presentan expresiones analíticas que describen la forma de gotas bidimensionales, apoyadas o colgadas de un sustrato, sometidas a la acción de la gravedad, la tensión superficial y las fuerzas moleculares que surgen entre el líquido y el sustrato. Estas últimas son del tipo London/van der Waals y electrostáticas, y son responsables de la existencia de una película nanométrica en la región cercana a la línea de contacto. Se presentan expresiones que vinculan aspectos micro y nanoscópicos, tales como la intensidad de las fuerzas moleculares y el espesor de la película precursora, con cantidades macroscópicas, como el área transversal, la altura y el ancho de la gota. Se investiga especialmente el efecto de la gravedad sobre las características de la gota.

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

Here we present analytical expressions describing the shape of sitting or hanging two-dimensional drops, under the action of gravity, surface tension and molecular forces between the liquid and the substrate. These are of the type London/van der Waals and electrostatics, and they are responsible of the nanoscopic film near the contact line. We show expressions relating micro and nanoscopic features, such as the strength of the molecular forces and the thickness of the precursor film, with macroscopic quantities, such as the transversal area, the height and the width of the droplet. We investigate specially the effect of gravity on the characteristics of the droplet.

Key Words: drops, molecular forces of long and short range, precursor film.

I. INTRODUCCIÓN

El estudio de la morfología de gotas ofrece un gran número de oportunidades para hacer investigación tanto básica como aplicada. Desde el punto de vista básico, hoy es posible explorar experimentalmente, a escala nanoscópica, la dinámica y la estática de gotas. A partir de esto es posible verificar modelos teóricos que relaciona parámetros morfológicos de las gotas con parámetros moleculares, y también mejorar el entendimiento de fenómenos vinculados al mojado, tales como la coalescencia de gotas, la dependencia del ángulo de contacto con el tamaño de la gota, inestabilidades de la línea de contacto, etc. [1-19]. Desde el punto de vista tecnológico este campo de investigación mejora el entendimiento de procesos de impresión, recubrimiento, etc. [20-24]. El conocimiento desarrollado en las últimas dos décadas sobre la mojabilidad tiene una importancia clave en el diseño de un gran número de dispositivos microfluídicos [25], pero aún es necesario profundizar los estudios con el objeto de mejorar la eficiencia de estos sistemas tan pequeños, donde la acción de las fuerzas moleculares e interfaciales juegan un rol clave.

Aquí se estudia el perfil de una gota bidimensional bajo la acción de la gravedad, la tensión superficial y de fuerzas moleculares entre el líquido y el sustrato del tipo London/van der Waals y electrostáticas. La gota puede hallarse tanto apoyada sobre un substrato plano como colgando de él. Se presentan soluciones analíticas cerradas que describen el perfil de la gota y se analizan sus características.

II. ECUACIONES BÁSICAS

Las fuerzas moleculares entre el líquido y el sustrato son descriptas por un potencial dado por[26, 27]

$$U = \kappa h_0 \left(\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h} \right).$$

Aquí κ está relacionada con la constante de Hamaker, h_0 es el espesor de menor energía, $h \equiv h(x)$ es el perfil de la gota (adimensionalizado con h_0) y x es la coordenada horizontal adimensionalizada con $x_0 \equiv \gamma h_0/\kappa$, donde γ es el coeficiente de tensión superficial.

A partir de la ecuaciones de Navier-Stokes y de continuidad, e imponiendo que la pendiente sea pequeña $(h_x \ll 1)$ de modo que el flujo se puede considerar sólo horizontal, se obtiene la velocidad horizontal promediada verticalmente u como

$$u = \frac{\partial}{\partial x} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{1}{h^3} & \frac{1}{h^2} & dh \end{bmatrix},$$

donde $d \equiv \frac{\rho g h_0}{\kappa}$ cuantifica la intensidad relativa de la gravedad respecto de la interacción molecular entre el sólido

y el líquido (ρ es la densidad del líquido y g es la aceleración de la gravedad). El caso d > 0 corresponde a gotas apoyadas sobre el substrato y d < 0 a gotas colgadas.

