



В.И. РОЛДУГИН

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ

В. . Ролдугин

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ



ДОЛГОПРУДНЫЙ
2011

В. И. Ролдугин

Физикохимия поверхности: Учебник-монография / В.И. Ролдугин — 2-е изд., испр. — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. — 568 с.

ISBN 978-5-91559-116-4

Первый в мире учебник-монография по актуальной теме на стыке физической химии, физики конденсированных сред, гидродинамики и физики двумерных систем.

Рассмотрены равновесные поверхности и неравновесные процессы для всех возможных границ раздела фаз, включая электронные структуру и процессы на поверхности, пленки и прослойки, все известные виды адсорбции, динамику жидких поверхностей.

Книга представляет собой всеобъемлющую энциклопедию поверхностных явлений и является существенным вкладом в развитие физической химии.

Незаменимый учебник для физических и химических факультетов университетов, первое издание широко используется в российских университетах.

ISBN 978-5-91559-116-4

© 2011, В.И. Ролдугин

© 2011, ООО Издательский Дом
«Интеллект», оригинал-макет,
оформление

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к первому изданию	10
Предисловие автора	12
Глава 1. ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ	14
1.1. Поверхностная энергия жидкостей	14
1.2. Термодинамика поверхности жидкости	16
1.3. Структура поверхностного слоя жидкости	23
1.4. Ориентация молекул в поверхностном слое жидкости	27
1.5. «Равновесные» капиллярные волны на поверхности жидкости и их влияние на структуру поверхности	29
1.6. Поверхность жидких металлов	32
1.7. Температурная зависимость поверхностного натяжения	37
1.8. Поверхность жидкости вблизи критической точки	39
1.9. Сферические поверхности	42
1.10. Давление пара над искривленной поверхностью	47
1.11. Поверхности произвольной кривизны	49
<i>Список литературы</i>	50
Глава 2. НЕРАСТВОРИМЫЕ МОНОСЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ	52
2.1. Монослои и их состояния	52
2.2. Термодинамика монослоев	56
2.3. Особенности плавления двумерных систем	59
2.4. Фазовые переходы в монослоях	63
2.5. Уравнения состояния монослоев	67
2.6. Пленки Ленгмюра—Блоджетт	73
<i>Список литературы</i>	75
Глава 3. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ	78
3.1. Уравнение Гиббса	78
3.2. Поверхностное натяжение слабых растворов	81
3.3. Поверхностное натяжение растворов электролитов	84
3.4. Поверхностное натяжение растворов	88
3.4.1. Поверхностное натяжение идеальной смеси одинаковых по размеру молекул	88
3.4.2. Влияние неидеальности раствора на поверхностное натяжение	90



3.4.3. Точные формулы для поверхностного натяжения и поверхностного профиля плотности раствора	92
3.5. Растворы неионных поверхностно-активных веществ	93
3.6. Правило Траубе	96
3.7. Растворы ионных поверхностно-активных веществ	97
Список литературы	100
Глава 4. ГРАНИЦА РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ	101
4.1. Межфазное натяжение на границе двух растворов	101
4.2. Правило Антонова	104
4.3. Жидкие линзы	108
4.4. Самопроизвольное эмульгирование	110
4.5. Микроэмульсии	114
4.6. Заряженные поверхности	116
Список литературы	119
Глава 5. ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	121
5.1. Термодинамика поверхностей твердых тел	121
5.2. Анизотропия поверхностного натяжения	127
5.3. Структура поверхности кристаллов. Реконструкция поверхности	131
5.4. Огрубление поверхности	136
5.5. Фрактальные поверхности	139
5.6. Плавление поверхности	142
5.7. Поверхностная сегрегация в твердых телах	146
Список литературы	149
Глава 6. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ	152
6.1. Электронные состояния на поверхности	152
6.2. Поверхности металлов	158
6.3. Контактная разность потенциалов	162
6.4. Пространственный заряд вблизи металлической поверхности	164
6.5. Поверхности полупроводников	167
6.6. Поверхности диэлектриков	173
Список литературы	177
Глава 7. ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО/ГАЗ	179
7.1. Силы взаимодействия молекул с поверхностью	179
7.2. Термодинамика адсорбции	185
7.3. Физическая и химическая адсорбция	188
7.4. Изотермы адсорбции Генри и Ленгмюра	190



7.4.1. Изотерма Генри и константа Генри	190
7.4.2. Изотерма Ленгмюра	192
7.5. Уравнение БЭТ	196
7.6. Фазовые переходы в адсорбционных слоях	199
7.7. Деформация твердых тел при адсорбции	204
7.8. Реконструкция поверхности под действием адсорбатов	205
7.9. Адсорбция на металлах	209
7.9.1. Физическая адсорбция	209
7.9.2. Химическая адсорбция	211
7.10. Адсорбция на полупроводниках	213
7.11. Влияние адсорбции на электронные поверхностные состояния	216
<i>Список литературы</i>	219
Глава 8. ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО/ЖИДКОСТЬ	222
8.1. Краевой угол	222
8.2. Гистерезис краевого угла	225
8.3. Линейное натяжение	226
8.4. Краевой угол на гетерогенной поверхности	228
8.5. Краевой угол на фрактальной поверхности	230
8.6. Переходы смачивания	233
<i>Список литературы</i>	239
Глава 9. АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ	240
9.1. Адсорбция неэлектролитов	240
9.1.1. Решеточная модель	244
9.1.2. Модель двух фаз	247
9.2. Переходы смачивания	248
9.3. Адсорбция электролитов	250
9.4. Двойной электрический слой	254
9.5. Адсорбция поверхностно-активных веществ	259
9.5.1. Адсорбция неионогенных поверхностно-активных веществ	260
9.5.2. Адсорбция ионогенных поверхностно-активных веществ	264
9.6. Адсорбция полимеров	267
9.6.1. Приближение среднего поля	269
9.6.2. Скейлинговый подход	273
9.7. Адсорбция полиэлектролитов	275
<i>Список литературы</i>	279
Глава 10. ПЛЕНКИ И ПРОСЛОЙКИ	281
10.1. Поверхностные силы и расклинивающее давление	281
10.1.1. Воздушная прослойка	281



10.1.2. Жидкие прослойки	287
10.1.3. Искривленные границы фаз	289
10.2. Электростатическая составляющая расклинивающего давления	290
10.3. Потенциал ДЛФО (молекулярная и электростатическая составляющие)	296
10.4. Адсорбционная составляющая	298
10.5. Структурная составляющая	302
10.6. Гидрофобная составляющая	306
10.7. Стерическая составляющая	308
10.8. Электронная составляющая	312
10.9. Свободные пленки	316
10.10. Смачивающие пленки	320
10.10.1. Термодинамические соотношения	320
10.10.2. Экспериментальные данные	323
Список литературы	324
Глава 11. КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ (ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА)	327
11.1. Гомогенная нуклеация	327
11.2. Спинодальный распад	340
11.3. Эволюция зародышей новой фазы	345
11.4. Зарождение и рост кристаллов	349
11.5. Гетерогенная нуклеация. Конденсация на ионах	354
11.6. Гетерогенная нуклеация. Конденсация на подложках	357
11.7. Гетерогенная нуклеация. Эпитаксия	360
11.8. Рост фрактальных поверхностей	363
Список литературы	367
Глава 12. ДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ	369
12.1. Капиллярные волны	369
12.1.1. Идеальная жидкость	369
12.1.2. Вязкая жидкость	373
12.1.3. Влияние поверхностно-активных веществ на распространение капиллярных волн	375
12.2. Поверхностные потоки	378
12.3. Динамическое поверхностное натяжение	383
12.4. Движение плоского фронта жидкости	390
12.5. Течения Марангони	394
12.5.1. Конвекция Бенара—Марангони	395
12.5.2. Волновое движение Марангони	398
12.5.3. Межфазная турбулентность	399
12.6. Рассеяние света на поверхности жидкости	403
Список литературы	408



Глава 13. ИСПАРЕНИЕ С ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ	410
13.1. Кинетика испарения. Коэффициент конденсации	410
13.2. Скачки давления и температуры у поверхности испарения	412
13.3. Эффект инверсии профиля температуры	415
13.4. Испарение в «инертный» газ	418
13.5. Влияние монослоев на скорость испарения	422
13.6. Испарение и рост капель	425
13.6.1. Стационарное испарение крупных капель	425
13.6.2. Времена роста и жизни капель	427
13.6.3. Нестационарное испарение капель	428
13.6.4. Испарение умеренно крупных и мелких капель	430
13.6.5. Влияние монослоев на скорость испарения капель	432
13.6.6. Неравновесная термодинамика испарения капель	433
<i>Список литературы</i>	<i>434</i>
 Глава 14. ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО/НЕРАВНОВЕСНЫЙ ГАЗ	 436
14.1. Рассеяние газа на твердой поверхности. Коэффициенты аккомодации	436
14.2. Взаимодействие газа с фононами	444
14.3. Индикатрисы рассеяния	447
14.4. Скольжение газа по поверхности	450
14.4.1. Вязкое скольжение	451
14.4.2. Скачок температуры	453
14.4.3. Тепловое скольжение	454
14.4.4. Диффузионное скольжение	457
14.5. Термо- и диффузиофорез частиц в газе	459
14.5.1. Формула Стокса	459
14.5.2. Термофорез частиц	460
14.5.3. Диффузиофорез частиц	463
14.6. Диффузия по твердой поверхности	464
14.6.1. Самодиффузия адатомов	464
14.6.2. Анизотропия диффузии	467
14.6.3. Диффузия при высоких степенях заполнения поверхности	468
14.7. Миграция кластеров по поверхности	470
14.7.1. Одномерные кластеры	470
14.7.2. Малые двумерные кластеры	471
14.7.3. Большие двумерные кластеры	474
<i>Список литературы</i>	<i>476</i>
 Глава 15. ДВИЖЕНИЕ ЖИДКОСТИ ПО ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ	 478
15.1. Кинетика растекания капель	478
15.2. Динамический краевой угол	483



15.3. Кинетика капиллярного поднятия (пропитки)	486
15.4. Граничная вязкость и скольжение жидкости	489
15.5. Термокапиллярные течения	492
15.5.1. Термокапиллярное пленочное течение	492
15.5.2. Термоосмотическое течение	494
15.6. Диффузионно-капиллярные течения	496
15.6.1. Течение пленок под действием градиента концентрации	496
15.6.2. Диффузионно-осмотическое течение (капиллярный осмос)	497
15.7. Электрокапиллярное течение	499
15.8. Термофорез в жидкостях	501
15.8.1. Термофорез твердых частиц	501
15.8.2. Термокапиллярное движение капель и пузырьков	502
15.9. Диффузиофорез в жидкостях	504
15.9.1. Диффузиофорез твердых частиц	504
15.9.2. Диффузиофорез капель и пузырьков	505
15.10. Электрофорез частиц	507
15.11. Неравновесная термодинамика транспортных процессов в жидкостях	509
15.11.1. Прерывные системы	509
15.11.2. Термоосмос и механокалорический эффект	511
15.11.3. Диффузионный осмос и обратный осмос	513
15.11.4. Электроосмос и ток течения	515
15.11.5. Внешние течения	517
15.11.6. Термофорез и тепловая поляризация	518
15.11.7. Диффузиофорез и диффузионная поляризация	520
15.11.8. Электрофорез и эффект Дорна	520
Список литературы	522

Глава 16. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ

16.1. Термоэлектронная эмиссия	524
16.1.1. Первая формула Ричардсона	524
16.1.2. Вторая формула Ричардсона	526
16.1.3. Зависимость тока эмиссии от напряжения	529
16.1.4. Эффект Шоттки	531
16.1.5. Автоэлектронная (холодная) эмиссия	533
16.2. Фотоэлектронная эмиссия	534
16.3. Вторичная электронная эмиссия	537
16.4. Поверхностные плазмоны	540
16.4.1. Объемные плазменные колебания	540
16.4.2. Поверхностные плазмоны	543
16.5. Поверхностные магноны	545
16.6. Усиленное поверхностью комбинационное рассеяние	548
Список литературы	553



ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Метод функционала плотности для металлов	555
Список литературы	558

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Метод функционала плотности для плотных газов и жидкостей	559
Список литературы	561

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Основы неравновесной термодинамики	562
Список литературы	565

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Конец прошлого и начало нынешнего века стали временем становления и расцвета наук о межфазных взаимодействиях. Поверхностные явления наиболее ярко отражаются в наносистемах, интерес к которым в последнее время кажется безграничным, и без глубокого понимания закономерностей взаимодействия между различными фазами создание разного рода нанотехнологий не представляется возможным. Этих двух фактов достаточно, чтобы оправдать появление книги, посвященной физикохимии поверхности. Есть еще аргумент в пользу появления такой книги: последнее издание на русском языке обстоятельного учебника по физикохимии поверхности вышло в свет около тридцати лет назад. Речь идет о книге А. Адамсона «Физическая химия поверхностей», опубликованной в 1979 году. И хотя эта книга не утратила своей значимости, после ее появления прошло достаточно много лет, в течение которых в исследовании поверхностных явлений был достигнут значительный прогресс, еще не нашедший отражения в учебной литературе.

Предлагаемая вниманию читателей книга написана известным специалистом по физической химии поверхностных явлений. При подготовке книги автор ставил перед собой две основные задачи — довести до читателя современные представления о процессах, протекающих на межфазных поверхностях, и дать наиболее полную картину поверхностных явлений. Следует сразу же отметить, что автору удалось успешно решить совместно эти довольно сложные задачи. При этом в книге рассмотрены не только различные состояния равновесных межфазных поверхностей, описанием которых обычно ограничивались многие опубликованные ранее монографии и учебники, но и широкий спектр неравновесных явлений. Круг рассмотренных в книге проблем чрезвычайно широк. Такому широкому охвату материала, несомненно, способствовала научная деятельность автора, протекавшая в стенах Института физической химии и электрохимии РАН, занимавшего и занимающего лидирующие позиции в исследовании равновесных и неравновесных процессов на границе раздела фаз. Автор книги постоянно взаимодействовал с сотрудниками многих лабораторий института, что нашло отражение и в его публикациях, посвященных различным аспектам поверхностных явлений, и в широте и глубине охвата представленного в книге материала.

Нет смысла кратко пересказывать содержание книги: оно хорошо отражено в оглавлении, из которого читатель может легко уяснить спектр рассмотренных в книге проблем. Отметим лишь, что в каждой главе затронуты исторические аспекты открытия и исследований того или иного яв-



ления и изложены современные взгляды на механизмы поверхностных процессов. Каждая глава включает список основных работ по обсуждаемой в ней проблеме.

Несомненным достоинством книги является большое число иллюстраций (их более двухсот), которые удачно дополняют теоретический анализ поверхностных явлений. Главы книги, при единстве ее тематики, достаточно автономны. Для ознакомления с тем или иным явлением нет необходимости изучать весь предшествующий материал, достаточно знакомства только с наиболее близкими по тематике разделами. Несмотря на указанную автономность отдельных разделов книги, она представляет ценность именно как единое целое, дающее читателю представление и о разнообразии, и о единстве поверхностных явлений, протекающих на межфазных поверхностях различной природы.

