固体面上液滴の力学的平衡条件に関する研究*

Study on Interfacial Mechanical Balance Conditions of a Sessile Drop on a Smooth Solid Surface

米 本 幸 弘**
YONEMOTO Yukihiro

功 刀 資 彰***
KUNUGI Tomoaki

Abstract Young's equation describes the interfacial equilibrium condition of a liquid droplet on a smooth solid surface. Young's equation is generally discussed from a thermodynamic perspective and derived by minimizing the total free energy of a system while keeping the intensive parameters in the total free energy constant (i.e., the variation of the total free energy is zero). In our previous study, we derived a modified Young's equation by using thermodynamics based on a new perspective. This equation was derived by considering the virtual work variation in the horizontal directions of the three phase contact line. However, in the conventional thermodynamic approach, the Young-Laplace equation is derived from the virtual work variation on the droplet surface. This point was not considered in our previous derivation. In this study, we give the complete derivation of the interfacial mechanical balance conditions of a liquid droplet on a smooth solid surface. We then derive both the modified Young's equation and the Young-Laplace equation from the virtual work variation of the droplet. Moreover, we consider the relationship between both equations.

Keywords: Young's equation, Young-Laplace equation, Contact angle, Thermodynamics

1. 結 言

Young の式は固気液三相の接触角を評価する上で重要な関係式であり、1805 年以来ほぼその形式を変えることなく現在も使用されている。しかしながら、この Young の式は固相に平行な面、具体的には、固相と液相の交わる接触線における、接線方向に関する表面張力の釣り合いを表した関係式である。本来ならば、固相に垂直な方向の力も考慮されるべきであろう[1]。

Young の式は主に、熱力学的な観点から導出される[2-5]。つまり、着目している系の自由エネルギーの総和について、固相と付着した液滴および

固相と液滴の接触線の微小変位による仮想仕事を考慮し、自由エネルギーを最小にする条件を求めることにより導出される。具体的には、接触線に関して、固相に水平方向の微小変位を考え、同時に液滴の固相に垂直な方向の微小変位を考えることになる。

Boruvka と Neumann は微分幾何学および熱力学的な観点から Young の式および Young-Laplace の式を一般化した関係式を導出した[6,7]。このとき、Gibbs の分割面、そして固気液三相が交わる分割線（接触線）を考え、それぞれのエネルギーを考慮した考察を行っている。つまり、Gibbs の

* 2008.5.14 受付

** 東京理科大学 基礎工学部 電子応用工学科 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641

TEL: (04)7124-1501 FAX: (04)7122-9195 E-mail: yonemoto@te.noda.tus.ac.jp

*** 京都大学大学院工学研究科

分割面には表面過剰エネルギーを考え、分割線には線過剰エネルギーという物理量を導入している[8,9]。彼らの導出した Young の式には、通常の項に加えて線過剰という物理量を導入したことによる余剰項が現れている。この項は固相に付着した液滴の接触円の曲率に比例した力である。Young の式が導出されて以来、現在に至るまで変分原理を用いない熱力学的観点[10-13]や格子モデルに基づいた観点[14,15]など、修正 Young の式を導出した研究は数多く発表されているが、法線方向の力 ($\sigma_{lg} \sin \theta$) の欠落に対する明確な根拠を示した報告はない。

一般的には熱力学的導出として変分原理を用いる手法が選ばれるが、その多くが、液滴の付着した固相を剛体と考え、固相表面の接線方向の仮想仕事と液滴頂点の固相に対して垂直方向の仮想仕事しか考慮しない。実際は、接触線近傍の仮想仕事により、液滴表面もその変化に依存した仕事を行う。つまり、接触線の垂直・接線方向の仮想仕事による変分は、液滴表面の変分にも影響する。Yonemoto と Kunugi はこの点を補足した熱力学的導出により、修正 Young の式を導出した[16]。得られた修正 Young の式は、既往の実験結果[17,18]をうまく説明しており、信頼性の高い式と考えられる。しかしながら、従来の熱力学的導出では、接触線の仮想仕事から Young の式が導かれ、液滴表面の仮想仕事からは Young-Laplace の式が導かれる。この点を考慮すると、Yonemoto らの研究では[16]、液滴表面の仮想仕事による Young-Laplace の式の導出についての記述が不足しており不完全であると考えられる。この問題は、液滴の仮想仕事を考慮する際に用いた変分に関して、数学的に固体面上の仮想仕事しか考慮できなかったことに原因がある。

そこで、本論文では、固体表面に付着した液滴の仮想仕事の変分に関して、接触線上だけでなく液滴界面の仮想仕事も考慮できる変分へと拡張することにより、修正 Young の式だけでなく、従来の Young-Laplace の式の導出も試みる。ここで、本論文では Gibbs の分割面に従い、その分割面は適切に選ばれた張力面であるとする。

2. 固気液界面の釣り合い条件

2.1 Young の式

Fig.1 のような固体・気体・液体の三相が共存

する状態を考える。このとき、三相が交わる点 P では以下の表面張力の釣り合い関係が成立する。

$$\sigma_{sg} = \sigma_{lg} \cos \theta + \sigma_{sl} \quad (1)$$

これを一般に Young の式という。この式は熱力学的に導出され、その際、従来の Young-Laplace の式も導かれる。式(1)の簡易な導出方法としては、交点 P の接触線に沿う紙面に垂直方向の単位長さ当たりに、表面張力が各界面方向に沿う向きへ働き、それらの力が釣り合うとする考察からも得られる。

Fig. 1 Contact angle: solid / liquid / gas.

