

Санкт-Петербургский государственный университет

А. К. Щёкин, Ф. М. Куни, Д. В. Татьянаенко

**ТЕРМОДИНАМИКА НУКЛЕАЦИИ
НА НЕРАСТВОРИМЫХ
МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ЯДРАХ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2002

ББК 31.211
Щ37

Рецензенты:

проф. В. П. Романов (С.-Петербург. гос. ун-т),
проф. Е. Н. Бродская (С.-Петербург. гос. ун-т)

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
С.-Петербургского государственного университета*

Щ37 **Щёкин А. К., Куни Ф. М., Татьянаенко Д. В.**
Термодинамика нуклеации на нерастворимых макро-
скопических ядрах: Учеб. пособие. — СПб., 2002. — 52 с.

Настоящее пособие содержит материал по специальному курсу лекций “Термодинамика гетерогенного зародышеобразования”, читаемому на кафедре статистической физики СПбГУ для магистрантов физического факультета. Центральное место в пособии занимает обсуждение роли поверхностных сил в зарождении тонких жидких пленок на нерастворимых твердых подложках и ядрах конденсации. Изложен общий подход к нуклеации на смачиваемых и частично смачиваемых ядрах, опирающийся на понятие расклинивающего давления. Рассмотрены новые результаты в термодинамике нуклеации на нерастворимых макроскопических ядрах разной природы, полученные за последние 10 лет. Пособие позволит студентам контролировать понимание изучаемого в курсе лекций материала и может быть полезным для специалистов по вопросам фазовых превращений первого рода.

ББК 31.211

©А. К. Щёкин,
Ф. М. Куни,
Д. В. Татьянаенко, 2002
© С.-Петербургский
государственный
университет, 2002

ВВЕДЕНИЕ

Зарождение капли на макроскопическом нерастворимом ядре конденсации может протекать по двум механизмам. При первом формировании капли начинается сразу с образования равномерной по толщине, обволакивающей ядро тонкой пленки конденсата (жидкости, конденсирующейся из пара). Эта пленка может в дальнейшем конденсационно утолщаться, переходя в макроскопическую каплю с центральным твердым ядром. При втором механизме сначала происходит формирование на поверхности ядра отдельных жидких линзочек с конечным краевым углом, которые в процессе увеличения своего размера способны сливаться в толстую сплошную пленку вокруг ядра и в дальнейшем расти уже как единая капля. Первый из этих механизмов гетерогенной нуклеации особенно интересен тем, что позволяет наблюдать интенсивный процесс нуклеации при очень низких пересыщениях пара. Очевидно, различие между механизмами связано с характером смачивания поверхности и размерами ядра. В свою очередь, характер смачивания поверхности ядра определяется поверхностными силами на границах твердое тело – пар, твердое тело – жидкость и жидкость – пар. Выявление условий реализации указанных механизмов и описание роли в нуклеации поверхностных сил являются центральными задачами термодинамики гетерогенной нуклеации на макроскопических нерастворимых ядрах. Эти задачи и будут обсуждаться ниже.

§ 1. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОНДЕНСАТА В КАПЛЕ И РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ

Пусть в центре зарождающейся капли конденсата (вещества, конденсирующегося в капле из пара) радиуса R находится смачиваемое нерастворимое, несжимаемое и незаряженное сферическое ядро радиуса R_n . Снаружи капля окружена паро-газовой средой. На рис. 1 показана начальная стадия образования капли в рассматриваемом случае. Здесь h – толщина жидкой пленки, фаза α – жидкость, фаза β – газ, фаза γ – твердое тело. Предполагаем,

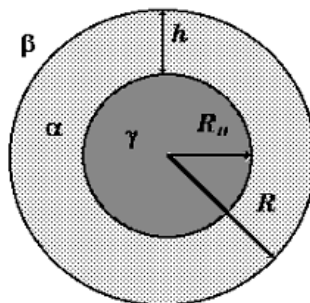


Рис. 1. Начальная стадия зарождения из пара капли радиуса R на смачиваемом ядре радиуса R_n .

что температура капли и среды поддерживается постоянной и равной T . Капля и среда находятся в механическом равновесии, однако химическое равновесие может и отсутствовать, т.е. химический потенциал молекул капли может отличаться от химического потенциала молекул пара. В качестве переменной описания состояния капли наряду с радиусом R будем использовать величину v , определяемую соотношением

$$v = 4\pi R^3 / 3v^\alpha, \quad (1.1)$$

где v^α – объем на одну молекулу конденсата в жидком состоянии.

Видим, что v представляет число молекул конденсата, которое было бы в капле, если бы она вовсе не содержала ядра конденсации. Обозначим как v_n число молекул конденсата, которое приходится на объем ядра:

$$v_n = 4\pi R_n^3 / 3v^\alpha. \quad (1.2)$$

Очевидно, разность $v - v_n$ представляет истинное число молекул конденсата в капле. Разность $R - R_n$ определяет толщину h жидкой пленки вокруг ядра.

Обозначим через μ_v химический потенциал конденсата в капле. Для дальнейшего удобно также ввести безразмерный химический потенциал b_v конденсата в капле с числом молекул v , выраженный в тепловых единицах kT (k – постоянная Больцмана) и отсчитанный от значения μ_∞/kT , соответствующего равновесию жидкость–пар при плоской границе раздела. Имеем

$$b_v \equiv (\mu_v - \mu_\infty) / kT. \quad (1.3)$$

Рассмотрим зависимость b_v от v . При каждом значении v эта зависимость включают положительный вклад от капиллярного давления искривленной поверхности капли. Для капель макроскопического размера этот вклад с учетом (1.1) имеет вид $(2/3)av^{-1/3}$, где

$$a \equiv (4\pi\gamma/kT)(3v^\alpha/4\pi)^{2/3} \quad (1.4)$$

– безразмерное поверхностное натяжение капли и γ – механически определенное размерное поверхностное натяжение на границе жид-

кость – пар. Поскольку γ не зависит от размера для капель большого размера, вклад в химический потенциал b_v от капиллярного давления монотонно уменьшается с увеличением v .

В присутствие поверхностных сил твердого ядра конденсации в выражении для химического потенциала b_v должен появиться дополнительный вклад. Обозначая этот вклад как β_v , запишем

$$b_v = (2/3)av^{-1/3} + \beta_v. \quad (1.5)$$

Для смачиваемого ядра конденсации вклад β_v должен быть отрицательным (т.е. противоположен по знаку вкладу от капиллярного давления). Поскольку тонкая пленка конденсата на смачиваемых ядрах зарождается даже в недосыщенном паре, то при малых толщинах пленки β_v должен быть доминирующим. Соответствующая типичная зависимость b_v от v представлена на рис. 2.

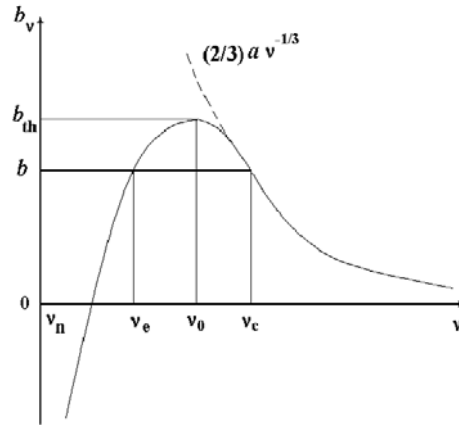


Рис. 2. Зависимость химического потенциала b_v конденсата в капле от v .

Сплошная кривая представляет поведение b_v при гетерогенной нуклеации на смачиваемых ядрах. Штриховая кривая изображает поведение b_v при гомогенной нуклеации.

Как следствие сделанных выше качественных предположений о поведении β_v , конкуренция вкладов β_v и $(2/3)av^{-1/3}$ должна приводить к появлению максимума на кривой зависимости химического потенциала конденсата от v при гетерогенной нуклеации на смачиваемых ядрах. Будем обозначать величины при максимуме химического потенциала конденсата нижним индексом 0. Как видим из рис. 2, максимальное значение $\max(b_v) = b_{th}$ достигается при $v = v_0$. Очевидно, что при $v = v_0$

$$(\partial b_v / \partial v)_0 = 0, \quad (1.6)$$

$$(\partial^2 b_v / \partial v^2)_0 < 0. \quad (1.7)$$

Обозначим химический потенциал пара через μ^B . Аналогично (1.3) введем безразмерный химический потенциал b пара соотношением

$$b \equiv (\mu^B - \mu_\infty) / kT. \quad (1.8)$$

Если рассматривать пар как идеальный газ, то химический потенциал b связан с пересыщением пара $\zeta \equiv (p - p_\infty) / p_\infty$ (p – давление пара) как

$$b = \ln(1 + \zeta). \quad (1.9)$$

При $b < b_{th}$, зародившаяся на смачиваемом ядре капля может быть в устойчивом (будем называть такую каплю *равновесной*) и неустойчивом (будем называть такую каплю *критической*) равновесии с парогazовой средой. В дальнейшем будем использовать нижние индексы e и c , чтобы пометить величины, относящиеся соответственно к равновесной и критической каплям. Имеем (см. рис. 2)

$$(b_v)_e = b, \quad (b_v)_c = b, \quad (1.10)$$

$$(\partial b_v / \partial v)_e > 0, \quad (\partial b_v / \partial v)_c < 0. \quad (1.11)$$

Заметим, что при $b < 0$ присутствует только равновесная капля, что как раз соответствует уже упоминавшемуся выше наблюдению для смачиваемых ядер.

Критическая и равновесная капля совпадают, т.е. $v_e = v_c$, когда химический потенциал пара достигает значения b_{th} . При $b > b_{th}$ равновесная и критическая капли отсутствуют вовсе. Это позволяет сделать вывод, что максимум химического потенциала b_{th} определяет *пороговое значение химического потенциала пара*, начиная с которого нуклеация на смачиваемых ядрах конденсации происходит безбарьерным образом. Последнее означает, что при $b \geq b_{th}$ все присутствующие в паре ядра становятся центрами необратимо растущих капель, скорость роста которых определяется только режимом обмена молекулами между каплями и паром.

Пороговому значению b_{th} химического потенциала пара соответствует по (1.9) пороговое значение ζ_{th} пересыщения пара, которое может быть измерено в эксперименте. Если значение ζ_{th} достаточно мало, то можно говорить о высокой конденсационной активности соответствующих ядер. Поэтому нахождение ζ_{th} , а следовательно, и b_{th} как функции исходного размера ядер конденсации, параметров вещества ядер и конденсата является одной из ключевых задач термодинамики гетерогенной нуклеации.

Чтобы найти явное выражение для вклада β_v в (1.5), примем во внимание следующее. Присутствие поверхностных сил ядра, о которых уже было сказано выше, означает, что нельзя пренебречь взаимным влиянием поверхностных слоев на противоположных сторонах пленки, т.е. на границах твердое тело – жидкость и жидкость – парогазовая среда. Будем в дальнейшем говорить о таком взаимном влиянии как о *перекрывании поверхностных слоев тонкой пленки конденсата*.

Эффект перекрывания поверхностных слоев тонкой пленки жидкости может быть описан в терминах *расклинивающего давления* [1]. Расклинивающее давление Π в плоской жидкой пленке определяется как разность $p_N - p^\alpha$ между нормальным давлением p_N в пленке и давлением p^α в объемной жидкой фазе при тех же значениях химического потенциала и температуры, что и в пленке. Для однокомпонентной жидкой фазы химический потенциал μ^α молекулы в фазе при заданной температуре определяется только давлением p^α в фазе:

$$d\mu^\alpha = v^\alpha dp^\alpha. \quad (1.12)$$

Для жидкой фазы можно положить $v^\alpha = \text{const}$. Интегрируя (1.12) по давлению от значения p_∞^α , которое соответствует равновесию жидкой и газовой фаз с плоской границей раздела, находим

$$\mu^\alpha - \mu_\infty = v^\alpha (p^\alpha - p_\infty^\alpha). \quad (1.13)$$

Так как нормальное давление в плоской пленке равно давлению парогазовой среды p^β , то химический потенциал μ^α согласно (1.13) и определению расклинивающего давления Π равен

$$\mu^\alpha = \mu_\infty + v^\alpha (p^\beta - \Pi - p_\infty^\alpha). \quad (1.14)$$

Поскольку при определении Π химический потенциал μ^α молекулы в фазе α берется равным химическому потенциалу в пленке, то соотношение (1.14) дает химический потенциал конденсата в пленке.

В случае слегка искривленной сферической жидкой пленки на ядре конденсации, равномерно покрывающей ядро, вместо равенства $p^\alpha = p^\beta - \Pi$ имеем [1-3]

$$p^\alpha = p^\beta + 2\gamma/R - \Pi. \quad (1.15)$$

Подставляя (1.15) в (1.14), учитывая, что теперь имеет место равенство $\mu^\alpha = \mu_v$, находим

$$\mu_v = \mu_\infty + v^\alpha(p^\beta - p_\infty^\beta + 2\gamma/R - \Pi), \quad (1.16)$$

где мы также приняли во внимание, что при равновесии с плоской границей давления в сосуществующих фазах равны. В пренебрежении разностью $p^\beta - p_\infty^\beta$ (можно показать, что учет этой разности дает лишь малую поправку [2]) из (1.16) получаем

$$\mu_v = \mu_\infty + v^\alpha(2\gamma/R - \Pi). \quad (1.17)$$

Переходя в правой части (1.17) к переменной v , учитывая (1.1), (1.3) и (1.4), выражаем β_v через Π как

$$\beta_v = -v^\alpha\Pi/kT. \quad (1.18)$$

Видим, таким образом, что все характерные особенности поведения химического потенциала b_v конденсата в капле при гетерогенной нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах конденсации, качественно изображенного на рис. 2, обусловлены характером зависимости капиллярного и расклинивающего давлений от кривизны и толщины зарождающейся на ядре жидкой пленки.

