КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2000, том 62, № 4, с. 536–543

УДК 541.182.2:532.7+541.123.81

# ОБ УСЛОВИЯХ НА КОЭФФИЦИЕНТ РАСТЕКАНИЯ И РАЗМЕР ЯДРА В ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ НА СМАЧИВАЕМЫХ НЕРАСТВОРИМЫХ ЯДРАХ

**© 2000 г. Д. В. Татьяненко, А. К. Щёкин, Ф. М. Куни**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Научно-исследовательский институт физики*
*198904 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1*

Поступила в редакцию 31.05.99 г.

На основе анализа характерного вида изотермы расклинивающего давления в тонкой смачивающей пленке на твердом нерастворимом макроскопическом ядре конденсации сформулированы условия на начальное значение коэффициента растекания конденсата по поверхности ядра и условия на размер ядра, при выполнении которых зарождение капли на ядре протекает через образование обволакивающей ядро равномерной по толщине жидкой пленки.

## ВВЕДЕНИЕ

Как было показано в [1], в теории нуклеации пересыщенных паров на нерастворимых смачиваемых ядрах важную роль играет стадия зарождения тонких пленок конденсата с перекрывающимися поверхностными слоями на границах пленка–ядро и пленка–пар. Описание особых свойств тонких пленок, связанных с их существенной неоднородностью, можно проводить, например, с помощью изотермы расклинивающего давления или изотермы адсорбции из газовой фазы на твердой подложке. Эти изотермы связаны между собой: зная одну из них, можно получить другую.

Расклинивающее давление изначально было определено для плоскопараллельных пленок [2]. Это понятие можно применять и для равномерных по толщине пленок на искривленной подложке, например, на сферическом твердом ядре, если его кривизна не очень велика [1].

Обобщение на случай неравномерных по толщине пленок также возможно: в каждой точке на поверхности подложки расклинивающее давление равно значению, соответствующему локальной толщине пленки [2, 3]. При этом существенно, чтобы толщина пленки менялась достаточно медленно вдоль поверхности, т.е. локальный угол наклона профиля толщины был мал по абсолютной величине.

Будет пленка равномерной или нет, зависит от условий смачивания поверхности, а также от размера ядра. В случае частичного смачивания однородной поверхности ядра пленка расслаивается на тонкую смачивающую пленку и каплю-линзочку, сидящую на ней. Изотерма расклинивающего давления или изотерма адсорбции, разумеется, полностью определяет не только условия смачивания, но и точный профиль толщины такой неравномерной пленки [3, 4], если задана кривизна подложки. Однако вся изотерма расклинивающего давления плохо поддается измерению; теоретическое же ее описание довольно сложно, так как поверхностные силы определяются многими факторами, существенными на разных интервалах толщин [2]. В то же время при обсуждении условий зарождения капель в виде равномерных пленок в теории гетерогенной нуклеации знание всей изотермы расклинивающего давления и не требуется. Поэтому представляется полезным сформулировать условия смачивания однородной поверхности нерастворимого ядра и условия образования равномерной по толщине пленки в результате адсорбции из пара, переходящей в конденсацию на ядре, через относительно небольшое число характерных параметров. Важность знания этих условий определяется тем, что для пленок, равномерно покрывающих ядро, имеется развитая аналитическая теория [1, 5, 6], описывающая термодинамику и кинетику конденсации и определяющая возможность безбарьерной нуклеации.

## 1. СВЯЗЬ ИЗОТЕРМЫ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ И РАБОТЫ СМАЧИВАНИЯ ДЛЯ РАВНОМЕРНОЙ ПО ТОЛЩИНЕ ПЛЕНКИ НА ЯДРЕ

Напомним несколько важных для дальнейшего соотношений, связывающих работу смачивания ядра и расклинивающее давление. Согласно [1], изотерма расклинивающего давления $\Pi$ (в том случае, когда это понятие можно использовать) в тонкой пленке конденсата радиуса $R$ на твердом смачиваемом ядре радиуса $R_n$ может быть

связана с зависящей от толщины пленки $R - R_n$ безразмерной работой смачивания ядра следующим образом:

$$f = -\frac{4\pi}{kT}\int_{R_n}^{R} d\tilde{R}\tilde{R}^2\Pi(\tilde{R}-R_n) - \frac{4\pi R_n^2}{kT}\sigma^{\gamma\alpha}, \qquad (1.1)$$

где $k$ – постоянная Больцмана, $T$ – температура, $\sigma^{\gamma\alpha}$ – поверхностное натяжение на границе конденсата с паром.