表面構造や表面の化学的不均一性の問題を考慮した特別なモデル[19]も存在するが、これまで行われてきた固気液界面の接触角に関する研究は、ほぼ式(1)で説明できている。しかし、厳密に言うと、式(1)は、Fig.1 の紙面垂直方向に関して 1 次元的な場合に関してのみ成立する式である。

Boruvka らは、微分幾何学および熱力学的観点に基づき、以下の一般的な Young の式を導出した[6]。

$$\sigma_{sg} = \sigma_{lg} \cos \theta + \sigma_{sl} + \tau_{line} \kappa \quad (2)$$

右辺第 3 項目に余剰項が現れている。 τ_{line} は line tension と呼ばれて、接触線に定義された線過剰エネルギーである。 κ は固体と液体の接触円の曲率である。また、Boruvka らの論文の中では、Young-Laplace 式のガウス曲率を含めた議論が行われており、垂直方向に関するバランス式も扱っている。しかし、垂直方向と接線方向を独立に扱っており、Young-Laplace の式の固気液界面における力バランスの描写や、Young-Laplace の式と Young の式の間の関係までは明らかでない。

本論文では、熱力学的アプローチに基づき、Young-Laplace の式及び Young の式の導出を考察するが、分割線は単なる三相の境界線として捉え、線過剰エネルギーの概念を導入せずに考察を行う。

2.2 Young の式の導出

Fig.1 の系を考える。このとき固相表面は均質で等方的であるとする。したがって、付着した液滴は理想的な軸対称形状となる。固気液三相界面の平衡条件は、この系の Helmholtz の自由エネルギーを最小にすることにより導出される。

Helmholtz の自由エネルギーは次式で表される。

$$F = U - TS \quad (3)$$

ここで、 U は系の内部エネルギー、 S は系のエントロピー、 T は系の温度である。この Helmholtz の自由エネルギーの微分形式は、

$$dF = dU - SdT - TdS \quad (4)$$

と書け、内部エネルギーは次式のように書ける。

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

本論文では、バルクの圧力、温度は一定であるとし、吸着による汚れの効果は無視する。Fig.1 より、この系の自由エネルギーの総和は次式で表される。

$$F_{\text{total}} = F_V + F_A \quad (6)$$

このとき、

$$F_V = \int_V dF_V \quad (7)$$

$$F_A = \int_A dF_A \quad (8)$$

であり、

$$dF_V = -PdV \quad (9)$$

$$dF_A = \sigma dA \quad (10)$$

である。系が熱力学的平衡状態にあるため、式(6)の仮想仕事を考慮したとき、以下の式が成立する。

$$\delta F_{\text{total}} = 0 \quad (11)$$

上式において δ は仮想仕事で用いられる変分記号である。通常、Young の式を熱力学的に導出する際、Fig.2 のように固相に平行方向の変分 δ_{tan} と垂直方向の変分 δ_{norm} を考えるため、液滴表面に沿う勾配を介しての仕事として考慮していなかった。この界面の勾配に伴う変分は接触線近傍では、接触角を介して接触線近傍の仮想仕事と関係があると考えられる。

Fig. 2 Conventional virtual work variation.

そこで、本論文では Fig.3 のような変分を考える。Fig.3-(a)に示すように、固気液三相が変わる点 P を x 方向へ δ_x 、 y 方向へ δ_y 変化させる。これまでの研究では x 方向の変分しか取り扱われていないが、本研究では、 y 方向の変分(仮想仕事)も考慮した。この接触線の δ_x 、 δ_y の変分に応じて液滴表面は、Fig.3-(b)に示すように水平方向と垂直方向に変分すると考えられる。これら液滴表面における変分は液滴表面の位置の関数として表現される。

(a) Variation of contact line

(b) Variations of droplet surface

Fig. 3 Variations of contact line and droplet surface.

