界面ジャンプ条件に基づく Young の式の考察*

米 本 幸 弘^{*1}, 功 刀 資 彰^{*2}

Discussion on Young's Equation Based on Interfacial Jump Condition

Yukihiro YONEMOTO and Tomoaki KUNUGI^{*3}^{*3} Department of Nuclear Engineering, Kyoto University,
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto, 606-8501 Japan

The Young's equation describes the interfacial equilibrium condition of a liquid droplet on a smooth solid surface. This relation is derived by Thomas Young in 1805. It has been discussed until today after his work. In general, the Young's equation is discussed from the viewpoint of thermodynamics. However, there is no answer which elucidates the normal force balance $\sigma_{lg} \sin \theta$ in the Young's equation. From the hydrodynamics point of view, there is a momentum jump condition at a gas-liquid interface. This jump condition is derived based on mechanical balance by using mathematical procedure such as Stoke's theorem and the differential geometry. In this study, we reconsider the Young's equation from this momentum jump condition point of view. Finally, we derive the revised Young's equation in which there is the normal force term ($\sigma_{lg} \sin \theta$). Then, we evaluate the revised Young's equation by comparing the analytical solution with the experimental data reported by Amirfazli. Moreover, we discuss on the line tension and the contact angle for a lens droplet.

Key Words: Contact Angle, Young's Equation, Line Tension, Jump Condition

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のみ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⁾。

Boruvka と Neumann は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⁽²⁾。この論文は非常に難解であり, 後に Gaydos と Neumann は実用的な形式に書き下した関係式を発表した⁽³⁾。彼らの導出した Young の式には, 通常の項に加えて line tension と呼ばれる余剰項が現れている。この項は固相に付着した液相の接触線の曲率に比例した力である。

その後も, 現在に至るまで Young の式を導出した研究はいくつか発表されている⁽⁴⁻⁶⁾, いずれも法線方向の力($\sigma_{lg} \sin \theta$)に関する疑問に答えを与えるものではない。

熱力学的には, 界面は完全に相を分割する Gibbs 面という考え方と, 有限幅の界面を仮定し, その有限幅内にヘルムホルツの自由エネルギーを仮定する考え方がある。これまでの Young の式の考察や line tension の考察⁽⁷⁾はこうした熱力学的な側面から議論されている。

流体力学の分野でも, 界面における物理量のジャンプは古くから研究されている^(8,9)。特に運動量に関するジャンプ条件は, 力学的釣り合い条件から導出される。具体的には Stokes の定理や微分幾何学等を用い, 注目している系に検査体積を設けることで導出される⁽¹⁰⁾。このとき, 界面の曲がりにより生じる力は, Young-Laplace の式により関連付けられる。界面を曲率により特徴付けているという点から, 流体力学で議論されている界面ジャンプ条件は, Gibbs 面と同様であると言える。

* 原稿受付 2007 年 10 月 19 日。

^{*1} 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)。^{*2} 正員, 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻。

E-mail: kunugi@nucleng.kyoto-u.ac.jp

本論文では、この界面ジャンプ条件式を固気液三相界面へ適用することで、新たに Young の式を導出し、従来の Young の式や一般化された Young の式との比較を行う。このとき、新たな Young の式から導出された接触角に関する解析解と、Amirfazli らにより報告された実験データとの比較・検討を行う。そして、同じ議論からレンズ状液滴の接触角に関する関係式の導出も試みる。

2. 主な記号

- C_0 : 比例定数 [-]
 C_1 : 比例定数 [m/N]
 F : 界面の力ベクトル [N/m²]
 H : 平均曲率 [1/m]
 $\dot{m}_{g,l}$: 気相 / 液相の物質移動変化 [kg/(m²s)]
 $n_{g,l}$: 気相 / 液相の法線ベクトル [-]
 P_{gl} : 圧力 [N/m²]
 r_l, r_2 : 主曲率を決定する気液界面の半径 [m]
 t : 接線方向の単位ベクトル [-]
 u : 速度 [m/s]
 κ : 接触円の曲率 [1/m]
 θ : 接触角 [deg.]
 $\theta_{l,2}$: 液滴レンズでの接触角 [deg.]
 ρ : 密度 [kg/m³]
 σ : 表面張力係数 [N/m]
 τ_{gl} : せん断力 [N/m²]
 τ_{line} : line tension [J/m]
 添字
 g, l, s : 気体, 液体, 固体
 gs, lg, sl : 固気, 気液, 固液界面を意味する
 a, b, c : gs, lg, sl と同じ意味
 a', b', c' : $\beta\gamma, \alpha\beta, \alpha\gamma$ 相界面

