

## OPTICAL SET-UP FOR SMALL VOLUME OF LIQUID SURFACE TENSION MEASUREMENT

J. Hošek\*, K. Studenovský\*

**Summary:** *For the measurement of properties of the metastable super cooled water it is necessary to work with as small sample as possible, due to the fact, that probability of appearance of any ice nucleus is proportional to the sample volume in a period of time. The appropriate experimental method of the minimum volume surface tension measurement seems to be a sophisticated method devised by Furgeson (1924). This method is based on optical observation of liquid meniscus at the open end of the capillary. The goal of the presented work is to optimize the experimental set-up of the end-tip meniscus planarity observation and detection. A new, compact and sensitive experimental optical set-up is designed for the meniscus planarity measurement.*

### 1. Úvod

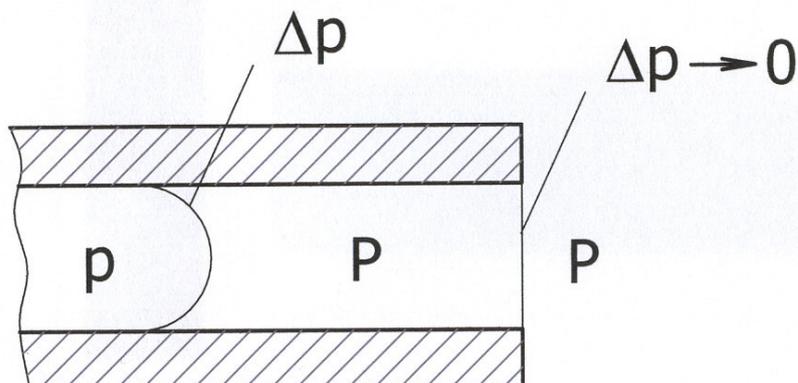
Povrchového napětí kapalin je materiálová vlastnost vypovídající o vnitřní struktuře tekutin a změně fáze materiálu či fázových složek při jeho teplotních změnách. Proto je studiu povrchového napětí kapalin věnována velká pozornost, a například hodnoty povrchového napětí vody jsou tabelovány a publikovány společností International Association for the Properties of Water and Steam – (IAPWS 1994). Nicméně uvedené hodnoty povrchového napětí jsou tabelované pouze pro teploty nad trojným bodem vody, přestože byla voda v kapalném stavu experimentálně pozorována až do teplot 205 K. Existují historická měření hodnot povrchového napětí vody měřené NACA (Hacker 1951) až do teploty 251 K. Ta vykazují změnu charakteru závislosti hodnoty povrchového napětí přechlazené vody při teplotě 267 K, která by odpovídala fyzikální interpretaci změny vnitřní struktury vody popsané (Hrubý 2004). Nicméně novější měření povrchového napětí vody (Floriano and Angell 1990), díky svému velkému rozptylu, charakter původního měření nepotvrzují. Proto cílem této práce je navrhnout experimentální způsob měření povrchového napětí podchlazené vody s dostatečnou přesností pro potvrzení nebo vyvrácení existence změny v charakteru teplotní závislosti povrchového napětí přechlazené vody při teplotě 267 K.

### 2. Metodika měření povrchového napětí přechlazené vody

Měření povrchového napětí kapalin je velmi důležité pro chemický průmysl, a proto i metodika měření je velmi rozsáhlá a propracovaná například v (Hartland 2004). Nicméně pro měření přechlazené kapaliny je nutné použít co nejmenší množství kapaliny, aby se minimalizovala pravděpodobnost zmrznutí vzorku při měření. Proto jako nejlepší metoda pro měření povrchového napětí kapaliny v podchlazeném stavu byla vybrána metoda vyvinutá

\* Ing. Jan Hošek, Ph.D., Prof. Ing. Karel Studenovský, DrSc. Ústav přístrojové a řídicí techniky, Odbor přesné mechaniky a optiky, Fakulta strojní, ČVUT v Praze, Technická 4, 166 07 Prague 6, Česká Republika, tel.: +420 224 352 552, e-mail: [Jan.Hosek@fs.cvut.cz](mailto:Jan.Hosek@fs.cvut.cz), [Karel.Studenovsky@fs.cvut.cz](mailto:Karel.Studenovsky@fs.cvut.cz)

(Ferguson 1924, 1932) a později aplikovaná i (Hacker 1951) pro jeho měření, která pro měření využívá vzorek o objemu do 1 mm<sup>3</sup>.



Obrázek 1 Schéma měření povrchového napětí v kapiláře dle Furgesona.

