

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1988

ТОМ LVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.18 : 532.6 : 536.764 : 541.64

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Долинный А. И., Огарев В. А.

Рассмотрены результаты теоретических и экспериментальных исследований фазовых переходов в полубесконечных двухкомпонентных системах (несмешивающиеся жидкости и полимерные системы). В рамках теории среднего поля, учитывающих взаимодействия малого радиуса между субстратом и компонентами смеси, подробно обсуждены условия образования на поверхности субстрата смачивающего слоя одной из равновесных фаз. Теоретические выводы сопоставлены с данными экспериментов. На простейших моделях рассмотрены роль дальнодействующих сил в переходах смачивания и возникновение аномально больших флуктуаций в смачивающих пленках. Кратко изложены результаты исследования критической адсорбции. Библиография — 156 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1769
II. Феноменологическая теория фазовых переходов в полубесконечных системах	1770
III. Теория Кана и экспериментальные исследования переходов смачивания	1772
IV. Обобщенные фазовые диаграммы и поверхностные спинодали	1778
V. Фазовые переходы в полубесконечных полимерных системах	1781
VI. Роль дальнодействующих сил в переходах смачивания	1785
VII. Флуктуации в смачивающих слоях и критические показатели переходов смачивания	1787
VIII. Критическая адсорбция	1790

I. ВВЕДЕНИЕ

Сформировавшееся в 60-е годы представление об определяющей роли флуктуаций в универсальном поведении различных систем вблизи критической точки (КТ) явилось основой современных теорий критических явлений. Теория масштабной инвариантности (скейлинг) и метод ренормализационной группы [1–3] дали новый импульс изучению фазовых переходов (ФП) [4–6]. К традиционным объектам исследования (магнетики, сплавы, жидкости, двухкомпонентные жидкости и т. д.) добавились системы, компонентами которых являются высокомолекулярные соединения — растворы и смеси полимеров [7–11]. С совершенствование техники эксперимента и развитие оригинальных методов позволили найти точные значения критических показателей, характеризующих изменение свойств в окрестности КТ, и сделать вывод, что полимерные системы принадлежат к тому же классу универсальности, что и жидкости и бинарные смеси жидкостей.

Наряду с продолжением исследований ФП в объеме [12, 13] большой интерес представляет изучение ФП в ограниченных системах. Первоначально вопрос о влиянии поверхности субстрата на ФП рассматривался в рамках теории Ландау [14] применительно к намагничиванию ферромагнетиков [15, 16], сверхтекучести гелия [17]. В работах [18, 19] проанализирован переход от ограниченного к полному смачиванию поверхности вблизи КТ для двухкомпонентной и чистой жидкости.

стей. Особенности ФП в полубесконечных системах, выявленные в этих работах, привлекли к данной проблеме внимание многих исследователей, и в настоящее время различные вопросы, касающиеся переходов смачивания, активно разрабатываются [20, 21]. Рассматриваемая область знания переживает период стремительного развития, что сопряжено с появлением возрастающего числа новых фактов. Настоящий обзор посвящен анализу поведения ограниченно смешивающихся жидкостей и полимерных систем вблизи поверхности субстрата. Обсуждаемые в нем вопросы об условиях возникновения смачивающего слоя одной из равновесных фаз, порядке перехода от полного смачивания к ограниченному, явлении критической адсорбции анализируются в рамках теории среднего поля (СП).

II. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛУБЕСКОНЕЧНЫХ СИСТЕМАХ

Модифицирующее действие субстрата на ФП подробно анализировалось в рамках феноменологической теории, универсальный аппарат которой позволяет рассматривать такие различные явления как поверхностное намагничивание [15, 16, 20, 22], сверхтекучесть гелия вблизи λ -точки [17] и переходы смачивания в несмешивающихся жидкостях [23].

Основные предположения феноменологической теории сводятся к следующему. 1) По аналогии с теорией ФП второго рода [14, 17] принимают, что вблизи точки перехода плотность свободной энергии $f(\psi)$ может быть разложена в ряд по параметру порядка ψ :

$$f(\psi) = C\psi^2 + D\psi^4 - h\psi, \quad (1)$$

где $C = C_0 t$; C_0 , D — положительные постоянные. Здесь и далее $t = (T - T_c)/T_c$, T — температура, T_c — критическая температура. Для двухкомпонентной жидкости в качестве ψ выбирают отклонение концентрации ϕ от критической ϕ_c , тогда h характеризует отклонение разности химических потенциалов компонентов $\Delta\mu$ от соответствующей разности на кривой сосуществования $\Delta\mu_c$: $h = (\Delta\mu - \Delta\mu_c)/k_B T$. 2) Стенка нарушает пространственную инвариантность системы, и в граничном слое образца параметр порядка оказывается отличным от объемного. Увеличение свободной энергии системы за счет возникшей у границы пространственной неоднородности учитывают путем введения слагаемого, пропорционального квадрату градиента параметра порядка. 3) Предполагают, что силы, действующие со стороны субстрата на систему, затрагивают лишь первый слой молекул. Это позволяет учесть вклад в свободную энергию системы взаимодействий субстрата с молекулами в ближайшем слое с помощью слагаемого F_s .

Тогда, пренебрегая флуктуациями и считая, что $\psi(z)$ — среднее значение параметра порядка в плоскости, параллельной поверхности субстрата и отстоящей от нее на расстоянии z , функционал свободной энергии полубесконечной системы можно записать в виде [20]:

$$F[\psi] = F_s + \int_0^\infty dz \left[f(\psi) + \frac{1}{2} k (\nabla \psi)^2 \right], \quad (2)$$

где $k > 0$ принимается постоянным. Различие свойств в поверхностном слое и в объеме способствует формированию профиля параметра порядка, обеспечивающего минимум свободной энергии системы. Пространственное распределение $\psi(z)$ получают путем решения уравнения Эйлера

$$k \frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{\partial f(\psi)}{\partial \psi} \quad (3)$$

с граничными условиями на поверхности ($z=0$) и в объеме:

$$k \frac{d\psi}{dz} \Big|_{z=0} = \frac{\partial F_s}{\partial \psi} \Big|_{\psi_s=\psi(z=0)}, \quad (4)$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \psi(z) = \psi_b, \quad (5)$$

где ψ_b , ψ_s — значения параметра порядка в объеме и на поверхности соответственно.

Первый интеграл имеет вид:

$$\frac{d\psi}{dz} = \pm \{2[f(\psi) - f(\psi_b)]/k\}^{1/2}. \quad (6)$$

Знак производной определяется соотношением ψ в объеме и на границе: если $\psi > \psi_b$, то $d\psi/dz < 0$, и наоборот. Из (4) и (6) следует, что

$$\frac{\partial F_s}{\partial \psi} = \pm \{2k[f(\psi_s) - f(\psi_b)]\}^{1/2}. \quad (7)$$

Отсюда находят значение параметра порядка на поверхности ψ_s . Если уравнение (7) имеет несколько корней, то каждый из них приводит к определенному пространственному распределению $\psi(z)$. Условию равновесия отвечает профиль, обеспечивающий минимальное значение свободной поверхностной энергии σ :

$$\sigma = F_s + \int_0^\infty dz \left[k \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 \right]. \quad (8)$$

Задав простое выражение для F_s , можно получить решение задачи (3)–(5) в аналитическом виде и проанализировать возможные ситуации. В основном исследуется следующая форма F_s [20, 23]:

$$F_s = -\frac{1}{2}g\psi_s^2 - h_1\psi_s. \quad (9)$$

Она описывает возмущающее влияние стенки на полубесконечную систему в результате модификации химических потенциалов компонентов (второе слагаемое) и изменения взаимодействий между молекулами у границы (первое слагаемое). Связь экстраполяционной длины $\lambda = -k/g$ с энергией взаимодействия узлов в поверхностном слое J_s установлена с помощью решеточных моделей. Характеризуя различие между J_s и энергией взаимодействия узлов в объеме J величиной $\Delta_s = J_s/J - 1$, авторы [24, 25] нашли $\lambda^{-1} = 1 - \Delta_s/\Delta_c$, где Δ_c — критическое значение Δ_s ($\Delta_c = 4$ [26]).

Теперь рассмотрим результаты, полученные при решении задачи (3)–(5), (9) для простейшего случая $h = h_1 = 0$ (рис. 1, 2). При фиксированной величине сил сцепления молекул в поверхностном слое Δ_s на

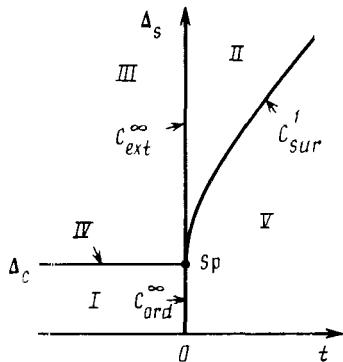


Рис. 1

Рис. 1. Схема фазовых переходов, происходящих в полубесконечной системе [22] (пояснения см. в тексте)

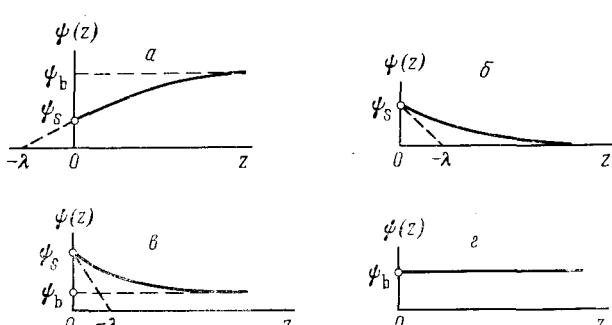


Рис. 2

Рис. 2. Изменение параметра порядка ψ в зависимости от поверхности субстрата при различных значениях экстраполяционной длины $\lambda = -k/g$ и температуры t [20]: $a - \lambda > 0$, $t < 0$; $b - \lambda < 0$, $t > 0$; $c - \lambda < 0$, $t < 0$; $d - \lambda^{-1} = 0$, $t < 0$ (всюду $h = h_1 = 0$)

фазовой диаграмме всегда можно выделить интервал температур, при которых весь образец находится в неупорядоченном состоянии, $\psi(z) = 0$ (область V на рис. 1). При $\Delta_s < \Delta_c$ ($\lambda > 0$) такое состояние сохраняется вплоть до достижения температуры объемного ФП. С появлением отличных от нуля значений параметра порядка в объеме субстрат стремится разупорядочить систему (область I), что вызывает уменьшение $\psi(z)$ вблизи поверхности (рис. 2, *a*). Если энергия взаимодействия молекул в поверхностном слое превышает критическое значение ($\Delta_s > \Delta_c$, $\lambda < 0$), неупорядоченное состояние во всем объеме образца существует при температурах $t > t_s > 0$. При t_s возникает упорядоченность в приграничном слое молекул (происходит поверхностный переход C_{sur}^1), но сохраняется неупорядоченное состояние вещества вдали от стенки. Область II фазовой диаграммы (рис. 1) выделяет состояния системы, для которых параметр порядка на поверхности отличается от объемного, но по мере удаления от границы приближается к $\psi = 0$ (рис. 2, *b*). Понижение температуры до критической вызывает объемный переход (экстраординарный, C_{ext}^∞) и формирование в области III (рис. 1) профиля, представленного на рис. 2, *c*. Границы ординарного (C_{ord}^∞), экстраординарного и поверхностного переходов сходятся в одной точке Sp , где $\Delta_s = \Delta_c$ ($\lambda^{-1} = 0$). Условие $\Delta_s = \Delta_c$ означает, что присутствие стенки не влияет на энергию взаимодействия молекул, поэтому в результате специального перехода (Sp) состояние системы изменяется одновременно во всем объеме при критической температуре. Для $t < 0$ распределение параметра порядка показано на рис. 2, *г*.

Итак, уже в простейшем случае феноменологическая теория позволяет выявить существенное различие свойств образца в объеме и в приграничном слое. Природа переходов вблизи КТ контролируется энергией взаимодействия молекул у стенки: увеличение Δ_s (соответственно g) повышает температуру поверхностного перехода, и отличный от объемного параметр порядка появляется при температурах выше критической. Наиболее подробно проблема исследована в работах [15, 16, 22, 23], где сняты ограничения на значения параметров h и h_1 , рассмотрены неклассические зависимости коэффициентов в уравнении (1) от температуры и т. д. Анализируются и более сложные случаи полубесконечных систем с двумя параметрами порядка [27].

