Д.В.Татьяненко, А.К.Щекин. Нуклеация на частично смачиваемых аэрозольных ядрах с отрицательным линейным натяжением.
Сборник статей «Естественные и антропогенные аэрозоли 2»,
под ред. Л.С.Ивлева.
СПб, Изд-во НИИ Химии СПбГУ, с.28-36, 2000.

Нуклеация на частично смачиваемых аэрозольных ядрах с отрицательным линейным натяжением

Д.В. Татьяненко, А.К. Щёкин

Рассмотрена зависимость химического потенциала конденсата от размера зародыша при нуклеации пересыщенных паров на частично смачиваемых аэрозольных ядрах и на плоских поверхностях. Зародыши новой фазы представляют собой сидящие капли-линзочки, для которых учитывается линейное натяжение вдоль линии трехфазного контакта. Показано, что безбарьерное зарождение линзочек в случае отрицательного линейного натяжения, впервые описанное Шелудко, требует достаточно больших абсолютных значений линейного натяжения. Однако, аналитические оценки линейного натяжения, полученные в рамках общего подхода, выражающего линейное натяжение и краевой угол как функционалы расклинивающего давления в тонких пленках, для простой модельной изотермы расклинивающего давления оказываются несовместимы с этим условием. Отмечается, что для окончательного ответа на вопрос о возможности безбарьерной нуклеации линзочек требуется учет зависимости линейного натяжения от размера зародыша или прямые численные расчеты химического потенциала конденсата в зародыше при характерных изотермах расклинивающего давления.

Введение

При рассмотрении нуклеации в пересыщенных парах на нерастворимых аэрозольных частицах (ядрах) обычно считается, что наибольшей конденсационной активностью, т.е. способностью обеспечить конденсацию пара при наименьших пересыщениях пара, обладают полностью смачиваемые ядра. В случае полного смачивания происходит образование равномерной по толщине жидкой плёнки, покрывающей ядро. В процессе нуклеации толщина этой плёнки растёт.

Характерной чертой гетерогенной нуклеации на смачиваемых ядрах является существование порогового пересыщения пара, выше которого нуклеация идёт по безбарьерному механизму. Это означает, что при пересыщениях выше порогового значения любая плёнка, образующаяся на поверхности аэрозольной частицы, монотонно увеличивается по толщине. Таким образом, в отличие от гомогенной нуклеации, в этом случае не существует энергетического барьера, который должен быть преодолён зародышем новой фазы, чтобы в дальнейшем устойчиво расти [1].

Если ядро является частично смачиваемым, то более вероятно образование на его поверхности не сплошной плёнки, а отдельных капель-линзочек, образующих некоторый краевой угол с поверхностью ядра. Теория нуклеации для этого случая была дана Флетчером [2] и являлась обобщением теории Фольмера нуклеации на частично смачиваемой плоской подложке. В [2] предполагалось, что нуклеация в такой системе всегда идёт по гомогенному типу, т.е. для образования критического зародыша необходимо преодолеть некоторый энергетический барьер, для расчета которого достаточно обычного капиллярного приближения.

Более поздние исследования [3–5] включали также учёт линейного натяжения по периметру линзочки-зародыша. В работе Шелудко [4] было показано, что если линейное натяжение отрицательно, то механизм нуклеации существенно меняется. Новый механизм допускает теперь с ростом пересыщения пара переход к безбарьерному зарождению линзочек. Это означает существование порогового пересыщения пара даже в случае конденсации на не вполне смачиваемых частицах.

В упомянутых работах для описания нуклеации на частично смачиваемых поверхностях и ядрах использовался феноменологический подход, в рамках которого форма зародыша представляет собой сферический сегмент, находящийся на поверхности твёрдой подложки (или ядра). Все поверхностные натяжения считаются равными равновесным значениям для границ макроскопических фаз. Все избыточные значения термодинамических потенциалов, соответствующие переходной зоне в области трёхфазного контакта, относятся к линии контакта, и тем самым вводится феноменологическое линейное натяжение. Такой подход неявно предполагает, что переходная зона в области трёхфазного контакта мала по сравнению с размерами капли-линзочки. Это хорошо видно в более детальной теории трехфазного контакта, где точный профиль переходной зоны и представление о расклинивающем давлении в тонких жидких прослойках используются для нахождения линейного натяжения [6,7].

