

20. Yu, X. Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – N 3. – P. 2102-2106.
21. Buffat, Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J.-P. Borel // Phys. Rev. A. – 1976. – V. 13. – N. 6. – P. 2287-2298.
22. Nam, H.-S. Formation of an Icosahedral Structure during the Freezing of Gold Nanoclusters: Surface-Induced Mechanism / H.-S. Nam et al. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. – № 27. – P. 275502-1-275502-4.
23. Самсонов, В.М. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов и др. // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – №3. – С. 530-536.
24. Kofman, R. Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman et al. // Eur. Phys. J. D. – 1999. – V. 9. – P. 441-444.

УДК 544.344.015.2:532.64+544.344.015.22

**МАЛЫЕ КАПЛИ ПРИ НУКЛЕАЦИИ
НА ЧАСТИЧНО СМАЧИВАЕМОЙ ПОДЛОЖКЕ:
ЛИНЕЙНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДСОРБЦИЯ**

Д. В. Татьянаенко, А. К. Щекин

*Кафедра статистической физики, физический факультет
Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., д. 1,
dtat@mail.ru*

Свойства малой сидячей капли, образующейся при нуклеации пересыщенного пара на частично смачиваемой твердой подложке, рассмотрены в рамках модели термодинамического потенциала системы как функционала профиля неравномерной по толщине жидкой пленки при локальном учете расклинивающего давления. Результаты сравниваются с выводами, полученными на основе рассмотрения обобщенного уравнения Юнга. Показано, что для согласования этих результатов необходимо учитывать не только линейное натяжение, но и его зависимость от размера капли, а также эффект адсорбции конденсата на поверхности подложки.

Введение

Конденсация пересыщенных паров на частично смачиваемых поверхностях широко встречается в природе и технических приложениях. «Запотевание» стекла вследствие образования конденсата является характерным примером, с которым мы сталкиваемся в быту. Твердые частицы, инициирующие образование атмосферных аэрозолей, также нередко лишь частично смачиваются водой. Конденсация пара на таких частицах происходит через зарождение и рост сидячих капель, образующих краевой угол с поверхностью частицы (см. рис. 1).

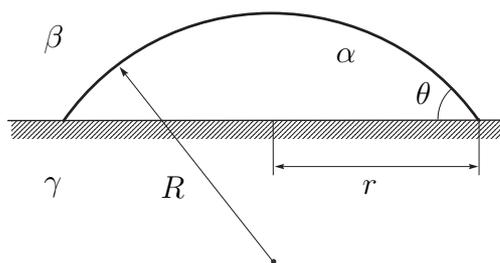


Рис. 1. Сидячая капля на частично смачиваемой подложке. α – жидкость, β – пар, γ – твердая подложка. R – радиус кривизны поверхности капли, r – радиус кривизны линии трехфазного контакта, θ – краевой угол

В рамках классического термодинамического рассмотрения краевой угол θ находится из уравнения Юнга

$$\sigma^{\alpha\gamma} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\beta}, \quad (1)$$

где σ обозначает термодинамическое поверхностное натяжение (также называемое поверхностной энергией), имеющее смысл работы образования новой межфазной поверхности (на единицу площади). Греческим верхним индексом будем обозначать фазы, двойным греческим верхним индексом – межфазные поверхности, к которым отнесены соответствующие величины (обозначение фаз см. на рис. 1). Радиус кривизны R поверхности $\alpha\beta$ капли определяется уравнением Лапласа

$$p^\alpha - p^\beta = 2\sigma^{\alpha\beta}/R, \quad (2)$$

где p обозначает давление в соответствующей фазе. Уравнения (1) и (2), таким образом, задают геометрические параметры капли как критического (неустойчивого) равновесного зародыша жидкой фазы. При классическом рассмотрении отсутствуют равновесные устойчивые зародыши, и термодинамика гетерогенной [1] и гомогенной нуклеации оказывается в целом подобной. Критическая капля на подложке при этом содержит меньше молекул, чем в случае гомогенной нуклеации при том же значении пересыщения (тем меньше, чем меньше краевой угол).

Более поздние подходы включали в рассмотрение также линейное натяжение линии трехфазного контакта [2] и его влияние на величину краевого угла [3–5] через обобщенное уравнение Юнга [6,7]

$$\sigma^{\alpha\gamma} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\beta} - \kappa/r, \quad (3)$$

где κ – термодинамическое линейное натяжение (также называемое линейной энергией), имеющее смысл работы образования единицы длины линии трехфазного контакта. В этих подходах все поверхностные и линейные натяжения предполагаются постоянными, не зависящими от состояния или размера капли. Замена уравнения (1) на уравнение (3) качественно меняет картину термодинамики нуклеации: появляется максимум химического потенциала молекул конденсата в капле, а значит, и пороговое пересыщение пара, выше которого исчезает активационный

барьер нуклеации, а ниже – в равновесии с паром сосуществуют устойчивые и неустойчивые капли [3–5].