Представляемая книга «Физикохимия поверхности» позволит студентам и аспирантам ознакомиться с основами и современным состоянием исследований поверхностей твердых тел и жидкостей и приобщиться к удивительному миру поверхностных явлений. Книгу с интересом прочтут и научные работники, уже познавшие необычность и разнообразие этого мира.

Директор Института физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
академик *А.Ю. Цивадзе*

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Для большинства физико-химических процессов, протекающих в природе, межфазная поверхность играет ключевую роль. Изучение поверхностных явлений стало особенно актуальным в связи с переживаемым в настоящее время бумом исследовательского интереса к наноразмерным системам, особые свойства которых определяются именно развитой межфазной поверхностью. Без выяснения особенностей поверхностных явлений в таких системах невозможно глубокое понимание механизмов проявления наноразмерных эффектов.

В последние несколько десятилетий достигнут существенный прогресс в изучении свойств поверхностей конденсированных сред. Вместе с тем учебной литературы на русском языке, отражающей современное состояние исследований поверхностных явлений, практически нет. Данная книга появилась по инициативе и при поддержке Л.Ф. Соловейчика, директора книгоиздательских программ Издательского Дома «Интеллект», обратившего внимание на отсутствие учебника, который бы достаточно широко и на современном уровне охватывал разносторонние аспекты поверхностных явлений. Не без колебаний автор принял сделанное ему предложение, поскольку предполагался достаточно широкий охват материала. Работа над книгой показала, что эти опасения были ненапрасны: даже при достаточно большом ее объеме многих аспектов поверхностных явлений в ней отразить не удалось. Однако представляется, что книга содержит необходимый минимум материала, знакомство с которым позволит читателю достаточно свободно ориентироваться в потоке научной литературы по этой тематике.

В книге рассмотрены основные новые идеи и теории, использующиеся в настоящее время при исследовании поверхностных явлений. В силу ее учебного характера в ней содержится и значительная часть классического материала. Возможно, многие читатели сочтут, что в книге избыточное количество формул. Можно было, конечно, написать книгу совсем без формул, но при этом произошло бы значительное ее обеднение. Я постарался существенно упростить математическую сторону описания поверхностных явлений, сделав так, чтобы она не выходила за уровень, присущий классическим учебникам по физической химии и соответствующий обычному курсу математики в ординарном техническом университете. Всегда, при наличии такой возможности, математической строгости предпочитались физические рассуждения. К тому же в книге имеется большое число (более двухсот) рисунков, наглядно иллюстрирующих установленные закономерности.

Состояние исследований поверхностных явлений сейчас таково, что вместо некоторых глав (а иногда и параграфов) можно было бы написать



объемистые монографии, так что в процессе работы над книгой мне приходилось отбрасывать много материала, который нельзя отнести к второстепенному, но без которого, как мне казалось, можно было обойтись. Здесь, безусловно, значительную роль сыграли вкусы и пристрастия автора.

Книга, конечно, не лишена недостатков и ошибок. Все замечания, указания на допущенные ошибки и пожелания по изменению материала будут с благодарностью приняты.

Ряд лиц оказали существенное влияние на формирование моих представлений о поверхностных явлениях, изучением которых я занимаюсь уже более тридцати лет. Мне посчастливилось работать достаточно длительное время с Б.В. Дерягиным, выдающимся ученым, чей вклад в науку о коллоидах и поверхностях невозможно переоценить. Я извлек много пользы и из бесед с Б.В. Дерягиным, и из наблюдений за ходом его рассуждений при анализе разнообразных явлений. С чувством благодарности вспоминаю работу в созданном Б.В. Дерягиным Отделе поверхностных явлений Института физической химии РАН, в получившей мировое признание школе, где проводили исследования ведущие ученые и где я многому научился у каждого из них.

Мне трудно перечислить всех коллег, помощью, опытом и знаниями которых я явно или неявно воспользовался при написании данной книги. Я благодарен тем, кто помогал мне, взяв на себя часть моих обязанностей, и тем, кто отвлекал меня от тяжелой работы над книгой, поскольку, как показала практика, это способствовало более глубокому осмыслению материала и часто изменяло к лучшему намеченные планы по его изложению. Особую благодарность я хотел бы выразить В.М. Рудому, постоянно оказывавшему помощь научной литературой и консультировавшему меня по некоторым вопросам, и его милой научной группе, также постоянно скрашивавшей своим гостеприимством этот нелегкий труд.

Выражаю искреннюю признательность И.Н. Грознову, ознакомившемуся с рукописью и давшему о ней хороший отзыв.

В.И. Ролдугин

1.1. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Распределение плотности по высоте в сосуде, содержащем жидкость с находящимся над ней равновесным паром, имеет вид, подобный представленному на рис. 1.1. Сильная неоднородность плотности в окрестности поверхности жидкости (точка x_s), казалось бы, должна была порождать гигантский диффузионный поток молекул из области жидкости в область паровой фазы. В реальности же такое неоднородное состояние может сохраняться сколь угодно долго.

Это означает, что диффузионный поток полностью компенсируется действием сил, возвращающих молекулы в жидкую фазу. Можно сказать, что столь сильное неоднородное распределение плотности подразумевает, что молекулы, «принадлежащие» жидкости, находятся в достаточно глубокой потенциальной яме, из которой они не могут выбраться за счет теплового движения. Глубину этой потенциальной ямы можно достаточно просто оценить, сопоставив плотности жидкости и пара и воспользовавшись распределением Больцмана [1]. Наличие этой потенциальной ямы обусловлено не внешними силами, а коллективными силами притяжения, действующими между молекулами.

Основной рост потенциала приходится на область, отвечающую положению поверхности жидкости, где наблюдается резкое падение плотности. Расстояние, на котором происходит рост потенциала, по порядку величины сопоставимо с радиусом действия сил межмолекулярного притяжения. Рост потенциала означает, что в поверхностном слое на молекулы действуют силы,

стремящиеся втянуть молекулы во внутреннюю область. Увеличение поверхности жидкости при постоянном ее объеме связано, таким образом, с переводом молекул в поверхностный слой, для чего необ-

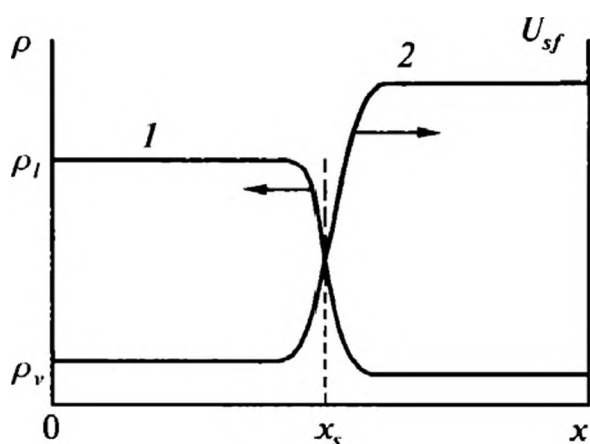


Рис. 1.1. Распределение плотности ρ (1) и потенциала молекулярных сил U_{sf} (2) в окрестности поверхности раздела жидкость/пар (x_s). ρ_l — плотность жидкости; ρ_v — плотность пара



ходимо совершить работу против сил, втягивающих молекулы в жидкость. Величина этой работы определяется природой жидкости, температурой, внешними силами и т. д. и выражается через параметр, называемый поверхностным натяжением, точное определение которого будет дано ниже. Сказанное означает также, что поверхности жидкости можно приписать некоторую положительную энергию. Эта энергия обязательно должна быть положительной, поскольку при отрицательной поверхностной энергии жидкости было бы энергетически выгодно образовывать новую поверхность и любой ее объем распадался бы на более мелкие фрагменты.

Энергетические свойства поверхности жидкости полностью характеризуются одной величиной, являющейся функцией состояния жидкости и пара, которая вводится следующим образом. Представим, что поверхность жидкости обратимым образом (при постоянных объеме и температуре) изменилась на величину dA , тогда работа, затрачиваемая при таком процессе, очевидно, пропорциональна dA , то есть может быть записана в виде

$$dR_w = \gamma dA. \quad (1.1)$$

Входящий в выражение (1.1) коэффициент пропорциональности γ является основной характеристикой поверхности и называется коэффициентом поверхностного натяжения.

Работа, совершаемая над телом при постоянной температуре, совпадает [1] с изменением его свободной энергии $dF = dR_w$. Это говорит о том, что коэффициент поверхностного натяжения представляет собой свободную энергию единицы поверхности жидкости. Следует сразу же отметить, что эта величина не совпадает ни с внутренней, ни с потенциальной энергией поверхности. Связь поверхностного натяжения и поверхностной энергии будет установлена нами ниже.

Можно достаточно просто показать, что свободная поверхностная энергия эквивалентна поверхностному натяжению, определяемому как сила, действующая на единицу длины. Это доказательство базируется на классическом примере мыльной пленки на рамке (рис. 1.2), у которой перемычка CD является подвижной. При смещении перемычки на расстояние Δx совершается работа против поверхностных сил

$$\Delta R_f = 2\gamma l \Delta x, \quad (1.2)$$

где двойка появилась из-за наличия двух поверхностей у мыльной пленки. В то же время совершается работа, затраченная на увеличение поверхности пленки ΔA ,

$$\Delta R_A = \gamma \Delta A. \quad (1.3)$$

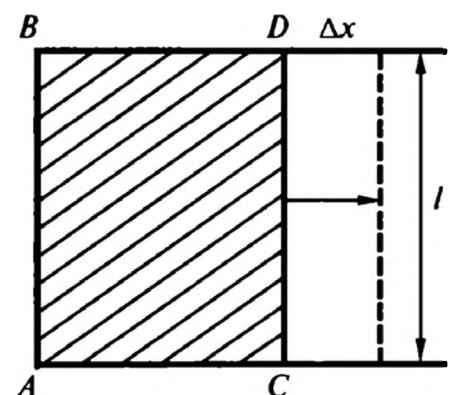


Рис. 1.2. К доказательству эквивалентности поверхностной энергии и поверхностного натяжения



Поскольку $\Delta A = 2l\Delta x$ (двойка появилась по той же причине), а работы ΔR_f и ΔR_d должны совпадать, то совпадают и коэффициенты γ , характеризующие поверхностное натяжение и поверхностную энергию. Более строго совпадение поверхностного натяжения и поверхностной энергии обосновано в книге [2]. Это обоснование представлено достаточно просто; мы его не приводим здесь, только лишь потому, что оно не привносит особой новизны и строгости в рассмотренное выше элементарное доказательство равенства поверхностных энергии и натяжения.

С наличием поверхностной энергии связаны многочисленные явления, получившие название капиллярных (см., например, [3]). Теоретическая база для этих явлений была заложена в начале девятнадцатого века в работах Юнга и Лапласа, применивших механику Ньютона к поверхностям жидкостей и межфазным поверхностям жидкость/твердое тело. В частности, именно ими положительность поверхностной энергии была объяснена притяжением молекул. Однако их подход носил в основном механистический характер, и в нем не учитывались структурные особенности строения конденсированной фазы, что выразилось в неучете ряда энтропийных эффектов. Молекулярные теории поверхностных явлений были развиты существенно позже, после того как молекулярно-кинетическая теория вещества была разработана в трудах Клаузиуса, Максвелла и Больцмана. Базируясь на этих работах, Ван-дер-Ваальс сформулировал молекулярно-кинетическую теорию капиллярности, сохранившую свою значимость вплоть до настоящего времени [4]. Наконец, практически исчерпывающее термодинамическое описание поверхностных явлений было дано Гиббсом [5], который ввел понятия свободной энергии, принципиально важной величины для термодинамики гетерогенных сред, и разделяющей поверхности, к которой следует относить термодинамические или механические характеристики поверхности. В двадцатом столетии более далеко удалось продвинуться в молекулярно-кинетическом описании поверхностных явлений (см., например, [2]). В термодинамическом описании наиболее значимые результаты были получены в трудах Дерягина (см., в частности, [6]), разработавшего, в отличие от Гиббса, термодинамику «толстых» межфазных поверхностей и теорию неравновесных процессов, протекающих в граничных слоях. Мы анализируем современное состояние теории равновесных и неравновесных поверхностных явлений, начиная с классической термодинамики поверхности простых жидкостей.

1.2. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

Начнем с рассмотрения однокомпонентной системы жидкость/пар, разделенных плоской межфазной поверхностью. Как видно из рис. 1.1, переход между жидкостью и паром происходит нескучкообразно: плотность плавно изменяет свое значение от плотности жидкости до плотности пара. Это говорит о том, что межфазная граница обладает некоторой толщиной.



Гиббс разработал [5] подход, позволяющий построить термодинамику поверхностных явлений без введения понятия толщины граничных слоев. Вместо реальной межфазной границы Гиббсом было предложено понятие разделяющей поверхности, к которой относятся те или иные поверхностные характеристики. Мы рассмотрим один пример, из которого будет ясен способ введения разделяющей поверхности. Более детально понятие разделяющей поверхности обсуждается в [7, 8].

Проведем произвольным образом некоторую поверхность, формально разделяющую нашу систему на фазы жидкости и пара (рис. 1.3). Эта поверхность является чисто геометрической, так что полный объем системы V равен сумме объемов двух фаз

$$V = V_l + V_v, \quad (1.4)$$

где V_l — объем жидкости; V_v — объем пара.

Мысленно экстраполируем все термодинамические характеристики фаз непрерывным образом до введенной поверхности (на рис. 1.3 это сделано на примере плотности). Тогда, скажем, для полной массы системы M мы можем записать следующее соотношение:

$$\rho_l V_l + \rho_v V_v + M_s = M, \quad (1.5)$$

где M_s — масса поверхностного слоя, которая определяется разностями истинных и экстраполированных распределений плотности в граничных слоях, графически представленными заштрихованной областью на рис. 1.3. Причем, как нетрудно видеть, в области жидкости граничная плотность является отрицательной, а в области газа — положительной.

Величину M_s принято называть поверхностным избытком массы (аналогично называются и другие экстенсивные характеристики поверхностного слоя). Она получается интегрированием избыточной (кривая 2 на рис. 1.3) плотности по нормальной к поверхности координате. При данном определении избыточная масса, как легко заметить, пропорциональна площади межфазной поверхности. При подобном определении избыточных поверхностных величин все они также будут пропорциональны площади поверхности.

