Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»
Кафедра теоретической физики

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 2

ТВЕРЬ 2010

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, проректор по научной работе Тверского государственного технического университета
В.А. Тихомиров
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо- и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:
Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. – Вып. 2. – 168 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области физики межфазных явлений и нанонауки, включая нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2010
© Тверской государственный университет, 2010

УДК 544.344.013::[532.64+544.72+544.344.015.2]

ЗАВИСИМОСТЬ ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ И КРАЕВОГО УГЛА СИДЯЧЕЙ КАПЛИ ОТ РАЗМЕРА КАПЛИ

Д. В. Татьяненко, А. К. Щёкин

Кафедра статистической физики, физический факультет
Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., д. 1
e-mail: dtat@mail.ru (Д. В. Татьяненко)

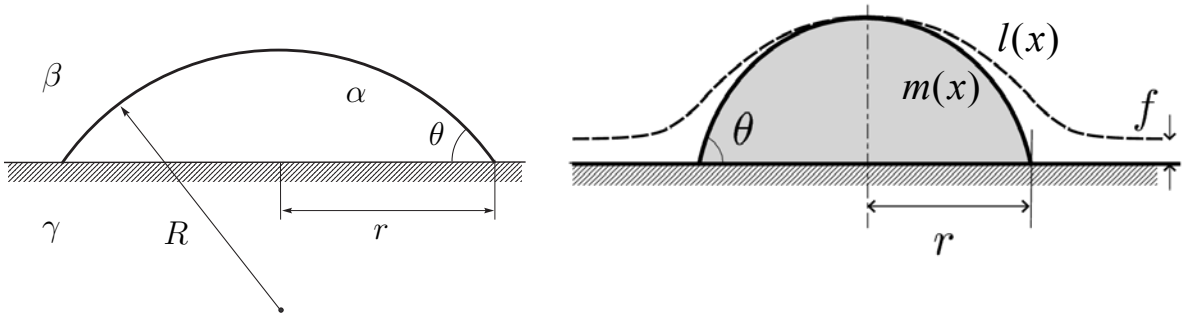
В рамках модели термодинамического потенциала как функционала профиля сидячей капли, образующейся при нуклеации пересыщенного пара на частично смачиваемой твердой подложке, для трехчленной экспоненциальной изотермы расклинивающего давления в капле численно находится зависимость линейного натяжения и краевого угла от размера капли. Сравниваются различные вклады в обобщенное уравнение Юнга.

Введение

При конденсации жидкости из пара на частично смачиваемой твердой подложке формируется сидячие капли, образующие краевой угол с поверхностью подложки. Равновесное значение краевого угла макроскопической сидячей капли определяется термодинамическими поверхностными натяжениями трех встречающихся межфазных границ и дается известным уравнением Юнга. Однако для малых (как правило, субмикронных) сидячих капель величина краевого угла становится зависимой от размера капли. Связь краевого угла с термодинамическими поверхностными натяжениями, термодинамическим линейным натяжением линии трехфазного контакта и радиусом кривизны этой линии в случае плоской подложки дается обобщенным уравнением Юнга [1,2]:

$$\sigma^{\alpha\beta}\cos\theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \kappa/r - \partial\kappa/\partial r\,. \qquad (1)$$

Здесь и далее двойными греческими верхними индексами будем помечать соответствующие межфазные поверхности (обозначения фаз см. на рис. 1а); σ обозначает термодинамическое поверхностное натяжение, κ – термодинамическое линейное натяжение линии трехфазного контакта, r – радиус кривизны этой линии, θ – краевой угол. Все входящие в уравнение (1) величины считаются равными их равновесным значениям в заданном термодинамическом состоянии (при данных значения температуры и химических потенциалов компонентов). Будем предполагать, что подложка механически и химически однородна и изотропна, а также является недеформируемой, хотя эффекты деформации могут быть формально включены в уравнение (1) эффективным вкладом в линейное натяжение [1].



а б

Рис. 1. (а) Сидячая капля на частично смачиваемой плоской подложке. α – жидкость, β – пар, γ – твердая подложка, R – радиус кривизны поверхности капли, r – радиус кривизны линии трехфазного контакта, θ – краевой угол. (б) Профиль $l(x)$ малой сидячей капли (пунктир) и соответствующий ему сферический профиль сравнения $m(x)$ (сплошная линия). Разделяющие поверхности твердое тело – флюид выбраны по граничной поверхности твердого тела.

В общем случае линейное натяжение κ зависит от размера сидячей капли. Однако для достаточно больших капель этой зависимостью пренебрегают, удерживая лишь первый член в разложении $\cos\theta$ по кривизне контактной линии $1/r$ и отбрасывая тем самым вклад $\partial\kappa/\partial r$ в уравнении (1). Форма обобщенного уравнения Юнга, предполагающая постоянство линейного натяжения, наиболее распространена в литературе, и первоначально уравнение было получено именно в таком виде [3,4]. В частности, такая форма уравнения используется для измерения линейного натяжения по наклону графика зависимости $\cos\theta$ от $1/r$ (см. обзор [5] и ссылки в нем).

В настоящее время экспериментальные методы атомно-силовой микроскопии позволяют измерять краевые углы и профили субмикронных и даже наноразмерных сидячих капель [6–11]. В эксперименте по измерению профилей конденсированных на специально подготовленной кремниевой подложке сидячих капель *n*-алканов обнаруживается отклонение зависимости $\cos\theta$ от $1/r$ от линейной уже для капель высотой около 50 нм [9]. Эта нелинейность на фоне большой погрешности прослеживается также в результатах недавних измерений для еще меньших капель раствора фуллеренов C_{60} в толуоле на подложке из слюды [11]. Хотя эти результаты и допускают различные интерпретации, они указывают на необходимость учета тонких эффектов при рассмотрении наноразмерных сидячих капель.

