

объемных фаз<sup>1)</sup>. Возникает вопрос о возможных типах симметрии пленки.

В конце § 137 уже было указано, что хотя существование двумерной кристаллической решетки со сколь угодно большими размерами невозможно (ввиду размытия ее тепловыми флуктуациями), пленка может все же проявлять твердокристаллические свойства, если она ограничена сравнительно небольшими размерами. То же самое относится и к возможности существования жидкокристаллических пленок (см. конец § 141).

Подобно тому, как это имеет место у трехмерных тел, у двумерных пленок тоже возможно существование различных фаз. Условия равновесия двух фаз пленки требуют равенства, наряду с их температурами и химическими потенциалами, также и их поверхностных натяжений. Последнее условие соответствует условию равенства давлений в случае объемных фаз и выражает собой просто требование компенсации сил, с которыми действуют друг на друга обе фазы.

## § 160. Смачивание

Рассмотрим адсорбцию на поверхности твердого тела из пара адсорбируемого вещества с давлением, близким к давлению насыщения. Равновесная концентрация  $\gamma$  определяется условием равенства химического потенциала адсорбированного вещества  $\mu'$  и химического потенциала пара  $\mu_r$ . При этом могут иметь место различные случаи, смотря по характеру зависимости  $\mu'$  от  $\gamma$ .

Представим себе, что количество адсорбированного вещества постепенно возрастает и адсорбционный слой переходит в макроскопически толстую жидкую пленку. Поверхностная концентрация  $\gamma$  приобретает при этом условный смысл величины, пропорциональной толщине пленки  $l$ :  $\gamma = \rho l / m$ , где  $m$  — масса молекулы, а  $\rho$  — плотность жидкости. При возрастании толщины пленки химический потенциал  $\mu'$  вещества стремится к  $\mu_{ж}$  — химическому потенциалу массивной жидкости. Условимся отсчитывать значение  $\mu'$  (при заданных  $P$  и  $T$ ) от этого предельного значения, т. е. будем ниже писать  $\mu' + \mu_{ж}$  вместо  $\mu'$ ; таким образом, по определению,  $\mu' \rightarrow 0$  при  $\gamma \rightarrow \infty$ .

Химический потенциал пара можно представить в виде

$$\mu_r = \mu_{ж}(T) + T \ln \frac{P}{P_0},$$

<sup>1)</sup> Мы имеем здесь в виду адсорбцию на поверхности жидкости; адсорбция на твердой поверхности в данном аспекте не представляет интереса ввиду отмеченной выше фактической ее неоднородности.

Отметим, что в принципе возможна также анизотропия поверхности раздела между двумя изотропными фазами (жидкость и пар) одного и того же чистого вещества.

где  $P_0(T)$  — давление насыщенного пара; здесь использовано то обстоятельство, что насыщенный пар, по определению, находится в равновесии с жидкостью, т. е. при  $P = P_0$  должно быть  $\mu_r = \mu_{ж}^1$ ). Поверхностная концентрация определяется условием  $\mu' + \mu_{ж} = \mu_r$ , т. е.

$$\mu'(\gamma) = T \ln \frac{P}{P_0}. \quad (160,1)$$

Если это уравнение удовлетворяется несколькими значениями  $\gamma$ , то устойчивому состоянию отвечает то из них, для которого минимален потенциал  $\Omega_s$ . Отнеся его к 1 см<sup>2</sup> поверхности, мы получим величину, которую можно назвать (в общем случае любой толщины пленки) «эффективным коэффициентом поверхностного натяжения»  $\alpha$  на границе твердого тела и пара, учитывая существование прослойки между ними. Именно, интегрируя соотношение (159,2), напишем:

$$\alpha(\gamma) = \int_{\gamma}^{\infty} \gamma \frac{d\mu'}{d\gamma} d\gamma + \alpha_{тж} + \alpha_{жг}. \quad (160,2)$$

Постоянная выбрана таким образом, чтобы при  $\gamma \rightarrow \infty$  функция  $\alpha(\gamma)$  переходила в сумму поверхностных натяжений на границах «массивных» фаз твердое тело — жидкость и жидкость — газ.

Напомним также, что необходимым условием термодинамической устойчивости состояния является неравенство (159,1), справедливое при любых  $\gamma$ .

Рассмотрим теперь некоторые типичные случаи, которые могут иметь место в зависимости от характера функции  $\mu'(\gamma)$ . На изображаемых ниже графиках сплошная кривая представляет вид этой функции в области макроскопически толстых пленок «молекулярной толщины». Разумеется, изображение функции в этих двух областях в одном масштабе на одном графике, строго говоря, невозможно, и в этом смысле графики имеют условный характер.

В первом из изображаемых случаев (рис. 76, а)) функция  $\mu'(\gamma)$  в области макроскопических толщин пленки монотонно убывает с ростом  $\gamma$  (т. е. толщины пленки). Что касается области молекулярных размеров, то здесь функция  $\mu'(\gamma)$  всегда стремится при  $\gamma \rightarrow 0$  к  $-\infty$  по закону  $\mu' = T \ln \gamma$ , соответствующему «слабому раствору» адсорбируемого вещества на поверхности. Равновесная концентрация определяется, согласно (160,1), точкой пересечения кривой с горизонтальной прямой  $\mu' = \text{const} \leq 0$ . В данном случае это имеет место лишь в области молекулярных

<sup>1)</sup> Жидкость рассматриваем как несжимаемую, т. е. пренебрегаем зависимостью ее химического потенциала от давления.