界面における水平方向 δ_{xk} 、垂直方向 δ_{yk} ($k=1,2,\dots,n$) の変分および液滴界面の勾配を表す角度 β を用いて、液滴界面の法線方向および接線方向の変分を表現することができる。これは液滴界面の法線方向の変化と接線方向の変化が互

いに関係していることを意味する。Fig.4 はその概念図である。図から、簡単な幾何学的計算によって、液滴表面の法線および接線方向の変分 δ_n 、 δ_t は、固相に水平・垂直方向の変分 δ_x 、 δ_y を用いて以下のように表現できる。

$$\begin{cases} \delta_n(w, L) = \delta_x(w, L) \sin \beta(w) + \delta_y(w, L) \cos \beta(w) \\ \delta_t(w, L) = -\delta_x(w, L) \cos \beta(w) + \delta_y(w, L) \sin \beta(w) \end{cases} \quad (12)$$

このとき、液滴表面における変分(接触線も含む)および液滴表面の勾配を現す角度 β は、液滴表面での位置 (w, L) の関数となる。Fig.5 は、液滴表面での位置座標 (w, L) の概念図である。 w は接触線上の点 P から液滴頂点に沿う座標であり、 L は、液滴頂点を中心とする同心円状に定義された接触線に平行な座標である(接触線も含む)。この L も w の関数となる。 $L(0)$ は固気液三相の接触線となる。

Fig. 4 Relation of variations between δ_n , δ_t and δ_x , δ_y .

Fig. 5 w - L coordinates on the droplet surface.

以上の変分に関する議論により、この系の平衡条件は、変分 δ_x 、 δ_y 、 δ_n 、 δ_t を考慮することで求められる。これら変分を、接触線を含む界面

の位置の関数として解釈している点が、以前の Yonemoto らの研究と異なっている[16]。

式(6)から式(10)を考慮すると以下の式を得る。

$$F_{\text{total}} = -\int_V P dV + \int_A \sigma dA \quad (13)$$

上式の変分を取ると、

$$\delta F_{\text{total}} = -\delta \int_V P dV + \delta \int_A \sigma dA \quad (14)$$

となり、右辺第1項目は以下のように展開できる[2,3,5,20,21]。

$$-\delta \int_V P dV = -\int_A P \delta_A dA \quad (15)$$

式(14)の右辺第2項目に関しては、界面の接線方向の表面張力と界面の法線方向の曲率による力が考えられるので、以下のように展開する[2]。

$$\delta \int_A \sigma dA = \int_L \sigma \delta_L dL - \int_A 2H \sigma \delta_A dA \quad (16)$$

以上の議論を踏まえ、Fig.1 の系を考慮して、式(6)の変分をとると、

$$\begin{aligned} \delta F_{\text{total}} = & -\delta \int_{V_g} P_g dV_g - \delta \int_{V_l} P_l dV_l - \delta \int_{V_s} P_s dV_s \\ & + \delta \int_{A_{lg}} \sigma_{lg} dA_{lg} + \delta \int_{A_{lg}} \sigma_{sg} dA_{sg} + \delta \int_{A_{li}} \sigma_{sl} dA_{sl} \end{aligned} \quad (17)$$

を得る。

まず、右辺第1、第2および第3項目は界面に対して垂直に作用する圧力に関する項であるため界面の接線方向の変分 δ_t (もしくは δ_x) を考慮する必要はなく、垂直方向の変分 δ_n (もしくは δ_y) を考慮すればよい。例えば、第1項目は、

$$\begin{aligned} -\delta \int_{V_g} P_g dV_g = & -\int_{A_{lg}} P_g \delta_n(w, L) dA_{lg} - \int_{A_{lg}} P_g \delta_y(0, L(0)) dA_{lg} \\ = & -\int_{A_{lg}} P_g (\delta_x(w, L) \sin \beta(w) + \\ & \delta_y(w, L) \cos \beta(w)) dA_{lg} - \int_{A_{lg}} P_g \delta_y(0, L(0)) dA_{lg} \\ = & -\int_{A_{lg}} P_g \sin \beta(w) \delta_x(w, L) dA_{lg} \\ & - \int_{A_{lg}} P_g \cos \beta(w) \delta_y(w, L) dA_{lg} \\ & - \int_{A_{lg}} P_g \delta_y(0, L(0)) dA_{lg} \end{aligned} \quad (18)$$

となる。上式においては気液界面の気相側だけでなく、固気界面の気相側も考慮している。また、式(17)の右辺第4、第5および第6項目に関して

は、それぞれの界面の接線方向 δ_t （もしくは δ_x ）および法線方向 δ_n （もしくは δ_y ）の仕事を考える。第4項目を例に挙げると、

$$\begin{aligned} \delta \int_{A_{lg}} \sigma_{lg} dA_{lg} &= \int_L \sigma_{lg} \delta_t(0, L(0)) dL - \\ &\quad \int_{A_{lg}} 2H_{lg}(w, L) \sigma_{lg} \delta_n(w, L) dA_{lg} \\ &= \int_L \sigma_{lg} (-\delta_x(0, L(0)) \cos \theta + \delta_y(0, L(0)) \sin \theta) dL \\ &\quad - \int_{A_{lg}} 2H_{lg}(w, L) \sigma_{lg} (\delta_x(w, L) \sin \beta(w, L) + \\ &\quad \delta_y(w, L) \cos \beta(w, L)) dA_{lg} \\ &= - \int_L \sigma_{lg} \cos \theta \delta_x(0, L(0)) dL + \\ &\quad \int_L \sigma_{lg} \sin \theta \delta_y(0, L(0)) dL \\ &\quad - \int_{A_{lg}} 2H_{lg}(w, L) \sigma_{lg} \sin \beta(w, L) \delta_x(w, L) dA_{lg} \\ &\quad - \int_{A_{lg}} 2H_{lg}(w, L) \sigma_{lg} \cos \beta(w, L) \delta_y(w, L) dA_{lg} \end{aligned} \quad (19)$$