Учет зависимости линейного натяжения от размера сидячей капли важен в теории гетерогенной нуклеации кристаллов [12] и жидких капель [13] на частично смачиваемых поверхностях. Это также может найти применение в таких технологических приложениях как мягкая литография [14], управляемое размещение субмикронных капель на подожке [15], дискретная (капельная) микро- и нанофлюидика [16,17].

Влияние кривизны $1/r$ линии трехфазного контакта на величину краевого угла в уравнении (1) может быть сопоставимо с эффектом адсорбции на поверхностные натяжения твердое тело – флюид уже в первом порядке по $1/r$, поэтому эти эффекты в общем случае должны рассматриваться совместно [13,18].

В настоящей работе исследуется зависимость термодинамического линейного натяжения κ малой сидячей капли, образующейся при нуклеации однокомпонентного пересыщенного пара на плоской твердой недеформируемой подложке, частично смачиваемой конденсатом, и соответствующая по уравнению (1) зависимость краевого угла θ от размеров капли r и R. Предполагается, что капля сидит на уже равновесной с паром поверхности подложки, покрытой тонкой адсорбционной/смачивающей пленкой конденсата, поэтому эффекты адсорбции исследуются совместно с эффектами линейного натяжения. Для описания свойств капли используется гибридный термодинамический потенциал[2], рассматриваемый как функционал профиля капли (см. рис. 1б). Перекрытие внутри капли поверхностных слоев от границ с паром и подложкой учтено введением локального межповерхностного потенциала, выражаемого через изотерму расклинивающего давления [21,22] и имеющего смысл разности работ смачивания единицы поверхности бесконечно толстым слоем жидкости и пленкой заданной толщины [23]. Влияние внешних полей (например, электрического), а также эффекты заряда подложки, изменяющие условия смачиваемости, могут быть включены в рамках используемого подхода, но в данной работе не рассматриваются.

1. Обобщенное уравнение Юнга для краевого угла

Гибридный термодинамический потенциал [19,20] системы из однокомпонентной сидячей капли на частично смачиваемой плоской недеформируемой нерастворимой подложке в контакте с паром, состоящим из того же компонента, имеет вид

$$\tilde{\Omega}^{\mathrm{MP}} = -p^{\alpha}V^{\alpha} - p^{\beta}V^{\beta} + \tilde{\omega}^{\gamma}V^{\gamma} + \sigma^{\alpha\beta}A^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\gamma}A^{\alpha\gamma} + \sigma^{\beta\gamma}A^{\beta\gamma} + \kappa L, \qquad (2)$$

где $\tilde{\omega}^{\gamma}$ – плотность гибридного термодинамического потенциала в твердой фазе γ, A – площадь межфазной поверхности, L – длина линии трехфазного контакта. Разделяющие поверхности $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ предполагаются совпадающими с граничной поверхностью твердого тела (в данном случае также совпадающими с эквимолекулярными по неподвижному компоненту твердого тела). Считая, что линейное натяжение κ может зависеть от

[2] Потенциал, обладающий свойствами большого термодинамического потенциала по отношению к подвижному компоненту (у нас присутствует только во флюдных фазах), и свободной энергии по отношению к неподвижному компоненту подложки [19,20].

радиуса кривизны контактной линии, варьируя форму капли [1] (либо считая каплю имеющей форму сферического сегмента и дифференцируя (2) по R и r [2]), получаем в качестве условий равновесия формулу Лапласа

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = 2\sigma^{\alpha\beta}/R \qquad (3)$$

и обобщённое уравнение Юнга (1). Отметим, что в общем случае все поверхностные натяжения, а также линейное натяжение зависят от температуры системы и химического потенциала молекул компонента, составляющего флюидные фазы. При значениях температуры и химического потенциала, соответствующих сосуществованию флюидных фаз α и β с плоской межфазной границей, имеем $p^{\alpha} = p^{\beta}$. При этом линия трехфазного контакта прямая, сидячая капля превращается в бесконечный жидкий «клин», и обобщенное уравнение Юнга (1) переходит в «классическое» уравнение Юнга

$$\sigma_0^{\alpha\beta}\cos\theta_0 = \sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma} \equiv \delta\sigma_0 . \qquad (4)$$

Нижний индекс «0» маркирует величины, относящиеся к рассматриваемой точке сосуществования фаз α и β. Для компактности записи мы ввели обозначение $\delta\sigma \equiv \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}$. Вычитая уравнение (2) из (4), получаем

$$\sigma_0^{\alpha\beta}\cos\theta_0 - \sigma^{\alpha\beta}\cos\theta = -\Delta(\delta\sigma) + \kappa/r + \partial\kappa/\partial r , \qquad (5)$$

где $\Delta(\delta\sigma) \equiv \delta\sigma - \delta\sigma_0$. В этом уравнении уже фигурируют величины, относящиеся к двум различным термодинамическим состояниям.

При практическом использовании уравнения (5), как правило, молчаливо предполагают независимость 1) поверхностных натяжений от термодинамического состояния системы, 2) линейного натяжения от термодинамического состояния системы и радиуса кривизны контактной линии. Таким образом, величины $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\alpha\gamma}$, $\sigma^{\beta\gamma}$ и κ считаются одинаковыми во всех рассматриваемых состояниях, и уравнение (5) принимает вид

$$\cos\theta_0 - \cos\theta = \kappa/(\sigma^{\alpha\beta} r) . \qquad (6)$$

Уравнение (6) широко применяется для измерения линейного натяжения по наклону графика зависимости $\cos\theta$ от $1/r$ для сидячих капель разного размера на одной и той же поверхности [5].