концентраций, т. е. должна произойти обычная молекулярная адсорбция, о которой шла речь в предыдущем параграфе.

Если  $\mu'(\gamma)$  есть монотонно возрастающая, везде отрицательная функция (рис. 69, б), то в равновесии на поверхности адсорбента образуется жидкая пленка макроскопической толщины. В частности, при давлении  $P = P_0$  (насыщенный пар) должна возникнуть пленка настолько большой толщины, что свойства вещества в ней уже не отличаются от свойств массивной жидкости, так что насыщенный пар будет соприкасаться со своей же жидкой фазой. В таком случае говорят, что жидкость полностью смачивает данную твердую поверхность.

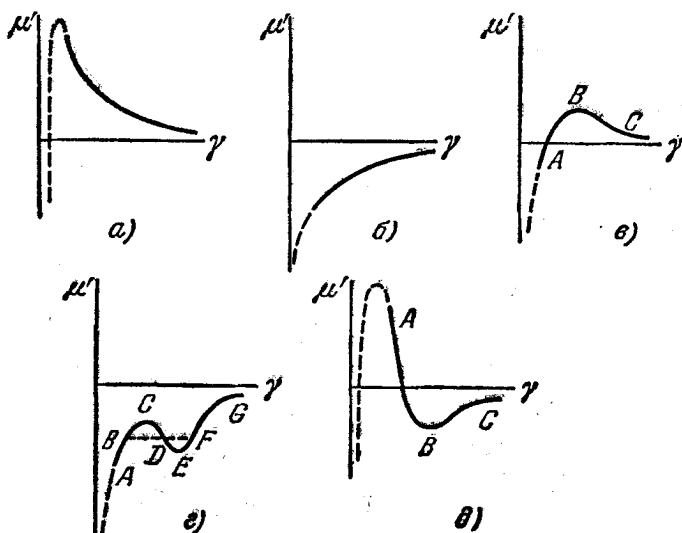


Рис. 76.

Возможны в принципе и более сложные случаи. Так, если функция  $\mu'(\gamma)$  проходит через нуль и обладает максимумом (рис. 76, в), то мы будем иметь случай смачивания, но с образованием пленки, устойчивой лишь при толщинах, меньших определенного предела. В равновесии с насыщенным паром находится пленка конечной толщины, соответствующая точке А. Это состояние отделено от другого устойчивого состояния — равновесия твердой стенки с массивной жидкостью — метастабильной областью АВ и областью полной неустойчивости ВС.

Кривая изображенного на рис. 76, г типа соответствует пленке, неустойчивой в определенном интервале толщин. Прямая BF, отсекающая равные площади BCD и DEF, соединяет точки В и F с одинаковыми (при одинаковых  $\mu'$ ) значениями  $\alpha$  (как это

легко видеть из (160,2)). Устойчивым пленкам отвечают ветви  $AB$  и  $FG$ ; интервал  $CE$  полностью неустойчив, а интервалы  $BC$  и  $EF$  метастабильны.

Обе границы области неустойчивости (точки  $B$  и  $F$ ) в этом случае отвечают макроскопическим толщинам пленки. Неустойчивости в интервале от некоторой макроскопической толщины до молекулярной должна была бы соответствовать кривая изображенного на рис. 76,  $\delta$  типа. Однако такая кривая будет скорее всего приводить просто к случаю несмачивания. Действительно, границе устойчивости соответствовала бы такая точка на ветви  $BC$ , в которой горизонтальная прямая отсекала бы одинаковые площади под верхней и над нижней частями кривой. Но это, вообще говоря, невозможно: последняя площадь, связанная с ван-дер-ваальсовыми силами (см. ниже), мала по сравнению с первой, связанной со значительно большими силами на молекулярных расстояниях. Это значит, что поверхностное натяжение на всей ветви  $BC$  будет больше, чем то, которое соответствовало бы молекулярной адсорбции на твердой поверхности, и потому пленка будет метастабильной.

Химический потенциал жидкой пленки (отсчитываемый от значения  $\mu_{ж}$ ) характеризует отличие энергии вещества в пленке от его энергии в массивной жидкости. Ясно поэтому, что  $\mu'$  определяется силами взаимодействия между атомами на расстояниях, больших по сравнению с атомными размерами — расстояниях  $\sim l$  (так называемые ван-дер-ваальсовы силы). Потенциал  $\mu'(l)$  может быть вычислен в общем виде, причем результат выражается через диэлектрические проницаемости твердой стенки и жидкости (см. том IX).

## § 161. Краевой угол

Рассмотрим соприкосновение трех тел — твердого, жидкости и газа (или твердого и двух жидких); отличая их соответственно индексами 1, 2 и 3, обозначим коэффициенты поверхностного натяжения на их границах посредством  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$  (рис. 77).

К линии соприкосновения всех трех тел приложены три силы поверхностного натяжения, каждая из которых направлена внутрь поверхности раздела между соответствующими двумя телами. Обозначим посредством  $\theta$  угол между поверхностью жидкости и плоской поверхностью твердого тела — так называемый *краевой угол*. Значение этого угла определяется условием механического равновесия: равнодействующая трех сил поверхностного натяжения не должна иметь составляющей вдоль поверхности твердого тела:

$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \theta,$$