

532.696.1

## СМАЧИВАНИЕ: СТАТИКА И ДИНАМИКА\*)

П. Ж. де Жен

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	619
2. Краевые углы . . . . .	620
2.1. Термодинамическое равновесие . . . . .	620
2.2. Смачиваемость . . . . .	624
2.3. Гистерезис краевых углов . . . . .	628
2.4. Смачивающие пленки и линия трехфазного контакта . . . . .	636
3. Фазовый переход смачивания . . . . .	644
3.1. Эксперименты в сходных системах . . . . .	644
3.2. Теория . . . . .	646
4. Динамика растекания . . . . .	657
4.1. Макроскопические измерения . . . . .	657
4.2. Прекурсионная пленка . . . . .	660
4.3. Интерпретация . . . . .	661
4.4. Специальный случай растекания расплавов полимеров . . . . .	672
4.5. Законы растекания сверхтекучего He . . . . .	765
4.6. Нерешенные проблемы . . . . .	676
Благодарности . . . . .	678
Список литературы . . . . .	678

## ВВЕДЕНИЕ

Многие процессы на практике связаны с растеканием жидкости по твердой поверхности. Жидкостью может быть краска, смазка, чернила или краситель. Твердое тело может представлять собой обычную поверхность или быть тонко измельченным (суспензии, пористая среда, ткани). Вода, например, всасывается в пористую почву потому, что смачивает поверхность входящих в состав почвы твердых ингредиентов. Третичные способы вытеснения нефти из недр также предполагают проникновение воды в поры скальных пород, которые до этого в основном были заполнены нефтью. Флотационное обогащение руды также основано на избирательной смачиваемости поверхности частиц.

Несмотря на исключительную важность, эти процессы до сих пор недостаточно поняты.

1. Все межфазные эффекты весьма чувствительны к примесям и физическому состоянию поверхности (например, шероховатостям, дислокациям, если речь идет о кристаллах). Этим можно объяснить, почему некоторые основополагающие эксперименты (как, например, растекание малой капли по гладкой твердой поверхности) лишь недавно проведены в полном объеме.

2. Межфазную поверхность твердое тело — жидкость исследовать существенно сложнее, чем, скажем, поверхность твердое тело — вакуум. Практически

\*) De Gennes P.G. Wetting: Statics and Dynamics//Rev. Mod. Phys, 1985. V. 57. P. 827—863.—Перевод М.А. Анисимова, А.С. Курляндского.

П.Ж. де Жен работает в Коллеж де Франс (Париж), Отделение физики конденсированных сред.

тически все экспериментальные методы, использующие электронные пучки, становятся неприменимыми для жидкостей. Несколько чувствительных методов, тем не менее, можно использовать специально для исследования поверхности (флуоресценция, ЭПР и т. д.), но они часто имеют лишь ограниченную область применения. Подобные ограничения относятся и к электрохимическим методам.

3. Что же касается теории, то лишь через 180 лет после пионерской работы Юнга и Лапласа, некоторые фундаментальные проблемы капиллярности начинают решаться.

а) Физико-химические параметры, контролирующие термодинамически-равновесную смачиваемость твердых поверхностей, были определены в результате длительных и кропотливых усилий Зисмана (1964) и др. (Fowkes, 1964; Padday, 1978), в то время как отклонения от термодинамического равновесия находятся сейчас лишь на начальной стадии понимания. Я хотел бы здесь особенно обратить внимание на два подобных неравновесных явления — гистерезис краевых углов, связанный с зацеплением линии контакта за локализованные дефекты, и режим «сухого растекания», когда конечное состояние растекшейся капли совсем не обязательно представляет собой мономолекулярный строй, а может быть пленкой большей толщины. Эти сравнительно новые аспекты явления смачивания обсуждаются в разделе 2.

б) Переход от режима «полного смачивания» к «неполному смачиванию» (соответствующие определения даны ниже, на рис. 1), впервые предсказанный в 1977 г. (Cahn, 1977; Ebner and Saam, 1977), превратился в объект интенсивного изучения и споров (раздел 3).

в) Кинетика растекания — вопрос деликатный: в пионерской работе, посвященной этому вопросу (Nuh and Scriven, 1971), выражение для мощности потерь энергии вследствие вязкого трения содержало расходимость, что вызвало много споров. Недавно было указано на различие между простыми жидкостями, растекающимися накатыванием на поверхность (Dussan and Davis, 1974) и расплавами полимеров, которые могут скользить по поверхности подложки (Brochard et de Gennes, 1934). Эти два режима растекания, как и соответствующий вопрос об устранении расходимости, разобраны в разделе 4.

Наше обсуждение не касается локальной структуры межфазных поверхностей — расположения атомов или молекул на расстояниях порядка  $3 \text{ \AA}$  вблизи межфазной границы. Для межфазной границы жидкость/жидкость этот аспект достаточно хорошо разобран в недавно вышедшей книге Роулинсона и Видома (1982). В том, что касается межфазной границы твердое тело/жидкость наше понимание все еще довольно ограничено. В настоящей работе основное внимание будет сосредоточено на несколько больших пространственных масштабах (примерно от 30 до  $300 \text{ \AA}$ ), где дальнедействующие силы (силы Ван-дер-Ваальса, электростатические силы и т. п.) становятся существенными, определяют многие практически важные свойства и приводят к достаточно универсальному поведению.

## 2. КРАЕВЫЕ УГЛЫ

### 2.1. Термодинамическое равновесие

#### 2.1.1. Краевые углы и поверхностная энергия; уравнение Юнга

Если маленькая капля жидкости находится на плоской поверхности твердого тела, возможны два различных случая, отвечающих равновесию: неполное смачивание (рис. 1, *a* и *b*) с конечным значением краевого угла  $\theta_0$  или полное смачивание ( $\theta_0 = 0$ ) (рис. 1, *в*)<sup>\*</sup>). При неполном смачивании

<sup>\*</sup>) Индекс «e» у  $\theta_0$  означает, что мы рассматриваем равновесное значение краевого угла  $\theta$ .

покрытая жидкостью область поверхности ограничена некоторой линией контакта  $\mathcal{L}$  (которая в данном случае является окружностью).

Ситуация вблизи линии контакта более детально изображена на рис. 2. Профиль капли имеет форму клина, а линия  $\mathcal{L}$  перпендикулярна к пло-

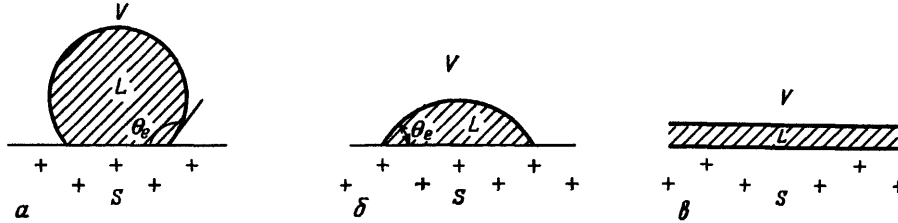


Рис. 1. Маленькая капля в равновесии на горизонтальной подложке.

Рис. а и б соответствуют неполному смачиванию; тенденция к смачиванию сильнее в случае б, чем в а. Рис. в соответствует полному смачиванию.  $V$  — пар,  $L$  — жидкая фаза,  $S$  — твердая фаза

скости рисунка. На этой линии находятся в контакте три фазы: твердая ( $S$ ), жидкая ( $L$ ) и равновесный пар ( $V$ ). Каждая из поверхностей раздела фаз обладает определенной свободной энергией, приходящейся на единицу площади  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  и  $\gamma_{LV}$  (последнюю для простоты будем обозначать просто  $\gamma$ ).

Эти параметры адекватно описывают поверхностную энергию в далекой области (вдали от  $\mathcal{L}$ ). Вблизи  $\mathcal{L}$  структура профиля капли значительно усложняется и зависит от детального описания системы (примеры возможных усложнений формы профиля приведены на рис. 3). Существует некая переходная зона вокруг условного положения линии  $\mathcal{L}$ , в которой и наблюдаются указанные отклонения профиля от простой формы. Тем не менее можно

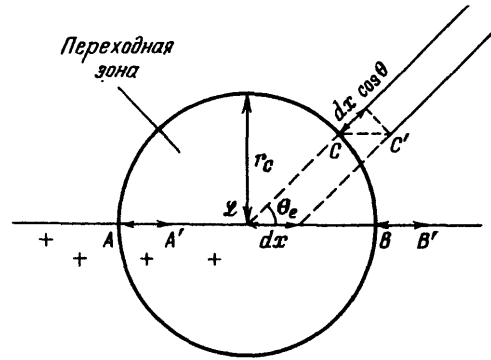
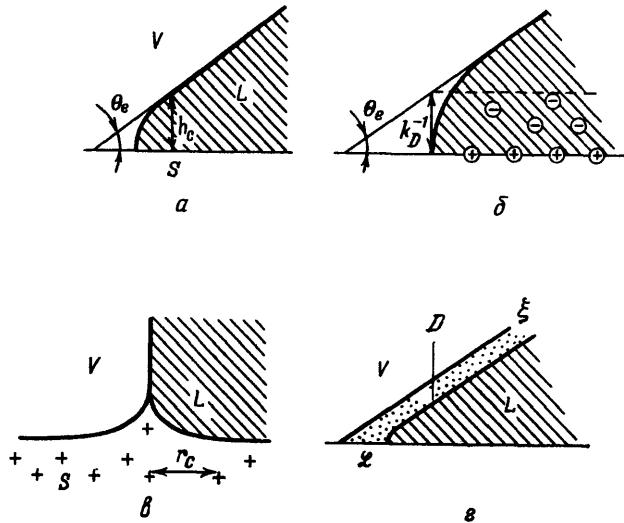


Рис. 2. Смещение жидкого клина (линии трехфазного контакта  $\mathcal{L}$ ) на величину  $dx$ . Энергия в таком процессе не меняется, что приводит к уравнению Юнга (2.1)

связать  $\theta_e$  со значениями энергий  $\gamma_{ij}$  в далекой области, не зная ничего о структуре переходной зоны. Это

Рис. 3. Различные виды структуры переходной зоны вблизи линии трехфазного контакта

а — Эффект сил притяжения Ван-дер-Ваальса. При  $\theta_e \ll 1$  форма профиля гиперболическая, а высота  $h_c$  возмущенной области порядка  $a/\theta_e$  (где  $a$  — атомный размер). б — Заряженная поверхность подложки смачивается соленой водой (радиус экранирования  $k_D^{-1}$ ). в — Эффект конечной деформируемости подложки. Ширина области деформации равна  $r_c \sim \gamma/E$  ( $\gamma$  — поверхностное натяжение жидкости,  $E$  — модуль Юнга подложки). Для простоты на рисунке изображен частный случай  $\theta_e = \pi/2$ . г — В окрестности критической точки системы жидкость—пар поверхность раздела  $L/V$  становится диффузной (с толщиной  $\xi$ ), а линия трехфазного контакта окружена переходной зоной радиуса  $r_c \sim \xi$ . Д — двойной электрический слой



явилось одним из многих открытий английского ученого Томаса Юнга (1773-1829).

Основная идея состоит в том, что в равновесии энергия не должна меняться при произвольных смещениях ( $dx$ ) положения линии контакта. При таком сдвиге: а) объемная энергия не меняется (так как давление жидкости и пара одинаковы); б) энергия переходной зоны остается прежней — зона перемещается как целое; в) площади далеких поверхностей (на единицу длины линии) увеличиваются соответственно на  $dx$  (для  $S/V$ ),  $-dx$  (для  $S/L$ ), и  $-\cos \theta_e dx$  (для  $L/V$ ). Отсюда следует соотношение

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma \cos \theta_e = 0. \quad (2.1)$$

Уравнение (2.1) показывает, что угол  $\theta_e$  полностью определяется термодинамическими параметрами: измерения дают нам информацию о поверхностном натяжении. Обычно из независимых измерений известно значение  $\gamma_{lv} \equiv \gamma$ . Таким образом, остается два неизвестных  $\gamma_{sz}$ ,  $\gamma_{sv}$  и всего лишь одна измеряемая величина  $\theta_e$ . Однако, для экспериментов, проводимых с жидкостями, существенна лишь разность  $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ .

### 2.1.2. Влияние размеров и кривизны поверхности на определение краевых углов

а) Уравнение (2.1) было выведено для профиля жидкости в виде клина (плоские поверхности раздела в далекой области). Во многих практических приложениях (как, например, в случае капли, изображенной на рис. 1) возникает необходимость учета поправок, связанных с кривизной межфазной поверхности. Поверхность раздела жидкость — пар может иметь полную кривизну  $C = R_1^{-1} + R_2^{-1}$ , что приводит к различию давлений жидкости и пара \*):

$$p_L - p_V = \gamma C. \quad (2.2)$$

Угол  $\theta_e$  в этом случае надежно определен при условии, что радиусы кривизны ( $R_1, R_2$ ) много больше размера переходной зоны  $r_c$ .

б) Сама линия  $\mathcal{L}$  может быть кривой, и в этом случае сдвиг линии приводит к изменению энергии переходной зоны. Опять-таки, это даст заметный эффект только когда радиус кривизны линии не слишком велик по сравнению с размером зоны  $r_c$ ; см. например (Платиханов и др., 1980). Во многих реальных случаях  $r_c < 100 \text{ \AA}$ . Таким образом, для большинства макроскопических экспериментов, когда капли и капилляры имеют размеры  $R \sim 1 \text{ мм}$ , все поправки, связанные с кривизной, пренебрежимо малы. Измерение  $\theta_e$  на расстоянии  $r$  от линии таким, что

$$r_c \ll r \ll R,$$

дает надежное значение  $\theta_e$ , не зависящее от  $r$ .

### 2.1.3. Практическое определение $\theta_e$

Краевой угол  $\theta_e$  может быть получен: а) непосредственно по фотографии, б) в результате отражения (или преломления) лучей жидкой призмой, показанной на рис. 2, в) с применением интерферометрических методов (Gallaghan, et al., 1983), особенно при малых  $\theta_e$ , д) по поднятию столба жидкости в тонком капилляре (рис. 4); различные капиллярные эффекты подробно обсуждаются в классической книге Буасса (1924) и недавней наглядно изложенной статье Гийона и др. (1982).

\*) Уравнение (2.2) также принадлежит Юнгу (1805) и было независимо выведено годом позже Лапласом.

В реальных экспериментах основная трудность заключается в том, чтобы избежать возможного зацепления линии трехфазного контакта за дефекты твердой поверхности. Подобное зацепление приводит к гистерезису краевых

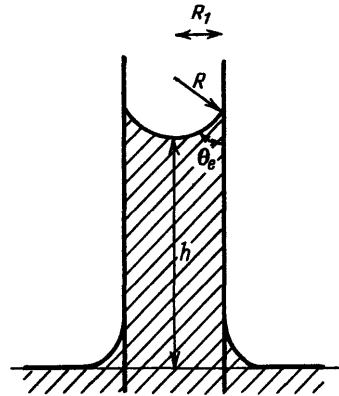


Рис. 4. Поднятие жидкости в капилляре. В тонком капилляре мениск имеет сферическую форму радиуса  $R = R_1/\cos \theta_e$ . Капиллярное давление Юнга — Лапласа уравновешено гидростатической составляющей  $\rho gh$  ( $\rho$  — разность плотностей жидкости и пара,  $g$  — ускорение свободного падения). Таким образом, измерение  $h$  позволяет определить  $\theta$

углов, что может существенно затруднить однозначное определение  $\theta_e$ . Очевидно, что избежать эффекта зацепления можно, используя гладкие и химически однородные поверхности подложки, однако, вопрос состоит в том, какая степень гладкости требуется для того, чтобы неоднозначность в определении  $\theta_e$  оказалась меньше заранее определенного предела  $\Delta\theta$ ? Частичный ответ на этот вопрос содержится в разделе 2.2.

#### 2.1.4. Характерные особенности полного смачивания

Уравнение (2.1) определяет  $\cos \theta_e$  как функцию поверхностного натяжения. В частном случае, когда

$$\gamma = \gamma_{sv} - \gamma_{sl},$$

имеем  $\cos \theta_e = 1$  или  $\theta_e = 0$  (полное смачивание). На первый взгляд, подобная ситуация представляется исключительной. В действительности это не так, поскольку  $\gamma_{sl} + \gamma$  никогда не может быть больше, чем  $\gamma_{sv}$  (в состоянии термодинамического равновесия). Если бы это соотношение нарушилось, удельную свободную энергию поверхности твердое тело/пар ( $\gamma_{sv}$ ) можно было бы понизить, создав на поверхности подложки жидкую пленку макроскопической толщины (с энергией  $\gamma_{sl} + \gamma$ ). В таком случае равновесные твердое тело и пар разделяет жидкая пленка и истинное значение  $\gamma_{sv}$  становится равным  $\gamma_{sl} + \gamma$ , что и означает полное смачивание.

С другой стороны, если нас интересуют отклонения от равновесия, межфазная энергия поверхности твердое тело/пар  $\gamma_{s_0}$  может быть больше  $\gamma_{sv} + \gamma$ . Разность

$$S = \gamma_{s_0} - \gamma_{sl} - \gamma \tag{2.3}$$

называют коэффициентом растекания. Физически,  $\gamma_{s_0}$  связывают с «сухой» поверхностью подложки, в то время как  $\gamma_{sv}$  относится к смоченной поверхности. У многих систем различие между этими величинами огромно. Для воды на поверхности металлических окислов  $\gamma_{s_0} - \gamma_{sv} \sim 300$  эрг/см<sup>2</sup>, а для органических жидкостей  $\gamma_{s_0} - \gamma_{sv} \sim 60$  эрг/см<sup>2</sup>. С другой стороны, для органических жидкостей на поверхности молекулярных кристаллов подобная разница, полученная по результатам измерения краевых углов, становится заметной лишь для очень легких и летучих жидкостей. Например, для нормальных алканов на тефлоновой подложке наблюдаемые значения углов  $\theta_0$  (на сухом тефлоне) и  $\theta_0$  (в состоянии равновесия с паром) отличаются друг

от друга только когда число углеродных звеньев алкана  $n \leq 5$  (Zisman, 1964).

Значение коэффициента растекания (2.3) для практики впервые было отмечено Купером и Наттэлом (1915) в связи с проблемой обработки листвы инсектицидами. Большие положительные значения  $S$  способствуют хорошему растеканию жидкости.

Однако остается нерешенной фундаментальная проблема, связанная с неоднозначностью трактовки полного растекания: в макроскопических экспериментах нельзя установить, какой из двух режимов реализуется,  $S = 0$  или  $S > 0$ . На «смоченной» поверхности  $\theta_e = 0$  (при этом эффективное значение коэффициента растекания  $S_{\text{moist}} \equiv 0$ ), так как твердое тело и пар разделяет жидкая пленка, как было сказано выше. При «сухом» растекании такой пленки нет, и мы вправе ожидать, что полное растекание в основном будет обусловлено положительными значениями  $S$ .

Как велико значение  $S$ ? Мы покажем в разделе 2.4, что ответ в ряде случаев может быть получен в результате измерения толщины смачивающей пленки, получающейся при растекании: чем меньше  $S$ , тем больше равновесная толщина пленки, в качественном согласии с оценками, произведенными Купером и Наттэлом.

## 2.2. С м а ч и в а е м о с т ь

В этом разделе мы преследуем цель понять качественно, как краевой угол  $\theta_e$  зависит от химического состава подложки (S) и смачивающей жидкости (L). Основным источником информации здесь является уже упоминавшийся обзор Зисмана (1964).

### 2.2.1. Высокоэнергетические и низкоэнергетические поверхности

Обсудим сначала свойства поверхности твердого тела. Из исследований объемной энергии когезии нам известно, что существует два типа твердых тел: а) кристаллы с сильной связью (ковалентной, ионной или металлической), б) молекулярные кристаллы (частицы которых связаны силами Ван-дер-Ваальса или, в некоторых частных случаях, водородными связями). Аналогичная классификация возникает при изучении поверхностных энергий на границе твердое тело/вакуум (Fox and Zisman, 1950). Кристаллы с сильной связью обладают «высокоэнергетической поверхностью» ( $\gamma_{s0} \sim 500\text{--}5000$  эрг/см<sup>2</sup>), в то время как у молекулярных кристаллов (как и у молекулярных жидкостей) поверхности «низкоэнергетические» ( $\gamma_{s0} \sim 50$  эрг/см<sup>2</sup>).

### 2.2.2. Характерные особенности высокоэнергетических поверхностей

Большинство молекулярных жидкостей полностью смачивают ( $S \geq 0$ ) высокоэнергетические поверхности. Попробуем просто объяснить этот факт, предполагая, что величину  $\gamma_{s0}$  определяют сильные связи, в то время как энергия взаимодействия твердое тело/жидкость обусловлена силами Ван-дер-Ваальса (между жидкостью и подложкой нет химической связи). В таком случае для поверхностной энергии (поверхностного натяжения) твердое тело/жидкость можно записать

$$\gamma_{sL} = \gamma_{s0} + \gamma - V_{sL} \quad (V_{sL} > 0); \quad (2.4)$$

здесь слагаемое  $-V_{sL}$  описывает вандерваальсовское (ВВ) притяжение молекул твердого тела и жидкости вблизи поверхности. Уравнение (2.4) легко понять, если мысленно рассмотреть процесс постепенного сближения поверхности твердого тела (S) с жидкостью (L): пока они отделены друг

от друга (соприкосновения нет), удельная энергия поверхностей равна  $\gamma_{s_0} + \gamma$ , при возникновении контакта добавляется энергия взаимодействия  $-V_{SL}$ .

Аналогично, приводя в контакт две части жидкости, мы вначале имеем энергию  $2\gamma$ , а в результате поверхностная энергия отсутствует:

$$0 = 2\gamma - V_{LL} \quad (V_{LL} > 0); \quad (2.5)$$

здесь слагаемое  $-V_{LL}$  описывает притяжение жидкость — жидкость (LL). Из уравнений (2.4) и (2.5) можно найти величину параметра растекания  $S$ , определенного выше (2.3):

$$S = -2\gamma + V_{SL} = V_{SL} - V_{LL}.$$

Условие полного смачивания ( $S > 0$ ) сводится к соотношению

$$V_{SL} > V_{LL}. \quad (2.6)$$

Соотношение (2.6) можно переписать в терминах поляризуемости  $\alpha_s$  ( $\alpha_L$ ) твердого тела (жидкости). В первом приближении ВВ взаимодействие двух объектов ( $i$ ) и ( $j$ ) просто пропорционально произведению соответствующих поляризуемостей:

$$V_{ij} = k\alpha_i\alpha_j, \quad (2.7)$$

где  $k$  (приблизительно) не зависит от ( $i$ ) и ( $j$ ). Тогда условие (2.6) сводится к виду

$$\alpha_s > \alpha_L. \quad (2.8)$$

Таким образом, высокоэнергетические поверхности смачиваются молекулярными жидкостями не потому, что  $\gamma_{0s}$  велико, а скорее потому, что поляризуемость твердой подложки  $\alpha_s$  обычно много больше поляризуемости жидкости. Конечно, подобные рассуждения весьма приближенны (необходимо учитывать зависимость  $\alpha$  от частоты), но могут служить нам некоторым ориентиром.

### 2.2.3. Низкоэнергетические поверхности и критическое значение поверхностного натяжения

На низкоэнергетических поверхностях могут наблюдаться неполное или полное смачивание в зависимости от выбранной жидкости. В такой сложной ситуации естественно выбрать жидкости, принадлежащие одному гомологическому ряду (например,  $n$ -алканы) и посмотреть, как они смачивают данную твердую поверхность. В некоторых случаях мы наблюдаем полное смачивание для всех членов ряда. Подобное происходит, например, с жидкими алканами на поверхности твердого полиэтилена. В других случаях наблюдается конечное значение краевого угла  $\theta_e$ , изменяющееся в пределах гомологического ряда. Полезно представить результаты подобных измерений в виде графика зависимости  $\cos \theta_e$  от поверхностного натяжения ( $\gamma$ ) жидкости (пример приведен на рис. 5). Хотя во многих случаях нам не удастся получить значение  $\cos \theta_e = 1$ , т. е. мы не достигаем полного смачивания, можно экстраполировать график вплоть до значения  $\gamma = \gamma_c$ , которое соответствует  $\cos \theta_e = 1$ . Детали процедуры экстраполяции различны у различных авторов (в пионерской работе Зисмана использовалась линейная экстраполяция), но это не существенно.

В общем, следует ожидать, что величина  $\gamma_c$  должна зависеть как от вида подложки (S), так и от выбранного гомологического ряда жидкостей (L). Однако, исследуя простые молекулярные жидкости (где силы Ван-дер-Ваальса играют главную роль), Зисман заключил, что  $\gamma_c$  практически не зависит

от вида жидкости, а определяется лишь характером подложки. Характерные значения  $\gamma_c$  приведены ниже:

	Эрг/см <sup>2</sup>
Нейлон	66
Поливинилхлорид	39
Полиэтилен	31
Поливинилфторид-2	28
Поливинилфторид-4	18

Если мы хотим найти молекулярную жидкость, которая полностью смачивает данную низкоэнергетическую поверхность, необходимо выбрать жидкость с поверхностным натяжением  $\gamma < \gamma_c$ . Таким образом, величина  $\gamma_c$ , которую можно назвать «критическим поверхностным натяжением», является параметром, важным во многих практических приложениях.

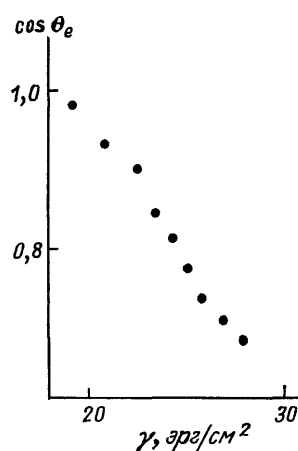


Рис. 5. Типичный график Зисмана (зависимость косинуса равновесного краевого угла  $\theta_e$  от поверхностного натяжения) для поверхности политетрафторэтилена (тефлон) в контакте с жидкими n-алканами (по работе Fox and Zisman, 1950).

Критическое значение поверхностного натяжения  $\gamma_c$  для такой системы ~18 эрг/см<sup>2</sup>

Можно ли связать  $\gamma_c$  с определенными физическими характеристиками подложки? Подобные попытки предпринимались неоднократно различными авторами (Girifalco and Good, 1957; Fowkes, 1962; Good, 1964). В настоящем обзоре мы ограничимся простыми рассуждениями, оставаясь в рамках введенной выше «модели сил Ван-дер-Ваальса (ВВ)» (2.4) — (2.7) и предполагая, что поляризуемостью пара  $\alpha_V$  можно пренебречь. Запишем

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \approx \frac{\gamma_{S_0} - \gamma_{SL}}{\gamma} \approx \frac{V_{SL} - \gamma}{\gamma} = \frac{2\alpha_S}{\alpha_L} - 1. \quad (2.9)$$

При замене одного члена гомологического ряда другим изменяется  $\alpha_L$ . Например, в случае алканов, поляризуемость конечных групп  $\text{CH}_3$  больше поляризуемости групп  $-\text{CH}_2-$ ; отсюда, чем короче цепь алкана, тем больше  $\alpha_L$ . Значение  $\alpha_L$ , при котором  $\cos \theta_e$  экстраполируется до единицы, равно

$$\alpha_{LC} = \alpha_S. \quad (2.10)$$

Если удобнее работать в терминах поверхностных натяжений

$$\gamma = \frac{1}{2} V_{LL} = \frac{1}{2} k\alpha_L^2,$$

то можно переписать (2.9) в виде

$$\cos \theta_e = 2 \left( \frac{\gamma_c}{\gamma} \right)^{1/2} - 1, \quad (2.11)$$

$$\gamma_c = \frac{1}{2} k\alpha_S^2. \quad (2.12)$$

Из уравнения (2.12) видно, что величина  $\gamma_c$  действительно зависит только от свойств подложки и возрастает с ростом поляризуемости. Числен-



ный расчет по уравнению (2.12) не дает удовлетворительных результатов. Предлагается несколько путей для ликвидации указанного несоответствия.

а) Фактически во взаимодействие твердое тело/жидкость вносят вклад многие силы — диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи и т. п. Таким образом, можно добавить дополнительные слагаемые в разложение (2.4), каждое из которых дает вклад в  $V_{SL}$  и  $V_{LL}$  (см., например, Good, 1964). В таком случае может возникнуть слабая зависимость величины  $\gamma_c$  от свойств жидкостей, выбранных для ее определения.

