

INTERAKCIJE MED MEHURČKI V MILNIČNI PENI

GREGOR BRUMEC

Fakulteta za matematiko in fiziko
Univerza v Ljubljani

Pena je disperzija mehurčkov plina v kapljevini. V članku so predstavljene glavne fizikalne značilnosti in uporaba pen. Opisani sta deformacija mehurčka pod vplivom točkaste sile ter teorija Morsa in Wittna. Razložena je obravnava mehurčka pod vplivom več sil z minimizacijo energije, rezultati pa so primerjani z napovedmi teorije Morsa in Wittna. Nazadnje so omenjene prave pene in prikazani nekateri alternativni modeli interakcij med mehurčki.

INTERACTIONS BETWEEN BUBBLES IN FOAM

Foam is a dispersion of gas bubbles in a liquid. In this article, the applications of foams and their main physical properties are presented. Deformation of a bubble under the action of a point force is discussed and the Morse-Witten theory is introduced. Deformation of the bubble under the action of multiple forces is calculated by minimizing the energy and compared with the predictions of the Morse-Witten theory. Finally, real foams are discussed and a few alternative models of the interaction between bubbles are presented.

1. Uvod

S penami se srečujemo vsak dan. Speni se zobna pasta pri umivanju zob, milo pri umivanju rok, vrela voda nad kuhanimi testeninami in pivo, ko se zvečer dobimo s prijatelji. Pena je disperzija plina v kapljevini. Mehurčki plina (na primer zraka) so razpršeni po kapljevini (na primer milnični vodi). Penam sorodne snovi so emulzije, kjer so namesto mehurčkov plina po kapljevini razpršene drobne kapljice kake druge kapljevine, ki se s prvo ne meša. Pravimo, da so take snovi sestavljene iz notranje in zunanje faze (zunanja faza obdaja kapljice notranje). Razlika med peno in emulzijo je, da se v emulziji lahko vlogi tekočin zamenjata, v peni pa ne.

Zanimivo je, da so mehanske značilnosti pene povsem drugačne od značilnosti snovi, ki peno sestavljajo. Pena se pri velikem prostorninskem deležu kapljevine obnaša kot tekočina, pri majhnem deležu kapljevine (ko peno sestavljajo tanke kapljevinske plasti z dodatkom snovi, ki omogoča njihovo tvorbo) pa kot elastična trdnina.

V članku bomo najprej predstavili uporabo pen, njihove osnovne značilnosti in pomembne fizikalne pojme, povezane s penami. Zatem bomo opisali deformacijo enega samega mehurčka pod vplivom točkaste sile in predstavili pomembno teorijo Morsa in Wittna. Ta teorija in princip minimizacije energije bosta izhodišče za obravnavo mehurčka pod vplivom več sil in za razumevanje narave interakcij med mehurčki v pravi peni.

2. Uporaba pen

Pene so zaradi svojih lastnosti uporabne v kozmetiki, prehranski industriji, gradbenih materialih, čistilih in pri gašenju požarov. Med razlogi, zakaj namesto drugih tekočin v industriji pogosto uporabljamo pene, so:

- **Varčevanje s proizvodom.** Pena omogoča, da uporabimo majhno količino aktivne sestavine, ne da bi pri tem zmanjšali njen učinek. Tako lahko z malo čistila prekrijemo velike površine, saj se čistilo speni.
- **Hitro zapolnjevanje večjih prostorov.** Pena se zelo hitro razširi (prostornina pene je hitro veliko večja od prostornine tekočine, iz katere je pena nastala), kar je še posebej uporabno pri gašenju požarov, kjer moramo hitro prekriti velike površine.

- **Izolacija in dušenje.** Pri gašenju je poleg hitrega prekrivanja pomembno tudi, da požar zadušimo in izoliramo gorivo od kisika. Pena ima pomembno prednost pred vodo, ker je lažja in lahko plava na gorivu, voda pa potone ali odteče.
- **Ujetje delcev.** V mejno površino med mehurčkom in kapljevino se lahko ujame delec, kar je uporabno pri ločevanju zmesi.
- **Tekočini daje lastnosti trdnine.** Z ustvarjanjem pene lahko viskoznost tekočine tako povečamo, da dobi lastnosti trdnine. To je uporabno pri čiščenju navpičnih površin ali britju, saj pena zaradi svojih elastičnih lastnosti ostane na površini.
- **Možnost oblikovanja.** Tekoče pene služijo za oblikovanje trdnih pen, zaradi česar so uporabne v prehranski industriji. Primera sta kruh in pecivo.

Ker so pene uporabne, nas zanimajo njihove fizikalne lastnosti, česar se lotimo v naslednjem poglavju.

3. Osnovne fizikalne značilnosti pen

3.1 Površinska napetost

Znano je, da se gladina kapljevine (na primer gladina vode v kozarcu) obnaša kot napeta prožna membrana. Ta pojav je posledica medmolekulskih sil, ki delujejo na molekule v kapljevini. Za molekule je namreč energijsko ugodneje, če se nahajajo v notranjosti kapljevine kot na robu. Energija površine je sorazmerna številu molekul na površini in posledično velikosti površine. Povečanje mejne površine za dS povzroči povečanje površinske energije za

$$dE = \gamma dS. \quad (1)$$

Koeficient γ imenujemo površinska napetost in pomeni (površinsko) energijo na enoto površine (J/m^2). Površinska napetost je definirana za poljubno mejo med dvema tekočinama. Odvisna je od sestave snovi in temperature.

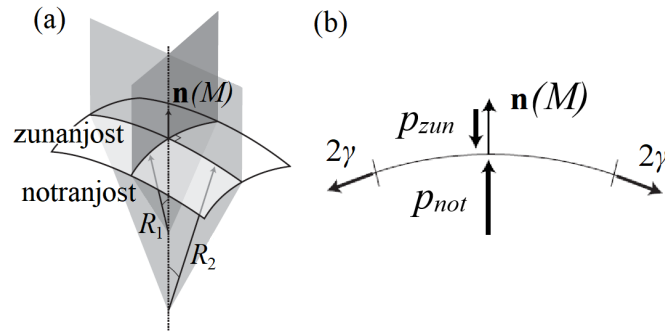
Snovi, ki znatno zmanjšajo površinsko napetost in s tem olajšajo nastajanje površin, imenujemo surfaktanti. Surfaktant je na primer milo. Sestavljajo ga molekule, ki imajo dva dela: hidrofilnega in hidrofobnega. Za hidrofilno glavo je energijsko ugodneje, če je v vodi, za hidrofobni rep pa, če ni. Zaradi te dvojne narave se molekule surfaktanta postavijo na mejo med kapljevino in plinom in oblikujejo plast debeline ene molekule, ki mehurčku daje stabilnost in ga ščiti pred tem, da bi se strgal.

