

УДК 532.64-022+532.614+544.723+536.77

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВКЛАДОВ АДсорбЦИИ И ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ В КРАЕВОЙ УГОЛ МАЛЫХ СИДЯЧИХ КАПЕЛЬ

© 2019 г. Д. В. Татьянаенко¹, *, А. К. Щёкин¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
кафедра статистической физики

Университетская наб., д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: d.tatyanenko@spbu.ru

Поступила в редакцию 03.01.2019 г.

После доработки 09.01.2019 г.

Принята к публикации 10.01.2019 г.

В рамках общего термодинамического подхода рассмотрены соотношения для краевого угла жидкой сидячей капли осесимметричной или цилиндрической формы при разных ее равновесных размерах. Для многокомпонентной системы, включающей каплю жидкости, парогазовую среду и твердую подложку, обсуждается влияние на краевой угол зависимостей поверхностных натяжений от значений химических потенциалов (связанных с равновесным размером капли), т.е. эффекты адсорбции, а также влияние размерно-зависимого линейного натяжения. Показано, что для осесимметричной сидячей капли эффекты адсорбции и линейного натяжения в общем случае сопоставимы и проявляются уже в первом порядке по кривизне капли. Для цилиндрической капли эффекты адсорбции проявляются уже в первом порядке по кривизне капли, в то время как влияние линейного натяжения существенно лишь во втором порядке и определяется его размерной зависимостью.

DOI: 10.1134/S0023291219030157

ВВЕДЕНИЕ

При рассмотрении макроскопических сидячих капель на частично смачиваемых поверхностях косинус краевого угла можно найти из классического уравнения Юнга [1]

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

где $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\beta\gamma}$ и $\sigma^{\alpha\gamma}$ — термодинамические поверхностные натяжения трех межфазных поверхностей, встречающихся на линии контакта фаз α , β и γ . Измерения краевого угла θ достаточно малых (субмикронных) капель демонстрируют зависимость $\cos \theta$ от размера капли. Обычно ее описывают с использованием модифицированного (обобщенного, дополненного) уравнения/соотношения Юнга, учитывающего термодинамическое линейное натяжение линии трехфазного контакта [2–7]. В предположении постоянства линейного натяжения к это дает поправку κ/r , где r — радиус основания сидячей капли (т.е. радиус кривизны линии трехфазного контакта). По этой причине, как правило, исследуют зависимость $\cos \theta$ от $1/r$, которая тогда должна иметь линейный вид, а измерение наклона графика этой зависимости широко используется для определе-

ния линейного натяжения [8, 9]. В отдельных измерениях краевых углов наноразмерных капель наблюдается и нелинейная зависимость $\cos \theta$ от $1/r$ [10].

В последнее время стало возможным численное исследование частичного смачивания и возникающих при этом наноразмерных сидячих капель методами молекулярного моделирования, такими, как молекулярная динамика и метод Монте-Карло. Эти исследования охватывают как осесимметричные [11–16], так и цилиндрические капли [13–20], имеющие трансляционную симметрию вдоль одного направления. Последние также называют в литературе жидкими каналами, мостиками и т.д. Несмотря на возможное наличие неустойчивости типа Рэлея–Плато [21–24] термодинамическое рассмотрение цилиндрических капель представляет практический интерес. Считается, что краевой угол такой капли должен слабо зависеть от ее размера (ширины), что позволяет ускорять вычисления, уменьшая размер модельной системы, а также используя периодические граничные условия вдоль продольной оси цилиндрической капли. В отличие от экспериментов, где доступны в первую очередь достаточно большие капли (с радиусом основания в сотни

нанометров и более), при молекулярно-динамических и некоторых других расчетах, напротив, доступны как раз наноразмерные сидячие капли, в то время как изучение более крупных капель существенно повышает требования к вычислительным ресурсам. В целом, молекулярное моделирование позволяет существенно уточнить влияние размерных эффектов на краевой угол сидячей капли как на плоской, так и на искривленной подложке, и связать их с параметрами межмолекулярных взаимодействий подложка—конденсат и конденсат—конденсат, но требует строгой термодинамической основы для используемых в расчетах уравнений равновесия контактной линии.

Целью настоящей работы как раз и является строгий термодинамический анализ зависимости краевого угла от размера капли, учитывающий связь между этим размером и термодинамическим состоянием системы (значениями химических потенциалов компонентов), которое, в свою очередь, влияет на величину поверхностных и линейного натяжений. Ранее подобная задача была рассмотрена нами для случая осесимметричной капли однокомпонентного флюида [25, 26], и сделанные выводы были подкреплены расчетами [25] в рамках модели, в которой сидячая капля рассматривается как пленка переменной толщины с использованием изотермы расклинивающего давления для описания смачивающих свойств этой пленки [27, 28]. В настоящей работе мы расширяем термодинамический подход на системы с многокомпонентными флюидными фазами и с цилиндрическими каплями.

В разделе 1 будут рассмотрены случаи равновесных осесимметричной и цилиндрической капель на плоской твердой частично смачиваемой подложке и показано, как должны быть записаны в этих случаях формула Лапласа и обобщенное соотношение Юнга как условия равновесия. Будет рассмотрен вариационный вывод с использованием условия трансверсальности на линии трехфазного контакта [3, 6, 29, 30]. Это позволит затем более детально обсудить слагаемые, входящие в обобщенное уравнение Юнга, и, в частности, рассмотреть вопрос, от какой именно переменной, характеризующей размер капли, должно зависеть в явном виде линейное натяжение. В разделе 2 будут рассмотрены уравнения, определяющие зависимость поверхностных и линейного натяжения от термодинамического состояния системы (значений химических потенциалов компонентов), а также связь между этим состоянием и равновесным радиусом кривизны свободной поверхности капли. С учетом этого и результатов из раздела 1 будут рассмотрены зависимости краевого угла от радиуса/полуширины r основания капли и найдены асимптотические выражения для наклона зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ для осе-

симметричных и цилиндрических капель. Полученные результаты мы обсудим в разделе 3.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КАПЛИ С КРАЕВЫМ УГЛОМ

Рассмотрим систему, состоящую из сидячей жидкой капли на плоской частично смачиваемой твердой поверхности в контакте с окружающим паром и находящуюся в термодинамическом равновесии¹. Мы будем рассматривать как осесимметричную сидячую каплю (такая макроскопическая капля, как будет показано, имеет форму шарового сегмента), так и каплю в форме (криволинейного) цилиндра — с нулевой кривизной поверхности в любой точке вдоль одного из направлений (такая макроскопическая капля, как будет показано, имеет форму сегмента кругового цилиндра).

Будем рассматривать в общем случае многокомпонентный флюид, т.е. жидкая капля и окружающая парогазовая среда будут состоять из некоторого набора подвижных компонентов $\{i\}$, которые в общем случае могут присутствовать и в твердой фазе подложки. Последняя обязательно содержит в себе хотя бы один неподвижный компонент j . Обозначим жидкую фазу через α , парогазовую через β , твердую фазу вещества подложки через γ . Будем использовать эти обозначения в верхних индексах физических величин: одиночные индексы будем относить к фазе, двойные — к межфазным поверхностям. Пусть давление в капле равно p^α , давление в паре равно p^β , термодинамические поверхностные натяжения (удельные поверхностные избытки большого термодинамического потенциала) соответствующих межфазных поверхностей равны $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\alpha\gamma}$, $\sigma^{\beta\gamma}$, а термодинамическое линейное натяжение (удельный линейный избыток большого термодинамического потенциала) линии трехфазного контакта равно κ . Таким образом, выражение для большого термодинамического потенциала системы распадается на объемные, поверхностные и линейные вклады:

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

где V , A и L — объем, приходящийся на фазу, площадь межфазной поверхности и длина линии трехфазного контакта. Здесь учтено, что давление во флюидной фазе является с точностью до знака плотностью большого термодинамического потенциала: $\omega^{\alpha,\beta} = -p^{\alpha,\beta}$. Большой термодинамический потенциал твердой фазы и его поверхност-

¹ Будем также включать сюда критические капли при нуклеации, материальное равновесие которых с окружающим пересыщенным паром является неустойчивым.

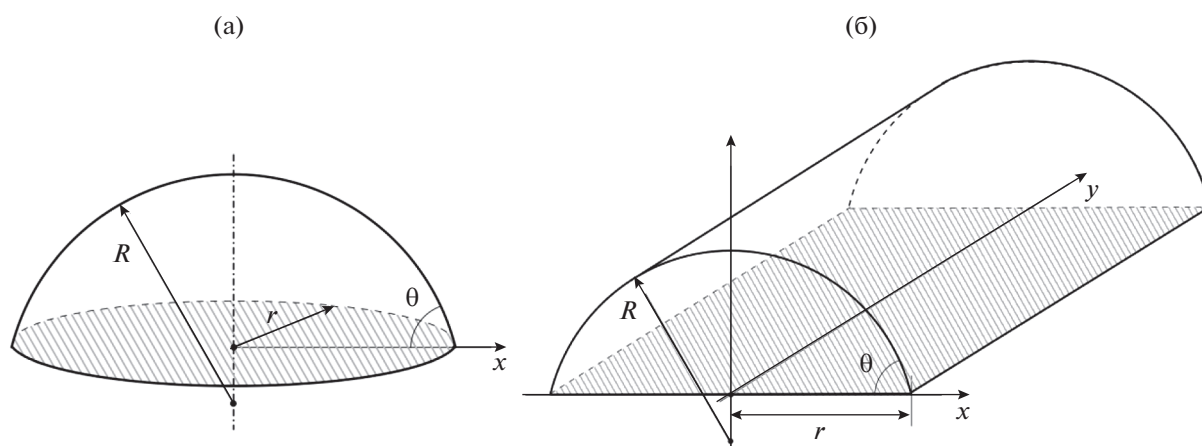


Рис. 1. Жидкая сидячая капля на твердой подложке: (а) осесимметричная, (б) цилиндрическая.