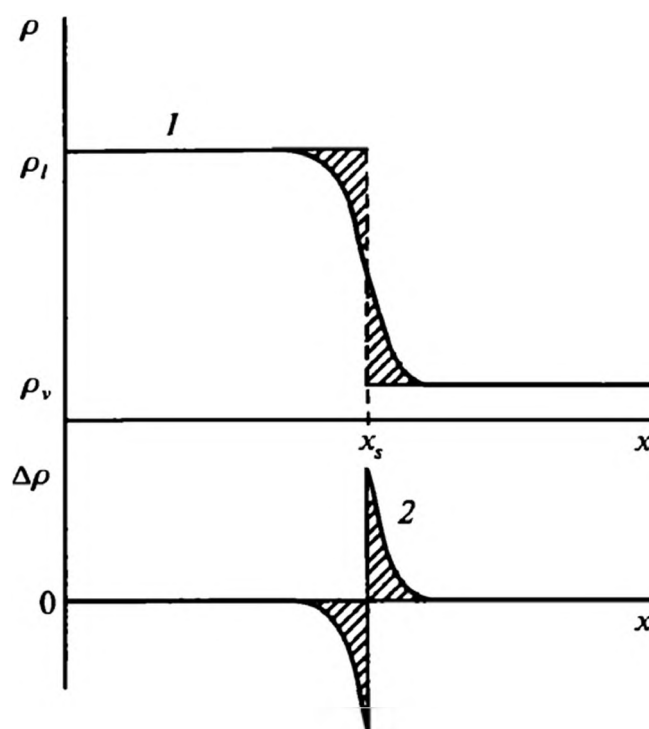


Рис. 1.3. Распределения истинной (1) и избыточной (2) плотности в поверхностном слое



Вполне очевидно, что величина избыточной массы определяется положением разделяющей поверхности. Также очевидно, что всегда можно выбрать положение разделяющей поверхности таким, что избыточная масса обратится в нуль. В этом случае говорят об эквимолекулярной разделяющей поверхности. Возможны и другие способы выбора разделяющих поверхностей [7].

При изменении объема dV и площади межфазной поверхности dA совершаемая над системой работа равна

$$dR_w = -pdV + \gamma dA, \quad (1.6)$$

где p — давление в системе. Из этого соотношения видно, что поверхностное натяжение γ играет для поверхности такую же роль, как давление для объема. В частности, выше мы показали, что на единицу длины контура, ограничивающего участок межфазной поверхности, действует сила, равная по величине γ и направленная по внутренней нормали к контуру. Это направление силы (при положительном γ) означает, что поверхность стремится принять наименьшее значение. Этот факт отражается, в частности, в том, что конечный свободный объем жидкости принимает форму шара.

Если обозначить через dQ количество тепла, полученное системой в процессе, при котором ее объем изменился на величину dV , а площадь межфазной поверхности на dA , то первый закон термодинамики записывается следующим образом:

$$dQ = dU - dR_w = dU + pdV - \gamma dA, \quad (1.7)$$

где U — внутренняя энергия системы (напомним, что в нашем определении dR_w — работа, совершаемая над системой).

Для термодинамически равновесной системы при обратимом изменении ее состояния количество поглощаемого системой тепла может быть выражено [1] через изменение ее энтропии $dQ = TdS$, где T — абсолютная температура. В результате соотношение (1.7) может быть представлено в форме:

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA. \quad (1.8)$$

Если наша система открыта и может обмениваться веществом с окружающей средой, то выражение (1.8) для изменения внутренней энергии должно быть дополнено [1] слагаемым, содержащим химический потенциал μ :

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \mu dN, \quad (1.9)$$

где N — полное число частиц в системе.

В условиях термодинамического равновесия, когда экстенсивные параметры постоянны, из равенства (1.9) можно получить следующее выражение для внутренней энергии системы:

$$U = TS - pV + \gamma A + \mu N. \quad (1.10)$$



Как хорошо известно в термодинамике [1], для описания поведения системы при различных фиксированных экстенсивных параметрах ее состояния удобно использовать специальные термодинамические функции или термодинамические потенциалы, выражаемые друг через друга. Это энтальпия $H = U + pV - \gamma A$ (здесь мы учли, что поверхностное натяжение играет роль давления), свободная энергия (свободная энергия Гельмгольца) $F = U - TS$, термодинамический потенциал (или свободная энергия Гиббса) $G = H - TS = U + pV - TS - \gamma A$ и большой термодинамический потенциал $\Omega = F - \mu N$. Выражения для этих потенциалов с учетом вида внутренней энергии (1.10) таковы:

$$\begin{aligned} F &= -pV + \gamma A + \mu N, \\ H &= TS + \mu N, \\ G &= \mu N, \\ \Omega &= -pV + \gamma A. \end{aligned} \tag{1.11}$$

Дифференциалы же этих потенциалов получаются из формулы (1.9) путем последовательного выражения внутренней энергии через энтальпию и свободную энергию, а затем этих величин через другие потенциалы:

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \gamma dA + \mu dN, \\ dH &= TdS + Vdp - Ad\gamma + \mu dN, \\ dG &= -SdT + Vdp - Ad\gamma + \mu dN, \\ d\Omega &= -SdT - pdV + \gamma dA - Nd\mu. \end{aligned} \tag{1.12}$$

Подобно введенной выше избыточной массе в поверхностном слое мы можем ввести избыточные число частиц в поверхностном слое, внутреннюю энергию, свободную энергию и т. д. Так, вычитая из первого равенства выражения для свободной энергии объемных жидкой F_l и паровой F_v фаз

$$\begin{aligned} F_l &= -p_l V_l + \mu_l N_l, \\ F_v &= -p_v V_v + \mu_v N_v, \end{aligned} \tag{1.13}$$

где индексы l и v относят соответствующие величины к жидкой и паровой фазам, получаем следующее выражение для избыточной поверхностной свободной энергии:

$$F_s = \gamma A + \mu N_s, \tag{1.14}$$

где N_s — избыточное число частиц в поверхностном слое. Здесь мы учли, что в равновесии и при плоской поверхности раздела фаз химические потенциалы в обеих фазах и давления совпадают, а межфазная поверхность не имеет объема. Разделяющая поверхность, для которой обращается в нуль избыточное число частиц в граничном слое, $N_s = 0$, называется эквимольяр-



ной (для однокомпонентных систем она совпадает с эквимолекулярной поверхностью). При таком выборе разделяющей поверхности избыточная свободная энергия принимает вид:

$$F_s = \gamma A. \quad (1.15)$$

Таким образом, видно, что поверхностное натяжение совпадает со свободной поверхностной энергией только для эквимолекулярной разделяющей поверхности. Аналогичным образом находятся другие, избыточные термодинамические потенциалы.

Дифференциальные соотношения для избыточных потенциалов получают непосредственно из уравнений (1.9), (1.12) путем вычитания из них аналогичных дифференциальных соотношений для сосуществующих объемных фаз:

$$\begin{aligned} dU_s &= TdS_s + \gamma dA + \mu dN_s, \\ dF_s &= -S_s dT + \gamma dA + \mu dN_s, \\ dH_s &= TdS_s - Ad\gamma + \mu dN_s, \\ dG_s &= -S_s dT - Ad\gamma + \mu dN_s, \\ d\Omega_s &= -S_s dT + \gamma dA - N_s d\mu. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Важный результат может быть получен при рассмотрении избыточного поверхностного потенциала Ω_s . Вычитая из общего потенциала (1.11) соответствующие значения для жидкой и паровой фаз $\Omega_l = -p_l V_l$ и $\Omega_v = -p_v V_v$, получаем, что

$$\Omega_s = \gamma A \quad (1.16a)$$

при любом выборе разделяющей поверхности.

Поскольку энтропия, как следует из последнего равенства (1.12),

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, A, \mu}, \quad (1.17)$$

то ее поверхностная часть

$$S_s = -\left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial T}\right)_{V, A, \mu} = -A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{V, A, \mu} = -A \frac{d\gamma}{dT}. \quad (1.18)$$

Последнее равенство справедливо для эквимолекулярной поверхности, когда (см. уравнения (1.16)) $N_s = -\left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu}\right)_T = 0$, что позволяет формально при-

нять $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu}\right)_{T, A} = \left(\frac{\partial N_s}{\partial A}\right)_{T, \mu} = 0$, а от площади межфазной поверхности поверхностное натяжение, очевидно, не зависит.



В результате внутренняя поверхностная (избыточная) энергия

$$U_s = F_s + TS_s = \left(\gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \right) A = -AT^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\gamma}{T} \right). \quad (1.19)$$

Отличие от нуля поверхностной избыточной энтропии приводит к интересному эффекту. А именно: при обратимом изотермическом образовании новой поверхности происходит поглощение тепла (и его выделение при сокращении поверхности). Величина выделившегося тепла находится с помощью стандартного термодинамического соотношения:

$$Q_s = T(S_{s2} - S_{s1}) = -T \frac{d\gamma}{dT} (A_2 - A_1). \quad (1.20)$$

Одно из возможных проявлений данного эффекта будет обсуждено в гл. 12. Здесь же заметим, что сумма тепла и работы $R_w = \gamma(A_2 - A_1)$, совершаемой в данном процессе, равна, как это и должно быть, изменению поверхностной энергии $U_{s2} - U_{s1}$.

Дифференцируя уравнение (1.14), имеем

$$dF_s = \gamma dA + A d\gamma + \mu dN_s + N_s d\mu. \quad (1.21)$$

Используя следующее из уравнений (1.12) очевидное равенство для дифференциала избыточной свободной энергии

$$dF_s = -S_s dT + \gamma dA + \mu dN_s, \quad (1.22)$$

приравняв правые части равенств (1.1) и (1.22), приходим к уравнению Гиббса—Дюгема для поверхности

$$S_s dT + A d\gamma + N_s d\mu = 0. \quad (1.23)$$

Поделив уравнение (1.23) на A и введя обозначение $\Gamma = N_s/A$, сводим его к уравнению:

$$d\gamma = -\frac{S_s}{A} dT - \Gamma d\mu, \quad (1.24)$$

известному как уравнение адсорбции Гиббса, где величина Γ представляет собой избыток числа частиц в поверхностном слое, который традиционно называется адсорбцией.

В заключение этого раздела получим одно полезное выражение для поверхностного натяжения. Будем рассматривать двухфазную систему как некоторую неоднородную сплошную среду. Поскольку эта среда неоднородна и между молекулами действуют силы взаимодействия, то в ней развиваются внутренние напряжения, которые принято характеризовать тензором напряжений (мы будем говорить о тензоре давлений \hat{P} , компоненты которого будем обозначать P_{ij} , отличающиеся только знаком от компонент тензора



напряжений). В условиях механического равновесия в отсутствие внешних полей тензор давлений удовлетворяет уравнению [9, 10]:

$$\operatorname{div} \hat{\Pi} = 0, \quad (1.25)$$

которое просто означает равенство нулю полной силы, действующей на произвольный элемент среды, поскольку $\operatorname{div} \hat{\Pi} = \sum_j \frac{\partial \Pi_{ij}}{\partial x_j}$, где x_j — пространственные координаты, и есть i -я компонента этой силы.

Вдали от межфазной поверхности, в однородной среде, тензор давлений имеет простой вид [10]:

$$\Pi_{ij} = p\delta_{ij}, \quad (1.26)$$

где $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$ — символ Кронекера. Из уравнения (1.26) видно, что вдали от межфазной поверхности тензор давлений диагонален и все его компоненты равны между собой.

При наличии плоской поверхности раздела фаз тензор становится анизотропным. Если считать ось x направленной по нормали к поверхности раздела фаз, а оси y и z — направленными вдоль этой поверхности, то компоненты тензора давлений удовлетворяют соотношениям:

$$\begin{aligned} \Pi_{yy}(x) &= \Pi_{zz}(x) = \Pi_{\tau}(x), \\ \Pi_{yx} &= \Pi_{xy} = \Pi_{xz} = \Pi_{zx} = \Pi_{zy} = \Pi_{yz} = 0. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Использование этих условий в уравнении (1.25) дает равенство

$$\frac{\partial \Pi_{xx}}{\partial x} = 0, \quad (1.28)$$

из которого следует, что компонента $\Pi_{xx}(x)$ является не зависящей от координаты x и в силу условия (1.26) сводится к давлению в сосуществующих фазах

$$\Pi_{xx}(x) = \Pi_n = p. \quad (1.29)$$

Представим теперь, что наша двухфазная система заключена в сосуде кубической формы размером l . Сместим противоположные боковые стороны куба, увеличив площадь межфазной поверхности в изотермическом процессе на малую величину ΔA с сохранением полного объема системы (рис. 1.4); в этом случае верхняя или нижняя грань куба должна сместиться на величину $\Delta x = \Delta A/l$. Тогда произведенная над системой работа оказывается равной

$$\Delta R_w = -\Delta A \int_{-l/2}^{l/2} \Pi_{\tau}(x) dx + \Pi_n A (\Delta A/l) = \Delta A \int_{-l/2}^{l/2} [\Pi_n - \Pi_{\tau}(x)] dx, \quad (1.30)$$

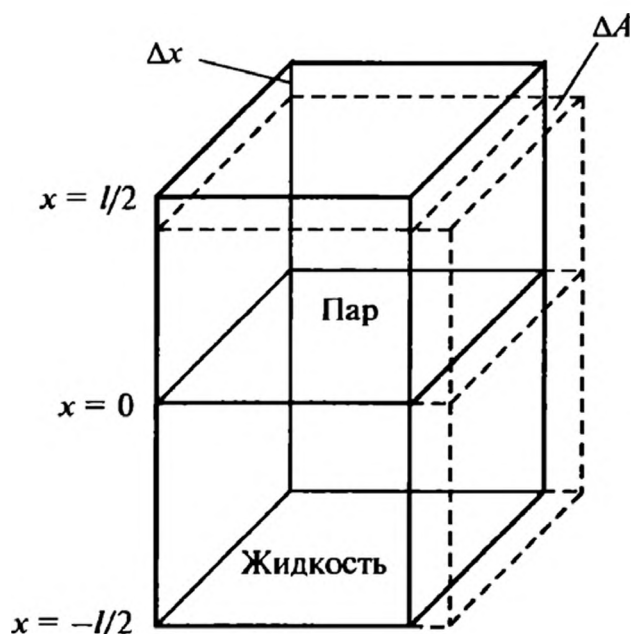


Рис. 1.4. Деформация межфазной области при сохранении объема

где мы учли, что компонента $\Pi_n = p$ не зависит от координаты x , и внесли ее под знак интеграла.

Сопоставляя выражения (1.30) и (1.1), получаем следующее представление для поверхностного натяжения:

$$\begin{aligned} \gamma &= \int_{-\infty}^{\infty} [\Pi_n - \Pi_r(x)] dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} [p - \Pi_r(x)] dx, \end{aligned} \quad (1.31)$$



где мы распространили пределы интегрирования до бесконечности, поскольку вне пределов граничного слоя разность $p - \Pi_r(x)$ быстро стремится к нулю в силу равенства (1.26).

Формулу (1.31) называют механическим определением поверхностного натяжения. С помощью этого определения можно найти положение поверхности, на которой эффективно действует поверхностное натяжение (поверхность натяжения). Координата поверхности натяжения x_{st} определяется очевидным равенством

$$x_{st} = \frac{1}{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} x [\Pi_n - \Pi_r(x)] dx, \quad (1.32)$$

где снова было использовано свойство быстрого обращения в нуль подынтегрального выражения вне пределов поверхностного слоя.