§ 2. РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ КАПЛИ И РАБОТА СМАЧИВАНИЯ ЯДРА ПРИ РАВНОМЕРНОМ ПОКРЫТИИ ЯДРА ПЛЕНКОЙ КОНДЕНСАТА

В современной теории нуклеации есть два способа нахождения термодинамических характеристик нуклеационного процесса. Первый способ, чисто термодинамический, заключается в выводе соотноше-

ний для химического потенциала конденсата в зарождающейся капле. Такие соотношения и были получены в предыдущем параграфе. Второй способ состоит в расчете работы образования капли как функции размера, температуры капли и химических потенциалов парогазовой среды. Особенностью второго способа является возможность более непосредственного использования современных расчетных методов статистической термодинамики: метода функционала плотности и диаграммных разложений для статистической суммы.

В термодинамике минимальная работа перехода из некоторого начального состояния 1 в другое конечное состояние 2 может быть найдена как разность значений подходящего термодинамического потенциала в этих двух состояниях. Выбор потенциала зависит от условий перехода из начального в конечное состояние. Если начальное состояние соответствует появлению в парогазовой среде ядра, а конечное – образованию вокруг этого ядра капли при фиксированных температуре, объеме системы и количествах всех компонентов, то работа W гетерогенного образования капли определяется разностью значений свободной энергии Φ системы в конечном и начальном состояниях:

$$W = \Phi_2 - \Phi_1. \quad (2.1)$$

Удобно перейти к большому термодинамическому потенциалу Ω системы, который связан со свободной энергией Φ соотношением: $\Phi = \sum_i \mu_i N_i + \Omega$, где μ_i и N_i – химический потенциал и число молекул компонента i в системе. Подставляя это соотношение в (2.1), получаем

$$W = \sum_i (\mu_{i2} - \mu_{i1}) N_i + \Omega_2 - \Omega_1. \quad (2.2)$$

В начальном состоянии система состоит из ядра (фаза γ), пара с химическим потенциалом μ^β и пассивного, т.е. не конденсирующегося газа с химическим потенциалом μ_p (все вместе – фаза β). Большой термодинамический потенциал системы в этом состоянии может быть представлен как сумма больших термодинамических потенциалов ее частей:

$$\Omega_1 = \Omega_1^\gamma + \Omega_1^\beta + \Omega_1^p, \quad (2.3)$$

где одиночные верхние индексы обозначают фазы, а двойные индексы – соответствующие межфазовые границы. В конечном состоянии сис-

тема дополнительно включает жидкую пленку конденсата (пленку фазы α) между фазами γ и β . Поэтому в конечном состоянии имеем

$$\Omega_2 = \Omega_2^\gamma + \Omega_2^\beta + \Omega^{\gamma\beta} + \Omega_2^\alpha + \Omega^{\alpha\beta}. \quad (2.4)$$

Подставляя (2.3) и (2.4) в (2.2), учитывая (1.1) и (1.2), полагая химический потенциал молекул конденсата в пленке равным μ_v , запишем

$$W = (v - v_n)(\mu_v - \mu^\beta) + \Omega^{\alpha\beta} + \Omega^{\gamma\alpha} - \Omega^{\gamma\beta} + \Omega_{R_n R}^\alpha(\mu_v) - \Omega_{R_n R}^\beta(\mu^\beta). \quad (2.5)$$

Здесь $\Omega_{R_n R}^\alpha(\mu_v) \equiv \Omega_2^\alpha$ – большой термодинамический потенциал слоя фазы α между сферами с радиусами R_n и R в поле поверхностных сил (т.е. вообще говоря, неоднородного слоя), $\Omega_{R_n R}^\beta(\mu^\beta) \equiv \Omega_1^\beta - \Omega_2^\beta$ – большой термодинамический потенциал такого же слоя фазы β . Соотношение (2.5) предполагает, что состояние пара и пассивного газа в процессе образования капли не изменяется, так что $\mu_1^\beta = \mu_2^\beta$ и $\mu_{p1} = \mu_{p2}$. Это оправдано для достаточно больших систем.

Пусть радиусы R_n и R совпадают с радиусами эквимолекулярных поверхностей по отношению к конденсату. Тогда в приближении несжимаемости жидкой фазы имеем

$$\Omega_{R_n R}^\alpha(\mu_v) \cong \Omega_{R_n R}^\alpha(\mu_\infty) - (v - v_n)(\mu_v - \mu_\infty). \quad (2.6)$$

Рассматривая парогазовую среду как смесь идеальных газов, запишем

$$\Omega_{R_n R}^\beta(\mu^\beta) \cong \Omega_{R_n R}^\beta(\mu_\infty) - v_{R_n R}^\beta \zeta kT, \quad (2.7)$$

где $v_{R_n R}^\beta$ – число молекул пара в объеме сферического слоя между радиусами R_n и R при $\mu^\beta = \mu_\infty$. Очевидно, имеет место сильное неравенство:

$$\zeta v_{R_n R}^\beta \ll v - v_n. \quad (2.8)$$

Введем термодинамически определенные поверхностные натяжения $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\gamma\alpha}$ и $\sigma^{\gamma\beta}$ для границ жидкость – газ, ядро – жидкость и ядро – газ соотношениями

$$\sigma^{\alpha\beta} = \Omega^{\alpha\beta}/4\pi R^2, \quad \sigma^{\gamma\alpha} = \Omega^{\gamma\alpha}/4\pi R_n^2, \quad \sigma^{\gamma\beta} = \Omega^{\gamma\beta}/4\pi R_n^2. \quad (2.9)$$

Для макроскопических ядер конденсации и соответственно макроскопических капель можем пренебречь зависимостью поверхностных натяжений от размера и химического потенциала. Имеем тогда

$$\sigma^{\alpha\beta} \cong \sigma^{\alpha\beta}(\mu_\infty) = \gamma, \quad \sigma^{\gamma\alpha} \cong \sigma^{\gamma\alpha}(\mu_\infty), \quad \sigma^{\gamma\beta} \cong \sigma^{\gamma\beta}(\mu_\infty), \quad (2.10)$$

причем по определению начального состояния всей системы величина $\sigma^{\gamma\beta}$ относится к поверхности ядра без адсорбированных молекул пара.

Определим величину

$$f \equiv \left(\Omega_{R_n R}^\alpha(\mu_\infty) - \Omega_{R_n R}^\beta(\mu_\infty) + \Omega^{\gamma\alpha} - \Omega^{\gamma\beta} \right) / kT, \quad (2.11)$$

которая представляет собой выраженную в единицах kT работу переноса ядра из слоя газа в слой жидкости толщиной $h = R - R_n$ при химическом потенциале μ_∞ . Очевидно, что эта величина зависит от характера поверхностных сил на границе между ядром и конденсатом в капле и учитывает перекрытие поверхностных слоев на противоположных сторонах конденсирующейся пленки. Если ядро отсутствует, т.е. $R_n = 0$, или если ядро состоит из такого же конденсата, то давления в жидкой и газовой фазах при μ_∞ равны, поля поверхностных сил нет и $\Omega_{R_n R}^\alpha(\mu_\infty) = \Omega_{R_n R}^\beta(\mu_\infty)$. При этом если ядро отсутствует, то $\sigma^{\gamma\alpha} = \sigma^{\gamma\beta} = 0$ и $f = 0$. Если же ядро присутствует как капелька конденсата радиуса R_n , то $\sigma^{\gamma\beta} = \gamma$, $\sigma^{\gamma\alpha} = 0$, и, как видно из (2.9) – (2.11), $f = -4\pi R_n^2 \gamma / kT$. Величину f в дальнейшем будем называть *работой смачивания ядра в капле*.

Перейдем от размерной работы W образования капли к выраженной в единицах kT работе F :

$$F = W/kT. \quad (2.12)$$

С учетом (1.1)–(1.4), (1.8), (2.6)–(2.11), из (2.12) и (2.5) находим

$$F = a v^{2/3} - b(v - v_n) + f. \quad (2.13)$$

Зависимость входящей в выражение (2.13) работы f смачивания ядра в капле от размера капли может быть непосредственно рассчита-

на при помощи методов статистической термодинамики из (2.11). Можно ее найти и используя связь между работой образования капли и химическим потенциалом конденсата. При тепловом и механическом равновесии капли с окружающей парогазовой средой имеет место дифференциальное соотношение [4]:

$$\partial F / \partial v = b_v - b. \quad (2.14)$$

Подставляя (2.13) и (1.5) в (2.14), учитывая (1.18), получаем

$$\partial f / \partial v = \beta_v = -v^\alpha \Pi / kT. \quad (2.15)$$

Соотношение (2.15) устанавливает связь между расклинивающим давлением и работой смачивания ядра в капле. Интегрируя (2.15) по v и подставляя результат в (2.13) с учетом естественного граничного условия для полной работы образования капли:

$$F|_{v=v_n} = 0 \quad (2.16)$$

(это условие учитывает, что ядро конденсации уже присутствует в парогазовой среде в начальный момент времени), используя (1.1), (1.2) и (1.3), находим

$$f = -(4\pi/kT) \int_{R_n}^R dR' R'^2 \Pi - 4\pi R_n^2 \gamma / kT. \quad (2.17)$$

Обозначим как f_* работу смачивания ядра в бесконечно протяженном слое конденсата. Заменяя ввиду быстрого убывания Π с ростом h верхний предел интегрирования в (2.17) на ∞ , имеем

$$f_* = -(4\pi/kT) \int_{R_n}^{\infty} dR R^2 \Pi - 4\pi R_n^2 \gamma / kT. \quad (2.18)$$

С другой стороны, при $R \rightarrow \infty$ перекрытие поверхностных слоев на внешней и внутренней границах пленки исчезает, объемная часть пленки становится однородной, и имеет место равенство $\Omega_{R_n R}^\alpha(\mu_\infty) = \Omega_{R_n R}^\beta(\mu_\infty)$ ввиду равенства давлений $p^\alpha(\mu_\infty) = p^\beta(\mu_\infty)$. Из (2.11), (2.9), (2.10) получаем тогда соотношение

$$f_* = 4\pi R_n^2 (\sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\gamma\beta}) / kT, \quad (2.19)$$

которое выражает собой *правило Дюпре* [4].

Сравнивая (2.18) и (2.19), видим, что справедливо равенство

$$\left(1/R_n^2\right)_{R_n}^{\infty} dRR^2\Pi = S, \quad (2.20)$$

где величина

$$S \equiv \sigma^{\gamma\beta} - \sigma^{\gamma\alpha} - \gamma \quad (2.21)$$

представляет собой коэффициент растекания конденсата по плоской подложке из вещества ядра. Точнее, ввиду граничного условия (2.16) и замечания после соотношений (2.10), величина S равна значению коэффициента растекания конденсата, когда начальным состоянием подложки является состояние при отсутствии адсорбции пара.

Введем

$$\Delta\sigma = \sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\gamma\beta}. \quad (2.22)$$

Для смачиваемой конденсатом поверхности ядра имеем $\Delta\sigma < 0$, а для несмачиваемой — $\Delta\sigma > 0$. Если расклинивающее давление неотрицательно при всех толщинах пленки, то такая жидкая пленка устойчива. Из (2.20) тогда получаем, что при нуклеации устойчивых жидких пленок будет выполнено неравенство $S > 0$, что, ввиду (2.21) и (2.22), возможно только при смачивании ядра конденсатом.

Типичное при нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах поведение работы F образования капли как функции числа молекул конденсата v представлено на рис. 3. Кривые 1, 2, 3 и 4 иллюстрируют изменение характера зависимости работы F от v с ростом пересыщения пара ζ и отвечают пересыщениям пара, при которых соответственно $-1 < \zeta < 0$ (недосыщенный пар), $0 < \zeta < \zeta_{th}$, $\zeta = \zeta_{th}$ и $\zeta > \zeta_{th}$. Выбранная на рис. 3 точка отсчета оси v соответствует равенству нулю истинного числа сконденсированных капель молекул пара. Учтено, что в этой точке выполнено (2.16).

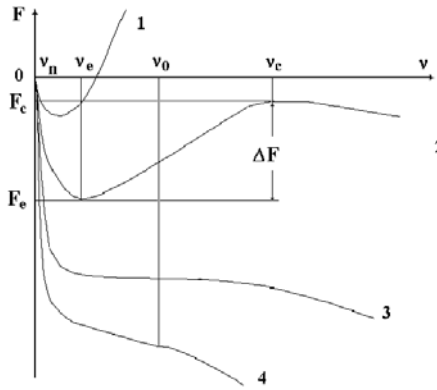


Рис. 3. Изменение зависимости работы образования капли F от v с ростом пересыщения пара ζ .

При значениях v_e и v_c переменной v для равновесной и критической капель изображаемая кривой 2 работа F принимает минимальное F_e и максимальное F_c значения. Минимум работы F существует и на кривой 1. Однако после этого минимума работа F уже неограниченно возрастает с увеличением v и не имеет максимума.

Указанное на кривых 2, 3 и 4 значение v_0 соответствует точке перегиба зависимости работы F от v . В согласии с (2.14), (1.6) и (1.7) эта же точка определяет максимум химического потенциала конденсата, а по нему и пороговые значения b_{th} и ζ_{th} .

Из (2.13) и (1.9) следует

$$\partial F / \partial \zeta < 0, \quad (2.23)$$

причем неравенство (2.23) является тем более сильным, чем больше v . Нетрудно показать, что из (2.23) вытекает, ввиду $v_c > v_e$,

$$\partial F_c / \partial \zeta < \partial F_e / \partial \zeta < 0. \quad (2.24)$$

Видим из (2.24), что с увеличением пересыщения пара ζ от нуля минимум и максимум работы F уменьшаются, причем максимум уменьшается быстрее, чем минимум. Положительная вначале величина максимума становится постепенно отрицательной. Возрастая по абсолютному значению, величина минимума остается, конечно, отрицательной. В ситуации, в которой величина максимума стала уже отрицательной, как раз и приведена кривая 2 на рис. 3.

При $\zeta = \zeta_{th}$ максимум и минимум работы F сливаются в точку перегиба зависимости работы от v . К значению $\zeta = \zeta_{th}$ пересыщения пара и относится кривая 3 на рис. 3.

Наконец, после перехода в область $\zeta > \zeta_{th}$ нестабильного состояния пара, представленную кривой 4 на рис. 3, работа F , в согласии с неравенством (2.24) и тем, что это неравенство усиливается с ростом v , уже монотонно уменьшается с ростом v , не имея при этом ни минимума, ни максимума. Точка перегиба зависимости работы F от v продолжает существовать. Однако в этой точке первая производная работы F по v будет уже меньше нуля.