III. ТЕОРИЯ КАНА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕХОДОВ СМАЧИВАНИЯ

Рассмотрим жидкость, состоящую из компонентов А и В, с верхней критической температурой смешения (ВКТС). Выше T_c жидкость представляет собой однородную фазу состава φ_0 (концентрация компонента В). Ниже T_c смесь распадается на фазы α и β , состав которых φ_α и φ_β зависит от температуры. Примем, что фаза β содержит избыток компонента В ($\varphi_\beta > \varphi_0$), тогда фаза α обогащена компонентом А ($\varphi_\alpha < \varphi_0$). При приближении к T_c составы сосуществующих в равновесии фаз сближаются и межфазное натяжение на границе α — β уменьшается. В окрестности T_c действуют простые скейлинговые соотношения [12, 13]:

$$\varphi_\beta - \varphi_\alpha \sim t^\beta, \quad (10)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} \sim t^\mu, \quad (11)$$

где β и μ — критические показатели, равные приблизительно 0,33 и 1,26 соответственно. Приведем смесь в контакт со стенкой, которая преимущественно адсорбирует один из компонентов смеси (например, В). Поведение двухфазной системы вблизи стенки S будет определяться величинами межфазных энергий на границах S — α ($\sigma_{\alpha s}$), S — β ($\sigma_{\beta s}$) и α — β ($\sigma_{\alpha\beta}$). В условиях $\sigma_{\alpha s} - \sigma_{\beta s} - \sigma_{\alpha\beta} < 0$ возникает равновесный краевой угол смачивания θ и выполняется закон Юнга [28]:

$$\sigma_{\alpha\beta} \cos \theta = \sigma_{\alpha s} - \sigma_{\beta s}. \quad (12)$$

Анализируя температурную зависимость θ в рассматриваемой двухкомпонентной системе, Кан [18] предположил, что в окрестности T_c разность межфазных энергий ($\sigma_{\alpha s} - \sigma_{\beta s}$) определяется в основном составами равновесных фаз и зависит от температуры так же, как и $(\varphi_\beta - \varphi_\alpha)$. Тогда с учетом (10) и (11) из (12) имеем:

$$\cos \theta \sim t^{\beta-\mu}, \quad \beta-\mu=0,93. \quad (13)$$

Согласно (13), условие полного смачивания поверхности субстрата фазой β ($\theta=0$) достигается при некоторой температуре T_w , отличной от критической. Тогда при $T_c > T > T_w$ имеем $\sigma_{\alpha s} - \sigma_{\beta s} - \sigma_{\alpha \beta} > 0$ и в случае ограниченно смешивающихся жидкостей контакт со стенкой компонента с более высокой межфазной энергией (здесь A) становится невыгодным, что приводит к образованию на поверхности S слоя той фазы, в которой концентрация этого компонента ниже.

Исследование структуры жидкости у поверхности субстрата проведено в рамках теории среднего поля [18]. При этом предполагается, что возникающая микроструктура жидкости контролируется объемными свойствами смеси, градиентами концентрации и силами, действующими со стороны стенки только на прилегающий к ней слой молекул жидкости. Исходный функционал межфазной свободной энергии имеет вид [18]:

$$\sigma[\varphi] = F_s + \int_0^\infty dz \left[\Delta f(\varphi) + k \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 \right], \quad (14)$$

$$\Delta f(\varphi) = f(\varphi) - f(\varphi_0) - (\varphi - \varphi_0) \left. \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi} \right) \right|_{\varphi=\varphi_0}. \quad (15)$$

Здесь $f(\varphi)$ — локальная плотность свободной энергии однородной жидкости. Функция $\Delta f(\varphi)$ достигает минимального значения при составах, отвечающих равновесию фаз ($\Delta f(\varphi_\alpha) = \Delta f(\varphi_\beta) = 0$) и имеет локальный максимум при $\varphi_\alpha < \varphi < \varphi_\beta$. С приближением температуры к критической значение $\Delta f(\varphi)$ в локальном максимуме уменьшается и вблизи T_c очень мало.

Решение вариационной задачи (14), (15) дает пространственное распределение концентрации у стенки в каждой из существующих фаз:

$$z(\varphi) = - \int_{\varphi_s}^{\varphi} [k/\Delta f(\varphi)]^{1/2} d\varphi. \quad (16)$$

Изящный графический анализ, проведенный в [18], позволил установить, что вблизи T_c поверхностная концентрация φ_s одинакова для обеих равновесных фаз и превышает φ_β (объемную концентрацию) более концентрированной фазы. Тогда в фазе α функция $\varphi(z)$ сначала уменьшается от φ_s до φ_β , а при $\varphi=\varphi_\beta$ имеем $\Delta f(\varphi_\beta)=0$ и, согласно (16), $z \rightarrow \infty$, т. е. макроскопический слой возникает между стенкой и фазой α . Таким образом, на границе раздела S — α наблюдается двухступенчатый переход: сначала S — β , а затем $\beta — \alpha$. Когда температура значительно ниже T_c , адсорбция компонента B из фазы α мала и выполняется условие $\varphi_s < \varphi_\beta$. Так как величина φ_s определяет нижний предел интегрирования в (16), то для получения профиля концентрации $\varphi(z)$ на границе S — α можно воспользоваться профилем изменения концентрации между существующими объемными фазами β и α [29], обрвав его при $\varphi=\varphi_s$. Переход от ограниченного к полному смачиванию происходит при определенной температуре T_w и является переходом первого рода.

Образование поверхностного слоя, концентрация в котором близка к φ_β , возможно даже в гомогенной системе при $\varphi_0 < \varphi_\alpha$ (в условиях нестабильности объемной фазы состава φ_β). Отличие от двухфазной системы заключается в том, что толщина слоя в этом случае конечна, так как $\Delta f(\varphi_\beta) \neq 0$.

Влияние субстрата на двухкомпонентную систему показано на фазовой диаграмме (рис. 3). В однофазной области I адсорбция компонента B невелика ($\varphi_s < \varphi_\beta$) и состав поверхности слоя никогда не дости-

гает ϕ_β даже при $\phi_0 = \phi_\alpha$. Область II — это область, в которой поверхностная концентрация превышает объемную концентрацию компонента B в фазе β . Для нее характерно появление слоя конечной толщины, состав которого близок к ϕ_β . Линия PW , разграничающая эти области адсорбции, описывает концентрации гомогенного раствора, при которых два профиля с различными поверхностными концентрациями ϕ_s отвечают одному минимуму функционала (14). С повышением температуры различие между этими профилями уменьшается и полностью исчезает при температуре T_{cA} в критической точке поверхностного перехода C_{PW}^1 (рис. 3).

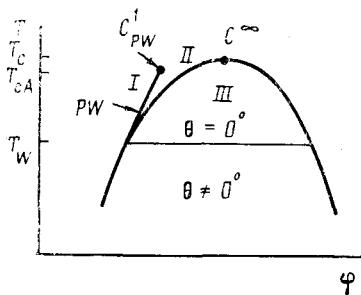


Рис. 3

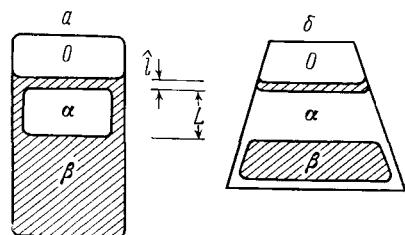


Рис. 4

Рис. 3. Фазовая диаграмма двухкомпонентной полубесконечной системы [18] (пояснения см. в тексте)

Рис. 4. Явления смачивания, наблюдавшиеся в эксперименте [38]: a — система метанол — циклогексан с добавками воды в стеклянной ампуле. Более плотная метанольная фаза β смачивает поверхность стекла и располагается на границе с паром σ ; b — система перфторметилциклогексан — метилциклогексан в кварцевой ампуле. Более легкая фаза α с повышенным содержанием метилциклогексана смачивает кварц; слой фазы β (обогащенный C_7F_{14}) располагается на границе с паром

Общий термодинамический анализ [30] и результаты расчетов на основе различных моделей [31—34] свидетельствуют о том, что линия PW имеет общую касательную с бинодалью в точке, соответствующей температуре T_w , а переход из области низкой адсорбции в область высокой адсорбции для систем, имеющих ВКТС, происходит при охлаждении. Отклонение T_{cA} от T_w по разным оценкам колеблется в пределах от нескольких до десятков градусов [33—35]. В области III (область полного смачивания субстрата) фаза α оттесняется от поверхности стенки макроскопическим слоем фазы β .

Стратегия экспериментальных исследований переходов смачивания определяется в основном результатами теоретического анализа проблемы. Возможность появления смачивающих слоев была показана уже в первой работе [36], посвященной изучению влияния субстрата на двухфазную систему циклогексан — метанол (с небольшими добавками воды). Роль стенки в проведенных опытах играла также граница с некритической фазой — паром.

Последующие экспериментальные исследования систем с ВКТС [35, 37—42] и систем с нижней критической температурой смешения (НКТС) [43, 44], выполненные с использованием различных методов — визуального наблюдения [37], капиллярного поднятия [43], эллипсометрии [38—41], рассеяния [44] и отражения [42] света — убедительно показали, что образование смачивающих слоев — общее явление, связанное с влиянием поверхности стенки. (Картина, возникающая при этом, схематично изображена на рис. 4.) Температура перехода от полного к ограниченному смачиванию (T_w) существенно отличается от критической. Для систем с ВКТС она лежит ниже T_c (например, в системе изопропанол — перфторметилциклогексан $T_w = 38,0 \pm 0,1^\circ$, а $T_c = 90,5 \pm 0,5^\circ$ [40]), для систем с НКТС — выше T_c (в системе 2,6-лутидин — вода $T_w \approx 48^\circ$, а $T_c = 34^\circ$ [43, 44]).

Прежде чем рассмотреть экспериментальные данные, относящиеся к измерению толщины смачивающих слоев, отметим, что теория Кана [18] строилась без учета внешних полей. Следовательно, в отсутствие гравитационного поля смачивающий слой мог бы быть очень толстым и занимать значительную часть объема системы. В поле силы тяжести повышенная потенциальная энергия слоя более плотной фазы β на границе с паром (рис. 4, *a*) (или более легкой фазы α у нижней стенки (рис. 4, *b*)) будет способствовать его утоньшению. В результате баланса гравитационных и поверхностных сил достигается равновесная толщина слоя \hat{l} . Из анализа поверхностных сил [45] следует, что

$$\Pi(\hat{l}) = \Delta\rho g L, \quad (17)$$

где $\Pi(\hat{l})$ — силы, действующие на единицу площади каждой из фаз, разделенных пленкой; $\Delta\rho = \rho_\beta - \rho_\alpha$, ρ_α , ρ_β — плотности фаз α и β соответственно; g — ускорение свободного падения; L — толщина слоя фазы α , разделяющего смачивающую пленку и объемную фазу β (рис. 4).

Если утоньшение смачивающего слоя под действием гравитационного поля сопряжено с перестройкой структуры жидкости за счет перекрывания профилей концентрации, сформированных на границе пленки с паром и с фазой α , тогда $\Pi(\hat{l})$ определяется силами структурного отталкивания, $\Pi_c(\hat{l})$. Используя предложенное в [46] выражение

$$\Pi_c(\hat{l}) = \sigma' \exp(-\hat{l}/\xi), \quad (18)$$

где ξ — радиус корреляции флуктуаций в объеме, находим, что толщина смачивающей пленки на границе с паром слабо зависит от толщины слоя фазы α , но весьма чувствительна к температуре вблизи T_c (в силу температурной зависимости радиуса корреляции):

$$\hat{l} = \xi \ln \left| \frac{\sigma'}{\Delta\rho g L} \right|. \quad (19)$$

Вдали от T_c , когда структурные силы не оказывают решающего влияния, стабилизация слоя может осуществляться дальнодействующими ван-дер-ваальсовыми силами [47]:

$$\Pi_m(\hat{l}) = W \hat{l}^{-q}, \quad (20)$$

$$\hat{l} = \left(\frac{W}{\Delta\rho g L} \right)^{1/q}, \quad (21)$$

где W — коэффициент, зависящий от поляризуемости фаз α и β [45]. Показатель q отражает наличие или отсутствие запаздывания молекулярных сил: для незапаздывающих сил $q=3$, для запаздывающих — $q=4$ [45]. Поскольку параметр W пропорционален разности поляризуемостей равновесных фаз, которая зависит от температуры так же, как $\Delta\rho$ [47], толщина смачивающего слоя, стабилизированного молекулярными силами, слабо изменяется с температурой. Вывод уравнения (21) основан на модели, в которой слой считается однородным вплоть до своих границ. Модель неизбежно нарушается, когда толщина зоны перехода от слоя к объему сравнима с \hat{l} . Это может произойти, если значение L велико и толщина слоя \hat{l} равна нескольким диаметрам молекул или если ширина переходной области, пропорциональная радиусу корреляций флуктуаций в объеме, растет по мере приближения температуры к T_c . В этих случаях возможен переход от одного режима стабилизации слоя к другому [48]. Когда $W < 0$ (притяжение между фазами, разделенными слоем), только структурные силы препятствуют утоньшению пленки. Конечный результат зависит от баланса молекулярных, структурных и гравитационных сил.