3.2 Young-Laplaceov zakon

Če meja med kapljevino in plinom ni ravna, se na mejni ploskvi zaradi površinske napetosti pojavijo sile, ki kažejo pravokotno na ploskev. V primeru okroglega mehurčka skušajo te sile mehurček stisniti in s tem zmanjšati njegovo površino. Tem silam nasprotuje tlačna razlika Δp med tlakoma v notranjosti in zunanosti mehurčka. Zvezo, ki povezuje tlačno razliko, površinsko napetost in obliko mejne ploskve, imenujemo Young-Laplaceov zakon:

$$\Delta p = p_{not} - p_{zun} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (2)$$

Količini $1/R_1$ in $1/R_2$ imenujemo glavni ukrivljenosti ploskve (slika 1). Enačba (2) pove, da lokalno gledano površinska napetost mejno ploskev gladi, tlačna razlika pa jo ukrivlja. K Young-Laplaceovemu zakonu se bomo vrnil pri obravnavi oblike mehurčka, na katerega deluje ena sama točkasta sila.



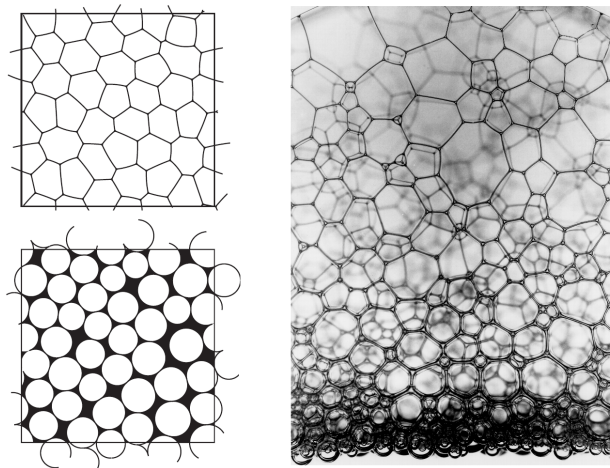
Slika 1. Prikaz količin, ki nastopajo v Young-Laplaceovem zakonu. Opazujemo majhen izsek ploskve v okolici točke M . Vektor $\mathbf{n}(M)$ je normala na ploskev v točki M . Povzeto po delu [1].

3.3 Prostorninski delež kapljevine

O strukturi pene lahko veliko pove prostorninski delež kapljevine $\phi = V_k/V_{pene}$, kjer je V_k prostornina kapljevine in V_{pene} prostornina celotne pene. Glede na ta delež ločimo tri režime pene:

- kapljevina z mehurčki: $\phi > \phi_c$, mehurčki so okrogli in se ne dotikajo;
- mokra pena: $0.05 \lesssim \phi < \phi_c$, mehurčki se dotikajo in imajo obliko popačene krogle;
- suha pena: $\phi \lesssim 0.05$, mehurčki imajo obliko poliedrov, ki jih razmejujejo tanke plasti milnice.

Kritični delež ϕ_c je delež kapljevine v peni, pri katerem so mehurčki toliko skupaj, da se komaj dotikajo. Delež ustreza prostornini med tesno zloženimi trdimi krogli. V praksi so mehurčki v tej limiti pogosto zloženi v strukturo telesno centrirane kubične mreže in je ta delež približno 0.3. Ta delež je manjši, če so mehurčki v peni različnih velikosti. Režim, kjer je $\phi \approx \phi_c$, imenujemo limita mokre pene, režim $\phi \rightarrow 0$ pa limita suhe pene (slika 2).



Slika 2. Limita mokre (spodaj) in suhe (zgoraj) pene v 2D (levo) in 3D (desno). Vira: [2, 3].

3.4 Energija pene

Obravnavajmo en sam okrogel mehurček s polmerom R in s plinom na notranji in zunanji strani ter pri konstantni temperaturi. Sprememba skupne energije mehurčka je posledica prejetega ali oddanega dela tlaka zaradi spremembe prostornine in posledica spremembe površinske energije

zaradi spremembe površine mehurčka:

$$dE = -p_{not} d\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) - p_{zun} d\left(-\frac{4}{3}\pi R^3\right) + 2\gamma d(4\pi R^2) \quad (3)$$

$$= 4\pi R [R(p_{zun} - p_{not}) + 4\gamma] dR. \quad (4)$$

Z integriranjem tega izraza je pri dani temperaturi mogoče zapisati odvisnost $E(R)$. Minimum te odvisnosti je določen s pogojem $\frac{dE}{dR} = 0$, iz enačbe (4) pa vidimo, da je to enakovredno Young-Laplaceovi enačbi za mehurček $p_{not} - p_{zun} = 4\gamma/R$. Pomembno je, da je razlika v tlakih pogosto majhna (za mehurček polmera 2 mm približno tisočinko bara), zato ponavadi predpostavimo, da je prostornina mehurčka konstantna. Na ta način je energija poljubnega mehurčka določena le z njegovo površinsko energijo $E = \gamma S$, ravnovesje pa je določeno z minimizacijo površinske energije pri danih omejitvah. Energijo celotne pene v tem kontekstu izračunamo preprosto kot vsoto površinskih energij vseh mejnih ploskev med kapljevino in plinom.

4. Mehurček pod vplivom točkaste sile

Pomembna začetnika teorije o deformaciji mehurčka pod vplivom sil sta Morse in Witten [4], ki sta leta 1993 objavila članek na to temo v kontekstu emulzij, za katere veljajo podobne zakonitosti kot za pene. Njuno delo obravnava odziv 3D kapljice na točkasto silo. Najprej si bomo ogledali 2D analogije njunih enačb [2], ki jim je lažje slediti, nato pa še originalne enačbe v 3D. Ker bi bila celostna izpeljava odziva preobsežna, bomo le nakazali najpomembnejše korake.