3. 気液界面における界面ジャンプ条件

3・1 力学的界面ジャンプ条件 2つの連続媒質の境界面を扱う問題はきわめて狭い遷移層を挟む不連続問題である。

Fig. 1 Interfacial coordinates at gas-liquid interface

界面の曲率半径がこの層の厚さに比べて十分大きいとき、界面を挟む両側の媒質を、それぞれ気相 g 及び液相 l とすれば、図 1 に示すように二次元的な界面に働く力の釣り合いは界面座標 s を基準として以下の式で表すことができる。これは一般に、二次元的に簡略化された運動量に関する力学的界面ジャンプ条件と呼ばれている。

$$\dot{m}_g u_g + \dot{m}_l u_l - \left\{ (-P_g) n_g + \tau_g \cdot n_g \right\} - \left\{ (-P_l) n_l + \tau_l \cdot n_l \right\} - 2H\sigma n_g - \frac{d\sigma}{ds} t = 0 \quad (1)$$

ここで、 H は平均曲率である。 $\dot{m}_k$ ($k=g, l$) は界面を通しての物質伝達(蒸発及び凝縮等)である。 σ は表面張力係数、 s は界面に沿う座標、 n_k と t は界面の単位法線ベクトル、接線ベクトル、 P_k は圧力、 τ_k はせん断力である。

4. 固気液界面の釣り合い条件

4・1 Young の式 図 2 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。

$$\sigma_{gs} = \sigma_{lg} \cos \theta + \sigma_{sl} \quad (2)$$

これを一般に Young の式という。この式の導出は、簡単には点 P の接触線に沿う紙面に垂直方向の単位長さ当りに、表面張力が各界面方向に向かって働き、それらの力が釣り合うとする観点から得られる。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、界面の汚れ等を無視した場合、ほとんど式(2)で説明できている。しかし、厳密に言うと、式(2)には固体界面に対する力の垂直方向成分が不足しており、完全ではない。つまり、式(2)は、図 2 の紙面垂直方向に関して 1 次元の場合に関してのみ成立する式である。

Fig. 2 Contact angle : solid / liquid / gas

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⁽²⁾。

$$\sigma_{gs} = \sigma_{lg} \cos \theta + \sigma_{sl} + \tau_{line} \kappa \quad (3)$$

右辺第 3 項目に余剰項が現れている． τ_{line} は line tension と呼ばれており， κ は固体と液体の接触円の曲率である．小野の解説⁽¹¹⁾によると，周長さ l の接触線を dl 分だけ微小変化させたときの仕事 ($\tau_{\text{line}} dl$) は，分割面で定められる均一相の体積と，分割面の面積を変えないで，等温可逆的に接触線の長さを dl だけ増加したときの仕事である．したがって，表面が存在することにより生ずる表面過剰と同じように， τ_{line} は固気液の接触線により生じる線過剰と考えられている．また，Boruvka らの論文の中では，Young-Laplace の式に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いるためか，Young-Laplace 式が，固気液界面においてどのように力のバランスを保っているかといった描写までは明らではない．

そこで，本論文では，界面ジャンプ条件を用いて流体力学的観点から Young の式を導出し，固気液界面の釣り合い条件についての考察を行う．

4・2 Young の式の導出 本節では，図 2 のような固体・気体・液体の三相が共存する状態を基に，三相が交わる点 P で成立する力学的釣り合い条件式の導出を行う．その際，3 章で紹介した界面ジャンプ条件式を用いる．ただし，界面からの蒸発は無視するため，式(1)の左辺第 1,2 項目は省略する．

図 3 は巨視的界面における固気液界面の概念図であり，固体壁に軸対称な液滴が付着した場合を想定している．固気液界面の考察は，図中の P-a, P-b および P-c の線素で行う．しかしながら，実際には点 P 周りの局所領域の平面 a-b-c で考えるため，接触角と界面の関係は図 2 と同じように近似できる．そして，P から各界面に沿う方向に界面座標をそれぞれ設定する．P-a は s_a 軸，P-b は s_b 軸，そして P-c は s_c 軸である．それぞれの軸の法線方向，接線方向の基底ベクトルは図 4 のように定義する．したがって，それぞれの相により挟まれた界面上では，それぞれの軸で定義された基底ベクトルを基に，界面ジャンプ条件式(1)が成立することになる．