Методом эллипсометрии проведено [38–41] исследование толщины смачивающих слоев на границе с паром в различных по химическому составу системах (таблица). Результаты свидетельствуют о том, что

Толщина смачивающих слоев на границе с паром (экспериментальные данные)

Номер системы	Слой	Вторая фаза	T_c , °C	T , °C	L , мм	\hat{t} , нм	$-1/q$	Ссылки
1*	C_7F_{14}	C_7H_{14}	$46,0 \pm 0,2$	23 45,27	6—22 3—10	7—40 70	1/3 0	[38]
2*	CH_3OH^{**}	C_6H_{12}	50,8	комнатная	8—200 >200	7—15 7	1/3 0	[38]
3*	CH_3OH^{***}	C_6H_{12}	56,18	49—53	10	10—30	—	[39]
4	C_7F_{14}	<i>изо</i> - C_3H_7OH	$90,5 \pm 0,5$	38—50	2—20	35—45	0,06	[40, 41]
5****	CH_3NO_2	CS_2	63,264	<60 60,264—63,064 63,064—63,114 63,114—63,263	8,2 8,2 8,2 8,2	400 400—600 600—200 200—800	— — — —	[42]

* Температура перехода смачивания лежит ниже точки замерзания смеси.

** Содержание воды в системе 0,4%.

*** Содержание воды в системе 0,333%.

**** На границе со стеклом.

ниже температуры смачивания толщина слоя не превышает 2 нм (система изо- C_3H_7OH — C_7F_{14} [40, 41]). Выше T_w толщина слоя достигает нескольких десятков нм.

Исследования в широком интервале температур отчетливо указывают на существование двух различных механизмов стабилизации смачивающих слоев. Роль молекулярных сил в формировании смачивающих слоев проявляется вдали от T_c , где по экспериментальным данным $\hat{l} \sim L^{-1/2}$ и наблюдаются малые изменения толщины с температурой. Однако при больших L структурные силы, по-видимому, включаются в стабилизацию, что и приводит к слабой зависимости толщины от L (таблица, система 2). Вблизи критической температуры, когда переходные зоны от пленки к ограничивающим ее фазам (на рис. 4, a газообразная фаза и фаза α) начинают перекрываться, это оказывается решающим фактором, который регулирует изменение толщины слоя с температурой [39, 42] и обеспечивает отсутствие зависимости от толщины слоя фазы α . Образование толстых смачивающих слоев полярного нитрометана из смеси нитрометан — сероуглерод на горизонтальной поверхности стекла вряд ли можно объяснить стабилизирующим действием дисперсионных сил. Напротив, расчеты постоянной Гамакера, проведенные в [49, 50] для этой системы на основе теории Дзяловинского — Лифшица — Питаевского [51], показали, что дисперсионные силы стремятся дестабилизировать слой нитрометана на поверхности стекла. Существование в условиях равновесия слоев толщиной в сотни нм требует наличия сил, действующих на больших расстояниях. Предполагается [49, 50], что в присутствии полярного компонента, нитрометана, обладающего высокой диэлектрической постоянной, на поверхности стекла происходит диссоциация гидроксильных групп и возникающие электростатические силы включаются в стабилизацию слоя. Насколько верна эта модель, покажут исследования с тщательным контролем заряда поверхности.

Весьма сильные расхождения между толщинами смачивающих слоев, измеренными в эксперименте и рассчитанными с использованием теории дисперсионных взаимодействий [51] для нескольких систем [52], требуют оценки временных интервалов, необходимых для достижения равновесия. Такая оценка сделана в [52] применительно к двум механизмам изменения толщины слоя — диффузии компонентов смеси к границе раздела фаз и вытекания жидкости из слоя через каналы, образуемые смачивающими слоями на поверхности стенок сосуда. Если рост слоя регулируется диффузией компонентов, то вдали от T_c формирование равновесного смачивающего слоя из ограниченно смешивающихся жидкостей на поверхности субстрата занимает дни и даже месяцы. С приближением к T_c время достижения равновесия возрастает. В перемешиваемой системе это время сокращается, однако толщина слоя растет с увеличением скорости перемешивания, что указывает на квазиравновесное состояние слоя. Если механизм достижения равновесия в утоньшающемся слое определяется течением жидкости, то время установления равновесия зависит от ширины каналов и может составлять годы.

Экспериментально был выявлен ряд фактов, которые не находят объяснения в рамках проведенного теоретического рассмотрения: слабая зависимость \hat{l} от толщины верхней фазы в системе изопропанол — перфторметилциклогексан (ПФМЦГ) (таблица, система 4), уменьшение толщины смачивающего слоя вблизи T_c [39, 42]. Довольно неожиданными с теоретической точки зрения выглядят результаты исследования системы фенол — вода [53]. Ожидая обнаружить в двухфазной области толстый слой фенола на границе с паром, авторы [53] вместо этого наблюдали возникновение сотен мелких капель, существующих вблизи границы в течение длительного времени.

Более того, исследования переходов смачивания в различных системах показали, что достижение критической температуры не всегда сопровождается образованием смачивающих слоев. Отсутствуют слои на

границе с паром в двухкомпонентной системе циклогексан — метанол [39] (лишь добавление малых количеств воды инициирует переходы у поверхности). Это отчетливо проявляется в экспериментах по смачиванию твердых субстратов. Так, температура перехода смачивания поверхности стекла в системе 2,6-лутидин — вода понижается, приближаясь к T_c , с повышением концентрации хлористого калия [54]. При концентрациях соли выше 0,072 М переход подавляется и имеет место лишь ограниченное смачивание стекла фазой, обогащенной лутидином.

Стеклянные капилляры с метилированной в разной степени поверхностью использованы [55, 56] для изучения переходов смачивания в системе нитрометан — сероуглерод. На слабо метилированной поверхности приближение температуры к критической сопровождается переходами смачивания первого рода. Однако когда полярность субстрата понижается настолько, что начинается преимущественная адсорбция сероуглерода, во всем интервале температур ниже T_c переход смачивания исчезает и имеет место ограниченное смачивание поверхности капилляра фазой сероуглерода. Измерения угла смачивания θ на стекле в системах циклогексан — метанол с небольшими добавками воды, циклогексан — анилини, этилсалцилат — диэтиленгликоль [57] показали, что вблизи T_c величина θ достигает 90°. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что теория Кана [18] не исчерпывает всего многообразия ситуаций, возникающих в реальных системах. Весьма спорным предположением теории является ограничение зоны действия субстрата лишь прямыми контактами стенка — жидкость.

Тщательной экспериментальной проверки требует и вопрос о существовании на фазовой диаграмме линии, разделяющей области высокой и низкой адсорбции одного из компонентов (рис. 3). В [35] была предпринята попытка обнаружить скачок адсорбции ПФМЦГ из смеси изопропанол — ПФМЦГ на границе с паром. При медленном охлаждении гомогенной смеси коэффициент эллиптичности света, отраженного от поверхности жидкость — пар, резко увеличивался. Это сопряжено с возникновением пленки ПФМЦГ. Толстые пленки образуются и сохраняются неограниченно долго при температуре на 0,18° выше температуры объемного фазового перехода. Однако когда охлаждение системы перемежалось энергичным встряхиванием и последующим выдерживанием до установления равновесия, то эффект отсутствовал. Следовательно, в этом случае скачкообразного изменения адсорбции не происходит. В [44] методом светорассеяния измеряли размер монодисперсных шариков кварца в однофазной системе лутидин — вода в зависимости от состава смеси и температуры. Наблюдая увеличение интенсивности рассеянного света по мере приближения концентрации лутидина к концентрации, отвечающей кривой сосуществования, авторы [44] предположили, что это обусловлено ростом толщины адсорбционного слоя лутидина на поверхности частиц дисперсионной фазы. Установлено также, что повышение концентрации лутидина в смеси приводит к агрегации частиц. На фазовой диаграмме этой системы кривая, отвечающая агрегации частиц, отождествляется с линией PW .

IV. ОБОБЩЕННЫЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СПИНОДАЛИ

Место, которое занимают явления смачивания и образования слоя конечной толщины в общей картине влияния поверхности на ФП, четко определяется феноменологической теорией [23]. Включение слагаемых $h\phi$ и $h_1\phi$ в уравнения (1) и (9) для плотности свободной энергии и для энергии прямого контакта позволило построить диаграммы переходов в пространстве переменных $\{t, h, h_1, g\}$ [23]. На рис. 5 представлены результаты, полученные для трех ранее выделенных областей значений параметра g . Из вида функционала (2) и уравнений (1), (9) следует, что при изменении знаков параметров h и h_1 величины F , $f(\phi)$ и F_s сохраняют свои значения, если ϕ заменить на $-\phi$. Это означает, что вблизи критической температуры все эффекты, связанные с влия-

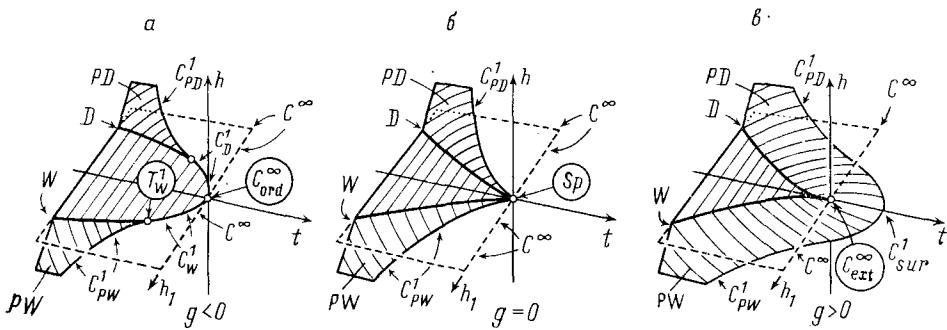


Рис. 5. Фазовая диаграмма полубесконечной системы при различных значениях параметра g [23]: W, D — линии смачивания; C_W^1, C_D^1 — линии критического смачивания; PW, PD — поверхности, разделяющие области низкой и высокой адсорбции; C_{PW}^1, C_{PD}^1 — ограничивающие их линии критических точек; C_{sur}^1 — точка поверхностного перехода; C^∞ — линия перехода в объеме; в кружках обозначены мультикритические эффекты

нием стенки и описанные ранее для одной из равновесных фаз ($h=0$), должны воспроизводиться и для другой фазы, когда знак параметра h_1 меняется, т. е. вблизи T_c должно всегда наблюдаться смачивание стенки одной из фаз. Основные особенности фазовых диаграмм полубесконечных систем показаны на рис. 5: переходы смачивания для фазы β (соответственно α) при $h=0$ изображены линиями $W(D)$, совокупность точек, соответствующих резкому изменению толщины адсорбционного слоя в однофазной системе, образует поверхности $PW(PD)$, ограниченные линиями критических точек $C_{PW}^1(C_{PD}^1)$. Характер изменения линий смачивания при малых отклонениях температуры от критической определяется степенной зависимостью $|t| \sim |h_1|^{1/\Delta_1}$, где $\Delta_1 = 1/2, 1, 3/2$ [23] для $g < 0, g = 0$ и $g > 0$ соответственно. При $g > 0$ линии C_{PW}^1 и C_{PD}^1 распространяются к $t > 0$, встречаясь в точке поверхностного перехода C_{sur}^1 (рис. 5, β). Положение ординарного (C_{ord}^∞), специального (Sp) и экстраординарного (C_{ext}^∞) переходов (см. рис. 1) показано на рис. 5 в виде мультикритических точек, в которых пересекаются линии различных ФП.