ные избытки можно понимать в смысле, определенном в работах [31, 32].

Форму поверхности капли и соотношения для ее геометрических размеров можно получить, находя стационарный профиль для функционала большого термодинамического потенциала.

1.1. Осесимметричная капля

Для осесимметричной капли удобно использовать цилиндрические координаты. Обозначая профиль поверхности капли через $m_a(x)$, где x — радиальная координата в плоскости подложки, и предполагая в общем случае зависимость термодинамического линейного натяжения от радиуса r основания капли (радиуса кривизны линии трехфазного контакта), запишем функционал большого термодинамического потенциала Ω_a системы в виде

$$\begin{aligned} \Omega_a[m_a(x)] = & \Omega^\gamma - p^\beta(V^\alpha + V^\beta) + \sigma^{\beta\gamma}A^{\beta\gamma} + \\ & + 2\pi \int_0^r dx \left[x \left(-(p^\alpha - p^\beta)m_a(x) + \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \sigma^{\alpha\beta}\sqrt{1 + (m'_a)^2} \right) + \kappa(r) \right], \end{aligned} \quad (3)$$

где Ω^γ — большой термодинамический потенциал твердой подложки, $A^{\beta\gamma}$ — площадь межфазной поверхности $\beta\gamma$. Внесение $\kappa(r)$ под интеграл позволяет формально включить в интегральный функционал вклад от линейного избытка $2\pi r\kappa(r)$, связанного с наличием линии трехфазного контакта. Для удобства неварьируемые вклады в функционал вынесены в отдельные внеинтегральные слагаемые.

Равновесный профиль сидячей капли можно найти, приравнявая к нулю первую вариацию функционала (3) при соблюдении условия транс-

версальности на линии трехфазного контакта и условия

$$m'_a(0) = 0, \quad (4)$$

вытекающего из гладкости осесимметричного профиля. Это даст уравнение Эйлера—Лагранжа для функционала (3):

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{1}{x} \right) \frac{m'_a}{(1 + (m'_a)^2)^{1/2}} = - \frac{p^\alpha - p^\beta}{\sigma^{\alpha\beta}} \equiv -\tilde{\mu}, \quad (5)$$

с граничными условиями (4) и условием трансверсальности $m_a(r) = 0$ на линии трехфазного контакта, предполагающим свободное перемещение этой линии по поверхности подложки [33, 34]

$$\begin{aligned} r \left(\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + (m'_a(r))^2} \right) + \kappa + \\ + r \frac{\partial \kappa}{\partial r} = \frac{r \sigma^{\alpha\beta} (m'_a(r))^2}{\sqrt{1 + (m'_a(r))^2}}. \end{aligned} \quad (6)$$

В левой части уравнения (5) стоит умноженная на $\sigma^{\alpha\beta}$ локальная средняя кривизна поверхности капли (отрицательная при $p^\alpha > p^\beta$, что соответствует выпуклой вверх поверхности), которая, как видим, должна быть постоянна. Это не что иное, как формула Лапласа для радиуса кривизны R капли, представляющей собой сферический сегмент с вершиной в $x = 0$ (см. рис. 1а):

$$\frac{2}{R} = \frac{p^\alpha - p^\beta}{\sigma^{\alpha\beta}} \equiv \tilde{\mu}. \quad (7)$$

Условие (6) дает обобщенное соотношение Юнга

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \kappa/r - \partial \kappa / \partial r, \quad (8)$$

где θ — краевой угол ($\operatorname{tg} \theta \equiv -m'_a(r)$), а производную $\partial\kappa/\partial r$ следует понимать как взятую при постоянных значениях температуры T и химических потенциалов $\{\mu_i\}$ молекул компонентов, составляющих флюидные фазы α и β (что соответствует условиям, при которых варьировался функционал (3)). Подробнее об этом смотрите в работе [7], где также приведен вывод соотношений (7) и (8), в котором изначально предполагается сферичность поверхности сидячей капли. Приведенный нами здесь вывод с помощью функционала (3) использует схему, примененную в работах [3, 6]. Он может быть более удобен для дальнейшего сопоставления с модельной системой (например, в рамках модели, где капля представлена пленкой переменной толщины [25]), а также позволит нам далее обсудить вопрос, от какой именно переменной, характеризующей размер капли, следует считать зависящим линейное натяжение².

1.2. Цилиндрическая капля

Для цилиндрической капли удобно использовать декартову систему координат. Пусть ось y направлена вдоль оси капли, ось x — поперек оси капли, также параллельно поверхности подложки. Обозначая профиль поверхности капли через $m_c(x)$ и предполагая также зависимость термодинамического линейного натяжения от полуширины r основания капли (здесь r уже не играет роли радиуса кривизны линии трехфазного контакта — она в такой системе всегда прямая), запишем функционал большого термодинамического потенциала Ω_c системы на единицу длины вдоль оси y в виде, аналогичном (3):

$$\begin{aligned} \Omega_c[m_c(x)] = & \Omega^\gamma - p^\beta(V^\alpha + V^\beta) + \sigma^{\beta\gamma}A^{\beta\gamma} + \\ & + 2 \int_0^r dx \left[-\left(p^\alpha - p^\beta\right)m_c(x) + \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma} + \right. \\ & \left. + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + (m'_c)^2} \right] + 2\kappa(r). \end{aligned} \quad (9)$$

Поскольку в такой системе длина линии трехфазного контакта не зависит от r , член с линейным натяжением оставляем внеинтегральным.

Уравнение Эйлера–Лагранжа для функционала (9) имеет вид

$$\frac{m''_c}{(1 + (m'_c)^2)^{3/2}} = -\frac{p^\alpha - p^\beta}{\sigma^{\alpha\beta}} \equiv -\tilde{\mu}, \quad (10)$$

² Мы предположили зависимость линейного натяжения κ от радиуса r линии трехфазного контакта. Однако в литературе можно встретить и рассмотрение явной зависимости κ от краевого угла θ [13, 37, 38] и даже от обеих этих переменных [6, 39].

с граничными условиями (4) и условием трансверсальности $m_c(r) = 0$ на линии трехфазного контакта. Последнее в этой системе принимает вид

$$\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + (m'_c(r))^2} + \frac{\partial\kappa}{\partial r} = \frac{\sigma^{\alpha\beta} (m'_c(r))^2}{\sqrt{1 + (m'_c(r))^2}}. \quad (11)$$

В левой части уравнения (10) стоит умноженная на $\sigma^{\alpha\beta}$ локальная средняя кривизна поверхности капли (отрицательная при $p^\alpha > p^\beta$, что соответствует выпуклой вверх поверхности), равная в этом случае главной кривизне по оси x ; согласно уравнению она постоянна. Это не что иное, как формула Лапласа для радиуса кривизны R капли, представляющей собой сегмент кругового цилиндра (далее для краткости — цилиндрический сегмент) с вершиной в $x = 0$ (см. рис. 1б):

$$\frac{1}{R} = \frac{p^\alpha - p^\beta}{\sigma^{\alpha\beta}} \equiv \tilde{\mu}. \quad (12)$$

Условие (11) с учетом $\operatorname{tg} \theta \equiv -m'_c(r)$ дает обобщенное соотношение Юнга, которое в такой геометрии имеет вид, отличный от (8):

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \partial\kappa/\partial r. \quad (13)$$

Отсутствие слагаемого $-\kappa/r$ в правой части (13) связано с тем, что при варьировании профиля $m_c(x)$ цилиндрической капли, изменяющем значение полуширины основания r , длина линии трехфазного контакта остается неизменной и не зависит от значения r . Слагаемое же $-\partial\kappa/\partial r$ сохранилось, т.к. значение линейного натяжения при таком варьировании изменяется.

Рассматриваемая система с цилиндрической каплей фактически совпадает с двумерной системой, “протяженной” вдоль оси y . Поэтому формулы (12) и (13) повторяют выражения для двумерных систем с заменой давлений на двумерные давления в соответствующих двумерных фазах, поверхностных натяжений — на линейные натяжения межфазных линий, а линейного натяжения линии трехфазного контакта — на точечный избыток большого термодинамического потенциала точки трехфазного контакта [35, 36].

1.3. О выводе условий равновесия для капель нелетучих жидкостей

Полученные в качестве условий равновесия формула Лапласа и обобщенное соотношение Юнга могут быть выведены и при рассмотрении системы в рамках канонического ансамбля, в котором фиксируются не значения химических потенциалов частиц (молекул или атомов) компонентов, а числа частиц каждого компонента в системе. Потребность фиксировать число частиц

возникает, в частности, при рассмотрении капель нелетучих жидкостей и при молекулярно-динамическом моделировании. Минимизировать при этом следует функционал свободной энергии Гельмгольца $F[m(x)]$ при дополнительных условиях постоянства числа частиц каждого из таких “нелетучих” компонентов (а также неподвижных компонентов твердой подложки).

Обсудим сначала вывод условий равновесия в каноническом ансамбле, когда зафиксированы числа частиц всех компонентов системы. Затем укажем, как это можно перенести на случай, когда в многокомпонентном флюиде фиксированы лишь числа частиц отдельных “нелетучих” компонентов, а условия для остальных компонентов фиксируются заданием значений их химических потенциалов.

