

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ТРОЙНОЙ ЛИНИИ И ФОРМА КАПЕЛЬ НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ

Е.Б.Коломейский

Показано, что краевая линия, разделяющая жидкую, газообразную и твердую кристаллическую фазы, испытывает фазовый переход из шероховатого состояния в гладкое.

Несмотря на неоспоримую важность явлений смачивания для практических целей, а также почти двухсотлетнюю историю их изучения, многие вопросы, относящиеся к этой области, по-прежнему, остаются малоизученными (см., например, обзор ¹).

Настоящая работа посвящена одному из таких вопросов. Ниже будет показано, что тройная линия, разделяющая области жидкой, газообразной и твердой кристаллической фаз, при повышении температуры может испытывать фазовый переход из локализованного (гладкого) состояния в делокализованное (шероховатое). Макроскопически эти два состояния отличаются, соответственно, по наличию или отсутствию гистерезиса краевых углов (определение гистерезиса см. в ¹), а также "огранки" периметра капли.

Рассмотрим тройную линию, разделяющую твердую, жидкую и газообразную фазы. Пусть γ_{SV} , γ_{SL} и γ — коэффициенты поверхностного натяжения границ твердое тело — газ, твердое тело — жидкость и газ — жидкость, соответственно. Они связаны с краевым углом θ законом Юнга ¹:

$$\gamma \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Пусть f — смещение тройной линии относительно некоторого положения. Упругая энергия, связанная с такими искажениями, в фурье-компонентах смещений $f(k)$ дается формулой^{1,2}

$$H = \frac{1}{4} \gamma \sin^2 \theta L \sum_k |k| |f(k)|^2, \quad (2)$$

здесь L — длина линии. Необычная зависимость от волнового числа k и будет служить причиной указанных выше явлений. Линейность по волновому числу имеет простое объяснение ¹: при искажении линии с волновым числом k , граница жидкость — газ возмущается на длине порядка $1/k$. Поэтому обычную капиллярную энергию, пропорциональную k^2 , необходимо умножить на размер области, в которой она сосредоточена. Вычислим средний квадрат флуктуации линии с помощью ²:

$$\langle f^2 \rangle = \frac{2T}{\gamma \sin^2 \theta} \int \frac{dk}{2\pi} \frac{1}{|k|} \sim \frac{T}{\gamma \sin^2 \theta} \ln L,$$

здесь T — температура, а микроскопический масштаб вдоль линии мы положили равным единице. Обращает на себя внимание логарифмическая расходимость среднего квадрата. Точно такая же ситуация имеет место для поверхности, разделяющей объемные фазы, например, границы кристалл — жидкость. Как известно (см., например, ³ и цитированную там литературу), учет дискретности кристалла приводит в этом случае к фазовому переходу шероховатости. Предположим, тройная линия лежит на поверхности кристалла. Рассмотрим вначале одномерную периодичность, перпендикулярную линии. Тогда вместо (2) необходимо исследовать гамильтониан:

$$H = \frac{1}{4} \gamma \sin^2 \theta L \sum_k |k| |f(k)|^2 - y \int dx \cos \frac{2\pi}{a} f. \quad (3)$$

Здесь y характеризует силу кристаллического рельефа с периодом a . Ренормировка гамильтониана (3) является стандартной ³. В первом порядке по y имеем:

$$\frac{dy}{dl} = \left(1 - \frac{4\pi T}{a^2 \gamma \sin^2 \theta} \right) y, \quad (4)$$

здесь l — обычный ренормировочный параметр. Ренормировка величины $\gamma \sin^2 \theta$ (т. е. ее температурная зависимость, связанная с близостью к точке перехода) отсутствует во всех порядках по y . Это связано с тем, что периодическое аналитическое возмущение не может привести к ренормировке неаналитического слагаемого $|k| |f(k)|^2$. Уже во втором порядке по y возникают вклады типа $k^2 |f(k)|^2$, а также высшие гармоники. Ими, однако можно пренебречь, так как соответствующие ренормгрупповые собственные значения таких возмущений отрицательны на фиксированной линии, отвечающей гамильтониану (2).

Если множитель в скобках (4) отрицателен, то периодический рельеф несущественен, линия шероховатая. Если же он меняет знак, то поверхность локализуется и $\langle f^2 \rangle$ при $L \rightarrow \infty$ становится конечным. Точке перехода соответствует выражение

$$T_c = \frac{\gamma a^2 \sin^2 \theta}{4\pi}.$$

Если мы находимся немного ниже T_c , то закон, по которому нарастает y , определяет зависимость корреляционной длины ξ от приведенной температуры $t = (T - T_c)/T_c$. Из (4) следует, что

$$\xi \sim \exp(\text{const} / |t|).$$

Можно показать, что соответствующий вклад в свободную энергию пропорционален ξ^{-1} . Поскольку второе слагаемое гамильтониана (3) представляет, фактически, периодическую вариацию, накладываемую на правую сторону закона Юнга (1), то при приближении к T_c снизу гистерезис краевых углов обращается в нуль как ξ^{-1} . Подобно переходу шероховатости ³ предлогарифмический множитель корреляционной функции флуктуаций линии $\langle (f(x) - f(0))^2 \rangle$ универсален в точке перехода и равен a^2/π^2 .

До сих пор мы рассматривали одномерную периодичность кристаллического потенциала. Обратимся теперь к свойствам макроскопической капли несмачивающей жидкости. Зависимость от ориентации содержится во втором слагаемом гамильтониана (3). Каждой "кристаллографической" ориентации тройной линии отвечает свое расстояние между минимумами периодического рельефа и, следовательно, своя температура перехода, выше которой периодичность в данном направлении становится несущественной. В то же время для других направлений с большим a она будет существенной. Если температура равна нулю (при этом речь может идти лишь о капле сверхтекучего гелия), то весь периметр капли будет "ограниченным". Действительно, для любого участка линии, не имеющего, "кристаллографической" ориентации всегда будет существовать сколь угодно близкое "кристаллографическое" направление, обладающее меньшим значением энергии (3). При сколь угодно отличной от нуля температуре в "огранке" периметра капли появятся округлые участки. С ростом температуры их доля будет расти и при некоторой температуре, отвечающей основному или одному из основных периодов, исчезнут последние гладкие участки.

Учет квантовых эффектов может быть проведен в духе работы ⁴. Оказывается, что все описанные результаты не меняются, за исключением сужения области критического поведения, тем большего, чем ниже температура. При абсолютном нуле периметр является целиком "ограниченным".

Наши выводы остаются в силе, если в системе нет дефектов. В противном случае тройная линия всегда является шероховатой ^{1, 2}.

Естественным кандидатом, на котором могут быть проверены описанные выше эффекты, является жидкий гелий.

Отметим, что остается ряд вопросов, на которые интересно было бы найти ответ: как исчезает кривизна — непрерывно или скачком; как размер гладкого участка зависит от близости к точке перехода; как сопрягаются гладкий и округлый участки.

Автор благодарен А.П.Леванюку, С.А.Минюкову, А.А.Сорокину и Е.М.Терентьеву за полезные обсуждения.

Литература

1. Де Жен П.Ж. УФН, 1987, 151, 619.
2. Robbins M.O., Joanny J.F. Europhys. Lett., 1987, 3 (6), 729.
3. Nozieres P., Gallet F. J. de Phys., 1987, 48, 353.
4. Fisher D.S., Weeks J.D. Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 1077.