Uvedená metoda dle obrázku 1 využívá principu kapilárního tlaku. Malé množství kapaliny je umístěno do tenké kapiláry a na okrajích kapaliny se vytvoří menisky, kde na každém menisku vzniká tlakový rozdíl:

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1)$$

kde  $\gamma$  je hodnota povrchového napětí a  $r_1$  a  $r_2$  jsou hlavní poloměry křivosti menisku v kapiláře. Pro kapiláru kruhového průřezu platí  $r_1 = r_2 = r$  a vztah (1) zjednoduší na:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}. \quad (2)$$

Za předpokladu, že měřený objem kapaliny posuneme působením protitlaku v kapiláře tak, že jeho jeden konec se bude dotýkat konce kapiláry, až přejde v rovinnou plochu, jak je naznačeno na obrázku 1, bude jeho tlakový příspěvek zanedbatelný. Hodnotu povrchového napětí měřené kapaliny pak lze snadno určit ze vztahu:

$$\gamma = \frac{r}{2} \Delta p, \quad (3)$$

kde pro malé průměry kapiláry je kontaktní úhel kapaliny blízký nule a poloměr křivosti menisku je roven poloměru křivosti kapiláry.

Pro přesnost měření je pak nezbytné dodržet následující požadavky:

- 1) měřit s dostatečnou přesností rozdíl tlaků z obou stran kapaliny
- 2) kapilára musí mít zajištěn konstantní kruhový průřez v celé délce kapaliny
- 3) musí být zajištěna s dostatečnou přesností rovinnost menisku na konci kapiláry

V případě, že budeme požadovat, aby velikost parciálních chyb zmíněných nepřesností na hodnotu měřeného povrchového napětí byla menší nebo rovna než 0,1%, pak celková chyba měření nebude větší než 0,3%, což je pod hodnotou rozptylu 404 měření povrchového napětí provedeného Hackerem, jehož velikost odpovídá 1% hodnoty měřené veličiny.

Při očekávané hodnotě povrchového napětí podchlazené vody  $\gamma = 0,076 - 0,08 \text{ Nm}^{-1}$  a průměru kapiláry 0,364 mm bude odpovídající měřený tlakový rozdíl  $\Delta p = 835 - 880 \text{ Pa}$ . Pro měření tlaku s přesností 0,1% musí být vybrán takový přístroj, který dokáže určit změnu tlaku 0,85 Pa.

Vliv nekruhovosti kapiláry vyjádřený vztahem hlavních poloměrů kapiláry  $r_2 = K \cdot r_1$  lze odvodit z rovnice (1). Hodnotu maximálního poměru hlavních poloměrů  $K$  lze určit z rovnice (4):

$$K = \frac{r \cdot \Delta p - 2 \cdot \chi \gamma}{2 \cdot \chi \gamma + r \Delta p}, \quad (4)$$

kde  $\chi$  je hodnota maximální požadované chyby měřeného povrchového napětí  $\chi = 0,001$  a  $r$  je hlavní poloměr kapiláry  $r = 0,182 \text{ mm}$ . Pro velikost  $K$  pak vychází  $K = 0,998$  a tedy dovolený rozdíl průměrů kapiláry  $D_1 - D_2 = 0,00073 \text{ mm}$ . Tato hodnota je nižší než výrobní tolerance ovality tažené kapiláry, která činí 0,005 mm. Proto se ovalita kapiláry vždy projeví chybou hodnoty měřeného povrchového napětí a to až do výše 1,36 %. Nicméně při neměnné poloze vnitřního menisku v kapiláře bude tato chyba po dobu měření konstantní a v naměřených datech se projeví jako konstantní hodnota offsetu vůči skutečné hodnotě povrchového napětí.

Nerovinnost menisku na otevřeném konci kapiláry se v měřeních projeví změnou tlaku na obou meniscích o poloměrech křivosti  $r$  a  $r_\infty$  dle rovnice (3):

$$\Delta p = 2\gamma \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r_\infty} \right), \quad (5)$$

kde  $r$  je poloměr kapiláry a  $r_\infty$  je poloměr křivosti menisku na konci kapiláry. Pro  $r_\infty \rightarrow \infty$  rovnice (5) přechází v rovnici (2). Pro požadovanou relativní hodnotu chyby  $\Delta p$  resp.  $\gamma$ ,  $\chi_r = 0,001$  vychází podmínka minimální křivosti „rovného“ menisku na:

$$r_\infty \geq \frac{r}{\chi_r}, \text{ tedy } r_\infty \geq 500d, \quad (6)$$

kde  $d$  je průměr kapiláry. Minimální požadovaný poloměr křivosti dostatečně „rovného“ menisku pak pro průměr kapiláry použitý Hackerem  $d = 0,364 \text{ mm}$  vychází na  $r_{\infty \text{ min}} = 183 \text{ mm}$ .