固気液三相が交わる点 P での力学的バランスを考察するには，三種類の界面で定義された界面ジャンプ条件を関連付ける必要がある．そこで，式(1)の界面ジャンプ条件の右辺の 0 ベクトルを F_i ($i=a, b, c$) で置き換える．これにより，三相が交わる点 P における力のバランスはノイマンの三角形から，

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_a + \mathbf{F}_b + \mathbf{F}_c \quad (4)$$

となる． $\mathbf{F}$ は三相が交わる点 P における合力であり，釣り合いが取れていれば 0 となる．これにより，式(1)の i 軸 ($i=a, b, c$) 表記は次式のように書ける．

$$\begin{aligned} F_i = & -(-P_{A_i} \mathbf{n}_{A_i} + \mathbf{n}_{A_i} \cdot \boldsymbol{\tau}_{A_i}) - (-P_{B_i} \mathbf{n}_{B_i} + \mathbf{n}_{B_i} \cdot \boldsymbol{\tau}_{B_i}) \\ & - \mathbf{n}_{A_i} 2H_i \sigma_i - t_i \frac{d\sigma_i}{ds_i} \end{aligned} \quad (5)$$

式(5)で， $i=a$ のとき $A=s$ となり， $B=g$ となる． $i=b$ のとき $A=l$ であり $B=g$ となる．そして， $i=c$ のとき $A=s$ となり $B=l$ となる (g : gas, s : solid, l : liquid)．例えば，添字 l_a は a 軸における液側と解釈する．

Fig. 3 Contact angle of 3-dimensional droplet placed on solid substrate

(a) Base vector on s_a axis (P-a line)

(b) Base vector on s_b axis (P-b line)

(c) Base vector on s_c axis (P-c line)

Fig. 4 Definition of base vector on three phase line

固気液三相における合力は、式(4)と式(5)により表現することができる。ただし、このままでは、各界面で定義された基底ベクトルは独立であるため、統一的な考察が行えない。そこで、3つの界面座標軸のうち2つの軸で定義された基底ベクトルを、残りの基底ベクトルで表現する操作を行う。具体的には、 s_a 軸で定義された基底ベクトルを用いて、残りの2つの軸 s_b, s_c で定義された基底ベクトルを表現する。このとき、座標の回転を基底ベクトルにも応用する。基底ベクトル $\mathbf{n}, \mathbf{t}$ が定義された座標系 $x-y$ を角度 θ だけ反時計回りに回転させた座標系の基底ベクトル $\mathbf{n}', \mathbf{t}'$ には、以下の関係が成立する。

$$\begin{cases} \mathbf{t}' = \cos \theta \mathbf{t} + \sin \theta \mathbf{n} \\ \mathbf{n}' = -\sin \theta \mathbf{t} + \cos \theta \mathbf{n} \end{cases} \quad (6)$$

この関係式を用いて P-b 軸で定義された基底ベクトルを P-a 軸で定義された基底ベクトルを用いて表現すると、

$$\begin{cases} \mathbf{t}_b = -\cos \theta \mathbf{t}_a + \sin \theta \mathbf{n}_a \\ \mathbf{n}_b = \sin \theta \mathbf{t}_a + \cos \theta \mathbf{n}_a \end{cases} \quad (7)$$

となる。P-c 軸に関しては、 $\mathbf{t}_c$ の符号のみを考慮し、

$$\begin{cases} \mathbf{t}_a = -\mathbf{t}_c \\ \mathbf{n}_a = \mathbf{n}_c \end{cases} \quad (8)$$