С использованием разумных дополнительных предположений можно показать, что слагаемое $\partial\kappa/\partial r$ в уравнении (5) является величиной второго порядка малости по $1/r$ (или, что то же самое, по отклонению $\Delta\mu \equiv \mu - \mu_0$ значения химического потенциала молекул компонента флюидных фаз от его значения μ_0 в рассматриваемой точке сосуществования фаз α и β), в то время как слагаемые $\sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}$, $\sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}$ и $\kappa/r -$ первого порядка [2]. Зависимостью же $\sigma^{\alpha\beta}$ от размера капли (химического потенциала μ) можно

пренебречь, т. к. радиус кривизны R межфазной поверхности $\alpha\beta$ для сидячей капли ограничен снизу [13] и всегда остается на несколько порядков большим, чем длина Толмена. Таким образом, пренебрежение членом $\partial\kappa/\partial r$ может быть вполне оправданным, но лишь для достаточно больших сидячих капель. В то же время для малых – как правило, наноразмерных – сидячих капель (например, таких как зародыши новой фазы при гетерогенной нуклеации на частично смачиваемых поверхностях) учет зависимости линейного натяжения от размера капли, то есть от $1/r$ и μ, может быть также важен [12,13]. А это требует учета и слагаемого $\partial\kappa/\partial r$. Что касается членов $\sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}$, $\sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}$, за отличие которых от нуля отвечают эффекты адсорбции на соответствующих межфазных границах, их роль отмечалась отдельными исследователями [13,18,24]. Показано, что величины этих вкладов может быть достаточно для того, чтобы объяснить наблюдаемые зависимости, даже нелинейные, $\cos\theta$ от $1/r$ даже без учета эффектов линейного натяжения [24]. Однако, как верно отмечено в работе [18], этого недостаточно, чтобы считать эффекты линейного натяжения несущественными или вообще не имеющими места в реальной системе. Требуется прямое сравнение различных вкладов в уравнение (5), играющих роль поправок к $\cos\theta_0$. Такое сравнение оказывается возможным при более детальном описании системы в рамках метода функционала плотности или метода функционала профиля, позволяющих прямой расчет линейного натяжения в зависимости от модели межмолекулярного потенциала или локальной изотермы расклинивающего давления.

2. Модельный функционал профиля сидячей капли

Одним из подходов к более детальному описанию системы является рассмотрение сидячей капли как жидкой пленки постоянной плотности и переменной толщины в рамках метода функционала профиля. Характерные свойства тонкой пленки при этом задаются изотермой расклинивающего давления [21,22]. В рамках такого подхода равновесный профиль капли ищется как экстремаль гибридного потенциала системы, записанного как функционал профиля капли. Ограничиваясь осесимметричными профилями $l(x)$, где x – радиальная координата, запишем такой функционал в цилиндрических координатах

$$\tilde{\Omega}^{\mathrm{ID}}\left[l(x);T,\mu\right] = \tilde{\omega}^{\gamma}V^{\gamma} - p^{\beta}(V - V^{\gamma}) + 2\pi\int_0^{x_{\max}} x\,dx\left[\sigma^{\alpha\gamma} + \sigma^{\alpha\beta}\sqrt{1+l_x^2} + U\left(l(x)\right) - n^{\alpha}l(x)\Delta\mu\right]. \quad (7)$$

Здесь V – полный объём системы, n^{α} – плотность числа молекул в жидкой фазе α; через U обозначен *межповерхностный потенциал*, связанный с изотермой расклинивающего давления $\Pi(h)$ как

$U(l) = \int_l^\infty \Pi(h)\,dh$, $n^\alpha \Delta\mu = p^\beta - p^\alpha$. Интегрирование в (7) реально проводится по всей поверхности подложки (формально по кругу некого большого радиуса $x_{\max}$, который затем следует устремить к бесконечности).

Характерным свойством межповерхностного потенциала U для систем с частичным смачиванием является наличие глобального минимума в области малых толщин, соответствующего равновесной плоской смачивающей или адсорбционной пленке на поверхности твердого тела. Наличие такой пленки наблюдается, например, при гетерогенной конденсации на частично смачиваемой поверхности, когда сначала образуется пленка, а затем на ней появляются и растут капли [25]. Таким же свойством обладает и рассматриваемая модель.

Уравнение Эйлера – Лагранжа для экстремалей функционала (7) имеет вид

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{1}{x}\right)\frac{l_x}{\sqrt{1+l_x^2}} = \frac{d\tilde{U}}{dl} - \tilde{\mu}, \tag{8}$$

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 сумма локальных кривизн 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 $\Delta\mu$ из соотношения Гиббса – Дюгема. В отсутствие расклинивающего давления (или на больших толщинах пленки, где им можно пренебречь) уравнение (8) переходит в формулу Лапласа (3). Профили устойчивых и критических капель являются решениями уравнения (8) с граничными условиями $l_x = 0$ при $x = 0$ и $l_x \to 0$ при $x \to 0$. В силу нелинейности уравнения и сложности потенциала U эта задача, как правило, может быть решена лишь численно.

Численное изучение профилей решения краевой задачи уравнения (8) для различных модельных потенциалов типичного вида, соответствующих частичному смачиванию, показало во всех случаях качественно одинаковую картину. Существует тривиальное решение в виде пленки постоянной толщины f, которая может быть найдена из уравнения (8) при нулевой левой части:

$$d\tilde{U}/dl\,(f) = \tilde{\mu}, \quad \text{т. е.} \quad \tilde{\Pi}(f) = -\tilde{\mu}. \tag{9}$$

Необходимо выбрать корень, для которого $d\Pi/dh < 0$ – именно такая пленка является устойчивой по отношению к малым изменениям толщины [15], в т. ч. локальным, глобально являясь метастабильной в пересыщенном паре. Переход от этого метастабильного состояния к

объемной жидкой фазе происходит через нуклеацию критических и закритических сидячих капель.