Imponiendo que la solución sea estacionaria, por lo que u = 0, y que la gota tenga una película precursora de espesor constante h_f , por lo que $h \to h_f$ si $|x| \to \infty$, se obtiene finalmente la ecuación para h:

$$(h')^{2} = \frac{(h - h_{f})^{2}}{h^{2}h_{f}^{3}} \left[dh^{2}h_{f}^{3} - 2(h_{f} - 1)h + h_{f} \right].$$
(1)

III. VALORES PERMITIDOS DE $d \mathbf{Y} h_f$

Para que una solución de la ec. (1) tenga la forma de una gota debe verificar que h' tenga (al menos) dos ceros, h_f y h_m , siendo este último la altura máxima de la gota (arbitrariamente ubicado en x = 0), de modo que $h_f \leq h \leq h_m$. Estos requisitos imponen las siguientes restricciones sobre los valores de d y h_f para los cuales la ec. (1) tenga una solución con la forma deseada:

$$d_{\min} < d < d_{\max} \quad \text{si } 0 < h_f \le 2, \tag{2}$$

donde

$$d_{\min} \equiv \frac{2h_f - 3}{h_f^4},$$

$$d_{\max} \equiv \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < h_f \le 1, \\ \frac{(h_f - 1)^2}{h_f^4} & \text{si } 1 < h_f \le 2. \end{cases}$$
(3)

La figura 1 muestra la región del plano (h_f, d) donde la condición (2) es satisfecha. Obsérvese que d = 1/16 es el valor máximo para el cual es posible que exista una solución que describa a una gota. El espesor del film precursor para una gota apoyada debe verificar que $1 \le h_f \le 2$, mientras que para una gota colgada debe ser $h_f \le 3/2$. Nótese que para d fijo se verifica que

$$h_{f,\min} \le h_f \le h_{f,\max},\tag{4}$$

donde

$$h_{f,\min} = \begin{cases} 0, & \text{si } d < 0, \\ \frac{2}{1+\sqrt{1-4\sqrt{d}}}, & \text{si } d \ge 0, \end{cases}$$
(5)

у

$$h_{f,\max} = \frac{D}{2} \left(\sqrt{r} - \sqrt{-r + D\frac{4}{d\sqrt{r}}} \right).$$
 (6)

Aquí $D \equiv \operatorname{sgn}(d) \ge r$ está dado por

$$r \equiv \frac{2^{5/3}d + 2^{1/3}\left(d + \sqrt{d^2 - 16d^3}\right)^{2/3}}{d\left(d + \sqrt{d^2 - 16d^3}\right)^{1/3}}.$$
 (7)



Figura 1. Región del plano (h_f, d) donde existen soluciones con forma de gota. La línea gruesa superior (azul) corresponde a $d = d_{\max}$, y la inferior (roja) a $d = d_{\min}$

IV. SOLUCIÓN

Es posible encontrar una solución implícita de la ecuación (1), la cual está dada por

$$x = -\frac{1}{\sqrt{d}} \ln\left(\frac{s_1 - s\sqrt{d}}{h_f\sqrt{d_{\max} - d}}\right) + \frac{1}{\sqrt{d - d_{\min}}}$$
$$\times \ln\left(\frac{s_2 + s\sqrt{d - d_{\min}}}{(h - h_f)\sqrt{d_{\max} - d}}\right),\tag{8}$$

donde

$$s = \sqrt{h_f \left(2h + h_f - 2hh_f + dh^2 h_f^3\right)},$$

$$s_1 = 1 - (1 + dhh_f^3)/h_f,$$

$$s_2 = -1 + (h + 2h_f - hh_f + dhh_f^4)/h_f^2.$$
(9)

Si los valores de h_f y d son elegidos de modo que satisfagan la condición (2) o equivalentemente la (4), entonces la expresión (8) da el perfil de una gota bidimensional con un film precursor de espesor h_f . En la figura 2 se muestran perfiles con el mismo h_f y variando d, y en la figura 3 se muestran perfiles con el mismo d y variando h_f . De estas figuras se puede apreciar que para d > 0si el área de la gota es suficientemente grande, cualquier aumento del área se traduce en un aumento del ancho de la gota pero no de su altura, lo que lleva a que la gota adopte la forma conocida como "panqueque". Si d < 0 y fijo, a medida que aumenta el área de la gota también lo hace su altura, pero su ancho tiende a un valor constante; si d < 0 y aumenta el área de la gota pero mantiendo constante h_f , tanto su altura como su ancho aumentan.