Как следует из (1.1), работа смачивания $f_*$ при $R \longrightarrow \infty$ равна

$$f_* = -\frac{4\pi}{kT}\int_{R_n}^{\infty} d\tilde{R}\tilde{R}^2\Pi(\tilde{R}-R_n) - \frac{4\pi R_n^2}{kT}\sigma^{\alpha\beta}. \qquad (1.2)$$

С другой стороны, при $R \longrightarrow \infty$ выражение для работы смачивания стремится к вполне очевидному пределу

$$f_* = \frac{4\pi R_n^2(\sigma^{\alpha\beta} - \sigma^{\gamma\beta})}{kT}, \qquad (1.3)$$

где $\sigma^{\gamma\alpha}$ и $\sigma^{\gamma\beta}$ – поверхностные натяжения на границах ядро–конденсат и ядро–пар, соответственно. Формула (1.3) носит название формулы Дюпре. Введем обозначение $\Delta\sigma \equiv \sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\gamma\beta}$. Неравенство $\Delta\sigma < 0$ отвечает смачивающей подложку пленке.

Сопоставляя (1.2) с (1.3), заключаем, что

$$\frac{1}{R_n^2}\int_{R_n}^{\infty} d\tilde{R}\tilde{R}^2\Pi(\tilde{R}-R_n) = \sigma^{\gamma\beta} - \sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\alpha\beta}. \qquad (1.4)$$

Разность $s \equiv \sigma^{\gamma\beta} - \sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\alpha\beta} = |\Delta\sigma| - \sigma^{\alpha\beta}$ называют коэффициентом растекания. Для случая полного смачивания, когда пленка полностью равномерно покрывает подложку, $s > 0$. Необходимо отметить, что поскольку в определении этой величины участвует явно неравновесное значение поверхностного натяжения $\sigma^{\gamma\beta}$ для "сухой" поверхности ядра, определенный таким образом коэффициент растекания является неравновесным, соответствующим растеканию жидкости по "сухой" поверхности. Поэтому он может быть как отрицательным, так и положительным, в отличие от равновесного коэффициента растекания $s_e = \sigma_e^{\gamma\beta} - \sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\alpha\beta}$, определенного при равновесном поверхностном натяжении $\sigma_e^{\gamma\beta}$. Для равновесного коэффициента растекания всегда имеет место соотношение $s_e \le 0$.

Можно получить выражения, связывающие равновесные поверхностное натяжение и коэффициент растекания с неравновесными, относящимися к плоской "сухой" поверхности. Работа смачивания (здесь ее удобно не обезразмеривать) единицы площади "сухой" поверхности подложки жидкой фазой (т.е. пленкой бесконечной толщины), записывается аналогично (1.2) в виде $-\int_0^{\infty}\Pi(h)dh - \sigma^{\alpha\beta}$. Работа смачивания единицы площади "равновесной" поверхности плоской подложки, т.е. уже покрытой пленкой некоторой толщины $h_e$, тогда равна $-\int_{h_e}^{\infty}\Pi(h)dh - \sigma^{\alpha\beta}$. Отсюда, используя (1.4), получаем для плоской поверхности соотношения

$$s = \int_0^{\infty}\Pi(h)dh, \qquad (1.5)$$

$$s_e = \int_{h_e}^{\infty}\Pi(h)dh, \quad s_e = s - \int_0^{h_e}\Pi(h)dh, \qquad (1.6)$$

а также

$$\sigma_e^{\gamma\beta} = \sigma^{\gamma\beta} - \int_0^{h_e}\Pi(h)dh. \qquad (1.7)$$

## 2. АДСОРБЦИОННАЯ И ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНАЯ АСИМПТОТИКИ РАБОТЫ СМАЧИВАНИЯ И РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

Как видно из вышеизложенного, для оценки условий образования равномерной по толщине пленки важно знать начальный участок изотермы расклинивающего давления. Для достаточно тонкой пленки изотерма расклинивающего давления определяется адсорбционными свойствами поверхности. Отметим, что речь идет о полимолекулярной адсорбции, которая в системах с полным или частичным смачиванием всегда предшествует конденсации. В действительности четкой грани между этими явлениями нет, и адсорбция нескольких десятков молекулярных слоев уже может рассматриваться как конденсация. Для адсорбционных плоских пленок зависимость адсорбции $\Gamma$ от концентрации $n^{\beta}$ молекул пара в области начального участка изотермы адсорбции может быть представлена [7] в виде

$$\Gamma = K_{\Gamma}(n^{\beta})^{1/m}, \qquad (2.1)$$

где $K_{\Gamma}$ – некоторая постоянная, которую можно определить из эксперимента, параметр $m$ равен 1 для энергетически однородной адсорбирующей поверхности (изотерма Генри), а для энергетически неоднородной обычно не превышает 5 (изотерма Фрейндлиха). Эти изотермы достаточно универсальны (показатели зависят от энергетической однородности поверхности), а постоянная

$K_\Gamma$ зависит от типа поверхности и адсорбируемого вещества.

Конечно, в случае полимолекулярной адсорбции, реальная изотерма адсорбции отличается от изотермы (2.1) в области толщин, соответствующих равновесию с почти насыщенным и, тем более, пересыщенным паром. Это отличие будет обсуждаться ниже и, как будет показано, не повлияет на конечный результат.