Профиль критической сидячей капли дается другим по отношению к (9), нетривиальным, решением краевой задачи (8), 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 $\tilde{\mu}_{\text{us}}$, соответствующему минимуму изотермы расклинивающего давления $\tilde{\Pi}(h)$. Толщина пленки f при этом растет от значения f_0 при $\tilde{\mu}=0$ до некоторого f_{us} при $\tilde{\mu}=\tilde{\mu}_{\text{us}}$. Значение $\tilde{\mu}_{\text{us}}$ лежит на так называемой *верхней поверхностной спинодали* – пределе существования метастабильной тонкой пленки в пересыщенном паре [27,28]. При бóльших значениях химического потенциала не существует даже метастабильного состояния в виде тонкой пленки на поверхности подложки, и образование жидкой фазы на поверхности подложки происходит безбарьерным образом (спинодальный распад, см. более подробное обсуждение в нашей работе [13]).

3. Геометрические и термодинамические характеристики малых сидячих капель в рамках метода функционала профиля капли

Работа образования зародыша новой фазы при нуклеации критической сидячей капли определяется как разность значений гибридного потенциала в конечном состоянии (с сидячей каплей) и начальном состоянии (поверхность подложки, покрытая плоской равновесной с паром пленкой) при заданном термодинамическом состоянии системы (т. е. заданных значениях температуры и химического потенциала молекул пара/конденсата):

$$W=\tilde{\Omega}^{\text{ID}}[l(x);T,\mu]-\tilde{\Omega}^{\text{ID}}[f;T,\mu]. \qquad (10)$$

Заметим, что фактически W имеет смысл энергии активации гетерогенной нуклеации [23] на частично смачиваемой поверхности.

Для вычисления геометрических характеристик капли (радиуса кривизны R поверхности $\alpha\beta$, радиуса кривизны r линии трехфазного контакта, краевого угла θ), а также таких термодинамических характеристик, как линейное натяжение κ, необходимо задать профиль сравнения $m(x)$, задающий «макроскопическую» форму капли как сферического сегмента (см. рис. 1б). При этом радиус кривизны поверхности капли R должен быть найден из уравнения Лапласа (3), которое является точным термодинамическим уравнением при выборе поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности $\alpha\beta$ [2].

Очевидно, что сумма кривизн поверхности радиального профиля $l(x)$ в его верхней точке будет отлична от удвоенной кривизны $2/R$ «макроскопического» профиля сравнения $m(x)$ на величину, определяемую значением расклинивающего давления на вершине капли. Это видно из сравнения уравнений (8) и (3). Существенной эта разница становится лишь для очень малых капель высотой порядка 10 нм или меньше, когда расклинивающим давлением в верхней части капли уже нельзя пренебречь. Именно такими малыми каплями являются зародыши жидкой фазы при гетерогенной нуклеации.

Для вычисления линейного натяжения κ необходимо приравнять макроскопическое выражение (2) для гибридного потенциала, вычисленное для профиля сравнения $m(x)$ и модельное выражение (7) для профиля $l(x)$ при заданных значениях T и μ:

$$\tilde{\Omega}^{\mathrm{MP}}[m(x);T,\mu]=\tilde{\Omega}^{\mathrm{ID}}[l(x);T,\mu]. \qquad (11)$$

Здесь $\tilde{\Omega}^{\mathrm{MP}}[m(x);T,\mu]$ есть функционал «макроскопического» профиля сравнения $m(x)$, т. е. переписанное в виде функционала выражение (2):

$$\tilde{\Omega}^{\mathrm{MP}}[m(x);T,\mu]=\tilde{\omega}^{\gamma}V^{\gamma}-p^{\beta}(V_{\mathrm{t}}-V^{\gamma})+\sigma^{\beta\gamma}A_{\mathrm{t}}+2\pi r\kappa+ \qquad (12)$$
$$+2\pi\int_0^r x\,dx\left[\left(\sigma^{\alpha\gamma}-\sigma^{\beta\gamma}\right)+\sigma^{\alpha\beta}\sqrt{1+m_x^2}-\left(p^{\alpha}-p^{\beta}\right)m(x)\right],$$

где V_{t} – полный объем рассматриваемой трехфазной системы, A_{t} – полная площадь подложки. С использованием соотношения Гиббса – Дюгема выражение для объемного вклада $\left(p^{\alpha}-p^{\beta}\right)m(x)$ может быть заменено на $n^{\alpha}m(x)\Delta\mu$, аналогичное тому, что присутствует в подынтегральном выражении функционала (7). Тогда, учитывая, что $A_{\mathrm{t}}=2\pi\int_0^{x_{\max}}x\,dx$ в выражении (12), из (11), (12) и (7) получаем

$$\kappa=\frac{1}{r}\int_0^{x_{\max}}x\,dx\left[\sigma^{\alpha\gamma}-\sigma^{\beta\gamma}+\sigma^{\alpha\beta}\sqrt{1+l_x^2}+U(l(x))-n^{\alpha}l(x)\Delta\mu\right]- \qquad (13)$$
$$-\frac{1}{r}\int_0^r x\,dx\left[\sigma^{\alpha\gamma}-\sigma^{\beta\gamma}+\sigma^{\alpha\beta}\sqrt{1+m_x^2}-n^{\alpha}m(x)\Delta\mu\right].$$

Приравнивая «макроскопическое» и модельное выражения для гибридного потенциала поверхности подложки, покрытой плоской равновесной пленкой толщины f, получаем соотношение

$$\sigma^{\beta\gamma}=\sigma^{\alpha\gamma}+\sigma^{\alpha\beta}+U(f)-n^{\alpha}f\Delta\mu. \qquad (14)$$

Используя это соотношение, перепишем выражение (13) в виде

$$\kappa = \frac{1}{r}\int_0^{x_{\max}} x\,dx\left\{\sigma^{\alpha\beta}\left[\sqrt{1+l_x^2}-1\right]+U(l(x))-U(f)-n^{\alpha}\Delta\mu\left(l(x)-f\right)\right\}- \tag{15}$$

$$-\frac{1}{r}\int_0^{r} x\,dx\left[\sigma^{\alpha\beta}\left[\sqrt{1+m_x^2}-1\right]-U(f)-n^{\alpha}\Delta\mu\left(m(x)-f\right)\right].$$

