

УДК 532.6:546.22

РАСЧЕТ ИЗБЫТОЧНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СМАЧИВАЮЩЕГО СЛОЯ И РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ*

А.А. Румянцев

Кафедра теоретической физики

Избыточная свободная энергия смачивающегося слоя и расклинивающее давление рассчитывались на основе термодинамической теории возмущений. Результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Знание изотерм расклинивающего давления позволяют прогнозировать смачиваемость поверхности твердого тела данной жидкости. Вместе с тем, несмотря на более чем полувековую историю исследований в этой области, для большинства систем изотермы расклинивающего давления неизвестны [1]. В работе [2] предпринята попытка разработать метод прогноза расклинивающего давления на основе термодинамической теории подобия. Однако на ряд поставленных вопросов так и не были получены ответы.

В данной работе была поставлена задача исследования поведения избыточной свободной энергии слоя $\omega(h)$ и расклинивающего давления $\pi(h)$ в зависимости от толщины слоя h на примере простой модели - леннард-джонсовский флюид на леннард-джонсовской подложке. В некотором приближении эта задача рассматривалась еще Френкелем [3].

В работе Рукенштейна [4] приводится выражение для избыточной свободной энергии слоя

$$\omega(h) = const + \frac{\alpha}{h^2} + \frac{\beta}{h^8}, \quad (1)$$

где $\alpha = -\frac{\pi}{6}(\epsilon_{ll}a_{ll}^6n_l^2 - \epsilon_{ls}a_{ls}^6n_l n_s)$, $\beta = -\frac{\pi}{360}(\epsilon_{ll}a_{ll}^{12}n_l^2 - \epsilon_{ls}a_{ls}^{12}n_l n_s)$.

Здесь $a_{\alpha\beta}$ - линейный параметр парного потенциала (индекс l соответствует жидкой фазе, индекс s - твердой); $\epsilon_{\alpha\beta}$ - энергетический параметр n_i - концентрация молекул в соответствующей фазе. Однако ни вывода данного выражения, ни ссылки на него в [4] не приводится.

В данной работе была поставлена задача нахождения зависимости $\omega(h)$ на основе термодинамической теории возмущений. Ранее нами исследовалось поведение избыточной свободной энергии малых капель жидкости [5-8]. Поставленная нами в данной работе задача является более сложной, поскольку речь идет уже не о двухфазной, а о трехфазной системе «твердое тело - жидкий слой - пар». В соответствии с термодинамической теории возмущений [6-8], избыточная свободная энергия слоя равна энергии возмущения, найденному по

* Работа выполнена под руководством проф. В.М. Самсонова.

невозмущенному распределению Гиббса. В данном случае возмущение связано с выделением из массивной жидкой фазы слоя толщиной h (индекс 2) и перенесением его на подложку (индекс 1). Начнем с нахождения энергии взаимодействия слоя с твердой поверхностью. Потенциальная энергия одной частицы в поле подложки, расположенной на расстоянии z от поверхности, выражается формулой

$$U_{1,2}(z) = \int_z^{\infty} 2\pi n_1 u_{1,2}(r) r^2 \left(1 - \frac{z}{r}\right) dr = 8\pi n_1 \varepsilon_{12} \left[\frac{a_{12}^n z^{3-n}}{(2-n)(3-n)} - \frac{a_{12}^m z^{3-m}}{(2-m)(3-m)} \right], \quad (2)$$

где $u_{1,2}(r)$ - потенциал Леннард-Джонса; n и m - целые положительные числа ($n > m$). При $n=12$ и $m=6$

$$U_{1,2}(z) = 16\pi n_1 \varepsilon_{12} a_{12}^3 \left[a_{12}^9 \frac{1}{45z^9} - a_{12}^3 \frac{1}{6z^3} \right]. \quad (3)$$