Предметом данного сообщения является исследование условий применимости теории Шелудко [4] для описания нуклеации на частично смачиваемых нерастворимых аэрозольных ядрах с участием отрицательного линейного натяжения. При этом мы будем использовать аналитические оценки для линейного натяжения и краевого угла, сделанные на основе модельных представлений о расклинивающем давлении в тонких жидких пленках.

1. Модифицированное уравнение Юнга

Рассмотрим каплю-линзочку в виде сферического сегмента на сферическом ядре, образующую краевой угол на линии трехфазного контакта. Будем предполагать, что в системе есть ненулевое линейное натяжение τ; зависимостью его от радиуса кривизны контактной линии r будем пренебрегать. Тогда уравнение, связывающее краевой угол θ с радиусом основания капли на поверхности сферы (модифицированное уравнение Юнга), согласно [8], имеет вид

$$\sigma^{\alpha\beta}\cos\theta = \sigma_e^{\gamma\beta} - \sigma^{\gamma\alpha} - \frac{\tau}{r}\cos\varphi, \qquad (1)$$

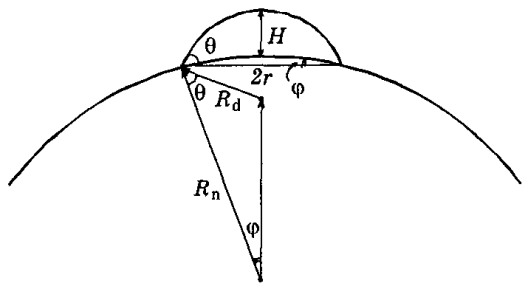


Рис. 1. Капля-линзочка радиуса кривизны R_d на поверхности ядра радиуса R_n.

угол φ и другие геометрические параметры показаны на рис. 1. В нашем случае фаза α – это образующийся конденсат, фаза β – пар, фаза γ – твёрдое ядро аэрозольной частицы; $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\gamma\alpha}$, $\sigma_e^{\gamma\beta}$ – равновесные натяжения соответствующих межфазных поверхностей.

Рассматривая каплю с бесконечно большим радиусом основания, можно определить предельный угол смачивания θ_∞, который зависит только от натяжений межфазных поверхностей, пересекающихся на контактной линии:

$$\sigma^{\alpha\beta}\cos\theta_\infty = \sigma_e^{\gamma\beta} - \sigma^{\gamma\alpha}. \qquad (2)$$

Таким образом, в качестве независимых параметров можно использовать, например, поверхностное натяжение $\sigma^{\alpha\beta}$ и предельный краевой угол θ_∞. Тогда уравнение (1) может быть записано в виде

$$\cos\theta_\infty - \cos\theta = \frac{\tilde{\tau}}{r}\cos\varphi, \qquad (3)$$

где $\tilde{\tau} \equiv \tau/\sigma^{\alpha\beta}$. Учитывая, что

$$r = R_n \sin\varphi = R_d \sin(\theta + \varphi), \qquad (4)$$

можно выразить φ через R_n, R_d, θ:

$$\operatorname{ctg}\varphi = \frac{R_n}{R_d \sin\theta} - \operatorname{ctg}\theta. \qquad (5)$$

В свою очередь, радиус контактной линии r связан с углом φ первым из равенств (4). Отсюда имеем

$$\frac{1}{R_d} = \frac{1}{\tilde{\tau}}(\cos\theta_\infty - \cos\theta)\sin\theta + \frac{\cos\theta}{R_n}. \qquad (6)$$

2. Зависимость химического потенциала конденсата от числа молекул в зародыше

Средняя кривизна поверхности капли равна $2/R_d$. Она по формуле Лапласа определяет разность давлений в конденсате и паро-газовой среде в равновесии. Величина разности давлений, в свою очередь, связана с разностью химических потенциалов соотношением Гиббса–Дюгема. В приближении несжимаемости конденсата в зародыше мы можем вычислить изменение его химического потенциала как

$$\Delta\mu \equiv \mu^\alpha - \mu_\infty = \frac{2v^\alpha\sigma^{\alpha\beta}}{R_d}, \qquad (7)$$

где μ_∞ – химический потенциал конденсата при равновесии жидкой и газовой фазы с плоской границей раздела. Видим из (7), что величина $1/R_d$ однозначно связана с химическим потенциалом конденсата в линзочке.