б) Даже в том случае, когда присутствуют только ВВ силы, простое выражение (2.7) для взаимодействия в терминах средних поляризуемостей слишком упрощено. Более строгие подходы должны учитывать зависимость поляризуемости от частоты в духе расчета сил Ван-дер-Ваальса, предложенного Лифшицем (Owens et al., 1978). Не останавливаясь подробно на этом

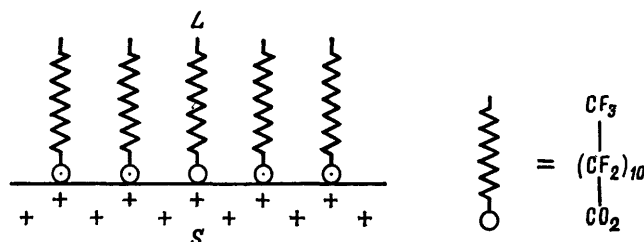


Рис. 6. Идеализированная структура монослоя молекул ПАВ, закрепленных на поверхности полярной подложки.

Выбранный в качестве примера конкретный случай приводит к наименьшему возможному смачиванию поверхности

вопросе, заметим, что существует по крайней мере еще один неучтенный выше эффект.

в) Распределение плотности и парная корреляционная функция в жидкости меняются вблизи поверхности твердого тела и могут существенно отличаться от соответствующих величин вблизи свободной поверхности жидкости. Например, в недавней работе Израелашвили (1982) показано, что силы взаимодействия двух близко расположенных (20 Å) твердых поверхностей, разделенных жидкой прослойкой, часто осциллируют, меняя знак, что предполагает осцилляторную зависимость одночастичной функции распределения плотности жидкости от расстояния до границы твердого тела. Численные расчеты подобных структур уже начались (см., например, работы: Snook and van Megen, 1979, 1980), но потребуется еще время, прежде чем на их основании мы сможем говорить о действительно общих закономерностях и свойствах таких систем.

Вернемся теперь к практической стороне вопроса и прокомментируем приведенные выше значения  $\gamma_c$ .

а) Поверхности, обладающие большим значением  $\gamma_c$  (нейлоны, ПВХ) наиболее охотно смачиваются органическими жидкостями. Они характеризуются довольно большими постоянными дипольными моментами молекул.

б) Среди систем, поведение которых определяется ВВ взаимодействием, отметим, что группы  $CF_2$  менее смачиваемы (т. е. менее поляризуемы), чем группы  $CH_2$ .

На практике большинство защитных покрытий (грязезащитные, водонепроницаемые и т. п.) имеют фтористую основу.

в) Для исследования специфических особенностей смачивания конечных групп  $CF_3$ — или  $CH_3$ — можно расположить мономолекулярный слой поверхностно активного вещества на полярной подложке (рис. 6). Для групп  $CH_3$   $\gamma_c = 24$  эрг/см<sup>2</sup>, а для  $CF_3$   $\gamma_c$  оказывается удивительно малой (~6 эрг/см<sup>2</sup>). За подробностями, касающимися этих удивительных вопросов, мы опять отсылаем читателя к прекрасному обзору Зисмана (1964).

## 2.3. Гистерезис краевых углов

## 2.3.1. Эксперимент

Определение термодинамически равновесного краевого угла требует соблюдения чистоты эксперимента. Во многих реальных ситуациях оказывается, что линия трехфазного контакта  $\mathcal{L}$ , цепляясь за дефект поверхности, остается неподвижной не только при значении равновесного краевого угла  $\theta = \theta_e$ , но и для  $\theta$ , лежащих в конечном интервале вблизи  $\theta_e$ :

$$\theta_r < \theta < \theta_a. \quad (2.13)$$

Краевой угол  $\theta_a$  (наступающий угол) измеряется в процессе увеличения области контакта твердое тело/жидкость, в то время как  $\theta_r$  (отступающий

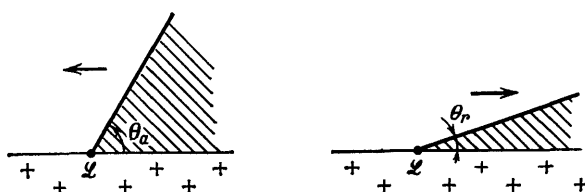


Рис. 7. Определение наступающего ( $\theta_a$ ) и отступающего ( $\theta_r$ ) краевых углов для жидкости на неидеальной твердой поверхности

угол) наблюдается, когда эта область уменьшается (рис. 7). Интервал  $\theta_a - \theta_r$  может достигать  $10^\circ$  или более, если поверхности не были специально обработаны.

Что является причиной такого гистерезиса? Можно назвать три основных фактора.

а) Шероховатость поверхности. Ранние наблюдения (Trillat et Fritz, 1937) показали, что линия трехфазного контакта  $\mathcal{L}$ , параллельная системе бороздок на поверхности подложки, легко задерживается ими. Среди более

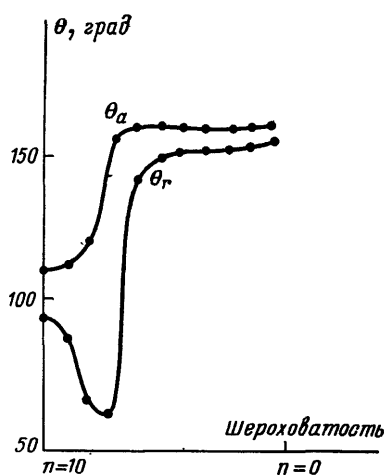


Рис. 8. Наступающий и отступающий углы для воды на поверхности фторуглеродного воска.

Шероховатость поверхности достигается разбрызгиванием воска. Затем неровности сглаживаются путем нагревания в печи. Числа  $n$  на горизонтальной оси соответствуют количеству произведенных нагреваний. Обратите внимание на резкий скачок величины  $\theta_r$  в области между  $n = 6$  и  $n = 7$  (по результатам работы Dettre and Johnson, 1964)

поздних экспериментов заслуживает особого внимания работа Деттра и Джонсона (1964), в которой исследовались подложки с возрастающей степенью шероховатости. Характерные результаты измерений приведены на рис. 8. Они демонстрируют специфическую немонотонную зависимость  $\theta_r$  от степени шероховатости подложки. К обсуждению этого вопроса мы вернемся позднее. Дальнейшие систематические исследования в этом направлении были предприняты Мэйсоном (1978).

б) Химические примеси или неоднородности в структуре твердой поверхности также могут играть существенную роль. Некоторые из экспериментов (Dettre and Johnson, 1964) проводились на поверхности парафина,

в которую были вкраплены кусочки стекла, и разная смачиваемость стекла и парафина могла внести вклад в явление гистерезиса. Однако систематические исследования чисто химических эффектов на гладких поверхностях подложки до сих пор не осуществлены.

в) Растворенные в жидкости вещества (поверхностно-активные вещества, полимеры и т. п.) могут образовывать на поверхности подложки пленку, присутствие или отсутствие которой иногда приводит к явлению гистерезиса. Во многих случаях пленка, однажды образовавшись, прилипает к поверхности подложки (смотри, например, работу Gharruis, 1984).

### 2.3.2. Модель с параллельными бороздками

Первые обсуждения эффектов шероховатости поверхности подложки ограничивались рассмотрением периодической структуры дефектов — например, параллельной системой бороздок (Johnson and Dettre, 1964; Mason, 1978; Cox, 1983). Такие системы имеют некоторое отношение к действительности. Классический пример — грамофонная пластинка (Oliver et al., 1977).

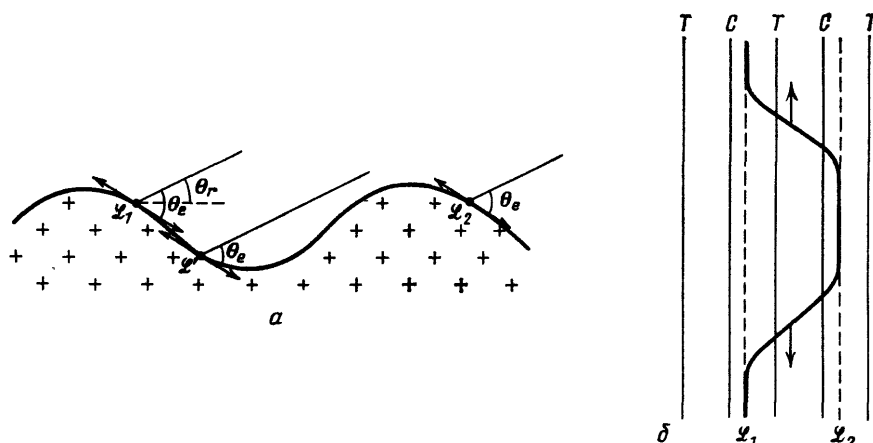


Рис. 9. *a* — Равновесное положение линия контакта  $\mathcal{L}$  (перпендикулярно к плоскости рисунка) на системе бороздок;  $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2$  — локально устойчивы, в то же время  $\mathcal{L}'$  — неустойчива,  $\theta_e$  — термодинамически равновесное значение краевого угла,  $\theta_r$  — макроскопический краевой угол. *b* — Процесс перемещения линии контакта  $\mathcal{L}$ , движущейся из положения  $\mathcal{L}_1$  в положение  $\mathcal{L}_2$ ; *C* обозначает гребень, *T* — впадину

Когда линия трехфазного контакта  $\mathcal{L}$  параллельна бороздкам, возможно возникновение целого ряда зацеплений (рис. 9), и можно численно рассчитать величину энергетического барьера между двумя такими конфигурациями. Несмотря на то, что некоторые допущения при этих расчетах искусственны (величина энергетического барьера пропорциональна полной длине линии контакта), определенные результаты весьма поучительны. Например, когда бороздки довольно глубоки, может случиться, что пузырьки пара во впа-

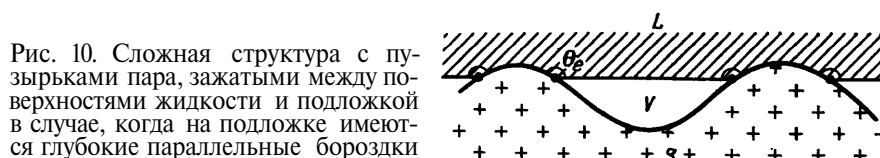


Рис. 10. Сложная структура с пузырьками пара, зажатые между поверхностями жидкости и подложкой в случае, когда на подложке имеются глубокие параллельные бороздки

динах окажутся запертыми слоем жидкости (рис. 10). Возникающая в результате сложная структура, как следует из расчета, должна обладать существенно меньшими энергетическими барьерами. Минимумы в зависимости  $\theta_r$  от степени шероховатости подложки, наблюдаемые в различных систе-

мах (Dettre and Johnson, 1964), были объяснены в рамках этой модели следующим образом: увеличивая степень шероховатости, мы сначала обнаруживаем естественное увеличение высоты барьеров и соответствующее уменьшение  $\theta_r$ , но когда впадины становятся достаточно глубокими, возникает сложная структура с меньшими барьерами и величина  $\theta_r$  увеличивается.

Отметим, наконец, что система бороздок обладает исключительно сильной анизотропией. Если линия  $\mathcal{L}$  параллельна бороздкам, происходит ее зацепление. Когда же линия  $\mathcal{L}$  проходит (в среднем) под некоторым

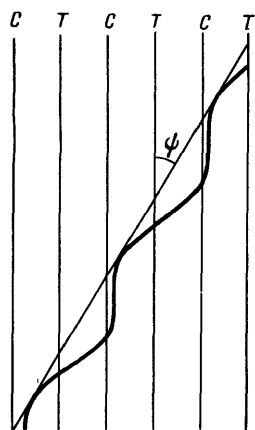


Рис. И. Линия трехфазного контакта под косым углом ( $\psi$ ) к системе бороздок.

Гребни и впадины обозначены буквами С и Т соответственно. Изображенная на рисунке кривая может поступательно двигаться вдоль направления бороздок без каких-либо энергетических затрат (без зацепления)

углом  $\psi$  к бороздкам, она обладает локальной структурой, показанной на рис. И, и может непрерывно перемещаться без каких-либо зацеплений (Сох, 1983). Эксперименты проводились в частном случае  $\psi = 90^\circ$  и, действительно, эффекты зацепления обнаружены не были (Mason, 1978). На самом деле, изображенное на рис. И чередование изгибов линии контакта дает возможность понять суть физических процессов, происходящих в том случае, когда  $\mathcal{L}$  параллельна бороздкам ( $\psi = 0$ ). В случае  $\psi = 0$  линия стремится перебраться с одного гребня ( $\mathcal{L}_1$ ) на соседний ( $\mathcal{L}_2$ ), как показана на рис. 9, а. Однако повсеместный одновременный перескок, который требует преодоления огромного энергетического барьера, не является оптимальным способом перемещения линии контакта. То, что произойдет в действительности (в бесконечном образце, в пренебрежении краевыми эффектами) иллюстрируется на рис. 9, б. В некоторой точке линия контакта образует петлю, переброшенную на соседний гребень. Затем петля распрямляется до тех пор пока вся контактная линия не окажется в положении  $\mathcal{L}_2$  на соседнем гребне. Таким образом, величина энергетического барьера не зависит от размеров образца, а определяется процессом возникновения и распрямления упомянутой «петли».

Подобное утверждение справедливо для случая бесконечно длинных или замкнутых бороздок (как, например, на внутренней поверхности капилляра). Если длина бороздок конечна (как, например, на рифленной пластинке), то одиночный изгиб может легко образоваться на конце бороздки и проскользнуть вдоль нее. Подобное явление было обнаружено недавно в результате численных расчетов (Garoff and Schwartz, частное сообщение).

### 2.3.3. Поверхности со случайными неоднородностями

а) Малые флуктуации. Естественным обобщением модели с параллельными бороздками является переход к рассмотрению дважды периодических поверхностей, т. е. системы перпендикулярных друг к другу бороздок (Сох, 1983). Однако ясно, что наибольший физический интерес представляет произвольная поверхность (поверхность со случайным распределением шероховатостей или химического состава). Подобная ситуация, конечно, существенно сложнее. Первым шагом на пути к упрощению является рассмотрение малых флуктуации. Для того, чтобы пояснить качественно, что это означает, рассмотрим сначала гладкую, но химически неоднородную поверхность. Ее можно описать в терминах локальных поверхностных энергий  $\gamma_{sv}(x, y)$ ,  $\gamma_{sl}(x, y)$ , определенных в каждой точке  $(x, y)$  поверхности.

Нас будет интересовать лишь разность  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ , а точнее, ее флуктуационная часть:

$$h(x, y) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \langle \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \rangle; \quad (2.14)$$

здесь скобка  $\langle \dots \rangle$  обозначает пространственное усреднение. Локальный краевой угол  $\theta(x, y)$  в точке  $(x, y)$  находится из уравнений Юнга (2.1)

$$\gamma \cos \theta = h + \langle \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \rangle, \quad (2.15)$$

в то время, как невозмущенное значение угла  $\theta_0$  равно

$$\gamma \cos \theta_0 = \langle \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \rangle. \quad (2.16)$$

Для малых  $h$  мы можем записать

$$\theta - \theta_0 = -\frac{h(x, y)}{\gamma \sin \theta_0}, \quad (2.17)$$

а из условия малости флуктуации  $|\theta - \theta_0| \ll \theta_0$ , что эквивалентно  $|\theta - \theta_0| \ll \sin \theta_0$ , следует требование

$$|h(x, y)| \ll \gamma \sin^2 \theta_0. \quad (2.18)$$

Будем предполагать условие (2.18) выполненным в большинстве рассматриваемых нами случаев. Это автоматически исключает некоторые интересные особенности (например, образование сложных структур, упомянутых выше), однако многие важные нелинейные эффекты все еще присутствуют и при этом условии. (Замечание: дальнейшим удобным упрощением будет требование малости самого  $\theta_0$ :  $\theta_0 \ll 1$ . Все расчеты в этом приближении упрощаются, без существенного ущерба для физического содержания).

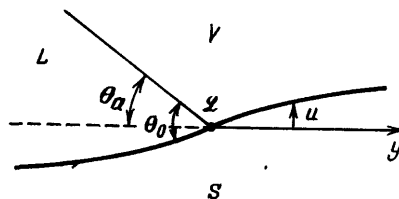


Рис. 12. Влияние локального наклона поверхности на величину кажущегося краевого угла  $\theta_a$

Определив малые флуктуации для химических примесей, обратимся к рассмотрению шероховатости поверхности. Пусть высота поверхности в точке  $(x, y)$ , отсчитанная от некоторого идеального нулевого уровня, представляет собой поправку  $u(x, y)$ . Предположим, что производные  $\epsilon_x = \partial u / \partial x$ ,  $\epsilon_y = \partial u / \partial y$  малы. Систематический анализ эффектов с точностью до  $\epsilon^2$  был предпринят Коксом (1983). Здесь мы ограничимся рассмотрением низшего порядка по  $\epsilon$ . Определим оси  $(x, y)$  в плоскости средней поверхности так, чтобы средняя линия контакта  $\mathcal{L}$  была параллельна оси  $x$ . Пусть жидкость находится в области  $y < 0$  (рис. 12). Таким образом, основной эффект шероховатости в каждой точке сводится к повороту поверхности вокруг оси, параллельной  $x$ , на угол  $\epsilon_y$ . Поверхность жидкость/пар образует угол  $\theta_0$  с искривленной поверхностью подложки, но образует при этом угол

$$\theta_a = \theta_0 + \epsilon_y = \theta_0 + \frac{\partial u}{\partial y} \quad (2.19)$$

со средней граничной плоскостью (см. рис. 12). Сравнивая (2.19) и (2.17), мы видим, что шероховатость и химическая неоднородность поверхности описываются одинаковым образом (в первом порядке по  $\epsilon$ ), если положить

$$-h(x, y) \leftrightarrow \gamma \theta_0 \frac{\partial u}{\partial y} \quad (2.20)$$

(для  $\theta_0 \ll 1$ ).

Детальное статистическое описание случайной функции  $h(x, y)$  зависит от конкретной рассматриваемой системы. В дальнейшем, мы ограничимся рассмотрением случаев, когда  $h(x, y)$  представляет собой случайный шум

с амплитудой  $h$  и конечной корреляционной длиной  $\xi$ . Это, по-видимому, адекватно многим типам химической неоднородности и некоторым формам шероховатости поверхности (например, вызванных шлифовкой). Однако в некоторых частных случаях наше приближение может оказаться неудовлетворительным. Например, как было отмечено Хьюзом (Huse, частное сообщение), если подложка стеклянная и на ней сохранились черты термических флуктуации поверхности предшествующего расплава, функция  $u(x, y)$  является «грубой» в статистико-механическом смысле и характеризуется аномально дальними корреляциями.

б) Блуждающая линия трехфазного контакта. Определив отклонения поверхности от идеальности и вводя некую случайную функцию  $h(x, y)$ , мы хотим понять, как эти отклонения сказываются на форме линии трехфазного контакта  $\mathcal{L}$ . Попытки ответить на этот вопрос предпринимались независимо Помо и Ваннименю (1984) и Жоанни и де Женом (1984). Два подхода дополняют друг друга: первый является более строгим, зато второй несколько проясняет физику явления.

Первым шагом на указанном пути является рассмотрение деформированной линии  $\mathcal{L}$  (задаваемой функцией  $y = \eta(x)$ ) на средней поверхности и построение выражения для ее упругой энергии. С первого взгляда можно было бы, введя линейное натяжение  $\mathcal{F}$ , записать выражение для энергии в виде

$$f_{e1} = \int \frac{1}{2} \mathcal{F} \left( \frac{d\eta}{dx} \right)^2 dx = \frac{1}{2} \mathcal{F} \sum_q q^2 |\eta_q|^2; \quad (2.21)$$

здесь  $\eta_q$  обозначает фурье-компоненту функции  $\eta(x)$ . Однако выражение (2.21) неверно и должно быть заменено следующим соотношением

$$f_{e1} = \frac{1}{2} \gamma \theta_0^2 \sum_q |q| |\eta_q|^2. \quad (2.22)$$

С физической точки зрения, обычная зависимость от  $q$  собственного колебания с длиной волны  $2\pi/q$  отражает тот факт, что искажение формы линии приводит к возмущениям межфазной поверхности жидкость/пар, проникающим на глубину  $q^{-1}$ . Проинтегрировав поверхностную энергию (пропорциональную  $q^2$ ) до этой глубины, получим уравнение (2.22).

Учтем теперь неоднородности, описываемые функцией  $h(x, y)$ . Они дадут дополнительный вклад в энергию:

$$f_1 = \int dx \int_{\eta(x)}^{\infty} dy h(x, y). \quad (2.23)$$

Можно также сказать, что  $h = -\delta f_1 / \delta \eta(x)$  — локальная сила  $f$ , приложенная к линии  $\mathcal{L}$ ,

$$f(x) = h[x, \eta(x)]. \quad (2.24)$$

Теперь нужно уравновесить упругую силу (линейно зависящую от смещения  $\eta(x)$ ) случайной силой (2.24). Однако случайная сила сама является нелинейной функцией  $\eta$ . Эта особенность, на которую обратили внимание Помо и Ваннименю, существенно усложняет ситуацию. Мы воспользуемся наглядным методом, предложенным Хьюзом (1984), который аналогичен классической идее Имри и Ма (1975), в дальнейшем развитой (Grinstein and Ma, 1983) применительно к обсуждению эффектов случайного поля в ферромагнетиках. Рассмотрим участок линии макроскопической длины  $l$ , закрепленный на обоих концах:

$$\eta(x=0) = \eta(x=l) = 0. \quad (2.25)$$

Найдем энергию основного состояния линии, предполагая, что оно характеризуется амплитудой флуктуации:

$$\eta(x) \sim W \quad (0 < x < l). \quad (2.26)$$

Соответствующая упругая энергия определяется из уравнения (2.22) при  $q \sim l^{-1}$ . Она равна

$$f_{el} \sim l \cdot \frac{1}{2} \gamma \theta_0^2 l^{-1} W^2 \approx \frac{1}{2} \gamma \theta_0^2 W^2. \quad (2.27)$$

Энергию  $f_s$ , связанную со случайной силой  $h$ , можно оценить в двух предельных случаях:

1) Если  $W < \xi$ , линия встречает на пути  $l/\xi$  нескоррелированных неоднородностей, каждая из которых является источником случайных сил  $\pm h$ . Суммарная сила порядка  $(l/\xi)^{1/2} h$ , а энергия равна

$$f_1 \approx -Wh \left( \frac{l}{\xi} \right)^{1/2}. \quad (2.28)$$

Добавив это выражение к (2.27), найдем величину оптимального смещения:

$$W \sim \frac{h}{\gamma \theta_0^2} \left( \frac{l}{\xi} \right)^{1/2}. \quad (2.29)$$

Такая закономерность была получена Помо и Ваннименю (1984) и Жоанни и де Женом (1984а), однако область применения ограничена случаем  $W < \xi$ , что эквивалентно условию

$$h < \gamma \theta_0^2 \left( \frac{\xi}{l} \right)^{1/2}. \quad (2.30)$$

2) Если  $W > \xi$ , линия, смещаясь из невозмущенного положения ( $\eta = 0$ ), скользит по поверхности площадью  $Wl$ , содержащей  $Wl/\xi^2$  нескоррелированных неоднородностей. Соответствующая энергия равна

$$f_1 \sim -h\xi^2 (Wl\xi^{-2})^{1/2} \sim -h\xi (Wl)^{1/2}. \quad (2.31)$$

Оптимальное значение величины  $W$ , полученное в результате минимизации  $f_1 + f_{el}$ , равно

$$W \sim \left( \frac{h}{\gamma \theta_0^2} \right)^{2/3} l^{1/3} \xi^{2/3}. \quad (2.32)$$

Для большинства случаев, реализуемых на практике, выполняется второе из рассмотренных условий, поэтому справедлива формула Хьюза (2.32). Положив  $l = 1$  мм \*) ,  $h = \gamma \theta_0^2$ ,  $\xi = 1$  мкм, получаем  $W = 10$  мкм.

в) Зацепление линии. В предыдущем разделе мы рассматривали только одну (оптимальную) форму линии трехфазного контакта  $\mathcal{L}$ . Однако для описания гистерезиса, необходимо сравнить между собой различные формы  $\mathcal{L}$ . Чтобы понять вопрос о конкуренции двух форм линии, рассмотрим сначала выделенный дефект поверхности, следуя Жоанни и де Жену (1984а). Слово «дефект» означает возмущение  $h(x, y)$ , локализованное вблизи некоторой точки  $(x_d, y_d)$  и обладающее конечными линейными размерами  $\Delta x \sim \Delta y = d$ . Характерные случаи показаны на рис. 13. У линии контакта  $\mathcal{L}$  может быть более одного равновесного положения вблизи такого дефекта. В определенных случаях она может «зацепиться» за дефект, как это показано на рис. 14. Вдали от дефекта форма линии совпадает с прямой  $y = y_L$ . Только в области дефекта ( $x = x_d$ ) линия смещается и достигает

\*) Это верхняя граница. Для больших размеров в игру вступает гравитационная энергия.

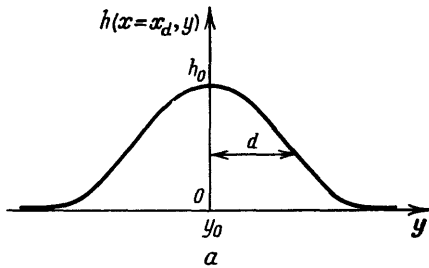
некоторого значения  $y = y_m$ . Существенным параметром является полная сила  $f_1$ , приложенная к линии контакта со стороны дефекта:

$$f_1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx h(x, y_L + \eta(x)). \tag{2.33}$$

Интеграл (2.33) в основном определяется центральной областью  $x \sim x_d$ ,  $\eta(x) \sim y_m - y_L$  и может быть аппроксимирован более простым выражением:

$$f_1(y_m) = \int_{-\infty}^{\infty} dx h(x, y_m). \tag{2.34}$$

Для данной структуры дефекта  $f_1(y_m)$  будет известной функцией разности  $y_m - y_d$  (рис. 15). Простой пример, к которому мы будем время от времени обращаться — дефект гауссовского типа:



$$h(x, y) = h_0 \exp \left[ -\frac{(x-x_d)^2 + (y-y_d)^2}{2d^2} \right]. \tag{2.35}$$

В этом случае сила  $f_1(y_m)$  также является гауссовской:

$$f_1(y_m) = (2\pi)^{1/2} h_0 d \exp \left[ -\frac{(y_m - y_d)^2}{2d^2} \right]. \tag{2.36}$$

Рассмотрим вершину линии  $x = x_d$ ,  $y = y_m$ . В этой точке линия нахо-

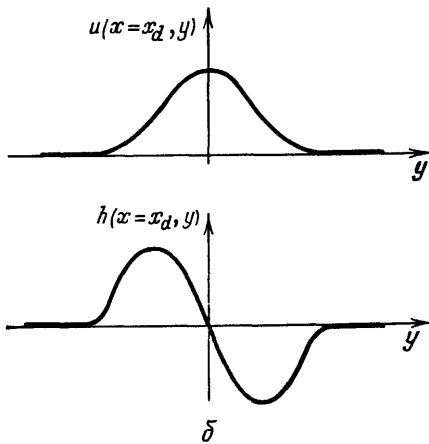


Рис. 13. Примеры плавной структуры дефектов.

*a* — Химическая примесь, локализованная вблизи точки  $x_d, y_d$ , приводит к возникновению максимума функции  $h(x, y)$ . *б* — Бугорок на поверхности подложки, описываемый зависимостью  $u(x, y)$ , соответствует функции  $h$ , пропорциональной производной  $du/dy$

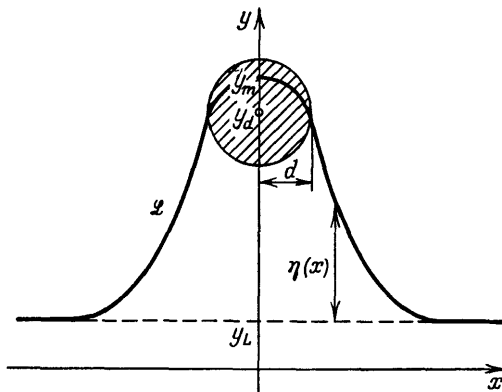


Рис. 14. Линия трехфазного контакта  $\mathcal{L}$ , зацепляющаяся за дефект поверхности.