Чтобы найти изотерму расклинивающего давления $\Pi(h)$, соответствующую изотерме адсорбции (2.1), определим выражение для химического потенциала пленки. Для этого рассмотрим пар, находящийся в равновесии с тонкой плоской пленкой. Химические потенциалы пара и пленки совпадают и равны $b = b_\infty + \ln(n^\beta/n_\infty^\beta)$, где $b_\infty$ и $n_\infty^\beta$ – соответственно безразмерный химический потенциал (выраженный в единицах $kT$) и концентрация насыщенного пара. Используя (2.1), перепишем эту формулу как $b = b_\infty + m\ln(h/l_A)$, где $l_A \equiv \equiv K_\Gamma(n_\infty^\beta)^{1/m}/n^\alpha$ – некоторая характерная толщина пленки, $n^\alpha$ – число молекул в единице объема жидкой фазы. Тогда для химического потенциала $b_R$ сферической пленки с внешним радиусом $R$, образованной вокруг сферического ядра радиуса $R_n$, с учетом капиллярного давления имеем

$$b_R = \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{kTn^\alpha R} + m\ln\frac{h}{l_A}, \qquad (2.2)$$

где $h \equiv R - R_n$. С другой стороны, из теории гетерогенной конденсации на полностью смачиваемых ядрах [1] известно, что

$$b_R = \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{kTn^\alpha R} - \frac{\Pi(h)}{kTn^\alpha}. \qquad (2.3)$$

Отсюда получаем асимптотику для $\Pi(h)$ в области малых толщин (или, для краткости, адсорбционную асимптотику)

$$\Pi(h) = -mn^\alpha kT\ln(h/l_A), \qquad (2.4)$$

Несмотря на знак "–", это положительная величина, поскольку данная асимптотика верна при $h < l_A$, когда логарифм отрицателен.

Используя (1.1), находим выражение для адсорбционной асимптотики работы смачивания ядра для $h \ll R_n$

$$f(h) = -4\pi R_n^2 hn^\alpha m\left(1 - \ln\frac{h}{l_A}\right) - \frac{4\pi R_n^2}{kT}\sigma^{\alpha\beta}. \qquad (2.5)$$

Такая асимптотика работы смачивания действует в области очень тонких пленок толщиной в единицы ангстрем, в то время как для более толстых пленок (толщиной в десяток ангстрем и более) работает экспоненциальная асимптотика работы смачивания, обусловленная структурными силами

$$f(h) = f_*[1 - C\exp(-h/l_S)], \qquad (2.6)$$

где $l_S$ – параметр, имеющий смысл корреляционной длины, $C$ – некая положительная постоянная. Формула (2.6) предполагает монотонное достижение предельного значения работы смачивания $f_*$. Как следует из (1.1) и (1.4), при этом $\Pi(h) \geq 0$ и $s > 0$.

Если считать, что экспоненциальная асимптотика верна вплоть до самых малых толщин пленки, как это делалось в [1], то можно сформулировать необходимое условие существования максимума на кривой химического потенциала конденсата в зародыше. Действительно, как следует из (1.1) и (2.6), производная $\Pi'(h)$ расклинивающего давления по толщине пленки равна

$$\Pi'(h) = \frac{kT}{4\pi R_n^2}\frac{f_* C}{l_S^2}\exp\left(-\frac{h}{l_S}\right). \qquad (2.7)$$

С учетом (2.3), (2.7) и (1.3) уравнение для радиуса $R_0$, соответствующего максимуму химического потенциала, имеет вид

$$\frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R_0^2} = \frac{|\Delta\sigma|C}{l_S^2}\exp\left(-\frac{R_0 - R_n}{l_S}\right). \qquad (2.8)$$

Постоянную $C$ можно найти из условия равенства нулю работы образования пленки нулевой толщины. Это дает

$$f_*(1 - C) + \frac{4\pi R_n^2}{kT}\sigma^{\alpha\beta} = 0. \qquad (2.9)$$

Выражая $f_*$ из (1.3), получаем

$$C = \frac{|\Delta\sigma| - \sigma^{\alpha\beta}}{|\Delta\sigma|} \equiv \frac{s}{|\Delta\sigma|}. \qquad (2.10)$$

Подставляя $C$ из (2.10) в уравнение (2.8), пренебрегая в левой части этого уравнения отличием $R_0$ от $R_n$ (считая $l_S \ll R_n$), в итоге находим

$$R_0 - R_n = l_S\ln\frac{sR_n^2}{2l_S^2\sigma^{\alpha\beta}}. \qquad (2.11)$$

Для обеспечения неравенства $R_0 > R_n$, необходимо выполнение условия

$$s > \frac{2l_S^2\sigma^{\alpha\beta}}{R_n^2}, \qquad (2.12)$$

которое вполне может быть нарушено при достаточно малом, но все же положительном коэффициенте растекания $s$. Если это неравенство нарушено,

максимум химического потенциала не реализуется при физически корректных (положительных) значениях толщины пленки.

