Письма в ЖЭТФ, том 47, вып. 3, стр. 147 – 148 *10 февраля 1988 г.*

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СМАЧИВАНИЕ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Л.В. Михеев

На основании рассмотрения гидродинамических корреляций в пленке простой жидкости впервые показано существование области неполного смачивания в окрестности критической точки T_c. Стерическое взаимодействие флуктуаций границы пленки с подложкой приводит к расходимости толщины пленки h и обнулению краевого угла смачивания θ при $T \to T_c$.

Известно [1], что подложка (S) полностью смачивается одной из компонент (F_1) жидкой смеси $F_1 + F_2$ или конденсатом насыщенного пара при температуре T ниже критической температуры смеси T_c. Описание этого перехода смачивание квадратично-градиентным функционалом Ландау [1] не учитывает, однако, дальнодействующих электро- и гидродинамических корреляций и связанных с ними размерных поправок $V(h)$ к свободной энергии пленки [2–4]. Ван-дер-ваальсовы (электродинамические) силы [2], как правило, расширяют область полного смачивания, т. к. энергия $V_{VW} = A/2h^2 > 0$ минимальна при $h \to \infty$: граница пленки отталкивается от подложки. Константа $A \lesssim 50$ К зависит от природы пленки и подложки. Вклад же акустических и капиллярных волн универсален [3]:

$$V_{ac} + V_{cap} = -\zeta(3)T / 16\pi h^2 = -0{,}024\, T/h^2 , \qquad (1)$$

и обусловливает притяжение границы к подложке. При низких температурах обычно $V_{ac} + V_{cap} \ll \ll V_{VW}$. При $t = (T_c - T)/T_c \to 0$ константа $A \sim \Delta\epsilon \sim t^\beta \to 0$, где $\Delta\epsilon$ – разность диэлектрических проницаемостей компонент на характерной частоте поглощения [2], $\beta \approx 0{,}34$ [5].

Здесь мы покажем, что (1) справедливо и при $T \to T_c$ для $h \gg \xi_b$, где ξ_b – корреляционная длина объема. Поэтому вблизи T_c свободная поверхностная энергия подложки, покрытой пленкой F_1 большой, но конечной толщины $h_0 \gg \xi_b$, $\sigma_{SF_2} = \sigma_{SF_1} + \sigma + V(h_0) < < \sigma_{SF_1} + \sigma$ и $\cos\theta = (\sigma_{SF_2} - \sigma_{SF_1})/\sigma = 1 - |V(h_0)|/\sigma < 1$, т. е. смачивание неполное, хотя и близкое к полному. Здесь σ_{ij} относятся к границе полубесконечных сред $i, j = S, F_1, F_2$; $\sigma \equiv \sigma_{F_1F_2}$. При $T \to T_c$ существенным становится энтропийное отталкивание границы от подложки, ограничивающей амплитуду капиллярных флуктуаций, аномально возрастающих в силу $\sigma \approx T_c/\xi_b^2 \to 0$. Равновесная толщина при этом растет быстрее, чем ξ_b: $h \sim \xi_b \ln \xi_b$. Соответственно, $\theta \sim |V(h_0)/\sigma|^{1/2} \sim \ln^{-1}\xi_b \to 0$ и можно говорить о слиянии перехода смачивания с критической точкой.

Разделение гидродинамических волн на акустические и капиллярные справедливо и при $T \to T_c$, т. к. отношение характерных энергий $\chi^{-1}k^2/\sigma k^3 \approx (\Lambda/k)(\Lambda\xi_b)^\eta \gg 1$ при $k \ll \Lambda$ атомного масштаба в k-пространстве, мы учли, что сжимаемость $\chi \sim \xi_b^{-2+\eta}$, $\eta = 0{,}05 > > 0$ [5]. В [4] фактически показано, что $V_{ac}h^2 \sim t^\beta \to 0$ аналогично V_{VW}. Для частоты капиллярной волны на границе пленки F_1 с массивной жидкостью F_2 получаем (ср.[6, с.345])

$$\omega_h^2 = \sigma k^3/[\rho_{F_1} \operatorname{cth}(kh) + \rho_{F_2}] \approx [1 - \exp(-2kh)]\,\sigma k^3/2\rho ,$$