Дефект сосредоточен в малой области (диаметра  $d$ ), но возмущение линии характеризуется значительными размерами

дится в равновесии под действием двух сил: силы  $f_1$ , определяемой уравнением (2.36), и возвращающей упругой силы, которая стремится вернуть  $y_m$  к невозмущенному значению координаты линии  $y_L$ . Упругую силу можно определить из выражения для упругой энергии (2.22). Она описывается законом Гука:

$$f_{el} = k(y_L - y_m). \tag{2.37}$$



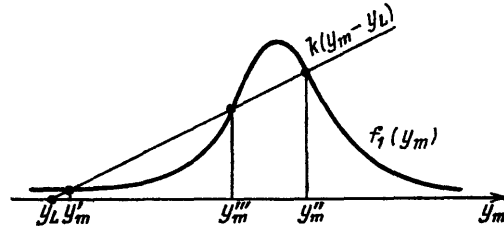
Здесь коэффициент  $k$ , который можно назвать коэффициентом упругости линии контакта, определяется выражением

$$k = \frac{\pi \gamma \theta_0^2}{\ln(l/d)}, \quad (2.38)$$

где  $l$  — некая максимальная длина (для задачи о выделенном дефекте  $l$  должна быть полной длиной рассматриваемой линии), а  $d$  всегда размер

Рис. 15. Равновесные положения точки зацепления ( $y = y_m$ ) линии контакта за дефект поверхности.

Положение линии вдали от дефекта предполагается известным ( $y = y_L$ ). Для данного  $y_L$  возможны три значения координат точек, соответствующих положениям равновесия, два из них ( $y'_m, y''_m$ ) локально устойчивы



дефекта. Интересной особенностью выражения (2.38) является то, что  $k$  почти не зависит от различных свойств дефекта. Условие равновесия сил приводит к фундаментальному уравнению

$$k(y_m - y_L) = f_1(y_m), \quad (2.39)$$

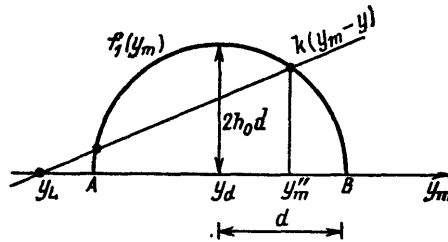
которое решается графически на рис. 15. Когда сила дефекта (измеряемая величиной  $h_0$ , входящей в (2.35)) мала, существует только один корень  $y_m$  для любого  $y_L$ , гистерезис не наблюдается. С другой стороны, когда сила  $h_0$  превосходит некоторое пороговое значение, существуют три корня для определенного интервала изменения значений  $y_L$ , и мы вправе ожидать гистерезис.

Это приводит нас к очень важному заключению, касающемуся «регулярных» дефектов, т. е. случаев, когда  $f_1(y_m)$  — гладкая функция (с конечной производной  $f'(y_m)$ ). Мы видим, что малые возмущения не могут привести к гистерезису, следовательно, для надежного определения равновесного краевого угла  $\theta_e$  нам не требуется идеальная поверхность, а необходима лишь поверхность с отклонениями от идеальности, не превосходящими некоторого порогового значения.

Случай «меза»-дефектов (ступенчатые дефекты) (когда функция  $h$  имеет изломы) существенно отличается от предыдущего (рис. 16). В присутствии

Рис. 16. Пример «меза»-дефекта.

Функция  $h(x, y)$  равна нулю всюду, кроме точек, лежащих внутри окружности радиуса  $d$  с центром в точке  $(x_d, y_d)$ , где она принимает постоянное значение ( $h = h_0$ ). В таком случае сила  $f_1(y_m)$  принимает вид, показанный на рисунке. Даже для очень малых  $h_0$  существует два конкурирующих положения равновесия (в точках  $y'_m$  и  $y''_m$ , если только  $y_L$  находится левее точки  $A$ , т. е. гистерезис всегда присутствует)



«меза»-дефектов мы можем наблюдать гистерезис даже при очень малых значениях функции  $h$  («меза»-структуры можно получить, например, с жирными кислотами на стекле; см. Brockway and Jones, 1964). Именно случай «меза»-дефектов был рассмотрен Помо и Ваннименю (1984). По этой причине некоторые их заключения, касающиеся величины макроскопического гистерезиса, носят специфический характер.

До сих пор мы рассматривали только изолированные дефекты. Не представляет большого труда распространить наши рассуждения на случай системы разреженных дефектов и получить конкретные выражения для параметров гистерезиса  $\theta_a$  и  $\theta_r$  (Joanny et de Gennes, 1984a). Единственным

нетривиальным вопросом в процедуре подобного обобщения является перенормировка коэффициента упругости  $k$  (2.38). В этом случае параметр обрезания имеет смысл среднего расстояния между дефектами, отсчитанного вдоль линии  $\mathcal{L}$ . Если  $n$  — число дефектов на  $1 \text{ см}^2$ , имеем

$$l \rightarrow (nd)^{-1}.$$

Существует надежда сравнить предсказания теории с данными измерений, проведенных на системе контролируемых дефектов, с размерами порядка  $10 \text{ мкм}$  \*). Их можно создать напылением, используя разнообразную технику, применяемую сейчас в микроэлектронике. Можно создать дефекты с размытыми (регулярные дефекты) или резкими краями («меза»-дефекты); кроме того, можно намеренно расположить эти дефекты в случайной последовательности на данной поверхности. Измерения краевых углов в таких системах существенно обогатит информацию об основных закономерностях гистерезиса.

г) Эффекты неоднородностей в случаях полного смачивания. Приведенные выше рассуждения распространялись на случаи  $S < 0$  (неполное смачивание), соответствующие конечным значениям краевых углов. Что произойдет в противоположном случае, когда  $S$  положительно (полное смачивание), но меняется от точки к точке? Этот вопрос рассматривался недавно (de Gennes, 1984d). Оказывается, что конечное состояние капли при сухом растекании может быть весьма сложным. Области с большим значением  $S$  смачиваются, в то время, как области с малым  $S$  — нет. Конечная толщина  $\bar{e}$  макроскопической капли устанавливается такой, чтобы сухие «островки» образовывали систему на пороге перколяции (т. е. на пороге образования «континента»). Подобные соображения дают основания утверждать, что в процессе «сухого» растекания возникают множественные гистерезисные эффекты, однако (насколько это известно автору), экспериментальные исследования в этой области не проводились.

## 2.4 Смачивающие пленки и линии трехфазного контакта

### 2.4.1. Роль дальнедействующих сил

Все наши предыдущие рассуждения касались макроскопических масштабов (больших  $1 \text{ мкм}$ ). Теперь мы собираемся рассмотреть область меньших масштабов (скажем от  $30 \text{ \AA}$  до  $1 \text{ мкм}$ ), где непрерывное описание все еще применимо, но некоторые дальнедействующие силы становятся существенными, главным образом силы Ван-дер-Ваальса для органических жидкостей или силы двойного электрического слоя для воды (классические обзоры, посвященные этим силам, были написаны давно (Дзялошинский и др., 1961; Overbeek and van Silfhout, 1967; Lyklema, 1967). Назовем  $P(\xi)$  дальнедействующую часть энергии, приходящейся на единицу поверхности плоской жидкой пленки толщиной  $\xi$ , покрывающей поверхность подложки. Эта величина связана со знаменитым «расклинивающим давлением»  $\Pi(\xi)$ , введенным Дерягиным (1940), я описанным в обзоре того же Дерягина (1955; см. также Дерягин и Чураев, 1976), соотношением  $\Pi = -dP/d\xi$ ,

$$P(\xi) = \int_{\xi}^{\infty} d\xi' \Pi(\xi'). \quad (2.40)$$

\*) При существенно меньших размерах (ниже  $1000 \text{ \AA}$ ) энергетические барьеры между равновесными положениями линии могут быть преодолены в результате теплового движения.

Подробное обсуждение того, что на сегодняшний день известно о функции  $\Pi(\zeta)$  для различных жидкостей и подложек, а также применение этого понятия и изучению динамических процессов провели Телецке, Дэвис и Скривен (1984). Ниже мы ограничимся рассмотрением только нескольких, сравнительно простых, предельных случаев.

а) Силы Ван-дер-Ваальса. В этом случае существуют два режима:

$$P(\zeta) = \begin{cases} \frac{A}{12\pi\zeta^2} & (\zeta < \lambda, \text{ запаздывания нет}), \\ \frac{B}{3\zeta^3} & (\zeta > \lambda, \text{ есть запаздывание}). \end{cases} \quad (2.44)$$

Мы ограничимся рассмотрением случая, когда константы  $A$  и  $B$  положительны. Это значит, что ВВ силы стремятся увеличить толщину пленки («агонистический» случай по классификации де Жена (1983)). Длина  $\lambda = \lambda/2\pi$ , определяющая смену режима, сравнима с характерной длиной волны поглощения света средой в ультрафиолетовой области спектра и по порядку величины равна  $800 \text{ \AA}$ .

б) Силы двойного электрического слоя. Если жидкостью  $L$  является вода или, в более общем случае, ионный раствор (с длиной экранирования  $k_D^{-1}$ ), контакт с твердой подложкой приводит обычно к образованию двойного электрического слоя толщиной  $k_D^{-1}$ . Учитывая, что диэлектрическая проницаемость воды велика ( $\epsilon \approx 80$ ), в то время как для пара  $\epsilon \approx 1$ , электрическое поле должно практически исчезнуть на межфазной поверхности жидкость/газ. Это означает, что поле двойного слоя экранируется наведенными электростатическими зарядами. Расчет возникающих при этом сил отталкивания в асимптотическом случае больших толщин пленки  $\zeta$  был проведен давно Лэнгмюром (1938) и Фрумкиным (1938). Расклинивающее давление  $\Pi$  представляет собой экспоненту:

$$\Pi = Ce^{-2k_D\zeta} \quad (k_D\zeta > 1), \quad (2.43)$$

где предэкспоненциальный множитель (для однозарядных ионов, таких как  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ) равен

$$C = 64nk_B T \text{th} \frac{\psi_0 e}{k_B T}; \quad (2.44)$$

здесь  $\psi_0$  — потенциал на поверхности подложки;  $n$  — количество ионов в  $1 \text{ см}^3$  воды;  $e$  — единичный заряд. Сравнение выражений (2.43), (2.44) с экспериментальными данными эллипсометрических измерений на водных пленках проводилось Каллаганом и Балдри (1978). Они обнаружили, что уравнение (2.44) не дает хорошего согласия с экспериментом, и воспользовались более сложными моделями.

В области  $k_D\zeta < 1$  экспериментальные данные выглядят неожиданно. Пэшли (1980) пришел к заключению, что  $\Pi(\zeta) \sim \zeta^{-1}$  (для воды на стекле или кварце) в области  $\zeta < 400 \text{ \AA}$ . Простого теоретического объяснения столь медленного убывания расклинивающего давления с толщиной пленки  $\zeta$  не существует.

С другой стороны, проведенный Израэлашвили (1982) анализ данных по электростатическому взаимодействию в пленке, помещенной между двумя близко расположенными пластинками слюды, согласуется со стандартной теорией, т. е. с уравнением (2.44) в пределе больших толщин. Во всяком случае, для получения простого объяснения поведения толстых пленок и линии трехфазного контакта можно использовать уравнение (2.44) в качестве естественного нулевого приближения.

## 2.4.2. Равновесие при полном растекании

Существенно проще рассмотреть одномерный случай, когда толщина жидкой пленки зависит только от координаты  $x$ , отсчитываемой вдоль плоскости подложки (рис. 17). Свободную энергию можно представить в виде

$$f = f_0 + \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} dx \left[ -S + \frac{\gamma}{2} \left( \frac{d\xi}{dx} \right)^2 + P(\xi) + G(\xi) \right]; \quad (2.45)$$

здесь интервал  $(x_{\min}, x_{\max})$  представляет собой ширину полоски, покрытой жидкостью,  $S$  определяется уравнением (2.3) для «сухого» режима и аналогично (с заменой  $\gamma_{s0}$  на  $\gamma_{sv}$ ) для «влажного» режима растекания. Член,

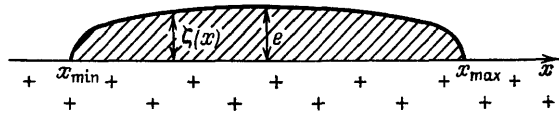


Рис. 17. Окончательная конфигурация профиля капли в форме «блина» в случае полного растекания по сухой подложке ( $S > 0$ ).

В отличие от общепринятой точки зрения, равновесное состояние не является мономолекулярным слоем. Если  $S \ll \gamma$ , толщина жидкой прослойки  $e$  больше молекулярного размера  $a$

содержащий  $\gamma$ , возникает в результате разложения элемента длины  $ds^2 = dx^2 + d\xi^2$  в предположении малости  $d\xi/dx$ . Этот случай наиболее интересен. Влияние дальнедействующих сил учитывает слагаемое  $P(\xi)$ . Заметим, что  $P(\xi \rightarrow \infty) = 0$ . Поверхностные энергии  $S$  и  $\gamma$ , появляющиеся в выражении (2.45), являются термодинамическими величинами, что

справедливо для толстых пленок ( $\xi \rightarrow \infty$ ). Они учитывают вклад дальнедействующих сил. Наконец,  $G(\xi)$  учитывает гравитационные и гидростатические эффекты. Влиянием этих эффектов часто можно пренебречь при изучении линий контакта и смачивающих пленок на микроскопическом уровне, однако в некоторых частных случаях эти эффекты становятся существенными. Тогда

$$G(\xi) = \rho g \left( \frac{\xi^2}{2} + \xi H \right), \quad (2.46)$$

где  $\rho$  — разность плотностей жидкости и газа,  $g$  — ускорение свободного падения, а величине  $H$  придается разный смысл в зависимости от рассматриваемой задачи.

а) При «влажном» режиме растекания условие равновесия жидкость/пар требует наличия макроскопического резервуара с жидкостью, находящейся в контакте с паром. В таком случае  $H$  — разность уровней подложки и поверхности жидкости в резервуаре.

б) В случае «сухого» растекания полный объем растекающейся капли  $\Omega$  фиксирован, и мы можем рассматривать величину

$$p_0 = -\rho g H \quad (2.47)$$

в качестве множителя Лагранжа, связанного с этим условием. После нахождения конфигурации капли требование постоянства объема  $\Omega$  фиксирует значение  $p_0$ .

Минимизация уравнения (2.45) по отношению к  $\xi(x)$  приводит к стандартному условию равновесия:

$$-\gamma \frac{d^2 \xi}{dx^2} + \frac{dP}{d\xi} + \frac{dG}{d\xi} = 0. \quad (2.48)$$

Первый интеграл этого уравнения представляет особую важность:

$$\frac{\gamma}{2} \left( \frac{d\xi}{dx} \right)^2 = P(\xi) + G(\xi) - S. \quad (2.49)$$

Выбор постоянной интегрирования легко понять, если рассмотреть равновесие горизонтальных составляющих сил, показанных на рис. 18. Рассмотрим, например, область жидкости, простирающуюся до таких значений  $\zeta$ ,

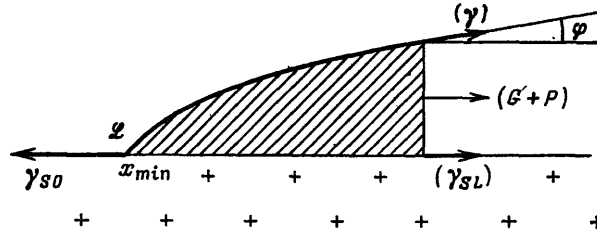


Рис. 18. Равновесие сил, приложенных к элементу жидкости вблизи линии трехфазного контакта  $\mathcal{L}$

где влиянием дальнедействующих сил можно пренебречь ( $P(\zeta) = 0$ ). К этому участку жидкости справа приложены силы  $\gamma \cos \varphi + \gamma_{sL}$  (поверхностное натяжение) и  $G(\zeta)$  (гидростатическое взаимодействие). Слева действует сила  $\gamma_{s0}$ . Учитывая, что

$$\cos \varphi \approx 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{d\zeta}{dx} \right)^2, \quad (2.50)$$

получим уравнения (2.49). Расчеты всех конфигураций профиля капель  $\zeta(x)$  теперь могут быть сведены к простым квадратурам. Мы воспользуемся этим методом в следующем разделе.

2.4.3. *Неполное смачивание: микроскопическая структура линии трехфазного контакта*

а) Органические жидкости: влияние сил Ван-дер-Ваальса. Рассмотрим теперь отличный от нуля краевой угол  $\theta_e$  ( $\theta_e \ll 1$ ). В этом случае величина

$$S = -\frac{1}{2} \gamma \theta_e^2 \quad (2.51)$$

отрицательна. Подставим это значение в выражение (2.49) и обсудим структуру переходной зоны вблизи линии контакта  $\mathcal{L}$ .

В непосредственной близости к линии контакта  $\mathcal{L}$  (рис. 18) мы можем пренебречь как влиянием гравитационных сил, так и макроскопической разностью давлений  $p_0$ . Положив  $G = 0$  в уравнении (2.49), получим

$$\left( \frac{d\zeta}{dx} \right)^2 - \theta_e^2 = 2\gamma^{-1} P(\zeta). \quad (2.52)$$

Для большинства интересующих нас практических случаев можно воспользоваться выражением для  $P(\zeta)$  без учета запаздывания (2.44). Определим характерный масштаб межмолекулярного взаимодействия:

$$a^2 = \frac{A}{6\pi\gamma}. \quad (2.53)$$

Решая уравнение (2.52), приходим к гиперболической зависимости

$$\zeta^2 = (\theta_e x)^2 + \left( \frac{a}{\theta_e} \right)^2. \quad (2.54)$$

Результаты, эквивалентные выражению (2.54) для случая  $\zeta \gg a$  были впервые получены Берри (1974), а также Жоанни и де Женом (1984b)). Конечно, уравнение (2.54) справедливо только в тех областях, где  $d\zeta/dx \ll 1$  или, другими словами,  $\zeta \gg a$ . Однако для малых краевых углов  $\theta_e$  гиперболиче-

ская форма профиля капли распространяется вплоть до толщины  $\zeta \sim a\theta_e^{-1}$ , что может составить величину порядка  $\sim 100 \text{ \AA}$ , т. е. оказаться значительной.

Предельный случай  $\theta_e = 0$  (полное смачивание) заслуживает отдельного обсуждения. Интегрируя (2.52), приходим к параболической зависимости:

$$\zeta^2 = 2a(x - x_L) \quad (a < \zeta < \lambda). \quad (2.55)$$

Для толщин, превышающих  $\lambda$ , необходимо воспользоваться выражением для  $P(\zeta)$ , учитывающим запаздывание. В результате зависимость  $\zeta(x)$  несколько изменится:

$$\zeta^5 = B\gamma^{-1} \left[ \frac{5}{3}(x - x_L) \right]^2 \quad (\zeta > \lambda). \quad (2.56)$$

В пределе, когда  $\zeta$  становится большой, в игру вступает слагаемое  $G(\zeta)$ , учитывающее гравитационные и гидростатические эффекты. При этом мы возвращаемся к макроскопической физике (см. Bouasse, 1924).

Форма профиля в противоположном (и, видимо, более редком) случае ВВ сил притяжения ( $A < 0$ ,  $\theta_e$  — конечно) обсуждалась Вайнером (1982).

б) **Водные растворы: влияние двойного электрического слоя.** Если подставить зависимость (2.43) в выражение (2.52), получим отклонение профиля жидкости от клиновидной формы, изображенное на рис. 3, б: локальное значение краевого угла  $\theta_1$  вблизи  $\mathcal{L}$  имеет тенденцию увеличиваться по сравнению с равновесным значением  $\theta_e$ . Если воспользоваться уравнением (2.43) в области малых толщин  $\zeta$ , можно записать

$$\theta_1^2 - \theta_e^2 = \frac{2P(0)}{\gamma} = \frac{2C}{k_D\gamma} \quad (\theta_1 < 1). \quad (2.57)$$

Уравнение (2.57) носит иллюстративный характер. В действительности, при малых  $\zeta$  экспоненциальная зависимость (2.43) не имеет места, а ВВ силы могут играть существенную роль. Но, в зависимости от этих эффектов, искажения формы профиля жидкости возникают в области толщин  $\zeta = k_D^{-1}$ , как показано на рис. 3, б.

Здесь опять необходимо рассмотреть отдельно случаи полного смачивания. Решение уравнения (2.52) при  $\theta_e = 0$  приводит к логарифмической форме профиля капли:

$$\zeta = k_D^{-1} \ln \left[ 1 + x k_D^{3/2} \left( \frac{\gamma}{C} \right)^{1/2} \right]. \quad (2.58)$$

Так же как и для сил Ван-дер-Ваальса, подобная зависимость имеет место лишь в области микроскопических значений толщины. В пределе больших  $\zeta$  роль гидростатических и гравитационных членов становится определяющей, и мы приходим к стандартной макроскопической форме капель.

#### 2.4.4. «Полное» растекание: толщина смачивающих пленок

а) «Влажное» растекание. Горизонтальная поверхность подложки (на высоте  $H$  от уровня жидкости в резервуаре) находится под воздействием пара и полностью покрывается смачивающей пленкой. В этом случае не возникает линии трехфазного контакта, равновесие сил в области которой позволило бы нам однозначно определить константу интегрирования в уравнении (2.49). Однако мы можем непосредственно получить равновесное значение толщины пленки  $e$ , минимизируя выражение для энергии Ван-дер-Ваальса и гравитационной энергии:

$$\Pi(e) = \rho g(e + H). \quad (2.59)$$

Это классическое соотношение давно обсуждалось советскими учеными (Дерягин, 1940; Дзялошинский и др., 1961) и проверялось на сверхтекучих пленках  $^4\text{He}$  (Brewer, 1978), для нормальных жидкостей (Дерягин и др., 1978) и, несколько менее строго, в экспериментах с расслаивающимися растворами вблизи свободной поверхности (см. обзор Moldover and Schmidt, 1983). В основном, при макроскопических значениях  $H$  ( $\sim 1$  см) толщина пленки мала ( $e \sim 300 \text{ \AA}$ ) и превалируют незапаздывающие взаимодействия. С другой стороны, предельный случай  $H = 0$ , по-видимому, не был исследован экспериментально (это не трудно сделать, применив интерферометрическую технику). В таком случае, могут возникнуть очень толстые пленки ( $e \sim 10$  мкм), что позволит непосредственно определить параметры запаздывающего ВВ взаимодействия:

$$e(H=0) = \left(\frac{B}{\rho g}\right)^{1/5}. \quad (2.60)$$

б) Нелетучие жидкости («сухое» растекание). При этом растекающаяся капля в пределе примет форму плоского «блина», и мы хотим 1) определить толщину этого «блина», а также 2) получить определенную информацию о структуре профиля капли вблизи линии контакта (рис. 17). В рассмотренном нами одномерном случае форма профиля определяется уравнением (2.49), где  $S > 0$ . Максимальная толщина соответствует условию  $d\xi/dx = 0$ , что приводит к уравнению

$$P(e) + G(e) = S. \quad (2.61)$$

В этом уравнении два неизвестных: толщина  $e$  и давление  $p_0$ . Чтобы получить второе уравнение для капли конечного размера, необходимо вычислить ее полный объем  $\Omega$ . Здесь, однако, мы ограничимся рассмотрением предельного случая очень широкого «блина» ( $\Omega \rightarrow \infty$ ). Как обычно при этом удобно представить уравнение (2.49) в виде закона сохранения энергии классической частицы, описываемой координатой  $\xi$  в момент времени  $x$ , с массой  $\gamma$ , потенциальной энергией  $-(P + G)$  и полной энергией  $-S$ .

В случае больших отрицательных значений полной энергии  $-S$  частица осциллирует в потенциальной яме вблизи  $\xi = 0$  и период колебаний конечен (т. е. конечен размер капли). Но если величину  $-S$  подобрать так, чтобы она совпадала с максимумом потенциальной энергии, частице потребуются бесконечное время для того, чтобы достичь точки, соответствующей этому максимуму (бесконечно широкий блин). Положение максимума в таком случае определяет положение частицы при больших временах (макроскопическая толщина блина). Это приводит к гидростатическому уравнению, по форме совпадающему с выражением (2.59):

$$\Pi(e) = \rho g(H + e); \quad (2.62)$$

здесь  $\Pi = -dP/de$  — расклинивающее давление. Исключая  $H$  из уравнений (2.61) и (2.62), получим окончательное соотношение между коэффициентом растекания  $S$  и толщиной смачивающей пленки:

$$P(e) + e\Pi(e) - \frac{1}{2}\rho g e^2 = S. \quad (2.63)$$

Для обсуждения уравнения (2.63), ограничимся рассмотрением сил Ван-дер-Ваальса в простых предельных случаях (2.42) или (2.43):

$$P(e) \sim e^{-m}, \quad (2.64)$$

$$P(e) + e\Pi(e) = (m + 1)P(e). \quad (2.65)$$

Начнем со случая  $S \rightarrow 0$ . Здесь толщина  $e$  велика, и мы должны воспользоваться выражением, учитывающим запаздывание ( $m = 3$ ). Это дает

$$S = \frac{4B}{3e^3} - \frac{\rho g e^2}{2} \quad (2.66)$$

Толщина смачивающей пленки при  $S=0$  равна

$$e(S=0) = e^* = \left( \frac{8B}{3\rho g} \right)^{1/5}. \quad (2.67)$$

Полученное выражение только численным коэффициентом отличается от формулы (2.60) для толщины пленки при  $\theta_e = 0$  в режиме «влажного» растекания. Характерные значения  $e^*$  составляют несколько микрон. Если теперь рассмотреть малые положительные значения коэффициента растекания  $S$ , то, как следует из уравнения (2.66), характерным безразмерным параметром может считаться величина

$$u = \frac{S(e^*)^3}{B}. \quad (2.68)$$

Численные оценки дают  $B/(e^*)^3 \sim 10^{-7}$  эрг/см<sup>2</sup>, в то же время  $S \sim 0,1$  эрг/см<sup>2</sup>. Таким образом, мы немедленно получаем очень большое значение  $u$ . Следовательно, гравитационное слагаемое в уравнении (2.66) становится пренебрежимо малым и мы можем переписать уравнение (2.63) в виде

$$S = e\Pi(e) + P(e). \quad (2.69)$$

Уравнение (2.69) является основной формулой, определяющей закономерности сухого растекания при конечных  $S$ . Его можно вывести более простым путем, пренебрегая влиянием края «блина» и записав только экстенсивную часть энергии капли. Если  $\mathcal{A}$  — площадь поверхности блина, эта энергия представляет собой сумму поверхностной и ВВ энергий:

$$f = f_0 - S\mathcal{A} + \mathcal{A}P(e). \quad (2.70)$$

Это выражение нужно минимизировать при дополнительном условии

$$e\mathcal{A} = \Omega = \text{const}, \quad (2.71)$$

что непосредственно приводит к уравнению (2.69).

В большинстве практических случаев (при конечных  $S$ ), величина  $e$ , найденная из уравнения (2.69), составляет 100 Å или менее. Таким образом, справедливо выражение для незапаздывающего ВВ-взаимодействия ( $m = 2$ ). Это приводит к окончательному соотношению (Joanny, et de Gennes, 1984b)

$$e = a \left( \frac{3\gamma}{2S} \right)^{1/2} \quad (a < e < \lambda). \quad (2.72)$$

Уравнение (2.72) позволяет объяснить известное классическое явление, давно обнаруженное Купером и Наттэлом (1915): жидкости с большими  $S$  растекаются эффективней, чем жидкости с малыми  $S$ . Действительно, из уравнения (2.72) видно, что толщина пленки при окончательном растекании тем меньше, чем больше  $S$ , что, в свою очередь, означает большую величину поверхности, покрытой жидкостью.

Большинство из нас считали, что объяснение явления Купера — Наттэла можно связать с другим, динамическим эффектом, а именно, более быстрым растеканием капель с большими  $S$ , но это не верно. Как мы увидим в разделе 4, скорость растекания капли практически не зависит от  $S$ .

Закончим обсуждение двумя замечаниями. Первое касается края «блина», сформировавшегося в результате растекания. Возвращаясь к процедуре минимизации энергии в окрестности  $\xi = 0$ , можно убедиться, что профиль



края капли всегда параболический, со структурой, определяемой выражением (2.55).