Это неравенство, однако, надо понимать скорее как ограничение на применимость экспоненциальной асимптотики работы смачивания (2.6) при малых толщинах пленок, а не как реальное ограничение на коэффициент растекания, поскольку оно связано с конечной величиной $\Pi'(h)$ для экспоненциальной асимптотики при $h \longrightarrow 0$.

Так как в действительности $\Pi'(h) \longrightarrow -\infty$ при $h \longrightarrow 0$, то уравнение на максимум химического потенциала конденсата в зародыше всегда имеет физически корректный корень. Если он попадает в область очень тонких пленок, то использовать экспоненциальную асимптотику нельзя.

Таким образом, для определения термодинамических характеристик при достаточно малых толщинах пленки возникает необходимость использования каких-то других аппроксимаций, скажем, изотермы Генри или Фрейндлиха.

## 3. СШИВКА АДСОРБЦИОННОЙ И ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ АСИМПТОТИК РАБОТЫ СМАЧИВАНИЯ

Будем считать, что для очень тонких пленок работа смачивания определяется адсорбционной асимптотикой (2.5), а для достаточно толстых пленок – экспоненциальной асимптотикой (2.6). Проведем сшивку этих двух асимптотик: пусть существует толщина $h_p$, такая, что при $h < h_p$ работает адсорбционная аппроксимация (2.5), а при $h > h_p$ – экспоненциальная аппроксимация (2.6) работы смачивания с постоянной $C'$, вообще говоря, отличной от $C$. Будем требовать, чтобы сшивка была гладкой, т.е. чтобы работа смачивания и ее производная обладали непрерывностью в точке $h_p$ (требование непрерывности производной равносильно требованию непрерывности изотермы расклинивающего давления или кривой химического потенциала конденсата). Эти требования выражаются математически системой уравнений

$$\begin{cases} f_*\left[1 - C'\exp\left(-\dfrac{h_p}{l_S}\right)\right] = \\ = -4\pi R_n^2 mn^\alpha h_p\left(1 - \ln\dfrac{h_p}{l_A}\right) - \dfrac{4\pi R_n^2}{kT}\sigma^{\alpha\beta}, \\ f_*\dfrac{C'}{l_S}\exp\left(-\dfrac{h_p}{l_S}\right) = 4\pi R_n^2 mn^\alpha \ln\dfrac{h_p}{l_A}. \end{cases} \qquad (3.1)$$

Неизвестными в этой системе уравнений являются толщина $h_p$, на которой производится сшивка, постоянная $C'$. После подстановки значения $f_*$ из (1.3) и некоторых упрощений система принимает вид

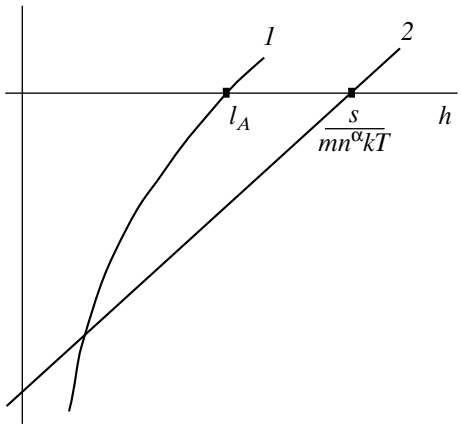



**Рис. 1.** Зависимость от толщины пленки левой (*1*) и правой (*2*) частей уравнения (3.3).

$$\begin{cases} |\Delta\sigma| C'\exp\left(-\dfrac{h_p}{l_S}\right) = -mn^\alpha kTh_p\left(1 - \ln\dfrac{h_p}{l_A}\right) + s, \\ |\Delta\sigma| C'\exp\left(-\dfrac{h_p}{l_S}\right) = -mn^\alpha kTl_S \ln\dfrac{h_p}{l_A}. \end{cases} \qquad (3.2)$$

Проанализируем условия разрешимости этой системы. Используя второе уравнение, можно исключить постоянную $C'$. Тогда первое уравнение в (3.2) будет иметь вид

$$(l_S + h_p)\ln\frac{h_p}{l_A} = h_p - \frac{s}{mn^\alpha kT}. \qquad (3.3)$$

Учитывая, что аппроксимация (2.5) верна при $h < l_A$, можно заключить, что физически корректные решения соответствуют отрицательным значениям левой части уравнения (3.3). Таким образом, возникает условие (см. рис. 1) физически корректной разрешимости уравнения (3.3), а вместе с ним и системы (3.2)

$$s > mn^\alpha kTl_A. \qquad (3.4)$$

По построению процедуры сшивки равенство (1.5) для начального коэффициента растекания выполняется автоматически, если сшивка возможна, т.е. если система (3.2) имеет физически корректное решение. Случай, когда $h_p > l_A$ и $C' < 0$, физически корректным мы не считаем.