1.3. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЖИДКОСТИ

Капиллярные явления определяются в конечном итоге строением граничных (поверхностных) слоев для различных поверхностей раздела. Структура поверхностных слоев предопределяется видом потенциала межмолекулярного взаимодействия. Следует отметить, что структурные свойства жидкостей все еще с трудом поддаются аналитическому описанию даже для простых межмолекулярных потенциалов (см., например, [11]). Поэтому в последнее время для этой цели часто используются метод функционала плотности (см. приложения 1, 2) и методы компьютерного моделирования. Использование компьютерного моделирования, несмотря на значительный прогресс в развитии компьютерной техники, зачастую сталкивается с достаточно серьезными методологическими трудностями, поэтому количественного совпадения в предсказании структурных свойств жидкостей числен-



ные методы еще не достигли, хотя они дают надежные качественные результаты, согласующиеся с экспериментом, что позволяет использовать их для проверки аналитических методов расчета структуры жидкостей и адекватности приближений, допускаемых в методе функционала плотности. Сказанное относилось к объемным свойствам жидкостей. Ситуация еще более усложняется при рассмотрении поверхностных слоев, где необходимо учитывать неоднородность плотности жидкости, а также динамическую природу межфазной поверхности (см. ниже).

Из вышеизложенного ясно, что микроскопическая теория поверхностных явлений является чрезвычайно сложной. По этой причине особую ценность приобретают полуфеноменологические модели, позволяющие воспроизводить экспериментальные данные путем подбора значений некоторых входящих в модели параметров. Первая такая модель строения жидкой поверхности была представлена Ван-дер-Ваальсом (см. [2]). Заложенные в данной модели идеи продолжают использоваться до настоящего времени (см., например, [12]), поэтому мы дадим краткое изложение теории Ван-дер-Ваальса.

Ван-дер-Ваальс предположил, что избыточная свободная энергия поверхности раздела жидкость/пар может быть представлена в виде функционала плотности

$$F_s = A \int_{-\infty}^{\infty} \left[\Delta\Psi(\rho(x)) + \frac{\chi}{2} \left(\frac{d\rho}{dx} \right)^2 \right] dx, \quad (1.33)$$

где x — нормальная к межфазной поверхности координата, отсчитываемая от этой поверхности; A — площадь межфазной поверхности; ρ — локальная плотность флюида (жидкость, пар); $\Delta\Psi(\rho(x))$ — локальная избыточная свободная энергия флюида; χ — положительная постоянная.

Первое слагаемое под интегралом представляет собой обычное отклонение свободной энергии, которое примерно соответствует рис. 1.3, кривая 2. Этот вклад обусловлен простым изменением плотности при сохранении зависимости свободной энергии от плотности, принятой для однородного флюида. Второе слагаемое учитывает эффект неоднородности флюида, то есть фактически обусловлено нелокальными эффектами, связанными с межмолекулярными взаимодействиями.

В условиях термодинамического равновесия свободная энергия должна принимать минимальное значение. Из этого условия находится оптимальный профиль плотности флюида в межфазной области. Заметим, что если отбросить второе слагаемое в формуле (1.33), то минимальное значение свободной энергии, очевидно, достигается при ступенчатом изменении плотности или нулевой толщине граничного слоя. Напротив, если в формуле (1.33) оставить только второе слагаемое, то минимуму свободной энергии будет отвечать нулевой градиент плотности, т. е. однородный флюид. Таким образом, неоднородная структура межфазного слоя определяется конкуренцией присутствующих в формуле (1.33) вкладов.



Ван-дер-Ваальс с помощью простых аргументов показал, что постоянная χ может быть выражена через часть межмолекулярного потенциала $u_{an}(\mathbf{r})$, ответственную за притяжение молекул:

$$\chi = -\frac{1}{6} \int r^2 u_{an}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (1.34)$$

где \mathbf{r} — расстояние между молекулами. Дальнейшее развитие теории подтвердило корректность данного выражения для использованного Ван-дер-Ваальсом приближения.

Варьируя функционал (1.33) по плотности $\rho = \rho_0 + \delta\rho$ стандартными методами [13], получаем следующее уравнение для распределения плотности, минимизирующего функционал:

$$\chi \frac{d^2 \rho_0}{dx^2} = \frac{\delta \Delta\Psi(\rho)}{\delta \rho} = (\mu(\rho_0) - \mu)/m, \quad (1.35)$$

где $\mu(\rho_0)$ — химический потенциал флюида с плотностью ρ_0 ; μ — химический потенциал сосуществующих фаз; m — масса молекул. Здесь было учтено, что вдали от межфазной поверхности производная плотности по координате обращается в нуль.

Проинтегрировав это уравнение по плотности от плотности жидкости до ρ_0 , приходим к соотношению:

$$\Delta\Psi(\rho_0) = \frac{1}{2} \chi \left(\frac{d\rho_0}{dx} \right)^2. \quad (1.36)$$

Это соотношение показывает, что оба слагаемых в функционале (1.33) вносят одинаковый вклад в поверхностное натяжение, которое может быть представлено в виде:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \chi \left(\frac{d\rho_0}{dx} \right)^2 dx. \quad (1.37)$$

Используя соотношение (1.36), это выражение можно преобразовать к полезной формуле, совершив замену переменной интегрирования,

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \chi \left(\frac{d\rho_0}{dx} \right)^2 dx = \chi \int_{\rho_l}^{\rho_v} \left(\frac{d\rho_0}{dx} \right) d\rho_0 = \chi \int_{\rho_l}^{\rho_v} \sqrt{2\Delta\Psi(\rho_0)/\chi} d\rho_0. \quad (1.38)$$

Таким образом, для нахождения поверхностного натяжения нет необходимости рассчитывать профиль плотности, а можно ограничиться только знанием зависимости от плотности локальной избыточной свободной энергии.

Решение уравнения (1.35) достаточно подробно проанализировано в монографиях [2, 14]. Мы не будем детально останавливаться на разборе



этого решения, отметим лишь, что получающийся профиль плотности хорошо воспроизводится так называемым профилем гиперболического тангенса

$$\rho(x) = \frac{\rho_l + \rho_v}{2} - \frac{\rho_l - \rho_v}{2} \operatorname{th} \left(\frac{x}{2\xi} \right), \quad (1.39)$$

где ξ — корреляционная длина для объемной жидкости, расчет которой требует проведения достаточно сложных вычислений (обычно это 1—3 молекулярных диаметра). Этот профиль качественно соответствует приведенному на рис. 1.1. Он оказывается точным при приближении системы к критической точке [4]. Анализ профиля в окрестности критической точки будет проведен позже (см. разд. 1.8), а сейчас мы проанализируем особенности структуры, не описываемые приближением Ван-дер-Ваальса.

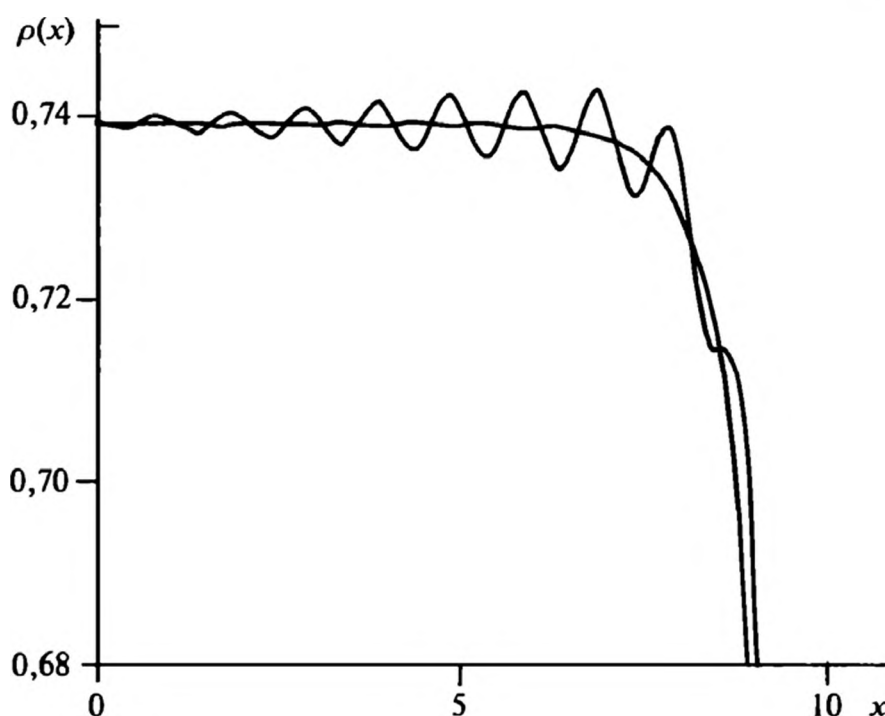
Использованные выше соотношения для описания профиля жидкости никак не рассматривали реальную структуру жидкости. В жидкостях наблюдается так называемый ближний порядок, когда на протяжении нескольких атомных расстояний имеется упорядоченное расположение атомов или молекул. Ближний порядок был выявлен достаточно давно, что позволяет [15] говорить о том, что структура жидкости более схожа со структурой кристаллов, чем с неупорядоченной структурой газа. В настоящее время разработаны разнообразные методы, позволяющие рассчитывать равновесную структуру жидкостей по известному потенциалу межмолекулярного взаимодействия (см., например, [2, 11]). Эти методы достаточно сложны, и мы на них останавливаться не будем. Альтернативу аналитическим расчетам составляют методы численного моделирования (метод Монте-Карло, метод молекулярной динамики), в рамках которых также удастся воспроизвести ближний порядок, наблюдаемый в реальных жидкостях.

Физически очевидно, что наличие ближнего порядка в жидкости должно каким-то образом сказаться и на виде профиля плотности. Характер проявления структуры в профиле плотности физически предсказуем: должно наблюдаться упорядоченное расположение молекул и в поверхностном слое. И действительно, данные аналитических расчетов и машинного моделирования однозначно показывают, что в поверхностном слое профиль плотности носит осциллирующий характер (рис. 1.5). Наблюдаемые осцилляции как раз и отражают наличие ближнего порядка в жидкостях.

В заключение этого раздела скажем несколько слов об экспериментальных методах определения профиля плотности. Наиболее удобным методом нахождения профиля плотности является рассеяние света. Теория рассеяния света на поверхности хорошо разработана, поэтому измерения зависимости интенсивности рассеянного света от угла падения в принципе позволяют восстановить профиль плотности. Оптическими методами можно определять структуру поверхностных слоев вплоть до толщин 10 нм. Это приемлемые значения при изучении структуры поверхностных слоев вблизи критической точки, где толщина переходного слоя может значительно пре-



Рис. 1.5. Профиль плотности у межфазной поверхности для модельной жидкости [16]



вышать это значение. В обычных условиях толщина переходной зоны существенно меньше, а осцилляции профиля проявляются с гораздо меньшим периодом.

По этой причине для изучения тонкой структуры поверхностных слоев используется рассеяние рентгеновских лучей или нейтронов, причем наиболее перспективным оказывается изучение рассеяния при скользящих углах падения. Применение рентгеновских лучей и нейтронов позволяет воспроизвести структуру поверхностных слоев уже с разрешением около 0,1 нм, что в принципе достаточно даже для восстановления осциллирующего профиля. Особенности экспериментальных методов и некоторые результаты изучения поверхности жидкости представлены в обзоре [17].

1.4. ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ЖИДКОСТИ

Приведенные выше рассуждения о строении поверхностного слоя жидкостей неявно предполагали, что молекулы являются изотропными. Это допустимо лишь для атомарных жидкостей или узкого круга молекул, обладающих высокой степенью симметрии. Большинство молекул являются анизотропными, имеют форму стержней, дисков, они могут обладать постоянным дипольным моментом и т. д. Эти факторы вносят свой вклад в строение поверхностных слоев. В частности, анизотропия молекул выражается в предпочтительной ориентации молекул в поверхностных слоях. Характер предпочтительной ориентации определяется как геометрией молекул, так и параметрами потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Наличие предпочтительной ориентации у молекул в поверхностном слое является достаточно очевидным в случае, когда на поверхности жидкости



находятся инородные молекулы [3, 15]. В этом случае предпочтительную ориентацию можно объяснить различием сродства частей крупных молекул к жидкой среде. Однако такая ориентация наблюдается и для малых молекул, «погруженных» в собственную жидкость, в частности она имеет место в случае воды.

Если мы имеем дело с линейными молекулами, то их ориентация полностью задается направлением их оси, которую будем характеризовать единичным вектором ω_m . Тогда состояние флюида в граничном слое определяется не только плотностью, но и распределением молекул по ориентациям. Чтобы охарактеризовать это состояние введем функцию распределения $f_F(\mathbf{r}, \omega_m)$, представляющую собой плотность вероятности нахождения молекул в данной точке с ориентацией ω_m . Тогда плотность молекул будет равна

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d\omega_m f_F(\mathbf{r}, \omega_m), \quad (1.40)$$

где интегрирование ведется по углам, задающим ориентацию вектора ω_m , то есть по телесному углу.

В отсутствие предпочтительной ориентации молекул

$$f_F(\mathbf{r}, \omega_m) = \frac{1}{4\pi} \rho(\mathbf{r}). \quad (1.41)$$

В случае плоской однородной межфазной поверхности функция распределения будет зависеть только от координаты x и угла θ между осью x и осью линейной молекулы, так что

$$f_F(\mathbf{r}, \omega_m) = f_F(x, \theta). \quad (1.42)$$

Расчет всей функции распределения представляет собой очень сложную задачу. Поэтому вместо функции распределения находят первые ее моменты, представляющие собой коэффициенты разложения функции $f_F(x, \theta)$ в ряд по некоторым полиномам. Наиболее подходящими оказываются полиномы Лежандра [18]:

$$f_F(x, \theta) = \sum_{i=0}^{\infty} \hat{f}_i(x) P_i(\cos \theta). \quad (1.43)$$

Несколько первых полиномов приведены ниже:

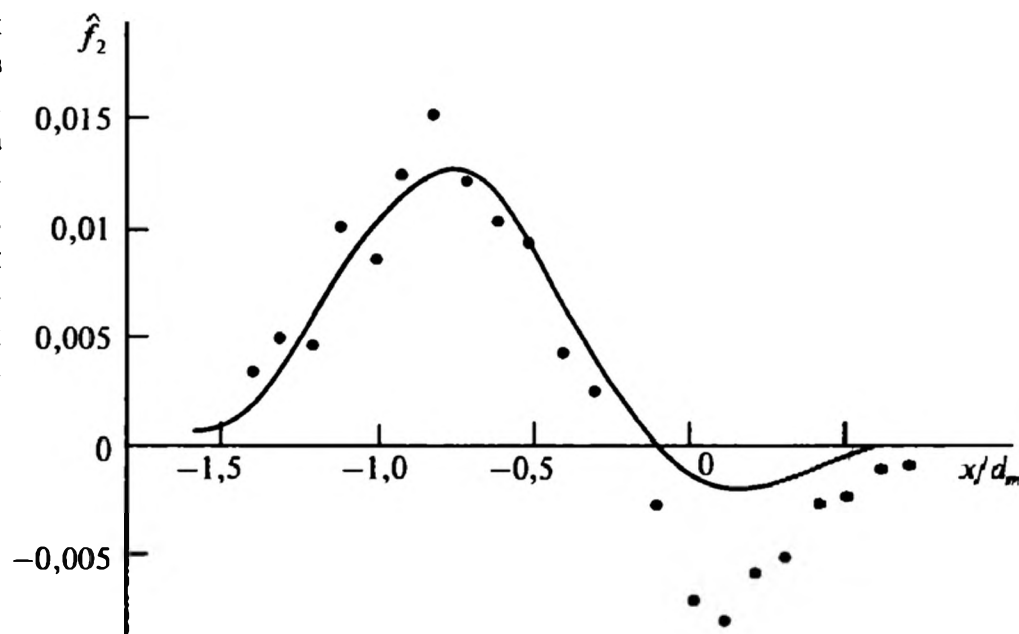
$$P_0(z) = 1, \quad P_1(z) = z, \quad P_2(z) = \frac{1}{2}(3z^2 - 1), \quad P_3(z) = \frac{1}{2}(5z^3 - 3z) \quad (1.44)$$

и т. д.