4.1 2D mehurček

Odziv dvodimenzionalnega mehurčka na točkasto silo izpeljemo iz Young-Laplaceovega zakona. Naj ima nedeformiran mehurček v obliki krožnice polmer R_0 , površinsko napetost γ (ki ima v 2D enoto sile) in naj se njegova ploščina ohranja. Ohranitev ploščine je enakovredna ohranjanju prostornine v 3D, kar je pogost približek, saj predpostavimo, da je pri majhnih deformacijah plin v mehurčku nestisljiv. Poiskati želimo obliko deformiranega mehurčka v primeru, ko nanj delujemo s silo velikosti F v eni sami točki. Obliko deformiranega mehurčka opišemo s koordinatama R in θ ,

$$R(\theta) = R_0 + \delta R(\theta), \quad (5)$$

kjer je $\delta R(\theta)$ radialni odmik deformiranega mehurčka od nedeformirane lege pri polarnem kotu θ . Z vpeljavo $r = R/R_0$ lahko v brezdimenzijski obliki zapišemo

$$r(\theta) = 1 + \delta r(\theta). \quad (6)$$

$\delta r(\theta)$ je brezdimenzijski radialni odmik, ki pri danem polarnem kotu θ predstavlja delež deformacije v primerjavi s prvotnim polmerom mehurčka. Tlaka znotraj in zunaj nedeformiranega mehurčka naj bosta p_{n0} in p_{z0} . Točkasta zunanja sila naj deluje pravokotno na mejo mehurčka pri kotu $\theta = 0$. Silo opišemo s spremembo tlaka $\delta p_z(\theta)$, ki je odvisna od lege na meji. Skupni zunanji tlak pri deformiranem mehurčku je tako $p_{zun}(\theta) = p_{z0} + \delta p_z(\theta)$. Pripadajočo spremembo notranjega tlaka opišemo z δp_n , ki pa ni odvisna od lege na meji. Ravnovesje mehurčka določa Young-Laplaceova enačba,

$$\gamma\kappa(\theta) = p_{not} - p_{zun}(\theta), \quad (7)$$

ki jo zapišemo na tak način, da preko tlačne odvisnosti upošteva tudi zunanje sile, ki delujejo na mehurček. To enačbo je z upoštevanjem definicije ukrivljenosti $\kappa(\theta)$ v polarnih koordinatah, izraza (6) in razvojem za majhne δr mogoče prepisati v

$$-\left(\frac{d^2}{d\theta^2} + 1\right) \frac{\delta R(\theta)}{R_0} = \frac{R_0}{\gamma} [\delta p_n - \delta p_z(\theta)]. \quad (8)$$

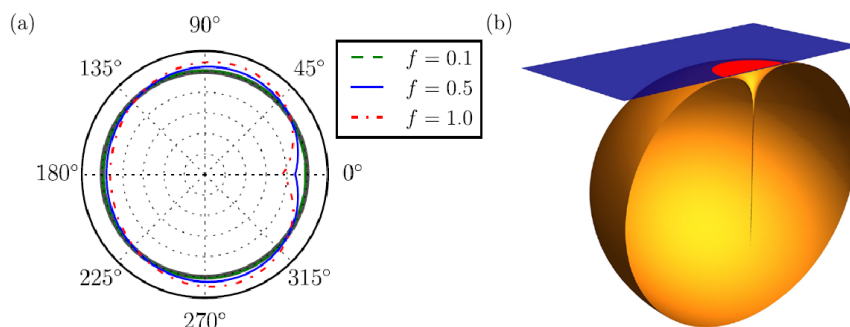
Ker mehurček pod vplivom ene same točkaste zunanje sile ni v mehanskem ravnovesju, zagotovimo, da nanj deluje neka druga ploskovno porazdeljena sila F , ki uravnovesi točkasto zunanjo silo. Mišlimo si lahko, da to silo zagotavlja na primer vzgon, $F = \sigma\pi R_0^2$, kjer je σ ploskovna specifična teža namišljene obdajajoče tekočine. Dvodimenzionalni Pascalov zakon $p = \sigma z$ (kjer je z globina) potem določa, da se zunanji tlak spreminja kot $\delta p_n - \delta p_z = \frac{F}{\pi R_0^2} R(\theta) \cos \theta + A$. To vstavimo v enačbo (8) in dobimo

$$-\left(\frac{d^2}{d\theta^2} + 1\right) \delta r(\theta) = a + \frac{f}{\pi} \cos \theta, \quad (9)$$

kjer so $\delta r(\theta) = \delta R(\theta)/R_0$, $f = F/\gamma$ in $a = R_0 A/\gamma$ brezdimenzijske količine. Prišli smo do diferencialne enačbe, ki določa profil $\delta r(\theta)$, ki ga želimo izračunati. Splošna rešitev te enačbe vsebuje tri nedoločene konstante. Ko upoštevamo pogoje, da se položaj težišča mehurčka ne spremeni, da je odziv simetričen glede na silo in da se zaradi nestisljivosti ploščina mehurčka ohranja, dobimo kot končno rešitev

$$\delta r(\theta) = -f \frac{1}{2\pi} \underbrace{\left[(\theta - \pi) \sin \theta + \frac{\cos \theta}{2} + 1 \right]}_{G^{2D}(\theta)}, \quad (10)$$

ki je prikazana na sliki 3(a). Označeno količino $G^{2D}(\theta)$ imenujemo Greenova funkcija enačbe (9) in predstavlja odziv mehurčka na točkasto silo. Njeno uporabnost bomo predstavili v naslednjem poglavju. Slika 3(a) zelo nazorno prikazuje, kako se mehurček deformira. Opazimo, kako pogoj nestisljivosti odebeli mehurček nad točko sile in pod njo. Omenimo, da je v tej točki deformacija končna. To ne drži v primeru 3D mehurčka, ko rešitev v točki sile divergira, kar prikazuje slika 3(b).



Slika 3. (a) Profil 2D mehurčka pod vplivom točkaste sile, ki deluje pravokotno na mejo mehurčka pri kotu $\theta = 0^\circ$. (b) Profil 3D mehurčka pod vplivom točkaste sile (rumena) in ploskovno porazdeljene sile (rdeča). Vira: [2, 5].

