УДК 536.652

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ИСКРИВЛЕННОЙ ГРАНИЦЕ ДВУМЕРНЫХ ФАЗ

© 2025 г. М. А. Шебзухова[a], *, К. Ч. Бжихатлов[a], **

[a]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004 Россия

*e-mail: sh-madina@mail.ru
**e-mail: haosit13@mail.ru

Поступила в редакцию14.11.2024 г.
После доработки 24.01.2025 г.
Принята к публикации 24.01.2025 г.

В рамках термодинамики поверхностных и межфазных границ получено уравнение зависимости линейного натяжения от радиуса линии натяжения на границе двумерных фаз, находящихся на плоской поверхности и разделенных искривленной линией. По полученному соотношению были проведены расчеты и построена искомая зависимость в безразмерных координатах (τ/τ_∞, r/δ_τ), которая носит универсальный характер и не зависит от конкретной природы двумерных фаз. Полученная кривая также универсальна по типу двумерной границы раздела (жидкость–пар, твердое тело–пар, твердое тело–жидкость, твердое тело–твердое тело). Проведено сравнение с решением аналогичной задачи нахождения размерной зависимости поверхностного натяжения от размера наночастиц $\sigma(r)$ для случаев положительной и отрицательной кривизны, рассмотренных авторами ранее.

Ключевые слова: межфазная граница, линейное натяжение, поверхностное натяжение, размерная зависимость, двумерные фазы.

DOI: 10.31857/S1028096025040148, **EDN:** FCVXBH

ВВЕДЕНИЕ

Линейное натяжение является фундаментальным понятием термодинамики поверхностных и межфазных явлений. Оно играет важную роль для описания механического равновесия, при изучении фазовых превращений в тонких пленках и трехфазных системах, а также в теории двумерных зародышей новых фаз. Его изучению уделяют достаточно большое внимание (например, [1–8]).

Так, в [1] достаточно подробно рассмотрены и систематизированы теоретические и экспериментальные исследования в области линейного натяжения в термодинамике тонких жидких пленок и трехфазных систем. Все исследования, посвященные линейному натяжению, можно разделить на две группы. К первой группе относятся работы, в которых использован подход Дерягина, основанный на методе Гиббса. Согласно этому подходу, термодинамической моделью тонкой жидкой пленки является разделяющая поверхность Гиббса, относительно которой рассчитывают избытки соответствующих термодинамических величин. Второй подход, который использует представление о пленке как о слое конечной толщины, ограниченной двумя разделяющими поверхностями, предложен и развит А.И. Русановым (например, [2, 3]).

В настоящее время получили развитие исследования, посвященные изучению зависимости линейного натяжения от размера нанопузырьков и нанокапель. Так, в [4] рассмотрена малая капля с учетом линейного натяжения на трехфазной границе в условиях термодинамического и механического равновесия. Авторы показали, что абсолютное значение линейного натяжения увеличивается с уменьшением размера капли и краевого угла смачивания. В работе сделан вывод, что линейное натяжение является отрицательной величиной.

Однако сегодня появляются работы, в которых показано, что знак линейного натяжения может быть и положительным. В [5] с помощью упрощенной модели поверхностного нанопузырька, образованного на гидрофильной подложке, было рассчитано линейное натяжение в области границы трех фаз. Было показано, что положительный знак линейного натяжения τ с ростом макроскопического контактного угла φ меняется на отрицательный. Это указывает на существенную роль линейного натяжения в обеспечении стабильности поверхностного нанопузырька. Похожее явление — смена знака линейного натяжения — также было обнаружено с помощью численного моделирования и подтверждено экспериментально для сидячих нанокапель [6].

Стоит отметить, что линейное натяжение способно существенно влиять на процессы растекания малых капель. В [7] результаты оценок влияния линейного натяжения периметра смачивания методом термодинамической теории возмущений использовали для теоретического исследования его влияния на растекание капель жидкости по твердой поверхности. Авторы показали, что линейное натяжение может давать заметный вклад в движущую силу растекания сферических и цилиндрических микрокапель. Причем этот процесс выражен сильнее для сферических микрокапель по сравнению с цилиндрическими. Похожий результат был получен в [8], где также отмечено влияние линейного натяжения на краевой угол смачивания поверхности подложки малой капли.