### 3. Měření rovinnosti menisku volného konce kapiláry

Z uvedeného je patrné, že hlavním zdrojem nepřesnosti měřící metody je určení rovinnosti resp. poloměru křivosti menisku na volném konci kapiláry při odečítání tlakového rozdílu  $\Delta p$ .

Měření rovinnosti ploch je velmi dobře zvládnuto interferometrickými metodami na velkých plochách, kde indikátorem odchylky od referenční roviny je minimální počet interferenčních proužků pozorovaných na měřené ploše například pomocí Fizeauova interferometru. Základním problémem měření rovinnosti menisku na kapiláře je velikost měřené plochy. Pro výše uvedený interferenční způsob představuje plocha o průměru  $d = 0,364 \text{ mm}$  možnost pozorovat 2 proužky (na okraji a na středu) pro poloměr křivosti  $r_\infty = 52,3$

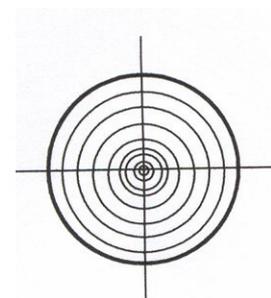
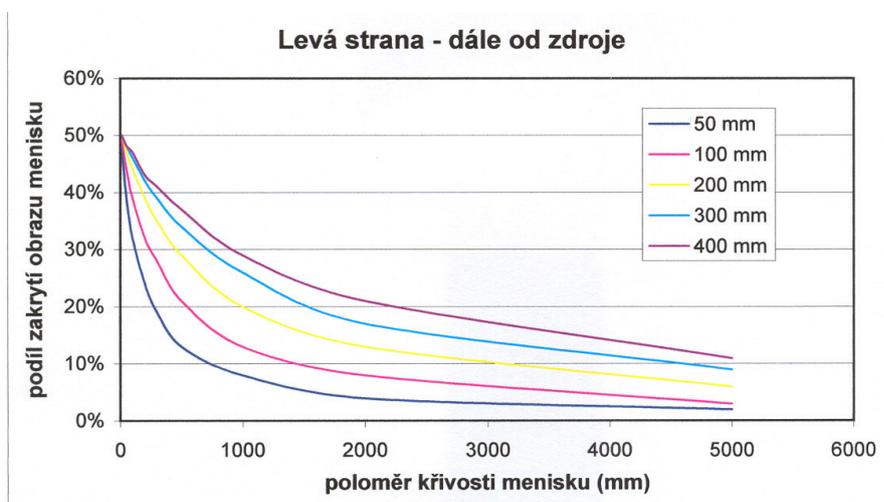


$$\frac{\sin\left(\frac{1}{4}\pi + \alpha - \kappa_D + 2\varphi\right)}{r} = \frac{\sin\left(\frac{3}{4}\pi - \alpha - \varphi\right)}{v_D}, \quad (7)$$

a pro pravý okraj pole z rovnice:

$$\frac{\sin\left(\frac{1}{4}\pi - \alpha - \kappa_H + 2\varphi\right)}{r} = \frac{\sin\left(\frac{3}{4}\pi + \alpha - \varphi\right)}{v_H}, \quad (8)$$