Уравнение (3) приводит к линейной зависимости $\cos \theta$ от $1/r$, которая подтверждается экспериментально вплоть до субмикронных размеров капель и лежит в основе ряда методов измерения линейного натяжения [8]. Однако при пересыщениях пара вблизи порогового равновесные зародыши новой фазы настолько малы, что применение уравнения (3) может оказаться неоправданным. В экспериментах по измерению профилей сидячих капель *n*-алканов с помощью микроскопа атомных сил обнаруживается отклонение зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ от линейной уже для капель высотой около 50 нм [9]. Хотя эти результаты и допускают различные интерпретации, они однозначно указывают на необходимость учета более тонких эффектов при рассмотрении наноразмерных сидячих капель.

В настоящей работе исследуются свойства критической сидячей капли при нуклеации однокомпонентного пересыщенного пара на плоской твердой недеформируемой подложке, частично смачиваемой конденсатом. Для описания свойств капли используется гибридный термодинамический потенциал¹, рассматриваемый как функционал профиля капли. Перекрытие внутри капли поверхностных слоев от границ с паром и подложкой учтено введением локального межповерхностного потенциала, выражаемого через изотерму расклинивающего давления [12,13] и имеющего смысл разности работ смачивания единицы поверхности бесконечно толстым слоем жидкости и пленкой заданной толщины. Для типичных изотерм расклинивающего давления рассматривается зависимость формы и геометрических параметров критического зародыша от значения химического потенциала молекул конденсата, задаваемого пересыщением пара. Результаты сравниваются с выводами термодинамического подхода на основе обобщенного уравнения Юнга (3).

1. Описание сидячих капель на основе обобщенного уравнения Юнга

Рассмотрим систему из однокомпонентной сидячей капли на частично смачиваемой плоской недеформируемой нерастворимой подложке в контакте с паром, состоящим из того же компонента. Гибридный термодинамический потенциал [10,11] такой системы имеет вид

$$\tilde{\Omega} = -p^{\alpha}V^{\alpha} - p^{\beta}V^{\beta} + \tilde{\omega}^{\gamma}V^{\gamma} + \sigma^{\alpha\beta}A^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\gamma}A^{\alpha\gamma} + \sigma^{\beta\gamma}A^{\beta\gamma} + \kappa L, \quad (4)$$

¹ Потенциал, обладающий свойствами большого термодинамического потенциала по отношению к подвижному компоненту (у нас присутствует только во флюидных фазах), и свободной энергии по отношению к неподвижному компоненту подложки [10,11].

где $\tilde{\omega}^\gamma$ – плотность большого термодинамического потенциала в твердой фазе γ ; A – площадь разделяющей межфазной поверхности, L – длина линии трехфазного контакта. Разделяющие поверхности $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ здесь предполагаются совпадающими с граничной поверхностью твердого тела (в данном случае также совпадающими с эквимолекулярными по неподвижному компоненту твердого тела). Считая линейное натяжение κ не зависящим от геометрических параметров капли и варьируя форму капли, получаем [7] в качестве условий равновесия уравнение Лапласа (2) и обобщенное уравнение Юнга (3).

Вторым предположением, обычно используемым молчаливо, является независимость линейного и всех поверхностных натяжений от значения химического потенциала молекул подвижного компонента флюидов. Тогда, комбинируя уравнения (1) и (3), получают уравнение

$$\cos \theta_0 - \cos \theta = \kappa / (\sigma^{\alpha\beta} r). \quad (5)$$

При использовании соотношения $r = R \sin \theta$ и уравнения Лапласа (2) уравнение (5) записывается в виде

$$\frac{\kappa(p^\alpha - p^\beta)}{2(\sigma^{\alpha\beta})^2} = (\cos \theta_0 - \cos \theta) \sin \theta. \quad (6)$$

С помощью соотношений Гиббса – Дюгема для фаз α и β разность $p^\alpha - p^\beta$ можно связать с отклонением химического потенциала μ молекул конденсата при равновесии критического зародыша с паром от значения μ_0 при равновесии фаз α и β с плоской границей раздела при давлении p_0 . Считая жидкость несжимаемой и существенно более плотной, чем пар, при $p^\beta - p_0 \ll p^\alpha - p_0$ получаем тогда

$$p^\alpha - p^\beta = n^\alpha \Delta\mu, \quad (7)$$

где n^α – плотность числа молекул в жидкой фазе, $\Delta\mu \equiv \mu - \mu_0$. Комбинируя (6) и (7), находим

$$\Delta\mu = \frac{2(\sigma^{\alpha\beta})^2}{n^\alpha \kappa} (\cos \theta_0 - \cos \theta) \sin \theta. \quad (8)$$

Число молекул в капле также можно выразить через краевой угол:

$$v = \frac{\pi n^\alpha}{3} \left(\frac{\kappa}{\sigma^{\alpha\beta}} \right)^3 \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{(\cos \theta_0 - \cos \theta)^3 \sin^3 \theta}. \quad (9)$$

Формулы (8) и (9), таким образом, задают параметрически зависимость химического потенциала молекул конденсата от числа молекул в капле. При равновесии капли и пара величина $\Delta\mu$ связана с пересыщением пара $\zeta \equiv (n^\beta - n_0^\beta) / n_0^\beta$ как $\Delta\mu = k_B T \ln(1 + \zeta)$, где T – температура системы, k_B – постоянная Больцмана.