を得る。ここで、 $\beta(0, L(0)) = \theta$ である。その他の項に関しても同様な操作を行い、気液界面だけでなく、固気、固液界面も考慮する。式(18)と式(19)、そしてその他の項も同様に考えることにより式(17)は次式となる。

$$\begin{aligned} \delta F_{\text{total}} &= - \underbrace{\int_{A_{lg}} P_g \sin \beta \delta_x dA_{lg}}_{(a)} - \underbrace{\int_{A_{lg}} P_g \cos \beta \delta_y dA_{lg}}_{(b)} \\ &\quad - \underbrace{\int_{A_{lg}} P_l \sin \beta \delta_x dA_{lg}}_{(c)} - \underbrace{\int_{A_{lg}} P_l \cos \beta \delta_y dA_{lg}}_{(d)} \\ &\quad - \underbrace{\int_{A_{sg}} P_g \delta_{y0} dA_{sg}}_{(e)} - \underbrace{\int_{A_{sl}} P_l \delta_{y0} dA_{sl}}_{(f)} \\ &\quad - \underbrace{\int_{A_{sg}} P_s \delta_{y0} dA_{sg}}_{(g)} - \underbrace{\int_{A_{sl}} P_s \delta_{y0} dA_{sl}}_{(h)} \\ &\quad - \underbrace{\int_L \sigma_{lg} \cos \theta \delta_{x0} dL}_{(i)} + \underbrace{\int_L \sigma_{lg} \sin \theta \delta_{y0} dL}_{(j)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\underbrace{- \int_{A_{lg}} 2H_{lg} \sigma_{lg} \sin \beta \delta_x dA_{lg}}_{(k)} \\ &\underbrace{- \int_{A_{lg}} 2H_{lg} \sigma_{lg} \cos \beta \delta_y dA_{lg}}_{(l)} \\ &\quad + \underbrace{\int_L \sigma_{sg} \delta_{x0} dL}_{(m)} + \underbrace{\int_L \sigma_{sl} \delta_{x0} dL}_{(n)} \\ &\quad - \underbrace{\int_{A_{sg}} 2H_{sg} \sigma_{sg} \delta_{y0} dA_{sg}}_{(o)} - \underbrace{\int_{A_{sl}} 2H_{sl} \sigma_{sl} \delta_{y0} dA_{sl}}_{(p)} \end{aligned} \quad (20)$$

上式において、 $\delta_x(0, L(0)) = \delta_{x0}$ 、 $\delta_{y0}(0, L(0)) = \delta_{y0}$ としている。また、 $\delta_x(w, L) = \delta_x$ 、 $\delta_y(w, L) = \delta_y$ としており、 $\beta(w, L) = \beta$ と省略している。

ここで、圧力や表面張力項に関する各項の符号について、Fig.4 の各変分方向を正方向と定義する。例えば、式(20)の右辺(a)項の圧力 P_g は、界面を挟んで(c)項の圧力 P_l と釣り合うが、このとき界面の δ_n 方向の仮想仕事により、 δ_n 方向と逆方向に圧力 P_g が作用するために仕事が増加するので、(a)項に -1 を掛ける。同様に、式(20)の右辺(b)、(e)、(f)、(k)、(l)、(o)、そして(p)の符号が変わる。右辺第(i)、(j)および(m)、(n)項目に関しては、変分による表面積の変化（増減）する方向を考えてその符号を解釈する。例えば、 σ_{sg} は δ_x 方向の変化により面積が減少して表面エネルギーが減少すると解釈できるため、-1 を掛ける。以上を考慮すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \delta F_{\text{total}} &= + \underbrace{\int_{A_{lg}} P_g \sin \beta \delta_x dA_{lg}}_{(a)} + \underbrace{\int_{A_{lg}} P_g \cos \beta \delta_y dA_{lg}}_{(b)} \\ &\quad - \underbrace{\int_{A_{lg}} P_l \sin \beta \delta_x dA_{lg}}_{(c)} - \underbrace{\int_{A_{lg}} P_l \cos \beta \delta_y dA_{lg}}_{(d)} \\ &\quad + \underbrace{\int_{A_{sg}} P_g \delta_{y0} dA_{sg}}_{(e)} + \underbrace{\int_{A_{sl}} P_l \delta_{y0} dA_{sl}}_{(f)} \\ &\quad - \underbrace{\int_{A_{sg}} P_s \delta_{y0} dA_{sg}}_{(g)} - \underbrace{\int_{A_{sl}} P_s \delta_{y0} dA_{sl}}_{(h)} \\ &\quad + \underbrace{\int_L \sigma_{lg} \cos \theta \delta_{x0} dL}_{(i)} - \underbrace{\int_L \sigma_{lg} \sin \theta \delta_{y0} dL}_{(j)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \underbrace{\int_{A_{lg}} 2H_{lg} \sigma_{lg} \sin \beta \delta_x dA_{lg}}_{(k)} \\
& + \underbrace{\int_{A_{lg}} 2H_{lg} \sigma_{lg} \cos \beta \delta_y dA_{lg}}_{(l)} \\
& - \underbrace{\int_L \sigma_{sg} \delta_{x0} dL}_{(m)} + \underbrace{\int_L \sigma_{sl} \delta_{x0} dL}_{(n)} \\
& + \underbrace{\int_{A_{sg}} 2H_{sg} \sigma_{sg} \delta_{y0} dA_{sg}}_{(o)} + \underbrace{\int_{A_{sl}} 2H_{sl} \sigma_{sl} \delta_{y0} dA_{sl}}_{(p)}
\end{aligned} \quad (21)$$