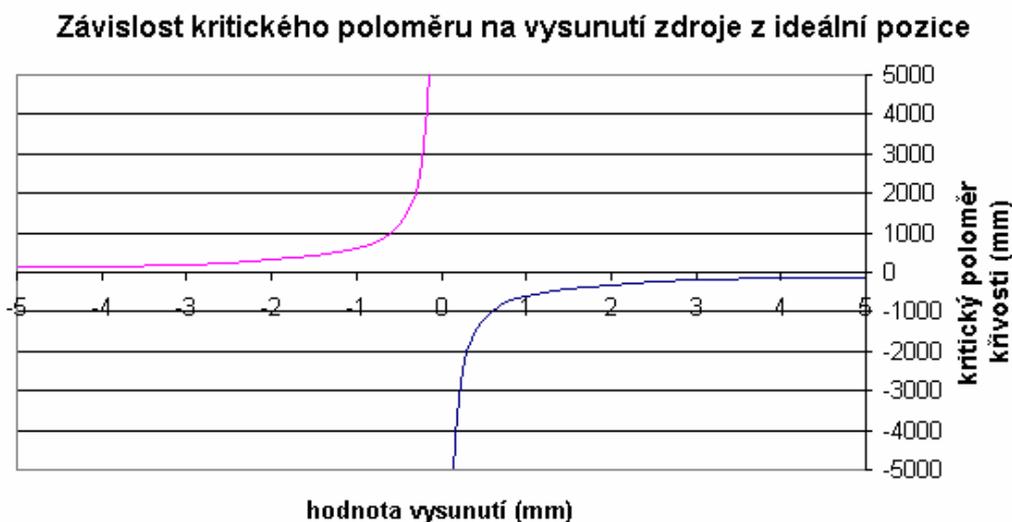
kde  $\alpha$  je hodnota aperturního úhlu objektivu mikroskopu,  $r$  je poloměr křivosti menisku,  $v_i$  je vzdálenost od středu křivosti menisku k  $v_D$  – dolnímu a  $v_H$  – hornímu okraji zdroje a  $\kappa_i$  je úhel od osy kapiláry k  $\kappa_D$  – dolnímu a  $\kappa_H$  – hornímu okraji zdroje. Vlastní určení dostatečné rovinnosti menisku je pak dáno určením minimálního tmavého okraje na obrazu kapiláry. Pro vizuální pozorování lze jako rozlišitelné kritérium odhadnout 5% pozorovaného průměru kapiláry. Z obrázku 2 je patrné, že je možné zvolit polohu osvětlovacího zdroje pro daný aperturní úhel. Při předpokládaném zvětšení pozorovacího objektivu 8x a jeho  $NA = 0,18$  lze odvodit dle výše uvedených rovnic závislost zastínění kapiláry pro různé hodnoty poloměru křivosti a vzdálenosti zdroje, jak je zobrazeno na obrázku 3. Z obrázku 3 vlevo je patrné, že v případě vypuklého menisku nebude zastínění menisku rovnoměrné, ale bude vždy světlá část posunuta směrem ke zdroji. Pro případ dutého menisku je situace opačná. Dále je zřetelné, že pro větší vzdálenost zdroje je metoda hledání odchylky od rovinnosti citlivější. Nicméně nevýhodou použití větší vzdálenosti zdroje od kapiláry je nutný větší rozměr plošného zdroje.



Obrázek 3 Závislost zastínění plochy kapiláry na poloměru křivosti menisku (vlevo) a poloha kraje stínu pro poloměry křivosti menisku  $r = 5000, 3000, 1000, 500, 300, 200, 100, 50$  a  $10$  mm pro vzdálenost zdroje 300 mm (vpravo).

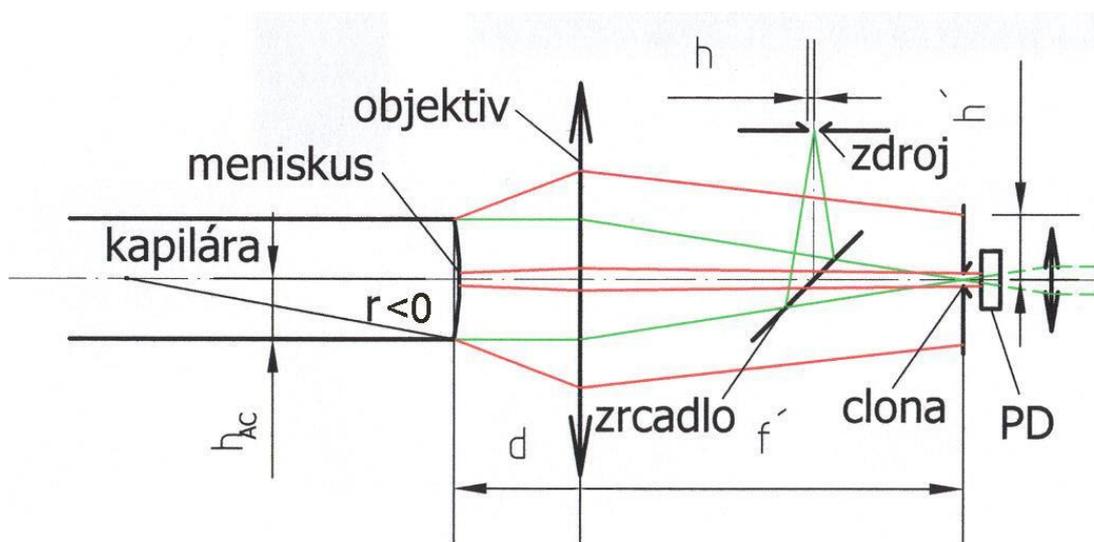
Nezbytným předpokladem využití vysoké citlivosti metody je přesné zjustování všech členů optické soustavy a zejména nastavení přesné polohy zdroje pro jeho daný průměr. V případě, že bude zdroj dané velikosti umístěn ve větší vzdálenosti než je jeho teoreticky správná poloha, nedojde k pokrytí celého menisku obrazem zdroje, a jeho okraj bude zastíněn. Plné osvětlení menisku pak nastane nikoli v jeho rovinném stavu, ale při vypuklém menisku o kritickém poloměru  $r_k$ . Naopak bude-li zdroj blíže než je jeho správná poloha opět dojde k posunutí plně osvětleného menisku nikoli pro rovinný meniskus, ale pro dutý meniskus o