Введем в области $0 < \zeta < \zeta_{th}$ метастабильного состояния пара перепад ΔF высот потенциального горба и потенциальной ямы работы F , определяемый с помощью соотношения

$$\Delta F = F_c - F_e \quad (0 < \zeta < \zeta_{th}) \quad (2.25)$$

(см. рис. 3). Этот перепад задает выраженную в единицах kT энергию, необходимую для осуществления флуктуационного перехода капли со дна потенциальной ямы работы F через ее потенциальный горб – для флуктуационного преодоления активационного барьера гетерогенной нуклеации. Определяемая равенством (2.25) величина ΔF имеет, следовательно, физический смысл энергии активации в гетерогенной нуклеации. Ввиду (2.14) для ΔF имеем также

$$\Delta F = \int_{v_e}^{v_c} dv (b_v - b) \quad (0 < \zeta < \zeta_{th}). \quad (2.26)$$

Согласно (2.24) и (2.25) в области $0 < \zeta < \zeta_{th}$ метастабильного состояния пара справедливо

$$\partial \Delta F / \partial \zeta < 0 \quad (0 < \zeta < \zeta_{th}). \quad (2.27)$$

Энергия активации ΔF , таким образом, монотонно уменьшается с ростом пересыщения пара ζ . По достижении пересыщением ζ его порогового значения ζ_{th} энергия активации ΔF обращается в нуль. Это и означает, что в области $\zeta > \zeta_{th}$ гетерогенная нуклеация будет протекать уже безбарьерно.

§ 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НУКЛЕАЦИИ В ПРЕДПОРОГОВОЙ ОБЛАСТИ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ ПАРА

Из соотношений (1.5) и (1.18) следует, что выражение для химического потенциала жидкости, сконденсированной на нерастворимом смачиваемом ядре в капле, может быть записано как

$$b_v = (2/3)av^{-1/3} - v^\alpha \Pi(h) / kT. \quad (3.1)$$

Ввиду характерного быстрого убывания расклинивающего давления Π как функции толщины пленки h (по экспоненциальному или степенному закону) в точке максимума функции b_v при $v = v_0$ справедливо

$$v^\alpha \Pi(h_0) / kT \ll 2a / 3v_0^{1/3}, \quad (3.2)$$

поэтому для порогового значения b_{th} химического потенциала пара имеем

$$b_{th} \approx 2a/3v_0^{1/3} . \quad (3.3)$$

При макроскопичности ядер конденсации заведомо выполнено неравенство

$$v_0^{1/3} \gg 2a/3 . \quad (3.4)$$

Тогда из (3.3) следует, что $b_{th} \ll 1$ и, согласно (1.9), пороговое пересыщение ζ_{th} пара определяется соотношением

$$\zeta_{th} = 2a/3v_0^{1/3} . \quad (3.5)$$

Запишем химический потенциал пара b как

$$b \equiv b_{th}(1 - \varepsilon) , \quad (3.6)$$

где ε – его относительное отклонение от порогового значения b_{th} . Ввиду (1.9) при $\zeta_{th} \ll 1$ величина ε имеет смысл и относительного отклонения от порогового пересыщения пара.

В дальнейшем область пересыщений пара $0 < \zeta < \zeta_{th}$ (т.е. при $0 < \varepsilon < 1$) будем называть *допороговой*. Для описания кинетики нуклеации в допороговой области пересыщений пара нужно знать в зависимости от пересыщения пара величину ΔF энергии активации нуклеации, а также положения v_e и v_c и полуширины

$$\Delta v_e = \left[2 / \left(\partial^2 F / \partial v^2 \right)_e \right]^{1/2} , \quad \Delta v_c = \left| 2 / \left(\partial^2 F / \partial v^2 \right)_c \right|^{1/2} \quad (3.7)$$

минимума и максимума на оси переменной v работы F образования капли, которые определяют соответственно *околоравновесную область* $|v - v_e| \leq \Delta v_e$ и *околокритическую область* $|v - v_c| \leq \Delta v_c$ размеров капель. Следуя [2,3], найдем эти термодинамические характеристики нуклеации как функции ε в допороговой области метастабильности пара.

Разлагая b_v в ряд Тэйлора в окрестности точки $v = v_0$ максимума химического потенциала конденсата, ограничимся параболической аппроксимацией

$$b_v = b_{th} + \frac{1}{2} \left(\partial^2 b_v / \partial v^2 \right)_0 (v - v_0)^2. \quad (3.8)$$

Условием малости отброшенного члена с третьей производной от b_v по v в точке $v = v_0$ относительно удержанного члена со второй производной от b_v по v в этой точке служит

$$\frac{1}{3} \left| (v - v_0) \left(\partial^3 b_v / \partial v^3 \right)_0 / \left(\partial^2 b_v / \partial v^2 \right)_0 \right| \ll 1, \quad (3.9)$$

что и определяет область применимости аппроксимации (3.8).

Подставляя (3.6) и (3.8) в (1.10) и решая соответствующее квадратное уравнение, имеем

$$v_e = v_0 - \left(2\varepsilon b_{th} / \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_0 \right)^{1/2}, \quad v_c = v_0 + \left(2\varepsilon b_{th} / \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_0 \right)^{1/2}. \quad (3.10)$$

Далее, используя (2.14), (3.8), (3.10) в (3.7), находим

$$\Delta v_e = \Delta v_c = \left(2 / \varepsilon b_{th} \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_0 \right)^{1/4}. \quad (3.11)$$

Наконец, подставляя (3.6) и (3.8) в (2.26), учитывая (3.10), получим

$$\Delta F = \frac{4}{3} \varepsilon^{3/2} b_{th}^{3/2} \left(2 / \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_0 \right)^{1/2}. \quad (3.12)$$

Из (3.10)–(3.12) следует, что величины ΔF , v_e , v_c , Δv_e и Δv_c связаны простыми соотношениями:

$$(v_c - v_e)^2 / \Delta v_e^2 = (v_c - v_e)^2 / \Delta v_c^2 = 3\Delta F. \quad (3.13)$$

Очевидно, что для соблюдения условия (3.9) во всем интервале $v_e \leq v \leq v_c$ ввиду (3.10) требуется, чтобы выполнялось неравенство

$$\frac{1}{3} (2\varepsilon b_{th})^{1/2} \left| \partial^3 b_v / \partial v^3 \right|_0 / \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_0^{3/2} \ll 1, \quad (3.14)$$

согласно которому отклонение ε от порогового значения химического потенциала пара в формулах (3.10)–(3.12) должно быть достаточно мало.

Будем предполагать, что околоравновесная и окологритическая области размеров капель не пересекаются на оси v , однако сильное неравенство $(v_c - v_e) / \Delta v_c \gg 1$ или $(v_c - v_e) / \Delta v_e \gg 1$ может и не вы-

полняться. Согласно (3.13) это означает, что $\Delta F \approx 2$ допускаем как нижний предел значений энергии активации. Учтем далее, что интенсивность зарождения закритических капель (скорость нуклеации) пропорциональна $\eta \exp(-\Delta F)$, где η – концентрация ядер конденсации.

Ввиду весьма острой зависимости экспоненты $\exp(-\Delta F)$ от ΔF , а также того, что η обычно не превышает на практике значений порядка 10^5 см^{-3} , скорость преодоления активационного барьера нуклеации на макроскопических растворимых ядрах будет практически заметной лишь при $\Delta F \leq 15$. Таким образом, интересной для целей нашего исследования будет лишь область метастабильности пара, в которой соблюдается приближенное двойное неравенство

$$2 \lesssim \Delta F \lesssim 15. \quad (3.15)$$

Эту область будем называть *предпороговой областью метастабильности пара*, а соответствующую по (3.12) область пересыщений пара – *предпороговой областью пересыщений пара*. Соответствующие неравенству (3.15) по выражению (3.12) для величины ΔF нижний и верхний пределы изменения величины ε задают границы предпороговой области. В частности, из (3.12), (3.11) и (3.15) следует, что в предпороговой области имеют место соотношения

$$\varepsilon^{1/4} \sim \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_{th}^{1/12} / b_{th}^{1/4}, \quad \Delta v_e = \Delta v_e \sim 1 / \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_{th}^{1/3}. \quad (3.16)$$

При интересующих нас макроскопических размерах ядер конденсации верхняя граница значений ε в предпороговой области оказывается, как правило, очень малой ($\varepsilon \ll 1$) и с запасом совместимой с условием (3.14). Оценка $\varepsilon \ll 1$ говорит об узости предпороговой области метастабильности пара. При этом и нижний предел изменения величины ε в предпороговой области метастабильности пара оказывается равным по порядку значения верхнему пределу ее изменения в этой области.

Определим величину p_0 соотношением

$$p_0 \equiv 3^9 v_0^7 \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_0^3 / (2a)^3. \quad (3.17)$$

Используя (3.3) и (3.17) в общих соотношениях (3.10)–(3.12), получим

$$v_e = v_0(1 - 2^{1/2} \mathfrak{A} p_0^{-1/6} \epsilon^{1/2}), \quad v_c = v_0(1 + 2^{1/2} \mathfrak{A} p_0^{-1/6} \epsilon^{1/2}), \quad (3.18)$$

$$\Delta v_e = \Delta v_c = 2^{-1/4} \mathfrak{A} a^{-1/2} v_0^{2/3} p_0^{-1/12} \epsilon^{-1/4}, \quad (3.19)$$

$$\Delta F = (2^{7/2} / \mathfrak{A}) a v_0^{2/3} p_0^{-1/6} \epsilon^{3/2}. \quad (3.20)$$

Из (3.20) имеем в предпороговой области (3.15) метастабильности пара

$$\epsilon^{1/2} \approx a^{-1/3} v_0^{-2/9} p_0^{1/18}, \quad (3.21)$$

где приближенно положено $(\mathfrak{A} \Delta F / 2^{7/2})^{1/3} \approx 1$. Согласно (3.21) и (3.19) имеем

$$\Delta v_e = \Delta v_c \approx 2^{-1/4} \mathfrak{A} a^{-1/3} v_0^{7/9} p_0^{-1/9}. \quad (3.22)$$

Для смачивающих пленок (толщиной в десятках ангстрем и более) представительной является *экспоненциальная аппроксимация работы смачивания*, обусловленная структурными силами в пленке [1, 2, 5]:

$$f(h) = f_* \cdot [1 - C \exp(-h/l)], \quad (3.23)$$

где l – параметр, имеющий смысл корреляционной длины в образующейся вокруг ядра жидкой пленке; C – положительная константа. Соотношение (3.23) предполагает монотонное достижение предельного значения работы смачивания f_* , определяемой по правилу Дюпре (2.19). При этом граничное условие (2.16) позволяет с учетом (1.2), (2.13), (2.17), (2.19), (2.21) и (2.22) оценить параметр C как

$$C \approx S / |\Delta \sigma|. \quad (3.24)$$

Применимость аппроксимации (3.23) для искривленной поверхности ядра радиусом R_n требует

$$R_n / l \gg 1. \quad (3.25)$$

Наряду с неравенством (3.4), неравенство (3.25) имеет, очевидно, смысл условия макроскопичности нерастворимых ядер.

Как следует из (2.15) и (3.23), расклинивающее давление Π как функция радиуса капли R при учете (1.1), равенства $h = R - R_n$, (2.19) и (2.22) может быть представлено как

$$\Pi(R) = (|\Delta\sigma|CR_n^2/R^2l) \exp[-(R - R_n)/l]. \quad (3.26)$$

Тогда, ввиду (3.1), (1.1), (1.4), (3.26) и (3.25), уравнение (1.6) может быть записано как уравнение на радиус R_0 :

$$\exp[-(R_0 - R_n)/l] = 2\gamma l^2/R_n^2|\Delta\sigma|C. \quad (3.27)$$

Решая это уравнение, находим

$$R_0 = R_n + l \ln(SR_n^2/2\gamma l^2), \quad (3.28)$$

где учтено, что под знаком логарифма точности оценки (3.24) для предэкспоненциального множителя C вполне достаточно.

С учетом (3.26), (3.27), (1.1), (1.4) и (3.28) видим, что условие (3.2) выполнено при (3.25). При не слишком большой логарифмической величине в (3.28) и выполнении условия (3.25) макроскопичности ядра будет

$$R_0 \approx R_n, \quad (3.29)$$

что соблюдается с хорошей точностью даже и без предположения об экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра. Из (1.1) и (3.29) видно, что v_0 приблизительно равно числу молекул жидкости в объеме равном объему ядра. Далее из (3.17), (3.1), (3.26), (3.29), (1.1) с учетом (3.25) имеем при экспоненциальной аппроксимации (3.23) работы смачивания ядра:

$$p_0 \approx (R_n/l)^3, \quad (3.30)$$

что позволяет по данным о R_n и l находить p_0 при экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра. Из (3.30) и условия (3.25) следует

$$p_0^{1/3} \gg 1. \quad (3.31)$$

Сильное неравенство (3.31) справедливо и без предположения об экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра.

Представив (3.21) и (3.22) с помощью (1.1), (3.29) и (3.30) как

$$\varepsilon^{1/2} \approx (3/4\pi)^{2/9} a^{-1/3} (v_\alpha^{1/3}/l)^{2/3} (l/R_n)^{1/2}, \quad (3.32)$$

$$\Delta v_e = \Delta v_c \approx 2^{-1/4} 3(4\pi/3)^{7/9} a^{-1/3} (l/v_\alpha^{1/3})^{7/3} (R_n/l)^2, \quad (3.33)$$

учитывая характерные оценки $a \sim 10$ и $(v^\alpha)^{1/3}/l \sim 10^{-1}$, убеждаемся, что условие (3.25) макроскопичности ядра обеспечивает в предпороговой области метастабильности пара также неравенства $\varepsilon^{1/2} \ll 1$ и $\Delta v_e \gg 1$, $\Delta v_c \gg 1$.

Как следует из (3.1), (3.26), (3.3), (1.1) и (3.24), для соблюдения условия (3.14) применимости параболической аппроксимации (3.8) химического потенциала конденсата в капле в интервале $v_e \leq v \leq v_c$ при экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра требуется, чтобы выполнялось неравенство

$$(1/3)(2\varepsilon R_n/l)^{1/2} \ll 1. \quad (3.34)$$

Учитывая (3.32) и характерные оценки $a \sim 10$ и $(v^\alpha)^{1/3}/l \sim 10^{-1}$, убеждаемся, что неравенство (3.34) действительно имеет место.