4.2 3D mehurček

S podobnimi sklepi kot za ravninski mehurček lahko analitično določimo tudi rešitev za prostorskega. Namesto kroga imamo zdaj kroglo z nedeformiranim polmerom R_0 in površinsko napetostjo γ . Prostornina mehurčka se pod vplivom deformacije ohranja. Obliko deformiranega mehurčka opišemo s količino

$$r(\mathbf{\Omega}) = 1 + \delta r(\mathbf{\Omega}), \quad (11)$$

kjer $\mathbf{\Omega}$ določa položaj na površini mehurčka. Enačba

$$-(\nabla^2 + 2) \delta r(\mathbf{\Omega}) = \delta p_n - \delta p_z(\mathbf{\Omega}) \quad (12)$$

je enakovredna enačbi (8) v 2D. Avtorja Morse in Witten [4] enačbo rešita z razvojem $r(\mathbf{\Omega})$ po sfernih harmoničnih funkcijah $Y_{lm}(\mathbf{\Omega})$. Deformacijo mehurčka kot odziv na točkasto silo lahko opišemo z Greenovo funkcijo $G^{3D}(\mathbf{\Omega}, \mathbf{\Omega}')$, ki zadošča enačbi

$$-(\nabla^2 + 2) G^{3D}(\mathbf{\Omega}, \mathbf{\Omega}') = \delta'(\mathbf{\Omega}, \mathbf{\Omega}'), \quad (13)$$

kjer je $\delta'(\Omega, \Omega') = \sum_{l \geq 2, m} Y_{lm}^*(\Omega) Y_{lm}(\Omega')$. Ω tukaj razumemo kot položaj na površini, kjer nas zanima deformacija, Ω' kot položaj točkaste sile, Greenovo funkcijo $G^{3D}(\Omega, \Omega')$ pa kot odziv (deformacijo) mehurčka na točkasto silo. Končna rešitev za deformacijo pod vplivom točkaste sile v 3D je

$$\delta r(\theta) = -f \underbrace{\left\{ -\frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{2} + \frac{4}{3} \cos \theta + \cos \theta \ln[\sin^2(\theta/2)] \right] \right\}}_{G^{3D}(\theta)}, \quad (14)$$

kjer je θ kot med smerema Ω in Ω' , torej kot med položajem sile in točko, v kateri nas zanima deformacija. Ta enačba je enakovredna enačbi (10), ki predstavlja odziv 2D mehurčka na točkasto silo. Pomembna lastnost funkcije $G^{3D}(\theta)$ je, da pri $\theta = 0$ divergira. Deformacija mehurčka v točki delovanja sile je zato v tej teoriji neskončna in ne predstavlja dejanskega odziva. Rešitev (14) je prikazana na sliki 3(b).

5. Teorija Morsa in Wittna

Odziv mehurčka na točkasto silo predstavlja osnovo za razumevanje teorije Morsa in Wittna, ki jo bomo opisali v tem poglavju.

5.1 Analogija z elektrostatiko

Zanimivo je vzpostaviti analogijo med opisanimi odzivi na točkasto silo in elektrostatiko. Za naboje, razporejene na krogelni lupini, velja Poissonova enačba $\nabla^2 U(\Omega, \Omega') = -\rho(\Omega, \Omega')/\epsilon_0$, kjer je $\rho(\Omega, \Omega')$ gostota električnih nabojev. Točkasti električni naboji na sferi so analogni točkastim silam na mehurček, električni potencial $U(\Omega, \Omega')$ pa je analogen deformaciji $\delta r(\Omega, \Omega')$. Tako kot točkast naboj, ki se nahaja na mestu Ω' , povzroči (skalarno) spremembo električnega potenciala na mestu Ω , tako točkasta sila, ki deluje na mestu Ω' , povzroči spremembo količine $\delta r(\Omega, \Omega')$ na mestu Ω . Deformacijo mehurčka lahko torej razumemo kot diagram spremembe potenciala zaradi naboja v neki točki. Za 2D primer velja povsem enako, le da so naboji razporejeni po krožnici ter imamo namesto Ω in Ω' položaja θ in θ' .

5.2 Princip superpozicije

Analogija z elektrostatiko je zelo uporabna, saj bomo v tem podpoglavju spoznali, da velja za deformacijo mehurčka pod vplivom več sil tudi princip superpozicije. V okolici posameznega točkastega električnega naboja imamo Coulombski potencial. Če imamo več točkastih nabojev in računamo potencial v neki točki i , potem preprosto seštejemo prispevke potencialov posameznih nabojev e_j :

$$U_{ij} = e_j G(r_{ij}) \quad \implies \quad U_i = \sum_j e_j G(r_{ij}). \quad (15)$$

Z $G(r_{ij}) = 1/(4\pi\epsilon_0 r_{ij})$ smo označili značilno odvisnost Coulombskega potenciala, kar je Greenova funkcija Poissonove enačbe za električni potencial. U_{ij} je potencial v točki i zaradi posameznega točkastega naboja e_j , U_i je celoten potencial v točki i in r_{ij} predstavlja razdaljo med nabojem e_j in točko i , v kateri računamo potencial. Na enak način kot v primeru nabojev je tudi deformacija mehurčka na določenem mestu pod vplivom več sil kar vsota deformacij zaradi posameznih sil:

$$\delta r_{ij} = -f_j G(\theta_{ij}) \quad \implies \quad \delta r_i = -\sum_j f_j G(\theta_{ij}). \quad (16)$$

$G(\theta_{ij})$ je lahko $G^{2D}(\theta_{ij})$ ali $G^{3D}(\theta_{ij})$, odvisno od tega, ali obravnavamo 2D ali 3D mehurček. Leva enačba iz (16) je tako enaka kot enačba (10) ali enačba (14). δr_{ij} je deformacija na mestu i zaradi

posamezne sile f_j , δr_i je deformacija na mestu i kot posledica vseh sil f_j in θ_{ij} je kot med legama i in j na krožnici v 2D ali krogli v 3D primeru.

5.3 Porazdeljena sila

V limiti mokre pene ($\phi \approx \phi_c$) sosednji mehurčki v pravih penah nikoli ne delujejo drug na drugega s točkastimi silami, temveč se na stiku mejnih plasti mehurčkov oblikujejo ravne okrogle ploskvice, po katerih se razporedijo sile. Deformacijo, ki nastane zaradi takšne sile daleč vstran od mesta, kjer sila deluje, lahko računamo tako, kot da bi sila bila točkasta (slika 3). Uporabimo torej desno enačbo iz (16), kjer $j \neq i$ in kjer so f_j sile, porazdeljene po ploskvicah. To velja za 2D in za 3D mehurček, pri čemer v 2D seveda nimamo ploskvice, temveč daljico.

Za primer 2D velja, da lahko za majhne sile tudi na mestu, kjer deluje sila, deformacijo izračunamo kar z ustreznim približkom točkaste sile, saj je deformacija končna. Uporabimo torej iste enačbe, tudi ko je $j = i$.