Следуя [4], рассмотрим величину $1/R_d$ как функцию краевого угла θ. Ввиду (6) производная $(1/R_d)_\theta$ равна

$$\left(\frac{1}{R_d}\right)_\theta = \frac{1}{\tilde{\tau}}(\cos\theta_\infty\cos\theta + 1 - 2\cos^2\theta) - \frac{\sin\theta}{R_n}. \qquad (8)$$

Отсюда находим уравнение на точки экстремумов химического потенциала:

$$2\cos^2\theta - \cos\theta_\infty\cos\theta - 1 + \frac{\tilde{\tau}}{R_n}\sin\theta = 0. \qquad (9)$$

Если ядро достаточно крупное, $\tilde{\tau} << R_n$, и последнее слагаемое мало. В этом случае формулы (6) и (8) упрощаются:

$$\frac{1}{R_d} = \frac{1}{\tilde{\tau}}(\cos\theta_\infty - \cos\theta)\sin\theta, \qquad (10)$$

$$\left(\frac{1}{R_d}\right)_\theta = \frac{1}{\tilde{\tau}}(\cos\theta_\infty\cos\theta + 1 - 2\cos^2\theta). \qquad (11)$$

Можно легко найти корни $\theta_{m1,m2}$ уравнения $1/R_d = 0$, соответствующие экстремумам $1/R_d$ как функции краевого угла θ:

$$\cos\theta_{m1,m2} = \frac{1}{4}\left(\cos\theta_\infty \mp \sqrt{8 + \cos^2\theta_\infty}\right). \qquad (12)$$

Здесь θ_{m1} соответствует знаку «–», θ_{m2} – знаку «+». Нетрудно увидеть, что в интересующем нас интервале $0 < \theta < \pi$ корни $\theta_{m1} > \theta_\infty$, $\theta_{m2} < \theta_\infty$ (см. рис. 2). Для определения типа экстремумов найдём вторую производную $(1/R_d)_{\theta\theta}$:

$$\left(\frac{1}{R_d}\right)_{\theta\theta} = \frac{1}{\tilde{\tau}}\left(4\cos\theta - \cos\theta_\infty\right)\sin\theta. \qquad (13)$$

Подставив сюда $\theta_{m1,m2}$ из (12), получаем

$$\left(\frac{1}{R_d}\right)_{\theta\theta}\Bigg|_{\theta_{m1,m2}} = \mp\frac{1}{\tilde{\tau}}\sqrt{8+\cos^2\theta_\infty}\,\sin\theta_{m1,m2}. \qquad (14)$$

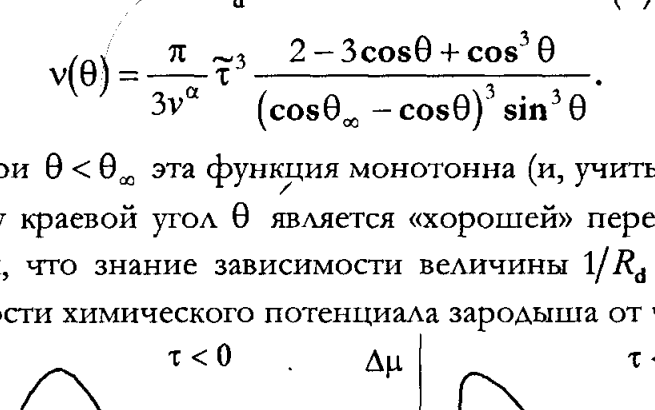


Рис. 2. Две точки экстремума химического потенциала θ_{m1} и θ_{m2} в зависимости от предельного краевого угла θ_∞.

Таким образом, при $\tau > 0$ угол θ_{m1} соответствует максимуму, θ_{m2} – минимуму. При $\tau < 0$, наоборот, θ_{m1} соответствует минимуму, а θ_{m2} – максимуму.

С другой стороны, из уравнения (3) и условия положительности r можно заключить, что физический смысл при $\tau > 0$ имеют лишь углы $\theta > \theta_\infty$, а при $\tau < 0$ – углы $\theta < \theta_\infty$. Поэтому правильно говорить, что $1/R_d$ как функция краевого угла θ имеет один экстремум: при $\tau > 0$ она имеет максимум в θ_{m1}, при $\tau < 0$ – максимум в θ_{m2}.