次に、上式において、(k)、(l)項の液滴表面における曲率項に着目する。液滴表面における界面の曲率をもたらすこれら表面張力は、接触線近傍で固体表面にも力を及ぼしている。これは、液滴が丸くならうとする力が固体表面に作用していることを意味する。したがって、この効果を数学的に区別するならば、(k)、(l)項は $w=0$ と $0 < w \leq w_{top}$ の領域に分けられることになる。この考察は(a)、(b)、(c)、(d)項においても適用されると考えられる。

Fig. 6 w - L coordinates on solid surface.

また、右辺の(e)、(f)、(g)、(h)および(m)、(n)、(o)、(p)に関しては固体表面上において評価されており、 $w=0$ の座標となっているが、固相表面に関しても Fig.6 のような座標が考えられるため、同様な議論が行われる。つまり、固気界面では $w_{sg}=0$ と $0 < w_{sg}$ 、固液界面では $w_{sl}=0$ と $0 < w_{sl} \leq w_{sl,0}$ である。このとき、 δ_{x0} 、 δ_{y0} は w_{sg} 、 w_{sl} に無関係であるが、圧力等の物理量は w_{sg} 、 w_{sl} の関数である。よって、式(21)は以下のように変形される。

$$\delta F_{\text{total}} = \underbrace{\int_{A_{lg}} P_g \sin \beta \delta_x dA_{lg}}_{(a)} + \underbrace{\int_{A_{lg}} P_g \cos \beta \delta_y dA_{lg}}_{(b)} \Bigg\} A$$

$$\begin{aligned}
& - \underbrace{\int_{A_{lg}} P_l \sin \beta \delta_x dA_{lg}}_{(c)} - \underbrace{\int_{A_{lg}} P_l \cos \beta \delta_y dA_{lg}}_{(d)} \\
& + \underbrace{\int_{A_{sg}} 2H_{lg} \sigma_{lg} \sin \beta \delta_x dA_{lg}}_{(e)} \\
& + \underbrace{\int_{A_{lg}} 2H_{lg} \sigma_{lg} \cos \beta \delta_y dA_{lg}}_{(f)} \\
& + \underbrace{\int_{A_{sg}} P_g \delta_{y0} dA_{sg}}_{(g)} + \underbrace{\int_{A_{sl}} P_l \delta_{y0} dA_{sl}}_{(h)} \\
& - \underbrace{\int_{A_{sg}} P_s \delta_{y0} dA_{sg}}_{(i)} - \underbrace{\int_{A_{sl}} P_s \delta_{y0} dA_{sl}}_{(j)} \\
& + \underbrace{\int_{A_{sg}} 2H_{sg} \sigma_{sg} \delta_{y0} dA_{sg}}_{(k)} + \underbrace{\int_{A_{sl}} 2H_{sl} \sigma_{sl} \delta_{y0} dA_{sl}}_{(l)} \\
& + \underbrace{\int_L P_g \sin \theta \delta_{x0} dL}_{(a)} + \underbrace{\int_L P_g \cos \theta \delta_{y0} dL}_{(b)} \\
& - \underbrace{\int_L P_l \sin \theta \delta_{x0} dL}_{(c)} - \underbrace{\int_L P_l \cos \theta \delta_{y0} dL}_{(d)} \\
& + \underbrace{\int_L P_g \delta_{y0} dL}_{(e)} + \underbrace{\int_L P_l \delta_{y0} dL}_{(f)} \\
& - \underbrace{\int_L P_s \delta_{y0} dL}_{(g)} - \underbrace{\int_L P_s \delta_{y0} dL}_{(h)} \\
& + \underbrace{\int_L 2H_{lg}(0, L(0)) \sigma_{lg} \sin \theta \delta_{x0} dL}_{(i)} \\
& + \underbrace{\int_L 2H_{lg}(0, L(0)) \sigma_{lg} \cos \theta \delta_{y0} dL}_{(j)} \\
& + \underbrace{\int_L 2H_{sg}(0, L(0)) \sigma_{sg} \delta_{y0} dL}_{(k)} \\
& + \underbrace{\int_L 2H_{sl}(0, L(0)) \sigma_{sl} \delta_{y0} dL}_{(l)} \\
& + \underbrace{\int_L \sigma_{lg} \cos \theta \delta_{x0} dL}_{(m)} - \underbrace{\int_L \sigma_{lg} \sin \theta \delta_{y0} dL}_{(n)} \\
& - \underbrace{\int_L \sigma_{sg} \delta_{x0} dL}_{(o)} + \underbrace{\int_L \sigma_{sl} \delta_{x0} dL}_{(p)}
\end{aligned} \Bigg\} B$$