V 3D primeru pa deformacija v točki sile divergira. Rezultat (16) zato ne da dobrega približka. Obstaja kritični kot θ_c , do katerega je rob mehurčka raven (ploskvica). Če upoštevamo dejstvo, da se morata v ravnovesju izenačiti vzgon in notranji tlak v mehurčku, pomnožen s ploščino ploskvice, je mogoče izpeljati, da je deformacija

$$\delta r_{ii} = \frac{1}{24\pi} \left[5 + 6 \ln \left(\frac{f_i}{8\pi} \right) \right] f_i. \quad (17)$$

Tukaj δr_{ii} predstavlja odmik sredine ploskvice od nedeformiranega mehurčka na mestu i , kjer deluje po ploskvici porazdeljena sila f_i .

5.4 Teorija Morsa in Wittna ter parske in večdelčne interakcije

Povzemimo ključne rezultate teorije Morsa in Wittna. Greenovi funkciji sta definirani v enačbah (10) in (14). Deformacija pod vplivom več sil je za 2D mehurček dana z enačbo

$$\delta r_i = - \sum_j f_j G^{2D}(\theta_{ij}), \quad (18)$$

za 3D mehurček pa z enačbo

$$\delta r_i = \underbrace{\frac{1}{24\pi} \left[5 + 6 \ln \left(\frac{f_i}{8\pi} \right) \right] f_i}_{\text{lokalni del}} - \underbrace{\sum_{j \neq i} f_j G^{3D}(\theta_{ij})}_{\text{nelokalni del}}, \quad (19)$$

ki so jo v takšni obliki podali Höhler et al. v [6]. Enačba (19) je sestavljena iz lokalnega in nelokalnega dela, ki predstavljata odziv mehurčka na lokalne oziroma ostale sile. V limiti mokre pene ($\phi \approx \phi_c$) so mehurčki zloženi tako, da se komaj dotikajo v nekaj točkah, kjer oblikujejo majhne okrogle stične ploskvice. Ker so deformacije majhne, so nelokalni prispevki majhni v primerjavi z lokalnimi. Kadar računamo tako, da ne upoštevamo nelokalnega dela, pravimo, da so interakcije med mehurčki parske. Deformacija mehurčka na nekem stiku je v tem primeru odvisna samo od sile med mehurčkoma na tem mestu. Če v računu upoštevamo tudi nelokalni del, pravimo, da so interakcije večdelčne. Na deformacijo mehurčka na nekem mestu ne vpliva le sosednji mehurček na tem mestu, temveč tudi ostali sosedi.

5.5 Povezava med deformacijo, silo in energijo

Če vzgon pritisne mehurček ob neko vodoravno površino, kjer se vzpostavi ravnovesje, se mehurčku poveča površinska energija na račun zmanjšanja gravitacijske potencialne energije. Zvez, ki povezujejo deformacijo, silo in energijo, ne bomo zapisali, zanimivo pa si je ogledati izraze v limiti, ko gredo deformacija, sila in energija proti nič in jih primerjati z izrazi za deformacijo idealne vzmeti. Navedimo le izraza za odmik in energijo v odvisnosti od sile in pripadajoča izraza za vzmet.

vzmet (Hookov zakon)	zelo majhna deformacija mehurčka
$x = \frac{1}{k}F$	$x \approx -\frac{1}{4\pi}f \ln f$
$E = \frac{1}{2k}F^2$	$E \approx -\frac{1}{8\pi}f^2 \ln f$

Vidimo, da so enačbe podobne, le da se pri mehurčku pojavi faktor $\ln f$ (f je brezdimenzijska količina, velja $F = \gamma f$). Ta nam pove, da je mehurček "mehkejši" od vzmeti. Efektivna prožnostna konstanta mehurčka je sprva nič in nato s silo narašča.

6. Stiskanje mehurčka med ravnima ploščama

Obravnave delovanja dveh in več sil na mehurček se bomo lotili z dveh različnih vidikov: z vidika teorije Morsa in Wittna ter z vidika minimizacije energije. Poleg pristopa s teorijo Morsa in Wittna lahko namreč odvisnost med deformacijo in silo izračunamo tudi iz povečanja površinske energije, ki je določena z minimizacijo pri danih omejitvah.

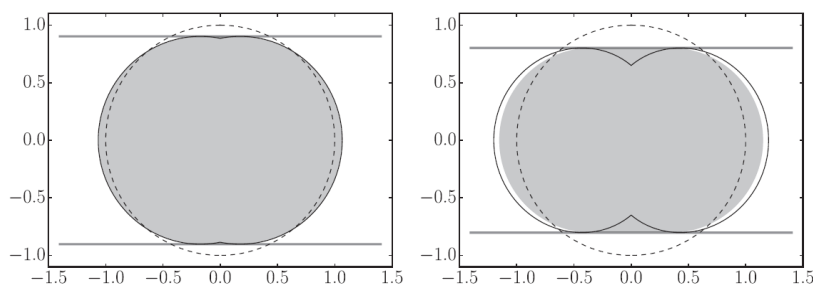
6.1 2D mehurček

Teorija Morsa in Wittna

V 2D obravnavamo stisk krožnega mehurčka med ravnima črtama. Majhno deformacijo mehurčka dobro opiše kar deformacija zaradi ustreznih točkastih sil, ki delujeta na mehurček v razpolovišču daljic. Rešitev dobimo tako, da vzamemo rešitev za točkasti sili na diametralno nasprotnih mestih na krožnici. Izkaže se, da je deformacija linearno odvisna od sile,

$$F = -2\pi\gamma \frac{\delta R}{R_0}. \quad (20)$$

F je tukaj sila posamezne plošče na mehurček, δR deformacija mehurčka ob plošči in R_0 polmer nedeformiranega mehurčka. Deformacijo prikazuje slika 4.



Slika 4. Deformacija dvodimenzionalnega mehurčka za 10 % (levo) in 20 % (desno) pod vplivom dveh nasprotnih sil. Vidimo, da pri 10 % deformaciji točkasta rešitev še predstavlja dober približek, pri 20 % deformaciji pa ne. Vir: [2].