Найдём количество молекул ν в капле на плоской подложке как функцию R_d и θ:

$$\nu = \frac{\pi}{3v^\alpha}R_d^3\left(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta\right). \qquad (15)$$

Учитывая уравнение (10), можно исключить R_d и найти зависимость $\nu(\theta)$:

$$\nu(\theta) = \frac{\pi}{3v^\alpha}\tilde{\tau}^3\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{\left(\cos\theta_\infty - \cos\theta\right)^3\sin^3\theta}. \qquad (16)$$

Можно показать, что при $\theta < \theta_\infty$ эта функция монотонна (и, учитывая ограничение, связанное со знаком τ, возрастает), поэтому краевой угол θ является «хорошей» переменной для описания размера зародыша. С учетом (7) видим, что знание зависимости величины $1/R_d$ от текущего краевого угла θ эквивалентно знанию зависимости химического потенциала зародыша от числа молекул в нем.



Рис. 3. Зависимость химического потенциала зародыша от числа молекул в зародыше в случае отрицательного (*a*) и положительного (*b*) линейного натяжения.

Таким образом, можно утверждать, что при отрицательном линейном натяжении зависимость химического потенциала зародыша от числа молекул имеет максимум (рис. 3*a*), как и в случае гетерогенной нуклеации на смачиваемых частицах [1]. Если пересыщение ниже порогового (т.е. химический потенциал пара ниже максимума химического потенциала зародыша), то существуют два равновесных с паром зародыша: один из них устойчивый, другой неустойчивый. При пересыщении выше порогового не существует равновесных с паром зародышей, и нуклеация происходит безбарьерно.

При $\theta > \theta_\infty$, напротив, функция $\nu(\theta)$ имеет экстремум (учитывая ограничение, связанное со знаком τ, можно сказать, что это минимум). В этом случае краевой угол θ перестаёт быть «хорошей»

переменной для описания размера зародыша, т.к. он не связан однозначно с количеством молекул в зародыше. Это хорошо видно из рис. 3*b*, построенного параметрически.

Несмотря на то, что и в этом случае химический потенциал имеет максимум, при пересыщениях ниже порогового не существует устойчивого равновесного с паром зародыша [9], а значит невозможен безбарьерный механизм нуклеации.

3. Условия применимости теории Шелудко

Изложенная выше макроскопическая феноменологическая теория предполагает, что линейное натяжение для линии трехфазного контакта по периметру капли-линзочки вполне определено и не зависит от размера капли. Очевидно, эти допущения требуют, чтобы переходная зона между мениском и адсорбционной плёнкой, а вместе с ней и соответствующие избытки термодинамических потенциалов, были локализованы в области контактной линии, т.е. чтобы переходная зона между тонкой смачивающей плёнкой на поверхности ядра и мениском была малой по сравнению с размерами самой капли-линзочки. Это диктуется, во-первых, приближенным описанием формы капли как сферического сегмента, во-вторых, выражением (7) для химического потенциала зародыша, также использующим эту сферичность. Кроме того, более детальная теория линейного натяжения, использующая точный профиль переходной зоны для его вычисления, требует малости толщины переходной зоны по сравнению с высотой капли [6].

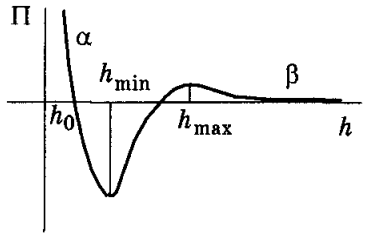


Рис. 4. Типичная изотерма расклинивающего давления для случая частичного смачивания; α-ветвь изотермы соответствует структурным силам, β-ветвь – молекулярным и электростатическим силам [11].

Толщина переходной зоны (расстояние от поверхности подложки или ядра, на котором заканчивается переходная зона) имеет некоторую характерную величину $H_{\mathbf{trans}}$, которая может быть определена из изотермы расклинивающего давления. Характерный вид изотермы для случая частичного смачивания изображен на рис. 4.

Значение $H_{\mathbf{trans}}$ можно определить так, чтобы расклинивающим давлением на этой толщине уже можно было бы пренебрегать по сравнению с лапласовым давлением. Более точно величину $H_{\mathbf{trans}}$ можно определить, исходя из упрощённой одномерной задачи о равновесии тонкой смачивающей плёнки с бесконечно большим объёмом жидкости [10]. В такой системе локальный угол наклона $\theta_{\mathbf{loc}}$ профиля толщины плёнки определяется выражением

$$\cos\theta_{\mathbf{loc}} = 1 + \int_{h_0}^{h} \Pi(\xi)\,d\xi, \tag{17}$$

где h – локальная толщина плёнки, h_0 – толщина смачивающей плёнки, равновесной с объёмной фазой. Краевой угол θ_∞ определяется по формуле (17) при $h \to \infty$.