Структура выражения для свободной энергии аналогична структуре выражения для большого термодинамического потенциала (2) с заменой плотностей (удельных значений) большого термодинамического потенциала на соответствующие плотности (удельные значения) свободной энергии:

$$F = f^{\alpha} V^{\alpha} + f^{\beta} V^{\beta} + f^{\gamma} V^{\gamma} + \bar{f}^{\alpha\beta} A^{\alpha\beta} + \bar{f}^{\alpha\gamma} A^{\alpha\gamma} + \bar{f}^{\beta\gamma} A^{\beta\gamma} + \bar{f} L, \quad (14)$$

где f , $\bar{f}$ и $\bar{f}$ обозначают объемную плотность, удельные поверхностный и линейный избытки свободной энергии Гельмгольца соответственно. Число частиц компонента i в системе может быть записано как

$$N_i = n_i^{\alpha} V^{\alpha} + n_i^{\beta} V^{\beta} + n_i^{\gamma} V^{\gamma} + \Gamma_i^{\alpha\beta} A^{\alpha\beta} + \Gamma_i^{\alpha\gamma} A^{\alpha\gamma} + \Gamma_i^{\beta\gamma} A^{\beta\gamma} + \Lambda_i L, \quad (15)$$

где n — плотность числа частиц в объеме фазы, Γ и Λ — адсорбция и линейная адсорбция (удельный поверхностный и линейный избытки числа частиц). Нижний индекс маркирует компонент. Отметим, что выражение (15) формально может быть использовано и для неподвижного в твердой фазе γ компонента/компонентов j ; в случае, если такой компонент отсутствует в прилегающей фазе α или β , соответствующая объемная плотность n_j , а также адсорбция $\Gamma_j^{\alpha\beta}$ просто будут равны нулю. Аналогично, для компонентов, отсутствующих в фазе γ , будут равны нулю соответствующие плотности n_j^{γ} .

Минимизация свободной энергии Гельмгольца при условиях постоянства числа частиц (15) каждого из компонентов с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа [33] тогда сведется к минимизации функционала

$$\Omega[m(x)] \equiv F[m(x)] - \sum_{k \in \{i,j\}} \mu_k N_k[m(x)], \quad (16)$$

а неопределенные множители μ_k могут быть найдены из набора условий (15), задающих числа частиц каждого из компонентов в системе. Очевидно, для подвижных компонентов i эти множители в точности равны химическим потенциалам их частиц, а потенциал (16), функционал которого минимизируется, равен большому термодинамическому потенциалу. При использовании определения [31] большого термодинамического потенциала твердого тела множитель μ_j для неподвижного в твердой фазе компонента j будет равен нормальной компоненте тензора химического потенциала $\mu_{j(z)}^{\gamma}$ в твердой фазе (см. подробнее в работах [31, 32]). Очевидно также, что минимизация функционала (16) тогда даст те же условия равновесия, что были получены ранее, с учетом связей между плотностями (удельными избытками) свободной энергии Гельмгольца и большого термодинамического потенциала

$$\begin{aligned} \omega &= f - \sum_{k \in \{i,j\}} \mu_k n_k, \quad \sigma = \bar{f} - \sum_{k \in \{i,j\}} \mu_k \Gamma_k, \\ \kappa &= \bar{f} - \sum_{k \in \{i,j\}} \mu_k \Lambda_k. \end{aligned} \quad (17)$$

Если в системе присутствуют как летучие, так и нелетучие компоненты, то вывод условий равновесия можно провести аналогичным образом, стартуя с гибридного потенциала, в котором преобразование Лежандра свободной энергии Гельмгольца F по переменным (μ_i, N_i) производится только по “летучим” компонентам:

$$\tilde{\Omega} \equiv F - \sum_i \mu_i N_i. \quad (18)$$

Такой потенциал будет зависеть, помимо температуры и объема системы, от значений химических потенциалов $\{\mu_i\}$ “летучих” компонентов и чисел частиц $\{N_j\}$ “нелетучих” компонентов (в число которых удобно включить и неподвижные компоненты твердой фазы). Именно минимизация его функционала (точнее, нахождение стационарного профиля — с теми же граничными условиями — для которого равна нулю первая вариация) даст искомые условия равновесия. Однако при этом необходимо учесть условие вида (15) постоянства числа частиц. В таком условии плотности числа частиц n_j “нелетучих” компонентов будут ненулевыми только в одной из фаз (в фазе α , если речь идет “нелетучих” компонентах в жидкой капле, находящейся в контакте с парогазовой средой). Также, возможно (но необязательно), будет равна нулю адсорбция $\Gamma_j^{\beta\gamma}$ каких-то из этих компонентов.

Определяя теперь с использованием метода неопределенных множителей Лагранжа, примененного только к “нелетучим” компонентам $\{j\}$, новый функционал аналогично (16)

$$\begin{aligned}\Omega[m(\mathbf{x})] &\equiv \tilde{\Omega}[m(\mathbf{x})] - \sum_j \mu_j N_j = \\ &= F[m(\mathbf{x})] - \sum_{k \in \{i, j\}} \mu_k N_k,\end{aligned}\quad (19)$$

мы вновь приходим к минимизации все того же функционала большого термодинамического потенциала.

Нередко при рассмотрении нелетучих жидкостей опускают поверхностные и линейные избытки в выражениях типа (15) для числа частиц в системе при вариационном выводе условий равновесия, оставляя лишь объемный вклад, пропорциональный $\int m(\mathbf{x}) d^2\mathbf{x}$ (см., например, работы [29, 30, 37]), и тем самым пренебрегают вкладами адсорбций Γ и Λ в термодинамические поверхностные и линейное натяжения. В этом случае, как видно из выражений (17), термодинамические поверхностные σ и линейное κ натяжения практически отождествляются с соответствующими избытками $\bar{f}$ и $\bar{f}$ свободной энергии Гельмгольца. Последовательное пренебрежение адсорбциями Γ , как мы покажем в разделе 2, упускает существенную часть зависимости краевого угла θ от радиуса/полуширины r основания капли.

В дальнейших рассуждениях мы будем вновь использовать большой термодинамический потенциал, подразумевая рассмотрение в рамках большого канонического ансамбля. В случаях, когда в системе фиксированы числа частиц $\{N_j\}$ каких-то из компонентов, можно будет считать независимыми переменными эти числа и находить значения химических потенциалов $\{\mu_j\}$ из уравнений вида (15).

1.4. От какой геометрической переменной зависит линейное натяжение?

При вариационном выводе обобщенного соотношения Юнга для осесимметричных (8) и цилиндрических (13) капель мы предполагали размерную зависимость термодинамического линейного натяжения, причем конкретно от радиуса/полуширины основания капли r . Производная $\partial\kappa/\partial r$ в итоге вошла в это уравнение в обоих случаях.

Ряд авторов включает в рассмотрение возможную зависимость линейного натяжения от краевого угла [13, 37, 38] либо одновременно от радиуса/полуширины основания капли и от краевого угла [6, 39].

При выводе условий равновесия можно ограничиваться только профилями капель в виде сферического/цилиндрического сегмента (что чаще всего и делают). В этом случае для получения уравнений на параметры равновесной капли достаточно найти условия, при которых равны ну-

лю частные производные большого термодинамического потенциала по двум независимым геометрическим переменным (r и θ , либо r и R , либо R и θ). Это приводит к двум уравнениям; в случае, если рассматривается возможная зависимость линейного натяжения лишь от r , эти уравнения вместе с геометрическим соотношением

$$r = R \sin \theta, \quad (20)$$

дают формулу Лапласа и обобщенное соотношение Юнга. При рассмотрении возможной зависимости линейного натяжения как от r , так и от θ , возникает дополнительное слагаемое в обобщенном соотношении Юнга, содержащее производную $\partial\kappa/\partial\theta$, которая, однако, при детальном анализе [39] оказывается связанной с производной $\partial\sigma^{\alpha\beta}/\partial R$. Так, при выборе поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности $\alpha\beta$ обе они оказываются равными нулю.

Формула Лапласа (7) или (12), полученная нами при рассмотрении условий равновесия в рамках вариационной задачи, не содержит производной $\partial\sigma^{\alpha\beta}/\partial R$, которая должна возникать там при произвольном выборе разделяющей поверхности [7, 39]. Это указывает на то, что в рассмотренной вариационной задаче мы имеем дело именно с поверхностью натяжения, и, как следует из выкладки работы [39], этому должно соответствовать $\partial\kappa/\partial\theta \equiv 0$. Мы ставим здесь знак тождественного равенства, т.к. это не дополнительное условие равновесия, оно должно выполняться “автоматически”. Таким образом, зависимость $\kappa(\{\mu_i\}, r, \theta)$ не может быть произвольной функцией r и θ .

Можно представить и другой аргумент. Если ограничиваться только профилями капель в виде сферического/цилиндрического сегмента, переменные r и θ не могут быть независимыми при задаваемом формулой Лапласа радиусе R . Однако этого ограничения нет в рассмотренной нами вариационной задаче. На первый взгляд это должно позволить рассматривать произвольные зависимости $\kappa(\{\mu_i\}, r, \theta)$ от переменных r и θ , а также приводить к появлению уравнения $\partial\kappa/\partial\theta = 0$ в качестве *еще одного* условия равновесия в дополнение к уже упомянутой формуле Лапласа и обобщенному соотношению Юнга [6]. Но очевидно, что для произвольной зависимости $\kappa(\{\mu_i\}, r, \theta)$ от переменных r и θ это приводит к, вообще говоря, несовместной системе из четырех уравнений с тремя неизвестными, т.к. еще должно выполняться геометрическое соотношение (20). В общем случае решение она будет иметь только если $\partial\kappa/\partial\theta \equiv 0$.