を得る。よって、式(4)に式(5)を代入したのち、式(7)および式(8)の関係式を適用し、 $\mathbf{n}_a, \mathbf{t}_a$ で整理すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{F} = & \left[(P_{g_a} - P_{s_a}) + (P_{g_b} - P_{l_b}) \cos \theta + (P_{l_c} - P_{s_c}) \right. \\ & \left. + \left(2H_a \sigma_a + 2H_b \sigma_b \cos \theta + 2H_c \sigma_c - \frac{d\sigma_b}{ds_b} \sin \theta \right) \right] \mathbf{n}_a \\ & + \mathbf{t}_a \cdot (\boldsymbol{\tau}_{l_b} - \boldsymbol{\tau}_{g_b}) \sin \theta \\ & + \left[(P_{g_b} - P_{l_b}) \sin \theta \right. \\ & \left. + \left(2H_b \sigma_b \sin \theta - \frac{d\sigma_a}{ds_a} + \frac{d\sigma_b}{ds_b} \cos \theta + \frac{d\sigma_c}{ds_c} \right) \right] \mathbf{t}_a \\ & + \mathbf{n}_a \cdot (\boldsymbol{\tau}_{l_b} - \boldsymbol{\tau}_{g_b}) \cos \theta \\ & + \mathbf{n}_a \cdot [(\boldsymbol{\tau}_{s_a} - \boldsymbol{\tau}_{g_a}) + (\boldsymbol{\tau}_{s_c} - \boldsymbol{\tau}_{l_c})] \end{aligned} \quad (9)$$

を得る。式(9)において、合力 $\mathbf{F}$ が釣り合った静止状態、つまり $\mathbf{F} = 0$ を考える。静止状態であるため、せん断力は無視できる。 $\mathbf{n}_a, \mathbf{t}_a$ は互いに独立であるため、それぞれの係数が0となる。よって、法線方向の釣り合い関係式として、

$$\begin{aligned} 0 = & (P_{g_a} - P_{s_a}) + (P_{g_b} - P_{l_b}) \cos \theta + (P_{l_c} - P_{s_c}) \\ & + \left(2H_a \sigma_a + 2H_b \sigma_b \cos \theta + 2H_c \sigma_c - \frac{d\sigma_b}{ds_b} \sin \theta \right) \end{aligned} \quad (10)$$

を得る。接線方向の関係式は、

$$\begin{aligned} 0 = & (P_{g_b} - P_{l_b}) \sin \theta \\ & + \left(2H_b \sigma_b \sin \theta - \frac{d\sigma_a}{ds_a} + \frac{d\sigma_b}{ds_b} \cos \theta + \frac{d\sigma_c}{ds_c} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

となる。

Fig. 5 Small area on s_a axis

次に式(10)と式(11)を力の釣り合いとして評価するため、ある微小面積 dA で積分する。具体的には、式(10)と式(11)は P-a 軸で定義された基底ベクトルで評価された関係式であることから、図5のような微小領域 $dA = dw ds_a$ で積分する。 dw は接触線の微小長さである。このとき、線素 ds_a, ds_b および ds_c は、その長さが微小であるため、ほぼ $ds_a \approx ds_b \approx ds_c \approx \delta s$ と仮定する。これらを踏まえ、式(10)を微小面積 dA で積分する。

$$\begin{aligned} 0 = & \iint_A \left[(P_{g_a} - P_{s_a}) + (P_{g_b} - P_{l_b}) \cos \theta + (P_{l_c} - P_{s_c}) \right. \\ & \left. + \left(2H_a \sigma_a + 2H_b \sigma_b \cos \theta + 2H_c \sigma_c - \frac{d\sigma_b}{ds_a} \sin \theta \right) \right] ds_a dw \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、 ds_a に関して0から1の範囲で積分操作を施す。この操作により dA は dw によって代表されることになる。曲率項に関しては、それぞれの軸の法線方向に作用する力で、原点付近で局所的に作用することから、積分操作には無関係とみなせる。つまり、単純に $\times [m]$ の操作を行うことと等しい。また、右辺第7項目の積分は以下のように求まる。

$$\begin{aligned} \int_0^1 \frac{d\sigma_b}{ds_a} \sin \theta ds_a &= \sin \theta \int_{\sigma_{b(0)}}^{\sigma_{b(1)}} d\sigma_b \\ &= \sigma_b \sin \theta \end{aligned} \quad (13)$$

上式に関して、表面張力係数の関数形にもよるが、特に汚れや温度変化が無い場合は、表面張力係数の積分は L-G 相の純粋でほぼ一定な表面張力係数 σ_0 となる。結局、式(12)を微小面積で積分した後、力学的平衡条件が成立していることから、得られた dw の積分形式の被積分関数を 0 として評価すると以下の式を得る。

$$0 = (P_{gs} - P_{sl}) + (P_{gb} - P_{lb}) \cos \theta + (P_{lc} - P_{sc}) + (2H_a \sigma_a + 2H_b \sigma_b \cos \theta + 2H_c \sigma_c - \sigma_b \sin \theta) \quad (14)$$