Произведем оценки для воды при нормальных условиях. Поверхностное натяжение $\sigma^{\alpha\beta} = 70$ дин/см, $n^\alpha = 3.3 \times 10^{22}$ см$^{-3}$. Для комнатной температуры $kT = 4.2 \times 10^{-14}$ эрг. Тогда имеем $s/n^\alpha kT = (s/\sigma^{\alpha\beta}) \times 5.0 \times 10^{-8}$ см. Подставляя эту оценку в (3.4), находим

$$l_A < \frac{s}{m\sigma^{\alpha\beta}} \times 5 \text{ Å}. \qquad (3.5)$$

Пусть $h_p \ll l_A$, тогда можно в первом уравнении системы (3.2) пренебречь единицей по сравнению

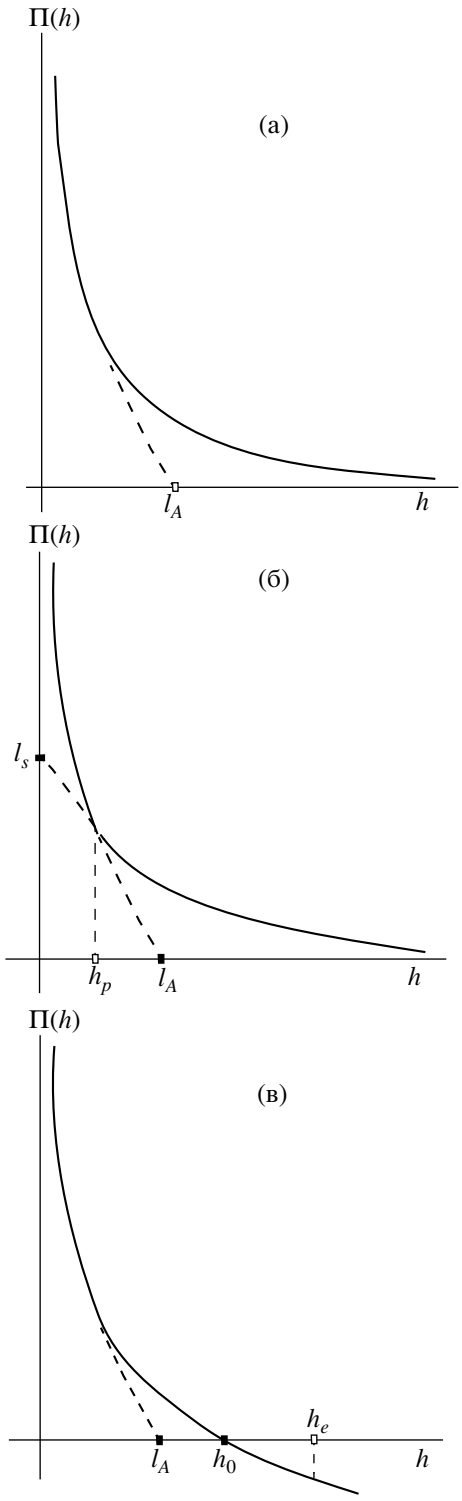



**Рис. 2.** Изотермы расклинивающего давления в случаях полного (а, б) и неполного (в) смачивания. Изотерма на рис. (б) получена методом сшивки.

с $\ln(h_p/l_A)$. Далее, используя второе уравнение, можно переписать первое уравнение в (3.2) так

$$-mn^{\alpha}kT(l_S + h_p)\ln\frac{h_p}{l_A} = s. \qquad (3.6)$$

При $h_p \ll l_S$ приближенное решение этого уравнения имеет вид

$$h_p = l_A\exp\left(-\frac{s}{mn^{\alpha}kTl_S}\right). \qquad (3.7)$$

Перепишем теперь равенство (3.6) следующим образом:

$$-mn^{\alpha}kTl_S\ln\frac{h_p}{l_A} \cong (|\Delta\sigma| - \sigma^{\alpha\beta})\left(1 - \frac{h_p}{l_S}\right). \qquad (3.8)$$

Отсюда, используя второе уравнение системы (3.2), получаем

$$C' = \frac{|\Delta\sigma| - \sigma^{\alpha\beta}}{|\Delta\sigma|}\left(1 - \frac{h_p}{l_S}\right)\exp\left(\frac{h_p}{l_S}\right) \cong \cong \frac{s}{|\Delta\sigma|}\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{h_p}{l_S}\right)^2\right]. \qquad (3.9)$$

Сравнивая (3.9) с (2.10) видим, что поправка к постоянной $C$, связанная с корректировкой экспоненциальной асимптотики для тонких пленок, имеет лишь второй порядок малости по $h_p/l_S$:

$$C' \cong C\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{h_p}{l_S}\right)^2\right], \qquad (3.10)$$

т.е. довольно мала.