Из (3.18), (3.31) и вытекающего из (3.32) сильного неравенства $\varepsilon^{1/2} \ll 1$ следует, что в предпороговой области метастабильности пара выполнено $v_e \approx v_0$ и $v_c \approx v_0$. Эти соотношения, очевидно, справедливы безотносительно к экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра.

§ 4. ОБРАЗОВАНИЕ РАВНОМЕРНОЙ ПО ТОЛЩИНЕ ПЛЕНКИ И УСЛОВИЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ РАСТЕКАНИЯ КОНДЕНСАТА И РАЗМЕР ЯДРА КОНДЕНСАЦИИ

При обсуждении условий зарождения капель в виде равномерных пленок при $S > 0$ знание всей изотермы расклинивающего давления в теории гетерогенной нуклеации не требуется. Во многих случаях для оценки условий образования равномерной по толщине пленки важно знать лишь начальный на оси h участок изотермы $\Pi(h)$ расклинивающего давления.

Для достаточно тонкой пленки изотерма расклинивающего давления определяется адсорбционными свойствами поверхности. Для адсорбционных плоских пленок зависимость адсорбции Γ от концентрации n молекул пара в области начального участка изотермы адсорбции может быть представлена как [6]:

$$\Gamma = K_\Gamma n^{1/w}, \quad (4.1)$$

где K_Γ – некоторая постоянная, зависящая от вещества ядра и адсорбата, которую можно определить из эксперимента; параметр w равен 1 для энергетически однородной адсорбирующей поверхности (изотерма Генри), а для энергетически неоднородной обычно не превышает 5 (изотерма Фрейндлиха).

Используя рассуждения, аналогичные приведенным в § 2, можно показать, что адсорбционная асимптотика расклинивающего давления Π , соответствующая изотерме адсорбции (4.1), имеет вид [7]:

$$\Pi = -\left(wkT/v^\alpha\right)\ln(h/l_A), \quad (4.2)$$

где $l_A \equiv K_\Gamma v_\alpha n_\infty^{1/w}$ – некоторая характерная толщина адсорбционной пленки. Несмотря на минус в правой части (4.2), $\Pi > 0$, поскольку асимптотика (4.2) верна при $h < l_A$, где логарифм отрицателен.

Подставляя (4.2) в (2.17), находим выражение для *адсорбционной асимптотики* работы смачивания ядра при $h \ll R_n$:

$$f(h) = -\left(4\pi R_n^2 w h / v^\alpha\right)\left(1 - \ln(h/l_A)\right) - a v_n^{2/3}. \quad (4.3)$$

Такая асимптотика работы смачивания справедлива в области очень тонких пленок толщиной в несколько ангстрем, в то время как для более толстых пленок (толщиной в десятков ангстрем и более) справедлива уже отмечавшаяся в предыдущем параграфе экспоненциальная аппроксимация работы смачивания (3.23) и соответствующая ей экспоненциальная аппроксимация расклинивающего давления (3.26). Ниже будем называть эти аппроксимации экспоненциальными асимптотиками.

Если считать, что экспоненциальная асимптотика (3.26) верна вплоть до самых малых толщин пленки, как это делалось в [2], то можно сформулировать необходимое условие существования максимума на кривой химического потенциала конденсата в зародыше. Действительно, как видно из (3.28), для того, чтобы было $R_0 > R_n$, необходимо выполнение условия

$$S > 2\gamma l^2 / R_n^2. \quad (4.4)$$

Очевидно, условие (4.4) может быть нарушено при достаточно малом, но все же положительном коэффициенте растекания S . Если это условие нарушено, то максимум химического потенциала не реализуется при положительных значениях толщины пленки.

Условие (4.4) надо понимать как ограничение на применимость экспоненциальной асимптотики (3.23) работы смачивания ядра при малых толщинах пленок, поскольку это условие связано с конечной величиной $\Pi'(h)$ для экспоненциальной асимптотики при $h \rightarrow 0$. Так как в действительности $\Pi'(h) \rightarrow -\infty$ при $h \rightarrow 0$, то уравнение на максимум химического потенциала конденсата в зародыше всегда имеет физически значимый корень.

Будем поэтому считать, что существует толщина h_p , такая, что при $h < h_p$ работает адсорбционная асимптотика (4.3), а при $h > h_p$ – экспоненциальная асимптотика (3.23) работы смачивания с постоянной C' , вообще говоря, отличной от C . Требование, чтобы работа смачивания и ее производная обладали непрерывностью в точке h_p , приводит тогда с учетом (4.3), (3.23), (1.2) и (1.4) к системе уравнений:

$$\begin{cases} f_* \cdot [1 - C' \exp(-h_p/l)] = -(4\pi R_n^2 w h_p / v^\alpha) [1 - \ln(h_p/l_A)] - 4\pi R_n^2 \gamma / kT, \\ (f_* C' / l) \exp(-h_p/l) = (4\pi R_n^2 w / v^\alpha) \ln(h_p/l_A). \end{cases} \quad (4.5)$$

Неизвестными в этой системе уравнений являются толщина h_p , на которой производится сшивание, и постоянная C' . Используя второе уравнение, можно исключить постоянную C' . Тогда первое уравнение в (4.5) с учетом (2.19) и (2.21) будет иметь вид

$$(l + h_p) \ln(h_p/l_A) = h_p - S v^\alpha / w k T. \quad (4.6)$$

Учитывая, что асимптотика (4.3) верна при $h < l_A$, можно заключить, что имеющие физический смысл решения соответствуют отрицательным значениям левой части уравнения (4.6). Таким образом, возникает условие разрешимости системы (4.5) в виде

$$S > w k T l_A / v^\alpha. \quad (4.7)$$

Прокомментируем условие (4.7) следующим образом. Задавая поведение расклинивающего давления $\Pi(h)$ при достаточно малых толщинах h адсорбционной асимптотикой (4.2), мы тем самым задаем значение интеграла $\int_0^h \Pi(\xi) d\xi$ для малых значений h . В нашем случае этот интеграл положителен, так как аппроксимация (4.2) верна при

$h < l_A$, где подынтегральная функция положительна. С учетом (4.2) имеем

$$\int_0^{l_A} \Pi(\xi) d\xi > wkTl_A/v^\alpha. \quad (4.8)$$

Как следует из (2.20), для устойчивой равномерной по толщине пленки в пределе плоской поверхности ядра (при $R_n \rightarrow \infty$) должно выполняться

$$S > \int_0^{l_A} \Pi(\xi) d\xi. \quad (4.9)$$

Отсюда ввиду (4.8) приходим к неравенству (4.7) как условию полного смачивания.

Обсудим теперь, следуя [7], какие ограничения налагает требование равномерности пленки по толщине на размер ядра конденсации. Для этого включим в рассмотрение и неравномерные по толщине пленки.

Уравнение профиля капли, выражающее свойство постоянства химического потенциала в неравномерной по толщине пленке вдоль поверхности, имеет вид

$$P_L - \Pi = \Delta P = \text{const}, \quad (4.10)$$

где P_L и Π – локальные значения капиллярного и расклинивающего давлений соответственно, ΔP – разность давлений в объемных жидкой и газовой фазах при заданном значении химического потенциала.

Предположим теперь, что образующийся при частичном смачивании профиль неравномерной по толщине капли на нерастворимом ядре имеет вид линзочки, находящейся в контакте с тонкой обволакивающей ядро пленкой. В верхней своей части при $h = H$ эта линзочка почти сферическая и имеет некоторый радиус кривизны R_d , в нижней же части этой линзочки находится переходная зона к равномерной тонкой подстилающей пленке толщины h_e . Имеем тогда $P_L(H) = 2\gamma/R_d$ и $P_L(h_e) = 2\gamma/(R_d + h_e)$. Учитывая это в (4.10), находим

$$2\gamma/R_d - 2\gamma/(R_n + h_e) = \Pi(H) - \Pi(h_e). \quad (4.11)$$

Отсюда сразу видно, что монотонно убывающая изотерма $\Pi(h)$ не может удовлетворять уравнению (4.11). Рассматривая при $R_n \rightarrow \infty$

предельный случай плоской подложки, заключаем, что для образования капли-линзочки в таком случае необходимо, чтобы кривая $\Pi(h)$ имела отрицательный участок. Типичный вид изотермы расклинивающего давления в случае частичного смачивания приведен на рис. 4.

Если толщина пленки h настолько мала, что попадает на начальную ветвь изотермы расклинивающего давления, причем $\Pi(h) > \Pi(h_{\max})$, то такая пленка не может расслоиться на еще более тонкую пленку и каплю-линзочку, поскольку это противоречило бы уравнению (4.11). Если ядро настолько мало, что конденсирующаяся пленка, отвечающая максимуму химического потенциала, попадает в указанную область очень тонких пленок, расслоение может произойти только в процессе дальнейшего роста зародыша. При этом пороговое пересыщение пара, дающее условие безбарьерной нуклеации определяется так же, как и в случае конденсации на полностью смачиваемых ядрах.

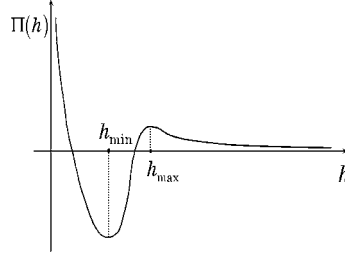


Рис. 4. Типичная изотерма расклинивающего давления $\Pi(h)$ для случая частичного смачивания.

Согласно (1.6), (3.1), (1.1) и (1.4) толщина пленки h_1 для капли с максимальным значением химического потенциала конденсата будет определяться как

$$\Pi'(h_1) = -2\gamma / (R_n + h_1)^2. \quad (4.12)$$

Считая производную $\Pi'(h)$ монотонно растущей на начальной ветви, запишем условие попадания капли с максимальным значением химического потенциала конденсата в указанную область малых толщин пленки в виде $\Pi'(h_1) < \Pi'(h_0)$, где h_0 – наименьший корень уравнения $\Pi(h) = 0$. Ввиду (4.12) это условие сводится к ограничению на R_n сверху

$$R_n + h_1 < \sqrt{-2\gamma / \Pi'(h_0)}. \quad (4.13)$$

По данным Дерягина и Зорина [5] для пленок воды на кварце $h_0 \approx 70 \text{ \AA}$, $\Pi'(h_0) \approx -7 \cdot 10^{13} \text{ дин/см}^2$. Полагая $\gamma = 70 \text{ дин/см}$, находим

тогда $R_n + h_0 < 140 \text{ \AA}$. Поскольку $h_1 \lesssim h_0$, это соответствует очень малым ядрам, почти выходящим за условия применимости расклинивающего давления для описания свойств тонких пленок на ядрах.

Обозначим через $\Delta\P$ разность между значениями расклинивающего давления в максимуме и минимуме. Для изотермы на рис. 4 это означает $\Delta\P = \Pi(h_{\max}) - \Pi(h_{\min})$. Поскольку $\Pi(H) - \Pi(h_e) \leq \Delta\P$, можно, используя (4.11) и считая $h_e \ll R_n$, написать следующее неравенство:

$$R_n/R_d - 1 \leq R_n \Delta\P / 2\gamma. \quad (4.14)$$

Если размер капли-линзочки достаточно велик, она может покрывать значительную часть ядра. В ситуации, когда радиус капли-линзочки R_d превосходит радиус ядра R_n , капля растекается по всему ядру, и пленка оказывается равномерной по толщине. По-видимому, об этой ситуации можно говорить как о ситуации, когда капиллярное давление подавляет тонкую структуру расклинивающего давления. В ситуации же, когда $R_d \ll R_n$, из (4.14) имеем $R_d \geq 2\gamma/\Delta\P$ и соответственно $R_n \gg 2\gamma/\Delta\P$. Согласно [5], для пленок воды на кварце $\Delta\P \approx 5 \cdot 10^3 \text{ дин/см}^2$. Полагая $\gamma = 70 \text{ дин/см}$, находим $\gamma/\Delta\P \approx 10^{-2} \text{ см}$, и неравенство $R_n \gg 2\gamma/\Delta\P$ эквивалентно $R_n \gg 10^{-2} \text{ см}$.

В соответствии со сказанным выше о ситуации, когда радиус R_d превосходит R_n , приходим к неравенству

$$R_n \leq 2\gamma/\Delta\P \quad (4.15)$$

как условию, что жидкая пленка будет растекаться по ядру равномерно. Заметим, что чем больше $\Delta\P$, т.е. чем глубже минимум у $\Pi(h)$ (чем больше краевой угол), тем меньше диапазон размеров ядер, удовлетворяющих условию (4.15).

Итак, подведем итоги. При выполнении условий (4.4) и (4.7) на начальное значение коэффициента растекания существует диапазон размеров ядер конденсации, в котором в теории нуклеации может быть использована экспоненциальная асимптотика (3.23) работы смачивания ядра. При нарушении условия (4.4) в расчетах может быть использована адсорбционная асимптотика (4.3) работы смачивания ядра. При нарушении условия (4.7) диапазон размеров ядер конденсации, в котором в теории нуклеации равномерных по толщине пленок работают адсорбционная и экспоненциальная асимптотики для рас-

клинивающего давления, существенно ограничен условием (4.13). Тем не менее, процесс гетерогенной нуклеации через образование равномерных пленок на ядрах остается возможным во всем интервале размеров ядер, удовлетворяющих условию (4.15) (даже и в случае веществ с конечными краевыми углами смачивания).

§ 5. ЧАСТИЧНОЕ СМАЧИВАНИЕ И КРАЕВОЙ УГОЛ. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СМАЧИВАНИЯ

Перейдем теперь к более подробному рассмотрению второго механизма формирования капель на макроскопическом нерастворимом ядре с частично смачиваемой поверхностью, который должен реализоваться для достаточно крупных ядер конденсации при нарушении условия (4.15). Макроскопической мерой смачивания при неполном (или частичном) смачивании является равновесный угол θ между смачиваемой поверхностью и касательной плоскостью к поверхности жидкости. Этот угол называют *углом смачивания* или *краевым углом*. Линия, на которой пересекаются межфазные поверхности подложка – жидкость, жидкость – пар и подложка – пар, называется *линией трехфазного контакта* или, более кратко, *контактной линией*.