Анизотропия ориентации молекул определяется в основном первыми несколькими слагаемыми в разложении (1.43). По этой причине расчет обычно проводят для первых нескольких моментов, а зачастую ограничиваются первым не исчезающим слагаемым в разложении (1.43). Очевидно, что для симметричных линейных молекул нечетные слагаемые в разложении (1.43) обра-



Рис. 1.6. Ход второй гармоники $\hat{f}_2(x)$ в граничном слое для поверхности раздела жидкость/пар модельных молекул Cl_2 [19]. d_m — молекулярный диаметр. Точки — данные моделирования методом молекулярной динамики [20]



щаются в нуль, поскольку состояние системы не изменяется при повороте любой молекулы на угол π . Так что первым не исчезающим (за исключением нулевого) слагаемым в разложении (1.43) является член с $\hat{f}_2(x)$. Этот член характеризует степень упорядоченности ориентации молекул. Фактически он совпадает с обычно определяемым параметром ориентационного порядка для линейных молекул. Пример расчета коэффициента $\hat{f}_2(x)$ приведен на рис. 1.6.

Видно, что при переходе через межфазную поверхность характер ориентации молекул существенным образом изменяется.

Различные методы расчета распределения ориентации молекул в поверхностном слое разобраны в [21].

Следует отметить, что определение ориентации молекул в поверхностном слое представляет не только чисто теоретический интерес. Хотя в реальных экспериментах выявить характер ориентации молекул в поверхностном слое достаточно трудно, наличие предпочтительной ориентации может привести к макроскопическим эффектам. Например, может существенно измениться скорость испарения молекул или скорость химических реакций. Из наиболее ярких эффектов можно отметить наличие скачка потенциала на поверхности воды [15].

1.5. «РАВНОВЕСНЫЕ» КАПИЛЛЯРНЫЕ ВОЛНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ

Хорошо известно [1], что на поверхности жидкости могут распространяться капиллярно-гравитационные волны. Скорость распространения волн определяется выражением:

$$c_c = \sqrt{\frac{g\lambda_c}{2\pi} + \frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda_c}}, \quad (1.45)$$



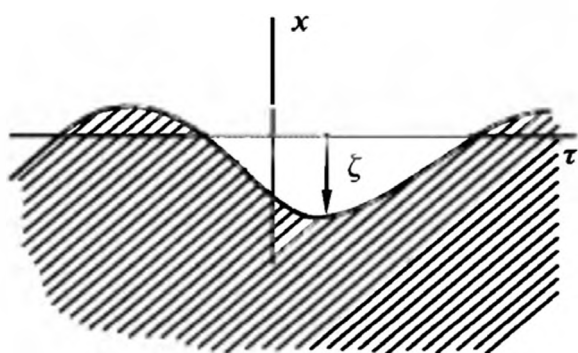
где g — ускорение свободного падения; λ_c — длина капиллярных волн. Для больших длин волн доминирующей в скорости является гравитационная составляющая, а для малых — капиллярная. Для очень малых длин волн гравитационным вкладом фактически можно пренебречь.

Возможность распространения волн говорит о том, что за счет теплового движения на поверхности жидкости постоянно генерируются капиллярные волны, наличие которых может сказаться на структуре поверхностного слоя. Длины волн могут быть самыми разнообразными — от макроскопических до микроскопических, практически совпадающих с межатомным расстоянием. Это представление было введено Мандельштамом [22], исследовавшим рассеяние света на жидкой поверхности, по аналогии с возбуждением упругих волн в твердых телах, впервые введенным Дебаем, который предложил рассматривать тепловое движение как суперпозицию упругих волн.

Наличие капиллярных волн начало учитываться в поверхностных явлениях достаточно давно [15]. Их наличием даже объяснялась температурная зависимость поверхностного натяжения [15]. Это фактически был единственный способ объяснить такую зависимость, поскольку молекулярно-кинетическая теория жидкостей была развита слабо. В течение достаточно долгого времени, уже после того как были проведены расчеты структуры поверхностного слоя в рамках микроскопических теорий и методом компьютерного эксперимента, наличие капиллярных волн в расчет не принималось.

Интерес к исследованию тепловых капиллярных волн и их связи со структурой поверхностного слоя возродился после опубликования работы [23], где было показано, что капиллярные волны приводят к существенному размытию поверхностного слоя. Это размытие оказывается настолько значительным, что в условиях слабой гравитации ширина межфазного слоя становится уже не микроскопической, а макроскопической величиной. В связи с этим в теории капиллярных явлений стали различать два профиля плотности — реальный и внутренний (*intrinsic*), не возмущенный капиллярными волнами. После появления работы [23] началось интенсивное исследование влияния капиллярных волн на структуру межфазного слоя. Определенные итоги этих исследований подведены в работах [2, 24]. Мы дадим краткое изложение основ учета влияния капиллярных волн на структуру межфазной поверхности.

Предположим, что в отсутствие капиллярных волн граница раздела жидкость/пар является плоской и соответствует координате $x = 0$. За счет



капиллярных волн профиль межфазной поверхности деформируется (рис. 1.7). Деформацию межфазной поверхности будем характеризовать нормальным к плоскости $x = 0$ смещением межфазной по-

Рис. 1.7. Капиллярные волны на поверхности жидкости



верхности $\zeta(\tau)$, которое является функцией тангенциального к поверхности вектора $\tau = \tau(y, z)$. Представим, что поверхность жидкости ограничена квадратом размером $L \times L$.

Площадь деформированной в соответствии с рис. 1.7 поверхности имеет величину [25]

$$\int \sqrt{1 + |\nabla \zeta(\tau)|^2} d^2\tau.$$

В результате при возбуждении капиллярной волны поверхностная энергия системы увеличивается на

$$E_c = \gamma \int \left[\sqrt{1 + |\nabla \zeta(\tau)|^2} - 1 \right] d^2\tau \approx \frac{\gamma}{2} \int |\nabla \zeta(\tau)|^2 d^2\tau. \quad (1.46)$$

При этом потенциальная энергия в гравитационном поле оказывается равной

$$E_g = \frac{1}{2} g \int (\rho_l - \rho_v) \zeta^2(\tau) d^2\tau.$$

Профиль поверхности $\zeta(\tau)$ удобно разложить в ряд Фурье:

$$\zeta(\tau) = \sum_{\mathbf{K}} \zeta_{\mathbf{K}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \tau), \quad (1.47)$$

что формально представляет профиль поверхности как суперпозицию капиллярных волн с волновыми числами \mathbf{K} , кратными $2\pi/L$, и амплитудами

$$\zeta_{\mathbf{K}} = \int \zeta(\tau) \exp(-i\mathbf{K} \cdot \tau) d\tau. \quad (1.48)$$

В волновом представлении избыточная энергия принимает вид:

$$E = E_c + E_g = \frac{\gamma}{2L^2} \sum_{\mathbf{K}} \left(\frac{2}{a_c^2} + \mathbf{K}^2 \right) \zeta_{\mathbf{K}}^* \zeta_{\mathbf{K}}, \quad (1.49)$$

где звездочка означает комплексное сопряжение и капиллярная длина a_c определяется соотношением:

$$a_c^2 = 2\gamma/g(\rho_l - \rho_v). \quad (1.50)$$

Капиллярная волна с фиксированным волновым вектором \mathbf{K} может рассматриваться как некоторая коллективная степень свободы системы. На каждую степень свободы термодинамической системы в среднем приходится [2] энергия, равная $\frac{1}{2} k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана. Это позволяет написать для среднего квадрата амплитуды капиллярных волн выражение:

$$\langle |\zeta_{\mathbf{K}}|^2 \rangle = \frac{L^2}{\gamma} \frac{1}{(2/a_c^2 + \mathbf{K}^2)} k_B T. \quad (1.51)$$



В результате для среднеквадратичной амплитуды капиллярных волн имеем

$$\langle \zeta^2(\tau) \rangle = \frac{1}{L^2} \int \zeta^2(\tau) d\tau = \sum_{K>0} \langle |\zeta_K|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\gamma} \sum_{K>0} \frac{1}{(2/a_c^2 + K^2)}. \quad (1.52)$$

При суммировании (интегрировании) в выражении (1.52) получают расходящиеся на малых и больших значениях K выражения. Чтобы избежать расходимостей, обычно вводят минимальное и максимальное значения волнового вектора, которые могут реализовываться в данной системе. Эти значения определяются размером системы L и размером молекул, которые задают допустимые для данной системы максимальную и минимальную длины капиллярных волн. Полагая $K_{\min} = 2\pi/L$ и $K_{\max} = 2\pi/d_m$, получаем после интегрирования в выражении (1.52)

$$\langle \zeta^2(\tau) \rangle = \frac{k_B T}{4\pi\gamma} \ln \left[\frac{1 + 2(\pi a_c/d_m)}{1 + 2(\pi a_c/L)} \right]. \quad (1.53)$$

При изменении размера L в рамках типичных для реальных систем пределов — от 1 мм до 1 м средняя амплитуда капиллярных волн $\langle \zeta^2(\tau) \rangle^{1/2}$ не изменяется существенно и составляет около 0,5 нм. Более существенное размытие межфазной поверхности наблюдается при переходе к неограниченным системам или слабым гравитационным полям. При осуществлении перехода $L \rightarrow \infty$ (неограниченная поверхность), а затем $g \rightarrow 0$ (слабое стабилизирующее поле) получаем неограниченно возрастающую толщину межфазной поверхности $\langle \zeta^2(\tau) \rangle^{1/2} \propto (-\ln(g))^{1/2} \rightarrow \infty$. Если сначала осуществить переход $g \rightarrow 0$, то получим $\langle \zeta^2(\tau) \rangle^{1/2} \propto (\ln(L))^{1/2} \rightarrow \infty$ при неограниченном увеличении размера системы. К сожалению, проблема указанных расходимостей пока еще не разрешена, хотя постоянно предпринимаются попытки каким-то образом построить теорию, не содержащую подобных расходимостей. Из недавних теоретических рассмотрений проблемы можно отметить работу [26], где расчет толщины профиля осуществлялся в рамках метода функционала плотности. Имеющиеся же экспериментальные данные по измерению толщины профиля плотности достаточно хорошо согласуются с моделью, основанной на капиллярных волнах [17].

1.6. ПОВЕРХНОСТЬ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

Поверхности чистых металлических жидкостей требуют особого рассмотрения по следующим трем причинам. Во-первых, даже для однокомпонентных систем жидкий металл фактически всегда представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из ионного остова и «газа» коллективизированных электронов. Во-вторых, эта двухкомпонентная система образована заряженными частицами, поэтому электрические взаимодействия играют здесь существенную роль. В-третьих, жидкий металл является кван-



товой жидкостью [27], так что многие его свойства определяются квантовыми эффектами. Все указанные факторы вносят существенный вклад в поверхностные свойства жидких металлов, что делает достаточно сложной задачу теоретического описания поверхностных свойств металлических систем. Один из возможных и широко распространенных методов расчета поверхностных свойств металлов изложен в приложении 1. Здесь мы остановимся только на основных результатах данного расчета.

Напомним (см., например, [28]), что электроны в металлах подчиняются статистике Ферми—Дирака, а состояние электронного газа при обычных температурах является сильно вырожденным. Это означает, что электроны заполняют практически полностью все возможные энергетические уровни от нулевого до самого верхнего, носящего название энергии Ферми E_F . Эта величина определяется плотностью электронов n_e :

$$E_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m_e} n_e^{2/3}, \quad (1.54)$$

где \hbar — постоянная Планка, m_e — масса электрона. Для типичных металлов энергия Ферми является чрезвычайно большой — единицы и десятки электронвольт (1 эВ соответствует температуре $\approx 11\,000$ К). Именно из-за большой величины энергии Ферми электроны в металле называют «газом». Большинство физических свойств вырожденного электронного газа определяется [27] электронами, имеющими энергию, близкую к энергии Ферми. Из-за большой величины этой энергии основной вклад в энергетические характеристики металлов вносят именно электроны. Электронами же определяются и поверхностные свойства металлов.

В общем случае энергия электрон-ионной системы равна

$$E_e[n_e(\mathbf{r})] = E_k[n_e(\mathbf{r})] - \sum_{\mathbf{R}} Ze \int d\mathbf{r} \frac{n_e(\mathbf{r})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n_e(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{ex}[n_e(\mathbf{r})], \quad (1.55)$$

где \mathbf{R} — координаты ионов; \mathbf{r}, \mathbf{r}' — координаты электронов; Z — заряд ионов; e — заряд электрона. Первое слагаемое в правой части выражения (1.55) представляет собой кинетическую энергию невзаимодействующих электронов, второе описывает электростатическое взаимодействие ионов и электронов, третье — электронов между собой, а четвертое — так называемое обменно-корреляционное взаимодействие электронов. При этом было строго доказано [29], что энергия равновесного неоднородного электронного газа определяется только пространственным распределением плотности электронов $n_e(\mathbf{r})$.

Из всех слагаемых в выражении (1.55) неопределенной является только комбинированная энергия $E_{kex}[n_e(\mathbf{r})] = E_k[n_e(\mathbf{r})] + E_{ex}[n_e(\mathbf{r})]$. Для нее используются различные приближения [27, 30], поскольку строго рассчитать



ее не удастся. Обычно используется градиентное разложение, подобное формуле (1.33):

$$E_{kex} = \int d^3\mathbf{r} \left\{ g_0(n(\mathbf{r})) + g_2(n(\mathbf{r}))(\nabla n(\mathbf{r}))^2 \right\}, \quad (1.56)$$

где величины g_0 , g_2 зависят от плотности однородного электронного газа (они приведены в приложении 1).