Видно, что подынтегральное выражение в первом интеграле (15) быстро убывает к нулю при больших x, поэтому верхний предел интегрирования $x_{\max}$ здесь можно заменить на ∞. Переходя к нормированным на $\sigma^{\alpha\beta}$ величинам и вводя аналогичным образом $\tilde{\kappa} \equiv \kappa / \sigma^{\alpha\beta}$, можем тогда записать

$$\tilde{\kappa} = \frac{1}{r}\int_0^{\infty} x\,dx\left\{\sqrt{1+l_x^2}-1+\tilde{U}(l(x))-\tilde{U}(f)-\tilde{\mu}\left(l(x)-f\right)\right\}- \tag{16}$$

$$-\frac{1}{r}\int_0^{r} x\,dx\left[\sqrt{1+m_x^2}-1-\tilde{U}(f)-\tilde{\mu}\left(m(x)-f\right)\right].$$

Вводя вспомогательную функцию

$$m_1(x) \equiv \begin{cases} m(x), & x \le r, \\ f, & x > r, \end{cases}$$

можем переписать выражение (16) в более компактном виде

$$\tilde{\kappa} = \frac{1}{r}\int_0^{\infty} x\,dx\left\{\sqrt{1+l_x^2}-\sqrt{1+m_x^2}+\tilde{U}(l(x))-\tilde{U}(f)-\tilde{\mu}\left(l(x)-m_1(x)\right)\right\}+\frac{r\tilde{U}(f)}{2}. \tag{17}$$

Здесь мы приняли во внимание, что функции $\left(\sqrt{1+m_x^2}-1\right)x$ и $\left(m_1(x)-f\right)x$ равны нулю при $x > r$, так что можно заменить верхний предел в интеграле от этих функций с r на ∞. Выражение (17) может быть использовано непосредственно для вычисления $\tilde{\kappa}$.

Получим теперь выражения для величин $\Delta(\delta\sigma)$ и $\partial\kappa/\partial r$, также фигурирующих в уравнении (5). В пренебрежении зависимостью $\sigma^{\alpha\beta}$ от размера капли величина $\Delta(\delta\tilde{\sigma}) \equiv \Delta(\delta\sigma)/\sigma^{\alpha\beta}$ может быть выражена из равенства (14)

$$\Delta(\delta\tilde{\sigma}) = \sigma^{\alpha\beta}\left[\tilde{U}(f)-\tilde{U}(f_0)-\tilde{\mu}f\right]. \tag{18}$$

Частную производную $\partial\tilde{\kappa}/\partial r$ можно найти из уравнения (5) и выражения (18) с учетом соотношения $\tilde{U}(f_0) = \cos\theta_0 - 1$, вытекающего из уравнения Юнга (4):

$$\partial\tilde{\kappa}/\partial r = 1-\cos\theta+\tilde{U}(f)-\tilde{\mu}f-\tilde{\kappa}/r. \tag{19}$$

Число молекул в зародыше вычисляется непосредственно как $\nu = 2\pi n^{\alpha}\int_0^{\infty} x\left(l(x)-f\right)dx$, учитывая что разделяющие поверхности $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ совпадают с граничной поверхностью подложки в модели. Отметим, что эта величина отличается от «макроскопического» значения числа молекул

в зародыше, которое может быть найдено как $2\pi n^{\alpha}\int_0^{\infty} x\,m(x)\,dx$, вследствие наличия ненулевых поверхностных и линейных избытков – адсорбции и линейной адсорбции, которые определяют зависимость соответствующих поверхностных и линейного натяжений от химического потенциала μ.

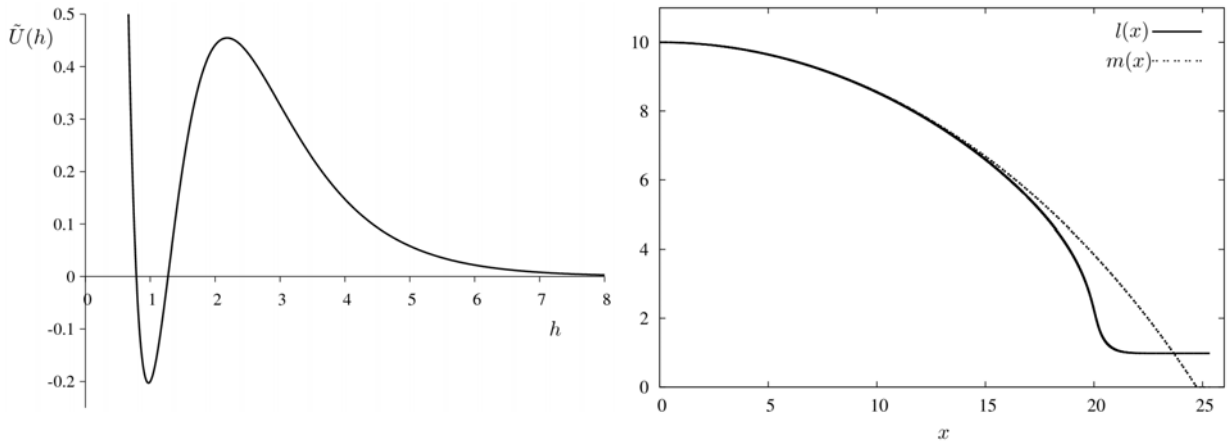
4. Численные расчеты для модельной системы

Для расчетов был взят короткодействующий модельный межповерхностный потенциал, использованный в работе [29]:

$$\tilde{U}(h) = Ae^{-(h-1)} + Be^{-2(h-1)} + Ce^{-3(h-1)}, \qquad (20)$$

соответствующий короткодействующим силам (структурным и/или электростатическим при наличии экранировки). Толщина взята в безразмерных единицах. Следуя [29], были использованы следующие значения параметров: $A = 3{,}3$, $B = -7{,}0$, $C = 3{,}5$. Потенциал $\tilde{U}(h)$ изображен на рис. 2а.