Из условий баланса сил, действующих на линию трехфазного контакта, вытекает известное уравнение Юнга, связывающее величину краевого угла с величинами поверхностных натяжений на границах трех фаз α , β и γ , находящихся в контакте, так что фаза α частично смачивает фазу γ , находясь в равновесии с фазой β

$$\sigma_e^{\gamma\beta} = \sigma^{\gamma\alpha} + \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta, \quad (5.1)$$

где $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\gamma\alpha}$ и $\sigma_e^{\gamma\beta}$ – равновесные поверхностные натяжения соответствующих межфазных границ. Индекс “e” у величины $\sigma_e^{\gamma\beta}$ подчеркивает, что речь идет о равновесном значении, которое, в отличие от поверхностного натяжения $\sigma^{\gamma\beta}$, обсуждавшегося в §2, соответствует поверхности твердого тела, покрытой некоторой адсорбционной пленкой. Уравнение Юнга в форме (5.1) справедливо для плоской подложки.

Можно характеризовать смачиваемость поверхности, рассматривая равновесные состояния системы твердое тело – жидкость – пар, в которых толщина пленки, покрывающей плоскую твердую подложку, равномерна. В условиях сосуществования объемных (жидкой и паро-

вой) фаз полностью смачиваемой поверхности будет соответствовать пленка бесконечно большой толщины, в то время как частично смачиваемой – пленка конечной, обычно весьма малой толщины. Такой подход характерен для современных теорий смачивания и позволяет не только работать с системами макроскопических масштабов (больших 1 мкм), но и адекватно описывать тонкие смачивающие пленки (толщиной от нескольких нанометров), учитывая влияние поверхностных сил со стороны подложки. Остановимся на этом подходе подробнее.

На фазовой диаграмме для объемных фаз вещества, смачивающего подложку, жидкая и газовая фазы сосуществуют вдоль линии, начинающейся в тройной точке и заканчивающейся в критической точке жидкость – пар. Введем теперь в рассматриваемую систему твердую плоскую подложку. Наличие резкой геометрической границы, а также взаимодействие между молекулами жидкости и твердого тела приведут к изменению свойств пограничного с подложкой слоя жидкости. Это выразится в появлении состояний, когда сосуществование объемных жидкой и паровой фаз в присутствии подложки станет невозможной. Состояния, когда жидкость будет сосуществовать с паровой фазой, присутствуя в виде тонкой смачивающей пленки некоторой толщины h_0 между твердой подложкой и паровой фазой, классифицируют как состояния частичного смачивания.

В работе [8] впервые было показано, что в окрестности критической точки любое вещество должно полностью смачивать любую твердую подложку. А так как, несомненно, существуют частично смачиваемые поверхности, на кривой сосуществования жидкой и паровой фаз должна быть некая точка w , в которой происходит переход от частичного смачивания к полному. Эта точка (точка фазового перехода смачивания) была позднее обнаружена экспериментально.

Отметим, что речь идет действительно о фазовом переходе – переходе между двумя различными состояниями поверхности. В этом контексте уместно рассмотреть поведение равновесного коэффициента растекания

$$S_e \equiv \sigma_e^{\gamma\beta} - \sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\beta}(\cos \theta - 1) \quad (5.2)$$

при изменении температуры вблизи температуры T_w фазового перехода смачивания.

Величина S_e отрицательна при частичном смачивании ($T < T_w$) и становится равной нулю в точке фазового перехода смачива-

ния ($T = T_w$). Будучи равным разности поверхностных свободных энергий в разных состояниях, коэффициент растекания может быть описан характерным критическим индексом

$$-S_e \propto (T_w - T)^{2-\alpha_s}, \quad \theta \propto (T_w - T)^{(2-\alpha_s)/2} \quad (5.3)$$

подобно представлению для свободной энергии вблизи критической точки жидкость – пар.

Можно выделить два качественно разных случая фазового перехода смачивания: переход первого рода, когда dS_e/dT меняется скачком при $T = T_w$ (см. рис. 5,а), и переход второго рода (критический фазовый переход), когда dS_e/dT меняется непрерывно (см. рис. 5,б). В первом случае индекс $\alpha_s = 1$, во втором $\alpha_s < 1$. Еще сильнее эта разница видна на графиках зависимости $h_0(T)$.

В точке фазового перехода смачивания первого рода можно говорить о сосуществовании двух поверхностных состояний: тонкая пленка сосуществует с макроскопически толстым слоем жидкости аналогично тому, как сосуществуют жидкость и пар на кривой, соответствующей точкам фазового перехода жидкость – пар первого рода. В точке критического фазового перехода смачивания, аналогично критической точке жидкость – пар, нет сосуществования фаз: переход между двумя поверхностными состояниями непрерывен.

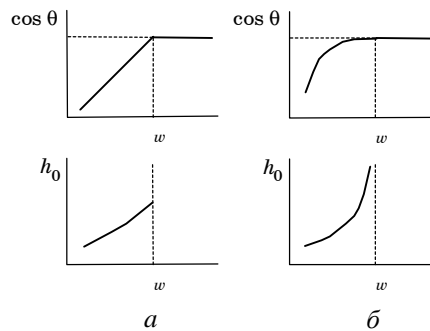


Рис. 5. Зависимость косинуса краевого угла $\cos \theta$ и толщины смачивающей пленки h_0 от температуры в окрестности точки фазового перехода смачивания: а – фазовый переход смачивания первого рода; б – критический фазовый переход.

Найдем большой термодинамический потенциал Ω плоскопараллельной пленки между твердой подложкой и газовой фазой в открытой системе некоторого объема V как функцию толщины пленки h , причем саму подложку в систему включать не станем. В случае плоской пленки площади межфазных поверхностей $\gamma\alpha$ и $\alpha\beta$ совпадают и

равны некоторой величине A . Пусть на единицу площади пленки приходится некоторое удельное значение σ большого термодинамического потенциала, которое можно считать натяжением пленки. Очевидно, величина σ будет функцией толщины пленки h . Тогда выражение для большого термодинамического потенциала системы будет иметь вид

$$\Omega(h) = -p^\beta V + \sigma(h)A. \quad (5.4)$$

Чтобы выразить $\sigma(h)$ через расклинивающее давление $\Pi(h)$, используем уравнение адсорбции Гиббса, которое при фиксированной температуре записывается как

$$d\sigma = -\Gamma d\mu, \quad (5.5)$$

где Γ имеет смысл приходящегося на единицу площади поверхности пленки числа частиц в пленке. Заметим, что значения химического потенциала μ конденсата в пленке и в газовой фазе будут совпадать вследствие термодинамического равновесия, и, задавая значение толщины пленки, мы тем самым фиксируем равновесное значение химического потенциала.

Далее, вводя две разделяющие поверхности (на границах $\gamma\alpha$ и $\alpha\beta$), свяжем Γ с толщиной пленки h простым соотношением

$$\Gamma = h/v^\alpha. \quad (5.6)$$

Учитывая (5.6) и (1.14), получаем из (5.5) при фиксированном давлении пара p^β

$$d\sigma = h d\Pi. \quad (5.7)$$

Интегрируя от значения $\Pi = 0$, соответствующего бесконечно толстому слою жидкости, до текущего значения Π , находим

$$\sigma(h) = \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\gamma\alpha} + \int_0^\Pi h d\Pi' = \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\gamma\alpha} + \Pi(h)h + \int_h^\infty \Pi(h') dh'. \quad (5.8)$$

Здесь мы использовали тот факт, что предельное значение $\sigma(h)$ при $h \rightarrow \infty$ равно $\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\gamma\alpha}$.

Подставляя (5.8) в (5.4), получаем

$$\Omega(h) = -p^\beta V + (\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\gamma\alpha})A + \Pi(h)V^\alpha + A \int_h^\infty \Pi(h') dh' . \quad (5.9)$$

Здесь $V^\alpha = Ah$ есть объем, занимаемый жидкой пленкой. Соответственно, обозначая через V^β объем, приходящийся на фазу β , отмечаю, что $V = V^\alpha + V^\beta$, и принимая во внимание равенство $p^\alpha = p^\beta - \Pi$, перепишем (5.9) как

$$\Omega(h) = -p^\alpha V^\alpha - p^\beta V^\beta + (\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\gamma\alpha})A + A \int_h^\infty \Pi(h') dh' . \quad (5.10)$$

При $h \rightarrow \infty$ выражение (5.10) имеет, очевидно, правильный макроскопический предел. Представляя V^β как $V - V^\alpha$, получим окончательно

$$\Omega(h) = -p^\beta(\mu)V + \left[\sigma^{\gamma\alpha} + \sigma^{\alpha\beta} + \mathcal{V}(h) - \Delta\mu h/v^\alpha \right] A , \quad (5.11)$$

где введены новые обозначения: для *межповерхностного потенциала*

$$\mathcal{V}(h) \equiv \int_h^\infty \Pi(h') dh' \quad (5.12)$$

$$\text{и } \Delta\mu \equiv \mu - \mu_\infty \approx (p^\alpha(\mu) - p^\beta(\mu))v^\alpha .$$

Очевидно, равновесным состояниям системы будут соответствовать минимальные значения $\Omega(h)$, т.е. такие толщины пленки, для которых $d\Omega/dh = 0$. Это приводит к уравнению

$$\frac{d\mathcal{V}}{dh} - \frac{\Delta\mu}{v^\alpha} = 0. \quad (5.13)$$

Заметим, что на кривой сосуществования объемных фаз $\Delta\mu = 0$, поэтому равновесию соответствуют минимумы $\mathcal{V}(h)$. Типичные кривые $\tilde{\mathcal{V}} \equiv \mathcal{V}/\sigma^{\alpha\beta}$ безразмерного межповерхностного потенциала при различных температурах показаны на рис. 6,а–6,в (случай фазового перехода смачивания первого рода) и на рис. 6,г и 6,д (случай критического фазового перехода смачивания). При $T \leq T_w$ значение $\tilde{\mathcal{V}}(h_0)$ равно безразмерному равновесному коэффициенту растекания $\tilde{S}_e = S_e/\sigma^{\alpha\beta}$ (это можно увидеть из (5.12) и (2.20) при $R_n \rightarrow \infty$). При $T > T_w$ это, очевидно, не так, т.к. равновесный коэффициент растекания всегда неположителен (*правило Антонова*).

Как видно из соотношения (5.11) и графиков на рис. 6, в системе с фазовым переходом смачивания первого рода при $\Delta\zeta = 0$ могут присутствовать два локальных минимума большого термодинамического потенциала (при $h = h_0$ и $h = \infty$). Один из минимумов соответствует устойчивому состоянию ($h = h_0$ при $T < T_w$ и $h = \infty$ при $T > T_w$), другой – метастабильному ($h = \infty$ при $T < T_w$ и $h = h_0$ при $T > T_w$). Очевидно, что подобная ситуация будет наблюдаться и при $\Delta\zeta < 0$ в

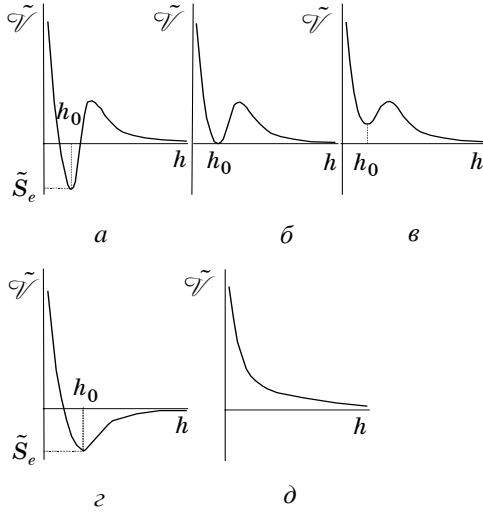


Рис. 6. Безразмерный межповерхностный потенциал $\tilde{\mathcal{V}}(h)$ при различных значениях температуры для системы с фазовым переходом смачивания первого рода (а – при $T < T_w$; б – при $T = T_w$; в – при $T > T_w$) и для системы с критическим фазовым переходом смачивания (г – при $T < T_w$; д – при $T > T_w$).

некотором диапазоне значений. При этом положения минимумов Ω сдвигаются, как и их значения, и, в частности, правый минимум смещается в область конечных значений h . Дальнейшее уменьшение $\Delta\zeta$ приведет к слиянию правого минимума с локальным максимумом Ω и к исчезновению этого экстремума. Момент слияния правого минимума с максимумом соответствует достижению системой *нижней поверхностной спинодали*. Спинодалью называют границу между метастабильными и неустойчивыми состояниями. В данном случае речь идет об исчезновении метастабильного поверхностного состояния, соответствующего более толстой пленке. Устойчивое состояние – тонкая пленка – продолжает существовать и при меньших $\Delta\zeta$.

При $\Delta\zeta > 0$ тонкая пленка, наоборот, будет метастабильной, в то время как толстый слой будет стремиться и дальше увеличиваться в

толщине, не достигая равновесия. При этом дальнейшее увеличение $\Delta\mu$ приведет к слиянию локального максимума Ω с левым (теперь уже единственным) минимумом и к исчезновению всех экстремумов. Момент слияния левого минимума с максимумом соответствует достижению системой *верхней поверхностной спинодали*, за которой перестает существовать метастабильная тонкая пленка.

Нетрудно увидеть, что при $T > T_w$ и $\Delta\mu < 0$ возможно существование двух равных по высоте минимумов Ω , причем оба из них соответствуют пленкам конечной толщины. Такие точки называются точками *фазового перехода пресмачивания*. Геометрическое место точек этого фазового перехода на диаграмме $(\Delta\mu, T)$ есть некоторая кривая, начинающаяся в точке $(0, T_w)$ и заканчивающаяся в точке *критического пресмачивания* $(\Delta\mu_{crw}, T_{crw})$, в которой оба минимума

Ω сливаются друг с другом и с максимумом. Эту точку можно также описать как точку пересечения верхней и нижней поверхностных спинодалей (см. рис. 7,а).