Сама же вариационная задача при невыполнении этого равенства как *тождественного* оказы-

вается некорректно поставленной, т.е. не имеющей решения на том классе функций (имеющих физический смысл профилей капель $m(x)$), для которых она поставлена. Действительно, несложно увидеть, что профиль, найденный ранее и удовлетворяющий формуле Лапласа и обобщенному соотношению Юнга, не будет соответствовать нулевой первой вариации функционала, если при этом краевой угол $\theta = \text{arctg}(-m'(r))$ не удовлетворяет (по некому совпадению) условию $\delta\kappa/\delta\theta = 0$. В общем же случае, когда $\delta\kappa/\delta\theta \neq 0$, можно немного изменять профиль $m(x)$ в малой окрестности слева от точки r так, чтобы на краю интервала соблюсти условие $\delta\kappa/\delta\theta = 0$. Таким путем можно за счет изменения значения линейного натяжения к формально *существенно* менять значение слагаемого $2\pi\kappa r$ в функционале $\Omega[m(x)]$, не меняя или почти не меняя значение остальных (интегральных) вкладов в него. Делая эту малую окрестность все меньше, можно стремиться первую вариацию функционала к нулю. Такая процедура приведет к профилю, имеющему специфическую сингулярность при $x = r$; регулярная часть профиля при этом будет совпадать с ранее найденным. Никакого физического смысла такое “решение” вариационной задачи, конечно же, не имеет.

Таким образом, приведенные аргументы поддерживают наш первоначальный выбор рассматривать линейное натяжение как функцию лишь $\kappa(\{\mu_i\}, r)$.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЙ И ЗАВИСИМОСТЬ КРАЕВОГО УГЛА ОТ РАЗМЕРА КАПЛИ

Давления, термодинамические поверхностные и линейное натяжения, входящие в выражение (2) и в выражения (3) и (9) для функционалов, также зависят от T и $\{\mu_i\}$, так что в формуле Лапласа (7) и (12), а также в обобщенном соотношении Юнга (8) и (13), строго говоря, все слагаемые в общем случае зависят от размера капли. Действительно, при заданных T и $\{\mu_i\}$ давления p^α и p^β определяются уравнениями состояния флюидных фаз, равновесный радиус кривизны R поверхности капли определяется формулой Лапласа (7) либо (12), а равновесный краевой угол — обобщенным соотношением Юнга (8) либо (13), в котором термодинамические поверхностные и линейное натяжения в общем случае также зависят от T и $\{\mu_i\}$. Ограничиваясь изотермическим случаем, мы можем не принимать во внимание зависимость величин от температуры T . Однако значение химических потенциалов $\{\mu_i\}$ для равновесной с паром капли будет определяться его

состоянием, т.е. набором значений $\{\mu_i\}$. Нам также будет интересен предел бесконечно большой капли $R \rightarrow \infty$, $r \rightarrow \infty$, соответствующий определенной точке на бинодали, а значит, равновесию макроскопических жидкой и паровой фаз (что соответствует $p^\alpha = p^\beta$). Будем рассматривать и эту определенную точку ($\{\mu_{i0}\}, T$) на бинодали, соответствующую предельному переходу к бесконечно большой капле в рассматриваемых условиях (это может быть фиксация состава капли, нерастворимость пассивного газа и т.п.). Удобно ввести отклонения значений химических потенциалов от их предельных значений

$$\delta\mu_i \equiv \mu_i - \mu_{i0}. \quad (21)$$

Здесь и далее нижний индекс “0” у физической величины относится к ее значению на бинодали, т.е. при равновесии макроскопических жидкой и паровой фаз (что соответствует $p^\alpha = p^\beta$, а значит, предельному случаю бесконечно большой капли $R \rightarrow \infty$, $r \rightarrow \infty$).

Из соотношений Гиббса–Дюгема $dp = \sum_i n_i d\mu_i$

для фаз α и β разность $p^\alpha - p^\beta$ несложно связать с величинами $\{\delta\mu_i\}$. Рассматривая систему вдали от критических точек/кривых жидкость–пар, считаем жидкость (фазу α) несжимаемой или слабосжимаемой и существенно более плотной, чем пар. Тогда с учетом условия равновесия на бинодали $p_0^\beta = p_0^\alpha$, легко получить

$$p^\alpha - p^\beta \approx \sum_i n_{i0}^\alpha \delta\mu_i. \quad (22)$$

Отсюда также следует для введенной в правой части (5) и используемой в (10) величины $\tilde{\mu}$:

$$\tilde{\mu} \approx \sum_i n_{i0}^\alpha \delta\mu_i / \sigma_0^{\alpha\beta}. \quad (23)$$

Беря различные значения химических потенциалов, мы получаем различные значения термодинамических поверхностных и линейного натяжений в обобщенных соотношениях Юнга (8) и (13). В пределе $\{\delta\mu_i \rightarrow +0\}$ имеем $R \rightarrow \infty$, $r \rightarrow \infty$, краевой угол равен его предельному значению θ_0 , которому соответствует прямая линия трехфазного контакта, а обобщенные соотношения Юнга (8) и (13) принимают вид классического уравнения Юнга для макроскопического краевого угла:

$$\sigma_0^{\alpha\beta} \cos \theta_0 = \sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}. \quad (24)$$

Нижний индекс “0” здесь, как и ранее, маркирует значение величины в заданной точке на бинодали, т.е. при $\{\mu_i = \mu_{i0}\}$.

Вычитая из классического уравнения Юнга (24) обобщенное соотношение Юнга (8), получаем для **осесимметричной капли**

$$\sigma_0^{\alpha\beta} \cos \theta_0 - \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \delta \Delta \sigma^\gamma + \kappa/r + \partial \kappa / \partial r, \quad (25)$$

где использована величина

$$\begin{aligned} \delta \Delta \sigma^\gamma &\equiv \Delta \sigma^\gamma - \Delta \sigma_0^\gamma, \quad \Delta \sigma^\gamma \equiv \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}, \\ \Delta \sigma_0^\gamma &\equiv \sigma_0^{\alpha\gamma} - \sigma_0^{\beta\gamma}. \end{aligned} \quad (26)$$

Здесь и в дальнейшем символ δ обозначает разность значения величины в текущем состоянии и ее значения в рассматриваемом предельном состоянии на бинодали (при $\{\mu_i = \mu_{i0}\}$).

Как правило, в литературе не уделяют внимания разнице между значениями поверхностных натяжений при различных значениях $\{\mu_i\}$, а также считают линейное натяжение постоянным и равным его предельному значению κ_0 для прямой линии трехфазного контакта, записывая обобщенное соотношение Юнга (8) в упрощенной форме

$$\sigma_0^{\alpha\beta} \cos \theta = \sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma} - \kappa_0/r, \quad (27)$$

которую разные авторы называют *модифицированным* или иногда *расширенным* уравнением Юнга. Входящие в него значения поверхностных и линейного натяжений относятся к бинодали, а значит, уже не зависят от размера капли. Вычитая это соотношение из “классического” уравнения Юнга (24), получаем соотношение

$$\cos \theta_0 - \cos \theta = \frac{\kappa_0}{\sigma_0^{\alpha\beta} r}, \quad (28)$$

которое широко используется для измерения линейного натяжения из наклона графика зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ [9, 8]. Выражение (28), как легко заметить, получается также из соотношения (25), если положить $\delta \Delta \sigma^\gamma = 0$, $\sigma^{\alpha\beta} = \sigma_0^{\alpha\beta} = \text{const}$, $\kappa \equiv \kappa_0 = \text{const}$.

Для оценки величины $\delta \Delta \sigma^\gamma$ воспользуемся обобщенным уравнением адсорбции Гиббса для межфазных поверхностей $\beta\gamma$ и $\alpha\gamma$, которое является вариантом “классического” уравнения адсорбции Гиббса для твердых поверхностей [36, 40, 41]:

$$\begin{aligned} d\sigma = -\bar{s}dT + (\hat{\gamma} - \hat{\sigma}) : (d\hat{e} - d\hat{N}_j/N_j) - \\ - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \end{aligned} \quad (29)$$

где $\bar{s}$ — удельный поверхностный избыток энтропии, $\hat{\gamma}$ — тензор механического поверхностного натяжения (удельный поверхностный избыток тензора напряжений), $\hat{e}$ — поверхностный тензор деформации, $\hat{1}$ — единичный тензор, $\hat{N}_j$ — массовый тензор смещения, показывающий изменение количества неподвижного компонента j твердой фазы в разных направлениях (см. детальное разъяснение в [41]), $N_j \equiv \text{Tr } \hat{N}_j$ — количество вещества (число молекул/атомов) неподвижного ком-

понента j в твердой фазе; нижний индекс i нумерует только подвижные компоненты; двоеточие означает бискалярное произведение тензоров. Для недеформируемого твердого тела (или твердого тела с заданной, не меняющейся деформацией) постоянной массы (в пределах, заданных разделяющими поверхностями) $d\hat{e} = 0$, $d\hat{N}_j = 0$, и уравнение (29) обретает форму “классического” уравнения адсорбции Гиббса, каким его записывают для разделяющих поверхностей между флюидными фазами:

$$d\sigma = -\bar{s}dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (30)$$

Положим, что твердая фаза подложки не содержит подвижных компонентов, пренебрежем зависимостью тензора деформации подложки во всех точках от размера сидячей капли и химических потенциалов молекул флюида. Выбирая положение разделяющих поверхностей $\beta\gamma$ и $\alpha\gamma$ таким образом, чтобы они были эквимолекулярными по отношению к неподвижному компоненту j твердого тела (и полагая, что они будут компланарны), запишем тогда для нашей системы в изотермических условиях

$$d\Delta \sigma^\gamma = \sum_i (\Gamma_i^{\beta\gamma} - \Gamma_i^{\alpha\gamma}) d\mu_i. \quad (31)$$

Интегрируя это уравнение от значения μ_0 на бинодали до текущих значений μ_i , получаем

$$\begin{aligned} \delta \Delta \sigma^\gamma &= \sum_i \int_{\mu_0}^{\mu_i} (\Gamma_i^{\beta\gamma} - \Gamma_i^{\alpha\gamma}) d\mu_i' \approx \\ &\approx \sum_i (\Gamma_{i0}^{\beta\gamma} - \Gamma_{i0}^{\alpha\gamma}) \delta \mu_i = O(\bar{\mu}). \end{aligned} \quad (32)$$

Приближенное равенство соответствует асимптотическому выражению для достаточно малых значений $\delta \mu_i$, нижний индекс “0” относится, как обычно, к значениям величин при $\{\mu_i = \mu_{i0}\}$, соответствующим предельному состоянию на бинодали.