Для вычисления профилей $l(x)$ был использован метод Рунге – Кутты 4-го порядка для задачи с начальными условиями в $x = 0$. Задача является некорректно поставленной на интервале $[0,\infty)$: поведение решения вдали от начала координат чрезвычайно чувствительно к начальным условиям. На практике же мы имеем дело с ограниченным участком подложки. Кроме того, линеаризуя уравнение (8) вблизи $l(x) = f$, несложно показать, что искомое решение задачи выходит с мениска на «подстилающую» пленку как $x^{-1/2}\exp\left[-x\left|\Pi'(f)\right|^{-1}\right]$, т. е. быстро, с характерной микроскопической длиной убывания. Это позволяет решать регуляризованную задачу на конечном отрезке. Для удовлетворения граничному условию на правом конце был использован метод стрельбы. Один из вычисленных профилей $l(x)$ и соответствующий ему профиль сравнения $m(x)$ изображены на рис. 2б.



а *б*

Рис. 2. (*а*) Модельный межповерхностный потенциал (20). (*б*) Вычисленный профиль капли $l(x)$ при $\tilde{\mu} = 0{,}056$ и соответствующий ему профиль сравнения $m(x)$.

Расчеты показывают, что для выбранного межповерхностного потенциала поправка $\Delta(\delta\sigma)$, обусловленная наличием подстилающей смачивающей пленки, является в несколько раз более существенной, чем традиционно считающаяся основной κ_0/r ! Наиболее существенна эта разница для больших капель. На рис. 3 приведены три поправки, входящие в уравнение (5): κ/r, $\Delta(\delta\sigma)$ и $\partial\kappa/\partial r$. Видно, что для выбранного межповерхностного потенциала линейное натяжение даже меняет знак с уменьшением размера капли. Это, очевидно, связано не с короткодействующим характером потенциала, а с его формой и определяется выбором коэффициентов. В связи со сменой знака поправка κ/r на определенных размерах капель даже меньше, чем $\partial\kappa/\partial r$. В асимптотическом пределе больших капель, однако, поправка $\partial\kappa/\partial r$ существенно меньше, чем две другие (это видно на вставке рис. 3, где приведены эти поправки, умноженные на r). Отсюда следует, что $\partial\kappa/\partial r$ является поправкой второго порядка малости по кривизне $1/r$, что вполне ожидаемо (аргументы приведены в работе [2]), в то время как κ/r, и $\Delta(\delta\sigma)$ являются поправками первого порядка по $1/r$.

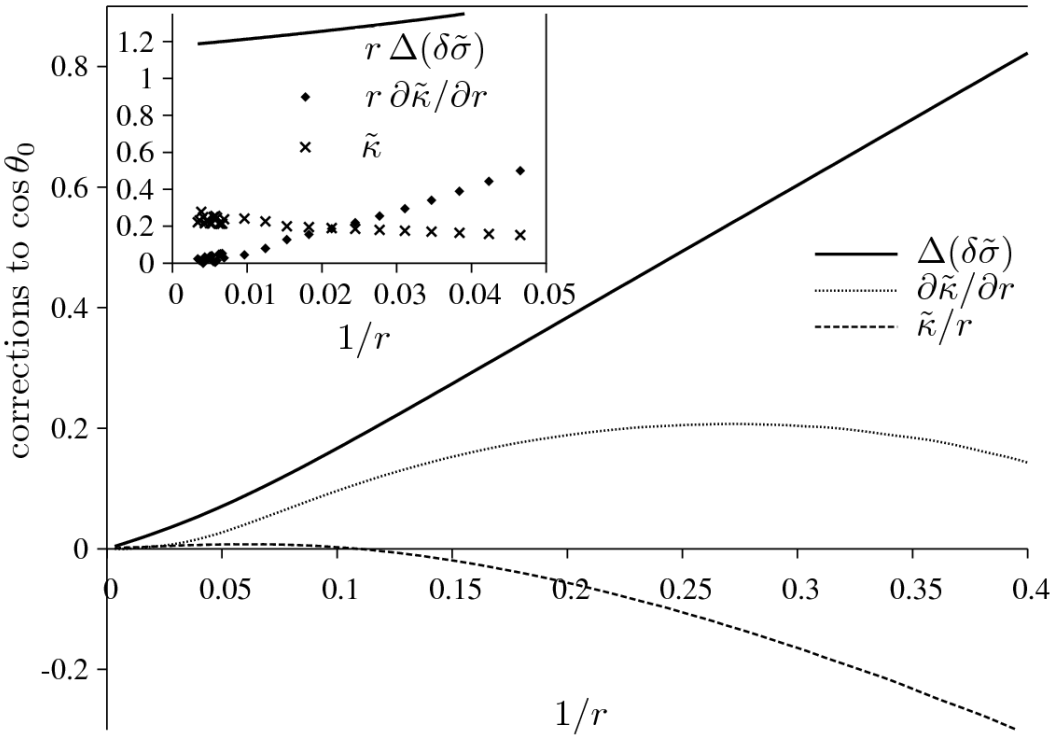


Рис. 3. Поправки к $\cos\theta_0$, входящие в уравнение (5), в зависимости от кривизны линии трехфазного контакта $1/r$, рассчитанные для межповерхностного потенциала (20). Вставка: те же поправки, умноженные на r. Видно, что $\partial\kappa/\partial r$ является поправкой второго порядка малости по кривизне $1/r$

На рис. 4 приведен график $\cos\theta(1/r)$, а также графики различных приближенных выражений для $\cos\theta$ с учетом разных поправок и их комбинаций. Видно, что ни одна из них не может описывать хорошо поведение $\cos\theta(1/r)$ на всем диапазоне размера капель. Качественно правильно описывает особенности этой кривой лишь выражение $\cos\theta_0 + \Delta(\delta\tilde{\sigma}) - \tilde{\kappa}/r$, что, по-видимому, связано с общей малостью отброшенной поправки $\partial\kappa/\partial r$. Однако, даже уже замена размерно-зависимого линейного натяжения κ на его предельное значение κ_0 для прямой линии трехфазного контакта (или бесконечно большой капли) приводит к качественно неверному описанию для очень малых капель.