В настоящей работе была предпринята попытка получения уравнения зависимости линейного натяжения от радиуса линии натяжения на границе двумерных фаз. Реальной термодинамической системой в рассматриваемом случае могут являться пленки Ленгмюра–Блоджетт и межфазные системы в них. Ленгмюровские пленки, или пленки Ленгмюра–Блоджетт, представляют собой стопки мономолекулярных слоев поверхностно-активных веществ, перенесенных с водной поверхности на твердую подложку. Эти пленки являются квазидвумерными, частично упорядоченными структурами. Будучи одной из разновидностей наноматериалов, они обладают уникальными электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами. В настоящее время достаточно много научных работ, посвященных теоретическому изучению и практическому получению таких пленок (например, [9–14]).

Так, в [12] использовали метод измерения межфазного линейного натяжения в пленках Ленгмюра, квазидвумерных поверхностных слоях полимеров, липидов или жидких кристаллов, которые существуют на границах раздела газ–жидкость и жидкость–жидкость. Авторы сравнили результаты эксперимента по нахождению линейного натяжения с численными расчетами, проведенными с использованием модели экспериментально наблюдаемой динамики релаксации двух жидких фаз в пленке Ленгмюра (гидродинамическая модель), которую разработали ранее [13].

В [14] была разработана экспериментальная методика определения линейного натяжения в монослоях на границе раздела двух жидких фаз. Было найдено линейное натяжение в бинарных смесях различных липидов. Авторы сделали вывод, что кривизна границ раздела фаз является важным параметром, который вносит существенный вклад в величину линейного натяжения. Исследования в области разработки теоретических и экспериментальных алгоритмов расчета линейного натяжения на двумерных границах активно продолжаются.

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОТ РАДИУСА ЛИНИИ НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ ДВУМЕРНЫХ ФАЗ

Общее определение линейного натяжения, как отмечает А.И. Русанов [15], строится по тому же принципу, что и нахождение поверхностного натяжения. Рассмотрим двумерные фазы α и β, находящиеся на плоской поверхности и разделенные линией, являющейся окружностью с радиусом r. При этом фаза α внутренняя.

Тогда можно записать выражение:

$$\sigma^{(\beta)} - \sigma^{(\alpha)} = \left(\frac{d\tau}{dr}\right)^{*} + \frac{\tau}{r}, \tag{1}$$

где τ — линейное натяжение, $\sigma^{(\alpha)}$ и $\sigma^{(\beta)}$ — поверхностное натяжение соответствующих фаз α и β. Соотношение (1) является аналогом уравнения Кондо для двумерного случая [2], которое при равновесии объемных фаз α и β имеет вид:

$$P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = \left(\frac{d\sigma}{dr}\right)^{*} + \frac{2\sigma}{r}, \tag{2}$$

где P — давление, σ — поверхностное натяжение.

Как известно, уравнение (2) описывает зависимость поверхностного натяжения от радиуса и характеризуется наличием единственного минимума, который определяется условием $\left(d\sigma / d\mathrm{r}\right) = 0$ и соответствует поверхности натяжения по Гиббсу [15]. По аналогии с трехмерным случаем введем понятие линии натяжения, положение которой определяется условием $\left(d\tau / dr\right)^* = 0$. Тогда будем иметь:

$$\sigma^{(\beta)} - \sigma^{(\alpha)} = \frac{\tau}{r}. \tag{3}$$

Нетрудно заметить разницу в знаках в соотношениях (1) и (2). Это связано с тем, что при условии постоянства внешнего давления имеют место соотношения $\sigma^{(\alpha)} = -\pi^{(\alpha)}$ и $\sigma^{(\beta)} = -\pi^{(\beta)}$, где $\pi^{(\alpha)}$ и $\pi^{(\beta)}$ — двумерные давления. Учитывая это, из (1) и (3) получаем соотношение:

$$\left(\frac{d\tau}{dr}\right)^* + \frac{\tau}{r} = \pi^{(\alpha)} - \pi^{(\beta)}. \tag{4}$$

Так как система находится в состоянии термодинамического равновесия, по аналогии с трехмерным случаем [2] можно записать условия равновесия в виде:

$$\begin{gathered} Ld\tau = \left(s^{(\tau)} - s^{(\alpha)}\right)dT + \left(\upsilon^{(\tau)} - \upsilon^{(\alpha)}\right)dP - \\ -\left(\omega^{(\tau)} - \omega^{(\alpha)} - \omega_\beta^{(\tau)}\right)d\sigma^{(\alpha)} - \omega_\beta^{(\tau)} d\sigma^{(\beta)}, \end{gathered} \tag{5}$$

$$\begin{gathered} -\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}\right)dT + \left(\upsilon^{(\beta)} - \upsilon^{(\alpha)}\right)dP + \omega^{(\alpha)} d\sigma^{(\alpha)} - \\ - \omega^{(\beta)} d\sigma^{(\beta)} = 0, \end{gathered} \tag{6}$$

$$d\sigma^{(\beta)} = d\sigma^{(\alpha)} + \frac{d\tau}{r} - \frac{\tau}{r^2}dr, \tag{7}$$