При отрицательном линейном натяжении краевой угол меняется от θ_0 (для больших капель) до 0 (для капель нулевого размера). При этом зависимость $\nu(\theta)$ монотонна, а зависимость $\mu(\nu)$ однозначна и, как и $\mu(\theta)$, имеет один максимум μ_{th} на интервале $[0, \theta_0]$ (см. рис. 2а). При $\mu < \mu_{th}$ потенциал $\tilde{\Omega}$ имеет два значения: меньшее значение $\tilde{\Omega} = \tilde{\Omega}_e$ соответствует устойчивому зародышу, а большее, $\tilde{\Omega} = \tilde{\Omega}_c$, – неустойчивому (критическому) зародышу [3–5]. При $\mu < \mu_{th}$ возможно флуктуационное образование закритических капель из устойчивых, для чего необходимо совершить работу $W = \tilde{\Omega}_c - \tilde{\Omega}_e$. Зависимость интенсивности I зарождения капель жидкой фазы от пересыщения пара определяется в основном активационным фактором $\exp(-W(\zeta)/k_B T)$, чрезвычайно чувствительным к значению пересыщения ζ . С ростом пересыщения пара величина W падает, что сопровождается ростом I ; при достижении значения $\zeta_{th} = \exp(\Delta\mu_{th}/k_B T) - 1$ работа W становится равной нулю. При $\zeta \geq \zeta_{th}$ зарождение капель новой фазы происходит уже безбарьерным образом.

Заметим, что описанное поведение довольно типично для гетерогенной нуклеации на центрах конденсации, на каждом из которых может происходить образование одного зародыша новой фазы. В рассматриваемой же задаче образование каждого зародыша (сидячей капли) может происходить в произвольном месте подложки, как это происходит в объеме пара при гомогенной нуклеации.

Случай положительного линейного натяжения несколько сложнее. Краевой угол меняется от θ_0 (для больших капель) до π (для капель малого, но ненулевого размера). Зависимость $\mu(\nu)$ не является однозначной, но имеет максимум (см. рис. 2б). Интерпретация этого результата и возможность существования устойчивого зародыша при положительном линейном натяжении обсуждались в [14–16]. По-видимому, в этом случае уже необходимо рассматривать двумерное описание капель, при котором термодинамические величины есть функции двух геометрических переменных (например, краевого угла и радиуса кривизны поверхности капли). Тогда критический зародыш является седловой точкой функции работы образования капли из пара [16].

Вблизи порогового значения пересыщения равновесные капли характеризуются контактной линией большой кривизны, когда влияние слагаемого $\kappa / (\sigma^{\alpha\beta} r)$ в уравнении (5) весьма существенно. Сама капля при этом также мала по высоте. Возникает естественный вопрос о применимости приближения постоянства поверхностных и линейного натяжений для столь малых капель. Для ответа на этот вопрос необходимо перейти на более детальный уровень описания системы.

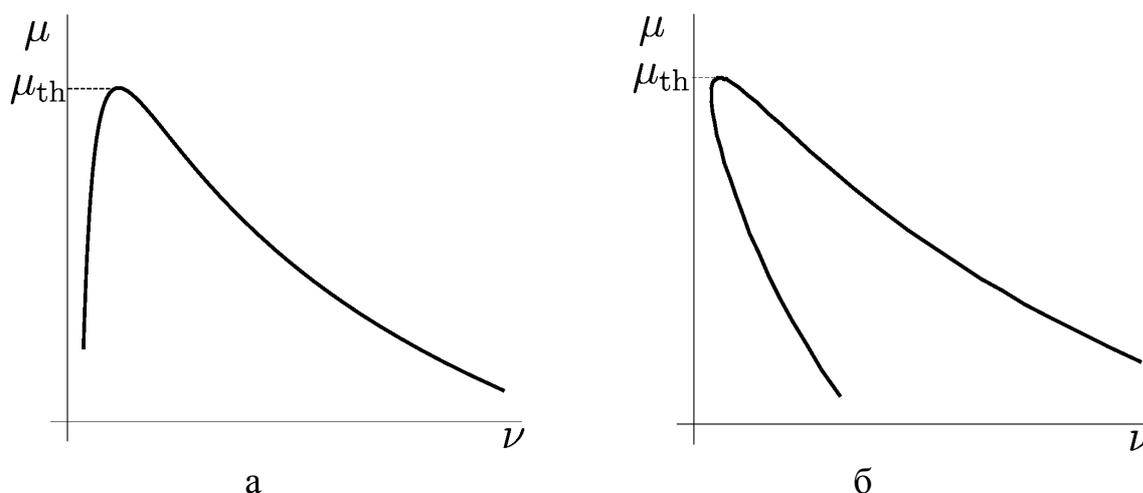


Рис. 2. Схематическое изображение зависимости химического потенциала μ молекул конденсата в сидячей капле от числа молекул ν в ней (а) при отрицательном линейном натяжении, (б) при положительном линейном натяжении. Максимум μ_{th} соответствует пороговому значению химического потенциала молекул пара, выше которого зародышеобразование происходит без преодоления активационного барьера