Подобным образом можно рассмотреть и систему с критическим переходом смачивания. Очевидно, здесь не может быть пресмачивания и не существует нижней поверхностной спинодали. Однако верхняя поверхностная спинодаль будет существовать, хотя и будет заканчиваться в точке $(0, T_w)$ (см. рис. 7,б).

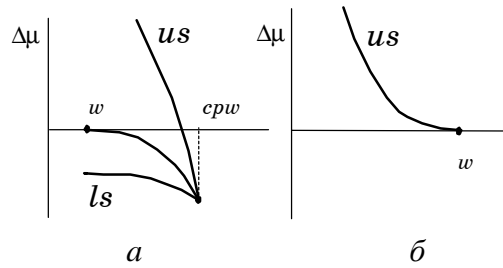


Рис. 7. Фазовые диаграммы $(\Delta\mu, T)$: а – для систем с фазовым переходом смачивания первого рода; б – для систем с критическим фазовым переходом смачивания. Здесь *us* – верхняя поверхностная спинодаль, *ls* – нижняя поверхностная спинодаль.

§ 6. МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ

Несмотря на свою простоту, представленный выше анализ избыточного большого термодинамического потенциала для жидкой пленки позволяет, как мы видим, описывать достаточно сложное поведение системы газ – жидкая пленка – подложка вблизи фазового перехода смачивания. Ясно, что это предполагает малость толщины переход-

ной зоны между жидкой и газовой фазами по сравнению с толщиной пленки (фактически, достаточно требовать малости по сравнению с толщиной h_0). Это предположение заведомо не выполняется вблизи критической точки жидкость – пар, однако, можно ожидать, что оно выполнено в окрестности точки фазового перехода смачивания, которая всегда отстоит от критической точки. Действительно, для большинства веществ в обычных условиях толщина пленки h_0 составляет единицы или даже десятки нанометров, в то время как толщина переходной зоны между жидкостью и паром при тех же условиях составляет десятые доли нанометра (несколько молекулярных слоев).

Полученное для плоскопараллельных пленок выражение (5.11) для большого термодинамического потенциала системы легко может быть распространено (см. § 1) на случай равномерных по толщине пленок на искривленной поверхности подложки. Разумно предполагать, что пленки плавно меняющейся толщины также должны неплохо локально описываться теми же изотермами расклинивающего давления или поверхностного потенциала. Это позволяет обобщить выражение (5.11) на случай пленки переменной толщины.

При обобщении выражения (5.11) будем считать, что вклад, связанный со специфическими свойствами тонких пленок на подложке может быть записан как интеграл от локально определенного расклинивающего давления [1,9]. Такой подход, который можно назвать методом функционала толщины пленки, в англоязычной литературе [10–13] получил название “*local interface displacement model*”, поэтому в дальнейшем, где необходимо, мы будем отмечать индексом “*ID*” соответствующие ему величины. Возможны и нелокальные обобщения этого подхода [13], но мы их здесь рассматривать не будем.

Обозначая возможный профиль толщины пленки на плоской подложке через $h(\mathbf{x})$ (\mathbf{x} – радиус-вектор на поверхности подложки), замечаем, что площадь искривленной межфазной поверхности $\alpha\beta$ будет равна $\int \sqrt{1 + (\nabla h)^2} d^2\mathbf{x}$ (интегрирование ведется по всей поверхности подложки). В то же время площадь межфазной поверхности $\gamma\alpha$ не зависит от профиля $h(\mathbf{x})$ и равна $\int d^2\mathbf{x}$. Таким образом, вместо (5.11) получаем для большого термодинамического потенциала как функционала профиля $h(\mathbf{x})$ следующее выражение

$$\Omega^{(ID)} = -p^\beta(\mu)V + \int d^2\mathbf{x} \left\{ \sigma^{\gamma\alpha} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + (\nabla h)^2} + \mathcal{V}(h(\mathbf{x})) - \frac{\Delta\mu h(\mathbf{x})}{v^\alpha} \right\}. \quad (6.1)$$

В случае, когда нас не интересует неварьируемая часть функционала (т.е. та его часть, которая не меняется при изменении профиля $h(\mathbf{x})$), можно отбросить внеинтегральный член, а также вклад от $\sigma^{\gamma\alpha}$ под интегралом. Тогда для неварьируемой части функционала получаем широко используемое в теории смачивания выражение [10]

$$\Omega_1^{(ID)} = \sigma^{\alpha\beta} \int d^2\mathbf{x} \left\{ \sqrt{1 + (\nabla h)^2} + \tilde{\mathcal{V}}(h(\mathbf{x})) - \tilde{\mu} h(\mathbf{x}) \right\}, \quad (6.2)$$

где

$$\tilde{\mu} \equiv \Delta\mu / (v^\alpha \sigma^{\alpha\beta}). \quad (6.3)$$

Отметим, что отброшенный внеинтегральный член $-p^\beta(\mu)V$ все же зависит от химического потенциала μ системы.

Форма равновесного с паром зародыша (как устойчивого, так и критического) при заданном химическом потенциале конденсата может быть найдена как экстремаль любого из функционалов (6.1) или (6.2). Уравнение Эйлера–Лагранжа для экстремалей $l(\mathbf{x})$ этих функционалов имеет вид

$$K(l(\mathbf{x})) + d\tilde{\mathcal{V}}(l(\mathbf{x}))/dl - \tilde{\mu} = 0, \quad (6.4)$$

где $K(l(\mathbf{x}))$ – локальная средняя кривизна поверхности с профилем $l(\mathbf{x})$.

На однородной ровной поверхности плоской подложки равновесный профиль, очевидно, должен иметь осевую симметрию. Поэтому представляется удобным рассматривать систему в цилиндрических координатах с осью, ортогональной поверхности подложки. Тогда, считая профиль толщины пленки функцией только радиальной координаты x , мы можем переписать функционал (6.1) в следующем виде

$$\Omega^{(ID)} = -p^\beta(\mu)V + \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{b(\varphi)} x dx \left\{ \sigma^{\gamma\alpha} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + h_x^2} + \mathcal{V}(h(x)) - \frac{\Delta\mu h(x)}{v^\alpha} \right\}. \quad (6.5)$$

Здесь $b(\varphi)$ – такая функция, что $x = b(\varphi)$ есть уравнение края подложки в цилиндрических координатах. Так как эффекты, связанные с наличием этой границы, нас не интересуют, никаким специальным образом мы их здесь не учитываем, и границу подложки считаем весьма

удаленной от области контактной линии. В дальнейших рассуждениях следует, где возможно, исключать несущественные расходимости, связанные с неограниченным увеличением размера подложки, чтобы положить в соответствующих выражениях $b(\varphi) \rightarrow \infty$.

Уравнение Эйлера–Лагранжа (6.4) может быть записано в виде

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{1}{x}\right) \frac{l_x}{\sqrt{1+l_x^2}} = \frac{d\tilde{\mathcal{V}}(l(\mathbf{x}))}{dl} - \tilde{\mu}, \quad (6.6)$$

где $l_x \equiv dl(x)/dx$. Кроме самого уравнения необходимо также задать начальные или граничные условия. В данной задаче очевидным образом присутствуют два граничных условия:

$$l_x(0) = 0, \quad l_x \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow +\infty. \quad (6.7)$$

Так как нас теперь интересует область неполного смачивания, будем полагать $T < T_w$. При заданном $0 < \Delta\mu < \Delta\mu_{us}$, где $\Delta\mu_{us}$ отвечает значению $\Delta\mu$ на верхней поверхностной спинодали, уравнение (6.6) имеет два решения, одно из которых тривиальное: $l(x) = \text{const}$. Эту константу – толщину h_e равномерной пленки – легко найти, положив в (6.6) $l_x = 0$:

$$d\tilde{\mathcal{V}}/dl \Big|_{h=h_e} = \tilde{\mu}. \quad (6.8)$$

Второе, нетривиальное, решение, как показывают численные расчеты, будет иметь вид «капли», сидящей на равномерной подстилающей пленке толщиной h_e .

В согласии с представленным в конце § 5 анализом фазовых диаграмм смачивания, зародыш в виде равномерной пленки является всегда устойчивым (соответствует слабому минимуму большого термодинамического потенциала в пространстве профилей, что можно показать строго, следуя схеме, приведенной в [9]), а зародыш в виде линзообразной капли – критическим (соответствует седловой точке большого термодинамического потенциала в пространстве профилей), хотя последнее не доказано строго для произвольного межповерхностного потенциала. Доказательства того, что линзообразный зародыш является критическим, пока существуют лишь для небольшого класса модельных потенциалов (см. обсуждение этого вопроса и ссылки в [10]).

Таким образом, в случае нуклеации на частично смачиваемой поверхности мы имеем картину, качественно подобную той, что наблюдается в случае полного смачивания: сначала спонтанно образуется устойчивый зародыш в виде тонкой (толщиной в доли или единицы нанометров) равномерной пленки, а затем происходит рост в закритическую область толщин. Для пересыщений ниже некоторого порогового значения этот рост идет флуктуационно, барьерным способом, а выше порогового пересыщения – безбарьерным способом. Пороговое пересыщение соответствует значению $\Delta\mu_{us}$ химического потенциала пара на верхней поверхностной спинодали, для которого, как следует из (6.8), имеем $\Delta\mu_{us} = -\Pi(h_{\min})v^\alpha$ (см. рис. 4). С учетом (1.8) и (1.9), получаем тогда для порогового пересыщения ζ_{th} :

$$kT \ln(1 + \zeta_{th}) = -\Pi(h_{\min})v^\alpha. \quad (6.9)$$

§ 7. РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ КАПЛИ НА ЧАСТИЧНО СМАЧИВАЕМОМ ЯДРЕ КОНДЕНСАЦИИ

Рассмотрим твердое частично смачиваемое ядро конденсации фазы γ с образовавшейся на нем линзообразной каплей жидкой фазы α (см. рис. 8) в рамках классического термодинамического подхода. При этом избытки термодинамических величин системы по отношению к объемным и поверхностным вкладам будем относить к особому вкладу, обусловленному наличием линии трехфазного контакта.

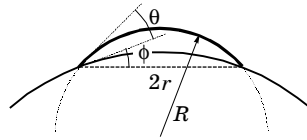


Рис. 8. Капля на поверхности частично смачиваемого ядра.

Действительно, в случае достаточно крупной капли вся переходная область от мениска к равномерной подстилающей пленке оказывается сосредоточена в узкой окрестности контактной линии. Это делает разумным предположение, что вклад в большой термодинамический потенциал, связанный с наличием в системе линии трехфазного контакта, пропорционален длине этой линии. Коэффициент пропорциональности называют *термодинамическим линейным натяжением* (о разнице между механическим и термодинамическим линейными натяжениями см. [14]) по аналогии с термодинамическим поверхностным натяжением. Подробнее вопросы, связанные с линейным натяжением, его вычислением и областью применимости предположения о

его независимости от размера зародыша будут рассмотрены в следующем параграфе. Здесь мы предполагаем линейное натяжение заданным и задачей будет нахождение выражения для работы образования зародыша на ядре конденсации при неполном смачивании.

Выражение для большого термодинамического потенциала системы в рамках классического феноменологического подхода имеет вид

$$\Omega^{(CP)} = -p^\beta V^\beta - p^\alpha V^\alpha + \sigma^{\alpha\beta} A^{\alpha\beta} + \sigma^{\gamma\alpha} A^{\gamma\alpha} + \sigma_e^{\gamma\beta} A^{\gamma\beta} + \tau L^{\alpha\beta\gamma}, \quad (7.1)$$

где $A^{\alpha\beta}$, $A^{\gamma\alpha}$, $A^{\gamma\beta}$ – площади соответствующих межфазных поверхностей, $L^{\alpha\beta\gamma}$ – длина линии трехфазного контакта, τ – линейное натяжение. Напомним, что равновесное значение $\sigma_e^{\gamma\beta}$ поверхностного натяжения границы твердое тело – пар связано с равновесной толщиной h_e подстилающей пленки, а значит, существенно зависит от значения химического потенциала конденсата. Оставшиеся два поверхностных натяжения, $\sigma^{\alpha\beta}$ и $\sigma^{\gamma\alpha}$, мы, как и в разделе 2, будем считать не зависящими от значения химического потенциала, что оправдано вдали от критической точки жидкость – пар.

В рассматриваемой системе удобно вычислять сразу высоту активационного барьера нуклеации, равную разности больших термодинамических потенциалов критического и устойчивого зародышей. Нелегко показать в рамках метода функционала толщины пленки, что, как и в случае плоской подложки, устойчивый зародыш на сферическом ядре представляет собой равномерную по толщине тонкую пленку, а критический зародыш – линзообразную каплю на подстилающей пленке той же толщины. Тогда энергия активации будет равна

$$\Delta\Omega^{(CP)} = -(p^\alpha - p^\beta)V^\alpha + \sigma^{\alpha\beta} A^{\alpha\beta} + (\sigma^{\gamma\alpha} - \sigma_e^{\gamma\beta})A^{\gamma\alpha} + \tau L^{\alpha\beta\gamma}. \quad (7.2)$$

Напомним, объем V^α в классическом феноменологическом подходе включает в себя только объем линзообразной капли, но не подстилающей пленки, которая в рамках этого подхода вообще не рассматривается. В действительности, в рамках макроскопической феноменологии «объемный» вклад от подстилающей пленки включен в поверхностное слагаемое с $\sigma_e^{\gamma\beta}$, и в формуле (7.2) возникает лишь в слагаемом, отвечающем основанию капли-линзы.

Объем линзообразной капли на сферическом ядре можно вычислить как разность объемов двух сферических сегментов:

$$V^\alpha = \frac{\pi}{3} R^3 [2 - 3 \cos(\theta + \phi) + \cos^3(\theta + \phi)] - \frac{\pi}{3} R_n^3 [2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi], \quad (7.3)$$

где, как и ранее, R и R_n – радиусы кривизны линзообразной капли и ядра, соответственно, угол ϕ , как и другие геометрические параметры, указан на рис. 9. Количество молекул в зародыше, используемое в качестве переменной состояния зародыша в теории нуклеации, для несжимаемой жидкости есть величина, пропорциональная занимаемому объему: $v = V^\alpha / v^\alpha$. Величины $A^{\alpha\beta}$ и $A^{\gamma\alpha}$ могут быть найдены как площади сферических сегментов:

$$A^{\alpha\beta} = 2\pi R^2 [1 - \cos(\theta + \phi)], \quad A^{\gamma\alpha} = 2\pi R_n^2 [1 - \cos \phi]. \quad (7.4)$$

Длина контактной линии вычисляется еще проще:

$$L^{\alpha\beta\gamma} = 2\pi r = 2\pi R \sin(\theta + \phi). \quad (7.5)$$

Разность $p^\alpha - p^\beta$ выражается через радиус кривизны капли по формуле Лапласа для капиллярного давления: $p^\alpha - p^\beta = 2\sigma^{\alpha\beta}/R$.