また、接線方向の関係式(11)にも同様な操作を施すと、

$$0 = (P_{gb} - P_{lb}) \sin \theta + (2H_b \sigma_b \sin \theta - \sigma_a + \sigma_b \cos \theta + \sigma_c) \quad (15)$$

を得る。式(14)と式(15)は固気液三相が交わる点 P での法線方向と接線方向における力の釣り合いを表す式である。

式(14)は、通常は無視されている法線方向の力のバランス式である。この式中の右辺第 1 項から第 3 項と、第 4 項の括弧内の 1 番目から 3 番目は Young-Laplace の式の関係として、それぞれ対応していることがわかる。第 4 項の括弧内 4 番目に余剰項が現れているが、これは P-b 軸の接線方向の力の法線方向成分と解釈できる。式(15)は、接線方向の力のバランス式である。右辺第 1 項は、右辺第 2 項の括弧内 1 番目の項と対応しており、Young-Laplace の式の関係であることがわかる。また、右辺第 2 項を一つのまとまりで見ると、よく知られている Young の式で欠落していた $\sigma_b \sin \theta$ 項が現れていることがわかる。これは、P-b 軸の界面の曲がりにより生じる法線方向の力の接線成分である。

通常の Young の式(2)は、2 次元の場合にのみ成立する関係式であったが、式(14)と式(15)は球に付着した液滴や、曲った板の上に付着した液滴のような 3 次元の場合にも適用できるより一般的な関係式である。

また、式(14)と式(15)は、界面ジャンプ条件式からだけでなく、点 P にかかる力ベクトルの法線方向と接線方向の成分評価による通常の力学的な解釈からも導出できることがわかる。

4・3 Young の式の評価 本節では、前節で得られた接線方向の釣り合い式(15)を中心に議論を行う。式(3)でも紹介したように、Boruvka らは熱力学的な観点から、一般化した Young の式を導出した。Amirfazli らはこの関係式を基に、line tension に関する評価を実験的に行っている⁽¹²⁻¹⁵⁾。

Amirfazli らの実験は、いくつかの固体基板上に液滴を置き、その液滴の半径における固体基板と液滴界面との接触角を測定するというものである。実験は主に 20° 以下の接触角で行われている。実験では数種類の液体が使用されているが、本論文では、後の議論の中で Heptane と Octane の実験データを参照する⁽¹²⁾。

Amirfazli らは得られた実験データを次の手順で評価している。

式(3)の固液、気固の表面張力係数は測定できないので、接触線の曲率 κ に関して 0 の極限をとった時の Young の式を用いる。つまり、式(3)において $\kappa \rightarrow 0$ とし、その時の接触角を θ_∞ として、

$$\sigma_{gs} = \sigma_{lg} \cos \theta_\infty + \sigma_{sl} \quad (16)$$

を得る。上式を式(3)に代入することにより、

$$\cos \theta = \cos \theta_\infty - \frac{\tau_{line}}{\sigma_{lg}} \frac{1}{R} \quad (17)$$

が導かれる。この式において、 $\cos \theta$ と $1/R$ が比例すると仮定することにより、得られた実験データから傾き $-\tau_{line}/\sigma_{lg}$ を見積る。さらに、その線形補間により θ_∞ を見積る。最終的に、これらの結果を用いて、 θ に対する line tension τ_{line} の変化を考察している。Amirfazli らは、line tension の実験に関する様々な研究の成果を 1 つの論文にまとめ議論を行っている⁽¹⁶⁾。その中で、実験的に求められる line tension のオーダーはおおよそ $10^9 \sim 10^6$ [J/m] で、正や負の値を持つとの報告がされている。また、line tension τ_{line} は接触角に依存し、接触角が 0 に近づくにつれて、line tension も 0 に近づく傾向があることがわかっているようだが、そのメカニズムは不明とされている。

そこで、本論文では、前節で導出した釣り合い式(15)を用いて、Amirfazli らの実験結果と比較することにより、line tension τ_{line} の考察を行う。具体的には、式(15)の圧力の影響を無視した、以下の Young の式を用いて評価する。

$$\sigma_a = 2H_b \sigma_b \sin \theta + \sigma_b \cos \theta + \sigma_c \quad (18)$$