где s — энтропия, ω — площадь, υ — объем соответствующих фаз, L — длина, T — температура, r — радиус линии натяжения. В соотношении (5) в последнем слагаемом $\omega_\beta^{(\tau)} = \overline{\beta}\omega^{(\tau)}$ — это площадь части линии разрыва, прилегающая к фазе (β), где $\overline{\beta}$ — молярный объем, усредненный по линии натяжения. Во всех соотношениях верхний индекс (τ) относится к линии натяжения.

При условиях $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, исключая из (5)–(7) поверхностное натяжение $\sigma^{(\alpha)}$ и $\sigma^{(\beta)}$, имеем:

$$\left(\frac{d\tau}{dr}\right)_{T,P} = \frac{\tau}{r\left(1 + \frac{L}{\Delta L}\right)}, \tag{8}$$

где

$$\Delta L = \frac{\left(\overline{\beta}\omega\tau - \rho_\omega \omega^{(\beta)}\right)}{r}, \tag{9}$$

$$\rho_\omega = \frac{\omega^{(\tau)} - \omega^{(\alpha)}}{\omega^{(\beta)} - \omega^{(\alpha)}}. \tag{10}$$

При решении подобной задачи о размерной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(r)$ многие авторы, в том числе и мы, достаточно успешно применяли подход, связанный с введением параметра Толмена δ, который является расстоянием между двумя разделяющими поверхностями — эквимолекулярной разделяющей поверхностью r_e и поверхностью натяжения r (например, [16–20]). Введем аналог этого параметра для двумерного случая в виде $\delta_\tau = r_e - r$, получим:

$$\overline{\beta} = \rho_\omega \frac{\omega^{(\beta)}}{\omega^{(\tau)}} + \frac{\delta_\tau L}{\omega^{(\tau)}}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\delta_\tau}{r}\right). \tag{11}$$

Из (8) и (11) с учетом (9) и (10) запишем выражение в виде:

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{dr}{r} - \frac{rdr}{r^2 + \delta_\tau r + \frac{1}{2}\delta_\tau^2}. \tag{12}$$

При больших радиусах линии натяжения r, когда можно пренебречь вторым слагаемым в выражении (12), запишем:

$$\tau = K\ r, \tag{13}$$

где K_τ — постоянная интегрирования, названная параметром Русанова [21].

Соотношение (13) было обосновано и получено А.И. Русановым в [2]. Из него следует существование при малых значениях r линейного участка на зависимости линейного натяжения от радиуса линии натяжения. Наличие такого же линейного участка на зависимости $\sigma(r)$ отмечено в работах профессора Самсонова (например, [22, 23]). При больших радиусах кривизны, когда можно пренебречь последним слагаемым в знаменателе второго члена в (12), получаем аналог уравнения Толмена для двумерного случая в виде:

$$\tau = \frac{\tau_\infty}{1 + \frac{\delta_\tau}{r}}, \tag{14}$$

где τ_∞ — линейное натяжение на границе двух двумерных фаз, находящихся на плоской поверхности и разделенных прямой линией ($r = \infty$).

После интегрирования дифференциального уравнения (12) получаем для искомой размерной зависимости линейного натяжения от радиуса линии натяжения следующее соотношение:

$$\tau = A\tau_\infty \frac{r\exp\left[arctg\left(\frac{r}{\delta_\tau}+1\right)\right]}{\left|\left(r^2+\delta_\tau r+\frac{1}{2}\delta_\tau^2\right)^{\frac{1}{2}}\right|}, \quad (15)$$

где $A = 0.208$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ВЫВОДЫ

Результаты расчетов с использованием полученного соотношения (15) в безразмерных координатах τ/τ_∞ и τ/δ_τ представлены на рис. 1. Из (15) следует, что с уменьшением радиуса линии натяжения r линейное натяжение монотонно уменьшается и при $r \to 0$ достигает нулевого значения $(\tau \to 0)$. В выражении (15) для τ от специфики рассматриваемых двумерных фаз зависят значения τ_∞ и δ_τ. Поэтому кривая в безразмерных координатах (τ/τ_∞, τ/δ_τ) носит универсальный характер и не зависит от природы двумерных фаз α и β. Эта кривая универсальна и по типу двумерной границы раздела (жидкость–пар, твердое тело–пар, твердое тело–жидкость, твердое тело–твердое тело), так как при выводе уравнения (15) не вводили какие-либо специальные ограничения. Отметим, что кривая зависимости τ/τ_∞ от τ/δ_τ подходит асимптотически к единице (или $\tau(r)$ стремится к τ_∞).