Потенциальная энергия системы всего слоя в поле твердой поверхности, отнесенная к единице площади, равна

$$U_{1,2} = \int_0^h U_{1,2}(z) n_2 dz = -8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^4}{(2-n)(3-n)(4-n)} + 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^4}{(2-m)(3-m)(4-m)} + 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^n h^{4-n}}{(2-n)(3-n)(4-n)} - 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^m h^{4-m}}{(2-m)(3-m)(4-m)} \quad (4)$$

или, при $n=12$ и $m=6$,

$$U_{1,2} = 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^4}{720} - 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^4}{24} - 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^{12}}{720h^8} + 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^{12}}{24h^2}. \quad (5)$$

Энергия взаимодействия слоя с окружающей его жидкой фазой находится через аналогичный интеграл, меняются только параметры парного потенциала. Таким образом, удельная свободная энергия слоя определяется следующим выражением:

$$\omega = \omega_{\infty} + f(h) = U_{1,2}^{(sl)} - \frac{1}{2} U_{1,2}^{(s)} - U_{1,2}^{(l)},$$

где $\omega_{\infty} = \sigma_l + \sigma_{sl}$. Учтем далее, что

$$\sigma_l = -\frac{1}{2} U_{1,2}^{(l)} \Big|_{h \rightarrow \infty}; \quad \sigma_s = -\frac{1}{2} U_{1,2}^{(s)} \Big|_{h \rightarrow \infty}; \quad \sigma_{sl} = -\frac{1}{2} U_{1,2}^{(sl)} \Big|_{h \rightarrow \infty} - \frac{1}{2} U_{1,2}^{(l)} \Big|_{h \rightarrow \infty} - \frac{1}{2} U_{1,2}^{(s)} \Big|_{h \rightarrow \infty}.$$

Для предельного значения свободной энергии слоя находим

$$\omega_{\infty} = 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^4}{720} - 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^4}{24} - 8\pi n_2^2 \varepsilon_{22} \frac{a_{22}^{12}}{720} + 8\pi n_2^2 \varepsilon_{22} \frac{a_{22}^{12}}{24} - 8\pi n_{11}^2 \varepsilon_{11} \frac{a_{11}^4}{720} + 8\pi n_{11}^2 \varepsilon_{11} \frac{a_{11}^4}{24}. \quad (6)$$

Окончательное выражение для избыточной свободной энергии слоя в поле твердой поверхности имеет вид

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_{\infty} - 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^4}{720} - 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^4}{24} - 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^{12}}{720h^8} + 8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} \frac{a_{12}^{12}}{24h^2} = \\ &= \omega_{\infty} + \frac{\pi}{90h^8} \left(-n_1 n_2 \varepsilon_{12} a_{12}^{12} + n_2^2 \varepsilon_{22} a_{22}^{12} \right) + \frac{\pi}{3h^2} \left(n_1 n_2 \varepsilon_{12} a_{12}^6 + n_2^2 \varepsilon_{22} a_{22}^6 \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Примечательно, что полученное соотношение совпадает с формулой Рукенштейна (1). Вместе с тем термодинамическая теория возмущений открывает возможности для уточнения и дальнейшего развития предложенного нами подхода.

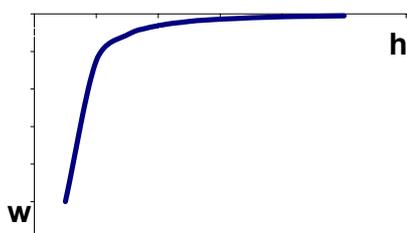


Рис. 1. Вид зависимости удельной свободной энергии слоя от его толщины при $\alpha < 0$ (неустойчивый смачивающий слой)

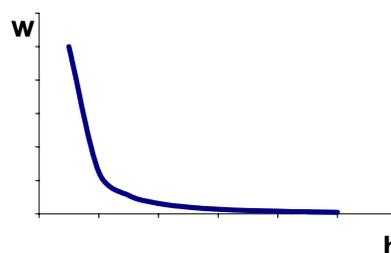


Рис. 2. Вид зависимости удельной свободной энергии слоя от его толщины при $\alpha > 0$ (устойчивый смачивающий слой)