Подставляя (7.4) и (7.5) в (7.2), учитывая формулу Лапласа, получаем для энергии активации

$$\begin{aligned} \Delta\Omega^{(CP)} = 2\pi \left\{ \frac{1}{3} \frac{\sigma^{\alpha\beta} R_n^3}{R} [2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi] - \frac{1}{3} \sigma^{\alpha\beta} R^2 [2 - 3 \cos(\theta + \phi) + \cos^3(\theta + \phi)] + \right. \\ \left. + \sigma^{\alpha\beta} R^2 [1 - \cos(\theta + \phi)] + (\sigma^{\gamma\alpha} - \sigma_c^{\gamma\beta}) R_n^2 [1 - \cos \phi] + \tau R \sin(\theta + \phi) \right\}. \quad (7.6) \end{aligned}$$

Полученное выражение необходимо также дополнить соотношением, связывающим угол ϕ с геометрическими параметрами капли – величинами R и θ . Выражая радиус контактной линии r двумя различными способами, получаем

$$R_n \sin \phi = R \sin(\theta + \phi). \quad (7.7)$$

На первый взгляд, соотношения (7.6), (7.7) совместно с формулой Лапласа дают возможность непосредственно находить все необходимые величины, пользуясь той же схемой, что и в термодинамике нуклеации на полностью смачиваемых ядрах. Однако в действительности, краевой угол θ не является постоянной величиной и зависит от разме-

ра капли, что обусловлено наличием в системе ненулевого линейного натяжения. Эта связь выражается *модифицированным уравнением Юнга*

$$\sigma_e^{\gamma\beta} = \sigma^{\gamma\alpha} + \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta + \frac{\tau}{r} \cos \phi, \quad (7.8)$$

отличающимся от уравнения Юнга (5.1) только последним слагаемым, которое становится исчезающе малым при больших r . Приведем вывод этого уравнения, рассмотрев для простоты случай плоской подложки $\phi = 0$.

Будем считать, что возможные конфигурации системы при заданном значении химического потенциала конденсата исчерпываются множеством сферических профилей с различными значениями радиуса контактной линии r и высоты капли H . В случае произвольного профиля эти параметры будут независимыми. Линейное натяжение τ будем полагать постоянным, не зависящим от r и H .

Учтем равенства

$$R = (r^2 + H^2)/2H, \quad H = R(1 - \cos \theta), \quad (7.9a)$$

$$V^\alpha = \pi H(3r^2 + H^2)/6, \quad A^{\alpha\beta} = \pi(r^2 + H^2),$$

$$A^{\gamma\alpha} = \pi r^2, \quad A^{\gamma\beta} = A - A^{\gamma\alpha}. \quad (7.9b)$$

Подставляя (7.9б) и (7.5) в (7.1), получаем

$$\begin{aligned} \Omega^{(CP)} = & (\sigma^{\gamma\alpha} - \sigma_e^{\gamma\beta})\pi r^2 + \sigma^{\alpha\beta}\pi(r^2 + H^2) - \\ & - (p^\alpha - p^\beta) \frac{\pi H}{6} (3r^2 + H^2) + 2\pi\tau r + \sigma_e^{\gamma\beta} A - p^\beta V. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Для критического зародыша должны выполняться условия

$$\left(\frac{\partial \Omega^{(CP)}}{\partial H}\right)_{\mu, r} = 0, \quad \left(\frac{\partial \Omega^{(CP)}}{\partial r}\right)_{\mu, H} = 0. \quad (7.11)$$

Первое из этих условий дает формулу Лапласа. Второе из условий (7.11) дает уравнение

$$2\pi r(\sigma^{\gamma\alpha} + \sigma^{\alpha\beta} - \sigma_e^{\gamma\beta}) - (p^\alpha - p^\beta)\pi H r + 2\pi\tau = 0. \quad (7.12)$$

Принимая во внимание формулу Лапласа, а также соотношения (7.9а), получаем модифицированное уравнение Юнга.

§ 8. ЛИНЕЙНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ЕГО РОЛЬ В НУКЛЕАЦИИ НА ЧАСТИЧНО СМАЧИВАЕМЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Полученная в предыдущем параграфе система соотношений термодинамики нуклеации (7.6), (7.7) совместно с формулой Лапласа и модифицированным уравнением Юнга замкнута в том смысле, что задавая химический потенциал конденсата, поверхностные натяжения $\sigma_e^{\gamma\beta}$, $\sigma^{\gamma\alpha}$, $\sigma^{\alpha\beta}$, линейное натяжение τ и радиус ядра R_n , можно вычислить все остальные параметры, включая краевой угол θ , число молекул в зародыше и высоту активационного барьера.

Какова же роль линейного натяжения в нуклеации на частично смачиваемых поверхностях и откуда можно получить информацию о его величине? Очевидно, что роль линейного натяжения может быть существенной только для достаточно малых капелек-линзочек. Свойства больших капель можно описывать в рамках классических представлений Фольмера и Флетчера [15,16] в пренебрежении эффектами линейного натяжения. Однако критические капельки при нуклеации на частично смачиваемых поверхностях оказываются как раз очень малыми [17].

Очевидно, можно провести вычисление линейного натяжения в рамках метода функционала толщины пленки или, например, в рамках метода функционала плотности [13]. Можно измерить линейное натяжение экспериментально (возможно лишь косвенное измерение, скажем, используя модифицированное уравнение Юнга [18, 19]).

В отличие от поверхностного натяжения, которое всегда неотрицательно, линейное натяжение в принципе может иметь любой знак. Этот факт был отмечен впервые еще Гиббсом, который и ввел понятие о линейном натяжении в термодинамику. Более тонким вопросом является зависимость линейного натяжения от размера капли. В приведенном нами в § 7 выводе модифицированного уравнения Юнга мы предположили, что при фиксированном химическом потенциале конденсата можно пренебречь зависимостью линейного натяжения от размера. Однако оставалась возможность изменения линейного натяжения с размером капли в зависимости от химического потенциала. Если же предположить, что линейное натяжение вообще не зависит от размера капли, то могут возникать необычные результаты, один из которых мы рассмотрим подробнее.

В работах [20, 21] рассматривается нуклеация на частично смачиваемой плоской подложке [20] и сферическом ядре [21]. Одним из результатов этих работ был вывод, что при отрицательном линейном

натяжении возникает немонотонная зависимость химического потенциала конденсата от размера зародыша (или числа молекул в нем), что было интерпретировано в [21] как возможность безбарьерного механизма нуклеации. При этом оба зародыша при пересыщении пара ниже порога безбарьерной нуклеации, как устойчивый, так и критический, должны иметь линзообразную форму.

Рассмотрим модифицированное уравнение Юнга (7.8). Вводя в согласии с (5.1) предельное значение θ_∞ краевого угла, соответствующее бесконечно большой капле, можно переписать (7.8) в виде

$$\cos \theta_\infty - \cos \theta = \frac{\tilde{\tau}}{r} \cos \phi, \quad (8.1)$$

где $\tilde{\tau} \equiv \tau/\sigma^{\alpha\beta}$ рассматривается как постоянная величина, не зависящая от размера зародыша. При выводе этого равенства также неявно предполагалось, что поверхностные натяжения $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\gamma\alpha}$ и $\sigma_e^{\gamma\beta}$ тоже не зависят от размера зародыша, что означает пренебрежение зависимостями этих величин от химического потенциала системы. Используя равенство (7.7), можно исключить переменную r . Затем, принимая во внимание формулу Лапласа, снова используя (7.8) и учитывая (6.3), можем записать для нормированного химического потенциала $\tilde{\mu}$ уравнение

$$\tilde{\mu} = \frac{2}{R} = \frac{2}{\tilde{\tau}} (\cos \theta_\infty - \cos \theta) \sin \theta + \frac{2}{R_n} \cos \theta. \quad (8.2)$$

Дальнейшие рассуждения для простоты будем проводить для случая плоской подложки, полагая $1/R_n = 0$. Имеем тогда вместо (8.2):

$$\tilde{\mu} = \frac{2}{R} = \frac{2}{\tilde{\tau}} (\cos \theta_\infty - \cos \theta) \sin \theta. \quad (8.3)$$

Выразим аналитически объем капли как функцию краевого угла θ . Используя равенство (7.3) при $\phi = 0$ и уравнение (8.3), получаем

$$V^\alpha(\theta) = \frac{\pi}{3} \tilde{\tau}^3 \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{(\cos \theta_\infty - \cos \theta)^3 \sin^3 \theta}. \quad (8.4)$$

Нетрудно убедиться, что при отрицательном линейном натяжении диапазон возможных значений краевого угла есть $0 < \theta < \theta_\infty$, в котором функция (8.4) монотонно растет. Поэтому в данном случае крае-

вой угол θ является подходящей переменной для описания размера зародыша. При положительном линейном натяжении функция (8.4) немонотонна в диапазоне $\theta_\infty < \theta < \pi$ возможных значений краевого угла.

При отрицательном линейном натяжении функция $\tilde{\mu}(\theta)$ имеет максимум в некоторой точке θ_{th} :

$$\cos \theta_{th} = \frac{1}{4} \left(\cos \theta_\infty + \sqrt{8 + \cos^2 \theta_\infty} \right). \quad (8.5)$$

В [21] найденное значение θ_{th} интерпретировалась как точка, в которой достигается пороговое пересыщение, и в которой устойчивый и критический зародыши совпадают. Однако моделирование этой системы в рамках метода функционала толщины пленки для различных межповерхностных потенциалов демонстрирует совсем другое поведение: с уменьшением объема капли, краевой угол уменьшается, а химический потенциал монотонно растет, плавно выходя на предельное значение, описываемое формулой (6.8) с $h_e = h_{\min}$.

С чем может быть связано такое серьезное расхождение? Ответ в первую очередь следует искать в том, что предположение $\tau(r) = \text{const}$ имеет лишь небольшую область применимости. Простая оценка для $\theta_\infty \ll 1$ показывает:

$$\theta_{th} \cong \frac{\theta_\infty}{\sqrt{3}}, \quad R_{th} \cong -\frac{3\sqrt{3}}{\theta_\infty^3} \tilde{\tau}, \quad \tilde{\mu}_{th} \cong -\frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{\theta_\infty^3}{\tilde{\tau}}, \quad (8.6)$$

где $R_{th} = R|_{\theta=\theta_{th}}$, $\tilde{\mu}_{th} = \tilde{\mu}(\theta_{th})$.

Чтобы найти условия применимости макроскопической термодинамики, необходимо узнать, как связана величина линейного натяжения с предельным краевым углом θ_∞ . Для этого рассмотрим одну достаточно простую модель, позволяющую найти аналитическое выражение для линейного натяжения.

Вычисление линейного натяжения – отдельная задача, требующая более «микроскопического» рассмотрения системы. Следуя схеме, использованной в работах [22, 23], будем использовать метод функционала толщины пленки для вычисления линейного натяжения, соответствующего случаю прямой контактной линии, когда объемная жидкая фаза частично смачивает плоскую подложку, образуя структу-

ру в виде бесконечного «клина», находящегося в равновесии с «подстилающей» пленкой при $\Delta\mu = 0$.

Этот случай является предельным как для рассмотренной выше системы с осесимметричной каплей, так и для более простой квазиодномерной системы, в которой профиль меняется вдоль одной из декартовых осей (допустим, x), а вдоль другой обладает сдвиговой симметрией.

Функционал большого термодинамического потенциала для рассматриваемой системы имеет вид, лишь немного отличающийся от (6.1) для $\Delta\mu = 0$:

$$\Omega^{(1D)} = -p^\beta(\mu_\infty)V + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ \sigma^{\gamma\alpha} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + h_x^2} + \mathcal{V}(h(x)) \right\}. \quad (8.7)$$

Предполагается, что вдоль второй из осей (назовем ее y) взято значение большого термодинамического потенциала на единицу длины.

Для нахождения равновесного профиля $l(x)$ необходимо теперь найти экстремаль этого функционала. Уравнение Эйлера–Лагранжа для экстремали $l(x)$ функционала (8.7) будет иметь следующий вид:

$$\frac{l_{xx}}{(1 + l_x^2)^{3/2}} = \frac{d\tilde{\mathcal{V}}}{dl}. \quad (8.8)$$

В левой части уравнения по-прежнему стоит выражение для средней кривизны поверхности капли в рассматриваемой точке подложки. Таким образом, уравнение имеет тот же достаточно прозрачный физический смысл. Граничное условие при $x \rightarrow +\infty$ остается прежним: $l_x \rightarrow 0$; его будет достаточно для нахождения первого интеграла.

Выражение для линейного избытка большого термодинамического потенциала теперь можно получить вычитанием из $\Omega^{(1D)}[l(x)]$ выражения $\Omega^{(CP)}[t(x)]$, соответствующего большому термодинамическому потенциалу *системы сравнения* в рамках классической феноменологии. В качестве такой системы сравнения необходимо брать экстремаль $t(x)$ соответствующего функционала $\Omega^{(CP)}[h(x)]$, геометрически представляющую из себя «клин», исходящий под углом θ_∞ из некоторой линии, параллельной оси y на поверхности подложки. Где имен-

но расположена эта линия, не играет роли в случае прямой контактной линии, как показано в [22] (аналогично выбору разделяющей поверхности при вычислении поверхностного натяжения). Выражение для линейного натяжения мы тогда можем записать в виде

$$\tau = \Omega^{(ID)}[l(x)] - \Omega^{(CP)}[t(x)], \quad (8.9)$$

так как оба функционала записаны для единицы длины (вдоль координаты y), и, значит, система содержит участок прямой контактной линии единичной длины.