Проводя анализ полученного уравнения для размерной зависимости линейного натяжения на границе двумерных фаз, можно заметить некую схожесть с выражением, полученным в [24] для поверхностного натяжения цилиндрической поверхности. Данный факт может говорить о том, что формулу (15) можно применять, когда разделяющая поверхность цилиндрическая, хотя изначально оно было получено для двумерных фаз, разделенных линией, являющейся окружностью. Однако такой вывод требует специального рассмотрения и доказательств, которые не проводили в настоящей работе.

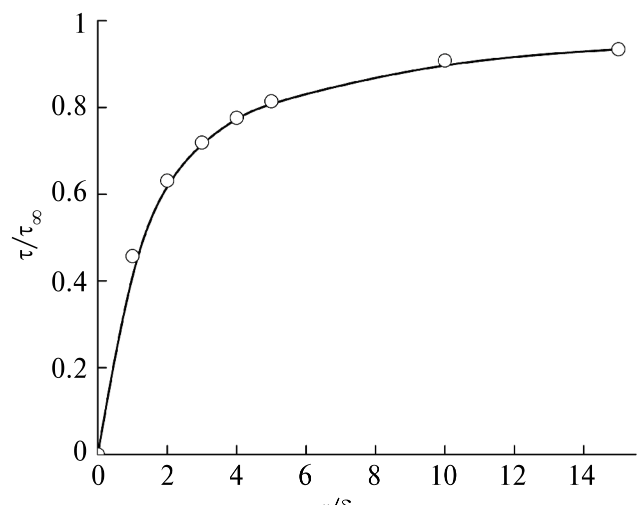

Рис. 1. Зависимость линейного натяжения от радиуса линии натяжения в безразмерных координатах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение хочется отметить, что в трехмерном случае для размерной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(r)$ в однокомпонентной системе с положительной кривизной имеет место соотношение, которое было получено в [25] для сферических наночастиц:

$$\sigma = A\sigma_\infty r \times$$
$$\times\frac{\exp\left[1.6439\mathrm{arctg}\left(1.217\frac{r}{\infty}+0.8774\right)\right]}{(r+0.5575\delta)^{0.4424}(r^2+1.4425\delta r+1.1958\delta^2)^{0.2788}}, \quad (16)$$

где $A = 0.0756$, δ — параметр Толмена.

В случае, когда плоская поверхность между фазами искривляется в другую сторону, уравнение размерной зависимости $\sigma(r)$ имеет иной вид, что было показано в [26]. Отметим, что из дифференциального уравнения, полученного в [25],

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{dx}{x} - \frac{x^2dx}{x^3+2x^2+2x+2/3}, \quad (17)$$

где $x = r/\delta$, при пренебрежении последним слагаемым в знаменателе второго члена следует выражение для размерной зависимости поверхностного натяжения в трехмерном случае, по виду близкое к соотношению (16).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабак В.Г.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 10. С. 1777. https://www.doi.org/10.1070/RC1992v061n10ABEH001010
2. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
3. *Русанов А.И. Акопян Л.А.*, *Овруцкая Н.А.* // Коллоидный журнал. 1987. Т. XLIX. № 1. С. 61.
4. *Рехвиашвили С.Ш.*, *Киштикова Е.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 3. https://www.doi.org/10.7868/S0044185614010112
5. *Кошоридзе С.И.* // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 9. С. 10.