Amirfazli らの実験では、式(3)の右辺の曲率を液滴半径で評価している。そこで、彼らの実験データを式(18)に反映できるように、液滴の半径 R をモデル化して導入する。このとき、曲率が 0 の極限での評価式を用いると、本論文での評価式は次式のようになる。

$$\cos \theta = \cos \theta_\infty - 2H_b \sin \theta \quad (19)$$

再び、図3のような固体表面に理想的な軸対称液滴が付着している場合を考える。このとき、理想的な液滴であれば、図6のように、液滴の体積は球の上半球部分を切り取った体積と等しくなる。このときの球の半径 QP を r とすると、固体表面に付着した液滴の半径 R (線分 OP) は、図中6の球で定義された角度 α を用いて以下のように求められる。

$$R = r \cos \alpha \quad (20)$$

ここで、図6より $\theta = \pi/2 - \alpha$ である。よって、

$$\begin{aligned} R &= r \cos \alpha \\ &= r \sin \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) \\ &= r \sin \theta \end{aligned} \quad (21)$$

と式変形できる。式(21)は理想的な軸対称液滴の半径についての関係式である。実際は、液滴等の物性により θ と α の関係はずれを生じ、理想的な関係式は成立しない。そこで、本論文ではこのずれを比例定数 C_0 を用いて次のようにモデル化する。

$$R = C_0 r \sin \theta \quad (22)$$

したがって、式(18)の曲率 H_b は、

$$\begin{aligned} H_b &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \\ &= \frac{1}{r} \\ &= \frac{C_0 \sin \theta}{R} \end{aligned} \quad (23)$$

となる。式(23)を式(19)に代入し整理すると、

$$R = -\frac{2C_0 \sin^2 \theta}{\cos \theta - \cos \theta_\infty} \quad (24)$$

を得る。

Fig. 6 Ideal droplet on the solid substrate

式(24)が、液滴半径 R と接触角 θ との間に成立する関係式である。 C_0 の評価として、本論文では、

$$C_0 = C_1 \sigma_b \quad (25)$$

とした。 C_1 は実験により決定される定数である。この定数の評価方法には様々あると考えられるが、 C_0 に σ_b を選んだ根拠は、使用する固体基板が同じであれば、接触角の違いは液滴の表面張力係数により決定されるという考えからである。したがって、使用する固体基板の種類や表面粗さ等に応じて定数 C_1 は異なる。

ここで、式(18)の余剰項 $2H_b \sigma_b \sin \theta$ の展開を行うと、

$$\begin{aligned} 2H_b \sigma_b \sin \theta &= \frac{2}{r} \sigma_b \sin \theta \\ &= \frac{2C_0 \sin \theta}{R} \sigma_b \sin \theta \\ &= \frac{2C_0 \sigma_b \sin^2 \theta}{R} \\ &= 2C_0 \kappa \sigma_b \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (26)$$

と書ける。この式(26)を式(3)と比較すると、Boruvka らの定義する line tension は、

$$\tau_{\text{line}} = 2C_0 \sigma_b \sin^2 \theta \quad (27)$$

となる。彼らの考察にある τ_{line} に対する接触角 θ の依存性⁽¹⁶⁾ が理論的に求められる。以下では、Amirfazli らの実験データとここで得られた解析解との比較を行う。

用いる実験データは、Heptane, Octane である。Heptane, Octane の表面張力係数はそれぞれ、19.9, 21.4 [mJ/m²] (22±1 °C) である。図7のプロット点は Heptane, Octane を用いたときの接触角 θ と液滴半径 r の関係の実験データである。破線は式(24)により評価した結果である。Amirfazli らは、図7の実験データを $1/r$ と $\cos \theta$ についてプロットし、線形補間により接触角 θ_∞ は Heptane で $\theta_\infty = 4.0^\circ$ 、Octane で $\theta_\infty = 6.7^\circ$ と見積っている。解析解は実験値の傾向をよく再現していることがわかる。ここで、定数 C_1 は、Heptane, Octane それぞれ、 $C_1 = 1.53 \times 10^{-2}$, 1.04×10^{-2} [mN] とした。しかし、図7(a)の Heptane の場合は実験データと少し異なる傾向を示している。これは、Amirfazli らが求めた $\theta_\infty = 4.0^\circ$ を用いたことが原因であると推察し、Heptane の場合に限り、解析解から逆算した曲率極限の接触角 $\theta_\infty = 4.8^\circ$ を用いた結果を実線で図示したのが図8である。このとき、Octane の定数との共通性を持たせるため Heptane の定数を $C_1 = 1.04 \times 10^{-2}$ [mN] に変更した。図8から、これら修正値を用いた解析解は実験データをよく再現していることがわかる。ただ