Второе замечание относится к случаю, когда основную роль играют дальнедействующие силы двойного электрического слоя. Тогда, пренебрегая гравитационными эффектами и подставляя (2.43) в (2.69), приходим к результату:

$$e = \frac{1}{2k_D} \ln \frac{C}{Sk_D}. \quad (2.73)$$

Уравнение (2.73) справедливо в приближении  $S \ll Ck_D^{-1}$ . При больших значениях  $S$  рассмотрение должно учитывать как ВВ силы, так и двойной электрический слой, что приводит к определенным усложнениям.

в) Полное смачивание: вертикальная стенка. Макроскопический анализ поведения смачивающей жидкости ( $\theta_e = 0$ ) вблизи вертикальной стенки предсказывает искривленную форму профиля жидкости с линией трехфазного контакта  $\mathcal{L}$  на высоте  $h_1$  от поверхности объемной жидкости:

$$h_1 = \sqrt{2} k^{-1} \quad (2.74)$$

(см. Bouasse, 1924); здесь  $k^{-1}$  — капиллярная длина (не путать с дебаевской длиной экранирования  $k_D^{-1}$ ), по порядку величины равная 1 мм. Можно записать

$$k^2 = g\rho\gamma. \quad (2.75)$$

Как изменится это соотношение, если включить в рассмотрение ВВ-силы? Когда строго  $S=0$ , картина практически не меняется. При  $S > 0$  пленка поднимается по стенке. Если теперь  $x$  обозначает высоту, отсчитанную от поверхности объемной жидкости, а  $\zeta(x)$  — толщина пленки, условие равновесия имеет вид (при отсутствии запаздывания)

$$\frac{d^2\zeta}{dx^2} + \frac{a^2}{\zeta^3} - k^2x = 0. \quad (2.76)$$

Приближенное решение уравнения (2.76) можно найти, рассмотрев два случая.

1) Пленочный режим, когда можно пренебречь членом, определяющим кривизну профиля  $d^2\zeta/dx^2$ , оставив условие строгого равенства ВВ и гравитационного давлений:

$$\zeta = \zeta_1(x) = x^{-1/3} k^{-2/3} a^{2/3}. \quad (2.77)$$

Недавно Жоанни и де Жен (1984с) обнаружили, что форма профиля (2.77) не сохраняется для произвольных больших значений высоты подъема  $x$ . Возвращаясь к исходному уравнению (2.76), можно показать, что пленка усекается на некоторой высоте  $x = x_m$ , такой, что  $\zeta_1(x_m) = e(S)$ , где  $e(S)$  — минимальная толщина пленки, определяемая из уравнения (2.72).

2) Макроскопический режим, где ВВ силами можно пренебречь.

Переход от случая 1) к 2) нетривиален, он обсуждался еще Дерягиным (1940)\*), затем в работах (Renk, Wayner and Homsy, 1978; Adamson and Zebib, 1980) и, наконец, (Telo da Gama, неопубликовано; Legait et de Gennes, 1984; Evans and Marini, 1985) в связи с экспериментами (Moldover and Gammon, 1983), в которых изучали явление капиллярного поднятия между двумя пластинками. Молдовер и Гаммон предложили при расчете высоты подъема жидкости уменьшать эффективное расстояние между пластинками на величину удвоенной толщины уединенной пленки  $2\zeta_1(x_1)$ , взятой на уровне условной линии контакта  $x = x_1$ . В действительности, присутствие

\*) Я благодарен профессору Р. Эвансу за указание на работу Дерягина.

второй пластинки приводит к утолщению пленок и поправка должна составлять скорее  $3\xi_1(x_1)$ , чем  $2\xi_1$  (в незапаздывающем режиме). Аналогично, для одной пластинки, толщина пленки в переходной области ( $x_1 \sim n_1$ ) предположительно составит

$$\xi \sim \xi_1(h_1) \sim k^{-1/3} a^{2/3}. \quad (2.78)$$

Наконец, рассмотрим случай, когда силами Ван-дер-Ваальса можно пренебречь, а основную роль играет двойной электрический слой. Приравняв гравитационное давление давлению, вызванному двойным электрическим слоем, получим для толщины пленки выражение

$$\xi(x) = \frac{1}{2k_D} \ln \frac{B}{\rho g x}. \quad (2.79)$$

Отсюда можно найти высоту, на которую поднимается пленка:

$$x_m = \frac{B}{\rho g}. \quad (2.80)$$

Область применимости уравнения (2.79) ограничена требованиями, упомянутыми в связи с уравнением (2.68): выше  $x = x_m$  остаточная пленка может существовать, благодаря расклинивающему давлению, существенному на малых толщинах, но ниже  $x = x_m$  должна наблюдаться логарифмическая форма профиля.

### 3. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СМАЧИВАНИЯ

#### 3.1. Эксперименты в сходных системах

##### 3.1.1. Общая ситуация

Межфазная поверхность жидкость/пар (L/V) в области контакта с подложкой (S) может образовывать с поверхностью подложки равновесный конечный (неполное смачивание) или исчезающе малый (полное смачивание) краевой угол  $\theta_e$ . Возможно существование определенной температуры  $T_w$ , при которой происходит переход от одного режима смачивания к другому. Ее называют температурой фазового перехода смачивания.

К сожалению, системы L/V/S часто неудобны для исследования подобного фазового перехода. Чтобы существенно изменить величины поверхностных энергий  $\gamma_{ij}$ , необходимо варьировать температуру в очень широких пределах. Для поддержания равновесия в системе «жидкость — пар» (L/V) при этом приходится работать с высоким давлением. Благодаря таким техническим сложностям все измерения температуры перехода  $T_w$  до сих пор проводились в других равновесных трехфазных системах, где изменения температуры в доступных пределах (при атмосферном давлении) существенно сказываются на величине поверхностного натяжения. Типичными примерами являются системы твердое тело/жидкость А/жидкость В и свободная поверхность/жидкость А/жидкость В, где А и В — две сосуществующие фазы в бинарной смеси, которая характеризуется некоторой критической температурой растворения  $T_c$ . Оказывается, что в таком случае поверхностное натяжение меняется существенно в широкой области температур вблизи  $T_c$  (обычно в интервале порядка  $30^\circ$ ). Это существенно облегчает условия постановки эксперимента.

Таким образом, в данном разделе мы расширим рамки нашего рассмотрения и обсудим равновесие в различных трехфазных системах. Основной упор, тем не менее, будет сделан на системы типа твердое тело/жидкость/жидкость. Резонно предположить, что все трехфазные системы ведут себя сходным образом (в том, что касается их равновесных свойств). Отсюда можно заключить, что фазовые переходы смачивания в системах жидкость/пар будут, вероятно, описываться теми же законами, которые обсуждаются ниже.

### 3.1.2. Смачивающие пленки

Многочисленные примеры полного смачивания наблюдаются в системах твердое тело/жидкость/пар. Но существование смачивающих пленок, при  $\theta_e = 0$ , в других трехфазных равновесных системах было установлено только в последнее десятилетие.

Один из первых важных экспериментов был поставлен Хеди и Каном (1972). Здесь в роли твердого тела выступала газовая фаза. Аналогами L- и V-компонентов были две жидкости, состоящие из углеводорода (метилциклогексана) и из фторзамещенного аналога этого углеводорода. Система фторуглерод — углеводород имеет критическую точку растворения. Ниже критической температуры  $T_c$  возможно существование двух фаз, находящихся в равновесии, одна из которых обогащена фторуглеродом и будет обозначаться буквой L, другая, преимущественно состоящая из углеводорода, будет называться V.

Первоначально Хеди и Кан планировали исследовать резкое охлаждение системы в двухфазную область, сопровождающееся нуклеацией. Однако они обнаружили, что в присутствии свободной поверхности жидкости порога нуклеации в объеме вообще не наблюдается: капли фазы L начинают беспрепятственно отрываться от поверхности. Отсюда был сделан вывод, что в исследуемой области изменения температур на поверхности S присутствует смачивающая пленка L.

Еще одно из первых наблюдений смачивающих пленок было связано с проблемами металлургии (Zabel et al., 1981). Система L/V в данном случае представляет собой монокристалл ниобия, содержащий заметное количество растворенного водорода. Аналогом фазы S опять является свободная поверхность. В определенном интервале температур система Nb/H находится в состоянии двухфазного равновесия ( $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ ). Обе фазы обладают кубической симметрией, но отличаются содержанием водорода. Кристаллическая решетка, благодаря присутствию H, разбухает, и характер фазы, располагающейся вблизи поверхности, может быть обнаружен дифракцией рентгеновских лучей. Оказывается, что  $\alpha$ -фаза смачивает поверхность, причем толщина смачивающей  $\alpha$ -пленки составляет по порядку величины один микрон.

### 3.1.3. Фазовый переход смачивания в расслаивающихся системах

Сравнительно простое измерение  $\theta_e$  было проведено Полем и Гольдбургом (1982) для системы, состоящей из двух жидких фаз (A, B) — смесь лугидина с водой на подложке из обычного стекла (S). Методика основана на поднятии жидкости в капилляре (см. рис. 4) и позволяет построить график зависимости  $\theta_e$  от температуры. Ниже некоторой температуры  $T = T_w$ ,  $\cos \theta_e = 1$ , в то время как выше  $T = T_w$ ,  $\cos \theta_e$  уменьшается (по почти линейному закону).

Еще одни важные измерения были проведены Молдовером и Шмидтом (1983) в системе, где роль S играла свободная поверхность, а A и B — соответственно верхняя и нижняя фазы смеси спирта с фторуглеродом. Макроскопические измерения краевого угла позволили обнаружить фазовый переход смачивания при  $T_w = 311$  К и полное смачивание обогащенной фторуглеродом фазой в интервале температур от  $T_w$  до  $T_c = 363$  К. Эллипсометрические измерения толщины  $e$  фторуглеродной пленки продемонстрировали конечный скачок величины  $e(T)$  при  $T = T_w$ . Этот переход, очевидно, является переходом первого рода.

В заключение можно сказать, что в рассмотренных S/A/B-системах наблюдается полное смачивание в конечном интервале температур ( $T_w$ ,  $T_c$ ) вблизи критической точки и неполное смачивание вдали от  $T_c$ . Возможны более сложные случаи. В частности, смесь циклогексан — метанол вблизи

свободной поверхности  $S$  демонстрирует сложную последовательность переходов, происходящих только в присутствии малых количеств примесей (воды, ацетона). Мы вернемся к обсуждению этих примесных эффектов в конце раздела 3.2. Тем не менее, рассмотренные выше два примера (Pohl and Goldberg, 1982; Moldover and Schmidt, 1983), по-видимому, характерны для общей ситуации (в отсутствии примесей).

Ео последнее замечание: переходы смачивания наблюдаются также с твердыми пленками (например, органические твердые тела или кислород на графите). Однако по многим причинам ситуация здесь усложняется. В случае кристаллических чешуйчатых пленок, дискретная природа твердотельных слоев обуславливает возникновение обилия новых переходов, а наличие упругих деформаций, вызванных влиянием подложки, усложняет энергетические соотношения. Обсуждение современного состояния дел для подобных систем типа «твердое на твердом» содержится в работе (Gittes and Schick, 1984).

### 3.2. Т е о р и я

#### 3.2.1. Модель Кана

Мы вначале изложим простые и наглядные рассуждения Кана (1977), сформулированные на языке, адекватном системе твердое тело/жидкость/пар.

а) Первое упрощение заключается в описании поверхности твердое тело/жидкость в рамках континуальной теории, где численная плотность, жидкости изменяется плавно как функция расстояния  $z$  от поверхности подложки (см. рис. 23 ниже). Это приближение наиболее оправдано, если мы имеем дело с температурами  $T$ , не очень далекими от критического значения  $T_c$ . Можно надеяться, что основные изменения  $\rho(z)$  происходят на расстояниях, сравнимых с корреляционной длиной  $\xi$ , и эта  $\xi$  превосходит характерный: масштаб межмолекулярного взаимодействия  $a$  в жидкости, когда  $T \sim T_c$ .

б) Второе важное допущение касается короткодействующего характера (радиус  $\sim a$ ) сил взаимодействия жидкости с подложкой; что может быть просто учтено введением дополнительного слагаемого  $\gamma_c(\rho_s)$  в выражение для энергии поверхностной. Здесь  $\rho_s = \rho(z=0)$  — плотность жидкости «на поверхности», а  $\gamma_c$  — некий функционал:

$$\gamma_c = \gamma_0 - \gamma_1 \rho_s + \frac{1}{2} \gamma_2 \rho_s^2 + \dots \quad (3.1)$$

Член, содержащий  $\gamma_1$  и пропорциональный  $\rho_s$ , описывает притяжение жидкости к подложке. Член с  $\gamma_2$  характеризует уменьшение взаимодействия молекул жидкости вблизи поверхности; молекула жидкости, находящаяся непосредственно на поверхности подложки, не испытывает на себе действия столь же большого количества соседних молекул, как в объеме. Параметры  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  описывают существенные свойства поверхности. Однако подход Кана носит несколько более общий характер, чем уравнение (3.1): зависимость  $\gamma_c$  от  $\rho_s$  может быть произвольной. Можно сказать, что  $\gamma_c$  представляет собой вклад в поверхностную энергию подложка/жидкость, обусловленный прямым контактом. Это не вся поверхностная энергия. Дополнительный вклад  $\gamma_d$  возникнет от искажения профиля  $\rho(z)$ .

в) Последнее (менее важное) приближение касается статистического описания жидкости в рамках теории среднего поля. Свободная энергия  $\gamma_d$  представлена в виде классического функционала с «квадратом градиента»:

$$\gamma_d = \int dz \left[ \frac{1}{2} L \left( \frac{d\rho}{dz} \right)^2 + W(\rho) \right], \quad (3.2)$$

$$W(\rho) = F(\rho) - \rho\mu - p; \quad (3.3)$$

здесь  $F$  — плотность свободной энергии в объеме жидкости;  $\mu$  — ее химический потенциал;  $p$  — давление жидкости.

Подробное обоснование уравнений (3.2) и (3.3) содержится в работе (Rowlinson and Widom, 1982). Предположим, что  $\mu$  и  $p$  точно соответствуют

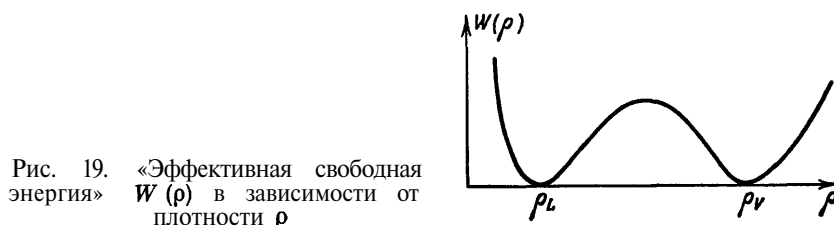


Рис. 19. «Эффективная свободная энергия»  $W(\rho)$  в зависимости от плотности  $\rho$

условию сосуществования жидкости и пара. Тогда у  $W(\rho)$  есть два минимума одинаковой глубины ( $W = 0$ ), соответствующих двум равновесным значениям плотности  $\rho = \rho_L$  (жидкость) и  $\rho = \rho_V$  (пар). Общий случай зависимости  $W(\rho)$  изображен на рис. 19. Для простоты будем считать, что  $L$  не зависит от  $p$ .

### 3.2.2. Определение поверхностной плотности

Для построения профиля плотности жидкости  $\rho(z)$  минимизируем (3.2) и получаем

$$-L \frac{d^2\rho}{dz^2} + \frac{dW(\rho)}{d\rho} = 0. \quad (3.4)$$

Откуда получаем первый интеграл:

$$\frac{1}{2} L \left( \frac{d\rho}{dz} \right)^2 = W(\rho). \quad (3.5)$$

Уравнение (3.5) не содержит постоянной интегрирования. Если рассмотреть точку вдали от поверхности, где  $\rho = \rho_b$  ( $\rho_b$  — либо  $\rho_L$ , либо  $\rho_V$ ),

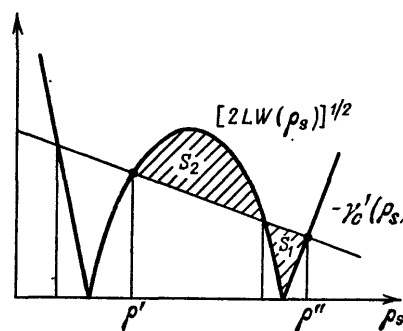


Рис. 20. Определение поверхностной плотности  $\rho_s$  при помощи построения Кана.

В приведенном примере два корня ( $\rho'$ ,  $\rho''$ ) соответствуют локально устойчивым положениям равновесия, а оставшиеся два корня — неустойчивым

должно быть  $d\rho/dz = 0$  и  $W(\rho_b) = 0$ , как видно из рис. 19. Простой вид уравнения (3.5) позволяет непосредственно рассчитать энергию размытия профиля плотности  $\gamma_d$  (уравнение 3.2):

$$\gamma_d(\rho_s, \rho_b) = \int_{\rho_b}^{\rho_s} L \frac{d\rho}{dz} d\rho = \int_{\rho_b}^{\rho_s} (2W(\rho))^{1/2} d\rho. \quad (3.6)$$

Последний шаг состоит в определении поверхностной плотности  $\rho_s$  минимизацией полной энергии  $\gamma_{tot} = \gamma_d + \gamma_c(\rho_s)$ . Окончательное выражение имеет вид

$$-\gamma'_c(\rho_s) = [2LW(\rho_s)]^{1/2}, \quad (3.7)$$

где  $\gamma'_c(\rho) = d\gamma_c/d\rho$ . Это уравнение можно решить графически с помощью построения, изображенного на рис. 20. Здесь для простоты мы воспользо-

вались частным случаем зависимости  $\gamma_c(\rho_s)$ , предложенной выше (3.1), что приводит к линейному графику функции  $-\gamma'_c(\rho_s) = \gamma_1 - \gamma_2 \rho_s$ .

### 3.2.3. Два вида переходов смачивания

а) Переход первого рода. Если наклон прямой ( $\gamma_2$ ) мал, уравнение (3.7) для  $\rho_s$  может иметь четыре корня. Два из них соответствуют локальному равновесию, в то время как два остальных отвечают максимумам свободной энергии и потому неустойчивы. В таком случае наблюдается конкуренция между состоянием с малым  $\rho_s$  ( $\rho_s = \rho'$ ), отвечающим почти «сухой» подложке, находящейся в контакте с паром ( $\rho_b = \rho_v$ ), и состоянием с большим  $\rho_s$  ( $\rho_s = \rho'' > \rho_L$ ), соответствующим «влажной» подложке, находящейся в контакте с жидкостью ( $\rho_b = \rho_L$ ). Энергии этих состояний (на см<sup>2</sup> поверхности подложки) равны

$$\gamma_{sv} = \gamma_d(\rho_v, \rho') + \gamma_c(\rho'), \quad (3.8)$$

$$\gamma_{sL} = \gamma_d(\rho_L, \rho'') + \gamma_c(\rho'').$$

Необходимо также помнить, что поверхностная энергия системы жидкость/пар  $\gamma$  может быть определена подобным образом:

$$\gamma = \gamma_d(\rho_v, \rho_L). \quad (3.9)$$

Обсудим «коэффициент растекания», определенный в разделе 2:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sL} - \gamma = S. \quad (3.10)$$

Исходя из уравнений (3.6), (3.8) и (3.9), можно убедиться, что  $S$  имеет простой геометрический смысл на рис. 20:  $S = S_1 - S_2$  — разность двух заштрихованных площадей.

Будем теперь изменять температуру, как показано на рис. 21.

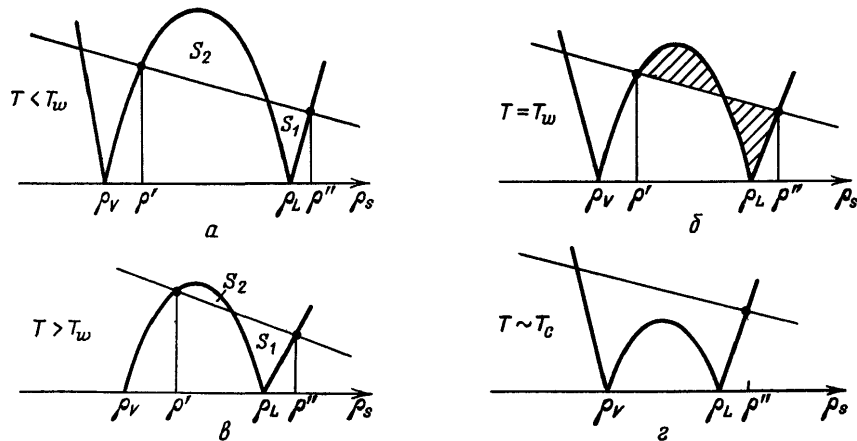


Рис. 21. Построение Кана в случае перехода первого рода.

а — при малых  $T$  могут существовать два значения поверхностной плотности  $\rho'$  (твердое тело/пар) и  $\rho''$  (твердое тело/жидкость). Коэффициент растекания  $S = S_1 - S_2$  отрицателен (неполное смачивание). б — При  $T = T_w$   $S_1 = S_2$  и коэффициент растекания становится равным нулю, краевой угол  $\theta_e = 0$ . в — При  $T > T_w$   $S_1 > S_2$  и  $S$  положителен, однако решение, соответствующее малой плотности ( $\rho'$ ), в равновесном состоянии не наблюдается, энергия смачивающей пленки всегда ниже. г — При более высоких  $T$  корень  $\rho'$  полностью исчезает, в последнем случае невозможно определить коэффициент растекания  $S$ .

1) При  $T \ll T_c$  разность  $\rho_L - \rho_v$  велика и  $S_2$  больше  $S_1$ . Это означает, что  $S < 0$ , т. е.  $\cos \theta_e$  конечен (неполное смачивание).

2) Если повысить  $T$ , разность  $S_1 - S_2$  уменьшается и исчезает при характерной температуре  $T = T_w$ . При этом  $S = 0$  и  $\theta_e = 0$ .

3) При температурах  $T > T_w$ ,  $S_2 < S_1$  и  $S$  положительно. Как известно из раздела I, такой режим смачивания не наблюдается в состоянии теплового равновесия. Вместо того, чтобы образовать межфазную поверхность жидкость/пар с  $\rho_s = \rho'$ , система предпочитает достичь этого в два этапа через посредство макроскопической пленки жидкости (L), смачивающей подложку с полной поверхностной энергией  $\gamma_{SL} + \gamma$ . Таким образом, здесь, как и раньше,  $\theta_e = 0$  (полное смачивание). Наконец, при высоких температурах ( $T \sim T_c$ ) остается только один устойчивый корень, соответствующий поверхности подложка/жидкость. В такой ситуации фазовый переход при  $T_w$  предполагает скачок от одного минимума энергии ( $\rho_s = \rho'$ ) к другому ( $\rho_s = \rho''$ ) и является, очевидно, переходом первого рода. График зависимости  $\cos \theta_e$  от температуры в режиме неполного смачивания имеет конечный наклон и достигает значения  $\cos \theta_e = 1$  при  $T = T_w$ .

б) Переход второго рода. Если наклон ( $\gamma_2$ ) графика функции  $-\gamma'_c(\rho_s)$  велик, при всех значениях температуры существует только один корень  $\rho_s$ , как следует из построения, представленного на рис. 22.

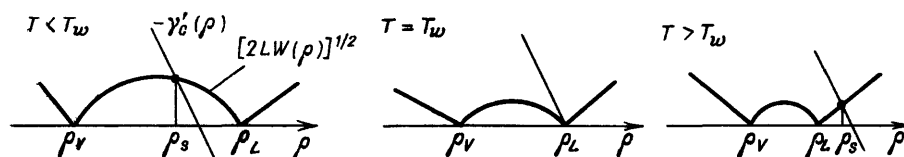


Рис. 22. Переход второго рода в построении Кана

1) При низких температурах  $\rho_s < \rho_L$  и мы можем построить два профиля плотности, соответствующих двум физическим ситуациям: один профиль, при котором  $\rho(z)$  уменьшается от  $\rho_s$  до  $\rho_v$  (описывает S/V случай), и другой профиль, при котором  $\rho(z)$  увеличивается от  $\rho_s$  до  $\rho_L$  (описывает S/L случай). Соотношение площадей опять позволяет сравнить поверхностные энергии. Коэффициент растекания  $S$  оказывается отрицательным ( $S < 0$ ), что соответствует неполному смачиванию.

2) При высоких температурах ( $T > T_w$ ) поверхностная плотность  $\rho_s$  выше, чем  $\rho_L$ . Существует только один вид профиля плотности, связанный с  $\rho_s$  — тот, при котором  $\rho(z)$  уменьшается от  $\rho_s$  до  $\rho_L$  (поверхность S/L). В таком случае поверхность S/L предполагает наличие макроскопической пленки  $L$ , и мы имеем дело с полным смачиванием. Очевидно, такая ситуация соответствует непрерывному переходу (переходу II рода). При  $T = T_w$  в точности  $\rho_s = \rho_L$ .

### 3.2.4. Характерные особенности переходов второго рода

Фазовые переходы смачивания второго рода, видимо, довольно редки по причинам, которые будут понятны из дальнейшего. Однако они стимулировали значительную теоретическую деятельность и заслуживают нескольких замечаний.

Рассмотрим жидкую пленку толщиной  $\zeta$ , покрывающую подложку и описываемую профилем плотности  $\rho(z)$ , показанным на рис. 23. Основное спадание плотности происходит в слое толщиной  $\xi$  вблизи условной границы поверхности (около точки  $z = \zeta$ ). Вдали от этой поверхности ( $z \ll \zeta$ ) разность между  $\rho(z)$  и  $\rho_L$  экспоненциально мала. На поверхности подложки

$$\begin{aligned} \rho(z=0) &= \rho_s = \rho_L - \varepsilon, \\ \varepsilon &\approx (\rho_L - \rho_v) e^{-z/\xi}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

(Уравнение (3.11) можно получить в результате интегрирования (3.5), предположив простейшую полиномиальную зависимость  $W(\rho)$ , согласующуюся

с рис. 19.) Вблизи  $T_w$  (при  $T$  чуть меньших, чем  $T_w$ ) величина  $\epsilon$  мала и положительна, а энергию поверхности  $S/V$  можно разложить в ряд по степеням  $\epsilon$ :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}(\epsilon = 0) - \alpha(T)\epsilon + \frac{1}{2}\gamma_2\epsilon^2 + \dots \quad (3.12)$$

Здесь коэффициент  $\alpha(T)$ , который может быть получен в явном виде из уравнения (3.7), пропорционален  $T_w - T$  ( $\alpha > 0$  при  $T_w > T$ ). Уравнение

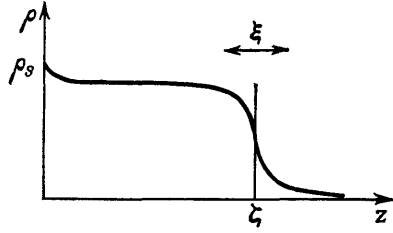


Рис. 23. Профиль плотности для толстой пленки.

Толщина  $\zeta$  больше ширины межфазной области  $\xi$ . В зависимости от соотношения между коэффициентами в уравнении (3.1) значение плотности вблизи поверхности ( $\rho_s$ ) может быть больше или меньше плотности в объеме жидкости ( $\rho_L$ )

(3.12) можно представить в виде зависимости поверхностной энергии от толщины пленки, так как  $\epsilon$  и  $\zeta$  связаны соотношением (3.11)

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}(T = T_w) - \alpha(\rho_L - \rho_V)e^{-\zeta/\xi} + \frac{1}{2}\gamma_2(\rho_L - \rho_V)^2 e^{-2\zeta/\xi} + \dots \quad (3.13)$$

При  $T < T_w$  поверхностная энергия сначала уменьшается, а потом слабо растет по мере увеличения толщины пленки (рис. 24). Существует оптимальное значение толщины пленки, которое соответствует  $\epsilon = \alpha/\gamma_2$ , или

$$\zeta = \zeta^* = \xi \ln \frac{\gamma_2}{\alpha}. \quad (3.14)$$

Такой подход дает очень наглядное описание перехода смачивания второго рода (в приближении среднего поля): даже при  $T < T_w$  существует смачи-

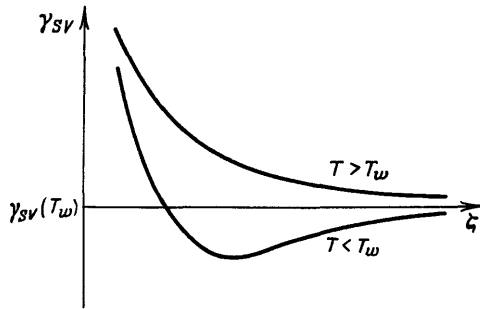


Рис. 24. Зависимость поверхностной энергии от толщины пленки в окрестности точки перехода второго рода (при  $T = T_w$ ). Такая зависимость (с экспоненциальным спаданием на больших толщинах) возникает в отсутствие дальнедействующих сил

вающая пленка, но ее толщина логарифмически расходится при  $T = T_w$ . При  $T > T_w$  энергия (3.13) соответствует отталкиванию на всех расстояниях, и пленка становится макроскопической.