Скачок толщины прилегающего к субстрату слоя (чему соответствует линия PW на рис. 3) можно рассматривать как поверхностный переход первого рода. Так как с такими переходами связано существование метастабильных и нестабильных состояний, то, по аналогии с ФП в объеме, при описании резкого изменения толщины слоя можно ввести понятие «поверхностной» спинодали. Подробный анализ расположения кривой поверхностной нестабильности относительно линии PW и кривой сосуществования объемных фаз проведен в [32]. Показано, что ветви поверхностной спинодали выходят из критической точки C_{PW}^1 , а их положение на фазовой диаграмме существенно зависит от соотношений энергий взаимодействия компонентов в объеме системы и на поверхности субстрата (рис. 6). Например, при $g < 0$ обе ветви спинодали заканчиваются на кривой сосуществования, при этом левая ветвь располагается очень близко к линии PW (рис. 6, α). Авторы [32, 58] предположили, что линия, являющаяся продолжением спинодальной кривой в двухфазную область объемной системы, характеризует границу неустойчивости смачивания. Согласно этому предположению, смачивание субстрата в метастабильной области будет происходить после пересечения поверхностной спинодали, если первоначально система находилась в области низкой адсорбции и переход из одной области фазовой диаграммы в другую произошел быстро. (Если начальное состояние соответствует области высокой адсорбции, смачивание наблюдается в условиях, отвечающих кривой сосуществования.) На основании этого

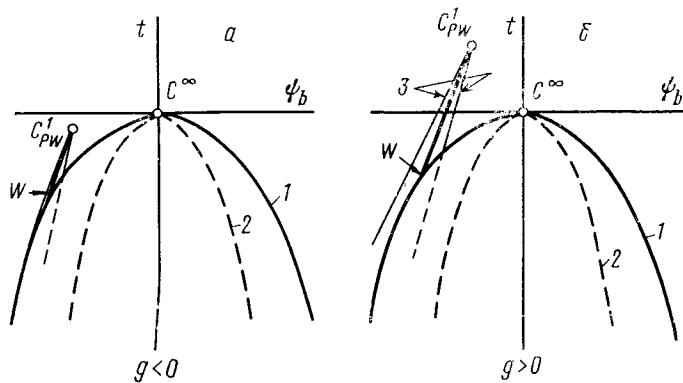


Рис. 6. Фазовая диаграмма полубесконечной системы в координатах объемный параметр порядка (ψ_b) — температура (t) [32]: 1 — кривая сосуществования, 2 — спинодаль, 3 — поверхностные спинодали. Другие обозначения см. в подписи к рис. 5

была выдвинута гипотеза о возможности смачивания поверхности субстрата в двухфазной области ниже T_w при быстром переводе системы в область поверхностной неустойчивости [32]. Таким образом, в двухфазной области следует ожидать качественно различного поведения систем вблизи поверхности субстрата в зависимости от начального состояния и скорости охлаждения. Процессы, протекающие у стенки, могут составить конкуренцию зарождению новой фазы в объеме. Это произойдет в том случае, когда состояние системы в объеме окажется метастабильным, устойчивым к бесконечно малым изменениям состава, а вблизи поверхности субстрата — нестабильным, не устойчивым к бесконечно малым флуктуациям. Тогда можно наблюдать выделение фазы из метастабильного состояния по безбарьерному механизму.

Рассмотрим далее обобщенную фазовую диаграмму, отвечающую случаю, когда энергия взаимодействия между молекулами в поверхностном слое меньше, чем в объеме (рис. 5, a). Расчеты показали [23], что при определенных значениях параметров h_1 и g переход от ограниченного к полному смачиванию при движении вдоль кривой сосуществования может происходить не в результате скачкообразного изменения толщины поверхностного слоя, а непрерывно. Подобный переход называют переходом критического смачивания (на рис. 5, a ему отвечают линии C_w^1 и C_w^2). Трикритическая точка смачивания T_w^1 разделяет переходы W и C_w^1 . В точке T_w^1 заканчивается и линия критических точек перехода, связанного со скачкообразным изменением адсорбции в однофазных системах, C_{PW}^1 (в системах, в которых реализуется критическое смачивание, переходы PW не наблюдаются). Как видно из рис. 5, a, критическое смачивание происходит при $|h_1| < |h_{1,T_w^1}|$ (с ростом g

$|h_{1,T_w^1}| \rightarrow 0$). Следовательно, этот переход можно наблюдать только в системах с малыми значениями параметра h_1 .

На возможность непрерывного роста толщины смачивающего слоя в условиях сосуществования объемных фаз впервые указано в работах [59, 60], в которых переходы смачивания проанализированы с использованием моделей однокомпонентных жидкостей. Как показано в [59], при переходах критического смачивания для межфазных энергий должно выполняться соотношение

$$\sigma_{\alpha s} - \sigma_{\beta s} - \sigma_{\alpha\beta} = -C \left(1 - \frac{T}{T_{cW}}\right)^2,$$

которое приводит к температурной зависимости угла смачивания, отличающейся от скейлингового соотношения (13):

$$\cos \theta = 1 - \frac{C (1 - T/T_{cW})^2}{D (1 - T/T_c)^{1.26}},$$

где C и D – постоянные, T_{cw} – температура перехода критического смачивания.

Экспериментальные данные [35, 36, 40, 41, 43, 44, 54–56] не оставляют сомнений в том, что переход смачивания первого порядка действительно существует. При движении вдоль кривой сосуществования адсорбция в какой-то момент изменяется скачкообразно, становясь (в отсутствие внешних полей) бесконечно большой. Возможность непрерывного перехода менее очевидна. Большую помощь при подборе систем, в которых следует искать переходы критического смачивания, может оказать теоретический анализ специфических систем. В качестве примера сошлемся на работу [61], где переходы смачивания исследованы с учетом ориентации молекул на поверхности субстрата. Авторы [61] наблюдали чередование переходов смачивания при движении по бинодали к T_c . К специфическим следует отнести и полимерные системы: при практическом поиске энегрий взаимодействия сегмент – сегмент и сегмент – субстрат в них можно путем варьирования в широких пределах длины цепи существенно изменять область концентраций и температур, в которой могут реализоваться переходы смачивания.

V. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛУБЕСКОНЕЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Вопросам адсорбции полимеров посвящено значительное число теоретических и экспериментальных работ [62–66]. Мы сосредоточим внимание на исследованиях профиля концентрации полимерных сегментов в плохом растворителе, следуя идеям Кана [18] и опираясь на результаты работ [32, 67–70]. Предположим, что концентрация полимера на поверхности мала ($\varphi_s = \lim_{z \rightarrow 0} \varphi(z)$, $\varphi_s \ll 1$). Это позволяет пренебречь взаимодействиями между сегментами макромолекул в первом слое и представить F_s в виде:

$$F_s = \sigma_0 + \sigma_1 \varphi_s. \quad (22)$$

Здесь σ_0 – поверхностная энергия границы раздела субстрат – растворитель; $\sigma_1 > 0$ соответствует увеличению энергии с ростом концентрации и свидетельствует о невыгодности взаимодействия макромолекулы с субстратом. Если адсорбция макромолекулы понижает свободную энергию системы ($\sigma_1 < 0$), условие $\varphi_s \ll 1$ выполняется лишь в случае слабо связывающих субстратов: $|\sigma_1| < k_B T a^{-2}$ [69, 70].

В условиях идеального равновесия профиль концентрации $\varphi(z)$ определяется из минимума функционала:

$$\sigma - \sigma_0 = -|\sigma_1| \varphi_s + \int_0^\infty dz \left[f(\varphi) - \mu\varphi + \pi + \frac{k_B T}{24a\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 \right], \quad (23)$$

где

$$f(\varphi) = k_B T a^{-3} (\varphi N^{-1} \ln \varphi - v\varphi^2/2 + w\varphi^3/6)$$

локальная плотность свободной энергии (в вириальном разложении) раствора полимера [8], a – размер узла в решетке Флори [7], N – число звеньев в полимерной цепи; v , w – параметры, описывающие парные и трехчастичные взаимодействия между сегментами соответственно. При значениях v , больших критических v_c , на фазовой диаграмме можно выделить интервал концентраций, в котором образование двух фаз с различающимися концентрациями полимера обеспечивает минимум свободной энергии системы. Функционал (23) подробно проанализирован [67, 68] применительно к области малых концентраций полимера в плохом растворителе. В этом случае осмотическое давление π макромолекул в растворе очень мало и можно принять $\pi \approx 0$, а химический потенциал велик: $\mu \approx k_B T a^{-3} N^{-1} \ln \varphi_0$. Введение переменных $\gamma =$

$=6|\sigma_1|a\xi/k_B T$, $y=(\phi/\phi_\beta)^{\eta^2}$, $x=z/\xi$, $\eta^2=[\ln(\phi_\alpha/\phi_\beta)+1]/\ln\phi_\alpha$ позволяет представить функционал (23) в виде:

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{|\sigma_1| \phi_\beta} = -y_s^2 + \gamma^{-1} \int_0^\infty dx \left[y^6 - 2y^4 + \eta^2 y^2 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right], \quad (24)$$

где ξ — радиус корреляции флуктуаций концентрации в растворе при $\phi_\alpha = \phi_\beta$; ϕ_α , ϕ_β — равновесные составы разбавленной и концентрированной фаз соответственно.

Далее по схеме, описанной в гл. II, получаем:

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)^2 = y^6 - 2y^4 + \eta^2 y^2, \quad (25)$$

$$-2y_s = \frac{2}{\gamma} \left(\frac{dy}{dx} \right) \Big|_{x=0} = -\frac{2}{\gamma} (y_s^6 - 2y_s^4 + \eta^2 y_s^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (26)$$

Из уравнения (26) следует, что действительные значения поверхностной концентрации y_s можно получить, если удовлетворить условию $1 - \eta^2 + \gamma^2 \geq 0$. Так как величина η^2 определяется концентрацией раствора, длиной полимерной цепи и температурой, то при заданном значении η можно подобрать такие субстраты, для которых $\gamma \gg \gamma^* = (\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}}$ и $\phi_s/\phi_\beta = y_s^2 \approx 1 + \gamma$, т. е. вблизи стенки концентрация сегментов соответствует полуразбавленному раствору полимера, а «хвост» профиля простирается в объем, где концентрация мала. (При $\gamma < \gamma^*$ энергия взаимодействия макромолекулы с поверхностью субстрата мала и не может компенсировать энергетические затраты на создание градиента концентрации. Адсорбция является энергетически невыгодным процессом.)

Детальное обсуждение профиля плотности сегментов вблизи поверхности субстрата [67, 68] позволило установить, что на малых расстояниях $z < \xi$ распределение концентрации определяется только энергией сцепления сегментов с поверхностью и при $\gamma \gg \gamma^*$ концентрация сегментов быстро падает по мере удаления от субстрата. Распределение концентрации в центральной и «хвостовой» частях профиля существенно зависит от величины η . При $\eta^2 < 9/8$ на профиле концентрации появляется точка перегиба и формируется довольно протяженное плато. Ширина плато растет по мере приближения объемной концентрации полимерного раствора к значениям, отвечающим кривой сосуществования. На больших расстояниях от поверхности субстрата концентрация сегментов стремится к объемному значению по экспоненциальному закону. Таким образом, закономерности, выявленные при изучении влияния поверхности на гомогенные системы вблизи критической температуры [18], проявляются и в случае полимерных растворов.

Путем разложения локальной плотности свободной энергии вблизи T_c в ряд по параметру порядка $\psi = (\phi - \phi_c)/\phi_c$ функционал свободной энергии полимерной системы преобразован [32] к виду, подробно исследованному в рамках феноменологической теории. В случае полимерного раствора

$$F_p[\psi(z)] = D^{-1} N^{-1} \left\{ \int_0^D dz \left[\frac{a^2}{24} N^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\chi_c - \chi}{\chi_c} \right) \psi^2 + \frac{1}{12} N^{-\frac{1}{2}} \psi^4 - h\psi \right] - h_1 \psi_s - \frac{1}{2} g \psi_s^2 \right\}. \quad (27)$$

В случае смеси полимеров при равенстве размеров цепей различного сорта

$$F_{cm}[\psi(z)] = D^{-1} N^{-1} \left\{ \int_0^D dz \left[\frac{a^2}{24} N \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\chi_c - \chi}{\chi_c} \right) \psi^2 + \frac{1}{12} \psi^4 - h\psi \right] - h_1 \psi_s - \frac{1}{2} g \psi_s^2 \right\}. \quad (28)$$

В уравнениях (27) и (28) χ – параметр Флори – Хаггинса [7], χ_c – значение χ в критической точке; $D \rightarrow \infty$.

Таким образом, результаты исследования влияния поверхности субстрата на фазовые переходы в несмешивающихся жидкостях удается распространить и на полимерные системы. Наличие больших множителей перед градиентными членами в уравнениях (27) и (28) ($N^{1/2}$ и N соответственно) по сравнению с формулой (2) не приводит к качественному изменению результатов, представленных на рис. 5 и 6. На фазовых диаграммах полубесконечных полимерных систем сохраняются все особенности, о которых говорилось в гл. III и IV. Они отражают возможность смачивания, перехода от низкой к высокой адсорбции в однофазной области, существования поверхностных спинодалей и связанного с этим смачивания в метастабильной области объемной системы при температуре ниже T_w . Отметим, что в отличие от бинарных жидких смесей, для которых предел метастабильности вряд ли достижим в эксперименте [71], в случае полимерных систем (и, особенно, смесей полимеров [72, 73]) лабильное состояние реально наблюдается для макромолекул большого размера ($N \rightarrow \infty$). Если аналогичная ситуация возникает и в смачивающих полимерных пленках, то открывается возможность экспериментального наблюдения метастабильного и нестабильного состояний смачивания.