(22)

上式において、右辺 A 項中、 $(a)-(f)$ は $0 < w \leq w_{top}$ の気液界面における仕事を表しており、 $(g)-(l)$ 項は固相表面上の接触線を含まない領域 ($0 < w_{sg}$ 、 $0 < w_{sl} \leq w_{sl,0}$) で評価された項である。 B でまとめられた項は、 $w = 0$ つまり、接触線における仕事を表しているが、厳密には、式(22)の B 項中、 $(a)-(h)$ と $(i)-(l)$ に関しては以下の仮定を設けている。

まず、Fig.7 のような接触線に隣接する微小面積 dA_{lg} 、 dA_{sg} 、 dA_{sl} を考える。具体的に、気液界面を例にとり説明する。 dA_{lg} に f [N/m^2] の圧力がかかっているとする。つまり、この微小面積には力 $\tilde{F}$ が働くことになる。

$$\tilde{F} = \int_A f(w, L) dA_{lg} \quad (23)$$

この微小面積 dA_{lg} を、接触線を含む $dwdL$ で表現する。このとき、 $w \rightarrow 0$ の極限において、 dw が微小な有限幅 δw をとると考える。この極限に伴い、式(23)の被積分関数 f が、接触線 L の微小長さに関して極限を取ることで定義された力 g と δw で定義できると考える。つまり、微小面積 dA_{lg} に働く力 $\tilde{F}$ の $w \rightarrow 0$ における極限は、

$$f(w, L) = \lim_{\substack{\delta A_{lg} \rightarrow 0 \\ \delta F \rightarrow 0}} \frac{\delta \tilde{F}}{\delta A_{lg}} \xrightarrow{w \rightarrow 0} f(0, L(0)) \quad (24)$$

である。このとき、 $f(0, L(0))$ は、微小な有限幅 δw と接触線 L の微小長さから構成される微小面積に働く力 G の、接触線 L のみに関して極限をとることで定義できるものとし、

$$\begin{aligned} f(0, L(0)) &= \frac{1}{\delta w} \lim_{\substack{\delta L \rightarrow 0 \\ \delta G \rightarrow 0}} \frac{\delta G}{\delta L} \\ &= \frac{g}{\delta w} \quad \because g = \lim_{\substack{\delta L \rightarrow 0 \\ \delta G \rightarrow 0}} \frac{\delta G}{\delta L} \end{aligned} \quad (25)$$

を得る。よって、式(23)において $w \rightarrow 0$ の極限から、

$$\begin{aligned} \tilde{F} &= \int_A f(w, L) dA \\ &= \int_A f(w, L) dwdL \\ &\xrightarrow{w \rightarrow 0} \int_L f(0, L(0)) \delta w dL \\ &= \int_L \frac{g}{\delta w} \delta w dL \\ &= \int_L g dL \end{aligned} \quad (26)$$

を得る。ここで、式(26)を Fig.8 のように接触線

及び液滴界面で定義された単位基底ベクトルで再度表現すると、

$$\begin{aligned} \tilde{F} &= \int_A f(w, L) \cdot dA \\ &= \int_A f(w, L) \cdot (dL \times dw) \\ &\xrightarrow{w \rightarrow 0} \int_L f(0, L(0)) \cdot (dL \times \delta w) \\ &= \int_L \frac{g}{\delta w} \cdot (dL \times \delta w) \\ &= \int_L g \cdot (dL \times t_{lg}) \end{aligned} \quad (27)$$

となる。ここで、 $dL = |dL| t_{Line}$ である。式(27)より、

$$\int_L f(0, L(0)) \cdot (dL \times \delta w) = \int_L g \cdot (dL \times t_{lg}) \quad (28)$$

を得る。本論文では式(28)の左辺の物理量 f に関して、微小ベクトル δw の長さを単位基底ベクトル t_{lg} の長さ 1[m] 当たりには換算したものを接触線上での物理量と定義する。この極限を用いた仮定により、気液界面上の仕事は接触線における仕事で評価されることになる。この仮定は固気・固液界面においても同様である。

Fig. 7 Infinitesimal surface element of each interface around the contact line.