Как обычно, картина, полученная в приближении среднего поля, усложняется флуктуационными эффектами. Поверхность  $L/V$  может быть волнистой:

$$\zeta(xy) = \zeta^* + u(xy).$$

С точностью до  $u^2$  флуктуационная энергия равна

$$f = \int dx dy \left\{ \gamma_{sv}(\zeta^*) + \frac{1}{2}\gamma_{sv}''(\zeta^*)u^2 + \frac{1}{2}\gamma \left[ \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \right] \right\}, \quad (3.15)$$



где величина  $\gamma''$  ( $\zeta^*$ ) может быть определена из (3.13) и оказывается пропорциональной  $\alpha^2$ . Зависимость (3.15) приводит к следующему значению радиуса корреляции флуктуации  $\xi_u$ :

$$\xi_u = \left[ \frac{\gamma}{\gamma''(\zeta^*)} \right]^{1/2} \sim (T_w - T)^{-1}. \quad (3.16)$$

Однако разложение энергии (3.15) до степеней  $u^2$  не корректно. Если, исходя из уравнений (3.15) и (3.16), сосчитать среднеквадратичное отклонение  $\langle u^2 \rangle$ , окажется, что  $u \sim \zeta^*$ . Таким образом, необходимо включить в рассмотрение такие случаи, когда флуктуирующая межфазная граница  $L/V$  соприкасается с твердой поверхностью подложки. Подобное рассмотрение этой задачи (Brezin, Halperin et Leibler, 1983a, 1983b) приводит к весьма необычному значению критического показателя, который непрерывно зависит от параметра  $kT_w/\xi^2\gamma$ . Мы не станем подробно описывать эти тонкие флуктуационные эффекты, потому что они часто могут быть сведены на нет благодаря влиянию дальнедействующих сил, как будет показано ниже.

### 3.2.5. Роль дальнедействующих сил

а) Грубые оценки энергии смачивающих пленок. Предположим, что короткодействующие силы (описываемые  $\gamma_c(\rho_s)$ ) приводят сами по себе к переходу второго рода при  $T_{w0}$ , а энергия пленки дается выражением (3.13). Теперь включим в рассмотрение отталкивательное взаимодействие Ван-дер-Ваальса, незапаздывающее (см. (2.45)), с положительной константой Гамакера  $A$ . В таком случае зависимость поверхностной энергии пленки от толщины  $\zeta$  останется монотонно убывающей

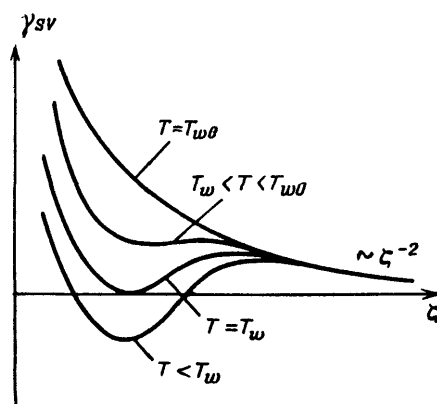


Рис. 25. Зависимость поверхностной энергии от толщины пленки с учетом вклада дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса.

Предполагается, что эти силы носят характер отталкивания (т. е. стремятся увеличить толщину пленки). Они доминируют на больших расстояниях

(отталкивание) при  $T > T_{w0}$ , и в этом температурном режиме будет наблюдаться полное смачивание. Но при  $T < T_{w0}$  график зависимости поверхностной энергии пленки от толщины меняется (рис. 25). При больших толщинах  $\zeta$ , ВВ слабое доминирует над экспоненциальными членами и наблюдается отталкивание. На меньших значениях толщин влияние экспоненциального слагаемого, описывающего притяжение,  $-\alpha \exp(-\zeta/\xi)$ , может привести при достаточно больших  $\alpha$  к возникновению впадины на графике зависимости поверхностной энергии от толщины пленки. Наконец, когда  $\alpha$  достигает некоторого значения  $\alpha_1$  (при температуре  $T_1$ ), энергия в минимуме впадины может сравняться с энергией пленки макроскопической толщины  $\gamma_{sv}$  ( $\zeta = \infty$ ). Этой точке соответствует некоторая оптимальная толщина пленки  $\zeta_1$ , и система претерпевает фазовый переход первого рода от  $\zeta = \infty$  к  $\zeta = \zeta_1$ .

Аналогичные рассуждения можно применить к водным растворам на ионизируемой твердой подложке. Когда дебаевский радиус экранирования

$k_D^{-1}$  больше, чем толщина переходного L/S слоя  $\xi$ , слагаемое, соответствующее лэнгмюровскому отталкиванию, полученное из (2.57), определяет поведение энергии пленки на больших толщинах, и график зависимости энергии от толщины в этом случае качественно не отличается от предыдущего. Температура перехода смещается от  $T_{w0}$  к более низкому значению  $T_1$  и переход становится переходом первого рода.

В заключение упомянем кратко некоторые другие возможности.

1) Силы ВВ притяжения, соответствующие отрицательным значениям константы Гамакера. В этом случае дальнедействующее взаимодействие стремится сжать смачивающую пленку, и L/V поверхность, таким образом, как бы прилипает к твердой подложке (неполное смачивание). Тем не менее (при  $T < T_{w0}$ ) возможен фазовый переход между двумя минимумами энергии, соответствующими толстой и тонкой пленкам \*).

2) Когда плотность  $V$  фазы существенно меняется с температурой, может случиться, что при некотором значении температуры  $T = T_s$  произойдет переход от режима отталкивания к режиму притяжения (Lipowsky and Kroll, 1984; Dietrich and Schick, 1985). Если в отсутствие дальнедействующих сил имел место переход смачивания второго рода при  $T = T_{w0}$ , то, включая в рассмотрение ВВ силы, следует снова ожидать перехода II рода, смещенного в точку  $T = T_s$  (при условии, что  $T_s > T_{w0}$ ). Подобное предсказание можно пояснить при помощи графиков, аналогичных рис. 25.

Проведя упрощенные расчеты ВВ сил, можно ожидать, что постоянная  $A$  представляет собой квадратичную функцию поляризуемостей  $\alpha_i$ :

$$A \sim (\alpha_S - \alpha_L)(\alpha_L - \alpha_V),$$

и температура перехода от отталкивания к притяжению  $T_s$  находится из условия

$$\alpha_L(T_s) = \alpha_S.$$

Таким образом, фазовый переход смачивания второго рода будет иметь место при выполнении ряда условий:

- 1) Затравоочный переход при  $T_{w0}$  является переходом второго рода.
- 2) Существует температура  $T_s$ : поляризуемость более плотной жидкости должна быть больше, чем  $\alpha_S$ , в то же время поляризуемость жидкости в критической точке меньше, чем  $\alpha_S$ .
- 3)  $T_s$  выше  $T_{w0}$ .
- 4) Хотя в ходе предыдущего обсуждения рассматривался только главный член в энергии дальнедействующего взаимодействия [ $V(\xi) \sim (\xi)^{-2}$ ], необходимо убедиться, что при температуре  $T_s$ , когда этот главный член исчезает, следующий член ( $-\xi^{-3}$ ) не меняет род перехода. Подобный анализ был проведен (Dietrich and Schick, 1985; Ebner, Saam and Sen, 1985; Kroll and Meister, 1985) и налагает дополнительное условие на возможность наблюдения перехода второго рода.

С точки зрения эксперимента, условиям (1) — (4) не просто удовлетворить одновременно. Тем не менее, остается надежда обнаружить переход второго рода благодаря тонкой подгонке параметров.

б) О г р а н и ч е н и я и у т о ч н е н и я . Обсуждение влияния дальнедействующих сил при помощи построений на рис. 25 обладает преимуществом простоты и использовалось многими авторами (Pandit et al., 1982; Hauge and Schick, 1983; Tarazona, and Evans, 1983; Tarazona, Telo da Gama and Evans, 1984; de Gennes, 1983; Teletzke et al., 1983, Privman, 1984). Подобный метод имеет, однако, ограниченную область применимости, что следует иметь в виду (см. обзор Sullivan and Telo da Gama, 1985).

\*) На эту возможность мне указал М. Шик.

1) Толщина переходной области L/V-поверхности  $\xi$  не слишком велика, так что толщина пленки определена однозначно ( $\xi \gg \xi$ ). Таким образом, окрестность критической точки жидкость — пар требует дополнительного исследования.

2) Флуктуации L/V-поверхности могут весьма существенно изменить эффективную энергию пленки. На эту возможность указывали, в частности, Пэндит и др. (1982). Подробное рассмотрение этого вопроса предпринималось в работе (Nightingale et al., 1983) с использованием модели «твердое на твердом», но в таком температурном режиме (выше точки затвердения), который позволяет провести аналогию с L/V поверхностью. Авторы не обнаружили существенного влияния флуктуации. Это можно объяснить следующим образом \*): движение флуктуирующей поверхности ограничено, благодаря присутствию твердой стенки. Подобное уменьшение энтропии аналогично действию эффективного поля  $V_f(\xi)$  (индекс f обозначает флуктуации), причем  $V_f(\xi)$  — быстроубывающая функция  $\xi$ . В отсутствие дальнедействующих сил,  $V_f(\xi)$  является существенным компонентом в террии переходов второго рода. Однако с учетом дальнедействующих сил, энергия которых спадает с расстоянием существенно медленнее, чем  $V_f(\xi)$ , флуктуационные эффекты становятся несущественными. Таким образом, даже если при некоторой температуре  $T = T_s$  удастся обнаружить переход второго рода, как было объяснено выше, этот переход должен описываться теорией среднего поля.

3) Некорректно использовать экспоненциальную асимптотику зависимости профиля плотности L/V-поверхности (3.11) в случае дальнедействующего взаимодействия молекул жидкости. Разложение по  $(\nabla\rho)^2$  в уравнении (3.2) становится неприменимым. На это было давно указано Кристиансенем (см. Plesner and Platz, 1968) и сравнительно недавно подчеркнуто в работах (de Gennes, 1981) и (Rowlinson, Barker and Henderson, 1981). Что происходит, когда разложение по  $(\nabla\rho)^2$  перестает быть справедливым? Первая попытка ответить на этот вопрос была предпринята Салливаном (1979, 1982). Он выбрал взаимодействие молекул в жидкости в виде

$$U(r_{ij}) = -\frac{\alpha}{4\pi r_{ij}} e^{-\gamma_1 r_{ij}}, \quad (3.17)$$

а взаимодействие молекул жидкости с подложкой охарактеризовал той же эффективной длиной  $\gamma_1^{-1}$ :

$$V(z_i) = -\epsilon_w e^{-\gamma_1 z_i}. \quad (3.18)$$

Салливан показал, что такой специфический выбор взаимодействия дает возможность просто решить полную систему интегральных уравнений в приближении среднего поля, не прибегая к разложению по  $(\nabla\rho)^2$ . Он пришел к интересным выводам физико-химического характера. Большие значения  $\epsilon_w$  приводили к убывающей зависимости  $\theta_e(T)$  (как и в теории Кана), в то же время малые  $\epsilon_w$  приводили к возрастанию  $\theta_e$  с температурой  $T$ . Описанные им переходы смачивания были переходами второго рода, однако в более поздней работе (Teletzke et al., 1983, а также Benner et al., 1984), используя аналогичную модель, было показано, что этот переход следует отнести к переходу первого рода (более сложная ситуация с различными значениями параметров  $\gamma_1$  в  $U$  и  $V$ , рассматривалась в работе (Hauge and Schick, 1983)). В любом случае экспоненциальная форма зависимости взаимодействия (3.17) и (3.18) не годится для определения рода перехода. Она приводит к экспоненциальной зависимости профиля плотности пленки  $\rho(z)$ , что означает более резкое убывание, чем ожидаемая зависимость ( $\sim \xi^{-2}$ ).

В более последовательном подходе следовало бы учесть реальные ВВ-взаимодействия: это было сделано в численных расчетах (Tagazona and Evans, 1983). Используя стандартный потенциал (6—12), авторы обнаружили

\*) Я благодарен М. Шиду за предложенное разъяснение.

переходы смачивания, которые неизменно оставались переходами первого рода. С нашей точки зрения, это еще не исключает возможности переходов второго рода. Однако условия для наблюдения переходов второго рода в присутствии дальнедействующих сил столь жестки, как это следует из проведенного (Dietrich and Schick, 1985) анализа, что этим условиям не удавалось удовлетворить во всех предпринятых в последнее время численных расчетах. В работе (Tarazona et al., 1984) также проведены более подробные расчеты и рассмотрен вопрос о равновесном значении толщины смачивающих пленок. Результаты согласуются с макроскопическими выводами, иллюстрированными на рис. 25.

Интересная разработка этих идей предпринята совсем недавно (Evans and Tarazona, 1984). Вместо одной пластины, находящейся в контакте с жидкостью или газом, были рассмотрены две параллельные пластинки с зазором толщины  $H_g$ . Применяя прием Салливана, авторы рассчитали эффективные поверхностные энергии  $2\gamma_{SL}(T, H_g)$  и  $2\gamma_{SV}(T, H_g)$  как функции  $H_g$ . Для данного  $H_g$  может существовать температура перехода  $T_c(H_g)$  такая, что при этой температуре  $\gamma_{SL} = \gamma_{SV}$ . При больших  $H_g$  эта температура  $T_c$  совпадает с температурой перехода смачивания  $T_w$ . При малых  $H_g$  авторы обнаружили, что линия переходов  $T_c(H_g)$  заканчивается в критической точке (это происходит, правда, когда  $H_g$  сравнима с радиусом действия сил и может существенно зависеть от влияния локальных эффектов).

в) **Переходы предсмачивания.** В данном разделе мы ограничились обсуждением случаев макроскопического равновесного сосуществования пара и жидкости. Если давление пара  $p_V$  станет меньше значения  $p_{eq}(T)$ , отвечающего равновесию системы жидкость — пар, нам не удастся сохранить макроскопическую  $L$  фазу, но у поверхности подложки жидкая пленка может существовать. Равновесное значение толщины такой пленки можно получить, проделав процедуру, очень похожую на построения рис. 24: нужно лишь добавить линейное по  $\xi$  слагаемое (с коэффициентом, пропорциональным разности химических потенциалов пара и жидкости). Во многих случаях опять возникает конкуренция между двумя минимумами и возможен переход первого рода от одного из них к другому — соответствующий переходу от толстой пленки к тонкой. С подробностями, касающимися такого перехода предсмачивания, читатель может ознакомиться в работах (Ebner and Saam, 1977; Tarazona and Evans, 1983; Nakanishi and Fisher, 1982).

г) **Влияние примесей: факты и предположения.**

1) **Факты.** Мы уже упоминали в разделе 3.1, что наличие химических примесей может серьезнейшим образом отразиться на свойствах смачивания в системах жидкость/жидкость. Впервые это было обнаружено при непосредственном измерении краевых углов (Moldover and Cahn, 1980) и подкреплено многочисленными измерениями в системе циклогексан/метанол вблизи свободной поверхности. В роли примеси выступала вода (Beaglehole, 1983; Tverkgrem and Jacobs, 1983) и ацетон (Gohn and Jacobs, 1983) — но в последнем случае вода также могла присутствовать в качестве дополнительной примеси. Эксперименты Биглхола по влиянию воды проводились эллипсометрическим методом. Их результаты приведены ниже для образца с 0,3% содержанием воды, в трех интервалах измерения температур:

I) В непосредственной близости и к критической точке ( $T_{on} < T < T_c$ ) сколько-нибудь заметная смачивающая пленка не наблюдалась.

II) В некоторой температурной области ( $T_{off} < T < T_{on}$ ) существует смачивающая пленка  $\beta$ -фазы (обогащенная метанолом, тяжелая фаза) гравитационная энергия  $\beta$ -фазы компенсируется притяжением  $S$  и метанола. Биглхол отмечает также флуктуации толщины (вблизи  $T_{on}$ ) и медленный дрейф толщины (почти во всем интервале изменения температуры).

III) При более низких температурах  $T < T_{\text{off}}$  существует лишь очень тонкая остаточная пленка, и метанол не полностью смачивает свободную поверхность.

Замечательной особенностью этих измерений является тот факт, что в отсутствие воды оба перехода исчезают: поддающаяся измерению смачивающая пленка отсутствует (на свободной поверхности) при любых  $T < T_c$  в чистой системе.

2) *Предположительные интерпретации.* 1) Поверхностные переходы. Одна из точек зрения, отстаиваемая Лейблером (Leibler, 1984), основана на возможной аналогии между поверхностными переходами и влиянием примесей  $^3\text{He}$  в сверхтекучем  $^4\text{He}$ . Вблизи твердой поверхности относительная доля  $^3\text{He}$  уменьшается (он не так сильно притягивается поверхностью, как  $^4\text{He}$ ) и возникают условия наблюдения сверхтекучести. В результате, в узкой температурной области вблизи твердой поверхности возникает двумерная сверхтекучая фаза, в то время как в объеме система  $^3\text{He} + ^4\text{He}$  находится, как и прежде, в нормальном состоянии. Похожие поверхностные переходы — связанные с примесью воды — могут происходить в системе циклогексан — метанол и нести ответственность за аномальное поведение в узкой области вблизи  $T_c$ . Однако в такой модели трудно объяснить отсутствие смачивающей пленки в области (I).

II) Макроскопический баланс поверхностного натяжения. Основная идея состоит в том, что вопрос о поведении воды и метанола вблизи свободной поверхности можно решить, вводя лишь макроскопические величины — поверхностные натяжения  $\gamma_{ij}$  границ соответствующих фаз (S,  $\alpha$ ,  $\beta$  и W — вода). Предположим следующую форму  $\gamma_{ij}$ :

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{\text{sw}} &\sim \text{не зависит от } T, \\ \gamma_{\text{s}\alpha} &= \gamma_{\text{SL}} - m\gamma'_s, \\ \gamma_{\text{s}\beta} &= \gamma_{\text{SL}} + m\gamma'_s; \end{aligned} \right\} \quad (3.19)$$

здесь  $\gamma_{\text{SL}}$  — поверхностное натяжение критической смеси. Следуя Кану (1977), предположим, что  $\gamma_{\text{s}\alpha} - \gamma_{\text{s}\beta}$  пропорциональна разности концентраций  $\alpha$ - и  $\beta$ -компонент, которая сама по себе пропорциональна  $m = (\Delta T/T_c)^{1/3}$ . Коэффициент  $\gamma'_s$  по определению считается положительным. Это означает, что в отсутствие воды свободная поверхность предпочитает  $\alpha$ -фазу. Поскольку эта фаза к тому же более легкая, она заполнит макроскопический объем под свободной поверхностью и никакой смачивающей пленки наблюдаться не будет (в согласии с наблюдениями над системами без примеси воды).

Перепишем теперь выражения для остальных поверхностных натяжений:

$$\gamma_{\alpha\beta} \equiv \gamma \sim \frac{kT}{\xi^2} \sim \gamma_1 m^4 \quad (3.20)$$

(здесь мы воспользовались обычным соотношением масштабной теории и приближением  $\beta = 1/3$ ,  $\nu = 2/3$  для стандартных критических показателей),

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{\text{w}\alpha} &= \gamma_{\text{WL}} + \gamma'_w m, \\ \gamma_{\text{w}\beta} &= \gamma_{\text{WL}} - \gamma'_w m. \end{aligned} \right\} \quad (3.21)$$

Мы предполагаем, что  $\gamma'_w$  большая положительная величина (поверхностное натяжение границы воды/метанол существенно меньше поверхностного натяжения вода/углеводород). Определив поверхностные натяжения, мы теперь можем получить коэффициент растекания  $S$ , определенный в разделе 2. Здесь мы обозначим  $S_{ijk}$  коэффициент растекания пленки ( $j$ ), текущей между фазой ( $i$ ) и фазой ( $k$ ):

$$S_{ijk} = \gamma_{ik} - (\gamma_{ij} + \gamma_{jk}). \quad (3.22)$$

Как известно из раздела 2, положительные значения  $S$  означают спонтанное растекание и образование смачивающей пленки. Первый, интересующий нас коэффициент растекания, равен

$$S_{\text{SW}\beta}(T) = \gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SW}} - \gamma_{\text{WL}} + m(\gamma'_{\text{S}} + \gamma'_{\text{W}}) = S_{\text{SW}\beta}(T_c) + m(\gamma'_{\text{S}} + \gamma'_{\text{W}}). \quad (3.23)$$

Предположим, что  $S_{\text{SW}\beta}(T_c) < 0$ , т. е. в критической точке вода не смачивает  $\text{S}\beta$  поверхность. Однако с уменьшением  $T$  (увеличением  $m$ ), благодаря тому, что коэффициент  $(\gamma'_{\text{S}} + \gamma'_{\text{W}})$  предполагается большим и положительным, мы быстро можем достичь температуру  $T_{\text{on}}$  такую, что

$$S_{\text{SW}\beta}(T_{\text{on}}) = 0. \quad (3.24)$$

Ниже этой температуры имеется водная пленка, и необходимо теперь рассмотреть вопрос о возможном растекании фазы  $\beta$  в промежутке между водой и  $\alpha$ -фазой. Используя определение (3.22) и приведенные выше  $\gamma_{ij}$ , приходим к выражению

$$S_{\text{W}\beta\alpha} = 2m\gamma'_{\text{W}} - \gamma_1 m^4. \quad (3.25)$$

По мере увеличения  $m$  (понижения  $T$ ) можно перейти от положительного  $S_{\text{W}\beta\alpha}$  (смачивающая пленка  $\beta$ ) к отрицательным  $S_{\text{W}\beta\alpha}$ . Таким образом, можно ожидать второй переход при  $T = T_{\text{off}}$ , когда

$$S_{\text{W}\beta\alpha}(T_{\text{off}}) = 0. \quad (3.26)$$

В этой точке система теряет способность сохранять последовательность фаз вида газ/вода/ $\beta/\alpha$ . В таком случае система может прийти к одной из следующих конформаций:

$$\begin{aligned} &\text{газ/вода}/\alpha, && \text{если } S_{\text{SW}\alpha} > 0, \\ &\text{газ}/\alpha, && \text{если } S_{\text{SW}\alpha} < 0. \end{aligned}$$

Формула для  $S_{\text{SW}\alpha}$  получается из (3.23) заменой  $m$  на  $-m$ :

$$S_{\text{SW}\alpha} = S_{\text{SW}\beta}(T_c) - m(\gamma'_{\text{S}} + \gamma'_{\text{W}}). \quad (3.27)$$

В наших предположениях все члены выражения (3.27) отрицательны. Таким образом, мы вправе ожидать, что водная пленка растворится, когда мы охладим систему ниже  $T_{\text{off}}$  и  $\alpha$ -фаза вступит в непосредственный контакт с поверхностью, оставив лишь очень тонкий слой ( $\xi$ ) избыточного циклогексана. Похоже, что такая ситуация соответствует экспериментальным наблюдениям. Очевидно, что предложенная модель надумана и очень груба. Толщина водной пленки может быть слишком малой для того, чтобы оправдать приведенные чисто макроскопические рассуждения и может оказаться, что не существует резкой межфазной границы  $\text{W}/\alpha$  (если вода полностью растворима в фазе  $\alpha$  \*). Но идея представляется интересной. Медленный процесс формирования пленки, флуктуации, наблюдаемые в интервале  $T_{\text{off}} < T < T_{\text{on}}$ , могут происходить в связи с медленным подтеканием воды к поверхности в результате процессов диффузии и случайной конвекции.

Здесь стоит упомянуть еще одну необычную систему, которую исследовали Росс и Корнбретке (1984). Это смесь циклогексан/анилин на поверхности стекла. При низких температурах  $\cos \theta$  возрастает с ростом  $T$  и достигает единицы при некотором значении  $T_1$ . Но выше  $T_1$   $\cos \theta$  плавно убывает. Возможно это отражает фундаментальное поликритическое поведение. Но, может быть, сказывается и влияние примеси. Когда мы достигаем  $T = T_1$ , анилиновая пленка растекается по поверхности стенки капилляра и может захватить примесь (воду?) из отдаленных источников. В таком случае при  $T > T_1$  мы будем иметь дело с другой поверхностью (стекло, смоченное примесью). Очевидно, что все обсуждаемые бинарные смеси (углеводород/по-

\*) Я обязан Г. Телецке этим замечанием

лярная жидкость) обладают химическими особенностями, как, например, способность захватывать воду или спонтанно разлагаться, и эти трудности усугубляются в случае, когда поверхность  $S$  — стекло, которое также подвержено ионному обмену и т. п. Полный контроль над примесями потребует долгих экспериментов и большого терпения.

III) Э ф ф е к т д а л ь н о д е й с т в у ю щ и х с и л. Приведенная выше интерпретация предполагает, что дальнедействующие силы не играют главной роли в возникновении пленок, хотя, очевидно, они контролируют толщину пленки.

Противоположную точку зрения высказал Ло (1984). Используя некое (предположительное) выражение для ВВ энергии пленок в случае, когда толщина пленки ( $\zeta$ ) не слишком велика по сравнению с шириной переходной области  $\alpha/\beta$  поверхности, он пытается исследовать область в непосредственной близости от критической точки в объеме жидкости (область больших  $\xi$ ). Находятся три корня уравнения, определяющего равновесную толщину пленки, и утверждается, что в некоторой области все три корня отвечают локальному равновесию.

Конкуренция трех состояний открывает интересные возможности, хотя трудно себе представить, каким образом потенциальная энергия может иметь три различных минимума, не разделенных двумя промежуточными максимумами, также проявляющимися в качестве корней уравнения. В связи с этим, проведенный расчет вызывает определенные сомнения. Еще одно предположение было высказано Израэлашвили (1984). Он отмечает, что в некоторых слоистых системах (в присутствии электрических диполей) запаздывающее и незапаздывающее ВВ взаимодействия могут иметь разные знаки (в определенном интервале температур). Это может привести к появлению новых минимумов или максимумов потенциальной энергии на рис. 6 и служить причиной интересующих нас фазовых переходов.

#### 4. ДИНАМИКА РАСТЕКАНИЯ

##### 4.1. М а к р о с к о п и ч е с к и е и з м е р е н и я

Множество практических задач связано с растеканием жидкости по твердой подложке, сопровождающимся перемещением газовой фазы. Понадобились долгие кропотливые усилия для получения количественной информации, касающейся этих явлений. Во-первых, необходимо исключить эффекты гистерезиса. Как мы видели в разделе 2, эта задача разрешима. На достаточно (но не совершенно) гладкой и однородной поверхности никакого гистерезиса не будет. Во-вторых, нужно выбрать простую геометрию потока, чтобы исключить, например, гравитационные эффекты (которые часто очень существенны, но не принципиальны для понимания явления). Простым, но полезным условием исключения гравитационных эффектов является требование малости линейных размеров исследуемой капли (или мениска) по сравнению с капиллярной длиной  $k^{-1} = (\rho g/\gamma)^{1/2}$ . Кроме того, при рассмотрении обычных вязких жидкостей хотелось бы исключить инерционные эффекты. Мы ограничимся рассмотрением медленных вязких потоков, за исключением одного раздела, в котором обсуждается противоположный случай сверхтекучего  $^4\text{He}$ , где инерционные эффекты доминируют.

Общий обзор экспериментальной ситуации был проведен Дуссаном (1979). Экспериментально изучались два случая, удовлетворяющие сформулированным выше требованиям: течение жидкости по капилляру и самопроизвольное растекание капли по горизонтальной подложке.