Minimizacija energije

V 2D je energija mehurčka odvisna le od njegovega obsega in vedno teži k minimumu. Površina mehurčka se zaradi nestisljivosti ohranja. Podobno, kot smo definirali $r(\theta) = 1 + \delta r(\theta)$, lahko definiramo tudi relativno presežno energijo

$$\epsilon = \frac{l}{2\pi R_0} - 1, \quad (21)$$

ki pove, za kolikšen delež je obseg deformiranega mehurčka l daljši od tistega pri nedeformiranem mehurčku. Če nam pri danih pogojih (npr. stisku med dve plošči) uspe izračunati relativno presežno energijo, lahko iz nje z odvajanjem po $r(\theta)$ določimo silo, ki deluje na mehurček. V našem primeru lahko sklepamo, da bo mehurček sestavljen iz pravokotnika in dveh polkrogov, saj polkroga pri dani površini dajeta najmanjši možni obseg. Omenimo le, da energija za majhne stiske narašča s kvadratom deformacije, kar je skladno s tem, da je deformacija sorazmerna s silo.

6.2 3D mehurček

V tem podpoglavju bomo opisali deformacijo mehurčka le iz vidika minimizacije energije. Avtorji Lacasse et al. [7] so z minimizacijo površine mehurčka pri danih omejitvah (omejitev sta plošči in konstantna prostornina) določili relativno presežno energijo mehurčka kot posledico povečanja površine zaradi stiskanja med ploščama. Relativna presežna energija je zdaj definirana kot delež, ki pove, za koliko se poveča površina mehurčka. Deformacijo mehurčka v smeri iz središča mehurčka pravokotno na eno od plošč označimo s ξ . Ta nam pove, za kolikšen delež premera nedeformiranega mehurčka sta plošči stisnjeni oz. določa stopnjo stiska.

Površino mehurčka minimiziramo s pomočjo Lagrangeve metode multiplikatorjev, česar se ne bomo lotili podrobno. Oglejmo si le rezultate relativne presežne energije v odvisnosti od stopnje stiska ξ , ki so prikazani na sliki 5(a). Energija na sliki je preračunana na stično ploskev (torej na ploščo), zato predfaktor $1/2$. Iz minimizacije energije pridobljen izraz, ki v limiti majhnih deformacij podaja zvezo med ϵ in f , je

$$\epsilon \approx \frac{1}{4} f^2 (k - \ln f), \quad (22)$$

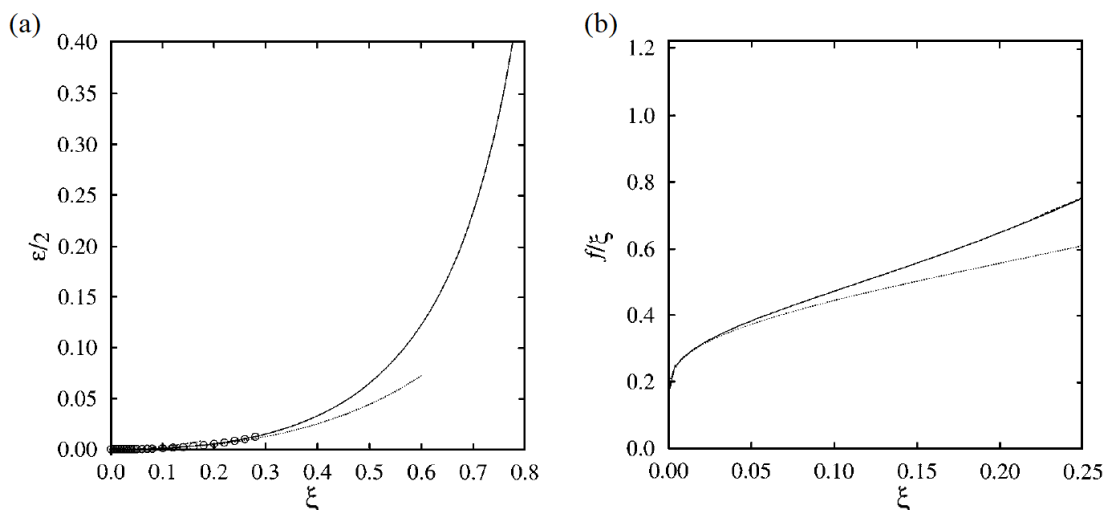
kjer je k konstanta. Opazimo, da je odvisnost podobna napovedi po teoriji Morsa in Wittna. S prilagajanjem potenčnih funkcij izračunom za ϵ so ugotovili, da lahko to odvisnost zapišemo s potenčnim zakonom, kjer je $\epsilon \propto \xi^{2.1}$.

Z razvojem izraza za relativno presežno energijo v limiti majhnih deformacij in z upoštevanjem dejstva, da z odvajanjem ϵ po ξ dobimo silo, lahko izračunamo tudi odvisnost sile od stopnje stiska, kar prikazuje slika 5(b). Na ordinatni osi je količina f/ξ , to je brezdimenzijska sila, deljena s stopnjo stiska. Če bi namesto mehurčka stiskali vzmet, bi ta graf predstavljal odvisnost koeficienta vzmeti $k = F/x$ od skrčka vzmeti x , kjer je F sila, s katero stiskamo vzmet. Za idealne vzmeti bo odvisnost konstantna (konstanten k) in takrat pravimo, da je odziv harmonski. V primeru mehurčka vidimo, da je odvisnost izrazito odvisna od ξ , kar pomeni, da odziv mehurčka na stiskanje med dvema ploščama ni harmonski. Z upoštevanjem enačbe (22) je mogoče zapisati odvisnost ξ od f :

$$\xi \propto f \ln f, \quad (23)$$

ki se prav tako sklada s teorijo Morsa in Wittna.

Če povzamemo razpravo o mehurčkih med dvema ploščama: glavna značilnost v primeru 2D mehurčka je, da je za majhne odmike sila stiskanja sorazmerna deformaciji in je torej odziv mehurčka harmonski. Ključne značilnosti točnega rezultata v 3D so, da za majhne deformacije velja $\xi \propto f \ln f$ in je odziv izrazito neharmonski. Razmerje f/ξ se pri stiskanju povečuje.



Slika 5. Stisk mehurčka med dvema ploščama. (a) Relativna presežna energija na ploskev kot funkcija stopnje stiska ξ . Krivulji sta točna rešitev (polna) in razvoj do prvega reda (črtkana). (b) Odvisnost razmerja f/ξ od ξ . Krivulji sta točna rešitev (polna) in razvoj do prvega reda (pikčasta). Vir: [7].