В [32] была исследована лишь область температур вблизи критической, но величина параметра h_1 выбрана слишком большой, что привело к выводу о невозможности наблюдать критическое смачивание в полимерных системах. Детальный анализ проблемы смачивания поверхности субстрата полимерной смесью проведен в [74]. Рассмотрим условия возникновения критического смачивания. Переход смачивания второго рода, как мы видели выше, реализуется, когда при движении вдоль кривой существования из области низкой взаимной растворимости компонентов, поверхностная концентрация непрерывно увеличивается и достигает концентрации смачивающей фазы. Поскольку область, в которой имеет место критическое смачивание, ограничена трикритической точкой смачивания (гл. IV и рис. 5, a), то можно определить концентрацию смеси $\Phi_{T_w^1}$, при которой одновременно выполняются условия $\partial^2\sigma/\partial\varphi_s^2=0$ и $\varphi_s=\varphi_b$. Для смеси макромолекул с $N_A=N_B=N$ получено [74]:

$$\Phi_{T_w^1} \approx -\frac{a}{g(18N)^{1/2}}. \quad (29)$$

Условие $\varphi_s=\varphi_b$ указывает на плоский профиль концентрации вблизи поверхности субстрата ($d\varphi/dz|_{z=0}=0$). Следовательно, из (4), (9) и (29) можно оценить величину параметра h_1 в точке T_w^1 :

$$h_{1,T_w^1} = -g\varphi_s = -g\varphi_b = -g(1 - \Phi_{T_w^1}) \approx -g + a(18N)^{-1/2}.$$

Тогда при $h_1 > h_{1,T_w^1}$ и $\varphi < \Phi_{T_w^1}$ всегда появляется переход смачивания первого рода, а при $h_1 < h_{1,T_w^1}$ и $\Phi_{T_w^1} < \varphi < \varphi_c$ возможен непрерывный переход. Изменяя концентрацию вдоль ветви бинодали, находим для некоторого фиксированного значения $h_1 < h_{1,T_w^1}$ условие критического смачивания [74]:

$$\varphi_{cw} = 1 + h_1/g.$$

Итак, полимерные смеси оказываются хорошими объектами для наблюдения критического смачивания, так как, изменяя длину цепи, можно варьировать значение h_{1,T_w^1} .

Несмотря на значительный прогресс в области теоретического анализа проблемы, сколько-нибудь полное экспериментальное исследование переходов смачивания в полимерных системах отсутствует. В лите-

ратуре имеются данные, свидетельствующие о возникновении толстых адсорбционных слоев полимера при адсорбции из плохого растворителя [62, 63]. Достаточно подробно изучена адсорбция полиметилметакрилата, полистирола и их сополимеров из смеси четыреххлористого углерода (хороший растворитель) и гептана (нерастворитель) на частицах кварца [75]. При возрастании концентрации гептана вблизи границы устойчивости гомогенного раствора наблюдалось резкое увеличение адсорбции полистирола и сополимеров с высоким содержанием стирола. Симбатно изменялся и объем осадка частиц дисперсной фазы. Эти обстоятельства свидетельствуют о формировании на поверхности кварцевых частиц протяженных адсорбционных слоев. Влияние температуры на адсорбцию полимера вблизи точки объемного фазового перехода системы полистирол — циклогексан исследовано в [76]. Появление пика на температурной зависимости коэффициента эллиптичности света, отраженного от границы раствор — пар при концентрации полимера выше критической, авторы [76] связывают с образованием смачивающей пленки растворителя. Приведенные примеры в какой-то степени подтверждают результаты теоретического рассмотрения вопроса. Вместе с тем систематические исследования явлений смачивания, возникающих в условиях ФП в объеме полимерных систем, еще предстоит провести.

Важным применением рассмотренной выше теории является расчет сил взаимодействия между поверхностями, покрытыми адсорбционными слоями макромолекул. Несомненное преимущество теории состоит в том, что все необходимые для вычислений данные (сведения о размерах невозмущенных полимерных цепей, об адсорбции, о концентрациях равновесных фаз) можно получить, исследуя объемные свойства раствора. В работе [68] подобные расчеты проведены для конкретной системы полистирол — циклогексан и сопоставлены с результатами экспериментального исследования сил взаимодействия между пластины слюды, покрытыми адсорбционными слоями полистирола, в циклогексане [77—79]. Оказалось, что расчеты хорошо воспроизводят наблюдаемый экспериментально немонотонный характер изменения сил и позволяют оценить расстояния, на которых притяжение между пластины начинает проявляться, а затем сменяется отталкиванием. Поскольку профиль сил является отражением распределения концентрации сегментов цепи вблизи поверхности субстрата, то притяжение на расстояниях, превышающих размеры невозмущенных полимерных клубков, возникает вследствие повышения концентрации полистирола в зоне перекрывания профилей концентрации до значений $\phi_s < \phi < \phi_w$. В этом случае реализуются сильные взаимодействия между сегментами адсорбированных цепей, характерные для двухфазной области системы, и пластины притягиваются. Когда пластины сдвигаются настолько, что ϕ становится больше ϕ_w , притяжение сменяется отталкиванием. Хотя тонкие детали профиля сил предсказываются теорией достаточно хорошо, полное совпадение абсолютных значений сил отсутствует. Причиной этого, вероятно, является пренебрежение возможностью образования мостиков в результате связывания макромолекулы с обеими пластины (в [80] показано, что образование малого числа мостиков может стать основным источником взаимодействия между адсорбционными слоями).

Теория ФП в полубесконечных полимерных растворах создает хорошую основу для обсуждения обширного экспериментального материала [81] по межфазным адсорбционным слоям, обладающим достаточно высокой прочностью, что и было продемонстрировано в [82]. Рассмотрим фазовую диаграмму полимерного раствора (рис. 7), на которой отмечена граница областей, различающихся величиной адсорбции полимера (PW), и область гелеобразования (заштрихована). Пусть поверхностная активность полимера достаточно высока, так что $\phi_s > \phi_g > \phi_0$ (ϕ_g — концентрация, при которой происходит гелеобразование). Если концентрация раствора меньше значений, отвечающих ли-

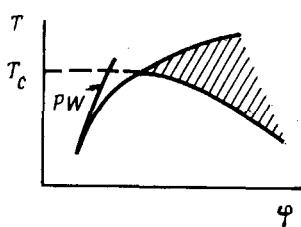


Рис. 7

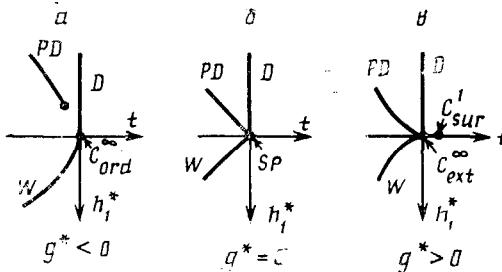


Рис. 8

Рис. 7. Фазовая диаграмма полубесконечного раствора полимера [82]. Заштрихована область составов, в которой происходит гелеобразование

Рис. 8. Фазовая диаграмма полубесконечной системы при наличии слабых дальнодействующих сил субстрата [92] (обозначения см. в подписи к рис. 5, пояснения в тексте)

ния PW , адсорбция мала, но как только она превышает эти значения, адсорбция становится большой ($\phi_s > \phi_\beta$) и на профиле концентрации появляется плато (где $\phi(z) \approx \phi_\beta$), протяженность которого увеличивается по мере приближения ϕ_0 к ϕ_α . Если концентрация на плато превышает концентрацию гелеобразования, на границе раздела возникает пленка геля. Толщина такой пленки соответствует ширине плато и вблизи ϕ_α значительно превосходит размер невозмущенного полимерного клубка.

VI. РОЛЬ ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ СИЛ В ПЕРЕХОДАХ СМАЧИВАНИЯ

Рассмотренные теории поверхностных переходов в полубесконечных системах строились с учетом поверхностных сил малого радиуса действия. Такой подход предполагает наличие неспецифической зависимости энергии контакта F_s от состава поверхностного слоя и не позволяет адекватно описать реальные системы, в которых, как известно [45, 83], зона действия поверхностных сил не ограничивается монослоем. Приближение к реальным условиям требует анализа дальнодействия субстрата. В настоящее время теоретические исследования проводят на непрерывных [33, 84–90], решеточных [31, 60, 91–95] и эффективных моделях слоя [96–100]. В рамках этих моделей обсуждаются поверхностные переходы в однокомпонентных системах и бинарных смесях жидкостей. Важным аспектом исследований является поиск зависимости между параметрами микроскопических взаимодействий, реализующихся в системе, и типом поверхностного перехода. Введение потенциала взаимодействия между молекулами в объеме позволяет снять ограничение, связанное с градиентной формой локальной плотности свободной энергии, и описать свойства негомогенной жидкости, рассматривая взаимодействия, происходящие на молекулярном уровне.

Обстоятельный анализ этого вопроса с привлечением различных моделей показал, что тип перехода смачивания весьма чувствителен к виду потенциала парных взаимодействий. Когда притяжение молекулы стенкой и окружающими ее молекулами описывается потенциалами, экспоненциально убывающими по мере роста расстояния между ними, можно наблюдать появление переходов смачивания первого и второго рода [84, 85]. Если притяжение между молекулами в объеме действует на расстояниях больших, чем поверхностные силы, происходит переход первого рода; в противном случае — второго рода (критическое смачивание). Подробное исследование этой модели проведено в работе [87]. Много внимания уделяется и моделированию взаимодействий в системе с использованием потенциалов Леннарда — Джонса [31, 60, 85, 86, 89, 90, 101]. В этом случае реализуется только переход смачивания первого рода и появляются характерные для него особенности. Следует отметить, что специфика микроскопических взаимодействий находит

свое проявление в законах, по которым происходит утолщение слоя по мере приближения системы к насыщению: для сил малого радиуса действия $\hat{l} \sim |\ln |\Delta\mu||$, для дальнодействующих сил $\hat{l} \sim |\Delta\mu|^{-\frac{1}{2}}$ [31].

В [89, 93–96] потенциалы взаимодействия между молекулами жидкости и субстратом $V(z)$ и между адсорбированной молекулой и объемом жидкости $U(z)$ описываются выражениями более общего вида:

$$V(z) = - \left[\sum_{i=3}^M \gamma_{wi} / z^i \right], \quad U(z) = - \left[\sum_{i=3}^M \gamma_{fi} / z^i \right].$$

В этих системах (в зависимости от величины коэффициентов γ_{fi} и γ_{wi}) удается выделить критическое смачивание, переход смачивания первого рода и другие типы поверхностных переходов. Важная роль слагаемых γ_{fi}/z^i и γ_{wi}/z^i в возникновении критического смачивания продемонстрирована в [96], где получено аналитическое выражение для сепаратрисы, разделяющей области переходов смачивания первого и второго порядков. Результаты [89, 90, 93–96, 102] показывают, что тонкие детали микроскопических взаимодействий отражаются на макроскопическом поведении полубесконечной системы: от многочастичных взаимодействий и структуры субстрата зависит, происходит ли рост смачивающего слоя непрерывно или скачком при повышении температуры и приближении ее к T_c . Конечно, как следует из [89, 94, 96], для предсказания типа перехода в каждой конкретной системе необходимо иметь детальную информацию о ней, а получение такой информации представляет собой чрезвычайно сложную проблему. В свою очередь, экспериментальные исследования переходов смачивания могут оказаться ценным источником сведений о микроскопических взаимодействиях.

Рассмотрим далее, опираясь на результаты работ [21, 91, 92, 103–105], что нового привносят дальнодействующие силы по сравнению с силами малого радиуса действия в переходы смачивания. Как мы убедились выше, в последнем случае присутствие субстрата всегда инициирует смачивание вблизи критической температуры. Сравним фазовые диаграммы, представленные на рис. 5, с диаграммами, которые построены [91, 92] в предположении о существовании слабых дальнодействующих сил, падающих по мере удаления от поверхности субстрата по степенному закону $h_{LR} \sim z^{-(m+1)}$ (где $m=2, 3$), и короткодействующих сил взаимодействия между молекулами жидкости (рис. 8). Будем считать, что эти силы способствуют смачиванию субстрата фазой β при $h > 0$. На диаграммах имеется много общего: они отражают наличие ординарного, специального и экстраординарного переходов, определяемых эффективным параметром взаимодействия молекул жидкости у стеки g^* , одинаков характер поведения линий смачивания около T_c . Однако проявляются и существенные различия. Из рис. 8 видно, что вблизи T_c при $h_{LR} < 0$ и $g^* = 0$, $g^* > 0$ переходы смачивания, которые в случае короткодействующих сил взаимодействия субстрата характеризуются образованием смачивающего слоя (фазы α) бесконечной толщины (в отсутствие гравитационного поля), теперь становятся переходами, сопровождающимися появлением слоев конечной толщины (PD). Более того, при $g^* < 0$ переходы критического смачивания преобразуются в переходы смачивания первого рода, а смачивание субстрата другой фазой полностью подавляется.