Выбор объектов проводился без какой-либо продуманной системы. Жидкости, в частности, выбирались исходя из того принципа, что их вязкость находится в удобных пределах; типичным примером являются силиконовые масла. Фактически эти масла являются расплавами полимеров, у кото-

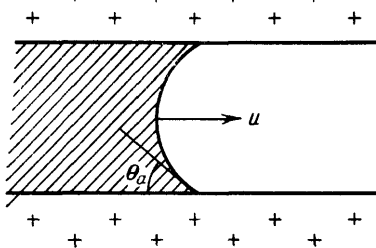
рых могут возникать существенные аномалии течения вблизи твердой поверхности. К счастью, тем не менее, как мы увидим из теоретических разделов, есть основания надеяться, что макроскопические законы слабо (логарифмически) зависят от таких специфических особенностей. Таким образом, описываемые ниже эксперименты, возможно, не лишены смысла, даже если в них используются силиконовые масла.

Большинство экспериментов проведено с жидкостями, которые полностью смачивают подложку, но при этом возникает фундаментальная неопределенность: такая ситуация возможна как при  $S = 0$ , так и при  $S > 0$ . Случай  $S=0$  представляется исключительным для сухих поверхностей подложки, но вполне возможным для влажных поверхностей ( $\theta_e = 0$ ). Однако нам известно из рассмотрения равновесной ситуации в разделе 2, что на влажной подложке толщина предшествующей жидкой пленки не фиксирована, а зависит от некоторого контрольного параметра. В случае полного L/V-равновесия это — высота плоскости подложки над уровнем жидкости в резервуаре, обеспечивающем равновесное давление пара.

В настоящий момент у нас, по-видимому, нет данных по экспериментальному наблюдению «влажного» растекания с заранее определенным значением этого контрольного параметра. Большинство существующих экспериментов относятся к «сухому» растеканию и вероятно соответствуют случаю  $S > 0$ . Очевидно, что роль начальных условий должна быть более подробно изучена в последующей работе.

#### 4.1.1. Вынужденное течение жидкости по капилляру

Геометрия, выбранная в опыте Гоффмана (1975), показана на рис. 26. Он использовал стеклянный капилляр (диаметром  $\sim 2$  мм), внутри которого создавался поток жидкости. Скорость течения изменялась в широком пределе (более чем на пять порядков). Безразмерный параметр



$$w = \frac{u\eta}{\gamma} = \frac{u}{v^*} \quad (4.1)$$

где  $\eta$  — вязкость жидкости) менялся от  $10^{-4}$  до 10. Гоффман измерял кажущийся краевой угол  $\theta_a$  фотографическим методом. В первой серии опытов с силиконовыми маслами он получил условия полного смачивания ( $S \geq 0$ ) и обнаружил довольно универсальную зависимость между  $\theta_a$  и  $w$  (рис. 27):

$$w = F(\theta_a). \quad (4.2)$$

Особый интерес представляет предел малых скоростей ( $w \rightarrow 0$ ). Результаты, полученные Гоффманом, можно в этом случае представить в виде

$$w = \text{const} \cdot \theta_a^m, \quad (4.3)$$

где  $m = 3 \pm 0,5$ . Таким образом,  $\theta_a(w)$  вначале возрастает по закону  $w^{1/3}$  и затем выходит на насыщение: при  $w = 1$ ,  $\theta_a \rightarrow \pi$ .

Во второй серии опытов Гоффман использовал другие масла и промышленные продукты, не смачивающие поверхность капилляра ( $\theta_e \neq 0$ ). Ему удалось обнаружить, что и в этом случае полученные данные могут быть описаны при помощи той же функции  $F$ , если записать

$$w = F(\theta_a) - F(\theta_e). \quad (4.4)$$



Однако соотношение (4.4), в отличие от случая полного смачивания, не достаточно подтверждено экспериментально и поэтому не очевидно.

Указанные эксперименты не лишены недостатков. Выбор исследуемых жидкостей был продиктован интересами промышленности и многие из них могли содержать примеси. Десять лет спустя у нас все еще нет систематических данных как по чистым (не полимерным) жидкостям, так и по полимерам с заданным молекулярным весом. Кроме того, было бы интересно узнать, не зависит ли величина измеренного по фотографиям кажущегося краевого угла, при данном и, от диаметра капилляра. Недавние эксперименты (Dussan and Ngan, 1982) указывают, что на самом деле некоторая зависимость существует.

Тем не менее, несмотря на упомянутые ограничения, эксперименты Гоффмана являются существенным шагом вперед. Очень важен универсальный закон (4.2). Особенно удивительно то, что он справедлив для жидкостей с разными значениями  $S(S < 0)$ : величина параметра растекания не играет роли. Мы поясним это подробно ниже.

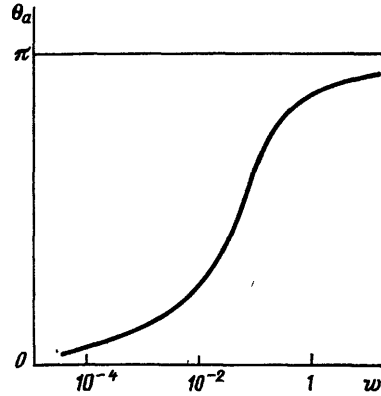


Рис. 27. Зависимость кажущегося краевого угла  $\theta_a$  от приведенной скорости  $w = u\eta/\gamma$  (силиконовое масло на поверхности стекла) по данным Гоффмана (1975). При малых  $w$  зависимость близка к виду  $\theta_a \sim w^{1/2}$

#### 4.1.2. Растекание капли

Большинство экспериментов в этом случае проводились в условиях полного смачивания ( $S \geq 0$ ). Типичная картинка представлена на рис. 28. В классическом подходе радиус растекающейся капли  $R(t)$  измеряется с помощью фотографий. В других работах почти плоская капля используется в качестве линзы. Зная фокусное расстояние такой линзы, можно получить значение кажущегося краевого угла  $\theta_a(t)$ .

В тех случаях, когда гравитационными эффектами можно пренебречь, макроскопическая форма капли, как оказалось, весьма близка к сферическому сегменту. Тогда кажущийся краевой угол, толщина капли  $h(t)$  и ее радиус  $R(t)$  связаны соотношениями

$$h = \frac{1}{2} R \theta_a \tag{4.5}$$

$$\frac{\pi}{2} h R^2 = \Omega, \tag{4.6}$$

которые справедливы для тонких капель ( $\theta_a \ll 1$ ), что является наиболее характерным случаем в режиме полного смачивания. Здесь  $\Omega$  — объем капли, который предполагается неизменным (слабое испарение).

Экспериментально было обнаружено, что  $R(t)$  на ранних стадиях растекания быстро растет, а затем увеличивается очень медленно. Результаты

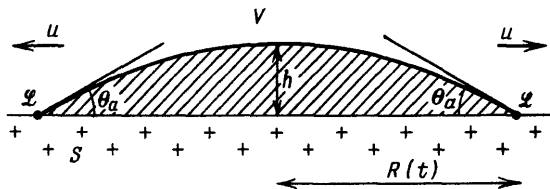


Рис. 28. Почти плоская капля, растекающаяся по поверхности подложки: макроскопическая картинка

измерений можно представить (в терминах смоченной площади  $\pi R^2$ ) степенной зависимостью:

$$\pi R^2(t) \approx t^n \Omega^p. \quad (4.7)$$

Значения  $n$ , полученные различными авторами в разных системах, сравниваются в обзоре Мармюра (1983). Для воды на поверхности стекла ранние результаты Гиппии (1948) дают основание считать, что  $n = 0,22$ , однако Лела и Мармюр (1981) обнаружили сильную температурную зависимость величины  $n$ , изменяющейся от 0,16 при 29 °С до 0,32 при 15 °С. Один из наиболее аккуратных экспериментов был поставлен Таннером (1979) с силиконовым маслом и дал результат  $n = 0,21$ . Показатель  $p$  не изучался столь подробно, но в экспериментах Лела и Мармюра (1981) его значение было порядка 2/3.

Итак, мы высказали общие замечания, касающиеся показателей  $n$  и  $p$ . Предположим теперь, что соотношение между кажущимся краевым углом, и скоростью течения описывается уравнением (4.3) и что роль относительной скорости играет скорость перемещения линии трехфазного контакта

$$U = \frac{dR}{dt} \approx \frac{\gamma}{\eta} \theta_a^m \approx V^* \theta_a^m. \quad (4.8)$$

В приближении сферической формы поверхности капли (4.5), (4.6), исключая  $\theta_a$ , придем к соотношению

$$\frac{dR}{dt} \approx V^* \left( \frac{\Omega}{R^3} \right)^m. \quad (4.9)$$

Отсюда для закона растекания получим

$$R^{3m+1} \approx V^* t \Omega^m. \quad (4.10)$$

Следовательно, можно ожидать, что

$$n = \frac{2}{3m+1}, \quad (4.11)$$

$$p = \frac{2m}{3m+1}. \quad (4.12)$$

Взяв наиболее вероятное значение  $m = 3$  из данных Гоффмана, придем к результату  $n = 0,20$  и  $p = 0,60$ . Ниже мы убедимся, что  $m = 3$  в действительности следует из теоретического рассмотрения всех случаев «сухого» растекания ( $S > 0$ ).

#### 4.2. Прекурсионная пленка

В ходе своих пионерских работ по исследованию смачиваемости Харди (1919) обнаружил, что растекающейся капле предшествует прекурсионная пленка (субмикронной толщины), которая располагается перед условной линией трехфазного контакта. В частности, при растекании капля по твердой поверхности пленка была обнаружена благодаря присущему ей смазывающему эффекту: маленькая пробная частичка легче скользит по поверхности подложки в присутствии пленки. Харди считал, что подобные пленки могут образовываться лишь в случае летучих жидкостей, которые конденсируются в области, предшествующей растекающейся капле. Подобный процесс вполне возможен, однако более поздние эксперименты дают основание предполагать, что пленка существует даже при полном отсутствии газовой фракции (Bangham and Saweris, 1938; Chang et al., 1982).

Детальные оптические исследования пленки были предприняты в лаборатории военно-морского флота (Naval Research Laboratory) (Bascom et al., 1964) с использованием неполярных жидкостей, полностью смачивающих поверхность стали. Авторы обнаружили прекурсионную пленку, видимую

эллипсоидальным методом на последних стадиях растекания, толщиной в несколько сотен ангстрем. Они также обнаружили (с неочищенными жидкостями) более толстую вторичную пленку, по-видимому, связанную с эффектом Марангони — летучая примесь вблизи границы растекающейся капли испаряется, создавая градиент поверхностного натяжения  $\gamma$ . Мы еще вернемся к влиянию примесей в разделе 4.6.2, а пока исключим их из рассмотрения.

В одном случае, при растекании густого расплавленного стекла (состояние которого можно исследовать после быстрого охлаждения) по поверхности металла, пленка была обнаружена методами электронной микроскопии (Radigan et al., 1974). Но самая блестящая методика обнаружения пленки

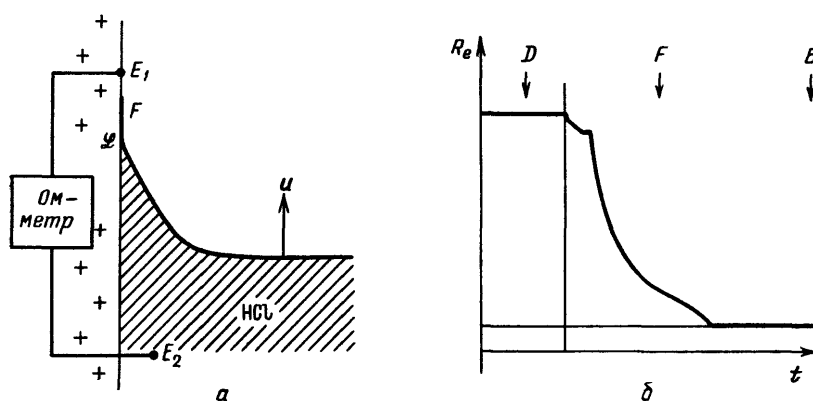


Рис. 29. Электрический метод обнаружения прекурсионной пленки (Ghiradella et al., 1975). *a* — Принципиальная схема: измеряется сопротивление  $R_e(t)$  между двумя электродами  $E_1$  и  $E_2$ . *б* — Типичная зависимость сопротивления от времени  $R_e(t)$ : как только пленка достигает электрода  $E_1$ , сопротивление  $R_e(t)$  падает. *D* — сухая поверхность, *F* — прекурсионная пленка, *B* — объемная фаза жидкости, *u* — скорость жидкости

основана на измерениях электрического сопротивления (Ghiradella et al., 1975). Установка устроена несложно (рис. 29, *a*) и состоит из вертикальной пластины и проводящей жидкости HCl, которая приводится в движение в вертикальном направлении (со скоростью  $u$ ). Измеряется проводимость между электродом ( $E_2$ ), помещенным в объеме жидкости и электродом ( $E_1$ ), закрепленным на поверхности твердой стенки в то время, когда условная линия контакта  $\mathcal{L}$  еще не достигла электрода  $E_1$ . Конечное значение проводимости регистрируется задолго до этого момента (например, когда  $E_1$  находится на миллиметр перед  $\mathcal{L}$ ). Типичная зависимость уменьшения сопротивления с течением времени показана на рис. 29, *б*. В принципе, из этого графика можно получить профиль  $\zeta(x)$ .

На практике, однако, все описанные эксперименты страдают серьезными ограничениями: примеси приводят к градиенту поверхностного натяжения  $\gamma$ ; выбранные жидкости (полимеры) обладают определенной спецификой (см. разделы 4.2 и 4.4); измерения проводятся в нестационарном режиме (скорость течения при электрических измерениях возникает внезапно); не учтено влияние шумов и неустойчивости.

По этим причинам мы пока не располагаем надежной экспериментальной зависимостью, определяющей простейший (устойчивый) профиль пленки. Но ситуация должна вскоре измениться к лучшему.

### 4.3. Интерпретация

#### 4.3.1. Три вида диссипации энергии

Ограничимся рассмотрением «сухого» растекания ( $S \geq 0$ ) чистой, неполярной жидкости, притягиваемой к подложке силами Ван-дер-Ваальса. в таком случае структура профиля подвижного фронта (перемещающегося

со скоростью  $u$ ) показана на рис. 30. Все макроскопические наблюдения свидетельствуют о существовании определенного кажущегося краевого угла  $\theta_a$ . На расстояниях  $x \sim 100$  мкм от положения условной линии кон-

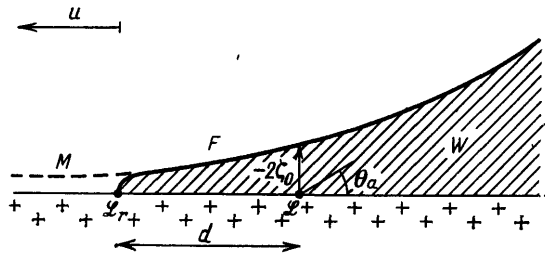


Рис. 30. Почти плоская капля, растекающаяся по поверхности подложки: макроскопическая картинка.

$W$  — жидкий клин,  $M$  — профиль максимальной пленки

такта форма профиля жидкости весьма напоминает простой клин, распространяющийся вдоль поверхности твердого тела. Характер движения в этой области был исследован в наглядном эксперименте Дуссана и Дэвиса (1974), которые поместили верхнюю поверхность клина маленькими пятнышками краски (рис. 31) и наблюдали за их перемещением (жидкость была очень вязкой и двигалась медленно). Им удалось обнаружить характерное движение

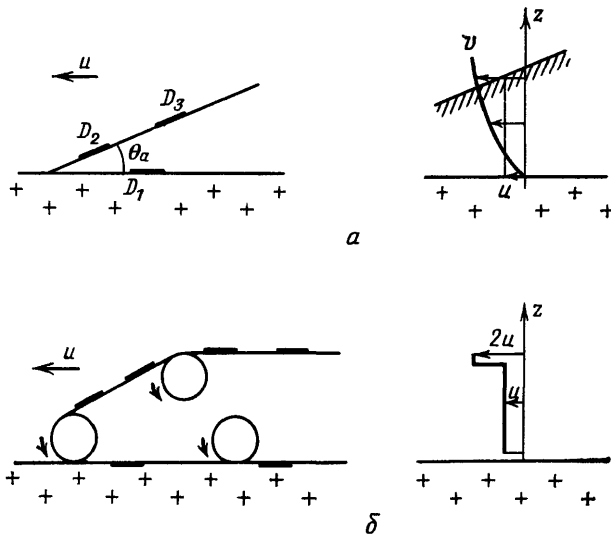


Рис. 31.  $a$  — Схема эксперимента Дуссана — Дэвиса. Пятна краски  $D_1, D_2, D_3$  нанесены на свободную поверхность перемещающегося жидкого клина, они скользят вниз вдоль поверхности клина, а затем прилипают к поверхности подложки.  $b$  — Движение трактора на гусеничном ходу в какой-то степени напоминает движение жидкого клина (ср. профиль распределения скорости  $v(z)$ )

накатом, напоминающее движение гусеницы трактора. Такое накатывание приводит к возникновению вязкого трения. Соответствующую скорость диссипации энергии (на единицу длины линии контакта  $\mathcal{L}$ ) обозначим  $T\dot{\Sigma}_w$ , где индекс  $w$  относится к клину (wedge).

Впереди клина находится прекурсионная пленка (характерная толщина  $100 \text{ \AA}$ ), простирающаяся на конечное расстояние  $d$ . Недавно было выяснено (Hervet et de Gennes, 1984), что диссипация энергии из-за вязкого трения в такой пленке очень велика. Назовем соответствующую скорость диссипации  $T\dot{\Sigma}_f$ .

Прекурсионная пленка ограничена истинной линией контакта  $\mathcal{L}_r$  (смещенной на расстоянии  $d$  от условной линии контакта  $\mathcal{L}$ ). В непосредственной близости к  $\mathcal{L}_r$  могут возникнуть специфические потери энергии, связанные с прилипанием молекул жидкости к поверхности подложки. Часть имеющейся свободной энергии  $S$  может непосредственно перейти в тепло. Этот, третий по счету, вклад в диссипацию энергии в значительной степени неизвестен. Обозначим соответствующую скорость диссипации  $T\dot{\Sigma}_l$  (где индекс  $l$  означает «локальный»).

Можно связать полную диссипацию энергии с силой Юнга (рис. 2):

$$F = \gamma_{S0} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta_a \approx \quad (4.13)$$

$$\approx S + \frac{1}{2} \gamma \theta_a^2 \quad (\theta_a \ll 1). \quad (4.14)$$

Полная мощность тепловых потерь в стационарном режиме равна

$$FU = T (\dot{\Sigma}_w + \dot{\Sigma}_f + \dot{\Sigma}_l). \quad (4.15)$$

Обычно в литературе принято пренебрегать вкладом  $\dot{\Sigma}_l$  (мы увидим, что в некоторых случаях такое приближение оправдано), а также вкладом  $\dot{\Sigma}_f$ . Последнее утверждение в корне неверно, и фактически

$$T \dot{\Sigma}_f = SU, \quad (4.16)$$

т. е. тепловые потери осуществляются целиком в пленке.

#### 4.3.2. Потери на вязкое трение при накатывании на поверхность

Особенности течения жидкости с профилем в форме простого «клина», перемещающегося с постоянной скоростью при неизменном значении угла  $\theta_a$ , рис. 31, *a*, были проанализированы в фундаментальной работе Хью и Скривена (1971). Они рассматривали общий случай (произвольные  $\theta_a$ , нулевая вязкость газовой фазы). Здесь мы обсудим упрощенную модель, предполагающую малость  $\theta_a$  и не учитывающую трение в газовой фазе. Это дает нам возможность воспользоваться известным приближением «смазки» механики жидкостей. В этом приближении клин рассматривается как почти плоская пленка с профилем распределения скорости

$$u_x(z) = u(z)$$

типа распределения Пуазейля (см. рис. 31, *a*). На поверхности подложки  $U$  исчезает, а на границе с газом обращается в нуль  $dw/dz$  (нет тангенциальных напряжений). Скорость  $u$  линии контакта равна средней скорости течения жидкости:

$$u = \zeta^{-1} \int_0^{\zeta} u(z) dz. \quad (4.17)$$

(В этом можно убедиться, перейдя в систему отсчета, движущуюся вместе с линией контакта, в которой подложка скользит со скоростью  $-u$ , а поток жидкости в горизонтальном направлении отсутствует.) В таком случае можно записать

$$u(z) = \frac{3U}{2\zeta^2} (-z^2 + 2\zeta z). \quad (4.18)$$

Потери на вязкое трение (в единицу времени на единицу длины клина), проинтегрированные по толщине пленки, равны

$$\int_0^{\zeta} dz \eta \left( \frac{du}{dz} \right)^2 = \frac{3\eta U^2}{\zeta} \quad (4.19)$$

(где  $\eta$  — вязкость жидкости), а полная скорость диссипации энергии в объеме клина равна

$$T \dot{\Sigma}_w = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{3\eta U^2}{\zeta} d|x| = \frac{3\eta U^2}{\theta_a} \ln \left| \frac{x_{\max}}{x_{\min}} \right|. \quad (4.20)$$

Мы предполагаем, что радиус обрезания  $x_{\max}$  связан с макроскопическим размером капли  $x_{\max} \sim R$ . Величину нижнего предела  $x_{\min}$  труднее интерпретировать. Этот вопрос обсуждается ниже. В пределе ( $x_{\min} \rightarrow 0$ ) мощность тепловых потерь расходится. В таком случае, как выразились в древнегреческом стиле Хью и Скривен, «даже Геракл не смог бы погрузить в воду камень!». Различные физические причины могут устранить эту расходимость, все зависит от выбора исследуемой системы.

а) Скольжение по поверхности подложки. Вместо того, чтобы требовать равенства нулю скорости жидкости на поверхности твердого тела в системе, связанной с подложкой, естественно предположить

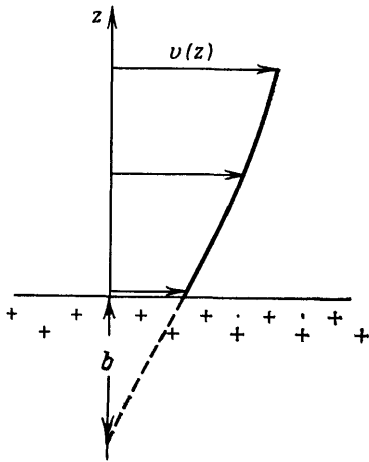


Рис. 32. Длина экстраполяции  $b$  характеризует допустимую степень проскальзывания потока вязкой жидкости по поверхности твердого тела

возможность небольшого проскальзывания, введя некую длину экстраполяции  $b$  (рис. 32). Подобная ситуация возможна в различных системах.

1) Пористое твердое тело, пропитанное жидкостью, предполагает экспоненциальное спадение скорости в глубь поверхности твердого тела. Подобное явление удалось наблюдать на опыте — например, при измерениях равновесных краевых углов на поверхности подложки из набухшего силикагеля (см. Michaels and Dean, 1962) — однако систематических исследований не проводилось.

2) Грубо обработанная поверхность твердого тела, по-видимому, описывается аналогично предыдущему случаю (Hocking, 1976). Подобная система, однако, не слишком привлекательна, ибо грубая обработка поверхности влечет за собой все осложнения, связанные с гистерезисом, о которых говорилось в разделе 2.2.

3) При течении нормальной жидкости по гладкой поверхности подложки возникает

длина экстраполяции, сравнимая с молекулярными размерами  $a$ . Как мы убедились, в этом наиболее важном случае проскальзыванием можно обычно пренебречь, а наличие нижней границы радиуса обрезания обусловлено другим эффектом (дальнодействующие ВВ силы).

4) Согласно предположению Рукенштейна и Данна (1976), в области линии трехфазного контакта происходят специфические физико-химические процессы, это также приводит к значению  $b \sim a$ .

5) Течение жидкого полимера вдоль гладкой поверхности подложки (при отсутствии химической связи между полимерными цепочками и стенкой) должно сопровождаться аномально большими значениями  $b$  (de Gennes, 1979a). Это приводит к образованию специфических «структур» основания вблизи линии контакта, которые обсуждаются в разделе 4.4.

Полная механическая теория растекания макроскопических капель с конечным проскальзыванием по поверхности подложки была построена Хью и Мэйсоном (1977) и более детально в работах (Hocking, 1977, 1981); Hocking and Rivers, 1982). Эта теория характеризуется рассмотрением трех асимптотически связанных между собой областей: «основания», где доминирует эффект проскальзывания, «клина», с почти постоянным значением угла наклона и «центральной области», где форма капли близка к сферическому сегменту. Последнее свойство заслуживает пояснения. В объемной части капли движение жидкости не затруднено, поэтому механическое давление  $p_L$  достигает равновесного значения. Разность давлений  $p_L - p_v$  внутри и вне капли неизменна, а это, в свою очередь, согласно уравнению Юнга — Лапла-

са означает, что кривизна  $L/V$  поверхности постоянна, т. е. поверхность капли сферическая. В работе Хокинга (1981) содержится строгое доказательство этого утверждения.

Количественно, как мы убедимся в разделе 3.4, наличие проскальзывания приводит к следующей величине нижнего радиуса обрезания логарифмической зависимости скорости диссипации энергии растекающейся капли:

$$x_{\min} \approx \frac{b}{\theta_a}. \quad (4.21)$$

б) С и л ы В а н - д е р - В а л ь с а . Эти силы ответственны за образование прекурсионной пленки, а наличие пленки ликвидирует расходимость диссипации  $T \dot{\Sigma}_{\mathbf{v}}$ . В случае «сухого» растекания при  $S > 0$ , как мы увидим дальше, соответствующее значение нижнего радиуса обрезания равно

$$x_{\min} \approx \frac{a}{\theta_a^2}. \quad (4.22)$$

Этот эффект превалирует над эффектом проскальзывания в тех случаях, когда длина экстраполяции, соответствующая проскальзыванию, сравнима с молекулярными размерами (в чем можно убедиться, сравнив уравнения (4.21) и (4.22)).

#### 4.3.3. Структура и диссипация энергии прекурсионной пленки

Идея, согласно которой движение пленки возможно благодаря наличию градиента расклинивающего давления, не нова (Дерягин, 1955; Lopez et al., 1976; Старов, 1983). Однако применительно к растеканию жидкостей по твердой поверхности, прогресс весьма незначителен. Различные гидродинамические потоки были численно рассчитаны в работе (Teletzke et al., 1983). Трудность возникает из-за обилия экспериментальных возможностей, выявленных в предыдущем параграфе. Только тщательно выделяя области, соответствующие различным физическим режимам растекания, можно надеяться на получение общих закономерностей (de Gennes, 1984a, b, c; Hervet et de Gennes, 1984).

Рассмотрим «чистый» случай: неполярная жидкость, полностью смачивающая подложку, притягивается к поверхности твердого тела ВВ силами. Предположим, что процессами переноса через пар можно пренебречь. Примеси в жидкости отсутствуют, полимерные жидкости из рассмотрения исключаем (в таком случае экстраполяционная длина  $\mathcal{B}$ , соответствующая проскальзыванию, пренебрежимо мала). Гравитационные эффекты не учитываем. Наконец, ограничимся рассмотрением устойчивого режима, когда условная линия контакта  $\mathcal{L}$  движется с постоянной скоростью ( $-u$ ) по отношению к подложке (рис. 31). На самом деле, мы будем работать в системе отсчета, связанной с линией, в которой подложка движется со скоростью  $+u$ . Выбор устойчивого режима по сравнению с переходным приводит к существенному упрощению уравнений.

а) Г и д р о д и н а м и ч е с к и е у р а в н е н и я . Прежде всего введем распределение давления в пленке  $p(x, z)$ , которое имеет индивидуальную структуру:

$$p = p_G - \gamma \frac{d^2 \zeta}{dx^2} + W(\zeta) - W(z), \quad (4.23)$$

где  $p_G$  — давление газа, второй член соответствует капиллярному давлению Юнга — Лапласа,  $W(\zeta)$  — ВВ энергия (на единицу объема жидкости) взаи-

модействия жидкости с подложкой. При отсутствии запаздывания, а именно этот режим больше всего нас интересует, из уравнения (2.41) имеем

$$W(z) = -\Pi(z) = -\frac{A}{6\pi z^3}. \quad (4.24)$$

Уравнение (4.23) описывает локальное гидростатическое равновесие. Вертикальная составляющая силы, действующей на произвольный элемент объема жидкости равен нулю:

$$-\frac{\partial p}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial z} = 0. \quad (4.25)$$

Слагаемое  $W(\zeta)$  в (4.23) обеспечивает переход к давлению Юнга — Лапласа на поверхности пленки  $-p(\zeta)$ .