Поступая точно так же, как это было сделано в разд. 1.3, можно найти поверхностную энергию неоднородного электронного газа. При этом формально поверхностная энергия может быть разделена на кинетическую, электростатическую (кулоновскую) и обменно-корреляционную. Как показывают результаты расчетов, все они вносят примерно одинаковый вклад в поверхностную энергию металлов. По этой причине для точного расчета поверхностной энергии металлов нужно использовать достаточно точные выражения для энергии электронного газа и учитывать реальную структуру ионного остова. Для оценок же поверхностной энергии металлов можно использовать (и это часто делают) так называемую модель «желе». В ней полупространство ионов ($x < 0$) заменяют однородным положительным зарядом

$$n_i = n_0 \theta(-x) = \begin{cases} n_0 & x \leq 0, \\ 0 & x > 0, \end{cases} \quad (1.57)$$

где n_0 — плотность свободных электронов в металле; $\theta(x)$ — ступенчатая функция Хевисайда.

Даже для такой упрощенной модели распределение плотности ведет себя достаточно необычным образом [30]. Во-первых, электроны «выходят» в область вакуума ($x > 0$), формируя двойной электрический слой на поверхности; распределение электронной плотности не имеет резкой границы со стороны вакуума. В области металла наблюдаются осцилляции электронной плотности (рис. 1.8). Эти осцилляции имеют квантовую природу (они называются фриделевскими осцилляциями) и связаны с особенностями экранировки электрического поля в вырожденном электронном газе. Период осцилляций составляет величину $\pi\hbar/p_F$, где $p_F = \sqrt{2mE_F}$ — фермиевский импульс электронов.

Электронную плотность вблизи поверхности часто аппроксимируют выражением:

$$n_e(x) = n_0 \left[\left(1 - \frac{1}{2} e^{x/\xi} \right) \theta(-x) + \frac{1}{2} e^{-x/\xi} \theta(x) \right], \quad (1.58)$$

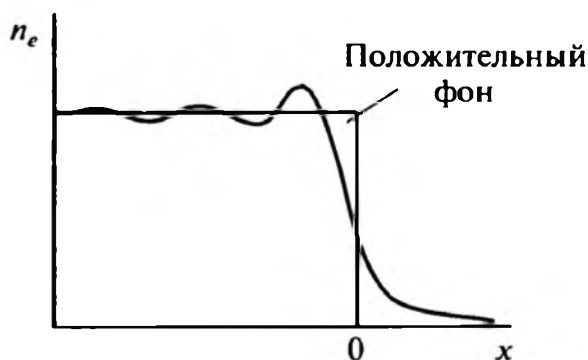


Рис. 1.8. Профиль электронной плотности в модели «желе»



где параметр ξ определяется из условия минимума избыточной поверхностной энергии. Этот параметр обычно составляет величину 2—5 и является достаточно сложной функцией плотности электронов в металле [30]. В частности, параметр ξ немонотонно зависит от плотности электронов в металле, достигая максимума для «средних» плотностей. Ход электронной плотности примерно соответствует представленному на рис. 1.8, если не учитывать фриделевские осцилляции.

Даже для такой довольно простой аппроксимации распределения электронной плотности удастся получить [30] значения поверхностной энергии металлов с достаточно хорошей точностью. Следует, однако, отметить, что реальные распределения плотности заметно отличаются от такой аппроксимации даже в области вакуума [31]. В области же металла распределение электронной плотности модулируется неравномерным распределением плотности ионов. На рис. 1.9 приведено модельное распределение плотности вблизи поверхности жидкого цезия (подобные распределения получаются и при моделировании методом Монте-Карло поверхности жидких металлов [31]). Здесь наблюдаются сильные осцилляции плотности ионов, которые модулируют соответствующие осцилляции электронной плотности.

Современные методы расчета поверхностной энергии позволяют достаточно точно воспроизвести экспериментальные значения для поверхностного натяжения жидких металлов. Фактически речь идет только о той или

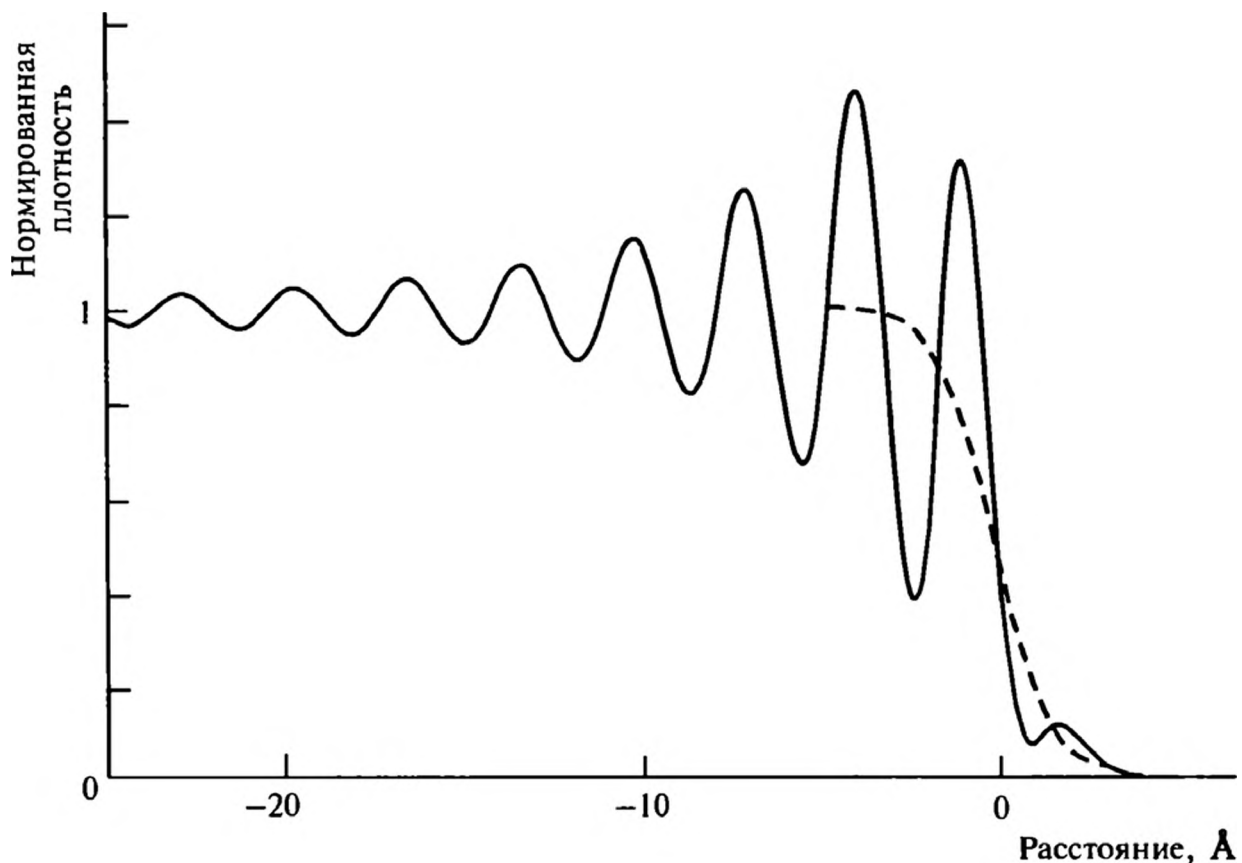


Рис. 1.9. Профиль плотности у поверхности жидкого цезия, хорошо воспроизводящий данные по рассеянию рентгеновских лучей на поверхности жидкого металла (по данным работы [31]). Период осцилляций составляет 3 .



иной степени затраты расчетных усилий. Это связано в первую очередь с тем, что поверхностная энергия в жидких металлах, как уже говорилось, определяется электронной компонентой. Структурная организация ионной составляющей металлов играет вторичную роль.

Как видно из табл. 1.1, поверхностное натяжение металлов на порядок величины превышает поверхностную энергию обычных молекулярных жидкостей. Такое резкое различие в значениях поверхностного натяжения обусловлено именно вкладом электронной компоненты.

Таблица 1.1. Поверхностное натяжение жидких металлов при температурах их плавления [32]

Металл	Na	K	Rb	Cs	Mg	Zn	Al
γ , мН/м	198	109	87	71	552	830	915
Металл	Pb	W	Ga	Co	Mo	Au	Ag
γ , мН/м	440	2316	705	1830	2225	1100	1140

Выход электронов за пределы ионного фона (или ионного остова), как уже говорилось, приводит к формированию двойного электрического слоя. Распределение плотности заряда в двойном слое дается выражением:

$$q(x) = -e(n_e(x) - n_i(x)). \tag{1.59}$$

Если принять равным нулю потенциал вдали от поверхности металла в вакууме, то распределение электростатического потенциала U_{se} легко находится из уравнения Пуассона [28], имеющего в данном (одномерном) случае вид:

$$\frac{d^2U_{se}(x)}{dx^2} = -4\pi q(x). \tag{1.60}$$

Простое интегрирование с учетом принятого значения потенциала вдали от металлической поверхности дает

$$U_{se}(x) = 4\pi \left[x \int_x^\infty dx' q(x') - \int_x^\infty dx' x' q(x') \right]. \tag{1.61}$$

Как показывают расчеты, изменение электростатического потенциала может достигать 6—7 В в зависимости от типа металла.

Полная величина перепада напряжения между металлом и вакуумом, обусловленная только существованием двойного электрического слоя и рассчитанная для распределения заряда в выражении (1.58), составляет

$$\Delta U_{se} = 4\pi e \xi^2 n_0. \tag{1.62}$$



С существованием двойного электрического слоя связан электростатический вклад в поверхностное натяжение жидких металлов. Этот вклад определяется электростатической энергией электронов и равен

$$\gamma_Q = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx q(x) U_{es}(x). \quad (1.63)$$

Для распределения электронов (1.58) этот вклад дается выражением

$$\gamma_Q = 4\pi e^2 \xi^3 n_0^2. \quad (1.64)$$

По своей величине электростатический вклад в поверхностное натяжение может составлять более 50 % от полного значения поверхностной энергии. В целом же величина поверхностной энергии для жидких металлов определяется конкуренцией различных вкладов, отмечавшихся выше. В зависимости от плотности электронов эти вклады могут изменять свой знак даже при использовании одной и той же модели для их расчета. По этой причине аккуратный расчет поверхностной энергии жидких металлов требует проведения достаточно трудоемких вычислений.

1.7. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Величина поверхностного натяжения определяется структурой межфазной области. Как видно из вышесказанного, эта структура является довольно сложной. С изменением температуры структура граничного слоя может подвергаться существенной перестройке. С температурой может измениться и структура объемной жидкости. По этой причине температурная зависимость поверхностного натяжения в общем случае является довольно сложной. Исследованию этой зависимости уделяли значительное внимание, поскольку многие капиллярные эффекты определяются характером зависимости поверхностного натяжения от температуры. Особый интерес к температурной зависимости поверхностного натяжения возник в последнее время в связи с развитием микрофлюидики (см. гл. 12) — нового направления, нацеленного на практическое применение капиллярных эффектов.

Направление изменения поверхностного натяжения с ростом температуры предсказать несложно: вполне очевидно, что поверхностное натяжение должно снижаться по мере повышения температуры. Эта очевидность определяется несколькими факторами. Во-первых, при критической температуре, когда теряется различие между жидкостью и паром, поверхностное натяжение должно обратиться в нуль. Во-вторых, при повышении температуры плотность жидкости, как правило, падает, а давление пара растет, то есть уменьшается разность плотностей жидкости и пара, переходная зона



становится менее резкой, что должно привести к снижению поверхностного натяжения. В-третьих, с ростом температуры усиливается интенсивность теплового движения, которое способствует разрушению структуры жидкостей и поверхностного слоя, что также влияет на снижение поверхностного натяжения. Наконец, в этом же направлении действует рост амплитуды тепловых капиллярных волн, обеспечиваемый повышением температуры. Таким образом, можно с уверенностью сказать, что поверхностное натяжение является убывающей функцией температуры.

В табл. 1.2 приведены данные для температурных коэффициентов $d\gamma/dT$ поверхностного натяжения ряда жидкостей. Видно, что температурный коэффициент достаточно мал для большинства жидкостей. По этой причине, как следует из формулы (1.19), он играет малую роль в термодинамике поверхностных явлений, и им достаточно часто пренебрегают. Однако, как будет видно в дальнейшем, он предопределяет многие динамические явления, поэтому мы рассмотрим температурную зависимость поверхностного натяжения достаточно подробно.

Таблица 1.2. Температурная зависимость поверхностного натяжения ряда жидкостей [32]

Жидкость	Вода	Этанол	Бензол	Глицерин	Ацетон	Октан	Анилин
Температура, °C	20	20	20	20	20	20	20
$d\gamma/dT$, мН/м · град	−0,16	−0,086	−0,13	−0,040	−0,12	−0,097	−0,11
Жидкость	Натрий	Калий	Ртуть	Серебро	Медь	Железо	Никель
Температура, °C	100	100	50	1000	1150	1550	1550
$d\gamma/dT$, мН/м · град	−0,10	−0,066	−0,20	−0,13	−0,26	−0,40	−0,38

В силу сложности теоретического описания структуры поверхностного слоя имеющиеся формулы для температурной зависимости поверхностного натяжения носят эмпирический или полуэмпирический характер. Первой эмпирической формулой, предсказывающей температурную зависимость, была линейная зависимость, которую приписывают Этвешу [3]:

$$\gamma = \frac{K_\gamma}{(v_{ml})^{2/2}} (T_c - T), \tag{1.65}$$

где T_c — критическая температура; v_{ml} — молярный объем жидкости; K_γ — константа, почти одинаковая для всех жидкостей и равная $2,1 \times 10^{-7}$ Дж/град.

Эта формула оказалась не совсем точной, поэтому были предложены различные ее модификации. Наиболее удачной и простой является форму-



ла, предложенная Гуттенгеймом [33], которая хорошо воспроизводит экспериментальные данные для широкого класса веществ,

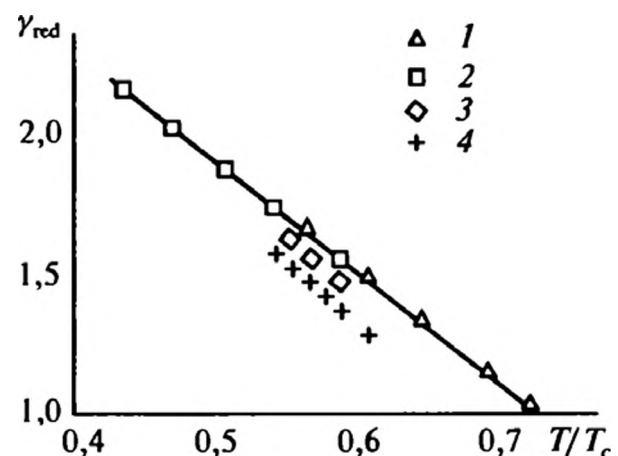
$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{11/9}, \quad (1.66)$$

где γ_0 — постоянная для данного вещества. При этом считается (с учетом зависимости (1.65)), что комбинация $\gamma_0 \nu_m^{2/3} T_c^{-1}$ должна принимать общее значение для всех веществ. Это действительно имеет место, по крайней мере для тех веществ, которые подчиняются закону соответственных состояний.