2. Модельный функционал профиля сидячей капли

Одним из самых простых подходов к более детальному описанию системы является рассмотрение сидячей капли как жидкой пленки постоянной плотности и переменной толщины с локально изменяющимся расклинивающим давлением [12,13]. В рамках такого подхода гибридный потенциал системы записывается как функционал профиля толщины жидкой пленки, а равновесный профиль ищется как экстремаль этого функционала. Ограничиваясь осесимметричными профилями $l(x)$, где x – радиальная координата, запишем этот функционал в цилиндрических координатах

$$\tilde{\Omega}[l(x); T, \mu] = \tilde{\omega}^\gamma V^\gamma - p^\beta (V - V^\gamma) + 2\pi \int_0^{x_{\max}} x dx \left[\sigma^{\alpha\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + l_x^2} + U(l(x)) - n^\alpha l(x) \Delta\mu \right]. \quad (10)$$

Здесь V – полный объем системы, через U обозначен межповерхностный потенциал, связанный с изотермой расклинивающего давления $\Pi(h)$ как

$$U(l) = \int_l^\infty \Pi(h) dh. \quad (11)$$

Интегрирование в (10) реально проводится по всей поверхности подложки, (формально по кругу некоего большого радиуса x_{\max} , который затем следует устремить к бесконечности).

Типичные формы потенциалов U и соответствующих изотерм расклинивающего давления Π для систем с частичным смачиванием показаны на рис. 3. Характерным является наличие отрицательного по

значению минимума потенциала U в области малых толщин, соответствующего наличию смачивающей или адсорбционной пленки на равновесной поверхности твердого тела.

Уравнение Эйлера – Лагранжа для функционала (10) имеет вид

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{1}{x}\right) \frac{l_x}{\sqrt{1+l_x^2}} = \frac{d\tilde{U}}{dl} - \tilde{\mu}, \quad (12)$$

где для краткости использованы обозначения $\tilde{U} \equiv U / \sigma^{\alpha\beta}$, $\tilde{\mu} \equiv n^\alpha \Delta\mu / \sigma^{\alpha\beta}$. В левой части уравнения стоит локальная средняя кривизна поверхности капли, в правой части – взятое с противоположным знаком локальное значение расклинивающего давления, деленное на $\sigma^{\alpha\beta}$, и константа, изначально равная $(p^\beta - p^\alpha) / \sigma^{\alpha\beta}$, а затем выраженная через $\Delta\mu$ с помощью соотношения (7). В отсутствие расклинивающего давления (или на больших толщинах пленки, где им можно пренебречь) уравнение (12) переходит в уравнение Лапласа (2).

Профили устойчивых и критических капель являются решениями уравнения (12) с граничными условиями $l_x = 0$ при $x = 0$ и $l_x \rightarrow 0$ при $x \rightarrow 0$. В силу нелинейности уравнения и сложности потенциала U эта задача, как правило, может быть решена лишь численно. Для соответствия результатов таких вычислений и результатов на основе обобщенного уравнения Юнга (3), требовалось бы, чтобы для достаточно малых $\tilde{\mu}$ существовало два нетривиальных решения задачи (по крайней мере в случае отрицательного линейного натяжения): один из профилей соответствовал бы устойчивому равновесному зародышу, а другой — критическому.

Линейное натяжение в рамках рассматриваемой модели может быть найдено из условия равенства модельного гибридного потенциала (10) и термодинамического выражения (4) для него при заданных значениях температуры и химических потенциалов (в нашем случае, при заданных значениях T , μ и $\tilde{\omega}^\gamma$), а также заданном правиле соответствия между профилем $l(x)$ и макроскопическим профилем капли (и, соответственно, параметрами R , r и θ). Как будет видно ниже, задание такого правила не всегда является очевидным и однозначным, что в первую очередь связано с вопросом, откуда следует отсчитывать краевой угол. Радиус R , напротив, однозначно должен определяться из уравнения Лапласа (2), т. е. по построению должен быть равен радиусу поверхности натяжения свободной капли в тех же условиях (а вовсе не радиусу кривизны профиля $l(x)$ в верхней точке, что может казаться естественным).