В приближении «смазки», горизонтальная составляющая плотности, тока жидкости  $J_s$  (в системе отсчета подложки) дается формулой Пуазейля:

$$J_s = \frac{\zeta^3}{3\eta} \left( -\frac{\partial p}{\partial x} \right). \quad (4.26)$$

В системе отсчета, связанной с линией  $\mathcal{L}$ , этот поток равен

$$J = u\zeta + J_s. \quad (4.27)$$

Стационарное решение  $J$  должно быть независимым от  $x$  и  $t$ . По сути дела, в нашей задаче (когда в далекой области перед линией  $\mathcal{L}$  не остается пленки)  $J$  должен строго обращаться в нуль. Это приводит к основному уравнению

$$\frac{3\eta u}{\zeta^2} = \frac{d}{dx} \left[ -\gamma \frac{d^2\zeta}{dx^2} + W(\zeta) \right]. \quad (4.28)$$

Уравнение (4.28) описывает не единственную форму пленки, а много различных пленок, в зависимости от величины коэффициента растекания  $S$ . Однако, прежде чем приступить к обсуждению этих возможностей, полезно сначала вернуться к макроскопическому пределу, т. е. к таким большим значениям толщины пленки  $\zeta$ , при которых член  $W(\zeta)$  становится пренебрежимо малым. При этом (4.28) сводится к уравнению, рассмотренному Таннером (1979). Нас особенно интересуют решения, которые соответствуют нулевой кривизне при больших  $\zeta$  (т. е. пленка принимает практически форму простого клина в макроскопическом пределе). Такие решения имеют следующую асимптотику:

$$\zeta(x) \rightarrow x \left( \frac{qu}{V^*} \ln \frac{x}{x_1} \right)^{1/3}, \quad (4.29)$$

и наклон пленки очень слабо зависит от  $x$ . Значения константы  $x_1$  будет определено позже из условий сшивки решения (4.29) с соответствующими решениями (при  $x < 0$ ), описывающими прекурсионную пленку.

б) «Максимальная» пленка. Рассмотрим сначала профиль, помеченный буквой  $M$  на рис. 33. При такой форме профиля пленкой покрыта вся поверхность подложки. Как будет видно из дальнейшего, такой «максимальный» режим реализуется в тех случаях, когда коэффициент растекания  $S$  положителен и не слишком мал ( $S \gg \gamma\theta_a^2$ ). В «максимальном» режиме на макроскопическом уровне не существует линии  $\mathcal{L}_r$  и поверхность пленки практически плоская. В таком случае можно опустить член  $\gamma$  в уравнении (4.28) во всей области существования пленки ( $x < 0$ ).

Используя (4.24) для  $W(\zeta)$ , а также определение радиуса межмолекулярного взаимодействия  $a$ , мы можем свести уравнения (4.28) к простому виду:

$$\frac{a^2}{\zeta^2} \frac{d\zeta}{dx} = \frac{U}{V^*} \equiv w. \quad (4.30)$$



Это уравнение легко интегрируется, в результате получаем профиль «максимальной» пленки

$$\zeta(x) = \frac{a^2}{w(x_2 - x)}, \quad (4.31)$$

где  $x_2$  — еще одна постоянная интегрирования, которую мы примем в дальнейшем равной нулю. Мы увидим, что почти во всех представляющих интерес случаях уравнение (4.31) описывает профиль существенной части пленки,

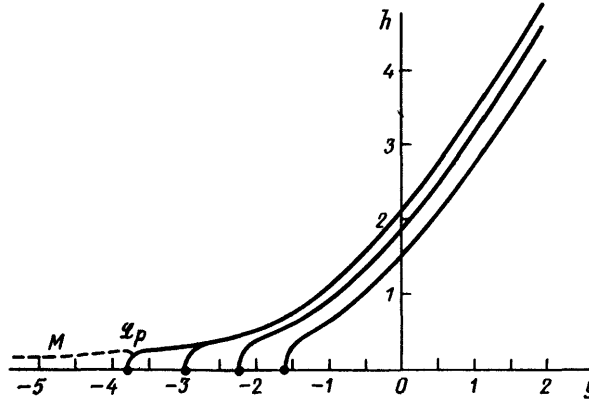


Рис. 33. Некоторые примеры численных решений уравнения пленки (4.33) для различных значений параметра растекания  $S$  (Hervet et de Gennes, 1984)

Чем больше  $S$ , тем шире пленка;  $M$  соответствует максимальной пленке

где толщина спадает с расстоянием от условной линии контакта медленно ( $\zeta \sim |x|^{-1}$ ).

в) Переход от максимальной пленки к макроскопической капле. Перепишем (4.28), введя безразмерные величины

$$\left. \begin{aligned} x &= x_0 y, \\ \zeta &= \zeta_0 h(y), \\ x_0 &= 3^{-1/6} a w^{-2/3}, \\ \zeta_0 &= 3^{1/6} a w^{-1/3}, \end{aligned} \right\} \quad (4.32)$$

$$h' h^{-2} - h''' h^2 = 1, \quad (4.33)$$

где  $h' \equiv dh/dy \dots$  «Максимальное» решение соответствует  $h(y \rightarrow -\infty) \rightarrow 0$ . Существует однопараметрическое семейство решений уравнения (4.33), удовлетворяющих такому условию, с асимптотикой вида

$$h_\alpha(y \rightarrow -\infty) = -\frac{1}{y} + \alpha e^{(y^3)/3}. \quad (4.34)$$

Решение при  $\alpha = 0$  соответствует (4.31). Остальные решения ( $\alpha \neq 0$ ) получаются при нахождении малых отклонений от зависимости (4.31) в результате решения соответствующего уравнения в линейном приближении. Исходя из уравнения (4.34), можно распространить решения  $h_\alpha(y)$  на область положительных  $y$  численным интегрированием уравнения (4.33) (Hervet et de Gennes, 1984).

Одно из таких решений ( $\alpha = \bar{\alpha} \sim 0,38$ ) обладает предельным свойством

$$h_{\bar{\alpha}}''(y \rightarrow +\infty) = 0. \quad (4.35)$$

Это решение представляет интерес (так как кривизна макроскопической части капли всегда очень мала в масштабе пленки). При больших, положительных  $y$  решение  $h_{\bar{\alpha}}(y)$  действительно имеет асимптотическую зависимость, выраженную уравнением (4.29):

$$h_{\bar{\alpha}} \rightarrow y f^{1/3}(y), \quad f(y) \equiv 3 \ln(0,4y). \quad (4.36)$$

Радиус обрезаия  $x_1$ , определенный в (4.29), равен

$$x_1 = 2,5x_0,$$

где  $x_0$  определено согласно (4.32).

Наиболее важной измеряемой величиной является кажущийся краевой угол  $\theta_a$ , определяемый при измерениях на макроскопическом удалении  $x$  от линии контакта  $\mathcal{L}$  [ $x_1 \ll x \ll R(t)$ ]. Используя (4.34), находим

$$\theta_a \equiv \frac{d\zeta}{dx} = \frac{\zeta_0}{x_0} f^{1/3} (1 + f^{-1}) \approx \frac{\zeta_0}{x_0} f^{1/3} \quad (4.37)$$

и, возвращаясь к (4.32), получаем фундаментальное соотношение:

$$\theta_a^3 = 3fw. \quad (4.38)$$

Основные выводы сводятся к следующему:

1)  $f$  практически постоянна и  $\theta_a \sim w^{1/3}$ , что и наблюдалось экспериментально при малых скоростях течения жидкости (Hoffman, 1975; Tanner, 1979). Уравнение такого вида впервые теоретически выведено Фритцем (1965), правда, для несколько иного случая (растекание жидкости по смоченной поверхности подложки). Будет, вероятно, справедливо назвать уравнение (4.38) законом Таннера, ибо Таннер впервые сформулировал его и подтвердил экспериментально для случая растекания по сухой поверхности. Он также сходным образом интерпретировал свои эксперименты (хотя и не рассматривал прекурсионную пленку). Конечно, «3» в показателе степени уравнения (4.38) является приближенным значением, так как  $f$  зависит от  $w$  логарифмически, но это несущественное уточнение.

2) Ширина переходной области от пленки к капле порядка  $x_0 = aw^{-2/3}$  (см. (4.32)). Используя (4.38), получаем отсюда

$$r_0 \approx \frac{a}{\theta_a^2}. \quad (4.39)$$

3) Толщина пленки в переходной области равна

$$\zeta_0 \approx \frac{a}{\theta_a}. \quad (4.40)$$

Таким образом, прекурсионная пленка реально существует ( $\zeta_0 \gg a$ ) только в случаях малых значений  $\theta_a$ . Обычно  $\theta_a = 10^{-2}$  и  $a = 1 \text{ \AA}$ , откуда  $\zeta = 100 \text{ \AA}$  (что соответствует незапаздывающему ВВ взаимодействию).

г) У с е ч е н н ы е п л е н к и . Теперь мы покажем, что максимальная пленка, рассмотренная выше (покрывающая всю поверхность подложки), соответствует определенному предельному случаю «сухого» растекания, описываемому соотношением \*)

$$S \gg \frac{1}{2} \gamma \theta_a^2. \quad (4.41)$$

Это легко понять, если мы вернемся к рассмотрению статического случая, проведенному в разделе 2.4. Мы убедились, что жидкость с ВВ взаимодействием при положительном  $S$  не растекается по сухой подложке вплоть до мономолекулярного слоя, а на самом деле останавливается на некотором равновесном значении толщины жидкой прослойки  $e(S)$  (2.72)

$$e(S) \approx \left( \frac{\gamma}{S} \right)^{1/2} a. \quad (4.42)$$

\*) Этому условию не было уделено должного внимания в оригинальной работе, посвященной максимальным пленкам (de Gennes, 1984a).

Естественно ожидать, что прекурсионная пленка никогда не становится тоньше этого значения. Решение, соответствующее максимальной пленке, применимо только в интервале

$$e(S) < \zeta < \zeta_0. \quad (4.43)$$

Положив  $\zeta = e(S)$  в уравнении (4.31), получаем выражение для ширины пленки  $d$ :

$$d \approx \frac{a^2}{we(S)} \approx \frac{a}{w} \left( \frac{S}{\gamma} \right)^{1/2}. \quad (4.44)$$

Эти оценки полностью подтверждаются численным решением уравнения (4.33) (Hervet et de Gennes, 1984). Усеченные решения изображены на рис. 33. Они начинаются от некоторой истинной линии контакта  $\mathcal{L}_r$ , находящейся в точке  $x_r = -d$ . Начальная форма подъема профиля вблизи  $x_r$  параболическая и совпадает со статическим решением (2.55). При больших  $x$  это решение сливается с профилем максимальной пленки, при условии, что  $d \gg x_0$ . Последнее условие также отражено в (4.43). Для возникновения пленки необходимо, чтобы

$$e(S) < \zeta_0, \quad (4.45)$$

а это требование эквивалентно как условию  $d > x_0$ , так и (4.41). В большинстве интересующих нас случаев мы считаем условие (4.41) заведомо выполненным. Тогда пленка действительно существует.

д) Диссипация энергии в пленке. Замечательной особенностью закона Таннера (4.38) является тот факт, что величина коэффициента растекания  $S$  не играет в нем никакой роли (даже в логарифмическом члене). Единственное требование заключается в том, чтобы макроскопический профиль переходил в максимальную пленку, а это, как мы только что убедились, выполняется, если только  $S \gg \gamma\theta_0^2$ . Закон Таннера устанавливает определенную связь между потоком  $u$  и силой  $F$  в термодинамической трактовке уравнения (4.15). В то же время коэффициент растекания  $S$  играет главную роль в определении силы, что приводит к кажущемуся парадоксу. Каким образом получилось так, что  $S$  выпал из уравнения энергетического баланса?

Потери энергии за счет вязкого трения, рассчитанные по гидродинамическому уравнению (4.28), согласуются с уравнением (4.15). Диссипация энергии на интервале  $-\infty < x < x_{\max}$  (где  $x_{\max}$  находится в макроскопической области  $x_{\max} \gg x_0$ ) равна

$$T(\dot{\Sigma}_w + \dot{\Sigma}_r) = \int_{-\infty}^x \frac{3\eta U^2}{\zeta} dx. \quad (4.46)$$

Используя усеченные решения и проводя интегрирование по частям (Hervet et de Gennes, 1984), можно привести это уравнение непосредственно к виду (4.15) (в предположении  $T\dot{\Sigma}_r = 0$ ). Таким образом, мы ничего не упустили в уравнении энергетического баланса. Но где же происходит диссипация свободной энергии  $S$ ? Мы ответим на этот вопрос, проведя качественную оценку потерь энергии только в объеме пленки:

$$T\dot{\Sigma}_r = \int_{-d}^0 \frac{3\eta U^2}{\zeta} dx, \quad (4.47)$$

где мы использовали приближение резкого усечения при  $x = -d$  и произвольно предположили, что область существования пленки строго ограничена значением  $x = 0$ .

Используем в этом интервале решение, соответствующее максимальной пленке в форме (4.30) и преобразуем (4.47) к виду

$$T\dot{\Sigma}_f = 3\eta U^2 a^2 w^{-1} \int_{e(S)}^{e_0} \frac{d\xi}{\xi^3}. \quad (4.48)$$

Основной вклад дает нижний предел интегрирования, при котором

$$T\dot{\Sigma}_f = \frac{3\gamma a^2 U}{2e^2(S)} = SU. \quad (4.49)$$

Итак, ответ готов: вся избыточная свободная энергия диссипируется в пленке. Оставшаяся часть энергии, а именно,  $(1/2)\gamma\theta_a^2$ , расходуется в области клина и приводит к соотношению (4.38) между приведенной скоростью ( $w$ ) и углом наклона клина  $\theta_a$ , в котором величина  $S$  не фигурирует.

#### 4.3.4. Растекание по смоченной поверхности (Bretherton, 1961; Fritz, 1965; Tanner, 1979)

Вернемся теперь к макроскопическим каплям (или капиллярам) и рассмотрим поверхность подложки, предварительно покрытую жидкой пленкой постоянной толщины ( $e_0$ ). Поверх этой системы мы поместим, например, каплю жидкости и проследим за ее растеканием.

а) **Макроскопический режим.** Если  $e_0$  велика ( $e_0 > 1000 \text{ \AA}$ ), можно не учитывать влияние дальнедействующих сил, и мы имеем дело только с поверхностными энергиями, диссипирующимися в вязком потоке. Этот комплекс проблем обсуждался много лет назад в работах Ландау и Левича (1942) (см. главу 12 книги Левича (1962)). Авторы в основном интересовал случай, когда пластину выдвигали из жидкости, в то время как рассматриваемая нами задача аналогична погружению смоченной пластинки в жидкость. Однако основные уравнения при этом остаются без изменений. Подытожив результаты, можно сказать, что в данном случае существование нижнего радиуса обрезания в логарифмической зависимости, обсуждаемой в разделе 4.2, а, обусловлено наличием исходной жидкой прослойки на поверхности подложки:

$$x_{\min} \approx \frac{e_0}{\theta_a}. \quad (4.50)$$

Подставляя это значение в выражения для диссипации в объеме клина (4.20), видим, что большие значения  $x_{\min}$  отвечают меньшим значениям логарифмического множителя  $l$ , и должны привести к более высоким скоростям.

Интересная особенность состоит в том, что форма профиля в данном случае не определяется строго монотонной зависимостью: предполагается наличие небольших поверхностных колебаний в области, предшествующей условной линии контакта  $\mathcal{L}$ . Такая форма профиля возникает в результате нахождения стационарного решения линеаризованного ( $\xi \rightarrow e_0$ ) дифференциального уравнения третьего порядка, в результате чего возникает экспоненциальная зависимость с комплексным значением коэффициента затухания, приводящим к затухающим осцилляциям профиля. Эти осцилляции на самом деле заметны на опыте при течении жидкости внутри предварительно смоченной трубки\*) и зафиксированы на фотографиях, сделанных Фритцем (1965).

\*) Я признателен И. Помо за проведение подобных наблюдений.

б) М и к р о с к о п и ч е с к и й р е ж и м . Если  $e_0$  меньше характерной толщины прекурсионной пленки  $\zeta$  (4.32), основные эффекты должны происходить в пленке. Обсудим их вкратце, исходя из выражения для потока в системе отсчета линии контакта (4.27):

$$J = U\zeta - \frac{A}{6\pi\eta\zeta} \frac{d\zeta}{dx_1}; \quad (4.51)$$

здесь мы воспользовались (4.23) и (4.24). В стационарном состоянии  $J$  — константа, но, в отличие от предыдущего случая, не равная нулю. В далекой области перед линией контакта толщина жидкой прослойки  $\zeta \rightarrow e_0$  и должно быть

$$J = Ue_0, \quad (4.52)$$

что приводит к следующей форме профиля:

$$\zeta(x) = \frac{e_0}{1 - \exp(q|x - x_2|)}, \quad (4.53)$$

где  $x_2$  — постоянная интегрирования, а

$$q = \frac{6\pi\eta e_0 U}{A}. \quad (4.54)$$

Результат (4.53) описывает переход от максимальной прекурсионной пленки (4.31), находящейся в области  $\zeta > e_0$  (или  $q|x_2 - x| \ll 1$ ), к экспоненциальному «хвосту»:

$$\zeta(x) - e_0 = e_0 \exp(-q|x - x_2|), \quad (4.55)$$

находящемуся в передней области ( $\zeta - e_0 \ll e_0$ ). Мы видим, что в пределе  $e_0 < \zeta_0$  переход к макроскопическому решению происходит через посредство обычной прекурсионной пленки, и наличие исходной жидкой прослойки толщиной  $e_0$  лишь незначительно сказывается на макроскопическом потоке. Более подробные расчеты и обсуждение различных режимов растекания приводятся в работе (Teletzke et al., 1983).

в) Р а с т е к а н и е с п р е п я т с т в и я м и . Описанные в общих чертах идеи разделов 4.1,а. 1,2 можно подвергнуть экспериментальной проверке, используя однородно смачиваемые поверхности. Но сами поверхности могут различаться.

Некоторые макроскопические эксперименты показывают, что скорость перемещающейся линии контакта чувствительна к возмущениям поверхности, находящимся вперед линии контакта  $\mathcal{L}$ .

1) Бангхэм и Саверис (1938) заметили, что капля метилового спирта, растекающегося по поверхности слюды, замедлялась, когда достигала капли бутилового спирта.

2) Лела и Мармюр (1981) показали, что у капли воды, растекающейся по поверхности стеклянной пластинки, линия контакта испытывала притяжение к краю пластинки. Притяжение осуществлялось на расстояниях порядка 1 мм.

Это все сложные ситуации, хотелось бы сначала узнать, что происходит, когда две капли одной и той же жидкости растекаются по плоской подложке и находятся на пороге слияния. Экспериментальные наблюдения макроскопических конфигураций будет просто провести и, возможно, не очень сложно теоретически проанализировать. Действительно, Телецке, Дэвис и Скривен (1984) проанализировали результаты эксперимента Лела и Мармюра (2). Им удалось объяснить знак эффекта, в предположении, что расклинивающее давление воды на поверхности стекла медленно спадает по закону  $\Pi \sim \zeta^{-1}$ , как это следует из опытных данных (Pashley, 1980).

#### 4.4. Специальный случай растекания расплавов полимеров

##### 4.4.1. Наблюдения

Нас интересуют полимеры с гибкими цепями, которые могут существовать в жидкой фазе и обладают способностью полностью растекаться по поверхности подложки ( $S > 0$ ). Исследовать капли таких полимеров не

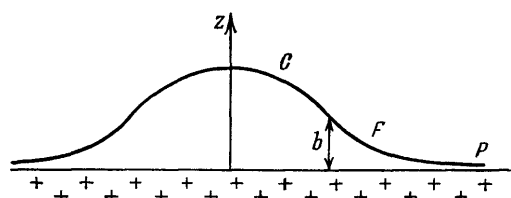


Рис. 34. Качественная структура профиля капли расплава полимера при растекании  $C$  — купол,  $F$  — основание,  $P$  — прекурсионная пленка

очень просто, возникают, как минимум, две трудности: большая вязкость (если цепи длинные) и наличие примесей (многие полимерные системы содержат добавки или катализаторы, оставшиеся от процесса производства). Это приводило к серьезным затруднениям в ранних экспериментах (Bascom et al., 1964). Тем не менее, изучение растекания полимеров, таких как силиконовые масла, важно с

практической точки зрения (производство красок, клеящих веществ, защитных покрытий). Кроме того, с более фундаментальной точки зрения, как мы увидим, эта проблема является весьма специфической. Существуют три основных эксперимента, указывающих на аномальное поведение растекающихся полимерных капель.

а) В ранней работе (Schonhorn et al., 1966) показано, что в законы растекания входит некая характеристическая длина (независимая от исходного размера капли  $R_0$ ). В более поздней работе той же группы авторов (Radigan et al., 1974) методами электронной микроскопии вблизи линии контакта  $\mathcal{L}$  была обнаружена область «выступающего основания» капли.

б) Огарев и др. (1974) исследовали растекание по поверхности слюды полидиметилсилоксана с большим молекулярным весом ( $M \sim 10^6$ ). Величина  $M$  была неизменной, но значение вязкости удавалось существенно менять, изменяя температуру. На наш взгляд, главным результатом этой работы следует считать тот факт, что макроскопическая форма капель не сводится к сферической, как в случае неполимерных, чистых жидкостей. Отклонение от сферичности особенно существенно для капель небольшого объема. Область сферического купола действительно существует в центре капли, но купол окружен выступающим из-под него «основанием» (рис. 34). Основание обладает макроскопическими размерами и не имеет ничего общего с пленкой субмикронной толщины, которая рассматривалась в разделе 4.2.

в) Савицкий (1978) предпринял систематические исследования растекания силиконовых капель с различными длинами полимерных цепочек. Его данные по величине кажущегося краевого угла  $\theta_a(t)$  не значительно расходятся с законом Таннера ( $\theta_a \sim t^{-0/3}$ ). Однако, когда он сравнил объемную вязкость жидкости с эффективным значением  $\eta_a$ , удовлетворяющим модели клина, оказалось, что значение  $\eta_a$  существенно занижены. Им было предложено объяснение, согласно которому макромолекулы вытягивались в пленке, что приводило к уменьшению вязкости. Однако, подобное неньютоновское поведение жидкостей при очень малых сдвиговых напряжениях, возникающих в процессе растекания, представляется неочевидным. Альтернативное объяснение будет представлено ниже.

##### 4.4.2. Интерпретация

«Выступающее основание» капли в прошлом послужило поводом для путаницы. Чтобы избежать ее, необходимо: 1) аккуратно проводить различие между основанием капли и прекурсионной пленкой (как объяснялось выше),

а также 2) выделить в отдельный класс специфические формы профилей (Bassom et al., 1964), обусловленные присутствием летучих примесей.

а) **Сильное проскальзывание**. Основная идея, предложенная безотносительно к явлениям растекания (de Gennes, 1979a) состоит в том, что жидкие полимеры, состоящие из спутанных в клубки молекул, протекая вблизи гладкой пассивной поверхности, должны характеризоваться высокой степенью проскальзывания или, что эквивалентно, большой длиной экстраполяции  $b$  (рис. 32). Физически можно сказать, что выгодней сконцентрировать сдвиги вблизи межфазной поверхности полимер — твердое тело, чем распределить их по объему жидкости (где переплетение цепочек сильно препятствует сдвигу). Результирующая длина экстраполяции  $b$  равна

$$b = a\eta/\eta_0 \quad (4.56)$$

где  $a$  — молекулярный размер,  $\eta_0$  — вязкость жидкости, состоящей из мономеров (с тем же взаимодействием, но без клубков), а  $\eta$  — вязкость полимера (чрезвычайно увеличенная за счет переплетения цепочек).

В «рептационной» модели расплавленных полимеров (de Gennes, 1979b) можно ожидать, что

$$\eta = \eta_0 N^3/N_e^2, \quad (4.57)$$

где  $N$  — число мономеров в цепочке, в то время как  $N_e$  — характеристическое число (количество мономеров, приходящихся на одно зацепление) порядка 100. Экспериментальное значение показателя степени несколько выше, чем 3, как следует из (4.57), но общая тенденция очевидна: при больших значениях  $N$  ( $10^4$ ) можно ожидать, что значение  $b$  достигнет 1 мм.

Ранние наблюдения над потоками расплава полиэтилена в прозрачных капиллярах в определенной степени подтверждают высказанные соображения (Gait and Maxwell, 1964). В этих экспериментах распределение скоростей определялось при помощи меченых частиц. Было обнаружено, что в значительном числе случаев величина скорости потока вблизи стенок отлична от нуля. Эксперименты (Kraunik and Schowalter, 1981) обнаружили проскальзывание методом термоанемометрии. Бертон и др. (1983) использовали реогониометр Вайссенберга, оборудованный близкорасположенными параллельными пластинами: для расплавленного полистирола ( $M \sim 105$ ) из данных следует значение  $b \sim 60$  мкм. Они получены при сравнительно низкой степени сдвига: проскальзывание действительно существует для ньютоновских течений.

б) **Формы капель** (Brochard et de Gennes, 1984). Сосредоточим внимание на наиболее важном случае, когда толщина капли в центре ( $h$ ) много больше  $b$ , но  $b$  сама по себе величина макроскопическая ( $b > 1$  мкм). Должны существовать три области:

Сферический купол, где  $\zeta \gg b$ . Здесь возникают обычные вязкие потоки, проскальзывание пренебрежимо мало, а величина кажущегося краевого угла  $\theta_a$  должна определяться по закону Таннера (4.3).

Макроскопическое основание, где  $b > \zeta > \zeta_0$ . В этой области мы предполагаем обнаружить проскальзывающий поток полимера под действием капиллярных сил.

Прекурсионная пленка, где  $\zeta_0 > \zeta$ , которая отличается от нормальной прекурсионной пленки раздела 4.3 тем, что поток опять-таки имеет характер проскальзывающего.

Начнем с макроскопической области. При конечных значениях « $b$ », уравнение для горизонтальной составляющей потока  $J_s$ , которое можно записать вместо (4.26), имеет вид

$$J_s = \frac{\zeta^2}{\eta} \left( b + \frac{\zeta}{3} \right) \left( -\frac{\partial p}{\partial x} \right). \quad (4.58)$$

Если работать в макроскопическом режиме, единственный эффект, дающий вклад в  $\partial p/\partial x$ , обусловлен капиллярными явлениями:

$$-\frac{\partial p}{\partial x} \rightarrow \gamma \zeta''', \quad (4.59)$$

и уравнение для стационарного режима примет следующую форму:

$$w \equiv \frac{U}{\gamma^*} = - \left( b + \frac{\zeta}{3} \right) \zeta \zeta'''. \quad (4.60)$$

При  $\zeta \gg b$  мы возвращаемся к уравнению Таннера и профиль капли принимает сферическую форму. При  $\zeta \ll b$  можно построить частное решение, описывающее профиль основания:

$$\zeta^2 = \frac{8|x|^3}{3\lambda}, \quad (4.61)$$

$$\lambda = \frac{b}{w}; \quad (4.62)$$

здесь  $|x|$  — расстояние, отложенное по горизонтали от положения условной линии контакта  $\mathcal{L}$ . В принципе, переходная область от основания (4.61) к сферическому куполу ( $\zeta > b$ ) может быть получена по результатам работ (Hocking, 1977; Hocking and Rivers, 1982). Для качественных оценок достаточно отметить, что ширина основания  $f_1$  должна быть такой, чтобы из уравнения (4.61) при  $|x| = f_1$ , получалось  $\zeta \sim b$ . Так что

$$f_1 \approx (\lambda b^2)^{1/3} \approx b w^{-1/3} \approx b \theta_a^{-1}. \quad (4.63)$$

Нижний радиус обрезания логарифмической зависимости, обсуждаемой в разделе 4.2, в данном случае должен определяться соотношением  $x_{\min} \sim f_1$ , как следует из уравнения (4.21).