Нарушение симметрии фазовых диаграмм, характерной для короткодействующих потенциалов субстрата (рис. 5), может найти объяснение в рамках феноменологической теории, если учесть дальнодействие субстрата путем включения в уравнение (2) слагаемого

$$\int_0^l [-h_{LR}(z) \psi(z)] dz, \quad l \rightarrow \infty$$

[21, 91, 92, 103–105]. Это приводит к дополнительному изменению межфазной свободной энергии на величину $\Delta\sigma = Al^{-m}$. Далее, если дальнодействие

действующие силы кооперируются с силами прямого взаимодействия молекул жидкости со стенкой, то при $h_1 > 0$ значение $\Delta\sigma$ оказывается положительным и образование смачивающего слоя бесконечной толщины ($l = \infty$) обеспечивает минимум свободной энергии системы. В этой ситуации макроскопический слой возникает лишь в результате перехода первого рода. Если же взаимодействия субстрата с ближайшим слоем молекул оказываются благоприятными для другой фазы ($h_1 < 0$), то $\Delta\sigma < 0$ и при $t \neq 0$ макроскопический слой этой фазы никогда не будет отвечать условию минимума межфазной свободной энергии, т. е. дальнодействующие силы будут подавлять переход смачивания. В этом случае критическое смачивание реализуется в T_c .

Ингибирование переходов смачивания дальнодействующими силами позволяет понять результаты экспериментальных исследований, в которых вблизи T_c смачивание отсутствовало. На основе фазовой диаграммы, изображенной на рис. 8, a, авторы [55, 56] интерпретировали результаты изучения таких переходов в системе нитрометан — сероуглерод на химически модифицированной поверхности стекла. Предполагалось, что с ростом числа метильных групп на поверхности монотонно уменьшается параметр h_1 , в то же время знак дальнодействующего потенциала субстрата сохраняется. Тогда экспериментально наблюдаемое повышение температуры перехода смачивания и приближение ее к критической с уменьшением полярности стекла можно объяснить с помощью фазовой диаграммы рис. 8, a. Действительно, когда значение $h_1^* \rightarrow 0^+$, то и $t_w \rightarrow 0$. Если степень модификации поверхности стекла повышается настолько, что начинается преимущественная адсорбция сероуглерода, дальнодействующие и короткодействующие силы конкурируют, способствуя расположению вблизи субстрата различных фаз, и смачивание отсутствует.

С ростом дальнодействующих сил на фазовых диаграммах появляются новые эффекты [92]: вблизи T_c возникает последовательность переходов смачивания, в различных температурных интервалах обнаруживаются смачивающие слои с разными профилями концентраций. Существенную роль при этом играет величина параметра g^* .

Важной проблемой при экспериментальном исследовании переходов смачивания является качество поверхности субстрата. При теоретическом рассмотрении вопроса стенку считают идеально гладкой, так что взаимодействия между субстратом и молекулами жидкости зависят лишь от координат в направлении, перпендикулярном поверхности. Однако несовершенство поверхности или наличие примесей, как присутствующих в самом материале, так и адсорбированных на нем, приводят к случайным вариациям энергии взаимодействия молекул с субстратом в плоскости его поверхности. Как показал недавний анализ экспериментальных данных [106], непостоянство энергии связывания (даже при использовании лучших из имеющихся субстратов) существенно влияет на изотерму адсорбции около двумерной критической точки жидкость — пар. Изучение этого вопроса применительно к переходам смачивания [107, 108] свидетельствует о том, что случайная энергетическая неоднородность стенки не влияет на переход критического смачивания и способствует непрерывному изменению адсорбции при переходе системы из области низкой в область высокой адсорбции (на фазовых диаграммах при пересечении линии PW).

VII. ФЛУКТУАЦИИ В СМАЧИВАЮЩИХ СЛОЯХ И КРИТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПЕРЕХОДОВ СМАЧИВАНИЯ

Ранее при рассмотрении явлений смачивания мы пренебрегали флуктуациями в смачивающих пленках. Недооценка роли флуктуаций при описании ФП в объеме делает результаты, полученные с применением классических теорий, неточными в окрестности T_c [1—3, 5]. Лишь для систем, где имеются сильные взаимодействия между молекулами на больших расстояниях, и для смесей полимеров [109—111]

(за исключением узкого интервала температур вблизи T_c) выводы, сделанные на основе теории СП, являются надежными. В последнее время проявляется заметный интерес к изучению флюктуаций в смачивающих слоях [30, 74, 87, 88, 97–100, 112–129] и выяснению их влияния на стабильность слоя. Основное внимание уделяют исследованию капиллярных волн, возникающих на границах смачивающего слоя. Вместе с тем отмечено и возникновение флюктуаций иного рода, способных препятствовать образованию смачивающего слоя более плотной фазы на границе с паром [39, 112].

Ниже мы кратко рассмотрим флюктуации в смачивающих пленках, формирующихся при адсорбции газа на субстрате. Наличие стенки ограничивает флюктуации на границе пленка – пар, однако в условиях непрерывного утолщения пленки (при критическом смачивании или при повышении концентрации до насыщения) влияние субстрата ослабевает и адсорбционный слой заканчивается почти свободной поверхностью жидкость – пар. Многие особенности переходов смачивания, в том числе и критические явления, могут найти объяснение в рамках модели слоя с эффективными взаимодействиями между поверхностями, ограничивающими пленку [97–100, 113–122]. В этой модели поверхностные флюктуации описывают как отклонение $\delta(x, y)$ положения свободной границы пленки, отвечающего ее локальной толщине $l(x, y)$, от равновесного $\hat{l}: l(x, y) = \hat{l} + \delta(x, y)$, где x, y – координаты в плоскости, параллельной поверхности субстрата. Функционал свободной энергии пленки приобретает вид [113–118]:

$$F[l] = \int dx dy \left[\frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta} (\nabla l)^2 + V(l) \right] = F[\hat{l}] + \int dx dy \left[\frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta} (\nabla \delta)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V(l)}{\partial l^2} \right)_{\hat{l}} \delta^2 + O(\delta^3) \right].$$

Первое слагаемое описывает изменение свободной энергии за счет увеличения площади поверхности в результате флюктуаций $l(x, y)$: $V(l)$ – эффективный потенциал пленки (обеспечивает ли он притяжение или отталкивание свободной поверхности пленки стенкой, зависит от потенциалов взаимодействия молекул с субстратом). Если притяжение между поверхностями, ограничивающими пленку, является достаточно сильным и удерживает свободную поверхность пленки на некотором расстоянии \hat{l} от стенки, то переход смачивания будет происходить при таком изменении условий, которое сопровождается непрерывным уменьшением этого притяжения. Будем считать, что субстрат непроницаем для молекул жидкости. Тогда потенциал $V(l)$ смачивающих пленок, образующихся из однофазных систем, зависит от степени недосыщения пара и в случае поверхностных сил малого радиуса действия имеет следующий вид [115–119, 123]:

$$V(l) = A \exp(-\tau l) + |\Delta\mu| l, \quad (30)$$

а в случае дальнодействующих сил [115–118]:

$$V(l) = Bl^{-n} + |\Delta\mu| l, \quad (31)$$

где A, B и τ – коэффициенты, $\Delta\mu$ – отклонение химического потенциала от его значения на кривой сосуществования. Смачивание в модельных системах, потенциал $V(l)$ которых описывается уравнениями (30) и (31), происходит при положительных значениях коэффициентов A и B , когда $\Delta\mu \rightarrow 0$.

В рассматриваемой модели зависимость равновесной толщины пленки \hat{l} , радиуса корреляции поверхностных флюктуаций ξ_{\parallel} и межфазной свободной энергии от степени недосыщения находят из соотношений

$$\left. \frac{\partial V(l)}{\partial l} \right|_{\hat{l}} = 0; \quad \sigma_{\alpha\beta} (\xi_{\parallel})^{-2} = \frac{\partial^2 V(l)}{\partial l^2}; \\ \sigma_s = V(\hat{l}). \quad (32)$$

Характер изменения этих величин при $\Delta\mu \rightarrow 0$ позволяет определить критические показатели перехода смачивания β_s , v_{\parallel} и α_s :

$$\hat{l} \sim |\Delta\mu|^{\beta_s}; \quad \xi_{\parallel} \sim |\Delta\mu|^{-v_{\parallel}}; \quad \sigma_s \sim |\Delta\mu|^{2-\alpha_s} \quad (33)$$

Для систем, где имеются лишь силы взаимодействия малого радиуса, из (30), (32), (33) следует, что $\beta_s = 0$, $v_{\parallel} = 1/2$, $\alpha_s = 1$; если взаимодействия молекул жидкости с субстратом убывают по степенному закону, критические показатели зависят от параметра m в (31):

$$\begin{aligned} \beta_s &= -(m+1)^{-1}; \quad v_{\parallel} = (m+2)/(2m+2), \\ \alpha_s &= (m+2)/(m+1) \end{aligned}$$

(для незапаздывающих ван-дер-ваальсовых сил ($m=2$) имеем $\beta_s = -1/3$, $v_{\parallel} = 2/3$, $\alpha_s = 4/3$ [114–118, 123]). Таким образом, возникновение макроскопического смачивающего слоя на поверхности субстрата по мере приближения к кривой сосуществования сопровождается ростом флюктуаций на свободной поверхности слоя. Это обстоятельство указывает на сходство поведения систем при переходах смачивания с поведением объемных систем вблизи критической точки.

Изменяют ли растущие флюктуации результаты, полученные в рамках теории СП для поверхностных переходов смачивания? Ответ можно получить, оценивая с помощью подходящего гиперскейлингового соотношения [116, 118], например,

$$(d-1)v_{\parallel} = 2 - \alpha_s \quad (34)$$

пределенную размерность пространства d^* [1–3]. Характер изменения величин \hat{l} , ξ_{\parallel} и σ_s в зависимости от $\Delta\mu$ предсказывается теорией СП правильно, если размерность пространства, в котором изучается переход, больше d^* . Подставив в выражение (34) значения v_{\parallel} и α_s , приведенные выше, можно найти величину d^* . При моделировании взаимодействий в пленке потенциалом (30) имеем $v_{\parallel} = 1/2$, $\alpha_s = 1$, следовательно, $d^* = 3$. Дополнительный анализ этого случая показал [117], что для трехмерного пространства теория СП дает правильные значения критических показателей смачивания. В условиях дальнодействия величина d^* весьма чувствительна к характеру изменения сил: $d^*(m) = (3m+2)/(m+2)$, но при конечных значениях m величина $d^*(m) < 3$ (как и в случае критических явлений в объеме, дальнодействующие силы уменьшают d^*). Итак, теория СП корректно описывает влияние поверхности субстрата на переходы полного смачивания.

Критическое смачивание также сопровождается ростом поверхностных флюктуаций. Показатель v_{\parallel} в температурной зависимости радиуса корреляции, рассчитанный согласно теории СП для моделей, в которых предполагается существование только сил малого радиуса действия, равен 1, а $d^* = 3$ [116, 124]. Однако при критическом смачивании роль флюктуаций более существенна: v_{\parallel} теряет свою универсальность и зависит от безразмерного параметра $\omega = k_B T (4\pi\sigma_{\alpha\beta}\xi_{\parallel}^2)^{-1}$. Выделяют [119–122, 125] три области значений ω : $\omega < 1/2$ с $v_{\parallel} = (1-\omega)^{-1}$, $1/2 < \omega < 2$ с $v_{\parallel} = (2^{1/2} - \omega^{1/2})^{-2}$ и $\omega > 2$ с $v_{\parallel} = \infty$. Как полагают [122, 128], для чистых жидкостей, их бинарных смесей, полимерных систем (и других систем, которые относятся к этому классу универсальности) значения параметра ω вблизи T_c относятся ко второй области (согласно [13], $\omega \approx 0.8$). Если флюктуации в смачивающих пленках невелики, $v_{\parallel} = 1$. Переход от классического вида критичности, получаемого на основе теории СП, к неклассическому происходит, когда радиус корреляции поверхностных флюктуаций составляет 5–6 диаметров молекул [129]. Возможность экспериментальной проверки приведенных зависимостей в реальных системах, где важную роль играют дальнодействующие силы, едва ли является осуществимой.