Физически очевидно, что неполное смачивание (рис. 1) должно иметь место при $\omega(h) < \omega_\infty$, т.е. при $\alpha < 0$. Сочетая это условие с известным условием

смачивающего слоя $\frac{\partial^2 \omega}{\partial h^2} > 0$, можно сделать вывод о том, что неполному

смачиванию отвечают лишь вогнутые участки энергетической кривой, расположенные ниже предельной ветви $\omega(h) \rightarrow \omega_\infty$. Случаю полного смачивания соответствует $\alpha > 0$ (рис. 2). Положительное значение α соответствует более высокой (по модулю) энергии взаимодействия между молекулами жидкой и твердой фаз по сравнению с энергией межмолекулярного взаимодействия в жидкой фазе.

Учитывая, что расклинивающее давление связано с избыточной свободной энергией слоя термодинамическим соотношением $\pi(h) = -\frac{\partial \omega}{\partial h}$,

получим

$$\pi(h) = \frac{8\pi}{90h^9} (n_1 n_2 \varepsilon_{12} a_{12}^{12} - n_2^2 \varepsilon_{22} a_{22}^{12}) + \frac{8\pi}{12h^3} (n_1 n_2 \varepsilon_{12} a_{12}^6 + n_2^2 \varepsilon_{22} a_{22}^6). \quad (8)$$

Зависимости, представленные на рис. 3 и 4, согласуются с результатами Френкеля [3]. Полученные нами выражения дают вполне адекватные предельные условия

$$\begin{aligned} h \rightarrow \infty, \quad \omega = \omega_\infty = \sigma_{sl} + \sigma_l, \quad \pi(h) \rightarrow 0, \\ h \rightarrow 0, \quad \omega \rightarrow \sigma_s, \quad \pi(h) \rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (9)$$

при совпадении фаз (1=2) $\omega \rightarrow \sigma_l$, $\pi(h) \rightarrow 0$.

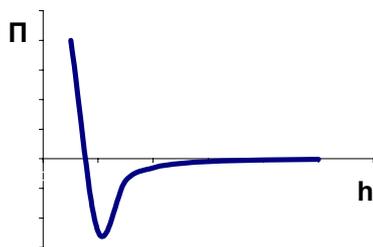


Рис. 3. Зависимость расклинивающего давления от толщины слоя при $\alpha > 0$ (неполное смачивание)

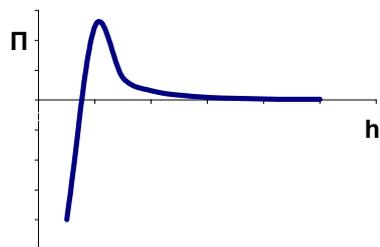


Рис. 4. Зависимость расклинивающего давления от толщины слоя при $\alpha < 0$ (полное смачивание)

Таким образом, термодинамическая теория возмущений дает вполне адекватные результаты как для избыточной свободной энергии слоя, так и для расклинивающего давления.

Литература

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
2. Румянцев А.А. К вопросу о критериях подобия жидких пленок и смачивающих слоев // Учен. зап. Твер. гос. ун-та. Т. 5. Тверь, 1999. С. 93.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
4. Ruckenstein E. Effect of short-range interactions on spreading // J. Colloid Interfaces Science. 1996. V. 179. P. 136.
5. Щербаков Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168, № 2. С. 388.
6. Щербаков Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 17.
7. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Базулев А.Н. Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74, № 11. С. 1971-1976.
8. Samsonov V.M., Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V. Investigation of the Microdrop Surface Tension and the Linear Tension of the Wetting Perimeter on the Basis of Similarity Concepts and the Thermodynamic Perturbation Theory // Colloids and Surfaces. 1999. V. 160, Iss. 2. P. 117-121.