Критерием выхода из переходной зоны можно считать малое отличие локального угла наклона $\theta_{\mathbf{loc}}$ от краевого угла θ_∞. Это даёт

$$\left| \int_{h}^{\infty} \Pi(\xi)\,d\xi \right| << 1 - \cos\theta_\infty. \tag{18}$$

Таким образом, $H_{\mathbf{trans}}$ может быть определена как минимальная толщина, удовлетворяющая условию (18) и приходящаяся на β-ветвь изотермы расклинивающего давления (см. рис. 4).

Требование малости переходной зоны может накладывать ограничение на применимость полученного результата о наличии максимума на кривой химического потенциала и возможности безбарьерной нуклеации.

Высота капли $H = R_{\mathrm{d}}(1 - \cos\theta)$ может быть аналогично (16) выражена только через θ с использованием уравнения (10):

$$H(\theta) = \tilde{\tau}\frac{1-\cos\theta}{(\cos\theta_\infty - \cos\theta)\sin\theta} = \frac{\tilde{\tau}}{\cos\theta_\infty - \cos\theta}\sqrt{\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}}. \tag{19}$$

С ростом θ от 0 до θ_∞, что соответствует отрицательному линейному натяжению, $H(\theta)$ монотонно возрастает.

Для того, чтобы приведённые рассуждения были корректными, необходимо потребовать малости толщины переходной зоны по крайней мере по сравнению со значением высоты капли в окрестности точки максимума химического потенциала θ_{m2}. С учётом (12) высота H_{m2} капли в этой точке определяется выражением

$$H_{m2} = \frac{4\tilde{\tau}}{3\cos\theta_\infty - \sqrt{8+\cos^2\theta_\infty}} \sqrt{\frac{4-\cos\theta_\infty - \sqrt{8+\cos^2\theta_\infty}}{4+\cos\theta_\infty + \sqrt{8+\cos^2\theta_\infty}}}. \qquad (20)$$

Это выражение монотонно убывает как функция предельного краевого угла θ_∞ до значения $-2\sqrt{3}\tilde{\tau}/9$ при $\theta_\infty = \pi$. При $\theta_\infty \to 0$ функция ведёт себя как

$$H_{m2} \cong -\frac{\sqrt{3}}{2\theta_\infty}\tilde{\tau}. \qquad (21)$$

Выполнение требуемого для применимости теории Шелудко условия

$$H_{m2} > H_{trans} \qquad (22)$$

зависит от соотношения между величинами $\tilde{\tau}$ и H_{trans}, а также от величины краевого угла θ_∞. Если, например, принять для воды на поверхности кварца $\tau \sim -10^{-5}$ дин, $\sigma^{\alpha\beta} = 70$ дин/см, то $\tilde{\tau} \sim -10^{-7}$ см. В то же время $H_{trans} \gtrsim 10^{-5}$ см, т.е. намного больше по абсолютной величине. Это приводит к тому, что условие (22) может быть выполнено лишь при достаточно малых углах θ_∞:

$$\theta_\infty < -\frac{\sqrt{3}\tilde{\tau}}{2H_{trans}}. \qquad (23)$$

Таким образом, для воды на кварце это условие было бы выполнено лишь при $\theta_\infty < 10^{-2}$, в то время как в действительности $\theta_\infty \sim 10^{-1}$.

Это условие можно понимать также как условие снизу на абсолютную величину линейного натяжения:

$$|\tau| > \frac{2H_{trans}}{\sqrt{3}\sigma^{\alpha\beta}}\theta_\infty. \qquad (24)$$

То есть для того, чтобы безбарьерная нуклеация по механизму, описанному Шелудко [4], была возможна, необходимо, чтобы абсолютное значение линейного натяжения было достаточно большим.