kritickém poloměru křivosti -  $r_k$ . Pro menší poloměry křivosti než  $r_k$  pak bude docházet k odláčení a pozorovanému zastínění okraje menisku. Graf závislosti kritického poloměru křivosti na velikosti vysunutí zdroje z ideální polohy pro odhad parametrů měření prováděné Hackerem, tedy  $L \cong 300$  mm,  $NA \cong 0,18$ ,  $d = 0,364$  mm, je na obrázku 4. Vzhledem k tomu, že Hacker udává hodnotu vzdálenosti zdroje od kapiláry termínem „asi jedna stopa“ lze očekávat, že právě chyba vysunutí zdroje měla největší vliv na chybu jeho měření.



Obrázek 4 Závislost kritického poloměru křivosti v na nedodržení přesné pozice zdroje

Na základě výše uvedené analýzy optické metody stanovení rovinnosti menisku na konci kapiláry byla navržena nová metoda měření rovinnosti na geometrickém principu zobrazeném na obrázku 5.



Obrázek 5 Schéma navržené metody určení rovinnosti menisku při měření povrchového napětí dle Furgesona.

Tato metoda využívá zjištěné nejvyšší citlivosti pro případ zdroje umístěného do nekonečna. Dále pozorováním přímo v ose kapiláry je odstraněn problém s nesouosým obrazem zdroje na menisku při pozorování pod úhlem  $45^\circ$  a celý měřicí systém se stane velmi kompaktním. Hlavním prvkem zařízení se stane clona zorného pole umístěná v ohniskové rovině objektivu

a jejíž průměr spolu s ohniskovou vzdáleností objektivu určují hodnotu citlivosti celého zařízení. Za tuto clonu je možné umístit pozorovací okulár a sledovat obraz zdroje na povrchu menisku. Nicméně pro automatizované měření bude lepší umístit za clonu místo okuláru integrální fotodetektor, například fotodiodu, a při správném nastavení celé soustavy bude maximální signál z fotodetektoru odpovídat ideální rovinnosti menisku. Skutečný poloměr křivosti menisku, pro který je indikován maximální signál, bude možné absolutně zkontrolovat jednorázovým proměřením například bezkontaktním profilometrem (Ohlídál, Páleníková 2004) nebo FTM mikroskopem.

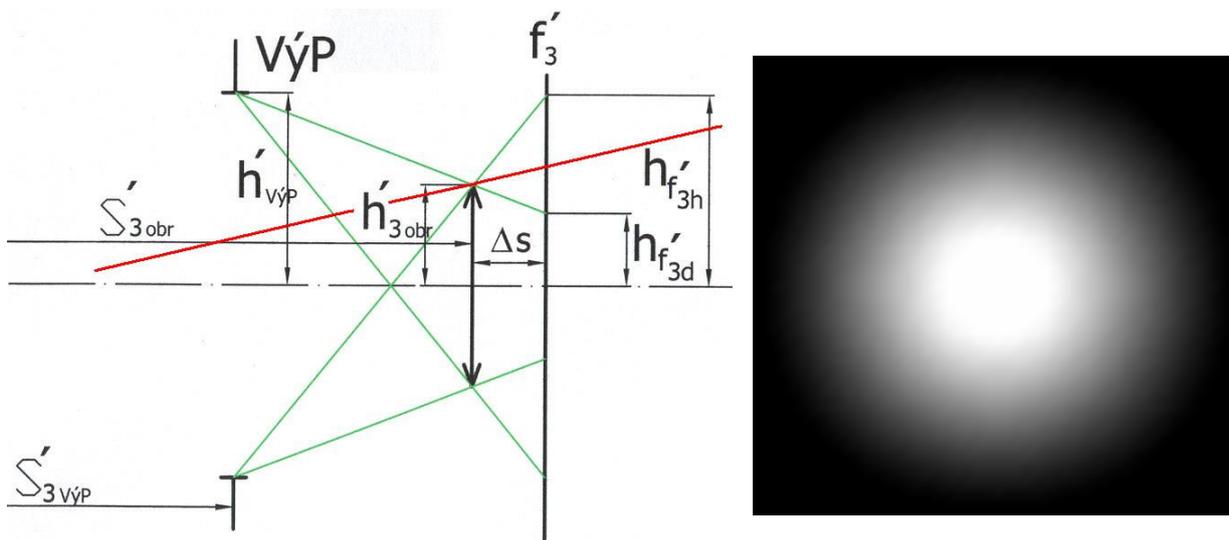
Celé zařízení lze schematizovat jako tříprvkovou symetrickou optickou soustavu, kde prostřední člen má proměnnou ohniskovou vzdálenost danou vztahem:

$$f_2' = \frac{r}{2}, \tag{9}$$

kde  $r$  je poloměr křivosti menisku. Pro  $r > 0$  je meniskus dutý, pro  $r < 0$  je meniskus vypuklý. Se změnou poloměru křivosti menisku dojde ke změně polohy  $\Delta s$  a velikosti  $\Delta h$  obrazu zdroje vůči obrazu pro  $r \rightarrow \infty$  dle vztahů:

$$\Delta s = f' \left( \frac{f_2' + d}{f_2' + d + f'} - 1 \right) \text{ a } \Delta h = h \left( \frac{f_2'}{f_2' + d + f'} - 1 \right) \tag{10}$$

kde  $f'$  je ohnisková vzdálenost objektivu,  $d$  je vzdálenost menisku od hlavní roviny objektivu a  $h$  je velikost obrazu zdroje pro  $r \rightarrow \infty$  a je rovna poloměru zdroje. V důsledku posunutí obrazu se do ohniskové roviny objektivu  $f_3'$  promítne světelný kužel z výstupní pupily soustavy, jehož intenzitní profil je dán konvolucí kruhových průřezů výstupní pupily a obrazu zdroje  $h_3'$  a je zobrazen na obrázku 6:



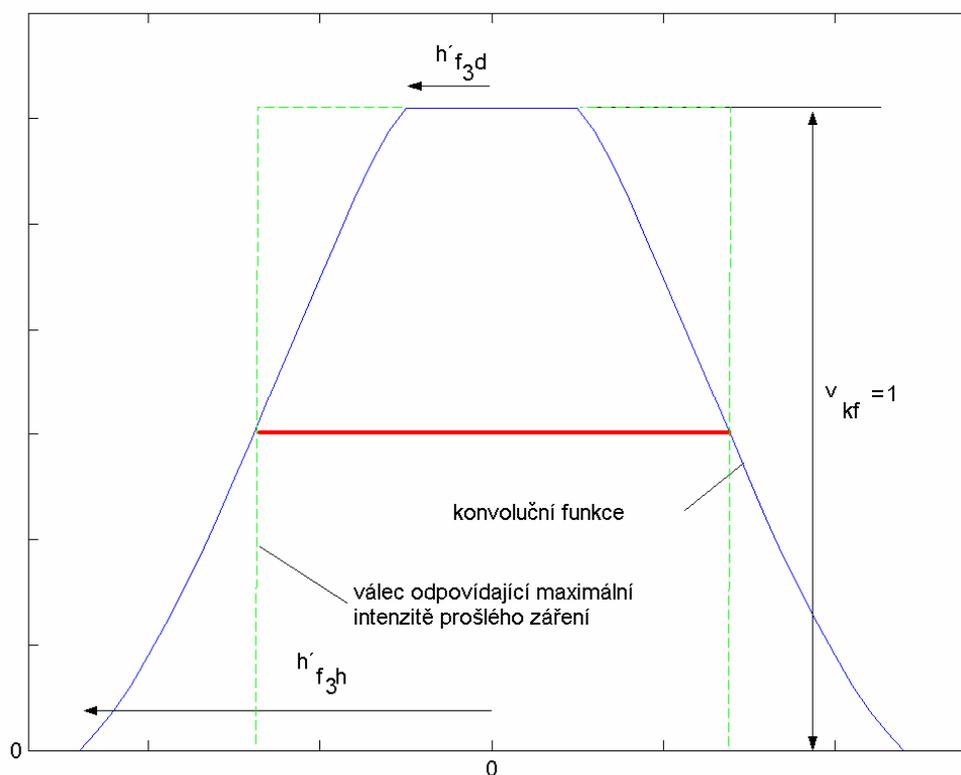
Obrázek 6 Schéma chodu paprsků při změně polohy a velikosti obrazu  $h_3'$ , podél červeně naznačené čáry (vlevo) a odpovídající intenzitní profil v ohniskové rovině daný konvolucí kruhových průřezů výstupní pupily a obrazu zdroje (vpravo)