Для оценки влияния поправки на изменение поверхностного натяжения $\sigma^{\alpha\gamma}$ с изменением μ_i воспользуемся уравнением адсорбции Гиббса для межфазной поверхности $\alpha\beta$ между жидкой и паровой фазами. Поскольку исходные функционалы и условия равновесия были получены для поверхности натяжения³ в качестве разделяющей поверхности $\alpha\beta$, т.е. $\partial \sigma^{\alpha\beta} / \partial R = 0$, и уравнение адсорбции Гиббса в изотермическом случае имеет вид

$$d\sigma^{\alpha\beta} = -\sum_i \Gamma_i^{\alpha\beta} d\mu_i, \quad (33)$$

³ См. подробное обсуждение условий равновесия для произвольного выбора разделяющей поверхности $\alpha\beta$ в статьях [7, 39] и обзоре [36].

то при интегрировании, аналогично (32), имеем

$$\delta\sigma^{\alpha\beta} \equiv \sigma^{\alpha\beta} - \sigma_0^{\alpha\beta} \approx -\sum_i \Gamma_{i0}^{\alpha\beta} \delta\mu_i = O(\tilde{\mu}). \quad (34)$$

Перепишем соотношение (25) в виде

$$\sigma_0^{\alpha\beta} (\cos \theta_0 - \cos \theta) = \delta\Delta\sigma^\gamma + \delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta + \kappa/r + \partial\kappa/\partial r \approx \delta\Delta\sigma^\gamma + \delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta_0 + \kappa/r + \partial\kappa/\partial r. \quad (35)$$

Последнее приближенное выражение получено в предположении, что поправка $\delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta$ мала вследствие относительной малости $\delta\sigma^{\alpha\beta}$ или/и отлечения $\cos \theta$ от $\cos \theta_0$ (это верно, в частности, в пределе достаточно больших капель). Погрешность этого приближения можно оценить как $O(\tilde{\mu}^2)$.

Для оценки слагаемого κ/r в правой части обобщенного соотношения Юнга (8) и соотношений (25), (27) и (35) для осесимметричной сидячей капли сопоставим формулу Лапласа (7), геометрическое соотношение (20) и формулу (23). Это даст асимптотическое выражение для достаточно больших капель:

$$\frac{\kappa}{r} = \frac{\kappa\tilde{\mu}}{2 \sin \theta} \approx \frac{\kappa_0}{2\sigma_0^{\alpha\beta} \sin \theta_0} \sum_i n_{i0}^{\alpha} \delta\mu_i = O(\tilde{\mu}). \quad (36)$$

Таким образом, видим, что слагаемые $\delta\Delta\sigma^\gamma$, $\delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta$ и κ/r в правой части соотношения (35) первого порядка по $\tilde{\mu}$ или $1/r$. Для не слишком малых капель поправка $\delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta$ должна быть мала, что должно обеспечиваться чрезвычайной малостью длины Толмена по сравнению с характерными значениями радиуса кривизны R мениска капли. Можно ожидать также ее малость по сравнению с $\delta\Delta\sigma^\gamma$, например, для свободной поверхности $\beta\gamma$, покрытой полимолекулярной адсорбционной или смачивающей пленкой (что даст большие значения $\sum_i (\Gamma_{i0}^{\beta\gamma} - \Gamma_{i0}^{\alpha\gamma})$ по сравнению с $\sum_i \Gamma_{i0}^{\alpha\beta}$), как это происходит, например, при зарождении сидячих капель на поверхности стекла в пересыщенных парах воды и спиртов и ряде других случаев [42, 43].

Для цилиндрической капли обобщенное соотношение Юнга (13) также переходит в “классическое” уравнение Юнга (24) для макроскопического краевого угла в пределе $\{\delta\mu_i \rightarrow +0\}$, т.е. $r \rightarrow \infty$, в котором $\partial\kappa/\partial r \rightarrow 0$ [35, 36]. Аналогом соотношений (25) и (35) здесь будут такие же соотношения без слагаемого κ/r в правой части:

$$\sigma_0^{\alpha\beta} \cos \theta_0 - \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \delta\Delta\sigma^\gamma + \partial\kappa/\partial r, \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \sigma_0^{\alpha\beta} (\cos \theta_0 - \cos \theta) &= \delta\Delta\sigma^\gamma + \delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta + \partial\kappa/\partial r \approx \\ &\approx \delta\Delta\sigma^\gamma + \delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta_0 + \partial\kappa/\partial r. \end{aligned} \quad (38)$$

Для оценки слагаемого $\partial\kappa/\partial r$ в правой части обобщенного соотношения Юнга (8) и соотношений (25) и (35) для осесимметричной сидячей капли, а также обобщенного соотношения Юнга (13) и соотношений (37) и (38) для цилиндрической капли воспользуемся уравнением линейной адсорбции — аналогом соотношения Гиббса—Дюгема и уравнения адсорбции Гиббса для линии трехфазного контакта [41, 44]. Будем полагать, что для нашей системы с учетом ранее использованных в (31) предположений о деформациях твердой подложки и выборе разделяющих поверхностей это уравнение будет иметь такой же вид, как и для системы, состоящей только из флюидных фаз [7]:

$$d\kappa = -\bar{s}dT - \sum_i \Lambda_i d\mu_i + \frac{\partial\kappa}{\partial r} dr, \quad (39)$$

где $\bar{s}$ — удельный (на единицу длины линии трехфазного контакта) линейный избыток энтропии; слагаемое с ним будет отсутствовать в рассматриваемом изотермическом случае. Слагаемое $(\partial\sigma/\partial R) dR$, аналогичное $(\partial\kappa/\partial r) dr$, отсутствует в уравнениях адсорбции Гиббса: как в (29) и (30) для плоской межфазной поверхности, так как $\partial\sigma/\partial R \rightarrow 0$ в пределе $\{\delta\mu_i \rightarrow +0\}$ (т.е. $R \rightarrow \infty$), так и в (33) для искривленной поверхности $\alpha\beta$, так как для выбранной поверхности натяжения $\partial\sigma/\partial R = 0$. Выбором же трех разделяющих поверхностей $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ положение линии трехфазного контакта зафиксировано, и в общем случае для нее $\partial\kappa/\partial r \neq 0$ [7, 36].

Отметим, что в литературе можно встретить использование обобщенного соотношения Юнга (8) с полной производной $d\kappa/dr$ вдоль состояний равновесия капель вместо частной производной $\partial\kappa/\partial r$ [45]. Из уравнения (39) видно, что пренебрежение линейными адсорбциями Λ_i (или их игнорирование, как, например, при минимизации свободной энергии Гельмгольца (14) при условии постоянства числа частиц с учетом лишь объемных вкладов в (15)) как раз соответствует в изотермическом случае отождествлению производных $d\kappa/dr$ и $\partial\kappa/\partial r$.

Полагая, что для линейного натяжения κ и линейных адсорбций Λ_i , выраженных как функции равновесного радиуса⁴ (полуширины основания) r ,

⁴ Т.е. вдоль линии (“траектории”) равновесных состояний системы в задаваемых (например, экспериментом) условиях $r(\{\mu_i\})$.

можно записать асимптотические (при $\{\delta\mu_i \rightarrow +0\}$) оценки

$$\begin{aligned}\kappa &= \kappa_0 + O(\ddot{\mu}) = \kappa_0 + O(r^{-1}), \\ \Lambda_i &= \Lambda_{i0} + O(\ddot{\mu}) = \Lambda_{i0} + O(r^{-1}),\end{aligned}\quad (40)$$

с конечными предельными значениями κ_0 и Λ_{i0} , получаем из (39) с учетом формулы Лапласа (7) или (12), геометрического соотношения (20) и выражения (23)

$$\frac{\partial \kappa}{\partial r} = \frac{d\kappa}{dr} - \sum_i \Lambda_i \left(\frac{dr}{d\mu_i} \right)^{-1} = O(\ddot{\mu}^2) = O(r^{-2}). \quad (41)$$

Действительно, из оценки (40) следует, что вдоль состояний равновесия $d\kappa/dr = O(r^{-2}) = O(\ddot{\mu}^2)$. Из формулы Лапласа (7) или (12), геометрического соотношения (20) и выражения (23) следует

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial \mu_i} &= -\frac{k \sin \theta_0}{\ddot{\mu}^2} \frac{d\ddot{\mu}}{d\mu_i} \approx \\ &\approx -\frac{k \sin \theta_0}{\ddot{\mu}^2} \sum_j n_{j0}^\alpha \frac{d\mu_j}{d\mu_i} = O(\ddot{\mu}^{-2}),\end{aligned}\quad (42)$$

где $k = 2$ для осесимметричных, $k = 1$ для цилиндрических капель, и в общем случае эта величина не равна нулю. Индекс j здесь и в дальнейших формулах пробегает все те же значения, что индекс i . Тогда $\sum_i \Lambda_i (dr/d\mu_i)^{-1} = O(r^{-2}) = O(\ddot{\mu}^2)$.