し, Heptane, Octane どちらの場合も液滴半径が小さくなるにつれ, 接触角が若干減少し解析解からずれているが, これは用いた液体が蒸発し易い液滴であるため, 蒸発による接触角の変化が現れたものと考えられる。

(a) Droplet radius vs contact angle of Heptane ($C_1 = 1.53 \times 10^{-2}$ [m/N], $\theta_\infty = 4.0^\circ$)

(b) Droplet radius vs contact angle of Octane ($C_1 = 1.04 \times 10^{-2}$ [m/N], $\theta_\infty = 6.7^\circ$)

Fig. 7 Experimental data with respect to droplet radius and contact angle obtained by Amirfazli et al.⁽¹²⁾

Fig. 8 Droplet radius vs contact angle of Heptane ($C_1 = 1.04 \times 10^{-2}$ [m/N], $\theta_\infty = 4.8^\circ$: solid line)

図 9 は, 式(27)に Heptane と Octane の物性値を代入して求めた接触角 θ に対する line tension τ_{line} の変化を示している。実線は Heptane, 破線は Octane である。

このとき, Heptane と Octane とともに $C_1 = 1.04 \times 10^{-2}$ [m/N]を使用している。この解析解では接触角が小さくなるにつれて, line tension が 0 に近づくことがわかる。

Fig. 9 Line tension versus contact angle (Heptane: solid line, Octane: dashed line)

本論文で導出された Young の式から得られた解析解は, 実験結果をよく再現し, これまで行われてきた液滴と接触角の関係は力学的バランスから説明できることがわかる。したがって, 式(3)にある, 接触線で定義された線過剰エネルギーと接触円の曲率による効果というよりは, 液滴の表面張力と液滴の接触線近傍の幾何形状で決まる通常の力学的バランスによる力の効果であると言える。しかしながら, 式(22)によって定義された定数 C_0 は, 液滴と固体基板の物性に依存すると推察される。この点を考慮すると, 式(27)の $2C_0\sigma_b$ を line tension と解釈, つまり, 式(18)の余剰項の式変形で得られた式(26)の右辺は, 線過剰エネルギー $\sin^2 \theta$ から成る項と解釈することも可能であろう。

4・4 レンズ状液滴の評価 本節では, 前節で得られた結果をレンズ状液滴の接触角へ応用する。基本的な考え方は固気液三相の場合と同様である。

図 10 は任意の相 α, β, γ から構成されるレンズ状液滴の概念図である。前節と同様に基底ベクトルを各軸方向に設定している。レンズ状液滴の考察では, P-a' 軸の基底ベクトルを用いて, P-b', P-c' 軸の基底を表現する。式(6)のベクトルの回転と同じように行くと, P-b' 軸の基底ベクトルは以下になる。

$$\begin{cases} \mathbf{t}_{b'} = -\cos \theta_1 \mathbf{t}_{a'} + \sin \theta_1 \mathbf{n}_{a'} \\ \mathbf{n}_{b'} = \sin \theta_1 \mathbf{t}_{a'} + \cos \theta_1 \mathbf{n}_{a'} \end{cases} \quad (28)$$

P-c' 軸に関しては,

$$\begin{cases} \mathbf{t}_{c'} = -\cos \theta_2 \mathbf{t}_{a'} - \sin \theta_2 \mathbf{n}_{a'} \\ \mathbf{n}_{c'} = \sin \theta_2 \mathbf{t}_{a'} - \cos \theta_2 \mathbf{n}_{a'} \end{cases} \quad (29)$$

このとき、 $\theta_1 > 0$ 、 $\theta_2 > 0$ で評価する。これら 2 式を用いて、先ほど導出した過程をたどると、以下の関係式を得る。添字に関しては、例えば、 $\alpha_{b'}$ は b' 軸の α 相側を示している。