в) **Полимерная прекурсионная пленка.** Если теперь перейти к микроскопическому режиму, в котором ВВ силы начинают играть основную роль, уравнение для максимальной пленки получится, если пренебречь капиллярностью и положить (в незапаздывающем режиме)

$$-\frac{\partial p}{\partial x} \rightarrow \frac{A}{2\pi\zeta^4} \frac{\partial \zeta}{\partial x}. \quad (4.64)$$

Подставив это выражение в уравнение (4.58), считая, что  $\zeta \ll b$ , получаем решение

$$\zeta^2 = \frac{Ab}{4\pi\eta U} \frac{1}{|x-x_2|}, \quad (4.65)$$

где  $x_2$  — постоянная интегрирования. Таким образом, толщина максимальной пленки должна уменьшаться даже медленней, чем в обычных жидкостях ( $\zeta \sim |x|^{-1/2}$ ). Заметим, что множитель  $\eta/b = \eta_0/a$  должен быть независим от молекулярного веса (для систем с зацеплениями). Скейлинговая форма кроссоверной длины  $x_2$  имеет вид

$$x_2 \approx (ab)^{1/2} \theta_a^{-3/2}. \quad (4.66)$$

Усечение максимальной пленки при конечных значениях  $S$  должно происходить так же, как и в случае, рассмотренном в разделе 4.3.3, но соответствующие исследования пока не проводились.

#### 4.4.3. Перспективы

Существование макроскопического основания у растекающихся полимерных капель является естественным следствием проскальзывания. Следует подчеркнуть, что длина экстраполяции  $b$ , описывающая такие потоки, весьма



чувствительна к степени обработки поверхности (de Gennes, 1979a): если поверхность немного шероховата или поверхность может образовать химические связи с некоторыми цепочками (или концами цепочек),  $b$  может существенно уменьшиться по сравнению с оценкой (4.56). Это означает, что подробное изучение процесса растекания расплавов полимеров потребует искусственного сочетания усилий науки о полимерах и науки о свойствах поверхности.

С теоретической точки зрения множество аспектов поведения расплавов полимеров остаются совершенно неисследованными. Растекание в режиме  $h < b$  не должно происходить по закону Таннера, что, возможно, соответствует наблюдениям Шонхорна и др. (1966). Более того, рассмотрение поверхностного трения, приводящее к уравнению (4.56) для  $b$ , было проведено только в пределе сильно спутанных цепочек ( $N \gg N_e$ ). В случае силиконовых масел с малыми  $N$ , который представляет определенный практический интерес, необходимо провести оценку величины  $b$  в противоположном пределе ( $N < N_e$ ). Мы продолжаем надеяться на увеличение  $b$ , и уравнение (4.56) может быть даже качественно останется верным, но для того, чтобы доказать это, необходимо аккуратно рассмотреть поток цепочек вблизи пассивной стенки, что, к счастью, не требовалось в пределе спутанных клубков.

#### 4.5. Законы растекания для сверхтекучего ${}^4\text{He}$

Долгое время усилия экспериментаторов были направлены на изучение статических свойств сверхтекучей пленки («rollin film»), а также малых колебаний ее поверхности («третий звук»). Были, кроме того, предприняты исследования перетекания жидкости (из одного резервуара в другой, на разных уровнях) посредством пленки (см. обзор Brewster, 1978). Однако нам ничего не известно о наблюдениях растекания капель по горизонтальной поверхности.

С теоретической точки зрения в недавней работе (Joanny, 1985) анализируется движение в простом инерционном режиме при очень низких температурах (нет нормальной компоненты жидкости и нет испарения), в преобладании образованием каких-либо вихрей. В работе рассмотрен частный случай  $S=0$ . Будем интересоваться только макроскопическим режимом растекания.

Из условия равновесия сил следует, что динамический краевой угол становится равным нулю. Это свойство, по сути дела, аналогично уравнению (4.61) для потока полимеров ( $d\xi/dx = 0$  в точке нахождения условной линии трехфазного контакта  $\mathcal{L}$ ) и физическая причина этого та же: в обоих случаях мы имеем дело со скользящим потоком без каких-либо сингулярностей в диссипации или в горизонтальной составляющей гидростатических сил  $\xi(-\partial p/\partial x)$  вблизи линии  $\mathcal{L}$ . Таким образом, условие равновесия сил в области  $\mathcal{L}$  аналогично уравнению Юнга без дополнительных членов, и  $\theta_a = \theta_e = 0$ .

Рассмотрим теперь каплю первоначального объема  $\Omega \approx R_0^3$ , растекающуюся на расстоянии  $R(t) \gg R_0$  под действием одних лишь капиллярных сил. Начальное значение поверхностной энергии было порядка  $\gamma R_0^2$ . Когда она перейдет в кинетическую энергию движения со среднеквадратичной скоростью  $u$ , можем записать

$$\Omega \frac{1}{2} \rho_L U^2 \approx \gamma R_0^2, \quad (4.67)$$

$$U = \left( \frac{\gamma}{\rho_L R_0} \right)^{1/2}. \quad (4.68)$$

Окончательная скорость перемещения линии  $\mathcal{L}$  должна быть постоянной и определяется уравнением (4.68). Конкретная структура формы капли не проста, однако (в приближении «смазки») Жоанни удалось построить точные

самоподобные решения с  $\theta_a = 0$  и скоростью (4.68). Представляет интерес в дальнейшем исследовать устойчивость этих самоподобных решений.

Случай (практически более вероятный) положительных значений  $S$  остается совершенно неизученным. Может случиться, что энергия  $S$  тратится на образование вихревых нитей у поверхности твердой стенки.

## 4.6. Нерешенные проблемы

### 4.6.1. Чистые жидкости

Мы убедились, что можно построить последовательное описание процесса растекания простой жидкости по *сухой* поверхности твердого тела. С другой стороны, было отмечено, что в случае растекания по влажной подложке необходимо дополнительно задать значение некоторого контрольного параметра  $H$  (в обозначениях уравнения (2.46)), что приводит к неоднозначности ситуации.

Остается еще длинный список открытых вопросов, касающихся растекания простых жидкостей, некоторые из которых перечислены ниже.

а) Могут вступить в игру дальнедействующие силы, отличные от сил Ван-дер-Ваальса (в случае воды, например, вследствие образования двойного электрического слоя).

б) В предложенном выше подходе предполагалось, что локальной диссипацией  $T\dot{\Sigma}_l$  вблизи перемещающейся линии контакта можно пренебречь. Возможно, дело обстоит иначе. Перечислим еще раз различные виды диссипации (раздел 4.3.1):

$$T\dot{\Sigma}_t = SU, \quad (4.69)$$

$$T\dot{\Sigma}_w = \frac{1}{2} \gamma \theta_a^2 U \sim \frac{\eta U^2}{\theta_a}, \quad (4.70)$$

$$T\dot{\Sigma}_l = \frac{1}{2} \eta_l U^2. \quad (4.71)$$

В уравнении (4.71) мы намеренно предположили, что локальный вклад в диссипацию может быть представлен в терминах простого коэффициента трения  $\eta_l$  (который, как оказывается, обладает размерностью вязкости). Если это предположение верно, принято считать, что в пределе  $\theta_a \rightarrow 0$  справедливы неравенства

$$T\dot{\Sigma}_t > T\dot{\Sigma}_w > T\dot{\Sigma}_l \quad (4.72)$$

при условии

$$\theta_a < \frac{\eta}{\eta_l}. \quad (4.73)$$

Однако подобное утверждение может оказаться бессмысленным, если вклад локального трения нельзя представить в виде (4.71) или коэффициент трения  $\eta_l$  много больше, чем  $\eta$ , так что условие (4.73) никогда не реализуется на практике. Полное понимание локальных процессов диссипации энергии, по-видимому, потребует расчетов методами молекулярной динамики на частных примерах.

в) В потоке могут возникнуть неустойчивости, даже в случае вязких жидкостей. Оптические наблюдения (Williams, 1977) растекания капель различных жидкостей обнаружили эффект подергивания линии контакта. Подобный эффект можно объяснить по крайней мере тремя причинами: неоднородностями структуры твердой поверхности (ср. обсуждение статического случая в разделе 2); эффектами примесей в жидкости (см. раздел 4.6.2 нише); неустойчивостями в прекурсионном течении: может оказаться, что рассмот-

ренные в разделе 4.3.3 пленки внутренне нестабильны, даже в случае чистых жидкостей.

г) Перенос через пар может оказаться существенным даже при растекании по сухой поверхности. Хотя поверхность подложки в широкой области перед линией трехфазного контакта является сухой, на ней может осесть некоторое количество испарившихся с поверхности жидкости молекул. Даже для умеренно летучих жидкостей этот процесс может перенормировать эффективное значение параметра растекания  $S$ . Проведенный нами анализ дает основания предполагать, что это не приведет к существенным отклонениям от закона Таннера, но изменит ширину  $d$  области прекурсионной пленки.

д) В предыдущем рассмотрении не учитывались механические потери в газовой фазе. Еще в 1971 г. Хью и Скривен указывали, что газ может оказывать существенное влияние в пределе  $u > v^*$ , когда  $\theta_a \rightarrow \pi$ , и мы фактически имеем дело с тонкой прослойкой газа, зажатой между жидкостью и подложкой. Этот эффект становится еще более наглядным, если рассматривать же систему жидкость/газ, а систему жидкость/жидкость. Рассмотрение, предложенное Писменом и Ниром (1982) свидетельствует о том, что простое решение в форме клина в макроскопическом режиме растекания при этом неприменимо и что самоподобные решения приводят к необычным «спиральным» конфигурациям. Пумир и Помо (1984) предлагают описать ситуацию при помощи набора блуждающих волн, следующих за линией контакта. Это предположение нуждается в экспериментальной проверке для систем расслаивающихся растворов.

#### 4.6.2. Эффекты примесей в жидкости

а) Летучие примеси. Их роль при растекании была давно отмечена в оптических исследованиях Баскома и др. (1964): определенная структура прекурсионной пленки обнаруживалась только для жидкостей с примесями. Объяснение этих результатов, предложенное авторами, основано на эффекте возникновения локального градиента поверхностного натяжения, вызванного испарением с поверхности вблизи конца пленки. Такая интерпретация весьма правдоподобна. Тем не менее, в некоторых случаях может оказаться, что играет роль перенормировка коэффициента  $S$  за счет переноса через пар, как было описано выше, в разделе 4.6.1, г.

б) Поверхностно-активные вещества (ПАВ). В тех случаях, когда они не растворяются в объеме жидкости, молекулы ПАВ образуют пленки на различных поверхностях раздела ( $S/L$ ,  $S/V$ ,  $L/V$ ). Если нам известна поверхностная концентрация ПАВ в этих пленках  $\Gamma_{ij}$ , с помощью законов сохранения можно установить соотношения между различными скоростями течения.

Рассмотрим, например, очень простой случай, когда  $\Gamma_{LV} \equiv \Gamma$  конечна, а  $\Gamma_{SL}$  и  $\Gamma_{SV}$  пренебрежимо малы. Тогда скорость течения на свободной поверхности жидкости должна попросту равняться скорости перемещения линии  $u$ , так что ПАВ «никогда не догоняет» линии контакта. Это, в свою очередь, приводит к некоторой модификации профиля распределения скорости в жидкой пленке и изменению численных коэффициентов в законе Таннера (4.20). Соображения такого рода приводились уже в работе (Huh and Scriven, 1971).

Во многих практических случаях эффекты влияния ПАВ куда более наглядны. Например, Лела и Мармюр (1981) обнаружили, что небольшое количество ПАВ в жидкости (выше критической концентрации мицеллообразования) приводит к гидродинамической неустойчивости в процессе растекания. В известной серии экспериментов используются ПАВ, которые постепенно закрепляются на поверхности раздела  $S/L$  и делают ее гидрофобной: жидкость сначала растекается, а затем снова собирается в каплю. Описание

всех этих эффектов потребует разработки хороших моделей кинетики адсорбции и десорбции (включающих в рассмотрение как отдельные молекулы ПАВ, так и мицеллы).

в) П о л и м е р ы. В растворе полимеры тоже могут адсорбироваться как на поверхности раздела S/L, так и на поверхности L/V. Могут возникнуть все вышеперечисленные эффекты. Более того, гидродинамическая длина экстраполяции  $b$ , введенная на рис. 32, может существенно уменьшиться в результате адсорбции полимера.

### Благодарности

Первоначальный вариант этого обзора основывался на курсе лекций, прочитанном в Париже в течение 1983—1984 гг. и мне хотелось бы поблагодарить слушателей за активную критику. Обсуждения с J. F. Joanny, F. Brochard, H. Hervet способствовали выработке общей точки зрения. Я также много почерпнул как от переписки, так и от устных бесед с D. Beaglehole, D. Chan, H.T. Davis, V.E. Dussan, R. Evans, H.L. Frish, S. Garoff, B. Hughes, J. Israelashvili, C. Knobler, B. Legait, A. Marmur, B. Maxwell, M. Moldover, M. Nightigale, B. Ninham, Y. Pomeau, F. Rondelez, L. Saraga, M. Schick, L. Schwartz, C. Taupin, G.F. Teletzke, B. Widom.

Большую помощь принесло критическое прочтение рукописи M. Adam, D. Huse.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Adams A., Zebib A.//1980. J. Phys. Chem. V. 84. P. 2619.
- Bangham D., Saweris S.//1938. Trans. Farad. Soc. V. 34. P. 554.
- Bascom W., Cottingham R., Singleterry C.//1964. Contact Angle, Wettability and Adhesion/Ed. E. W. Fowkes.— Washington, D.C.: American Chemical Society.— P. 355.— (Advances in Chemistry Series. No. 43).
- Beaglehole D.//1983. J. Phys. Chem. V. 87. P. 4749.
- Benner R. E., Teletzke G. F., Scriven L. E., Davis H. T.//1984. J. Chem. Phys. V. 80. P. 589.
- Berry M.//1974. J. Phys. Ser. A. V. 7. P. 231.
- Bouasse H.//1924. Copillarité et phénomènes superciliels.— Paris: Delagrave.
- Bretherton F. P.//1961. J. Fluid Mech. V. 10. P. 166.
- Brewer D. F.//1978. The Physics of Liquid and Solid Helium/Eds K. Benneman, J. Ketterson.— New York: Wiley.— Pt. II. P. 573.
- Brezin E., Halperin B. I., Leibler S.//1983a. J. de Phys. T. 44. P. 775.
- 1983b. Phys. Rev. V. 50. P. 1387.
- Brochard F., de Gennes P. G.//1984. J. de Phys. Lett. T. 45. P. L597.
- Brockway L., Jones R.//1964. Contact Angle, Wettability and Adhesion/Ed. F. M. Fowkes.— Washington, D.C.: American Chemical Society.— P. 275.— (Advances in Chemistry Series. No. 43).
- Burton R. H., Folkes M. J., Narh K. A., Keller A.//1983. J. Mater. Sci. V. 18. P. 315.
- Cahn J. W.//1977. J. Chem. Phys. V. 66. P. 3667.
- Callaghan I. C., Baldry K. W.//1978. Wetting, Spreading and Adhesion/Ed. J. F. Padday.— New York: Academic Press.
- Callaghan I., Everett D., Fletcher J. P.//1983. J. Chem. Soc. Farad. Trans. V. 79. P. 2723.
- Chang W. V., Chang Y. M., Wang L. J., Wang Z. G.//1982. Organic Coatings and Applied Polymer Science Proceedings. V. 47.— Washington, D.C.: American Chemical Society.
- Chappuis J.//1984. Multiphase Science and Technology/Eds G. F. Hewitt, J. Delhaye, N. Zuber.— New York: Hemisphere.— P. 387.
- Cohn R., Jacobs D.//1983. J. Chem. Phys. V. 80. P. 856.
- Cooper W., Nuttal W.//1915. J. Agr. Sci. V. 7. P. 219.
- Cox R. G.//1983. J. Fluid. Mech. V. 131. P. 1.
- De Gennes P. G.//1979a. C.R. Ac. Sci., Paris. Ser. B. T. 288. P. 219.
- 1979b. Scaling Concepts in Polymer Physics.— Ithaca: Cornell University.

1981. *J. de Phys. Lett.* T. 42. P. L377.  
 1983. *C.R. Ac. Sci. Paris. Ser. B.* T. 297. P. 9.  
 1984a. *Ibidem.* T. 298. P. 111.  
 1984b. *Ibidem.* P. 439.  
 1984c. *Ibidem.* P. 475.  
 1984d. *Ibidem.* T. 300. P. 129.
- Д е р я г и н Б. В. //1940. *ЖФХ.* Т. 14. С. 137.  
 1955. *Коллоид ж.* Т. 17. С. 191.— В этой обзорной статье описаны пионерские работы русской школы.
- Д е р я г и н Б. В., Ч у р а е в Н. В. //1976. *Ibidem.* Т. 38. С. 438.  
 D e r y a g i n B., Z o r i n N., C h u r a e v N., S h i s h i n V. //1978. *Wetting, Spreading and Adhesion*/Ed. J. F. Padday.— New York: Academic Press.  
 D e t t r e R., J o h n s o n R. //1964. *Contact Angle, Wettability and Adhesion*/Ed. F. M. Fowkes.— Washington, D.C.: American Chemical Society.— P. 136.— (*Advances in Chemistry Series. No. 431.*)  
 D i e t r i c h S., S h i c k M. //1985. *Phys. Rev. Ser. B.* V. 31. P. 4718  
 D u s s a n V. E. //1979. *Ann. Rev. Fluid Mech.* V. 11. P. 371.  
 D u s s a n V. E., D a v i s S. //1974. *J. Fluid Mech.* V. 65. P. 71.  
 D u s s a n V. E., N g a n C. //1982. *Ibidem.* V. 118. P. 27.  
 D z y l o s h i n s k i i I. E., L i f s h i t z E. M., P i t a e v s k i i L. P. //1961. *Adv. Phys.* V. 10. P. 165; 1961. *УФН.* Т. 73, С. 423.
- E b n e r C., S a a m W. F. //1977. *Phys. Rev. Lett.* V. 38. P. 1486.  
 E b n e r C. W., S a a m W. F., S e n A. K. //1985. V. 31. P. 6134.  
 E v a n s R., M a r i n i U. //1985. *Chem. Phys. Lett.* V. 114. P. 415.  
 E v a n s R., T a r a z o n a P. //1984. *Phys. Rev. Lett.* V. 52. P. 557.
- F o w k e s F. M. //1962. *J. Phys. Chem.* V. 66. P. 382.  
 1964. Ed., *Contact Angle, Wettability and Adhesion.*— Washington, D.C.: American Chemical Society.— (*Advances in Chemistry Series. No. 43.*)  
 F o x H., Z i s m a n W. //1950. *J. Colloid. Sci.* V. 5. P. 514.  
 F r i t z G. //1965. *Zs. angew. Phys. Bd 19.* S. 374.  
 Ф р у м к и н А. Н. //1938. *ЖФХ.* Т. 12. С. 337.
- G a l t J., M a x w e l l B. //1964. *Mod. Plastics.* No. 12.  
 G a r o f f S., S c h w a r t z L. //1984 (private communication).  
 G h i r a d e l l a H., R a d i g a n W., F r i s h H. L. //1975. *J. Colloid and Interface Sci.* V. 51. P. 522.  
 G i r i f a l c o L. A., G o o d R. J. //1957. *J. Phys. Chem.* V. 61. P. 904.  
 G i t t e s F., S c h i c k M. //1984. *Phys. Rev. Ser. B.* V. 30. P. 209.  
 G o o d R. J. //1964. *Contact Angle, Wettability and Adhesion*/Ed. F. M. Fowkes.— Washington, D.C.: American Chemical Society. P. 74.— (*Advances in Chemistry Series. No. 43.*)  
 G r i n s t e i n G., M a S. K. //1983. *Phys. Rev. Ser. B.* V. 28. P. 2588.  
 G u y o n E., P r o s t J., B e t r e n c o u r t C., B o u l e t C., V o l o c h i n e B. //1982. *Eur. J. Phys.* V. 3. P. 159.
- H a r d y W. //1919. *Phil. Mag.* V. 38. P. 49.  
 H a u g e E., S c h i c k M. //1983. *Phys. Rev. Ser. B.* V. 27. P. 4288.  
 H e a d y R., C a h n J. //1972. *J. Chem. Phys.* V. 58. P. 896.  
 H e r v e t H., d e G e n n e s P. G. //1984. *C.R. Ac. Sci. Paris. Ser. B.* T. 299. P. 499.  
 H o c k i n g L. M. //1976. *J. Fluid. Mech.* V. 76. P. 801.  
 1977. *Ibidem.* V. 79. P. 209.  
 1981. *Quart. J. Mech. Appl. and Math.* V. 34. P. 37.  
 H o c k i n g L. M., R i v e r s A. //1982. *J. Fluid Mech.* V. 121. P. 425.  
 H o f f m a n R. //1975. *J. Colloid and Interface Sci.* V. 50. P. 228.  
 H u h C., M a s o n S. G. //1977. *Ibidem.* V. 60. P. 11.  
 H u h C., S c r i v e n L. E. //1971. *Ibidem.* V. 35. P. 85.  
 H u s e D. 1984 (private communication).  
 H y p p i a J. //1948. *Anal. Chem.* V. 20. P. 1039.
- I m r y J., M a S. K. //1975. *Phys. Rev. Lett.* V. 35. P. 1399.  
 I s r a e l a s h v i l i J. N. //1982. *Adv. Colloid and Interface Sci.* V. 16. P. 31.  
 1984 (private communication).
- J o a n n y J. F. 1985. *Thèse.*— Universite Paris VI.  
 J o a n n y J. F., d e G e n n e s R. G. //1984a. *J. Chem. Phys.* V. 81. P. 552.  
 1984b. *C.R. Ac. Sci. Paris. Ser. B.* T. 299. P. 279.  
 1984c. *Ibidem.* P. 605.

- Johnson R., Dettre R.//1964. Contact Angle, Wettability and Adhesion/Ed. F. M. Fowkes.— Washington, D.C.: American Chemical Society.— P. 112.— (Advances in Chemistry Series. No. 43).
- Kraynik A. M., Schowalter W. R.//1981. *J. Rheology*. V. 25. P. 95.  
Kroll D. M., Meister T. R.//1985. *Phys. Rev. Ser. B*. V. 31. P. 392.
- Landau L. D., Levich V. G.//1942. *Acta Physicochim. USSR*. V. 17. P. 42.  
Langmuir I.//1938. *J. Chem. Phys.* V. 6. P. 893.  
Law B. 1984 (unpublished).  
Legait B., de Gennes P. G.//1984. *J. de Phys. Lett. T*. 45. P. L647.  
Leibler S. 1984. Thèse.— Orsay.  
Lelah M., Marmur A.//1981. *J. Colloid and Interface Sci.* V. 82. P. 518.  
Levich V. 1962. *Physicochemical Hydrodynamics*.—2nd ed.— Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall.  
Lipowsky R., Kroll D. M.//1984. *Phys. Rev. Lett.* V. 52. P. 2303.  
Lopez J., Miller C., Ruckenstein E.//1976. *J. Colloid and Interface Sci.* V. 56. P. 460.  
Lyklema J.//1967. *Study Week on Molecular Forces*/Ed. by Pontifical Academy of Science.— Amsterdam: North-Holland; New York: Wiley-Interscience.— P. 181, 221.
- Marmur A.//1983. *Adv. Colloid and Interface Sci.* V. 66. P. 1790.  
Mason S. G.//1978. *Wetting, Spreading and Adhesion*/Ed. J. F. Padday.— New York: Academic Press.— P. 321.  
Michaels A., Dean S.//1962. *J. Phys. Chem.* V. 66. P. 1790.  
Moldover M., Cahn J.//1980. *Science*. V. 207. P. 1073.  
Moldover M., Gammon R.//1983. *J. Chem. Phys.* V. 79. P. 528.  
Moldover M., Schmidt J.//1983. *Ibidem*. V. 79. P. 379.
- Nakanishi H., Fisher M.//1982. *Phys. Rev. Lett.* V. 49. P. 1565.  
Nightingale M. P., Saam W. F., Schick M.//1983. *Ibidem*. V. 51. P. 1275.
- Ogarev V., Timonina T., Arslanov V., Trapeznikov A.//1974. *J. Adhesion*. V. 6. P. 337.  
Oliver J., Huh C., Mason S.//1977. *Ibidem*. V. 8. P. 223.  
Overbeek J. T. G., van Silfhout A.//1967. *Study Week on Molecular Forces*/Ed. by Pontifical Academy of Sciences.— Amsterdam: North-Holland; New York: Wiley-Interscience.— P. 143.  
Owens N. F., Richmond P., Mings J.//1978. *Wetting, Spreading and Adhesion*/Ed. J. F. Padday.— New York: Academic Press.— P. 127.
- Padday J. F.//1978. Ed., *Wetting, Spreading and Adhesion*.— New York: Academic Press.
- Pandit R., Schick M., Wortis M.//1982. *Phys. Rev. Ser. B*. V. 26. P. 5112.  
Pashley R. M.//1980. *J. Colloid and Interface Sci.* V. 78. P. 246.  
Pismen L. M., Nir A.//1982. *Phys. Fluids*. V. 25. P. 3.  
Platikanov, D. M., Nedyalkov M., Scheludko A.//1980. *J. Colloid and Interface Sci.* V. 75. P. 612, 620.  
Plesner I., Platz O.//1968. *J. Chem. Phys.* V. 48. P. 5361. Footnote II.  
Pohl D., Goldburg W.//1982. *Phys. Rev. Lett.* V. 48. P. 1111.  
Pomeau Y.//1983. *C.R. Ac. Sci. Paris. Ser. B*. T. 298. P. 29.  
Pomeau Y., Vannimenus J.//1984. *J. Colloid and Interface Sci.*  
Privman V.//1984. *J. Chem. Phys.* V. 81. P. 2463.  
Pumir A., Pomeau Y.//1984. *C.R. Ac. Sci. Paris. Ser. B*. V. 104. P. 477.
- Radigan W., Ghiradella H., Frish H. L., Schonhord H., Kwei T. K.//1974. *J. Colloid and Interface Sci.* V. 49. P. 241.  
Renk F., Wayner P. C., Jr., Homys G. M.//1978. *Ibidem*. V. 67. P. 408.  
Ross S., Kornbrekke R.//1984. *Ibidem*. V. 99. P. 446.  
Rowlinson J. S., Barker J. A., Henderson D. 1981 (private communication).  
Rowlinson J. S., Widom B. 1982. *Molecular Theory of Capillarity*.— New York; London: Oxford University.  
Ruckenstein E., Dunn M.//1976. *J. Colloid and Interface Sci.* V. 56. P. 460; V. 59 P. 137.
- Sawiski G.//1978. *Wetting, Spreading and Adhesion*/Ed. J. F. Padday.— New York: Academic Press.  
Schonhorn H., Frisch H. L., Kwei T. K.//1966. *J. Appl. Phys.* V. 37. P. 4967.

- Snook I. K., van Megen W.//1979. J. Chem. Phys. V. 70. P. 3099.  
1980. Ibidem. V. 72. P. 2907.
- Старов В. М.//1983. Коллоид. ж. Т. 45. С. 1154.
- Sullivan D. E.//1979. Phys. Rev. Ser. B. V. 20. P. 3991.  
1982. Ibidem. Ser. A. V. 25. P. 1669.
- Sullivan D. E., Telo da Gama M.//1985. Fluctuation Effects on Surfaces/Ed. C. A. Croxston.— New York: Wiley.
- Tanner L.//1979. J. Phys. Ser. D. V. 12. P. 1473.
- Tarazona P., Evans R.//1983. Mol. Phys. V. 48. P. 799.
- Tarazona P., Telo da Gama M., Evans R.//1984. Ibidem. V. 49. P. 283.
- Teletzke G. F., Scriven L. E., Davis H. T.//1982. J. Chem. Phys. V. 77. P. 5794.  
1983. Ibidem. V. 78. P. 1431.
- Teletzke G. F., Davis H. T., Scriven L. E.//1984. J. Colloid and Interface Sci.
- Telo da Gama M.//1984. Mol. Phys. V. 52. P. 585.
- Trillat J., Fritz K.//1937. J. de Chim. Phys. T. 35. P. 45.
- Tverkrem J., Jacobs D.//1983. Phys. Rev. Ser. A. V. 27. P. 2773.
- Wayner P. C.//1982. J. Colloid and Interface Sci. V. 88. P. 294.
- Williams R.//1977. Nature. V. 266. P. 153.
- Young T.//1805. Phil. Trans. V. 95. P. 65.
- Zabel H., Schönfeld B., Moss S.//1981. J. Phys. and Chem. Sol. V. 42. P. 897.
- Zisman W.//1964. Contact Angle, Wettability and Adhesion/Ed. F. M. Fowkes.— Washington, D.C.: American Chemical Society.— P. 1.— (Advances in Chemistry Series. No. 43).