Таким образом, пренебрежение слагаемым $\partial \kappa / \partial r$ оправдано в асимптотическом пределе сравнительно больших капель [7], в то время как пренебрежение эффектами адсорбции (отличием от нуля поправок $\delta\Delta\sigma^\gamma$ и $\delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta$) без каких-либо оценок нельзя считать оправданным.

Соотношение (28) часто используют для измерения линейного натяжения κ_0 по наклону зависимости $\cos \theta$ от кривизны линии трехфазного контакта $1/r$ для осесимметричных сидячих капель. В большинстве экспериментов для микронных и субмикронных сидячих капель эта зависимость в пределах погрешностей измерений линейна. Вместе с тем, неоправданное пренебрежение эффектами адсорбции не дает возможности считать, что измеряемая таким образом величина в действительности равна линейному натяжению κ_0 . Дифференцируя правую часть выражения (35) по $1/r = \ddot{\mu}/(2 \sin \theta)$, можно показать аналогично тому, как было сделано при выводе (41) и (42), что реальный наклон графика зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ в асимптотическом пределе $\{\mu_i\} \rightarrow \{\mu_{i0}\}$ (что соответствует $r \rightarrow \infty$) будет равен

$$\begin{aligned}-\frac{\kappa_0}{\sigma_0^{\alpha\beta}} - 2 \sin \theta_0 \sum_i (\Gamma_{i0}^{\beta\gamma} - \Gamma_{i0}^{\alpha\gamma} - \Gamma_{i0}^{\alpha\beta} \cos \theta_0) \times \\ \times \left(\sum_j n_{j0}^\alpha \frac{d\mu_j}{d\mu_i} \right)^{-1}.\end{aligned}\quad (43)$$

Первое слагаемое здесь обусловлено эффектом линейного натяжения, а второе — эффектами адсорбции на межфазных поверхностях. В работе [46] справедливо отмечено, что одного лишь эффекта адсорбции, в принципе, может быть достаточно для объяснения наличия зависимости $\cos \theta$ от $1/r$. В реальности эти эффекты неразделимы и присутствуют одновременно.

Для **цилиндрических капель** линейное натяжение не даст линейной по $1/r$ поправки к косинусу краевого угла, так что наклон графика зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ будет обеспечиваться только эффектами адсорбции на межфазных поверхностях и в асимптотическом пределе $\{\mu_i\} \rightarrow \{\mu_{i0}\}$ (что соответствует $r \rightarrow \infty$) равен

$$-\sin \theta_0 \sum_i (\Gamma_{i0}^{\beta\gamma} - \Gamma_{i0}^{\alpha\gamma} - \Gamma_{i0}^{\alpha\beta} \cos \theta_0) \left(\sum_j n_{j0}^\alpha \frac{d\mu_j}{d\mu_i} \right)^{-1}. \quad (44)$$

Отметим, что в многокомпонентном случае входящие в выражения (43) и (44) слагаемые, определяемые эффектами адсорбции, зависят не только от температуры T и значений химических потенциалов $\{\mu_{i0}\}$ “предельной” точки $\{\mu_{i0}\}$ на бинади, но и, вообще говоря, от “траектории” в пространстве химических потенциалов $\{\mu_i\}$, по которому капли “приближаются” к $\{\mu_{i0}\}$. Это видно из наличия производных $d\mu_j/d\mu_i$ вдоль “траектории” в выражениях (43) и (44).

Следует отметить, что упрощенное описание осесимметричных сидячих капель уравнениями (7) и (28) весьма распространено. В тех случаях, когда требуется описывать краевые углы не слишком малых капель, уравнение (28) можно воспринимать как асимптотическую форму точных соотношений (25) и (35) с коэффициентом в правой части, равным не $\kappa_0/\sigma_0^{\alpha\beta}$, а выражению (43), взятому с обратным знаком. Для меньших капель, а также для описания таких термодинамических величин как работа образования необходимо учитывать зависимости поверхностных натяжений от химического потенциала, а также, вообще говоря, нелинейный характер зависимости $\cos \theta$ от $1/r$.

Отсутствие линейного натяжения в асимптотическом выражении (44) для наклона графика зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ для цилиндрических капель делает отчасти обоснованным используемое в ряде работ [18, 19] предположение, что моделирование именно цилиндрических капель позво-

ляет исключить влияние линейного натяжения на краевой угол сидячих капель. Вместе с тем, видим, что влияние адсорбции на межфазных поверхностях остается, и именно оно обуславливает наличие размерной зависимости $\cos \theta$ уже в первом порядке по $1/r$. В более высоких порядках по $1/r$ влияние на величину краевого угла будет оказывать также и линейное натяжение вследствие наличия слагаемого $\partial \kappa / \partial r$ в соотношении (37).

2.1. Результаты для однокомпонентного флюида

В случае, когда флюидные фазы α и β состоят из частиц одного компонента, полученные результаты выглядят и могут быть интерпретированы наиболее просто [25]. Сама система в рассматриваемых условиях заданного значения химического потенциала частиц пара/жидкости представляет собой критическую каплю при нуклеации пересыщенного пара на частично смачиваемой твердой подложке. Значение химического потенциала μ связано с пересыщением пара $\zeta \equiv n^\beta / n_0^\beta - 1$ как

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln(1 + \zeta), \quad (45)$$

где k_B – постоянная Больцмана, μ_0 – значение химического потенциала на бинодали при рассматриваемой температуре. В однокомпонентном флюиде при заданной температуре состояние системы определяется единственной переменной μ , отклонение $\delta \mu$ которой от значения μ_0 (сравните с (21)) будет в асимптотическом пределе больших капель прямо пропорциональным малому параметру $\tilde{\mu}$, определенному в формуле (5) (сравните с (23)):

$$\tilde{\mu} \approx n_0^\alpha \delta \mu / \sigma_0^{\alpha\beta}. \quad (46)$$

Асимптотическая оценка (32) величины $\delta \Delta \sigma^\gamma$ примет вид

$$\delta \Delta \sigma^\gamma = \int_{\mu_0}^{\mu} (\Gamma^{\beta\gamma} - \Gamma^{\alpha\gamma}) d\mu_i' \approx (\Gamma_0^{\beta\gamma} - \Gamma_0^{\alpha\gamma}) \delta \mu = O(\tilde{\mu}), \quad (47)$$

оценка (36) величины κ/r – вид

$$\frac{\kappa}{r} = \frac{\kappa \tilde{\mu}}{2 \sin \theta} \approx \frac{\kappa_0 n_0^\alpha \delta \mu}{2 \sigma_0^{\alpha\beta} \sin \theta} = O(\tilde{\mu}). \quad (48)$$

Выражение (47) для величины $\delta \Delta \sigma^\gamma \equiv (\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}) - (\sigma^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\beta\gamma})$ проще интерпретировать в однокомпонентном случае. Изменение каждого из термодинамических поверхностных натяжений твердое тело–флюид определяется адсорбцией флюида на поверхности. В случае однокомпонентного “летучего” флюида равновесная поверхность твердого тела, находящегося в кон-

такте с паром (поверхность $\beta\gamma$) представляет собой спонтанно образующуюся метастабильную пленку конденсата. Величина адсорбции (или толщины этой пленки), однозначно определяемая значением $\delta \mu$, разумеется, влияет на равновесное значение поверхностного натяжения⁵ (см. также нашу работу [25], содержащую результаты модельных расчетов для осесимметричной капли через межповерхностный потенциал/изотерму расклинивающего давления в жидких пленках на твердой подложке).

Оценка (34) для величины $\delta \sigma^{\alpha\beta} \equiv \sigma^{\alpha\beta} - \sigma_0^{\alpha\beta}$ в однокомпонентном случае примет вид

$$\delta \sigma^{\alpha\beta} \equiv \sigma^{\alpha\beta} - \sigma_0^{\alpha\beta} \approx -\Gamma_0^{\alpha\beta} \delta \mu = O(\tilde{\mu}). \quad (49)$$

Наклон графика зависимости $\cos \theta$ от $1/r$, выражаемый формулой (43) для осесимметричной капли и формулой (44) для цилиндрической капли, в однокомпонентном случае будет равен

$$-\kappa_0 / \sigma_0^{\alpha\beta} - 2 \sin \theta_0 (\Gamma_0^{\beta\gamma} - \Gamma_0^{\alpha\gamma} - \Gamma_0^{\alpha\beta} \cos \theta_0) / n_0^\alpha \quad (50)$$

для осесимметричной капли и

$$-\sin \theta_0 (\Gamma_0^{\beta\gamma} - \Gamma_0^{\alpha\gamma} - \Gamma_0^{\alpha\beta} \cos \theta_0) / n_0^\alpha \quad (51)$$

для цилиндрической капли.

Авторы работ, где в классическом или обобщенном соотношении Юнга учитывается влияние зависимости поверхностного натяжения $\sigma^{\alpha\beta}$ от размера капли, как правило, применяют [13, 18, 39, 47] асимптотическую формулу такой зависимости [48, 49]:

$$\sigma^{\alpha\beta} \approx \sigma_0^{\alpha\beta} \left(1 - \frac{k \delta_T^{\alpha\beta}}{R} \right), \quad (52)$$

где $k = 2$ для осесимметричных, $k = 1$ для цилиндрических капель, а $\delta_T^{\alpha\beta}$ – длина Толмена, которую можно связать с адсорбцией и плотностями чисел частиц в фазах α и β на бинодали [48]:

$$\delta_T^{\alpha\beta} = \frac{\Gamma_0^{\alpha\beta}}{n_0^\alpha - n_0^\beta} \approx \frac{\Gamma_0^{\alpha\beta}}{n_0^\alpha}. \quad (53)$$

С учетом этого соотношения получающаяся для осесимметричной капли поправка на размерную зависимость поверхностного натяжения $\sigma^{\alpha\beta}$ в работе [39] совпадает с полученной нами в выражении (50). Следует, однако, отметить, что для до-

⁵ Изменение $\sigma^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\beta\gamma}$ равновесного поверхностного натяжения твердое тело–пар для конденсирующегося пара можно найти из межповерхностного потенциала/изотермы расклинивающего давления [25, 26]. Оценку разницы поверхностных натяжений/коэффициента растекания для “голой” и равновесной поверхностей твердого тела можно провести с использованием начального участка модельной изотермы адсорбции [51, 52].