Fig. 8 Unit base vectors on the droplet surface and the contact line.

熱平衡状態では、式(11)が成立する。つまり、式(22)の各項の変分 δ に関して仮想仕事を考慮することにより、力学的平衡条件が導かれる。よって、式(22)の A 項に関して、 $\delta_{x0} = \delta_{y0} = \delta_y = 0$ のもとで、 δ_x の仮想仕事を考慮すると、

$$0 = (P_g - P_l) \sin \beta + 2H_{lg} \sigma_{lg} \sin \beta \quad (29)$$

を得る。そして、 $\delta_{x0} = \delta_{y0} = \delta_x = 0$ のもとで、 δ_y の仮想仕事を考慮すると、

$$0 = (P_g - P_l) \cos \beta + 2H_{lg} \sigma_{lg} \cos \beta \quad (30)$$

を得る。以上より、式(29)と式(30)の両者を満足する関係式から、

$$0 = P_g - P_l + 2H_{lg} \sigma_{lg} \quad (31)$$

を得る。これは従来の Young-Laplace 式である。また、 A 項の、 $(g)-(l)$ に関して、 $\delta_{x0} = \delta_x = \delta_y = 0$ のもとで、 δ_{y0} の仮想仕事を考慮すると、固気・固液界面の微小面積からそれぞれ、

$$0 = P_g - P_s + 2H_{sg} \sigma_{sg} \quad (32)$$

$$0 = P_l - P_s + 2H_{sl} \sigma_{sl} \quad (33)$$

を得る。次に式(22)の B 項中で、 $\delta_{y0} = \delta_x = \delta_y = 0$ のもとで、 δ_{x0} の仮想仕事を考慮すると、接触線近傍における接線方向の釣り合い条件、

$$0 = (P_g - P_l) \sin \theta + 2H_{lg} (0, L(0)) \sigma_{lg} \sin \theta + \sigma_{lg} \cos \theta - \sigma_{sg} + \sigma_{sl} \quad (34)$$

を得る。次に、 $\delta_{x0} = \delta_x = \delta_y = 0$ のもとで、 δ_{y0} の仮想仕事を考慮すると、接触線近傍における法線方向の釣り合い条件、

$$0 = (P_g - P_s) + (P_l - P_s) + (P_g - P_l) \cos \theta + 2H_{sg} (0, L(0)) \sigma_{sg} + 2H_{sl} (0, L(0)) \sigma_{sl} + 2H_{lg} (0, L(0)) \sigma_{lg} \cos \theta - \sigma_{lg} \sin \theta \quad (35)$$

を得る。式(34)は従来の Young の式に余剰項が加わった式形である。そして、式(35)は従来釣り合っていると、無視されてきた法線方向の条件式であると考えられる。

以上の考察から、接触線を含まない各相界面の仮想仕事からは Young-Laplace の式が境界条件として得られ、接触線における仮想仕事からは Young-Laplace の式を接触線上で評価した式と Young の式が組み合わされた形の式になる。ここ

で、得られた修正 Young の式(34)は、以前の Yonemoto らの研究により導かれた式形と同じであり、既往の実験結果を予測する関係式である[16]。

5. 結論

本論文では、以前の Yonemoto らの新たな熱力学的導出方法に不足していた点を補足することにより、Young の式だけでなく Young-Laplace の式の導出を試みた。これにより、以下の結論を得た。

式(31)-(33)より、接触線を含まない各相界面での仮想仕事からは Young-Laplace の式が導出され、固体相と接している接触線近傍の仮想仕事では、Young-Laplace の式を接触線上で評価した式と Young の式の組み合わせが導出されることがわかった。つまり、各相界面では、Young-Laplace の式と Young の式の組み合わせが固気液界面の境界条件を表すと推察される。

今回は巨視的観点に基づき固体面上液滴の濡れ性を考察したが、より詳細な議論を行うためにも、微視的観点を含めた考察を行っていく必要があると考えられる。

Nomenclature

F	:helmholtz free energy	[J]
$\tilde{F}$	:arbitrary force at an interface	[N]
f	:arbitrary pressure at an interface	[N/m ²]
G	:arbitrary force at an interface	[N]
g	:force per unit length of contact line	[N/m]
H	: mean curvature	[1/m]
h	: function	[-]
L	: coordinate parallel to the contact line	[m]
n_i	: mol number of arbitrary component	[mol]
P	: pressure	[N/m ²]
S	: enthalpy	[J/K]
T	: temperature	[K]
t	: unit tangential vector	[-]
U	: internal energy	[J]
w	: coordinate on gas-liquid interface	[m]
w_{sg}	: coordinate on solid-gas interface	[m]
w_{sl}	: coordinate on solid-liquid interface	[m]