Для веществ, подчиняющихся закону соответственных состояний, поверхностное натяжение как функция температуры в приведенных координатах является универсальной (рис. 1.10). Из рис. 1.10 видно, что закон соответственных состояний применим и для поверхностного натяжения. Хотя для неона экспериментальные данные лежат несколько ниже универсальной прямой, наклон зависимости соответствует универсальному. Наблюдаемые отклонения в значениях поверхностного натяжения могут быть приписаны [14] квантовым эффектам, которые мы здесь рассматривать не будем.

Рис. 1.10. Зависимость поверхностного натяжения от температуры в приведенных единицах; $\gamma_{red} = \gamma \nu_c^{2/3} (k_B T_c)^{-1}$; ν_c — молекулярный объем в критической точке:

1 — азот; 2 — кислород; 3 — аргон; 4 — неон [14]



Для температурной зависимости поверхностного натяжения уже достаточно давно [14] были предложены и другие более точные формулы, учитывающие в том числе и квантовые эффекты, т. е. пригодные для квантовых жидкостей. Следует, однако, отметить, что универсальной зависимости не может быть получено в принципе, хотя попытки переложить такие зависимости иногда предпринимаются с целью проверки различных моделей. Вместе с тем для проверки различных моделей в последнее время все чаще используются методы компьютерного эксперимента [2], поэтому поиск универсальных зависимостей в некотором смысле утрачивает свою значимость.

1.8. ПОВЕРХНОСТЬ ЖИДКОСТИ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Поведение жидкостей вблизи критической точки особенно сильно стало привлекать исследователей в конце прошлого века, после того как были достигнуты значительные успехи в исследовании критических явле-



ний [34]. Для окрестности критической точки характерны сильные флуктуации плотности, стремительное увеличение сжимаемости и резкое падение величины поверхностного натяжения. Собственно в окрестности критической точки понятие межфазной поверхности теряет смысл, поскольку корреляционная длина, определяющая, в частности, ширину межфазной поверхности (см. формулу (1.39)), стремится к бесконечности по степенному закону [11] (здесь и ниже мы используем общепринятые обозначения для показателей степени — критических индексов, их не следует путать с обозначениями других параметров):

$$\xi_c \propto \frac{1}{(T_c - T)^\nu} = \frac{1}{(T_c - T)^{0,63}}. \quad (1.67)$$

Приведенный в выражении (1.67) показатель степени ν соответствует современной теории критических явлений; в классической теории, к которой относится теория Ван-дер-Ваальса, этот показатель равен 0,5.

Исследование поверхностных явлений в окрестности критической точки приобретает и большой фундаментальный интерес, поскольку может служить основой для проверки теоретических моделей.

Первой феноменологической моделью, в которой была исследована структура межфазной границы в окрестности критической точки, была модель Кана—Хилларда [35]. Основной заслугой данной работы является строгое доказательство степенного стремления к нулю поверхностного натяжения при приближении к критической температуре с дробным показателем степени:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\mu = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (1.68)$$

Напомним, что в формуле (1.66) дробный показатель был получен эмпирическим путем.

Значение $\mu = 1,5$ сейчас относится к числу так называемых классических значений критических индексов. Расчеты, основанные на более строгой теории, дают для критических индексов другие значения (см. ниже). Вместе с тем классический подход к описанию критических явлений все еще продолжает широко использоваться в силу своей простоты и наглядности. Классическая теория критических явлений была создана Ландау [36], а теория Кана—Хилларда фактически являет собой применение этой теории к поверхностным явлениям.

В классической теории критических явлений химический потенциал разлагается в окрестности критической точки в ряд по $T - T_c$ и $\rho - \rho_c$:

$$\mu(\rho, T) - \mu_c = -a(T_c - T)(\rho - \rho_c) + b(\rho - \rho_c)^3. \quad (1.69)$$



Используя разложение (1.69), можно найти с помощью соотношения (1.35) избыточную свободную энергию флюида в переходной зоне в предположении, что $\Delta\Psi(\rho_l) = \Delta\Psi(\rho_v) = 0$:

$$\Delta\Psi(\rho_l) = \frac{1}{4} \frac{b}{m} (\rho - \rho_l)^2 (\rho - \rho_v)^2. \quad (1.70)$$

Подстановка этого выражения в (1.36) позволяет после простого интегрирования получить для профиля плотности зависимость (1.39) с шириной переходной зоны

$$\xi = \left(\frac{2m}{b} \right)^{1/2} (\rho_l - \rho_v)^{-1}. \quad (1.71)$$

При этом значение поверхностного натяжения также легко рассчитывается по формуле (1.37) и равно

$$\gamma = \frac{1}{6} \left(\frac{mb}{2} \right)^{1/2} (\rho_l - \rho_v)^3. \quad (1.72)$$

Плотности пара и жидкости вблизи критической точки определяются отличными от ρ_c корнями уравнения $\mu(\rho, T) - \mu_c = 0$, имеющими вид:

$$\rho_l - \rho_c = \rho_c - \rho_v = \left(\frac{a}{b} \right)^{1/2} (T_c - T)^{1/2} = \left(\frac{a}{b} \right)^{1/2} (T_c - T)^\beta. \quad (1.73)$$

С использованием связи (1.73) из вышеприведенных соотношений можно получить следующие температурные зависимости для поверхностного натяжения и ширины переходной зоны в окрестности критической точки:

$$\begin{aligned} \xi &= \left(\frac{2m}{a} \right)^{1/2} (T_c - T)^{-1/2} = \left(\frac{2m}{a} \right)^{1/2} (T_c - T)^{-\nu}, \\ \gamma &= \frac{1}{6} \left(\frac{ma^3}{2b^2} \right)^{1/2} (T_c - T)^{3/2} = \frac{1}{6} \left(\frac{ma^3}{2b^2} \right)^{1/2} (T_c - T)^\mu. \end{aligned} \quad (1.74)$$

Приведенные в (1.68)–(1.74) значения критических индексов μ , ν , γ , β отвечают так называемой классической теории критических явлений. Современные расчеты позволили получить правильные значения критических индексов в зависимостях, характеризующих стремление к нулю различных параметров при приближении к критической точке. Эти значения представлены в табл. 1.3.

Строгая теория критических явлений приводит (см. [2]) к более сложной, чем в формуле (1.39), зависимости плотности флюида в переходной



Таблица 1.3. Значения критических индексов, рассчитанные по классической и строгой теории

Индекс	β	γ	μ	ν
Классическое значение	1/2	1	3/2	1/2
Строгая теория	0,32	1,24	1,26	0,63

зоне. Здесь, однако, необходимо отметить, что при приближении к критической точке усиливаются флуктуации в положении межфазной поверхности, связанные с возбуждением тепловых капиллярных волн. Как показывает формула (1.53), средняя высота капиллярных волн начинает стремительно возрастать при приближении к критической точке

$$\sqrt{\langle \zeta^2(\tau) \rangle} \propto \frac{1}{\gamma^{1/2}} \propto (T_c - T)^{-\mu/2}, \tag{1.75}$$

поэтому истинный внутренний профиль плотности будет существенно возмущен капиллярными волнами. При этом, как видно из соотношения, существующего между индексами μ и ν , $\mu = 2\nu$, и из формул (1.74) и (1.75), отношение средней высоты капиллярных волн и ширины переходной зоны при стремлении к критической точке будет оставаться постоянным. Отметим, что постоянство этого отношения имеет место в строгой теории критических явлений. В классической же теории, как нетрудно видеть из табл. 1.3, рост амплитуды капиллярных волн существенно превышает рост ширины переходной зоны при стремлении температуры к критическому значению.

1.9. СФЕРИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Плоская поверхность раздела фаз встречается достаточно редко. Стремление любой неоднородной системы минимизировать свою поверхностную энергию приводит к формированию искривленных межфазных поверхностей. Термодинамика искривленных поверхностей существенно усложняется по сравнению со случаем плоской поверхности раздела фаз. Здесь мы рассмотрим по достаточно общей схеме [2, 14] частный случай сферической межфазной поверхности.

Будем предполагать отсутствие любых внешних полей и примем, что фазы жидкости и пара разделены сферой радиусом R_s . Каплю жидкости поместим в центр сферического сосуда радиусом R_l . Пока положение межфазной разделяющей поверхности не выбрано, мы не можем определить не только объемы сосуществующих фаз, но и площадь межфазной поверхности. По этой причине введение разделяющей поверхности просто необходимо для искривленных межфазных границ.



Изменение избыточной свободной энергии (ср. уравнения (1.12)) в данном случае может быть записано в виде

$$dF_s = -S_s dT + \mu dN_s + \gamma(R_s) dA + C(R_s) AdR_s, \quad (1.76)$$

где коэффициент $C(R_s)$ связан с кривизной поверхности. Здесь мы учли, что поверхностное натяжение может зависеть от радиуса кривизны межфазной поверхности. Появление последнего слагаемого можно обосновать чисто формально, как результат наличия дополнительной свободной переменной. Однако оно несет и определенный физический смысл, поскольку является следствием наличия упругости у межфазной поверхности и представляет собой энергию деформации упругой поверхности.

Избыток числа частиц в поверхностном слое задается соотношением:

$$N_s = N - 4\pi \int_0^{R_s} r^2 dr \frac{1}{m} [\rho_l \theta(R_s - r) + \rho_v \theta(r - R_s)], \quad (1.77)$$

где N — полное число частиц в системе; $\theta(x)$ — функция Хевисайда; r — расстояние от центра сферы.

Выбирая в качестве разделяющей эквимолярную поверхность, определяемую условием $N_s = 0$, получаем для избыточной свободной энергии соотношение:

$$dF_s = -S_s dT + \gamma(R_s) dA + C(R_s) AdR_s. \quad (1.78)$$

Поскольку в левой части выражения (1.78) стоит полный дифференциал, то производные $\left. \frac{\partial \gamma(R_s)}{\partial R_s} \right|_{T, A}$ и $\left. \frac{\partial (C(R_s) A)}{\partial A} \right|_{T, R_s}$ должны быть равны в силу

так называемых соотношений Максвелла [36] между производными термодинамических величин, что, очевидно, дает,

$$C(R_s) = \left. \frac{\partial \gamma(R_s)}{\partial R_s} \right|_{T, A}. \quad (1.79)$$

Рассмотрим теперь полную свободную энергию системы, дополненную членом, связанным с кривизной межфазной поверхности,

$$dF = -SdT - p_l dV_l - p_v dV_v + \gamma(R_s) dA + \mu dN + C(R_s) AdR_s, \quad (1.80)$$

где мы по сравнению с формулой (1.12) также разбили вклады от жидкости и пара в слагаемом $p dV$, поскольку давления в жидкости и паре в случае искривленной межфазной поверхности могут различаться. Чисто формаль-



но изменим положение разделяющей поверхности, т. е. изменим R_s . Считая неизменными температуру и число частиц в системе, приходим к следующему выражению:

$$[dF] = -p_l [dV_l] - p_v [dV_v] + \gamma(R_s)[dA] + C(R_s)A[dR_s], \quad (1.81)$$

где квадратные скобки означают, что изменение соответствующих величин обусловлено не физическим изменением радиуса капли, а изменением положения разделяющей поверхности. При формальном изменении положения межфазной поверхности свободная энергия системы, естественно, не изменяется $[dF] = 0$. Поскольку $[dV_l] = -[dV_v] = A[dR_s]$ и для сферической разделяющей поверхности $[dA] = (2A/R_s)[dR_s]$, из равенства (1.81) следует соотношение:

$$p_l - p_v = \frac{2\gamma(R_s)}{R_s} + C(R_s) = \frac{2\gamma(R_s)}{R_s} + \left[\frac{d\gamma(R_s)}{dR_s} \right], \quad (1.82)$$

представляющее собой уравнение Лапласа, учитывающее поправки, связанные с кривизной межфазной поверхности. Поскольку разность $p_l - p_v$ не зависит от положения разделяющей поверхности, то соотношение (1.82) ясно демонстрирует, что поверхностное натяжение должно быть функцией положения межфазной поверхности, если оно вводится по формуле (1.76).

Если мы в качестве разделяющей примем поверхность, на которой действует поверхностное натяжение, $R_s = R_{st}$, то разность давлений (1.82) должна принять вид, отвечающий классической формуле Лапласа:

$$p_l - p_v = \frac{2\gamma(R_{st})}{R_{st}}. \quad (1.83)$$

Сопоставляя выражения (1.82) и (1.83), находим, что на поверхности натяжения

$$\left[\frac{d\gamma(R_s)}{dR_s} \right]_{R_s=R_{st}} = 0. \quad (1.84)$$

С учетом этого равенства можно найти из уравнения (1.82) зависимость поверхностного натяжения от положения межфазной поверхности. Перепишем уравнение (1.82) в виде

$$\frac{1}{R_s^2} \left[\frac{dR_s^2 \gamma(R_s)}{dR_s} \right] = p_l - p_v. \quad (1.85)$$



Интегрируя это уравнение, находим с учетом равенства (1.84), что

$$\frac{\gamma[R_s]}{\gamma[R_{st}]} = 1 + \left[\frac{R_s - R_{st}}{R_s} \right]^2 \frac{R_{st} + 2R_s}{3R_{st}}. \quad (1.86)$$

Эта зависимость показывает, что разделяющей поверхности в положении поверхности натяжения отвечает минимальное значение поверхностного натяжения.

Толман [37] показал, что формально производная $\left[\frac{d\gamma(R_s)}{dR_s} \right]$ может быть выражена в терминах адсорбции (напомним, что для поверхности натяжения адсорбция не равна нулю). Тогда для зависимости поверхностной энергии от радиуса капли, задаваемого R_{st} , удастся получить достаточно простое выражение:

$$\gamma(R_{st}) = \gamma_\infty \left(1 - \frac{2\delta_T}{R_{st}} \right), \quad (1.87)$$

где γ_∞ — поверхностное натяжение для плоской поверхности; δ_T — так называемая толмановская длина, определяемая разностью радиусов эквимолярной разделяющей поверхности R_{se} и поверхности натяжения:

$$\delta_T = R_{se} - R_{st}. \quad (1.88)$$

Толмановская длина имеет величину порядка диаметра молекул. Ее можно вычислить, только определив структуру межфазного слоя. Использование подхода Кана—Хилларда [35] для описания структуры поверхности жидких капель [38] привело к следующему значению толмановской длины:

$$\delta_T = -0,38d_m. \quad (1.89)$$

Близкие значения толмановской длины получены и другими авторами для других моделей межфазной поверхности. Видно, что толмановская длина является отрицательной величиной и оказывается меньше молекулярного диаметра.

Отметим одно важное обстоятельство. Формула (1.86) показывает, что поверхностное натяжение не зависит от положения разделяющей поверхности только с точностью до членов $\sim O(1/R_s)$. По этой причине расчет зависимости поверхностного натяжения от радиуса капель имеет смысл проводить только с этой точностью. Учет вкладов $\sim O(1/R_s^2)$ уже является излишним. Для капель или пузырьков, столь малых, что $\delta_T/R_s \approx 1$, поверхностное натяжение неопределимо, впрочем, для таких малых капель уже нельзя применять уравнения термодинамики объемных фаз.