V. PROPIEDADES DE LA SOLUCIÓN

De las expresiones (1) y (8) es posible estudiar en forma analítica las propiedades de una gota, y la dependencia de éstas con los parámetros d y h_f . De (1) se obtiene el



Figura 2. Perfiles dados por la ecuación (8) para d = const. y diferentes valores de h_f . (a) d = -0.02 y $h_f = 0.7; 0.8; 0.9; 1.0$ y 1,1; (b) d = 0.02 y $h_f/h_{f,\min} - 1 = 10^{-1}; 10^{-3}; 10^{-5}; 10^{-7}$ y 10^{-9} . Las líneas contínuas (discontínuas) son para d > 0 (d < 0). La flecha indica la dirección decreciente de h_f .



Figura 3. Perfiles dados por la ecuación (8) para $h_f = const.$ y diferentes valores de d. (a) $h_f = 0.8$ y d = -0.04; -0.03; -0.02 y -0.01. (b) $h_f = 1.2$ y $d/d_{\text{max}} - 1 = -3; -2; -10^{-1}; -10^{-3}; -10^{-5}$ y -10^{-7} . Las líneas contínuas (discontínuas) son para d > 0 (d < 0). La flecha indica la dirección creciente de d.

espesor adimensional máximo h_m :

$$h_m = \frac{h_f - 1 - \sqrt{(h_f - 1)^2 - dh_f^4}}{dh_f^3}$$

En la figura 4 se muestra h_m para diferentes valores de d. Nótese que para un dado valor positivo de d (gota apoyada), h_m tiene un límite superior h_m^* dado por

$$h_m^* = \frac{h_{f,\min}}{(h_{f,\min} - 1)} \equiv \frac{2}{1 - \sqrt{1 - 4\sqrt{d}}}.$$
 (10)

Por otra parte, sin gravedad y para gotas colgantes ($d \leq 0$) el espesor máximo h_m que puede alcanzar una gota no está acotado.

El semiancho adimensional w se define arbitrariamente como el valor de x para el cual la altura es $(h_f + h_m)/2$. A partir de la ecuacion (8) es posible obtener una expresión analítica de w, sin embargo debido a que es demasiado extensa no se reproduce aquí. En la figura 5 se muestra



Figura 4. Altura máxima h_m vs. h_f para $d = 0, \pm 0,02, \pm 0,04$ y $\pm 0,06$. El valor de d aumenta de izquierda a derecha (de azul a rojo). La línea gruesa corresponde a d = 0, y las líneas discontínuas corresponden a $h_m = h_m^*$ y a $h_m = h_f$.



Figura 5. Semiancho w vs. h_f para $d = 0, \pm 0,02, \pm 0,04$ y $\pm 0,06$. Los valores de d y el código de colores para las líneas son los mismos que los de la figura 4.

w como función del espesor del film precursor h_f para distintos valores de d. Se puede apreciar que para cualquier d, el semiancho diverge si $h_f \to h_{f,\max}$. En el caso que $h_f \to h_{f,\min}$, si $d \geq 0$ el semiancho diverge, pero si d < 0 tiende a un valor constante cuyo valor es $\pi/2\sqrt{-d}$. Nótese que cualquiera sea d, existe un valor de h_f para el cual w alcanza su mínimo.

Finalmente se define el área adimensional por encima del film precursor como

$$a = \int_{-\infty}^{\infty} \left(h - h_f\right) dx$$



Figura 6. Área *a* vs. h_f para $d = 0, \pm 0,02, \pm 0,04$ y $\pm 0,06$. Los valores de *d* y el código de colores para las líneas son los mismos que los de las figuras 4 y 5. La línea gruesa corresponde a d = 0.

$$a$$
:

$$a = -\frac{2}{d}\sqrt{d - d_{\min}h_f} + \frac{2}{h_f^2 d^{3/2}} \left(\frac{1}{h_f} - 1\right) \\ \times \ln\left[\frac{h_f - 1 - dh_f^4 - \sqrt{d(d - d_{\min})}h_f^4}{\sqrt{d_{\max} - dh_f^2}}\right].$$
(11)

La figura 6 muestra *a* como función de h_f para diferentes valores de *d*. Para cualquier *d* fijo, el área es una función monótona que decrede desde infinto cuando $h_f = h_{f,\min}$ hasta cero cuando $h_f = h_{f,\max}$.