## 4. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ОГРАНИЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА РАСТЕКАНИЯ

Смысл ограничения (3.4) можно понять, если принять во внимание равенство (1.5). Задавая поведение кривой $\Pi(h)$ при достаточно малых толщинах $h$ адсорбционной асимптотикой (2.4), мы тем самым задаем значение интеграла $\int_0^h \Pi(\xi)d\xi$ для малых $h$. В нашем случае этот интеграл положителен, так как аппроксимация (2.4) верна при $h < l_A$, где подынтегральная функция положительна. Важно, что поведение интеграла $\int_0^h \Pi(\xi)d\xi$ на этом интервале толщин определяется адсорбционными свойствами поверхности

$$\int_0^h \Pi(\xi)d\xi = -mn^{\alpha}kTh\ln\frac{h}{l_A} + mn^{\alpha}kTh. \qquad (4.1)$$

В действительности, изотерма расклинивающего давления становится отличной от (2.4) с приближением $h$ к $l_A$, причем это отличие особенно заметно в случае полного смачивания. На рис. 2а изображена качественно изотерма расклинивающего давления в случае полного смачивания, на рис. 2б – изотерма, полученная описанной выше процедурой сшивки (также соответствующая случаю полного смачивания), на рис. 2в представ-

лен случай неполного смачивания. На рис. 2а и 2в пунктиром изображена кривая (2.4) адсорбционной асимптотики расклинивающего давления в области, где она уже заметно отличается от реальной изотермы.

Даже если не предполагать, что при достаточно больших толщинах пленки работает экспоненциальная асимптотика, можно тем не менее получить ограничение (3.4). Это позволяет рассматривать случаи как полного, так и неполного смачивания. В случае полного смачивания верна оценка для всех $h > l_A$

$$\int_0^h \Pi(\xi)d\xi > \int_0^{l_A} \Pi(\xi)d\xi > mn^{\alpha}kTl_A. \qquad (4.2)$$

Достаточным условием неполного смачивания является существование такой толщины пленки $h_e$, при которой

$$\int_{h_e}^{\infty} \Pi(\xi)d\xi < 0, \qquad (4.3)$$

т.е. толщины, на которой коэффициент растекания становится отрицательным. Это же условие можно переписать, используя начальный коэффициент растекания $s$ и интеграл по начальному участку изотермы расклинивающего давления

$$\int_0^{\infty} \Pi(\xi)d\xi - \int_0^{h_e} \Pi(\xi)d\xi \equiv s - \int_0^{h_e} \Pi(\xi)d\xi < 0. \qquad (4.4)$$

Отсюда можно заключить, что достаточным условием неполного смачивания является существование такой толщины пленки $h_e$, при которой

$$s < \int_0^{h_e} \Pi(\xi)d\xi, \qquad (4.5)$$

а значит, необходимым условием полного смачивания является выполнение для любой толщины пленки $h$ условия

$$s > \int_0^{h} \Pi(\xi)d\xi. \qquad (4.6)$$

Отсюда, используя оценку (4.2), получаем (3.4) как необходимое условие полного смачивания.

Из приведенного рассуждения видно, что условие вида (3.4) не связано с конкретным выбором аппроксимации для начального участка изотермы $\Pi(h)$, а является общим. Конкретный вид изотермы адсорбции влияет лишь на величину правой части условия (3.4). Общим же фактом является то, что даже при положительном начальном коэффициенте растекания образующаяся пленка адсорбата (конденсата) может существенно изменить условия смачивания.

Основной величиной, характеризующей смачивание, является как раз коэффициент растекания. Можно ввести текущий коэффициент растекания, зависящей от толщины пленки

$$s_{ne}(h) = \int_h^{\infty} \Pi(\xi)d\xi. \qquad (4.7)$$

Индекс "*ne*" напоминает о том, что эта величина, вообще говоря, неравновесная.

Поведение изотермы расклинивающего давления, а вместе с ней и работы смачивания в области малых толщин пленки определяется однозначно выражением вида (2.1) или другими аналогичными изотермами полимолекулярной адсорбции. Также определено поведение величины $s - s_{ne}(h) = \int_0^h \Pi(\xi)d\xi$ в области малых $h$. Если окажется, что для некоторого $h$, попадающего в область применимости аппроксимации (2.4), выполнено условие $\int_0^h \Pi(\xi)d\xi > s$, это будет означать, что $s_{ne}(h) < 0$. А в этом случае при дальнейшей конденсации поверхность будет себя вести как частично смачиваемая, даже если начальный коэффициент растекания $s \equiv s_{ne}(0)$ был положительным.

Отметим, что использование толщины для описания адсорбционных пленок в некотором смысле формально; физический смысл имеет адсорбция, определенная корректно как для очень тонких адсорбционных, так и для более толстых пленок. Мы, однако, используем толщину, считая ее всегда пропорциональной адсорбции. Все проделанные выше операции можно переписать в терминах зависимости химического потенциала конденсата от адсорбции, используя выражение (2.3), связывающее расклинивающее давление с химическим потенциалом. Описанную выше процедуру сшивки следует понимать физически как сшивку асимптотик химического потенциала конденсата по адсорбции.

## 5. ОБРАЗОВАНИЕ НЕРАВНОМЕРНОЙ ПО ТОЛЩИНЕ ПЛЕНКИ И ОГРАНИЧЕНИЕ НА РАЗМЕР ЯДРА

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

$$P_L - \Pi = \Delta P \equiv P^{\alpha} - P^{\beta} = \text{const}, \qquad (5.1)$$

где $P_L$ и $\Pi$ – локальные значения лапласова и расклинивающего давлений соответственно.