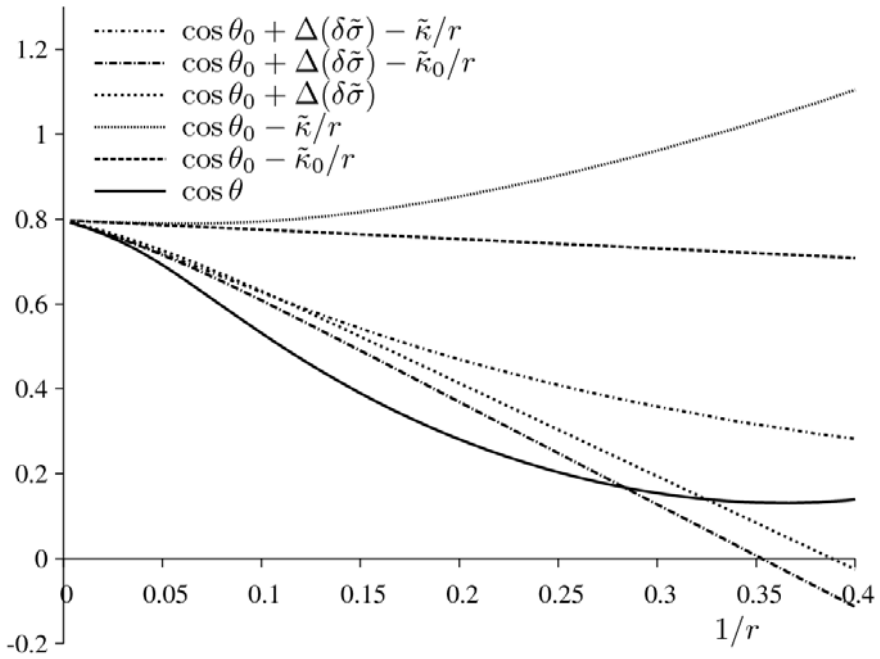


Рис. 4. График $\cos\theta(1/r)$, а также приближенных выражений для $\cos\theta$ с учетом различных поправок и их комбинаций.

На рис. 5 приведен график зависимости работы образования $W \equiv \Delta\tilde{\Omega}$ сидячей капли – зародыша новой фазы от $\tilde{\mu}$, вычисленной в рамках рассматриваемой модели, а также та же зависимость 1) в пренебрежении линейным натяжением и зависимостей поверхностных натяжений от химического потенциала и 2) в приближении постоянных линейного и поверхностных натяжений, т. е. с использованием уравнения (6). Более детально эти приближения обсуждаются в нашей работе [13]. Видим, что первое из приближений даже качественно неправильно описывает термодинамику нуклеации. Во втором случае правильно предсказывается наличие порогового пересыщения (максимального значения $\tilde{\mu}$), однако форма предсказываемой зависимости далека от точной. Основной причиной этого, как мы уже выяснили, является неправильное предсказание зависимости краевого угла от размера капли из-за пренебрежения эффектами адсорбции (т. е. зависимостями поверхностных натяжений $\sigma^{\alpha\gamma}$ и $\sigma^{\beta\gamma}$ от химического потенциала $\tilde{\mu}$) и зависимости линейного натяжения κ от кривизны контактной линии и от химического потенциала $\tilde{\mu}$.

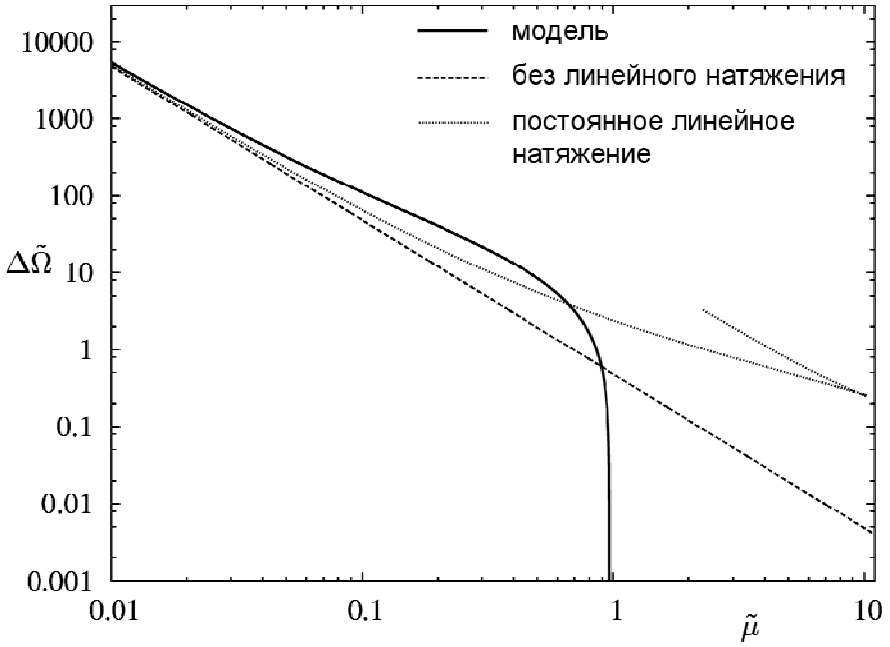


Рис. 5. Зависимость работы образования $W \equiv \Delta\tilde{\Omega}$ критических зародышей от химического потенциала $\tilde{\mu}$ молекул в паре, вычисленная в рамках рассматриваемой модели с потенциалом (20), а также эта же зависимость 1) в пренебрежении линейным натяжением и зависимостей поверхностных натяжений от химического потенциала и 2) в приближении постоянных линейного и поверхностных натяжений.