где массовые плотности $\rho_{F_1} \approx \rho_{F_2} = \rho$ при $T \to T_c$. Вычитая из свободной энергии длинной волны $T\ln(\hbar\omega_h/T)$ соответствующее выражение для $h = \infty$ $(\omega_\infty^2 = \sigma k^3/2\rho)$ и интегрируя по значениям волнового вектора в плоскости подложки:

$$V_{cap} = T\int \ln[1 - \exp(-2kh)]\,d^2k/(2\pi)^2 , \qquad (2)$$

получаем (1). Интеграл (2) определяется волнами с $k \sim h^{-1}$. Условие гидродинамического рассмотрения таких волн есть $\xi_b \ll h \ll \xi_\parallel$, где корреляционная длина капиллярных флуктуаций $\xi_\parallel \approx [V''(h_0)/\sigma]^{-1/2}$. Поскольку $V''(h) = O(h^{-4})$, $\xi_\parallel \gtrsim h^2/\xi_b$, т. е. правое неравенство следует из левого. Более жестким является требование малости коэффициента вязкого затухания [6, с.135] $2\eta k^2/\rho \ll \omega_h(k)$, ограничивающее применимость нашего вывода толщинами $h \gg \eta^2/\rho\sigma \sim \xi_b^{2(1+x_\eta)} \gg \xi_b$; сдвиговая вязкость $\eta \sim \xi_b^{x_\eta}$, $x_\eta \approx 0{,}04$. Однако, в соответствии с гипотезой скейлинга **статическая** величина $V(h)$ не может иметь иного большого масштаба, кроме ξ_b. Следовательно, выражение (1), справедливое при $h \gg \eta^2/\rho\sigma$, справедливо и при всех $h \gg \xi_b$.

Для исследования роли энтропийного отталкивания границы от подложки ренормируем потенциал твердой стенки $W(h) = +\infty$, $h < 0$, при помощи нелинейного преобразования работы [7]. Для первой производной получаем

$$W_l(h) = -\ \mathrm{const}\ T\Lambda^2 a^{-1} l^{-1} \exp[2l - h^2/2la^2] + O(e^{-h^2/a^2 l}),$$

где масштаб обрезания конфигурационного интеграла в k-пространстве $\Lambda \to \Lambda e^{-l}$, $a = T/2\pi\sigma$. Капиллярный потенциал ренормируется тривиально [8]: $V_l = Ve^{2l}$. На масштабах бо́льших корреляционной длины $\xi_\parallel = \Lambda^{-1} e^{l^*}$, определяемой из условия $\partial_h^2(V_{cap} + W)_{l^*} \approx \sigma\Lambda^2$, флуктуации подавлены и равновесная толщина определяется минимизацией $(V_{cap} + W)_{l^*}$. Имеем:

$$h = (T_c/2\pi\sigma)^{1/2}[\ln(T_c\Lambda^2/\sigma) + (11/4)\ln\ln(T_c\Lambda^2/\sigma)], \qquad (3)$$

$$\xi_\parallel \sim (T_c/\sigma)^{1/2} \ln^{3/2}(T_c\Lambda^2/\sigma). \qquad (4)$$

Учитывая $T_c/\sigma \approx \xi_b^2$, получаем $\xi_b \ll h \ll \xi_\parallel$, что оправдывает применение (1). Легко показать, что $V(h) \approx V_{cap}(h)$, поэтому $\theta \approx |V(h)/\sigma|^{1/2} \sim \ln^{-1}(T_c\Lambda^2/\sigma) \to 0$. Выше мы фактически предположили, что стерическое взаимодействие доминирует над отталкиванием модели Ландау [1] $V(h) \approx (T_c/\xi_b^2)\exp(-h/\xi_b)$. Обратное предположение дает $h \approx \omega_c \xi_b \ln(\Lambda\xi_b)$, где $\omega_c = \lim_{T\to T_c} T/4\pi\sigma(T)\xi_b^2(T)$. Сравнивая с (3), видим, что стерическое взаимодействие оказываетася более сильным при $\omega_c < 8$, что, по-видимому, всегда выполняется в жидких системах.

Полагая $A(T) \approx A(O)t^{1/3}$, $A(O) \approx 50$ К, $T_c \approx 300$ К, получаем из условия $A(T) < 0{,}048\,T_c$ ширину интервала неполного смачивания $\Delta T \gtrsim 10$ К. Подставляя в (3) для CCl_4 $\sigma \approx t^{1{,}28} \cdot 67{,}7$ эрг/см^2, $T_c \approx 283$ К, $T_c - T \approx 10$ К имеем $h \lesssim 70$ Å. Таким образом, обсуждаемые явления доступны для эллипсометрического исследования.

Автор признателен А.А.Чернову за постановку задачи и внимание к работе и Е.Б.Коломейскому за ценные замечания.

Литература

1. *Де Женн П.-Ж.* УФН, 1987, **151**, 619.
2. *Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* УФН, 1961, **73**, 381.
3. *Чернов А.А., Михеев Л.В.* ДАН СССР, 1987, **297**, 349.
4. *Чернов А.А., Михеев Л.В.* Поверхность, 1987, № 9, с. 37.
5. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
7. *Lipowsky R., Fisher M.E.* Phys. Rev. Lett., 1986, **57**, 2411.
8. *Fisher D.S., Huse D.A.* Phys. Rev. B., 1985, **32**, 247.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
26 ноября 1987 г.