Допустим теперь, что образующийся в случае частичного смачивания профиль неравномерной

по толщине пленки на искривленной подложке (т.е. на твердом ядре) имеет, аналогично случаю плоской подложки, вид тонкой равномерной пленки, находящейся в контакте с каплей-линзочкой. В верхней части эта капля представляет собой почти сферический сегмент и имеет некоторый радиус кривизны $R_d$; лапласово давление в этой части много больше расклинивающего давления, поэтому $R_d \cong 2\sigma^{\alpha\beta}/\Delta P$. Более точно,

$$\frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R_d} - \Pi(H) = \Delta P, \qquad (5.2)$$

где $H$ – толщина слоя жидкости в верхней части линзочки.

В нижней же части этой капли находится переходная зона от мениска к пленке равномерной толщины, в которой существенны как лапласово, так и расклинивающее давления. Для пленки равномерной толщины $h_e$ на поверхности ядра радиуса $R_n$ можно записать

$$\frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R_n + h_e} - \Pi(h_e) = \Delta P. \qquad (5.3)$$

Таким образом,

$$\frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R_d} - \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R_n + h_e} = \Pi(H) - \Pi(h_e). \qquad (5.4)$$

Левая часть этого уравнения в рассматриваемом случае положительна, значит положительной должна быть и правая часть. Это накладывает некоторые ограничения на возможный вид изотермы расклинивающего давления. Так, сразу видно, что монотонно убывающая изотерма $\Pi(h)$ не может удовлетворять уравнению (5.4).

Рассматривая предельный случай плоской подложки ($R_n \longrightarrow \infty$), видим, что для образования капли-линзочки в таком случае необходимо, чтобы кривая $\Pi(h)$ имела отрицательный участок.

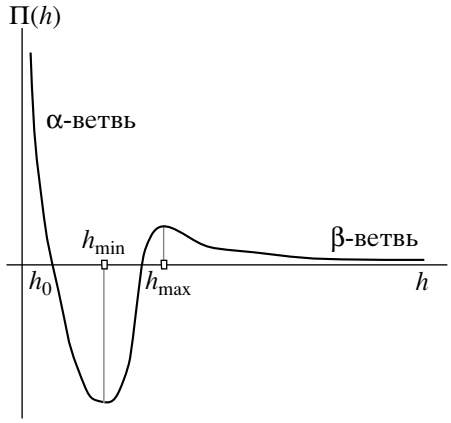



**Рис. 3.** Типичная изотерма расклинивающего давления для случая частичного смачивания.

Действительно, при неограниченном росте $R_d$ контактный угол стремится к постоянной величине, а значит, толщина $H$ будет прямо пропорциональна $R_d$. При этом величина $\Pi(H)$ будет убывать довольно быстро (обычно степенным образом с показателем больше 2), что дает из (5.4) условие $\Pi(h_e) < 0$.

Типичный вид изотермы расклинивающего давления в случае частичного смачивания приведен на рис. 3. Возможен также случай, когда на изотерме нет положительной β-ветви. Для кривой на рис. 3 уравнение (5.4) приводит к двум существенным ограничениям. Рассмотрим их ниже.

**Ядра малых размеров.** Если толщина пленки $h$ настолько мала, что попадает на α-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 (5.4). В случае отсутствия положительной β-ветви расслоения не будет при условии $\Pi(h) > 0$. Обычно, однако, на α-ветви значения расклинивающего давления столь велики, что ограничения $\Pi(h) > \Pi(h_{max})$ и $\Pi(h) > 0$ на толщину пленки практически идентичны. Поэтому дальше для простоты будем понимать под таким ограничением неравенство $\Pi(h) > 0$.

Если ядро настолько мало, что зародыш, отвечающий максимуму химического потенциала, попадает в указанную область очень тонких пленок, расслоение может произойти только в процессе дальнейшего роста зародыша. При этом пороговое пересыщение, дающее условие безбарьерной нуклеации, а также кривая химического потенциала и работы образования зародыша в окрестности критического размера в предпороговой области пересыщений определяются так же, как и в случае конденсации на полностью смачиваемых ядрах.

Найдем количественное условие, соответствующее этому случаю. Согласно (2.3), толщина пленки $h_{th}$ для зародыша с максимальным (пороговым) значением химического потенциала будет определяться равенством

$$\Pi'(h_{th}) = -\frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{(R_n + h_{th})^2}. \qquad (5.5)$$

Считая производную $\Pi'(h)$ монотонно растущей на α-ветви, запишем условие попадания критического зародыша в указанную область малых толщин пленки в виде $\Pi'(h_{th}) < \Pi'(h_0)$, где $h_0$ – наименьший корень уравнения $\Pi(h) = 0$, т.е.

$$\frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{(R_n + h_{th})^2} > -\Pi'(h_0). \qquad (5.6)$$

А это условие сводится к ограничению на $R_n$ сверху

$$R_n + h_{th} < \sqrt{-\frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{\Pi'(h_0)}}. \quad (5.7)$$

Такое ограничение не возникает при выполнении условий (2.12) и (3.4) применимости экспоненциальной аппроксимации (2.6) для полностью смачивающих пленок.