法線方向に関しては、

$$\begin{aligned} 0 = & (P_{\beta_{a'}} - P_{\gamma_{a'}}) + (P_{\beta_{b'}} - P_{\alpha_{b'}}) \cos \theta_1 \\ & + (P_{\alpha_{c'}} - P_{\gamma_{c'}}) \cos \theta_2 \\ & + 2H_{\alpha} \sigma_{a'} + 2H_{\beta} \sigma_{b'} \cos \theta_1 \\ & - 2H_{\gamma} \sigma_{c'} \cos \theta_2 - \sigma_{b'} \sin \theta_1 + \sigma_{c'} \sin \theta_2 \end{aligned} \quad (30)$$

となる。接線方向に関しては、

$$\begin{aligned} 0 = & (P_{\beta_{b'}} - P_{\alpha_{b'}}) \sin \theta_1 + (P_{\gamma_{c'}} - P_{\alpha_{c'}}) \sin \theta_2 \\ & + 2H_{\beta} \sigma_{b'} \sin \theta_1 + 2H_{\gamma} \sigma_{c'} \sin \theta_2 \\ & - \sigma_{a'} + \sigma_{b'} \cos \theta_1 + \sigma_{c'} \cos \theta_2 \end{aligned} \quad (31)$$

となる。

Fig. 10 Definition of base vector on three-phase line of lens case

5. 結論

本論文では、力学的界面ジャンプ条件式を基に、固気液界面の考察を行った。その結果、これまで Young の式に不足していた $\sigma_b \sin \theta$ の項を導出することができ、さらに、接線方向だけでなく、従来無視されてきた法線方向の関係式を導出することができた。こうし

て得られた Young の式は、球表面に付着した液滴における接触角等、より一般的な場合に応用できると考えられる。また、レンズ状液滴の接触角の考察も行い、法線・接線方向の力の釣り合い式を導出した。

文 献

- (1) Yoshida, H., Surface tension, *Proceedings of Thermal Engineering Conference '01*, No. 01-9 (2001), pp. 657-661
- (2) Boruvka, L. and Neumann, A. W., Generalization of the classical theory of capillarity, *J. Chem. Phys.*, Vol. 66, No.12(1977), pp.5464-5476
- (3) Gaydos, J. and Neumann, A. W., The dependence of contact angles on drop size and line tension, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 120, No.1(1987), pp.76-86
- (4) Letellier, P., et al., Drop size effect on contact angle explained by nonextensive thermodynamics. Young's equation revised, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 314 (2007), pp.604-614
- (5) Roura, P. and Fort, J., Local thermodynamic derivation of Young's equation, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 272 (2004), pp.420-429
- (6) Rusanov, A. I., et al., The line tension and the generalized Young equation: the choice of dividing surface, *Colloids Surf. A*, Vol. 250(2004), pp.263-268
- (7) Clarke, A. S. and Widom, B., Line tension at the wetting transition, *Physica A*, Vol. 168(1990), pp.149-159
- (8) Scriven, L. E., Dynamics of a fluid interface: Equation of motion for Newtonian surface fluids, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 12 (1960), pp. 98-108.
- (9) Delhay, J. M., Jump conditions and entropy surfaces in two-phase systems. Local instant formulation, *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 1 (1974), pp. 395-409.
- (10) Aris, R., Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics, (1962), *Prentice-Hall*
- (11) Ono, S, Surface tension, (1980), *Kyoritsu shuppan*
- (12) Amirfazli, A., et al., Determination of line tension for systems near wetting, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 265 (2003), pp.152-160
- (13) Amirfazli, A., et al., Measurements of line tension for solid-liquid-vapor systems using drop size dependence of contact angles and its correlation with solid-liquid interfacial tension, *Langmuir*, Vol. 16 (2000), pp.2024-2031
- (14) Amirfazli, A., et al., Line tension measurements through drop size dependence of contact angle, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 205 (1998), pp.1-11
- (15) Amirfazli, A., et al., Drop size dependence of contact angles for liquid tin on silica surface: line tension and its correlation with solid-liquid interfacial tension, *Colloids Surf. A*, Vol. 142(1998), pp.183-188
- (16) Amirfazli, A. and Neumann, A. W., Status of the three-phase line tension, *Adv Colloid Interface Sci.*, Vol. 110(2004), pp.121-141