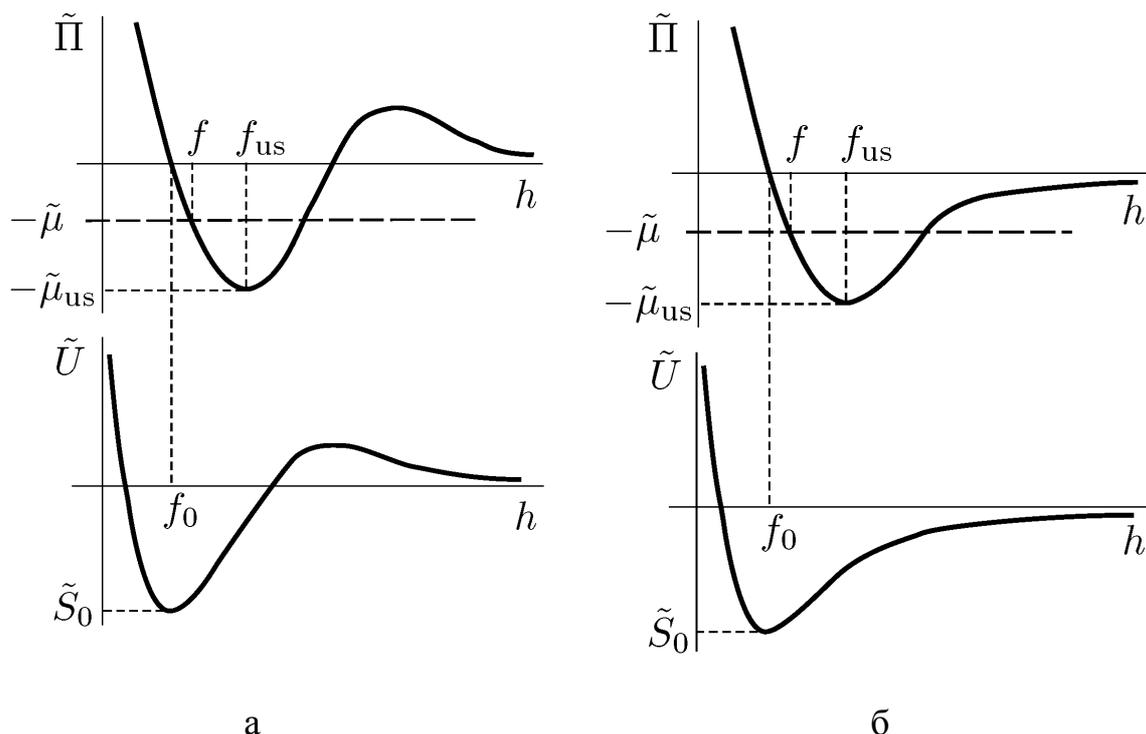


Рис. 3. Изотерма расклинивающего давления $\tilde{\Pi}(h) \equiv \Pi(h) / \sigma^{\alpha\beta}$ и соответствующий ей межповерхностный потенциал $\tilde{U}(h) \equiv U(h) / \sigma^{\alpha\beta}$, изображенные схематически, для системы с частичным смачиванием. Случай (а) приводит при повышении температуры к фазовому переходу смачивания I рода, случай (б) — к непрерывному фазовому переходу смачивания. Значение потенциала U в минимуме f_0 равно равновесному коэффициенту растекания: $U(f_0) = S_0 = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\beta} (\cos \theta_0 - 1)$

В наименьшей степени вопросы о соответствии профилей возникают при рассмотрении задачи о вычислении линейного натяжения прямой контактной линии, соответствующей пределу $\mu \rightarrow \mu_0$. В этом случае вместо сферической сидячей капли рассматривается жидкий «клин», и в уравнении (12), а также в выражениях для функционалов можно перейти к использованию локальной толщины пленки в качестве независимой переменной. Это позволяет найти первый интеграл уравнения (12), получить из него выражение для предельного значения краевого угла

$$\cos \theta_0 = 1 + \tilde{S}_0, \quad \tilde{S}_0 \equiv \tilde{U}(f_0), \quad (13)$$

а также, подставив выражения для производной l_x в функционал (11), найти аналитическое выражение для линейного натяжения [17]

$$\kappa = \sigma^{\alpha\beta} \int_{f_0}^{\infty} dl \left[\sqrt{(\tilde{U} - \tilde{S}_0)(2 - \tilde{U}(l) + \tilde{S}_0)} - \sqrt{-\tilde{S}_0(2 + \tilde{S}_0)} \right]. \quad (14)$$

С использованием этого выражения и некоторых дополнительных соображений нами ранее было получено условие применимости подхода к теории нуклеации на основе уравнения (3) в случае отрицательного линейного натяжения [18]. Для простой модельной изотермы

расклинивающего давления вида, как на рис. 3б, было показано, что для малых краевых углов выполнение этого условия не улучшается и не ухудшается с уменьшением предельного краевого угла θ_0 . Оценки с помощью этой простой модельной изотермы расклинивающего давления показали, что высота критической капли в предпороговой области значений пересыщений пара уже столь мала, что линейное натяжение нельзя считать постоянным и равным его значению для прямой контактной линии. Наличие такого ограничения видно уже непосредственно из формулы (14). Из-за быстрого убывания $U(h)$ бесконечный верхний предел интегрирования на практике можно заменить на некоторый конечный — высоту переходной зоны мениска. Но если высота критической капли ниже этого конечного значения, то использование формулы (14) становится необоснованным. Тем более оно необоснованно для меньших капель, какими являются предполагаемые устойчивые зародыши при тех же пересыщениях пара. Более строго подтвердить оценки можно лишь найдя решения уравнения (12) при вышеуказанных граничных условиях, а также вычислив для них линейное натяжение.

Численное изучение профилей решения краевой задачи уравнения (12) для различных модельных потенциалов вида, изображенного на рис. 3, показало во всех случаях качественно одинаковую картину. Существует тривиальное решение в виде пленки постоянной толщины f , которая может быть найдена из уравнения (12) при нулевой левой части:

$$d\tilde{U}/dl(f) = \tilde{\mu}, \quad \text{т.е.} \quad \tilde{\Pi}(f) = -\tilde{\mu}. \quad (15)$$