статочны малых капель асимптотическая формула (52) является плохим приближением и должна быть заменена на формулу, в которой добавляется квадратичный по кривизне вклад [49, 53–55].

3. ОБСУЖДЕНИЕ

Подведем итоги проведенного выше термодинамического анализа условий равновесия сидячей капли и зависимости $\cos \theta$ от $1/r$, где r означает радиус основания в случае осесимметричной капли и его полуширину в случае цилиндрической. Условиями равновесия сидячей капли являются формула Лапласа ((7) для осесимметричной капли и (12) для цилиндрической) и обобщенное соотношение Юнга ((8) для осесимметричной капли и (13) для цилиндрической). Последнее указывает на зависимость $\cos \theta$ от r (чаще рассматривают зависимость от кривизны $1/r$), причем как явную (из-за наличия члена κ/r в соотношении (8) и члена $\partial\kappa/\partial r$ в соотношениях (8) и (13)), так и неявную — через зависимости всех поверхностных и линейного натяжений от значений $\{\mu_i\}$ химических потенциалов компонентов, при том что и равновесный размер (а значит и значение r) капли также определяется $\{\mu_i\}$. Как показал термодинамический анализ, в главном порядке по $1/r$ основные поправки к макроскопическому значению $\cos \theta_0$ определяются зависимостями поверхностных натяжений от $\{\mu_i\}$ (что физически определяется влиянием адсорбции на межфазных границах), а также — но только для осесимметричной капли — наличием ненулевого линейного натяжения κ_0 в пределе макроскопической капли, т.е. прямой линии трехфазного контакта. В случае цилиндрической капли поправка, даваемая членом κ/r обобщенного соотношения Юнга, отсутствует.

Отметим также наличие в многокомпонентном случае производных $d\mu_j/d\mu_i$ вдоль “траектории” капель в пространстве химических потенциалов $\{\mu_i\}$ в выражениях (43) и (44) для наклона графика зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ в асимптотическом пределе $\{\mu_i\} \rightarrow \{\mu_{i0}\}$ бесконечно больших капель. Эти относительные изменения химических потенциалов могут выражать, в частности, влияние изменения состава капли на краевой угол. Следует принимать это во внимание, интерпретируя зависимость $\cos \theta$ от $1/r$, полученную в результате измерений или моделирования в многокомпонентном случае. Более детальный анализ требует конкретизации выражений для зависимостей химических потенциалов в смесях от плотности числа молекул/атомов, что уже выходит за рамки настоящей работы.

Для сидячих капель меньшего размера (речь на практике тут уже о наноразмерных каплях, которые в настоящее время доступны скорее для моделирования, чем для прямых измерений) становится важной размерная зависимость буквально всех членов обобщенного соотношения Юнга. И здесь наличие *явной* размерной зависимости линейного натяжения порождает отдельное слабое $\partial\kappa/\partial r$, которое следует обсудить подробнее.

Выбор геометрической переменной, от которой может/должно зависеть линейное натяжение сидячей капли, кажется довольно формальным вопросом, пока рассмотрение ограничивается сферическими или цилиндрическими сегментами (как это, например, было сделано нами в работе [7] для осесимметричной капли). При этом выбор в некотором смысле более “локальной” переменной θ кажется даже более логичным, особенно в случае цилиндрической капли, у которой линия трехфазного контакта остается прямой при любых значениях r . Однако, как мы увидели, при более общей вариационной постановке задачи, когда равновесная форма капли не предполагается заранее известной, выбор переменной θ оказывается крайне неудачным и приводит к некорректно поставленной вариационной задаче. Это не является чисто технической проблемой, а, напротив, указывает на то, что явная зависимость $\kappa(\theta)$ не может реализовываться в физической системе. Действительно, зависимость $\kappa(\theta)$ должна при произвольном значении угла θ порождать некоторую силу, стремящуюся изменить этот угол, искажая профиль капли настолько *локально*, насколько это возможно (ибо форма профиля в виде сегмента сферы или кругового цилиндра определяется соответствующим уравнением Эйлера–Лагранжа, а изменение радиуса/полуширины основания капли r также влияет на значение функционала и при этом может быть сделано *независимо* от изменения θ). И лишь при тех значениях θ , для которых $\partial\kappa/\partial\theta = 0$, эта сила исчезает. Это порождает в общем случае нефизическую сингулярность формы профиля вблизи линии трехфазного контакта либо предполагает наличие *отдельного* условия равновесия $\partial\kappa/\partial\theta = 0$. Последнее приводит к, вообще говоря, несовместной системе уравнений, т.к. число уравнений становится больше числа неизвестных.

В связи со сделанным выводом о некорректности рассмотрения зависимости $\kappa(\theta)$ встает вопрос об интерпретации результатов, где такая зависимость получена в явном виде для линейного натяжения (см., например, работу [38]) или эффективного линейного натяжения [6]. Возможно, в таких случаях зависимость следует интерпретировать как $\kappa(\arcsin(r/R))$, рассматривая ее уже как явную зависимость κ от r .

Само наличие ненулевого члена $\partial\kappa/\partial r$ можно проверить, вычисляя независимо поверхностные натяжения (для осесимметричной капли также линейное натяжение и радиус основания сидячей капли) в рамках какой-либо модели. Так, нами это было проделано [25] для осесимметричных капель в рамках модели, описывающей сидячую каплю как жидкую пленку переменной толщины, а специфические свойства тонких жидких пленок учитывались модельным короткодействующим межповерхностным потенциалом, связанным с изотермой расклинивающего давления. Результаты подтвердили как наличие дополнительной поправки к косинусу краевого угла, которую мы связываем с производной $\partial\kappa/\partial r$, так и второй порядок ее малости по $1/r$. Результаты расчетов $\partial\kappa/\partial r$, $d\kappa/dr$ и линейной адсорбции Λ также находились в согласии с уравнением линейной адсорбции (39), что, впрочем, не вошло в текст публикации.

В некоторых работах (см., например, [47]), следуя анализу [39], используют обобщенное соотношение Юнга, содержащее производную $\partial\kappa/\partial\theta$ и, в общем случае, одновременно с этим производную $\partial\kappa/\partial r$. Сопоставляя соотношения, полученные в [39], с результатами настоящей работы, следует, прежде всего, сделать два предварительных замечания.

1. Из двух рассматриваемых в [39] определений линейного натяжения сидячей капли с нашим определением совпадает величина, обозначенная как τ_w и соответствующая учету поверхностного вклада $\sigma^{\alpha\gamma}A^{\alpha\gamma}$ (в наших обозначениях) в большой термодинамический потенциал системы с термодинамическим поверхностным натяжением $\sigma^{\alpha\gamma}$, вычисленным при текущем значении давления p^α в капле, отличном от давления p^β в парогазовой среде.

2. Соотношения в работе [39] получены для произвольных разделяющих поверхностей, в то время как мы сделали определенный выбор. Так, в качестве разделяющей поверхности $\alpha\beta$ мы выбрали *поверхность натяжения*, для которой $\partial\sigma^{\alpha\beta}/\partial R = 0$. Используемая в работе [39] величина $\partial\kappa/\partial\theta$ ($d\tau_w/d\theta$ в обозначении этой работы) не является независимой, а связана с производной $\partial\sigma^{\alpha\beta}/\partial R$ ($d\sigma_{\alpha\beta}/dR$ в обозначении этой работы) соотношением (6.44):

$$\sin^2 \theta \frac{\partial\kappa}{\partial\theta} = \frac{r^2}{2} \frac{\partial\sigma^{\alpha\beta}}{\partial R},$$

так что для поверхности натяжения обе величины обращаются в нуль.

Таким образом, использование ненулевой производной $\partial\kappa/\partial\theta$ оправдано лишь при выборе разделяющей поверхности $\alpha\beta$, отличной от поверхности натяжения. Это также предполагает появление дополнительного ненулевого слагаемого $\partial\sigma^{\alpha\beta}/\partial R$ в формуле Лапласа. Величину $\partial\kappa/\partial r$ при этом по-прежнему необходимо учитывать в точной записи обобщенного соотношения Юнга.

Обсуждаемая нами в настоящей работе поправка первого порядка по $1/r$ к $\cos \theta$, связанная с наличием адсорбции на межфазных поверхностях (конкретно, твердое тело–флюиды), ранее обсуждалась в работе [46] как в принципе достаточная для описания размерной зависимости краевого угла осесимметричной сидячей капли даже без привлечения линейного натяжения. Понятно, что на практике невозможно исключить линейное натяжение из реальной системы, поэтому будут действовать оба эффекта (в случае цилиндрической капли только эффекты адсорбции и дают поправку первого порядка по $1/r$ к $\cos \theta$, в то время как линейное натяжение должно влиять на $\cos \theta$ лишь во втором порядке малости по $1/r$). Результаты расчетов для модели в нашей работе [25] подтверждают наличие описанных двух поправок первого порядка малости по $1/r$. Особенность модели порождает лишь одну поправку, связанную с адсорбцией $\Gamma^{\beta\gamma}$ (величины адсорбции $\Gamma^{\alpha\beta}$ и $\Gamma^{\alpha\gamma}$ равны нулю в рамках используемой модели). К выводу о сопоставимых эффектах адсорбции ($\Gamma^{\alpha\gamma}$ и $\Gamma^{\beta\gamma}$) и линейного натяжения пришли также авторы недавней работы [50], исследовавшие методом Монте-Карло сидячие капли в рамках модели решеточного газа.