Greek

β	: angle at gas-liquid interface	[deg.]
---------	---------------------------------	----------

δ_A	: normal variation of surface element dA	[m]
δ_L	: normal variation of element contact line	[m]
$\delta_{n,t,x,y}$	: variations	[m]
κ	: curvature of contact circle	[1/m]
μ_i	: chemical potential	[J/mol]
ρ	: density	[kg/m ³]
σ	: surface tension coefficient	[J/m ²]
τ_{line}	: line tension	[J/m]
θ	: contact angle	[deg.]

Subscripts

sg,lg,sl	: gas-solid, liquid-gas, solid-liquid interface
V, A	: arbitrary volume and area of a system

参考文献

- [1] Yoshida, H., Surface tension, Proceedings of Thermal Engineering Conference '01, Vol.01(9), 657-661 (2001).
- [2] Li, D., Lin, F. Y. H., The influence of inclination of a solid surface on contact angles due to the effect of line tension, Colloids Surfaces A, Vol.87, 93-100 (1994).
- [3] Johnson, R. E., Conflicts between Gibbsian thermodynamics and recent treatments of interfacial energies in solid-liquid-vapor systems, J. Phys. Chem., Vol.63, 1655-1658 (1959).
- [4] Roura, P. and Fort, J., Local thermodynamic derivation of Young's equation, J. Colloid Interface Sci., Vol.272, 420-429 (2004).
- [5] Roura, P., Thermodynamic derivations of the mechanical equilibrium conditions for fluid surfaces: Young's equations, Am. J. Phys., Vol.73(12), 1139-1147 (2005).
- [6] Boruvka, L. and Neumann, A. W., Generalization of the classical theory of capillarity, J. Chem. Phys., Vol.66(12), 5464-5476 (1977).
- [7] Gaydos, J. and Neumann, A. W., The dependence of contact angles on drop size and line tension, J. Colloid Interface Sci., Vol.120, 76-86 (1987).
- [8] Widom, B. and Clarke, A. S., Line tension at the wetting transition, Physica A, Vol.168, 149-159 (1990).
- [9] Rowlinson, J. S. and Widom, B., Molecular theory of capillarity, Oxford University Press(1984).
- [10] De Coninck, J. and Dunlop, F., Partial to complete wetting: a microscopic derivation of the Young relation, J. Stat. Phys., Vol.47(5/6), 827-849 (1987).
- [11] De Coninck, J., Dunlop, F. and Rivasseau, V., On the microscopic validity of the wulff construction and of the generalized Young equation, Commun. Math. Phys., Vol.121, 401-419 (1989).
- [12] Rusanov, A. I., Shchekin, A. K., Tatyankenko, D. V., The line tension and the generalized Young equation: the choice of dividing surface, Colloids Surfaces A, Vol.250, 263-268 (2004).
- [13] Letellier, P., Mayaffre, A., Turmine, M., Drop size effect on contact angle explained by nonextensive thermodynamics. Young's equation revisited, J. Colloid Interface Sci., Vol.314, 604-614 (2007).
- [14] Abraham, D. B. and Ko, L-F, Exact derivation of the modified Young equation for partial wetting, Phys. Rev. Lett., Vol.63(3), 275-278 (1989).
- [15] De Coninck, J. and Ruiz, J., Miracle-Solé, Generalized Young's equation for rough and heterogeneous substrates: a microscopic proof, Phys. Rev. E, Vol.65, 036139-1/4(2002).
- [16] Yonemoto, Y., Kunugi, T., Reconsideration of Young's equation, Therm. Sci. Eng., Vol.16(1), 49-60 (2008).
- [17] Good, R. J. and Koo, M. N., The effect of drop size on contact angle, J. Colloid Interface Sci., Vol.71(2), 283-292 (1979).
- [18] Amirfazli, A., Keshavarz, A., Zhang, L. and Neumann, A. W., Determination of line tension for systems near wetting, J. Colloid Interface Sci., Vol.265, 152-160 (2003).
- [19] Lee, S-M. and Kwon, T. H., Effects of intrinsic hydrophobicity on wettability of polymer replicas of a superhydrophobic lotus leaf, J. Micromech. Microeng., Vol.17, 687-692 (2007).
- [20] McGlynn, E., Comment on "Thermodynamic derivations of the mechanical equilibrium conditions for fluid surfaces: Young's and Laplace's equations," by P. Roura[Am. J. Phys. 73(12), 1139-1147(2005)], Am. J. Phys., Vol.74(10), 937-939 (2006).
- [21] Li, D. and Neumann, A. W., Equilibrium of capillary systems with an elastic liquid-vapor interface, Langmuir, Vol.9, 50-54 (1993).