https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2020.09.49364.18211

6. *Zhao B.*, *Luo S.*, *Bonaccurso E.*, *Auernhammer G.K.*, *Deng X.*, *Li Z.*, *Chen L.*, *Chen L.* // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. P. 094501.
https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.094501
7. *Новиков И.Е.*, *Новоселов А.Р.* // Вестн. ТвГУ. Сер. Физика. 2005. № 9 (15). Вып. 2. С. 185.
8. *Бесланеева З.О.*, *Таова Т.М.*, *Алчагиров Б.Б.*, *Хоконов Х.Б.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 669.
https://www.doi.org/10.7868/S036767651705009X
9. *Toshev B.V.*, *Platikanov D.*, *Scheludko A.* // Langmur. 1988. V. 4. № 3. P. 489.
10. *Roberts M.J.*, *Teer E.J.*, *Duran R.S.* // Phys. Chem. B. 1997. V.101. P.669.
11. *Wurlitzer S.*, *Steffen P.*, *Fischer M.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 13. P. 5915.
12. *Wintersmith J.S.*, *Zou L.*, *Andrew J.*, *Bernoff A.J.*, *Alexander J.C.*, *Mann J.A. Jr.*, *Kooijman E.E.*, *Mann E.K.* // Phys. Rev. E. 2007. V. 75. P. 061605.
https://www.doi.org/10.1103/PhysRevE.75.061605
13. *Alexander J.C.*, *Bernoff A.J.*, *Mann E.K.*, *Mann J.A.*, *Jr.*, *Wintersmith J.S.*, *Zou L.* // Fluid Mech. 2007. V. 571. P. 191.
https://www.doi.org/10.1017/S0022112006003326
14. *Bischof A.A.*, *Wilke N.* // Chem. Phys. Lipids. 2012. V. 165. P. 737
https://www.doi.org/doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2012.08.002
15. *Русанов А.И.* Лекции по термодинамике поверхности. С.-Пб.–М.–Краснодар: Лань, 2013. 240 с.
16. *Шебзухов З.А.*, *Шебзухова М.А.*, *Шебзухов А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 5. С. 729.
17. *Шебзухов З.А.*, *Шебзухова М.А.*, *Шебзухов А.А.* // Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та. 2010. № 1. С. 17.
18. *Шебзухова М.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 2. С. 99.
https://www.doi.org/10.7868/S020735281402019X
19. *Кузамишев А.Г.*, *Шебзухова М.А.*, *Бжихатлов К.Ч.*, *Шебзухов А.А.* // Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та. 2019. Т. IX. № 4. С. 50.
20. *Кузамишев А.Г.*, *Шебзухова М.А.*, *Бжихатлов К.Ч.*, *Шебзухов А.А.* // Теплофизика высоких температур. 2022. Т. 60. № 3. С. 343.
https://www.doi.org/10.31857/S0040364422030103
21. *Шебзухов З.А.*, *Шебзухова М.А.*, *Шебзухов А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 7. С. 983.
22. *Сдобняков Н.Ю.*, *Самсонов В.М.* // Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. № 5. С. 90.
23. *Сдобняков Н.Ю.*, *Самсонов В.М.*, *Базулев А.Н.*, *Новожилова Д.А.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2016. № 8. С. 337.
https://www.doi.org/10.26456/pcascnn/2016.8.337
24. *Киштикова Е.В.*, *Рехвиашвили С.Ш.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2013. № 5. С. 124.
25. *Шебзухов З.А.*, *Шебзухова М.А.*, *Шебзухов А.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 11. С. 102.
26. *Шебзухов З.А.*, *Шебзухова М.А.*, *Шебзухов А.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 12. С. 94.

Size Dependence of Linear Tension at a Curved Two-Dimensional Phase Boundary

M. A. Shebzukhova[1,] *, K. Ch. Bzhikhatlov[1,] **

[1]*Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov, Nalchik, 360004 Russia*

**e-mail: sh-madina@mail.ru*
***e-mail: haosit13@mail.ru*

In the framework of thermodynamics of surface and interphase boundaries, an equation is obtained for the dependence of linear tension on the radius of the tension line at the boundary of two-dimensional phases located on a flat surface and separated by a curved line. According to the obtained relationship, calculations have been carried out and the required dependence has been constructed in dimensionless coordinates ($\tau / \tau_\infty, r / \delta_\tau$), which is of a universal nature and does not depend on the specific nature of two-dimensional phases. The obtained curve is also of a universal nature according to the type of two-dimensional interface (liquid–vapor, solid–vapor, solid–liquid, solid–solid). In this work, a comparison is made with the solution of a similar problem of finding the dimensional dependence of surface tension on the nanoparticle size $\sigma(r)$ for the cases of positive and negative curvature considered by the authors earlier.

Keywords: interphase boundary, linear tension, surface tension, size dependence, two-dimensional phases.