Заключение

В рамках метода функционала профиля локальной толщины пленки для модельного межповерхностного потенциала были вычислены профили малых сидячих капель – критических зародышей при конденсации пересыщенного пара на частично смачиваемой поверхности. Проведенное численное исследование их геометрических и термодинамических характеристик показало, что для столь малых капель, как критические зародыши, в обобщенном уравнении Юнга для краевого угла недостаточно одного лишь учета линейного натяжения линии трехфазного контакта. Наличие прекурсорной смачивающей пленки приводит к тому, что поверхностное натяжение равновесной поверхности твердое тело – пар зависит от пересыщения пара (химического потенциала пара). Вычисления показывают, что влияние этой зависимости на величину краевого угла необходимо учитывать уже в главном порядке по кривизне линии трехфазного контакта совместно с эффектом линейного натяжения. Кроме того, для малых капель, какими являются зародыши жидкой фазы, необходимо учитывать размерную зависимого линейного натяжения от величины капли через зависимость от значения химического потенциала молекул конденсата и от кривизны линии трехфазного контакта.

Работа выполнена при поддержке программы «Проведение фундаментальных исследований по приоритетным направлениям Программы развития СПбГУ» (проект 0.37.138.2011). Д. В. Татьяненко благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 11-03-00964-а)

Библиографический список

1. *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.
2. *Rusanov, A. I.* The line tension and the generalized Young equation: the choice of dividing surface // A. I. Rusanov, A. K. Shchekin, D. V. Tatyanenko // Colloids Surf. A – 2004. – Vol. 250. – No. 1–3. – P. 263–268.
3. *Веселовский, В. С.* Прилипание пузырьков к твердым поверхностям / В. С. Веселовский, В. Н. Перцов // Журн. физ. химии – 1936. – Т. 8. – № 2. – С. 245.
4. *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.
5. *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.
6. *Pompe, T.* Three-Phase Contact Line Energetics from Nanoscale Liquid Surface Topographies / T. Pompe, S. Herminghaus // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85. – No. 9. – P. 1930–1933.
7. *Herminghaus, S.* Scanning force microscopy investigation of liquid structures and its application to fundamental wetting research / S. Herminghaus, T. Pompe, A. Fery // J. Adhesion Sci. Technol. – 2000 – Vol. 14. – No. 14. – P. 1761–1782.
8. *Seeman, R.* Polystyrene nanodroplets / R. Seeman, K. Jacobs, R. Blossey // J. Phys.: Condens. Matter – 2001. – Vol. 13. – No. 21. – P. 4915–4923.
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. *Checco, A.* Nanoscale Wettability of Self-Assembled Monolayers Investigated by Noncontact Atomic Force Microscopy / A. Checco, H. Schollmeyer, J. Daillant, P. Guenoun, R. Boukherroub // Langmuir – 2006. – Vol. 22. – No. 1. P. 116–126.
11. *Berg, J. K.* Impact of Negative Line Tension on the Shape of Nanometer-Size Sessile Droplets / J. K. Berg, C. M. Weber, H. Riegler // Phys. Rev. Lett. – 2010. – Vol. 105. – No. 7. – P. 076103-1–076103-4.
12. *Auer, S.* Line Tension Controls Wall-Induced Crystal Nucleation in Hard-Sphere Colloids / S. Auer, D. Frenkel // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91. – No. 1. – P. 015703-1–015703-4.
13. *Татьяненко, Д. В.* Малые капли при нуклеации на частично смачиваемой подложке: линейное натяжение и адсорбция / Д. В. Татьяненко, А. К. Щёкин // Физико-химические аспекты изучения нанокластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. Вып. 1. – 2009. – ISBN 978-5-7609-0560-4. – С. 116–129.
14. *Xia, Y.* Soft Lithography / Y. Xia, G. M. Whitesides // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1998. – Vol. 28 – P. 153–184.

15. *Meister, A.* Nanodispenser for attoliter volume deposition using atomic force microscopy probes modified by focused-ion-beam milling / A. Meister, M. Liley, J. Brugger, R. Pugin, H. Heinzelmann // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85. – No. 25. – P. 6260–6262.
16. *Squires, T. M.* Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale / T. M. Squires, S. R. Quake // Rev. Mod. Phys. – 2005. – Vol. 77. – No. 3. – P. 977–1026.
17. *Eijkel, J. C. T.* Nanofluidics: what is it and what can we expect from it? / J. C. T. Eijkel, A. van den Berg // Microfluid. Nanofluid. – 2005. – Vol. 1. – No. 3. – P. 249–267.
18. *Schimmele, L.* Line tension and the shape of nanodroplets / L. Schimmele, S. Dietrich // Eur. Phys. J. E – 2009. – Vol. 30. – No. 4. – P. 427–430.
19. *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.
20. *Русанов, А. И.* Термодинамические основы механохимии / А. И. Русанов – СПб: Наука, 2006. – 221 с., 19 ил. – ISBN 5-02-025111-9.
21. *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.
22. *Дерягин, Б. В.* Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер – М.: Наука, 1985. – 398 с.
23. *Щёкин, А. К.* Термодинамика нуклеации на нерастворимых макроскопических ядрах / А. К. Щёкин, Ф. М. Куни, Д. В. Татьяненко – С.-Петербург: Издательство СПбГУ, 2002. –52 с.
24. *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.
25. *Дерягин, Б. В.* Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом. II / Б. В. Дерягин, З. М. Зорин // Журн. физ. химии – 1955. – Т. 29. – № 10. – С. 1755–1770.
26. *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.
27. *Sluckin, T. J.* Nucleation by supersaturated partially wetting films / T. J. Sluckin / J. Phys. Chem. – 1982. – Vol. 86. – No. 21. – P. 4089–4091.
28. *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.
29. *Dobbs, H. T.* The modified Young's equation for the contact angle of a small sessile droplet from an interface displacement model / H. T. Dobbs // Int. J. Mod. Phys. B – 1999. – Vol. 13. – No. 27. – P. 3255–3259.