В условиях существования дальнодействующих сил критическое поведение трехмерных систем не зависит от поверхностного натяжения и поверхностные флюктуации не приводят к изменению режима среднего

поля [99, 119]. Для потенциалов вида $V(l) = A(T - T_{cw})l^{-n} + Bl^{-m}$ ($A, B > 0, m > n > 0$) имеем $\beta_s = -1/(m-n)$, $v_{\parallel} = (m+2)/2(m-n)$. Пока вопрос об экспериментальной проверке теории остается открытым.

VIII. КРИТИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

Картину влияния поверхности на ФП в двухкомпонентных системах необходимо дополнить рассмотрением адсорбции компонентов из гомогенной смеси критического состава. Установлено, что в окрестности T_c наблюдается аномальный рост адсорбции одного из компонентов смеси на поверхности стенки. Это явление называют критической адсорбцией. Суть его сводится к следующему. В условиях преимущественного взаимодействия одного из компонентов со стенкой изменение состава смеси жидкостей происходит на расстояниях от поверхности стенки, сравнимых с радиусом корреляций флуктуаций в объеме. Так как приближение к T_c вызывает резкий рост флуктуаций в системе, в определенном интервале концентраций и температур вблизи критической точки у поверхности субстрата должна возникать протяженная область, в которой состав смеси отличается от объемного. Чем ближе система к КТ, тем обширнее слой жидкости, в котором модифицируется состав.

Явление критической адсорбции, впервые обнаруженное в работах [130–132], стало предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований. Можно выделить два теоретических подхода в рассмотрении критической адсорбции в двухкомпонентных системах. Первый из них базируется на термодинамическом соотношении Гиббса для адсорбции [133]

$$\Gamma_{B(A)} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu} \right)_T = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right)_T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu} \right)_T, \quad (35)$$

(где $\Gamma_{B(A)}$ — относительная адсорбция) и требует знания уравнения состояния и характера изменения поверхностного натяжения в зависимости от состава смеси и температуры в критической области. В современных теориях критических явлений [1–3] зависимость химического потенциала от состава описывается выражением: $|\mu - \mu_c| \sim |\varphi - \varphi_c|^{4/3}$, где μ_c — химический потенциал компонента В смеси в критической точке. Исследования, проведенные в работах [134–138], привели к заключению, что вблизи КТ поверхностное натяжение является монотонной функцией состава, возрастающей по мере увеличения концентрации компонента с большим значением σ . При критической температуре вид $\sigma(\varphi)$ аналогичен виду критической изотермы однокомпонентной жидкости. Форма зависимости поверхностного натяжения от концентрации установлена в [133, 138]:

$$|\sigma - \sigma_c| \sim |\varphi - \varphi_c|^{\mu/\beta}, \quad \mu/\beta \approx 3,9. \quad (36)$$

При использовании классических значений критических показателей μ и β , равных соответственно $3/2$ и $1/2$, концентрационная зависимость отклонения поверхностного натяжения от его значения в критической точке σ_c становится менее резкой [133, 134]:

$$|\sigma - \sigma_c| \sim |\varphi - \varphi_c|^{3 \ln[|\varphi - \varphi_c|^{-1}]} \quad (37)$$

Экспериментальные данные для систем нитробензол — гексан [131], нитроэтан — 3-метилпентан [137], изомасляная кислота — вода [137, 138] согласуются с основными теоретическими выводами о характере изменения σ в зависимости от концентрации. Однако недостаточная точность методов измерения поверхностного натяжения и методические трудности, возникающие при измерениях в критической области, не позволяют определить в эксперименте, какое из соотношений (36), (37) выполняется.

Температурную зависимость адсорбции вблизи T_c можно получить на основании уравнений (35) — (37):

$$\Gamma_{B(A)} \sim |t|^{\beta - v} = |t|^{-0.3}, \quad (38)$$

$$\Gamma_{B(A)} \sim \ln |t^{-1}|, \quad (39)$$

где ν — критический показатель в температурной зависимости радиуса корреляции объемных флуктуаций. (При получении последней формулы используется классическая форма уравнения состояния $|\mu - \mu_c| \sim \sim |\varphi - \varphi_c|^{\nu}$.)

Второй путь изучения критической адсорбции связан с выяснением профиля концентрации на границе раздела бинарная жидкость — критического состава — стенка. Этот путь может быть использован при анализе границ жидкость — пар и жидкость — твердое тело. Для изучения формы профиля концентрации применяют разнообразные теоретические подходы: теорию СП [134—136], скейлинг [139], метод ренормализационной группы [140—142], метод функциональных разложений [143—145]. Отметим, что в рассматриваемом случае используют приближение, согласно которому предполагается существование поверхностных сил малого радиуса действия. Это приближение вполне оправдано, так как с ростом радиуса корреляции влияние стенки на больших расстояниях ($z > \xi$) не сказывается.

Теория СП предполагает медленное уменьшение концентрации адсорбирующегося компонента с увеличением расстояния от поверхности [133, 134, 143]:

$$\Delta\varphi(z) = \varphi(z) - \varphi_c \sim z^{-1}. \quad (40)$$

Более реалистические модели, построенные либо на основе уравнений состояния двухкомпонентной жидкости, отражающих реальные особенности критических систем [133, 135, 140, 143, 144], либо с использованием современных теорий критических явлений [139—142], дают иную форму профиля концентрации. Согласно [139—142], в КТ на границе с субстратом, преимущественно адсорбирующими один из компонентов смеси, падение концентрации этого компонента по мере удаления от стенки подчиняется закону:

$$\Delta\varphi(z) \sim z^{-\beta/\nu}. \quad (41)$$

Если температура опыта отличается от T_c , то (41) выполняется только в пределах радиуса корреляции, а затем сменяется другим уравнением, согласно которому происходит более быстрое изменение состава:

$$\Delta\varphi(z) \sim \exp(-z/\xi), \quad z \gg \xi. \quad (42)$$

Избыток концентрации адсорбированного компонента можно определить, анализируя профиль

$$\Gamma \sim \int_0^\infty \Delta\varphi(z) dz. \quad (43)$$

Чтобы выяснить характер температурной зависимости адсорбции, вводят предположение, что на расстояниях, превышающих размер молекулы a , действуют зависимости (41), (42), а при $0 < z < a$ концентрация постоянна и $\varphi(z) = \varphi_s$. В таком случае поверхностный избыток описывается выражением вида:

$$\Gamma = a\varphi_s \left[\frac{2\nu - \beta}{\nu - \beta} \left(\frac{\xi}{a} \right)^{1-\beta/\nu} - \frac{\beta}{\nu - \beta} \right] \sim |t|^{\beta - \nu}. \quad (44)$$

(Для случая границы жидкость — пар подобное рассмотрение проведено в [133—136, 143—145].)

Экспериментальные исследования границ раздела критическая жидкость — пар [130—132, 146—150], критическая жидкость — твердая стенка [151—155] выполняют с помощью разнообразных оптических методов. В цитированных работах отмечено аномальное поведение вблизи КТ структурно чувствительных параметров. При изучении поверхности бинарной смеси нитробензол — гексан состава, близкого к критическому, наблюдался резкий рост коэффициента эллиптичности в окрестности T_c [130, 142]. В [150] продолжены эллипсометрические исследования

границы раздела жидкость — пар различных критических смесей. Авторы работ [130, 142, 150] приходят к выводу, что наблюдаемые аномалии обусловлены лишь поверхностными явлениями и свидетельствуют об увеличении адсорбции в критической области. Для изучения критической адсорбции компонентов смеси нитробензол — гексан на поверхности стекла был использован метод флуоресценции [151]. Рост интенсивности флуоресценции вблизи КТ объясняется избирательным взаимодействием нитробензола со стеклом. В [152–154] установлено, что повышение интенсивности отражения света от границы стекло — смесь нитрометана с сероуглеродом обусловлено критической адсорбцией нитрометана; изменение полярности стекла путем его гидрофобизации способствовало преимущественным взаимодействиям сероуглерода с субстратом и, вследствие этого, понижению коэффициента отражения.

Хотя имеются убедительные доказательства аномально большой адсорбции в критической области, количественная интерпретация результатов экспериментов вызывает определенные трудности. Во-первых, необходимо установить взаимосвязь измеряемых в опыте параметров с величиной адсорбции [146, 149] или с пространственным распределением концентрации [76, 148, 150, 155]. Во-вторых, вывод о температурной зависимости адсорбции или о профиле концентрации приходится делать на основании сравнения довольно близких по форме зависимостей: $\Gamma \sim \ln(t^{-1})$ и $\Gamma \sim (t)^{-0.3}$, $\Delta\phi(z) \sim z^{-1}$ и $\Delta\phi(z) \sim z^{-1/2}$. Эти обстоятельства являются, по-видимому, причиной неоднозначной интерпретации экспериментальных данных. Так, в [146, 147] установлена логарифмическая зависимость адсорбции циклогексана на границе с паром из растворов в анилине от температуры. В [149] найдено, что показатель критической адсорбции имеет значение 0.35 ± 0.15 , но вместе с тем существует интервал температур, в котором результаты хорошо описываются линейной зависимостью между Γ и $\ln(t^{-1})$. Авторы [75] на основании изучения температурной зависимости коэффициента эллиптичности света, отраженного от границы пар — раствор полистирола в циклогексане, доказывают, что при критической адсорбции растворителя профиль концентрации отвечает уравнениям (41), (42). Данные работы [148] также согласуются с моделью, для которой справедливы соотношения (41), (42), однако полностью исключить зависимость $\Delta\phi(z) \sim z^{-1}$ нельзя. Для окончательного выяснения вопроса о распределении концентрации в адсорбционном слое при критической адсорбции наряду с повышением точности эксперимента весьма полезным может оказаться и применение разработанных в последнее время методов решения обратной эллипсометрической задачи [156].

* * *

Из изложенного материала следует, что присутствие стенки приводит к возникновению целой гаммы переходов вблизи поверхности. Изучение физики фазовых переходов и физической химии поверхностей обеспечило за последние 5–10 лет стремительный прогресс теории переходов, индуцируемых наличием стенки. В кратком обзоре невозможно отразить в полном объеме все тонкости моделей, используемых для рассмотрения различных аспектов переходов смачивания, и всесторонне обсудить все теоретические результаты, полученные с их помощью. Предпочтение было отдано наиболее наглядным и отражающим важные стороны явления данным.

Экспериментальное изучение проблемы требует значительных усилий, связанных как с подготовкой объектов исследования и тщательным термостатированием системы, так и длительностью установления равновесия. Пока еще нет экспериментальных данных о переходах смачивания в полимерных системах, хотя именно с ними связаны определенные надежды на достижение такого сочетания взаимодействий между компонентами, которое проявится в виде критического смачивания. Скудны данные о существовании в однородной системе областей, для которых