7. Stiskanje mehurčka iz več smeri

7.1 2D mehurček

Minimizacija energije

V tem podpoglavju obravnavamo 2D mehurček s konstantno površino, ki je ujet v pravilni večkotnik z Z stranicami in za katerega predpostavimo, da se ne lepi na stranice. Pri kritičnem površinskem deležu tekočine ϕ_c se mehurček dotika večkotnika v natanko Z točkah, ki so na sredini stranic. Pri enakomernem stiskanju večkotnika oz. zmanjševanju površinskega deleža kapljevine se bo mehurček v večkotniku popačil, tako da bodo na stikih z večkotnikom nastali ravni deli, ki so povezani s krožnimi loki. Pri zmanjševanju površinskega deleža tekočine izrazito pod ϕ_c postajajo ravni deli vedno večji in pri $\phi \rightarrow 0$ zavzame mehurček obliko večkotnika. Rezultati izračunov relativne presežne energije za $Z = 3, 4$ in 5 ter preračunani na število stikov Z avtorjev Lacasse et al. [7] so prikazani na sliki 6(a). Vidimo, da je naklonski koeficient v logaritemski skali enak 2, kar pomeni, da je odziv mehurčka na stiskanje harmonski (neodvisno od Z). Z določa le predfaktor harmonske odvisnosti.

Teorija Morsa in Wittna

S principom superpozicije lahko v limiti majhnih deformacij določimo zvezo, ki povezuje deformacijo s silo. Velja namreč, da je ξ ob stranicah večkotnika (kar označimo raje z δr) vsota prispevkov posameznih sil, tako da velja

$$\delta r = -f \sum_{n=1}^Z G^{2D}(n\Delta\theta), \quad (24)$$

kjer je $\Delta\theta = 2\pi/Z$. Izvrednotenje te vsote da rezultat $\delta r = \frac{\pi}{6Z} f$. Vidimo, da je pri določeni sili f na posamezno stranico deformacija manjša pri večkotniku z več stranicami kot pri tistem z manj, kar se zdi na prvi pogled nenavadno. Razlog je pogoj nestisljivosti oz. ohranjanja površine. Če je okrogel mehurček obdan s trikotnikom, je znotraj trikotnika še veliko nezasedene površine, ki jo lahko zapolni mehurček, zato je deformacija lahko velika. Če je mehurček tesno obdan z 20-kotnikom, nima plin skoraj nič več prostora za prerazporejanje. Dejstvo, da je deformacija δr sorazmerna s silo f , je skladno s tem, da smo pri energijski obravnavi ugotovili, da je odziv harmonski.

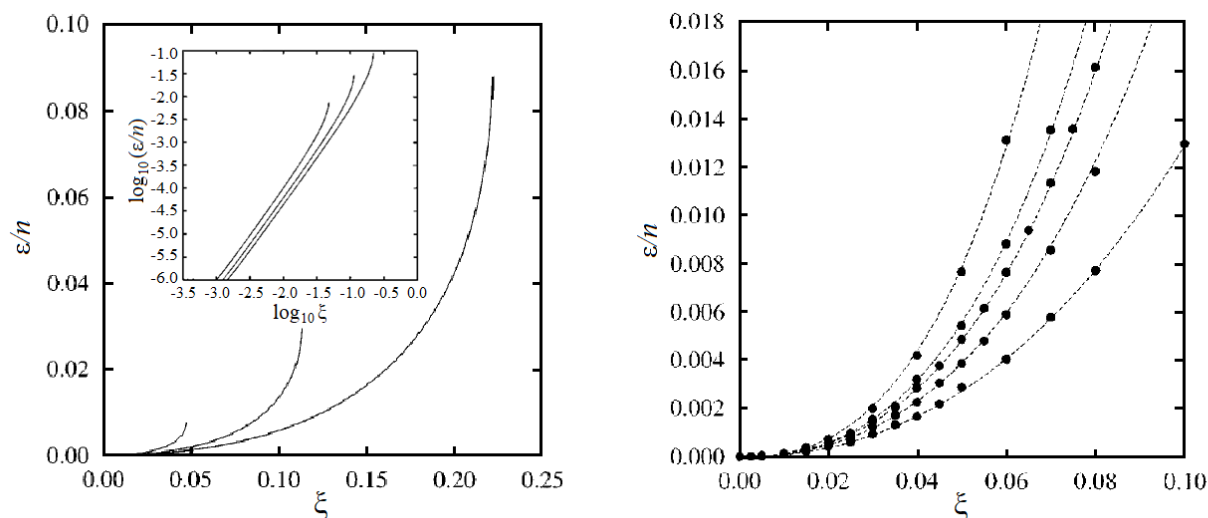
7.2 3D mehurček in mehurčki v peni

Prispeli smo do zadnje točke, kjer bomo obravnavali iz več smeri stisnjen prostorski mehurček, kar je značilno za dejanske mehurčke v peni.

Minimizacija energije

Presežno energijo pene je v zapletenih primerih mogoče določiti le numerično, obstajajo pa modeli, s katerimi jo lahko analitično ocenimo. Predstavili bomo numerične izračune s programom Surface Evolver in analitični Z -stožčni model.

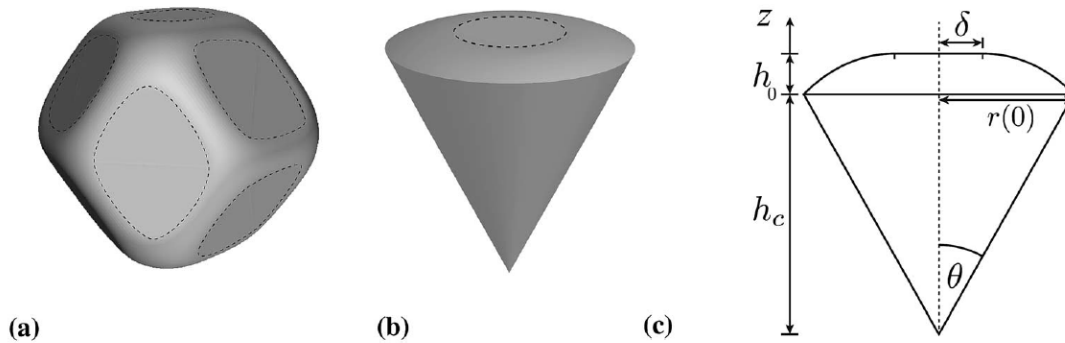
Najpogosteje uporabljen program za določanje energije je Surface Evolver, ki ga je razvil K. A. Brakke [8]. Princip delovanja je, da površino mehurčka opišemo z nekaj tisoč točkami, urejenimi v trikotno mrežo, ki zavzema obliko mehurčka. Lacasse et al. [7] so s programom leta 1996 določili presežno energijo mehurčka, ki ga omejujejo različni poliedri. Ugotovili so, da je mogoče relativno presežno energijo ϵ v odvisnosti od stiska ξ opisati s potenčnim zakonom, kjer je potenca odvisna od števila omejujočih ploskev Z . Rezultati so prikazani na sliki 6(b). Izkaže se, da je odvisnost energije (preračunane na ploskev) od stiska močno odvisna od števila omejujočih ploskev, ni pa pomembno odvisna od relativnih leg teh ploskev. Omenimo tudi, da je potenca zakona v vseh primerih večja od 2, kar pomeni, da je odziv šibkejši od harmonskega. To je enakovredno vzmeti, katere konstanta pade na nič za majhne odmike.