Полученное выражение (8.9) формально позволяет вычислить линейное натяжение. Однако для аналитической записи этого выражения требуется найти решение (или, как минимум, первый интеграл) уравнения (8.8), чтобы затем подставить величины, выражающиеся через это решение, в функционал (8.7). К счастью, для рассматриваемой квазиодномерной модели несложно найти первый интеграл уравнения Эйлера–Лагранжа (8.8) и даже решить его в квадратурах.

Умножив обе части уравнения на l_x , получаем

$$-\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\sqrt{1+l_x^2}} \right) = \frac{d\tilde{\mathcal{V}}(l(x))}{dx}, \quad (8.10)$$

откуда сразу можем записать первый интеграл

$$-\frac{1}{\sqrt{1+l_x^2}} = \tilde{\mathcal{V}}(l) + \text{const.} \quad (8.11)$$

Постоянную, с точностью до которой определен первый интеграл, можно найти, используя второе из граничных условий (6.7). Это дает нам

$$\frac{1}{\sqrt{1+l_x^2}} = 1 + \tilde{S}_e - \tilde{\mathcal{V}}(l), \quad (8.12)$$

где, как и ранее, $\tilde{S}_e \equiv \tilde{V}(h_0)$ – безразмерный (нормированный на $\sigma^{\alpha\beta}$) равновесный коэффициент растекания пленки по подложке, а $h_0 = h_e|_{\Delta\mu=0}$, т.е. наименьший корень уравнения $d\tilde{\mathcal{V}}(h)/dh = 0$.

Теперь можно перейти непосредственно к вычислению линейного натяжения. В интеграле (8.7) можно перейти к переменной l и выразить производную l_x как функцию от l , используя уравнение (8.12):

$$l_x = -\frac{\sqrt{(2 + \tilde{S}_e - \tilde{V})(\tilde{V} - \tilde{S}_e)}}{1 + \tilde{S}_e - \tilde{V}}. \quad (8.13)$$

Здесь учтено, что $l_x < 0$. Подставляя это в подынтегральное выражение (8.7) и вычисляя соответствующую величину для системы сравнения, получаем выражение для линейного натяжения

$$\tau = \sigma^{\alpha\beta} \int_{h_0}^{\infty} \left[\sqrt{(2 + \tilde{S}_e - \tilde{V})(\tilde{V} - \tilde{S}_e)} - \sqrt{-\tilde{S}_e(2 + \tilde{S}_e)} \right] dl. \quad (8.14)$$

Для малых краевых углов $\theta_\infty \ll 1$ можно пренебречь \tilde{V} и \tilde{S}_e по сравнению с 2 в формуле (8.14). Это дает более простое выражение для линейного натяжения:

$$\tau \approx \sqrt{2} \sigma^{\alpha\beta} \int_{h_0}^{\infty} \left[\sqrt{\tilde{V}(l) - \tilde{S}_e} - \sqrt{-\tilde{S}_e} \right] dl. \quad (8.15)$$

Аналогичный результат получается, если с самого начала в выражении (8.7) для функционала большого термодинамического потенциала ограничиться стандартным квадратично-градиентным приближением [22].

Рассмотрим теперь подробнее полученный результат. На рис. 9 изображены изотермы расклинивающего давления и безразмерного межповерхностного потенциала, соответствующие частичному смачиванию. На рис. 9,а изотерма $\Pi(h)$ имеет так называемую β -ветвь – соответствующий достаточно толстым пленкам положительный спадающий участок изотермы, как правило со степенным убыванием, обусловленным молекулярными и (при наличии в пленке свободных ионов в результате диссоциации или в присутствии электролита) электростатическими силами. Видим, что положительный участок имеет на рис. 9,а и изотерма $\tilde{V}(h)$. На рис. 9,б изотерма $\Pi(h)$ не имеет β -ветви. Как следует из (5.12), в этом случае всегда $\tilde{V} < 0$, и поэтому в согласии с (8.14) и (8.15) линейное натяжение отрицательно: $\tau < 0$. При наличии β -ветви знак линейного натяжения будет зависеть от соотношения площадей, отсекаемых графиками $\sqrt{\tilde{V}(h) - \tilde{S}_e}$ и $\sqrt{-\tilde{S}_e}$.

Для оценки линейного натяжения по формуле (8.14) возьмем простую модельную изотерму расклинивающего давления (см. рис. 9,в), использованную в [9]. Эта изотерма в наших обозначениях имеет вид

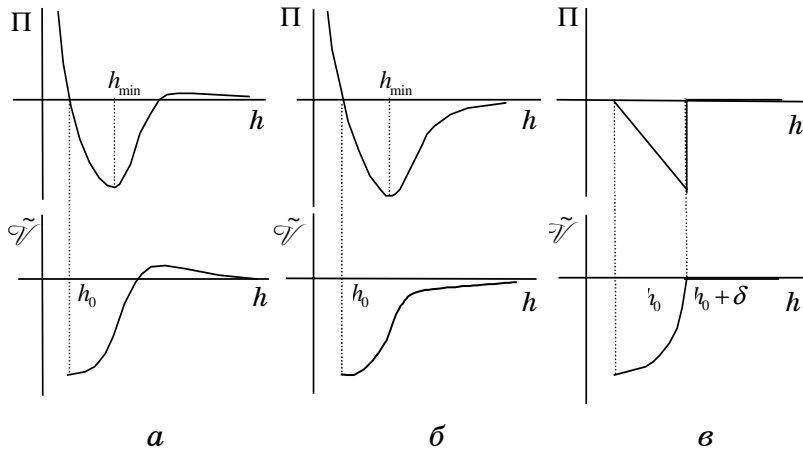


Рис. 9. Изотермы расклинивающего давления и соответствующего безразмерного межповерхностного потенциала при частичном смачивании: *a* – при расклинивающем давлении с β -ветвью; *б* – при расклинивающем давлении без β -ветви; *в* – модельные изотермы.

$$\Pi(h) = \begin{cases} 2\tilde{S}_e \sigma^{\alpha\beta} (h - h_0) / \delta^2, & h_0 < h < h_0 + \delta, \\ 0, & h > h_0 + \delta. \end{cases} \quad (8.16)$$

Здесь параметр δ есть расстояние между двумя корнями уравнения $\Pi(h) = 0$ (см. рис. 9,в). Поведение изотермы при $h < h_0$ не имеет значения в рассматриваемой задаче. Подставляя (8.16) в (5.12) и переходя к безразмерному межповерхностному потенциалу $\tilde{\mathcal{V}}$, находим

$$\tilde{\mathcal{V}}(h) = \begin{cases} \tilde{S}_e - \tilde{S}_e (h - h_0)^2 / \delta^2, & h_0 < h < h_0 + \delta, \\ 0, & h > h_0 + \delta. \end{cases} \quad (8.17)$$

Для линейного натяжения тогда получаем по формуле (8.14)

$$\tau = -\frac{2}{3} \left[\left(1 - \tilde{S}_e\right) \sqrt{-\frac{2}{\tilde{S}_e} - 1} - \sqrt{-\frac{2}{\tilde{S}_e}} \right] \sigma^{\alpha\beta} \delta. \quad (8.18)$$

При малых значениях краевого угла θ_∞ , которые соответствуют малым абсолютным значениям \tilde{S}_e , можно записать это выражение в более простом виде

$$\tau \approx -\sigma^{\alpha\beta} \delta \sqrt{-\tilde{S}_e/2} = -\sigma^{\alpha\beta} \theta_\infty \delta/2. \quad (8.19)$$

Имея эту оценку, можно вернуться к вопросу о применимости макроскопической феноменологической теории [20, 21] с постоянным линейным натяжением. Для того чтобы каплю можно было считать макроскопической, необходимо, чтобы ее высота $H = R(1 - \cos \theta)$ была существенно больше характерного радиуса действия поверхностных сил. Сопоставив теперь оценку (8.19) с оценками (8.6) характерных значений величин в предпороговой (по результатам [21]) области, получаем для высоты таких капель оценку $H_{th} \approx R_{th} \theta_{th}^2/2 \approx -\sqrt{3}\tilde{\tau}/\theta_\infty \approx \sqrt{3} \delta/2$, что явно лежит в области, где существенны поверхностные силы.

Вообще же, подобную оценку можно получить в более общем виде, рассматривая систему с малым краевым углом как систему вблизи фазового перехода смачивания второго рода (это соответствует изотермам расклинивающего давления без β -ветви, как на рис. 9,б). В системах вблизи фазового перехода смачивания первого рода изотермы расклинивающего давления имеют β -ветвь (как на рис. 9,а), что, как нетрудно увидеть из графиков, при некотором малом, но конечном краевом угле делает линейное натяжение положительным.

Таким образом, мы видим, что вклад от линейного натяжения существенно меняет характеристики малых зародышей. В то же время простая модель с не зависящим от размера капли линейным натяжением дает качественно неверные результаты в наиболее интересной для нас области, что связано с ограниченной областью применимости этой модели. Знание зависимости линейного натяжения от размера капли дало бы возможность описывать характеристики даже очень малых зародышей на частично смачиваемых ядрах конденсации и строить аналитическую кинетическую теорию нуклеации вблизи поверхностной спинодали на основе феноменологической термодинамики. Это ставит задачу о корректном вычислении линейного натяжения для очень малых капель в рамках метода функционала толщины пленки или метода функционала плотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М., 1985.
2. Kuni F. M., Shchekin A. K., Rusanov A. I., Widom B. Role of surface forces in heterogeneous nucleation on wettable nuclei // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1996. Vol. 65. P. 71–124.
3. Куни Ф. М., Щекин А. К., Гринин А. П. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // *УФН*. 2001. Т. 171. N 4. С. 345–385.
4. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., 1967.
5. Дерягин Б. В., Зорин З. М. Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом. II // *Журн. физ. химии*. 1955. Т. 29. N 10. С. 1755–1770.
6. Donohue M. D., Aranovich G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms // *Adv. Coll. Int. Sci*. 1998. Vol. 76–77. P. 137–152.
7. Татьянаенко Д. В., Щекин А. К., Куни Ф. М. Об условиях на коэффициент растекания и размер ядра в теории нуклеации на смачиваемых нерастворимых ядрах // *Коллоид. журн*. 2000. Т. 62. N 4. С. 536–543.
8. Cahn J. W. Critical point wetting // *J. Chem. Phys*. 1977. Vol. 66. P. 3667–3672.
9. Churaev N. V., Starov V. M., Derjaguin B. V. The shape of the transition zone between a thin film and bulk liquid and the line tension // *J. Coll. Int. Sci*. 1982. Vol. 89. N 1. P. 16–24.
10. Blossey R. Nucleation at first-order wetting transitions // *Int. J. Mod. Phys. B*. 1995. Vol. 9. P. 3489–3525.
11. Indekeu J. O., Bonn D. The role of surface spinodals in nucleation and wetting phenomena // *J. Mol. Liquids*. 1997. Vol. 71. N 2–3. P. 163–173.
12. Bonn D., Indekeu J. O. Nucleation and wetting near surface spinodals // *Phys. Rev. Lett*. 1995. Vol. 74. P. 3844–3847.
13. Getta T., Dietrich S. Line tension between fluid phases and a substrate // *Phys. Rev. E*. 1998. Vol. 57. P. 655–671.
14. Rusanov A. I. Classification of line tension. *Coll. Surf. A* // 1999. Vol. 156. P. 315–322.
15. Volmer M. *Kinetik der Phasenbildung*. Dresden–Leipzig, 1939; *Кинетика образования новой фазы*. М., 1986.
16. Fletcher N. H. *The physics of rainclouds*. Cambridge, 1962.
17. Kashchiev D. *Nucleation. Basic theory with applications*. Oxford, 2000.
18. Amirfazli A., Chatain D., Neumann A. W. Drop size dependence of contact angles for liquid tin on silica surface: line tension and its correlation with solid–liquid interfacial tension // *Coll. Surf. A*. 1998. Vol. 142. P. 183–188.
19. Wang J. Y., Betelu S., Law B. M. Line tension effects near first-order wetting transitions // *Phys. Rev. Lett*. 1999. Vol. 83. P. 3677–3680.
20. Navascués G., Tarazona P. Line tension effects in heterogeneous nucleation theory // *J. Chem. Phys*. 1981. Vol. 75. N 5. P. 2441–2446.
21. Scheludko A. D. Condensation of vapors on spherical nuclei and the line tension effect // *J. Coll. Int. Sci*. 1985. Vol. 104. P. 471–476.
22. Indekeu J. O. Line tension near the wetting transition: results from an interface displacement model // *Physica A*. 1992. Vol. 183. P. 439–461.
23. Dobbs H. T., Indekeu J. O. Line tension at wetting: interface displacement model beyond the gradient-squared approximation // *Physica A*. 1993. Vol. 201. P. 457–481.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
§1. Химический потенциал конденсата в капле и расклинивающее давление.....	3
§2. Работа образования капли и работа смачивания ядра при равномерном покрытии ядра пленкой конденсата.....	8
§3. Термодинамические характеристики нуклеации в предпороговой области метастабильности пара.....	15
§4. Образование равномерной по толщине пленки и условия на коэффициент растекания конденсата и размер ядра конденсации.....	21
§5. Частичное смачивание и краевой угол. Фазовые диаграммы смачивания.....	27
§6. Метод функционала толщины пленки.....	33
§7. Работа образования капли на частично смачиваемом ядре конденсации.....	37
§8. Линейное натяжение и его роль в нуклеации на частично смачиваемых поверхностях.....	41
Литература.....	49

Учебное издание

Александр Кинович Щёкин
Федор Максимиланович Куни
Дмитрий Викторович Татьянаенко

ТЕРМОДИНАМИКА НУКЛЕАЦИИ
НА НЕРАСТВОРИМЫХ
МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ЯДРАХ

Учебное пособие

Зав. редакцией Г. И. Чердниченко
Редактор Ф. С. Бастиан
Техн. редактор Л.Н. Иванова

Подписано в печать с оригинала-макета 13.06.2002.
Ф-т 60x84. Усл.печ.л. 3,02 .Уч.-изд.л. 2,98. Тираж 100 экз. Заказ № .
РОПИ СПбГУ. 199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9.
ЦОП типографии Издательства СПбГУ.
199034, С.-Петербург, наб. Макарова, 6.