характерна существенно различная адсорбция компонентов смеси на субстрате. Совершенно нет работ, в которых были бы изучены лабильные состояния поверхностного слоя. Эти и другие вопросы требуют всестороннего рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
2. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
3. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
4. Chu B. //Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1972. V. 76. S. 202.
5. Анисимов М. А. //Успехи физ. наук. 1974. Т. 114. С. 249.
6. Kumar A., Krishnamurthy H. R., Gopal E. S. R. //Phys. Repts. 1983. V. 98. P. 57.
7. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca — New York: Cornell University Press, 1953.
8. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
9. Панков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
10. Панков С. П. Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М.: Химия, 1981.
11. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984.
12. Houessou C., Guenoun P., Gastaud R., et al. //Phys. Rev. A. 1985. V. 32. P. 1818.
13. Moldover M. R. //Ibid. 1985. V. 31. P. 1022.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. //Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1.
15. Карпинская Н. С. //Физика твердого тела. 1979. Т. 21. С. 1160.
16. Каганов М. И., Карпинская Н. С. //Журн. эксперим. и теорет. физики. 1979. Т. 76. С. 2143.
17. Гинзбург В. Л., Собянин А. А. //Успехи физ. наук. 1976. Т. 120. С. 153.
18. Cahn J. W. //J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3367.
19. Ebner C., Saam W. F. //Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 1486.
20. Binder K. //Phase Transitions and Critical Phenomena/Eds. Domb C., Lebowitz J. L. L.—N. Y.: Acad. Press, 1983. P. 1, 467.
21. De Gennes P. G. //Rev. Modern Phys. 1985. V. 57. P. 827.
22. Lubensky T. C., Rubin M. H. //Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 3885.
23. Nakanishi H., Fisher M. E. //Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 1565.
24. Mills D. L. //Phys. Rev. B. 1973. V. 8. P. 4424.
25. Binder K., Hohenberg P. C. //Ibid. 1974. V. 9. P. 2194.
26. Coccato H. A. //J. Phys. A. 1986. V. 19. P. 751.
27. Costas M. E., Varea C., Robledo A. //Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 2394.
28. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982.
29. Cahn J. W., Hilliard J. E. //J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 258.
30. Hauge E., Schick M. //Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 4288.
31. Pandit R., Schick M., Wörtis M. //Ibid. 1982. V. 26. P. 5112.
32. Nakanishi H., Pincus P. //J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 997.
33. Tarazona P., Telo da Gama M. M., Evans R. //Mol. Phys. 1983. V. 49. P. 283, 301.
34. Sen A. K., Ebner C. //Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 5076.
35. Schmidt J. W., Moldover M. R. //J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4563.
36. Moldover M. R., Cahn J. W. //Science. 1980. V. 207. P. T35.
37. Vani V., Guha S., Gopal E. S. R., Rao S. M. //Phys. Lett. A. 1983. V. 99. P. 441.
38. Kwon O. D., Beaglehole D., Webb W. W., et al. //Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 185.
39. Beaglehole D. //J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 4749.
40. Schmidt J. W., Moldover M. R. //J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 379.
41. Moldover M. R., Schmidt J. W. //Physica D. 1984. V. 12. P. 351.
42. Wu X.-L., Schlossman M., Franck C. //Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 402.
43. Pohl D. W., Godlborg W. I. //Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1111.
44. Beysens D., Esteve D. //Ibid. 1985. V. 54. P. 2123.
45. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муалер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1986.
46. Widom B. //J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3878.
47. De Gennes P. G. //J. Phys. Lett. (France). 1981. T. 42. P. L337.
48. Tarazona P., Telo da Gama M. M., Robert M. //J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 1521.
49. Kayser R. F. //Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 1831.
50. Kayser R. F. //Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 3254.
51. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. //Успехи физ. наук. 1961. Т. 73. С. 381.
52. Kayser R. F., Moldover M. R., Schmidt J. W. //J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1986. V. 82. P. 1701.
53. Guzman F., Schmidt J. W. //J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 263.
54. Sigl L., Fenzl W. //Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2191.
55. Durian D. J., Franck C. //Ibid. 1987. V. 59. P. 555.
56. Abeysuriya K., Wu X.-L., Franck C. //Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 6771.
57. Ross S., Kornbrekke R. //J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 99. P. 446.
58. Bruno E., Coccato C., Tarazona P. //Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 2513; 1987. V. 35. P. 1210.
59. Sullivan D. E. //J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 2604.

60. *Pandit R., Wortis M.*//*Phys. Rev. B*. 1982. V. 25. P. 3226.
61. *Sluckin T. J., Chalker J. T.*//*J. Phys. Lett. (France)*. 1984. T. 45. P. L863.
62. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Адсорбция полимеров. Киев: Наук. думка, 1972.
63. *Липатов Ю. С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980.
64. *Cohen Stuart M. A., Cosgrove T., Vincent B.*//*Adv. Colloid Interface Sci.* 1986. V. 24. P. 143.
65. *Флир Г., Ликлема Я.*//*Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел*/Под ред. Парфита Г., Рочестерка К. М.: Мир, 1986. С. 182.
66. *De Gennes P.*//*Adv. Colloid Interface Sci.* 1987. V. 27. P. 189.
67. *Klein J., Pincus P.*//*Macromolecules*. 1982. V. 15. P. 1129.
68. *Ingersent K., Klein J., Pincus P.*//*Ibid.* 1986. V. 19. P. 1374.
69. *De Gennes P. G.*//*Ibid.* 1981. V. 14. P. 1637.
70. *De Gennes P. G.*//*Ibid.* 1982. V. 15. P. 492.
71. *Cahn J. W.*//*Critical Phenomena in Alloys, Magnetics and Superconductors*/Eds Jaffer R. I., Mills R. E., Ascher E. N. Y.: Mcbraw-Hill, 1971. P. 41.
72. *De Gennes P. G.*//*J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 4756.
73. *Pincus P.*//*Ibid.* 1981. V. 75. P. 1996.
74. *Schmidt I., Binder K.*//*J. Phys. (France)*. 1985. T. 46. P. 1631.
75. *Guthrie I. F., Howard G. J.*//*Polymer Adsorption and Dispersion Stability*/Eds Goddard E. D., Vincent B. Washington: Amer. Chem. Soc., 1984. P. 297.
76. *Heidel B., Findenegg G. H.*//*J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 706.
77. *Klein J.*//*J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*. 1983. V. 79. P. 99.
78. *Klein J., Luckham P. F.*//*Macromolecules*. 1986. V. 19. P. 2007.
79. *Israelachvili J. N., Tirrell M., Klein J., Almog Ya.*//*Ibid.* 1984. V. 17. P. 204.
80. *Granick S., Pattell S., Tirrell M.*//*J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. P. 5370.
81. *Измайлова Б. Н., Ребиндер П. А.* Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1978.
82. *Kim M. W., Peiffer D. G., Pincus P.*//*J. Phys. Lett. (France)*. 1984. T. 45. P. L953.
83. *Малинский Ю. М.*//*Успехи химии*. 1970. Т. 39. С. 1511.
84. *Telezze G. F., Scriven L. E., Davis H. T.*//*J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. P. 5794; 1983. V. 78. P. 1431.
85. *Tarazona P., Evans R.*//*Mol. Phys.* 1983. V. 48. P. 799.
86. *Evans R., Tarazona P.*//*J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. P. 587.
87. *Aukrust T., Hauge E. H.*//*Physica A*. 1987. V. 141. P. 427.
88. *Percus J. K.*//*J. Stat. Phys.* 1987. V. 47. P. 801.
89. *Kroll D. M., Meister T. F.*//*Phys. Rev. B*. 1985. V. 31. P. 392.
90. *Meister T. F., Kroll D. M.*//*Phys. Rev. A*. 1985. V. 31. P. 4055.
91. *Ebner C., Saam W. F.*//*Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. P. 1822.
92. *Ebner C., Saam W. F.*//*Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 587.
93. *Ebner C., Saam W. F., Sen A. K.*//*Phys. Rev. B*. 1985. V. 31. P. 6135.
94. *Ebner C., Saam W. F., Sen A. K.*//*Ibid.* 1985. V. 32. P. 1558.
95. *Dietrich S., Schick M.*//*Ibid.* 1985. V. 32. P. 4718.
96. *Dietrich S., Schick M.*//*Ibid.* 1986. V. 33. P. 4952.
97. *Nightingale M. P., Saam W. F., Schick M.*//*Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 51. P. 1275.
98. *Saam W. F.*//*Surface Sci.* 1983. V. 125. P. 253.
99. *Nightingale M. P., Saam W. F., Schick M.*//*Phys. Rev. B*. 1984. V. 30. P. 3830.
100. *Dietrich S., Nightingale M. P., Schick M.*//*Ibid.* 1985. V. 32. P. 3182.
101. *Sikkenk J. H., Indekeu J. O., van Leeuwen J. M. J., Vossnack E. O.*//*Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. P. 98.
102. *Van Swol F., Henderson J. R.*//*J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 1986. V. 82. P. 1685.
103. *Privman V.*//*J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 2463.
104. *De Gennes P. G.*//*Compt. rend. Ser. 2*. 1983. T. 297. P. 9.
105. *Nightingale M. P., Indekeu J. O.*//*Phys. Rev. B*. 1985. V. 32. P. 3364.
106. *Ekke R. E., Ma J., Migone A. D., Sullivan T. S.*//*Ibid.* 1986. V. 33. P. 1746.
107. *Forgacs G., Orland H., Schick M.*//*Ibid.* 1985. V. 32. P. 4683.
108. *Kariotis R.*//*J. Phys. A*. 1986. V. 19. P. L979.
109. *De Gennes P. G.*//*J. Phys. Lett. (France)*. 1977. T. 38. P. L441.
110. *Joanny J. F.*//*J. Phys. A*. 1978. V. 11. P. L117.
111. *Binder K.*//*Phys. Rev. A*. 1984. V. 29. P. 341.
112. *Tarazona P., Evans R.*//*Mol. Phys.* 1982. V. 47. P. 1033.
113. *Tarazona P., Evans R., Marini-Bettolo Marconi U.*//*Ibid.* 1985. V. 54. P. 1357.
114. *Kroll D. M., Lipowsky R.*//*Phys. Rev. B*. 1983. V. 28. P. 5273.
115. *Lipowsky R., Kroll D. M., Zia R. K. P.*//*Ibid.* 1983. V. 27. P. 4499.
116. *Lipowsky R.*//*Z. Phys. B*. 1984. B. 55. S. 335, 345.
117. *Lipowsky R.*//*Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. P. 1429.
118. *Lipowsky R.*//*Phys. Rev. B*. 1985. V. 32. P. 1731.
119. *Fisher D. S., Huse D. A.*//*Ibid.* 1985. V. 32. P. 247.
120. *Kroll D. M., Lipowsky R., Zia R. K. P.*//*Ibid.* 1985. V. 32. P. 1862.
121. *Fisher M. E.*//*J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*. 1986. V. 82. P. 1569.
122. *Brezin E., Halperin-Healy T.*//*J. Phys. (France)*. 1987. T. 48. P. 757.
123. *Evans R., Tarazona P.*//*Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. P. 400.
124. *Brezin E., Halperin B. I., Leibler S.*//*J. Phys. (France)*. 1983. T. 44. P. 775.
125. *Brezin E., Halperin B. I., Leibler S.*//*Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 50. P. 1387.
126. *Henderson J. R.*//*Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. P. 614.
127. *Chatterjee S., Vani V., Guha S., Gopal E. S. R.*//*J. Phys. (France)*. 1985. T. 46. P. 1533.

128. *Binder K., Landau D. P., Kroll D. M.*//Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 2272.
129. *Halpin-Healy T., Brezin E.*//Ibid. 1987. V. 58. P. 1220.
130. *Русанов А. И., Пшеницын В. И.*//Докл. АН СССР. 1969. Т. 187. С. 619.
131. *Русанов А. И., Левичев С. А., Михаленко О. Н.*//Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2636.
132. *Пшеницын В. И., Русанов А. И.*//Там же. 1972. Т. 46. С. 1031.
133. *Rowlinson J. S., Widom B.* Molecular Theory of Capillarity. Oxford: Clarendon Press, 1982.
134. *Widom B.*//J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 872.
135. *Widom B.*//Physica A. 1979. V. 95. P. 1.
136. *Ramos-Gomez F., Widom B.*//Ibid. 1980. V. 104. P. 595.
137. *Klosa M. P., Widom B.*//J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 76. P. 375.
138. *Nagarajan N., Webb W. W., Widom B.*//J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 5771.
139. *Fisher M. E., De Gennes P. G.*//Compt. rend. Ser. B. 1978. Т. 287. P. 207.
140. *Brezin E., Leibler S.*//Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 594.
141. *Leibler S., Peliti L.*//J. Phys. C. 1982. V. 15. P. L403.
142. *Peliti L., Leibler S.*//Ibid. 1983. V. 16. P. 2635.
143. *Кузьмин В. Л., Кунц Ф. М., Русанов А. И.*//Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 1801.
144. *Кузьмин В. Л., Горовиц Б. И.*//Сорбция и хроматография/Под ред. Тулупова В. А. М.: Наука, 1979. С. 28.
145. *Кузьмин В. Л., Русанов А. И.*//Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С. 449.
146. *Beaglehole D.*//J. Chem. Phys. 1980. V. 78. P. 3366.
147. *Beaglehole D.*//Phys. Lett. A. 1982. V. 91. P. 237.
148. *Heidel B., Findenegg G. H.*//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 6575.
149. *Михайлов А. В., Кузьмин В. Л., Русанов А. И.*//Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С. 481.
150. *Schmidt J. W., Moldover M. R.*//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 1829.
151. *Beysens D., Leibler S.*//J. Phys. Lett. (France). 1982. Т. 43. P. L133.
152. *Franck C., Schnatterly S. E.*//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 763.
153. *Schlossman M., Wu X.-L., Franck C.*//Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 1478.
154. *Dixon J. A., Schlossman M., Wu X.-L., Franck C.*//Ibid. 1985. V. 31. P. 1509.
155. *Zalczer C.*//J. Phys. (France). 1986. Т. 47. P. 379.
156. *Charmet J. C., De Gennes P. G.*//J. Opt. Soc. Amer. 1983. V. 73. P. 1977.

Институт физической химии АН СССР, Москва