Za předpokladu rovnoměrného osvětlení ohniskové roviny objektivu a zanedbatelně směrové charakteristiky zdroje je profil intenzity záření při změně polohy obrazu  $h_3'$  o  $\Delta s$

konstantní až do poloměru  $h'_{f3d}$ . Od tohoto poloměru intenzita klesá až k nulové intenzitě pro poloměr  $h'_{f3h}$ . Hodnotu těchto dopadových výšek lze určit z rovnic:

$$h'_{f3d} = h \mp h_{AC} \cdot \frac{f'}{f_2} ; h'_{f3h} = h \pm h_{AC} \cdot \frac{f'}{f_2} , \text{ pro } f_2' > 0, \text{ resp. } f_2' < 0 \quad (11)$$

kde  $h_{AC}$  představuje poloměr aperturní clony soustavy, tedy poloměr kapiláry. Hodnota úbytku záření dopadající na fotodetektor způsobená odcloněním na cloně poloměru  $h$  dána poměrem integrálů intenzity přes plochu clony a celého rozptylového obrazce daného konvolucí. Lze dokázat, že při vysunutí obrazu z ohniskové roviny se okraje konvoluční funkce  $h'_{f3d}$  a  $h'_{f3h}$  posunou symetricky okolo hrany clony, jak je naznačeno obrázku 7.



Obrázek 7 Rozdělení intenzity na cloně průběhem konvoluční funkce dvou kruhových apertur.

Funkční hodnota konvoluční funkce je v bodu poloviny vzdálenosti mezi okraji sestupné části konvoluce -  $h'_{f3d}$  a  $h'_{f3h}$  vždy mírně menší než polovina výšky plata konvoluce v závislosti na poměru průměrů konvolujících obrazců.

Za předpokladu, že intenzita vyzařování zdroje se v čase nemění a poloměr zdroje záření a clony bude stejný tak, aby pak pro případ rovinného menisku a zanedbání difrakce prošlo veškeré záření zdroje clonou na detektor, je změna intenzity záření prošlého clonou dána poměrem objemu konvoluční funkce ohraničené rozměrem clony ku objemu válce představující celkové množství záření prošlého clonou bez odclonění.

$$\Delta I = \frac{V_{kk}^h}{V_v} \quad (12)$$

Pro zjednodušení výpočtu úbytku záření na cloně byla provedena náhrada výpočtu integrálu konvoluční funkce součtem objemu náhradního komolého kužele o polovině výšky původního válce a objemu poloviny válce odpovídajícího intenzitě záření bez odclonění. Chyba, kterou se touto náhradou dopustíme, bude mít za následek, že hodnoty vypočteného úbytku záření budou vždy menší než ve skutečnosti. Objem komolého kužele se vypočítá:

$$V_{kk} = \frac{1}{3} \pi v (R^2 + Rr + r^2), \quad (13)$$

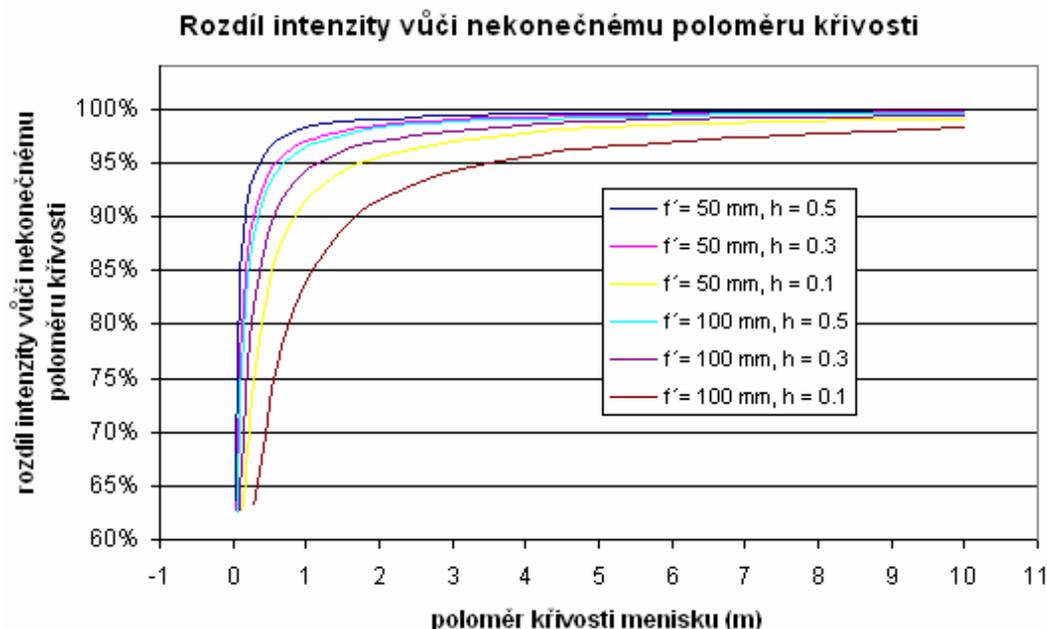
kde  $R = h$  je poloměr clony,  $r = h'_{\text{řd}}$  a  $v$  je polovina podstavy válce. Objem válce představující intenzitu záření prošlého clonou lze vypočítat dle rovnice:

$$V_v = \pi R^2 v, \quad (14)$$

Pro výpočet úbytku intenzity záření za clonou pak platí přibližný vztah:

$$\Delta I \approx \frac{V_{kk} + \frac{V_v}{2}}{V_v} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{3} \frac{R^2 + Rr + r^2}{R^2} + 1 \right) = \frac{1}{2} \left\{ \left( 1 \mp \left( \frac{h_{AC}}{h} \frac{f'}{f'_2} \right) \right)^2 \right\} + 1, \quad (15)$$

pro  $f'_2 > 0$ , resp.  $f'_2 < 0$ . Z poslední rovnice je patrné, že citlivost měření poroste s rostoucí ohniskovou vzdáleností objektivu  $f'$ , poloměrem kapiláry  $h_{AC}$  a klesajícím poloměrem clony a zdroje  $h$ . Úbytek signálu na detektoru v závislosti na poloměru křivosti menisku pro některé případy konstrukčních parametrů  $f'$  a  $h$  je zobrazen na obrázku 8.



Obrázek 8 Výstupy ze soustavy v závislosti na poloměru křivosti menisku pro její různé geometrické parametry

Z něj je patrné, že měřitelný úbytek signálu o 10% způsobí za přijatelného konstrukčního řešení již poloměr křivosti menisku přes 1 metr, tedy podstatně více, než je požadovaná rovinnost menisku a zároveň podstatně více, než by bylo možné odhalit pomocí interferometrických metod.

#### 4. Závěr

Bylo provedeno srovnání měření rovinnosti na malé ploše odpovídající průměru kapiláry, a to interferometrickými metodami a metodami geometrické optiky. Bylo prokázáno, že pro malé rozměry měřených ploch jsou metody geometrické optiky citlivější na odchylky od rovinnosti než metody interferometrické. Dále byl proveden detailní teoretický rozbor geometrické metody měření rovinnosti menisku kapiláry prováděné Hackerem (1951) a byl odhalen pravděpodobný zdroj chyb uvedeného měření. Na základě této analýzy byl proveden návrh nového experimentálního uspořádání metody měření rovinnosti menisku dosahující vyšší citlivosti a kompaktnějšího uspořádání než původní měřicí metoda.

#### 5. Poděkování

Práce byla vypracována v rámci grantu č. GA ČR 101/05/2214

#### 5. Literatura

- Ferguson, A. (1924). On the measurement of the surface tension of a small quantity of liquid, in: *Proc. Phys. Soc. (London)* 36, 37-43.
- Ferguson, A., Kennedy, S. J. (1932) Notes on surface-tension measurement. in: *Proc. Phys. Soc. (London)*, 44, 511-515.
- Floriano, M. A., Angell, C. A. (1990) Surface Pension and Molar Surface Free Energy and Entropy of Water to  $-27.2^{\circ}$ , in. *J. Phys. Chem.* 94, 4199.
- Hacker, P. T. (1951) Technical Note 2510, in: *National Advisory Committee for Aeronautics*. URL <http://naca.larc.nasa.gov/reports/1951/naca-tn-2510/naca-tn-2%510.pdf>.
- Hartland, S. (2004), Surface and Interfacial Tension : Measurement, Theory, and Applications, in: *Marcel Dekker*, New York.
- Hrubý, J., Holten V. A., (2004) A Model for Density and Surface Tension of Supercooled Water, in: *14<sup>th</sup> Int. Conf. Properties Water Steam*, Kyoto.
- IAPWS, (1994) *Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance*, URL <http://www.iapws.org/relguide/surf.pdf>.
- Ohlídal, M., Páleníková, K. (2004), Možnosti profilometru MicroProf FRT při 3D hodnocení kvality povrchu. In: *Jemná mechanika a optika.*, 49, 251-259.