4. Учёт кривизны ядра

В приведенных выше рассуждениях мы пренебрегли кривизной ядра. Покажем теперь, что это не сказывается существенно на полученном условии (24). Если в левой части уравнения (9) предполагать малость последнего слагаемого, то можно использовать итерационную схему для нахождения положения точек экстремума. В качестве нулевого приближения можно использовать соответствующее решение (12) для плоского случая. Мы получаем тогда квадратное уравнение:

$$2\cos^2\theta - \cos\theta_\infty\cos\theta - 1 + \frac{\tilde{\tau}}{R_n}\sin\theta^{(0)} = 0, \qquad (25)$$

где через $\theta^{(0)}$ обозначено нулевое приближение. Имеем таким образом в первом приближении

$$\cos\theta_{m1,m2} = \frac{1}{4}\left(\cos\theta_\infty \mp \sqrt{8+\cos^2\theta_\infty - 8\frac{\tilde{\tau}}{R_n}\sin\theta^{(0)}_{m1,m2}}\right) \approx$$
$$\approx \frac{1}{4}\left[\cos\theta_\infty \mp \left(\sqrt{8+\cos^2\theta_\infty} - 4\frac{\tilde{\tau}}{R_n\sqrt{8+\cos^2\theta_\infty}}\sin\theta^{(0)}_{m1,m2}\right)\right], \qquad (26)$$

где $\theta^{(0)}_{m1,m2}$ – соответствующий корень в плоском случае. Здесь, как и в формуле (12), индекс «m1» соответствует знаку «–», «m2» – знаку «+».

Аналогично тому, как это делалось в плоском случае, можно показать, что $1/R_d$ как функция краевого угла θ имеет один экстремум: при $\tau > 0$ это максимум в θ_{m1}, при $\tau < 0$ – максимум в θ_{m2}. Поскольку для нас наибольший интерес представляет случай $\tau < 0$, будем рассматривать корень θ_{m2}.

Из полученного ранее условия применимости теории Шелудко в плоском случае следует, что имеет смысл рассматривать лишь достаточно малые углы θ_∞. Это заметно упростит дальнейшие вычисления. В этом случае $\theta^{(0)}_{m2} \approx \theta_\infty/\sqrt{3}$, и тогда

$$\theta_{m2}^2 \approx \frac{\theta_\infty^2}{3} + \frac{2\tilde{\tau}}{3\sqrt{3}R_n}\theta_\infty. \qquad (27)$$

Отсюда видно, что результаты «плоской» теории применимы для конденсации на сферическом ядре при условии

$$\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{\tilde{\tau}}{R_n} << \theta_\infty. \qquad (28)$$

Комбинируя его с условием (23) применимости теории Шелудко для плоского случая, получаем, что в пределах применимости теории Шелудко кривизной ядра можно пренебречь, если

$$R_n >> H_{trans}. \qquad (29)$$

Смысл этого условия достаточно понятен: высота капли, соответствующей максимуму химического потенциала (которая в рамках условия применимости теории Шелудко должна быть больше H_{trans}) действительно должна быть существенно меньше размера ядра, чтобы систему можно было считать квазиплоской.

Это условие не является слишком жёстким, оно лишь ограничивает наше рассмотрение случаем достаточно крупных аэрозольных частиц. Кроме того, надо учесть, что существует подобное условие, т.е. ограничение снизу на размер ядра, связанное с самой возможностью формирования капли-линзочки, находящейся в равновесии с тонкой смачивающей плёнкой, покрывающей поверхность ядра [12, 13]. Это ограничение выглядит как

$$R_n >> \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{\Delta\Pi}, \qquad (30)$$

где $\Delta\Pi \equiv \Pi(h_{max}) - \Pi(h_{min})$ (см. рис. 4). Обычно это ограничение более жёсткое, чем условие (29).

5. Оценки отрицательного линейного натяжения для простой модельной изотермы расклинивающего давления

Зная изотерму расклинивающего давления $\Pi(h)$, можно вычислить линейное натяжение и оценить условие (24) применимости теории Шелудко. В силу того, что эта изотерма имеет, как правило, довольно сложный вид, задача в общем случае решается только численно. Кроме того, вся изотерма обычно неизвестна в силу экспериментальных трудностей, с которыми сопряжено измерение отрицательных значений расклинивающего давления, особенно на участке возрастания [11].

Можно, однако, рассматривать модельные изотермы, имеющие те или иные черты, характерные для реальных систем с частичным смачиванием.