Необходимо выбрать корень, для которого $d\Pi/dh < 0$ — именно такая пленка является устойчивой по отношению к малым изменениям толщины [128], в т. ч. локальным, глобально являясь метастабильной в пересыщенном паре. Распад этого метастабильного состояния в объемную жидкую фазу происходит через нуклеацию сидячих капель. Профиль критического зародыша дается другим, нетривиальным, решением этой же краевой задачи, которое, как показало численное исследование, является единственным. Решение это представляет собой «холм» или мениск, сидящий на «подстилающей» пленке толщины f . Высота этого холма зависит от $\tilde{\mu}$: она расходится как $\tilde{\mu}^{-1}$ при его уменьшении, уменьшается с ростом $\tilde{\mu}$, стремясь к толщине подстилающей пленки при стремлении $\tilde{\mu}$ к некоторому значению $\tilde{\mu}_{us}$, соответствующему минимуму изотермы расклинивающего давления $\tilde{\Pi}(h)$. Толщина пленки f при этом растёт от значения f_0 при $\tilde{\mu} = 0$ до некоторого f_{us} при $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_{us}$ (см. рис. 3, 4). Значение $\tilde{\mu}_{us}$ лежит на так называемой *верхней поверхностной спинодали* — пределе существования метастабильной тонкой пленки в пересыщенном

паре [19,20]. При больших значениях химического потенциала не существует даже метастабильного состояния поверхности подложки, и образование новой фазы на поверхности подложки происходит безбарьерным образом (спинодальный распад).

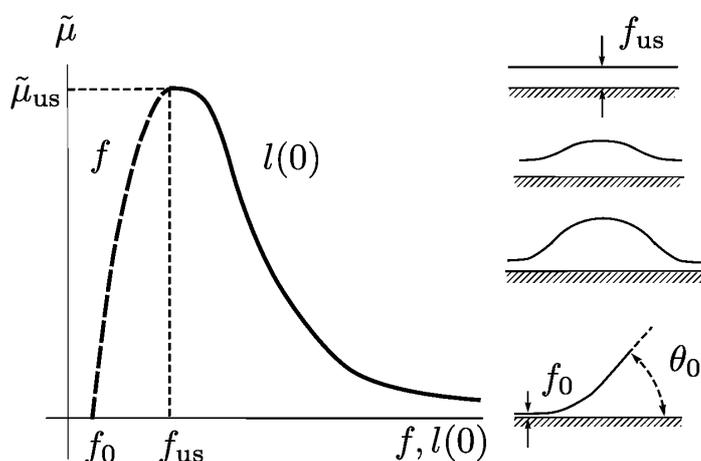


Рис. 4. Слева: толщина f «подстилающей» пленки (пунктир) и «высота» профиля $l(0)$ критического зародыша (сплошная линия) как функции $\tilde{\mu}$. Справа: схематическое изображение профилей, соответствующих критическим зародышам, при различных значениях химического потенциала от $\tilde{\mu} = 0$ (внизу) до $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_{us}$ (вверху)

Таким образом, картина качественно похожа на ту, что дается термодинамической теорией [3–5] на основе уравнения (3), но существенно отличается в деталях: 1) описанный эффект безбарьерного зародышеобразования имеет место всегда при $\tilde{\mu} > \tilde{\mu}_{us}$ вне всякой связи со знаком линейного натяжения; 2) каждому значению химического потенциала $0 < \tilde{\mu} < \tilde{\mu}_{us}$ соответствует только один зародыш в виде сидячей капли, и этот зародыш критический; 3) уменьшение работы образования критического зародыша при повышении химического потенциала происходит за счет уменьшения размера критического зародыша и его гибридного потенциала, в то время как значение гибридного потенциала устойчивого (метастабильного) состояния поверхности также уменьшается из-за наличия «подстилающей» пленки, дающей вклад $U(f) - n^\alpha f \Delta\mu$ на единицу поверхности. Последнее макроскопически должно описываться как уменьшение величины $\sigma^{\beta\gamma}$ за счет эффекта адсорбции. Этот вопрос мы обсудим ниже.

3. Зависимость от кривизны контактной линии и эффект адсорбции

Источником столь большой разницы в результатах термодинамики нуклеации, изложенной в разделах 1 и 2, служат использованные в

разделе 1 приближения независимости линейного натяжения от кривизны линии трехфазного контакта, а также поверхностных и линейного натяжения от значения химического потенциала. Предполагая κ зависящим от r , получаем [21,22] минимизацией гибридного потенциала (4) в качестве условий равновесия уравнение Лапласа (2) и более общую форму обобщенного уравнения Юнга

$$\sigma^{\alpha\gamma} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \kappa/r - \partial\kappa/\partial r, \quad (16)$$

где частная производная $\partial\kappa/\partial r$ берется при постоянстве температуры и химического потенциала. Помечая значения, относящиеся к точке сосуществования фаз α и β при значении μ_0 химического потенциала молекул конденсата, нижним индексом «0», перепишем уравнение (5) более строго как

$$\sigma_0^{\alpha\beta} \cos \theta_0 - \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = (\sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}) - (\sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}) + \kappa/r + \partial\kappa/\partial r. \quad (17)$$

В силу того, что радиус кривизны R равновесных капель при $\tilde{\mu} \rightarrow \tilde{\mu}_{us}$ остается на несколько порядков превышающим длину Толмена, зависимостью $\sigma^{\alpha\beta}$ от химического потенциала можно пренебречь. Что касается стоящей в правой части уравнения (16) разности $(\sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}) - (\sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma})$, она может быть выражена в рамках рассмотренной модели как:

$$(\sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}) - (\sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}) = \sigma^{\alpha\beta} [\tilde{S}_0 - \tilde{U}(f) + \tilde{\mu}f], \quad (18)$$

и ее вычисление дает значение того же порядка величины, что и κ/r ! Отдельными исследователями высказывается даже мнение, что одного лишь этого эффекта достаточно для объяснения наблюдаемой зависимости (даже нелинейной) $\cos \theta$ от $1/r$ [23]. Нелинейность здесь происходит как из нелинейности $\tilde{U}(f)$, так и из зависимости толщины «подстилающей» пленки f от химического потенциала $\tilde{\mu}$. Влияние первоначальной адсорбционной или смачивающей пленки на нуклеацию отмечалось и ранее [24]. Как видим, эффекты поверхностной адсорбции и линейного натяжения в системах, подобных рассматриваемой, тесно связаны между собой, и их разделение искусственно.