VI. CONCLUSIONES

Aquí se muestra una expresión cerrada que describe el perfil de una gota bidimensional tomando en consideración a la tensión superficial, a la gravedad, y a fuerzas intermoleculares entre el líquido y el substrato. Esta solución describe tanto gotas apoyadas sobre el substrato como gotas que cuelgan de él, y permite estudiar analíticamente sus propiedades.

AGRADECIMIENTOS

A partir de la ecuación (8) se obtiene una expresión para

- J.M.G. y C.A.P. agradecen los subsidios PICT 2007 N° 872 de la ANPCyT y PIP N° 299 del CONICET.
- [1] E. B. Dussan V., Annu. Rev. Fluid Mech., 11, 317 (1979).
- [2] V. Mitlin and N. V. Petviashvili, Phys. Lett. A, **192**, 323 (1994).
- [3] U. Thiele, M. G. Velarde, K. Neuffer, and Y. Pomeau, Phys. Rev. E, 64, 031602 (2001).
- [4] J. Eggers, Phys. Rev. E, 72, 061605 (2005).
- [5] J. Gomba, J. Diez, A. G. González, and R. Gratton, Phys. Rev. E, **71**, 016304 (2005).
- [6] L. Yang and G. M. Homsy, Phys. Fluids, 19, 044101 (2007).
- [7] T. Pompe, Phys. Rev. Lett., 89, 076102 (2002).
- [8] J. Y. Wang, S. Betelu, and B. M. Law, Phys. Rev. Lett., 83, 3677 (1999).
- [9] P. G. de Gennes, Rev. Mod. Phys., 57, 827 (1985).
- [10] J. M. Gomba, J. Diez, R. Gratton, A. G. González, and L. Kondic, Phys. Rev. E, **76**, 046308 (2007).
- [11] A. G. González, J. Diez, R. Gratton, and J. Gomba, Europhys. Lett., 77, 44001 (2007).
- [12] S. Mukhopadhyay and R. Behringer, Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 464123 (2009).
- [13] R. V. Craster and O. K. Matar, Rev. Mod. Phys., 81, 1131 (2009).
- [14] J. M. Gomba and G. M. Homsy, J. Fluid Mech., 647, 125 (2010).
- [15] E. R. Jerison, Y. Xu, L. A. Wilen, and E. R. Dufresne, Phys. Rev. Lett., **106**, 186103 (2011).
- [16] N. Savva and S. Kalliadasis, EPL (Europhysics Letters), 94, 64004 (2011).

- [17] V. S. Ajaev, E. Y. Gatapova, and O. A. Kabov, Phys. Rev. E, 84, 041606 (2011).
- [18] G. McHale, C. V. Brown, M. I. Newton, G. G. Wells, and N. Sampara, Phys. Rev. Lett., **107**, 186101 (2011).
- [19] S. Mukhopadhyay, N. Murisic, R. P. Behringer, and L. Kondic, Phys. Rev. E, 83, 046302 (2011).
- [20] V. Starov, M. Velarde, and C. Radke, Wetting and spreading dynamics, Surfactant science series (CRC Press, Boca Raton, 2007) ISBN 9781574445404.
- [21] P. Y. Paik, V. K. Pamula, and K. Chakrabarty, Adaptive Cooling of Integrated Circuits using Digital Microfluidics (Artech House, 2007) ISBN 978-1596931381.
- [22] W.-C. Tian and E. Finehout, *Microfluidics for Biological Applications*, 1st ed. (Springer Publishing Company, Incorporated, 2008) ISBN 0387094792, 9780387094793.
- [23] M. Queralt-Martín, M. Pradas, R. Rodríguez-Trujillo, M. Arundell, E. Corvera Poiré, and A. Hernández-Machado, Phys. Rev. Lett., **106**, 194501 (2011).
- [24] B. Jha, L. Cueto-Felgueroso, and R. Juanes, Phys. Rev. Lett., 106, 194502 (2011).
- [25] N. T. Nguyen and S. T. Wereley, Fundamentals and Applications of Microfluidics (Eds. Artech House Integrated Microsystems Series, Norwood, Massachusetts, 2006).
- [26] L. W. Schwartz and R. R. Eley, J. Colloid Interface Sci., 202, 173 (1998), ISSN 0021-9797.
- [27] J. M. Gomba and G. M. Homsy, Langmuir, 25, 5684 (2009).