В настоящей работе мы включили в рассмотрение влияние адсорбции на всех трех межфазных поверхностях на величину косинуса краевого угла. В более ранних работах [25, 26] мы пренебрегали зависимостью поверхностного натяжения $\sigma^{\alpha\beta}$ от кривизны свободной поверхности $\alpha\beta$ рассматриваемых капель, имея в виду в первую очередь сидячие капли, формирующиеся на поверхности прекурсорной адсорбционной/смачивающей пленки. Для полярных жидкостей толщина такой пленки (и соответствующая ей адсорбция $\Gamma^{\beta\gamma}$) будет весьма большой (для воды на поверхности кварца, стекла и т.п. толщина такой пленки может достигать почти 1 нм [42, 43], что на порядки превышает длину Толмена). Однако в работах по молекулярному моделированию сидячих капель зачастую отсутствует какая-либо адсорбционная пленка на поверхности твердого тела, а изучаемые капли очень малы, радиусы кривизны свободной поверхности $\alpha\beta$ для них могут

быть уже одного порядка с длиной Толмена. Это придает смысл включению соответствующей поправки $\delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta$ в точные выражения соотношений (35) и (38). Замена этой поправки на приближенную $\delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta_0$ формально дает погрешность того же порядка $O(\tilde{\mu}^2) = O(r^{-2})$, что и слагаемое $\partial\kappa/\partial r$, а также поправки этого порядка в остальных слагаемых в правой части соотношений (35) и (38). Однако использование такого менее точного выражения для поправки $\delta\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta$ может иметь смысл даже в более высоких порядках по $\tilde{\mu}$ (или $1/r$), когда эта поправка мала по сравнению с другими. В любом случае выражения (43) и (44) для наклона графика зависимости $\cos \theta$ от $1/r$, как и их формы (50) и (51) для однокомпонентного флюида, получены в рамках линейного приближения по $\tilde{\mu}$ (или $1/r$) и в этом порядке являются точными. Получение выражений в более высоких порядках по $\tilde{\mu}$ (или $1/r$) требует контроля вывода всех используемых формул, т.к. многие из применяемых выражений справедливы лишь в первом порядке по $\tilde{\mu}$ (или $1/r$).

Следует отдельно отметить, что при анализе результатов измерений или моделирования для малых капель очень важным является вопрос о выборе плоскости, в которой расположены разделяющие поверхности $\alpha\gamma$ (подложка–жидкость) и $\beta\gamma$ (подложка–газ) [47]. Поправки в (43) и (44) к $\cos \theta_0$, связанные с адсорбцией, будут того же порядка, что и изменение $\cos \theta$ при сдвиге плоскости разделяющих поверхностей $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ на величину, сопоставимую с толщиной адсорбционных слоев. Возможно, именно это дает объяснение, почему в работе [18] даже при наличии адсорбции на поверхности подложки в моделируемой системе не наблюдается заметных поправок к краевому углу достаточно больших цилиндрических капель, которые нельзя было бы объяснить одним лишь влиянием адсорбции на свободной поверхности жидкость–пар с рассчитанной для модельного флюида длиной Толмена.

Напомним, что в настоящей работе мы фиксировали положение плоскости разделяющих поверхностей $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ условием эквимолекулярности по неподвижному компоненту твердой подложки, что связано с существенным упрощением при таком выборе обобщенного уравнения адсорбции Гиббса (29) для твердой подложки. Иной выбор плоскости этих разделяющих поверхностей может диктоваться соображениями удобства [25], но в связи со сложной структурой уравнения (29) требует, на наш взгляд, отдельного рассмотрения в духе работ [31, 32] — более детального, чем это сделано в работе [39].

Настоящая статья представляет собой расширенное изложение термодинамической части доклада, сделанного на V Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике в сентябре 2018 г. Д.В. Татьянаенко благодарит П.В. Проценко из Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова за ценные вопросы и замечания при обсуждении доклада.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-53-50015 ЯФ_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young T. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1805. V. 95. P. 65.
2. Веселовский В.С., Перцов В.Н. // Журн. физ. химии. 1936. Т. 8. С. 245.
3. Щербаков Л.М., Рязанцев П.П. // Исследования в области поверхностных сил. Сборник докладов на Второй конференции по поверхностным силам. М.: Наука, 1964. С. 26.
4. Pethica A.B. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 62. P. 567.
5. Boruvka L., Neumann A.W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 5464.
6. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. С. 704.
7. Rusanov A.I., Shchekin A.K., Tatyanyenko D.V. // Colloids Surf. A. 2004. V. 250. P. 263.
8. Law B.M., McBride S.P., Wang J.Y., Paneru G., Betelu S., Takata Y., Flanders B., Bresme F., Takiue T., Aratono M. // Progr. Surf. Sci. 2017. V. 92. P. 1.
9. Amirfazli A., Kwok D., Gaydos J., Neumann A. // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 205. P. 1.
10. Checco A., Guenoun P., Daillant J. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. 186101.
11. Khalkhali M., Kazemi N., Zhang H., Liu Q. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. 114704.
12. Jiang H., Müller-Plathe F., Panagiotopoulos A.Z. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. 084708.
13. Kanduč M., Eixeres L., Liese S., Netz R.R. // Phys. Rev. E. 2018. V. 98. 032804.
14. Scocchi G., Sergi D., D'Angelo C., Ortona A. // Phys. Rev. E. 2011. V. 84. 061602.
15. Merabia S., Pagonabarraga I. // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 20. P. 209.
16. Peng H., Birkett G.R., Nguyen A.V. // Mol. Simul. 2014. V. 40. P. 934.
17. Zhang J., Leroy F., Müller-Plathe F. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. 046101.
18. Kanduč M. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. 174701.
19. Vanzo D., Bratko D., Luzar A. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. 034707.
20. Isaiev M., Burian S., Bulavin L., Chaze W., Gradeck M., Castanet G., Merabia G., Kebliński P., Termentzidis K. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 3176.
21. Brinkmann M., Kierfeld J., Lipowsky R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 2349.
22. Rosso R., Virga E. // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. 31603.

23. King J.R., Münch A., Wagner B. // Nonlinearity. 2006. V. 19. P. 2813.
24. Mechkov S., Oshanin G., Rauscher M., Brinkmann M., Cazabat A.M., Dietrich S. // Europhys. Lett. 2007. V. 80. 66002.
25. Tatyanyenko D.V., Shchekin A.K. // Interfacial Phenom. Heat Transf. 2017. V. 5. P. 113.
26. Татьянаенко Д.В., Щёкин А.К. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов / Под ред. Самсонова В.М., Сдобнякова Н.Ю. Вып. 1. Тверь: ТвГУ, 2009. С. 116.
27. Татьянаенко Д.В., Щёкин А.К. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов / Под ред. Самсонова В.М., Сдобнякова Н.Ю. Вып. 2. Тверь: ТвГУ, 2010. С. 149.
28. Dobbs H.T., Indekeu J.O. // Physica A. 1993. V. 201. P. 457.
29. Bormashenko E. // Colloids Surf. A. 2009. V. 345. P. 163.
30. Seo K., Kim M., Kim D.H. // Surface Energy / Ed. by Aliofkhazraei M. Rijeka: IntechOpen, 2015. P. 3.
31. Rusanov A.I., Shchekin A.K., Tatyanyenko D.V. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. 161104.
32. Русанов А.И., Татьянаенко Д.В., Щёкин А.К. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 670.
33. Гельфанд И.М., Фомин С.В. Вариационное исчисление. М.: Физматлит, 1961.
34. Marmur A. // Colloids Surf. A. 1998. V. 136. P. 81.
35. Rusanov A.I. // Colloids Surf. A. 1999. V. 156. P. 315.
36. Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rep. 2005. V. 58. P. 111.
37. Iwamatsu M. // J. Adhesion Sci. Technol. 2018. V. 32. P. 2305.
38. Marmur A. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 186. P. 462.
39. Schimmele L., Napiórkowski M., Dietrich S. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. 164715.
40. Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rep. 1996. V. 23. P. 173.
41. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей. СПб.: Лань, 2013.
42. Дерягин Б.В., Зорин З.М. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. С. 1755.
43. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
44. Chen P. // Colloids Surf. A. 2000. V. 161. P. 23.
45. Churaev N.V., Starov V.M., Derjaguin B.V. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 89. P. 16.
46. Ward C.A., Wu J. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. 256103.
47. Zhang J., Wang P., Borg M.K., Reese J.M., Wen D. // Phys. Fluids. 2018. V. 30. 082003.
48. Tolmen R.C. // J. Chem. Phys. 1948. V. 17. P. 333.
49. van Giessen A.E., Blokhuis E.M., Bukman D.J. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 1148.
50. Das S.K., Egorov S.A., Virnau P., Winter D., Binder K. // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. 255001.
51. Shchekin A.K., Tatyanyenko D.V., Kuni F.M. // Nucleation Theory and Applications / Ed. by Schmelzer J.W.P., Röpke G., Priezhev V.B. Dubna: JINR, 1999. P. 320.
52. Татьянаенко Д.В., Щёкин А.К., Куни Ф.М. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. С. 536.
53. Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 469.
54. Быков Т.В., Щёкин А.К. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. С. 164.
55. Быков Т.В., Щёкин А.К. // Неорг. матер. 1999. Т. 35. С. 759.