Slika 6. (a) Relativna presežna energija pri stiskanju mehurčka v večkotnik (2D) za $Z = 3, 4$ in 5 . (b) Relativna presežna energija pri stiskanju mehurčka v polieder (3D). Od najvišje proti najnižji krivulji: $Z = 12, 8, 6, 4, 2$. ξ predstavlja stopnjo stiska. Vir: [7].

Ne da bi komentirali rezultate, omenimo še analitični Z -stožčni model za energijo urejene pene [9], v kateri ima vsak mehurček Z sosedov. Tako kot ponavadi nas pri danem Z zanima odvisnost energije pene od tega, kako stisnjeni so mehurčki (oz. od prostorninskega deleža kapljevine, kar je pri določenem Z enakovredno). Ideja modela je, da prostornino mehurčka razdelimo na Z enakovrednih teles, ki imajo skupno točko v središču mehurčka. Eno tako telo aproksimiramo s stožcem z enako prostornino in prostorskim kotom kot telo. Iz takšnih stožcev ni mogoče nazaj sestaviti mehurčka, saj bi se medsebojno prekrivali, zato služijo le kot matematični model. Osnovna ploskev enega stožca je sestavljena iz ravne okrogle ploskve (površina, ki se stika s sosednjim mehurčkom) in ukrivljenega dela, ki pod pravim kotom vpada na plašč, kakor prikazuje slika 7. Pri zmanjševanju prostorninskega deleža tekočine ϕ se razdalja med središčema zmanjšuje, stična površina pa povečuje. Iz modela je

mogoče analitično izračunati relativno presežno energijo v odvisnosti od deformacije in izračuni se dobro ujemajo z napovedmi programa Surface Evolver.



Slika 7. (a) Oblika mehurčka v strukturi z $Z = 12$. (b) Eden od stožcev, na katere razdelimo mehurček. (c) 2D preseki stožca. Vir: [9].

Teorija Morsa in Wittna

V raziskavi [7], ki smo jo v prejšnjem podpoglavju opisali v zvezi s programom Surface Evolver, so, čeprav je bilo znano, da so interakcije med mehurčki večdelčne, postavili efektivni parski zakon interakcij med mehurčki, kjer je deformacija odvisna le od števila sosedov Z in ni odvisna od prostorninskega deleža tekočine. Toda v pravih penah mehurčki niso enakih velikosti in s spreminjanjem prostorninskega deleža kapljevine se spreminja tudi število stikov Z med posameznim mehurčkom, kar pomeni, da zgornji zakon ne more dobro opisati takšne pene. To je le eden od sklepov, ki pričajo, da je resnična narava interakcij med mehurčki večdelčna in ne parska. Enačbo večdelčne interakcije (19) je za simulacije pravih pen treba napisati za vsak mehurček posebej. Ob upoštevanju, da sta nasprotni sili na stiku dveh mehurčkov enaki, se potem numerično rešuje sistem mnogo sklopljenih enačb. Enačbo (19) so potrdili tudi eksperimenti, ki so bili v delu [10] objavljeni marca 2019.

8. Sklep

Predstavili smo glavna pristopa k modeliranju ravnovesne oblike mehurčka v peni ali med omejujočimi ploskvami: minimizacija površinske energije in interakcijski model na podlagi teorije Morsa in Wittna. V povezavi s prvim pristopom smo opisali nekaj pomembnih analitičnih metod in eno numerično (Surface Evolver), v povezavi z drugim pa najpomembnejšo večdelčno interakcijsko enačbo in nekaj njenih napovedi za različne primere.

Čeprav je bil izvirni članek Morsa in Wittna objavljen že leta 1993, se je teorija pomembno razvila šele v zadnjih letih. Četudi je konceptualno preprosta, predstavlja računsko zahteven problem zaradi velikega števila sklopljenih enačb. Pomembne raziskave v prihodnosti bodo med drugim posplošile teorije za neurejene pene, pene, kjer mehurčki niso enakih velikosti, in pene, kjer je treba upoštevati še druge privlačne sile med mehurčki.

Zahvala

Za pomoč pri delu se zahvaljujem prof. dr. Primožu Ziherlu in prijatelju Domnu Vaupotiču.

LITERATURA

- [1] Cantat, I., Cohen-Addad, S., Elias, F., Graner, F., Höhler, R., Pitois, O., Rouyer, F., Saint-Jalmes, A., Flaman, R. *Foams*, Oxford University Press, 2013
- [2] Weaire, D., Höhler, R., Hutzler, S. Bubble-bubble interactions in a 2d foam, close to the wet limit. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *247*, 491–495
- [3] *Mokra in suha pena*. <https://www.pinterest.com/pin/416583034255763045>
- [4] Morse, D. C., Witten, T. A. Droplet elasticity in weakly compressed emulsions. *EPL* **1993**, *22*, 505–510
- [5] Höhler, R., Weaire, D. Can liquid foams and emulsions be modeled as packings of soft elastic particles? *Adv. Colloid Interface Sci.* **2019**, *263*, 19–37
- [6] Höhler, R., Cohen-Addad, S. Many-body interactions in soft jammed materials. *Soft Matter* **2017**, *13*, 1371–1383
- [7] Lacasse, M. D., Grest, G. S., Levine, D. Deformation of small compressed droplets. *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 5436–5446
- [8] Brakke, K. A. The Surface Evolver. *Exp. Math.* **1992**, *1*, 141–165
- [9] Hutzler, S., Murtagh, R. P., Whyte, D., Tobin, S. T., Weaire, D. Z-cone model for the energy of an ordered foam. *Soft Matter* **2014**, *10*, 7103–7108
- [10] Ginot, G., Höhler, R., Mariot, S., Kraynik, A., Drenckhan, W. Juggling bubbles in square capillaries: An experimental proof of non-pairwise bubble interactions. *Soft Matter* **2019**, *15*, 4570–4582