Что касается зависимости линейного натяжения κ от размера капли, то у нее есть два источника: 1) зависимость κ от радиуса кривизны r контактной линии и 2) зависимость κ от химического потенциала μ , с которым связан размер критического зародыша (т. е. эффект линейной адсорбции) [22]. Наличие слагаемого $\partial\kappa/\partial r$ в уравнениях (16) и (17) связано с первым источником, но ввиду слагаемого κ/r оба источника ведут к нелинейности зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ (наряду с эффектом поверхностной адсорбции). В пределе больших капель слагаемое $\partial\kappa/\partial r$ может быть второго порядка малости по $1/r$ [22]. Однако это едва ли верно для

критических капель в предпороговой области (т.е. при $\tilde{\mu} \rightarrow \tilde{\mu}_{us}$), столь малых, что для них существенна нелинейность зависимости $\cos \theta$ от $1/r$.

Для нахождения зависимости κ от размера капли в рамках модели необходимо определить правило, по которому вычисленному профилю $l(x)$ сопоставляется краевой угол θ . Как уже обсуждалось выше, радиус кривизны поверхности капли R должен быть найден из уравнения Лапласа (2). Представляется обоснованным и разумным строить «макроскопический» сферический профиль сравнения $m(x)$ от верхней точки вычисленного профиля $l(x)$. Вопрос состоит в том, до пересечения с какой поверхностью его строить. С одной стороны, кажется естественным продолжать его до поверхности подложки, отсчитывая краевой угол как угол пересечения $m(x)$ с этой поверхностью. Но у такой схемы есть очевидный недостаток: даже на поверхностной спинодали формально будет существовать некоторая сидячая капля ненулевого размера высотой f_{us} . По построению линейное натяжение такой капли будет как раз таким, что работа образования этой «капли» из метастабильной пленки будет равняться нулю². Однако, такое построение выглядит чрезмерно искусственным. Нам представляется гораздо более естественным рассматривать в качестве нижней границы «макроскопической» капли верхнюю поверхность «подстилающей» пленки, так, чтобы высота капли равнялась $l(0) - f$. При таком описании критическая капля исчезает при $\tilde{\mu} \rightarrow \tilde{\mu}_{us}$: ее высота стремится к нулю, хотя радиус кривизны R поверхности капли остается конечным.

В рамках метода Гиббса такое построение требует сдвига разделяющих поверхностей $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ – твердого тела и флюидов. Потребность в таком возникает весьма редко, а сложность термодинамики твердого тела приводит к тому, что до сих пор не существует единого подхода к рассмотрению избытков термодинамических потенциалов в системах с твердым телом для произвольного положения разделяющей поверхности. Представляется перспективным использование введенного недавно большого термодинамического потенциала твердого тела [25], поверхностный избыток которого для плоской подложки не зависит от положения разделяющей поверхности и равен термодинамическому поверхностному натяжению σ . Однако, трехфазные системы требуют еще отдельного рассмотрения, в том числе для непосредственного сопоставления результатов термодинамической теории и моделей.

² По той же схеме можно при $\tilde{\mu} < \tilde{\mu}_{us}$ формально построить и некую «устойчивую каплю», так что описание нуклеации станет похожим на полученное в разделе 1.

Работа выполнена при поддержке программой «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект РНП.2.1.1.4430). Д.В. Татьяненко благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 09-03-01005-а).