По данным Дерягина и Зорина [8], для пленок воды на поверхности стекла $h_0 \simeq 70$ Å, $\Pi'(h_0) \simeq -7 \times \times 10^{13}$ дин/см$^3$, что дает условие $R_n + h_{th} < 140$ Å. Поскольку $h_{th} \le h_0 = 70$ Å, это соответствует очень малым ядрам, почти выходящим за условия применимости понятия расклинивающего давления для описания свойств тонких пленок на ядрах.

**Ядра больших размеров.** Обозначим через $\Delta\Pi$ разность между значениями расклинивающего давления в максимуме и минимуме изотермы. Для изотермы на рис. 3 это означает $\Delta\Pi = \Pi(h_{max}) - \Pi(h_{min})$. В случае отсутствия положительной $\beta$-ветви $\Delta\Pi = = -\Pi(h_{min})$.

Поскольку $\Pi(H) - \Pi(h_e) \le \Delta\Pi$, можно используя (5.4), написать следующее неравенство:

$$\frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R_d} - \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R_n + h_e} \le \Delta\Pi. \quad (5.8)$$

Знак равенства здесь соответствует предельному случаю $h_e = h_{min}$, $H = h_{max}$.

Считая $h_e \ll R_n$, можно переписать это неравенство в виде

$$\frac{R_n}{R_d} - 1 \le \frac{R_n \Delta\Pi}{2\sigma^{\alpha\beta}}. \quad (5.9)$$

Проанализируем это неравенство. 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, это отвечает ситуации, когда лапласово давление подавляет тонкую структуру расклинивающего давления. В ситуации же, когда $R_n \gg R_d$, из (5.9) имеем

$$R_d \gtrsim \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{\Delta\Pi} \quad (5.10)$$

и соответственно

$$R_n \gg \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{\Delta\Pi}. \quad (5.11)$$

Согласно [2], для пленок воды на кварце $\Delta\Pi \simeq \simeq 5 \times 10^3$ дин/см$^2$; поверхностное натяжение воды составляет $\sigma^{\alpha\beta} = 70$ дин/см. Таким образом, отношение $\sigma^{\alpha\beta}/\Delta\Pi \simeq 10^{-2}$ см, и условие (5.11) на $R_n$ принимает вид $R_n \gg 10^{-2}$ см.

Когда же радиус $R_d$ превосходит $R_n$, приходим к неравенству

$$R_n \lesssim \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{\Delta\Pi} \quad (5.12)$$

как условию равномерного растекания жидкой пленки по ядру. Очевидно, что неравенство (5.12) является только достаточным условием. Заметим, что чем больше $\Delta\Pi$, т.е. чем глубже минимум (чем больше краевой угол), тем меньше диапазон размеров ядер, удовлетворяющих условию (5.12).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, подведем итоги представленного в статье исследования. При выполнении условий (2.12) и (3.4), накладываемых на начальное значение коэффициента растекания, существует диапазон размеров ядер конденсации, в котором в теории нуклеации может быть использована экспоненциальная аппроксимация (2.6) работы смачивания ядра. При нарушении условия (2.12) в расчетах может быть использована адсорбционная асимптотика (2.5) работы смачивания ядра. При нарушении условия (3.4) диапазон размеров ядер конденсации, в котором в теории нуклеации равномерных по толщине пленок работают адсорбционная и экспоненциальная асимптотики для расклинивающего давления, существенно ограничен условием (5.7). Тем не менее процесс гетерогенной нуклеации, идущей через образование равномерных пленок на ядрах, остается возможным во всем интервале размеров ядер, удовлетворяющих достаточному условию (5.12) (даже и в случае веществ с конечными краевыми углами). Если условие (3.4) не выполняется для ядер, размеры которых удовлетворяют неравенству (5.11), то зарождение капель на них будет происходить в виде линзочек.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания (грант № 97-0-14.2-31).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Widom B.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1996. V. 65. P. 71.
2. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
3. *Churaev N.V., Starov V.M., Derjaguin B.V.* // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 89. № 1. P. 16.
4. *Indekeu J.O.* // Physica A. 1992. V. 183. P. 439.
5. *Kuni F.M., Shchekin A.K., Grinin A.P.* Nucleation theory and applications / Eds Schmeltzer J.W.P., Röpke G., Priezzhev V.B. Dubna: JINR, 1999. P. 208.
6. *Куни Ф.М., Щёкин А.К., Гринин А.П.* // Коллоид. журн. 2000 (в печати).
7. *Donohue M.D., Aranovich G.L.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1998. V. 76–77. P. 137.
8. *Дерягин Б.В., Зорин З.М.* // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 10. С. 1755.