Согласно [7], предельное значение линейного натяжения, соответствующее бесконечно большой капле, вычисляется по формуле

$$\tau = \sigma^{\alpha\beta}\int_{h_0}^{\infty}\left[\sqrt{(2-\tilde{V})\tilde{V}} - \sqrt{(2-\tilde{E})\tilde{E}}\right]dh, \qquad (31)$$

где $\tilde{E} \equiv 1 - \cos\theta_\infty$, а $\tilde{V}(h)$ – так называемый *межповерхностный потенциал*, обезразмеренный на $\sigma^{\alpha\beta}$ (см. рис. 5*a*). Он связан с изотермой расклинивающего давления следующим образом

$$\tilde{V}(h) = -\frac{1}{\sigma^{\alpha\beta}}\int_{h_0}^{h}\Pi(\xi)d\xi. \qquad (32)$$

Учитывая (17), заключаем

$$\lim_{h\to\infty}\tilde{V}(h) = \tilde{E}. \qquad (33)$$

Ввиду быстрого убывания $\Pi(h)$ с ростом толщины h, предельное значение $\tilde{E}$ потенциала $\tilde{V}(h)$ может достигаться уже при малых значениях h, соответствующим высотам зарождающихся капель. Как следует из (31), при этих же высотах и линейное натяжение τ оказывается уже вполне определенным.

Для оценки линейного натяжения по формуле (31) возьмём простую модельную изотерму расклинивающего давления (см. рис. 5*b*), использованную в [10]. Эта изотерма в наших обозначениях имеет вид

$$\Pi(h) = \begin{cases} -2\tilde{E}\sigma^{\alpha\beta}(h-h_0)/l_\tau^2, & h_0 < h < h_0 + l_\tau, \\ 0, & h > h_0 + l_\tau. \end{cases} \qquad (34)$$

Поведение изотермы при $h < h_0$ не имеет значения в рассматриваемой задаче. Ввиду (32) обезразмеренный межповерхностный потенциал для изотермы (34) записывается как

$$\widetilde{V}(h)=\begin{cases}\widetilde{E}(h-h_0)^2/l_\tau^2, & h_0<h<h_0+l_\tau,\\ \widetilde{E}, & h>h_0+l_\tau.\end{cases} \tag{35}$$

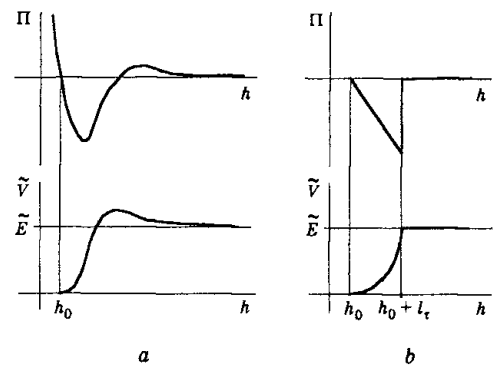


Рис. 5. (*a*) Типичная для частичного смачивания S-образная изотерма расклинивающего давления $\Pi(h)$ и соответствующий ей (обезразмеренный) межповерхностный потенциал $\widetilde{V}(h)$. (*b*) Модельная изотерма расклинивающего давления и соответствующий межповерхностный потенциал.

В силу того, что для данного межповерхностного потенциала всюду выполняется соотношение $\widetilde{V}(h)\le\widetilde{E}$, линейное натяжение, рассчитанное по формуле (31), оказывается всегда отрицательным и определяется выражением

$$\tau=-\frac{2}{3}\left[\left(1+\widetilde{E}\right)\sqrt{\frac{2}{\widetilde{E}}-1}-\sqrt{\frac{2}{\widetilde{E}}}\right]l_\tau\sigma^{\alpha\beta}. \tag{36}$$

При малых значениях краевого угла θ_∞, которые соответствуют малым значениям $\widetilde{E}$, можно записать это выражение в более простом виде

$$\tau\cong-l_\tau\sigma^{\alpha\beta}\sqrt{\widetilde{E}/2}=-l_\tau\sigma^{\alpha\beta}\theta_\infty. \tag{37}$$