Библиографический список

1. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы. / М. Фольмер. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. — 208 с. — Перевод изд. *Kinetik der Phasenbildung* / Max Volmer — Dresden: T. Steinkopf, 1939. — xii, 220 p.
2. Gretz, R. D. The Line-tension Effect in Heterogeneous Nucleation / R. D. Gretz // *Surf. Sci.* — 1966. — Vol. 5. — No. 2. — P. 239–251.
3. Navascués, G. Line tension effects in heterogeneous nucleation theory / G. Navascués, P. Tarazona // *J. Chem. Phys.* — 1981. — Vol. 75. — No. 5. — P. 2241–2246.
4. Navascués, G. Theoretical analysis of heterogeneous nucleation data: Effects of line tension / G. Navascués, L. Mederos // *Surf. Technol.* — 1982. — Vol. 17. — No. 1. — P. 79–84.
5. Scheludko, A. D. Condensation of Vapors on Spherical Nuclei and the Line Tension Effect / Alexei D. Scheludko // *J. Colloid Interface Sci.* — 1985. — Vol. 104. — No. 2. — P. 471–476.
6. Веселовский, В. С. Прилипание пузырьков к твердым поверхностям / В. С. Веселовский, В. Н. Перцов // *ЖФХ.* — 1936. — Т. 8. — № 2. — С. 245.
7. Щербаков, Л. М. О влиянии энергии периметра смачивания на краевые условия / Л. М. Щербаков, П. П. Рязанцев // Исследования в области поверхностных сил: сборник докладов на Второй конференции по поверхностным силам / под ред. Б. В. Дерягина. — М.: Наука, 1964. — С. 26–28.
8. Amirfazli, A. Status of the three-phase line tension / A. Amirfazli, A.W. Neumann // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 2004. — Vol. 110. — No. 3. — P. 121–141.
9. Checco, A. Nonlinear Dependence of the Contact Angle of Nanodroplets on Contact Line Curvature / A. Checco, P. Guenoun, J. Daillant // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 91. — No. 18. — P. 186101-1–186101-4.
10. Rusanov, A. I. On the thermodynamics of deformable solid surfaces / A. I. Rusanov // *J. Colloid Interface Sci.* — 1978. — Vol. 63. — No. 2. — P. 330–345.
11. Русанов, А. И. Термодинамические основы механохимии / А. И. Русанов. — СПб: Наука, 2006. — 221 с.
12. Дерягин, Б. В. К вопросу об определении понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкостей / Б. В. Дерягин // *Коллоид. журн.* — 1955. — Т. 17. — № 3. — С. 207–214.
13. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер — М.: Наука, 1985. — 398 с.
14. Noninski, V. C. Stable drop at positive line tension / V. C. Noninski // *Colloids Surf.* — 1989. — Vol. 42. — No. 1. — P. 205–207.
15. Noninski, V. C. Small stable drops and crystals in supersaturated homogeneous and heterogeneous systems at positive specific linear free energy / V. C. Noninski // *Colloid Interface Sci.* — 1991. — Vol. 143. — No. 2. — P. 374–381.
16. Toshev, B. V. On the thermodynamic stability of small droplets at positive line tension / B. V. Toshev, M. Z. Avramov // *Colloids Surf. A.* — 1993. — Vol. 75. — P. 33–37.
17. Dobbs, H. T. Line tension at wetting: interface displacement model beyond the gradient-squared approximation / H. T. Dobbs, J. O. Indekeu // *Physica A.* — 1993. — Vol. 201. — No. 4. — P. 457–481.

18. *Татьяненко, Д. В.* Нуклеация на частично смачиваемых аэрозольных ядрах с отрицательным линейным натяжением. / Д. В. Татьянаенко, А. К. Щекин // Сборник ст. «Естественные и антропогенные аэрозоли» под ред. Л.С.Ивлева. – СПб: Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 2000. – С. 28–36.
19. *Sluckin, T. J.* Nucleation by supersaturated partially wetting films / T. J. Sluckin / J. Phys. Chem. – 1982. – Vol. 86. – No. 21. – P. 4089–4091.
20. *Nakanishi, H.* Surface spinodals and extended wetting in fluids and polymer solutions / H. Nakanishi, P. Pincus // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol. 79. – No. 2. – P. 997–1003.
21. *Русанов, А. И.* К теории смачивания упругодеформируемых тел. 5. Сведение эффектов деформации к линейному натяжению / А. И. Русанов // Коллоид. журн. – 1977. – Т. 39. – № 4. – С. 704–710.
22. *Rusanov, A. I.* The line tension and the generalized Young equation: the choice of dividing surface // A. I. Rusanov, A. K. Shchekin, D. V. Tatyanyenko // Colloids Surf. A. – 2004. – Vol. 250. – No. 1–3. – P. 263–268.
23. *Ward, C. A.* Effect of Contact Line Curvature on Solid-Fluid Surface Tensions Without Line Tension / C. A. Ward and Jiyu Wu // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100. – No. 25. – P. 256103-1–256103-4.
24. *Chakarov, V.* The Effect of Initial Humidity on Water Condensation on Hexadecane / V. Chakarov, A. Scheludko, M. Zembala // J. Colloid Interface Sci. – 1983. – Vol. 92. – No. 1. – P. 35–42.
25. *Rusanov, A. I.* Grand potential in thermodynamics of solid bodies and surfaces / A. I. Rusanov, A. K. Shchekin, D. V. Tatyanyenko // J. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 131. – No. 16. – P. 161104-1–161104-4.

УДК 546.442

**МЕЖФАЗНАЯ ЭНЕРГИЯ НА ГРАНИЦЕ КОНТАКТА
ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С
СОБСТВЕННЫМ РАСПЛАВОМ И С ОРГАНИЧЕСКИМИ
ЖИДКОСТЯМИ**

И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Л.П. Арефьева

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
askbsu@yandex.ru, Ludmilochka529@mail.ru*

В рамках электронно-статистической теории проведены расчеты межфазной энергии на границах грань кристалла полиморфной фазы ПА металлов с собственным расплавом и с органическими жидкостями. Межфазную энергию вычисляли с учетом осцилляционной, поляризационной, дисперсионной поправок и температурного вклада.

В литературе практически отсутствуют теоретические и экспериментальные данные для межфазной энергии (МЭ) ПА металлов на границе с органическими жидкостями [1-4]. Теоретически МЭ ПА металлов на границе с собственным расплавом рассчитывали разными методами [5-8]. Результаты расчетов противоречивы и отличаются на один – два порядка. Экспериментальные исследования МЭ на границе