Подставляя эту оценку в условие (23), получаем условие применимости макроскопической феноменологической теории в виде

$$H_{\mathbf{trans}}<\frac{\sqrt{3}}{2}l_\tau. \tag{38}$$

Для изотермы (34) расклинивающего давления и межповерхностного потенциала (35) имеем, очевидно, $H_{\mathbf{trans}}\approx l_\tau$. Поэтому неравенство (38) не выполняется для рассматриваемой изотермы $\Pi(h)$, а вместе с ним и условие (24) применимости теории Шелудко. В то же время видим, что имеет место $H_{\mathbf{m2}}\approx H_{\mathbf{trans}}$. Хотя формально модифицированное уравнение Юнга можно использовать вплоть до очень малых размеров системы (это уравнение может быть выведено из чисто термодинамических соображений, как это сделано в [8]), при $H_{\mathbf{m2}}\approx H_{\mathbf{trans}}$ нельзя уже считать линейное натяжение не зависящим от размера капли. В этой ситуации следует использовать полную форму уравнения

$$\sigma^{\alpha\beta}\cos\theta=\sigma_{\mathbf{e}}^{\gamma\beta}-\sigma^{\gamma\alpha}-\left(\frac{\tau}{r}+\frac{d\tau}{dr}\right)\cos\varphi \tag{39}$$

и учитывать зависимость $\tau(r)$. Эта зависимость может быть получена, в принципе, из экспериментальных данных или численным способом для известной изотермы расклинивающего давления.

Даже если условие (24) не выполнено, остаётся возможность существования безбарьерного механизма нуклеации вне условий применимости теории Шелудко. В таком варианте надо решать задачу поиска максимума химического потенциала зародыша как функции количества молекул. Для произвольной изотермы расклинивающего давления это также требует использования численных методов. Таким образом, однозначный ответ о применимости теории Шелудко может дать только численное моделирование профилей толщин плёнок, дающих более детальное описание системы.

Заключение

При отрицательном линейном натяжении макроскопическая феноменологическая теория [4] предсказывает существование безбарьерного механизма нуклеации капелек-линзочек на достаточно крупных частично смачиваемых ядрах. Роль размера аэрозольных частиц контролируется в теории условиями (29) и (30). Показано, что применимость этой теории существенно ограничена условием (24). Проведенная аналитическая оценка отрицательного линейного натяжения для простой модели расклинивающего давления показывает, что выполнимость этого условия не может быть обеспечена выбором значений параметров модели (краевого угла и характерной толщины). Для окончательного

ответа о возможности безбарьерной нуклеации линзочек с отрицательным линейным натяжением требуется учет зависимости линейного натяжения от размера линзочки либо прямое численное моделирование химического потенциала конденсата в пленке при характерных изотермах расклинивающего давления.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного Центра Фундаментального Естествознания (КЦФЕ) Минобразования Российской Федерации (грант 97-0-14.2-31). Д.В. Татьяненко благодарит за поддержку программу грантов КЦФЕ для молодых учёных (грант М2000-2.4К-559).

Литература

1. **Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Widom B.** Role of Surface Forces in Heterogeneous Nucleation on Wettable Nuclei. Adv. Colloid Interface Sci., 1996, vol.65, p.71
2. **Fletcher N.H.** J. Chem. Phys., 1958, vol.29, p.3
3. **Gretz R.D.** Surf. Sci., 1966, vol.5, p.239
4. **Scheludko A.D.** Condensation of Vapors on Spherical Nuclei and the Line Tension Effect. J. Coll. Int. Sci., 1985, vol.104, p.471
5. **Lazaridis M.** J. Coll. Int. Sci., 1994, vol.162, p.431
6. **Indekeu J.O.** Line Tension near the Wetting Transition: Results from an Interface Displacement Model. Physica A., 1992, vol.183, p.439
7. **Dobbs H.T., Indekeu J.O.** Physica A., 1993, vol.201, p.457
8. **Русанов А.И.** К теории смачивания упругодеформируемых тел. 5. Сведение эффектов деформации к линейному натяжению. Коллоид. журнал., 1977, т.39, №4, с.704
9. **Toshev B.V., Avramov M.Z.** On the Thermodynamic Stability of Small Droplets at Positive Line Tension. Colloids and Surfaces A., 1993, vol.75, p.33
10. **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, p.16
11. **Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.** Поверхностные силы. М.: Наука, 1985
12. **Shchekin A.K., Tatianenko D.V., Kuni F.M.** Toward Thermodynamics of Uniform Film Formation on Solid Insoluble Particles, In: **Schmelzer J.W.P., Röpke G., Priezzhev V.B.** Nucleation Theory and Applications, Joint Institute for Nuclear Research Publishing House, Dubna, 1999, p.320
13. **Татьяненко Д.В., Щёкин А.К., Куни Ф.М.** Об условиях на коэффициент растекания и размер ядра в теории нуклеации на смачиваемых нерастворимых ядрах. Коллоид. журнал., 2000, т.62, №4, с.536