Вместе с тем даже для очень малых капель можно ввести понятие поверхностного натяжения, если использовать микроскопическое определение этой величины, одно из которых дано ниже. Проведенные расчеты поверхност-

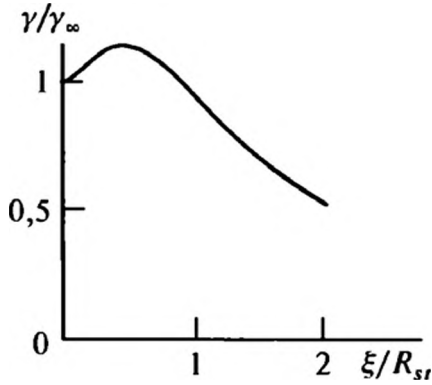


Рис. 1.11. Зависимость поверхностного натяжения от обратного радиуса капли для модели Кана—Хилларда [38]

ного натяжения для очень малых капель показывают, что эта величина должна уменьшаться при уменьшении радиуса капель. На первый взгляд это утверждение противоречит зависимости, даваемой формулой (1.87) для отрицательной толмановской длины. Однако эта формула справедлива лишь при достаточно больших радиусах, и из нее следует, что поверхностное натяжение при уменьшении размера капель должно проходить через максимум. Такая экстремальная зависимость в определенных условиях действительно имеет место (рис. 1.11). К тому же необходимо отметить, что в различных моделях для зависимости поверхностного натяжения от размера получают противоречивые результаты, так что вопрос об истинном ходе зависимости $\gamma(R_{st})$ в настоящее время остается открытым. Достигнуто согласие только в том, что при очень малых радиусах с их уменьшением поверхностное натяжение снижается.

Приведем теперь выражение для разности давлений в жидкой и паровой фазах через тензор напряжений. Вводя стандартным образом сферическую систему координат r, θ, φ и представляя тензор давлений в виде

$$\hat{\Pi}(\mathbf{r}) = \Pi_n(r) \mathbf{i}_r \mathbf{i}_r + \Pi_\tau(r) (\mathbf{1} - \mathbf{i}_r \mathbf{i}_r), \quad (1.90)$$

где $\mathbf{i}_r = \mathbf{r}/r$ — единичный вектор в направлении \mathbf{r} , а $\mathbf{1}$ — единичный тензор, мы можем записать уравнение механического равновесия (1.25) как

$$\frac{d}{dr} \Pi_n(r) = \frac{2}{r} [\Pi_\tau(r) - \Pi_n(r)]. \quad (1.91)$$

Интегрируя это уравнение по радиусу, получаем

$$p_l - p_v = 2 \int_0^\infty \frac{1}{r} [\Pi_\tau(r) - \Pi_n(r)] dr. \quad (1.92)$$

Стоящий в правой части интеграл определяет отношение $\frac{2\gamma(R_{st})}{R_{st}}$. Можно выразить [14] через компоненты тензора напряжений и радиус поверхности натяжения, и поверхностное натяжение, отвечающее этой поверхности. Соответствующие формулы, позволяющие сделать это, имеют вид:

$$\gamma(R_{st}) R_{st} = \int_0^\infty [p_l \theta(R_{st} - r) + p_v \theta(r - R_{st}) - \Pi_\tau] r dr, \quad (1.93)$$

$$\gamma(R_{st}) R_{st}^2 = \int_0^\infty [p_l \theta(R_{st} - r) + p_v \theta(r - R_{st}) - \Pi_\tau] r^2 dr. \quad (1.94)$$



1.10. ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД ИСКРИВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Как показывает формула (1.83), давления в сосуществующих фазах различаются. Это говорит о том, что давление насыщенного пара над искривленной поверхностью должно, вообще говоря, зависеть от ее радиуса кривизны. Получим эту зависимость.

Для вывода этой зависимости используем условие равенства химических потенциалов молекул в жидкой и паровой фазах для двух состояний, когда жидкость и пар разделены плоской и сферической поверхностями. В первом случае имеем

$$\mu_l(p_{l1}, T) = \mu_v(p_{v1}, T), \quad (1.95)$$

где p_{l1} , p_{v1} соответственно давление в жидкости и паре, разделенных плоской поверхностью, для которых имеет место равенство $p_{l1} = p_{v1}$. Во втором случае выполняется аналогичное соотношение:

$$\mu_l(p_{l2}, T) = \mu_v(p_{v2}, T), \quad (1.96)$$

где давления уже связаны уравнением Лапласа:

$$p_{l2} = p_{v2} + \frac{2\gamma}{R},$$

где R — средний радиус кривизны поверхности. Вычитая из равенства (1.95) равенство (1.96), имеем

$$\mu_l(p_{l2}, T) - \mu_l(p_{l1}, T) = \mu_v(p_{v2}, T) - \mu_v(p_{v1}, T). \quad (1.97)$$

Разности $\delta p_l = p_{l2} - p_{l1}$ и $\delta p_v = p_{v2} - p_{v1}$ можно считать малыми. Это позволяет разложить по ним обе стороны равенства (1.97), что дает

$$v_{ml} \delta p_l = v_{mv} \delta p_v, \quad (1.98)$$

где v_{mv} — молекулярный объем пара. Изменения давлений δp_l , δp_v , как нетрудно видеть, связаны уравнением, подобным уравнению Лапласа:

$$\delta p_l = \delta p_v + \frac{2\gamma}{R}, \quad (1.99)$$

что позволяет получить для них явные выражения:

$$\begin{aligned} \delta p_l &= \frac{2\gamma}{R} \frac{v_{mv}}{v_{mv} - v_{ml}}, \\ \delta p_v &= \frac{2\gamma}{R} \frac{v_{ml}}{v_{mv} - v_{ml}}. \end{aligned} \quad (1.100)$$



Вдали от критической точки молекулярный объем пара существенно превышает молекулярный объем жидкости $v_{mv} \gg v_{ml}$, а пар можно считать идеальным газом, что позволяет легко определить его молекулярный объем $v_{ml} = k_B T / p_{v2} \approx k_B T / p_{v1}$. В результате имеем

$$\delta p_l = \frac{2\gamma}{R}, \quad \delta p_v = \frac{2\gamma v_{ml}}{R k_B T} p_{v1}. \quad (1.101)$$

Из второго равенства (1.101) видно, что давление пара над каплей превышает давление над плоской поверхностью и это превышение увеличивается с уменьшением радиуса капли. Когда радиус капли становится очень малым, проведенное выше рассмотрение не вполне корректно: при переходе от равенства (1.97) к равенству (1.98) допускается большая ошибка из-за сильной зависимости объема пара от давления. При этом для жидкости этот переход остается справедливым в силу ее малой сжимаемости. Для получения корректного выражения нужно использовать явную зависимость химического потенциала пара от давления. Для пара изменение химического потенциала равно [36]

$$\mu_v(p_{v2}, T) - \mu_v(p_{v1}, T) = k_B T \ln(p_{v2}/p_{v1}). \quad (1.102)$$

Использование этого соотношения в равенстве (1.97) с учетом выражений (1.99) и (1.101) дает окончательно для давления пара над каплей радиуса R следующее выражение:

$$\ln(p_{v2}/p_{v1}) = \frac{2\gamma v_{ml}}{R k_B T}. \quad (1.103)$$

Это соотношение носит название уравнения Кельвина—Томсона для капли. В случае пузырьков в жидкости по описанной выше схеме можно получить аналогичное соотношение для давления пара в полости, в котором справа стоит противоположный знак:

$$\ln(p_{v2}/p_{v1}) = -\frac{2\gamma v_{ml}}{R k_B T}. \quad (1.104)$$

Уравнение Кельвина было проверено экспериментально для ряда систем. Сложность его проверки состоит в том, что капли находятся в неустойчивом равновесии с паром: при фиксированном давлении пара малые отклонения размеров капель от равновесного значения приводят либо к испарению капель, либо к их росту. Этот эффект играет важную роль в дисперсных системах, его проявления мы обсудим в последующих главах.

В табл. 1.4 приведены несколько значений отношений давления пара для капель разных веществ размером 10 нм. Видно сильное влияние на избыточное давление не только поверхностного натяжения, но и молекулярного объема. Так, для четыреххлористого углерода поверхностное натяжение почти в три раза меньше поверхностного натяжения воды, но из-за



существенной разницы молекулярных объемов (почти в пять раз) избыточное давление для капель четыреххлористого углерода в два раза превышает избыточное давление для капель воды.

Приведенные в табл. 1.4 значения легко позволяют оценить избыточное давление и для капель других размеров.

Таблица 1.4. Давление пара над каплями размером 10 нм при комнатной температуре

Жидкость	Ртуть	Вода	Четыреххлористый углерод
p_{v2}/p_{v1}	1,735	1,108	1,216

1.11. ПОВЕРХНОСТИ ПРОИЗВОЛЬНОЙ КРИВИЗНЫ

В заключение этой главы рассмотрим межфазную поверхность произвольной геометрии. Такие поверхности можно в каждой точке полностью охарактеризовать [39] двумя главными радиусами кривизны их сечений двумя взаимно перпендикулярными плоскостями, R_{s1} , R_{s2} . Вместо радиусов кривизны в качестве независимых параметров часто используются средняя кривизна $\kappa_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_{s1}} + \frac{1}{R_{s2}} \right)$ и гауссова кривизна $\kappa_G = \frac{1}{R_{s1}R_{s2}}$. Эти величины рас-

считываются как самостоятельные термодинамические переменные. С учетом наличия этих термодинамических переменных разрабатывается и термодинамика поверхности. Впервые проблему термодинамики поверхностных явлений для произвольно искривленных поверхностей начал обсуждать Гиббс [5], полное термодинамическое исследование было проведено Баффом [40]. В дальнейшем эта проблема многократно обсуждалась разными авторами (см., например, [41—46]). Не вдаваясь в подробности хотя и простых, но достаточно утомительных выкладок, приведем основные результаты данного рассмотрения.

Большой термодинамический потенциал записывается теперь в виде

$$d\Omega_s = -S_s dT + \gamma dA - N_s d\mu + AC_1 d\kappa_0 + AC_2 d\kappa_G, \tag{1.105}$$

где коэффициенты C_1 , C_2 называются первым и вторым моментами или первым и вторым потенциалами кривизны. Первый имеет физический смысл модуля упругости поверхности на изгиб, а второй — модуль упругости, связанный с гауссовой кривизной.

Наличие упругости у межфазной поверхности изменяет условие механического равновесия и делает поверхностную энергию зависящей от кривизны поверхности. Вместо уравнения Лапласа условие механического равновесия определяется теперь равенством:

$$p_l - p_v = 2\gamma\kappa_0 - C_1 (4\kappa_0^2 - 2\kappa_G) - 2C_2\kappa_0\kappa_G, \tag{1.106}$$



которое в отсутствие поверхностной упругости принимает классическую форму уравнения Лапласа:

$$p_l - p_v = 2\gamma\kappa_0. \quad (1.107)$$

При расчете поверхностной энергии с учетом упругости поверхности обычно вводят еще одно предположение о наличии у поверхности так называемой спонтанной кривизны κ_s и подразумевают, что ненапряженным для поверхности является не плоское, а деформированное с кривизной κ_s состояние. Тогда поверхностная энергия принимает вид:

$$\gamma_\kappa = \gamma - 4C_1\kappa_s\kappa_0 + 2C_1\kappa_0^2 + C_2\kappa_0, \quad (1.108)$$

где γ — поверхностная энергия плоской межфазной поверхности.

Приведенные соотношения, как правило, не используются при описании поверхностных явлений в чистых жидкостях, однако их необходимо принимать во внимание при рассмотрении монослоев поверхностно-активных веществ на межфазных поверхностях или при анализе мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 2. М.: Наука, 1975.
2. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
4. Henderson J.R. // Heterogeneous Chem. Rev. 1995. V. 2. P. 233.
5. Gibbs J.W. The Scientific Papers of J. Willard Gibbs. V. 1. New York: Dover Publications. P. 55 (Гиббс Дж. Термодинамические работы. М.: Госхимиздат, 1950).
6. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
7. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
8. Русанов А.И., Щекин А.К. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 235.
9. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 1. М.: Наука, 1974.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
11. Martynov G.A. Fundamental Theory of Liquids. Bristol: Adam Hilger, 1992.
12. Kastov K., Weeks J.G. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 8429.
13. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1969.
14. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИИЛ, 1963.
15. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
16. Evans R. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 345.
17. Penfold J. // Rep. Progr. Phys. 2001. V. 64. P. 777.



18. Кошляков Н.С., Глинер Э.Б., Смирнов М.М. Уравнения в частных производных математической физики. М.: Высшая школа, 1970.
19. Tarazona P., Navascues G. // Mol. Phys. 1982. V. 47. P. 145.
20. Thompson S.M., Gubbins K.E., Haile J.M. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 1325.
21. Gubbins K.E. Fluid Interfacial Phenomena / Ed. by Croxton C.A. New York: John Wiley&Sones, 1985. P. 469.
22. Mandelstamm L. // Ann. Phys. 1913. B. 41. S. 609.
23. Buff F.P., Lovett R.A., Stillinger H.H. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. P. 621.
24. Percus J.K., Williams G.O. Fluid Interfacial Phenomena / Ed. by Croxton C.A. New York: John Wiley&Sones, 1985. P. 1.
25. Кудрявцев Л.Д. Математический анализ. Т. 1. М.: Высшая школа, 1970.
26. Mecke K.R., Dietrich S. // Phys. Rev. E. 1999. V. 47. P. 1836.
27. Пайнс Д., Нозьер Ф. Квантовая теория жидкостей. М.: Мир, 1967.
28. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 3. М.: Наука, 1977.
29. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864.
30. Достижения электронной теории металлов. Т. 1, 2 / Под ред. П. Цише, Г. Лемана. М.: Мир, 1984.
31. Rice S.A., Gryko J. and Mohanty U. Fluid Interfacial Phenomena / Ed. by Croxton C.A. New York: John Wiley&Sones, 1985. P. 255.
32. Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
33. Guggenheim E.A. // J. Phys. 1945. V. 13. P. 253.
34. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
35. Cahn J.W., Hillard J.E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 258.
36. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
37. Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 118.
38. Iwamatsu M. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. L173.
39. Смирнов В.И. Курс высшей математики. Т. 2. М.: Наука, 1974.
40. Buff F.P. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 146.
41. Boruvka L., Neumann A.W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 5464.
42. Markin V.S., Kozlov M.M., Leikin S.L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1988. V. 84. P. 1149.
43. Helfrich W.Z. // Naturforsch. 1973. B. 28a. S. 693.
44. Robledo A., Varea C. // Physica A. 1996. V. 231. P. 178.
45. Ljunggren S., Eriksson J.C., Kralchevsky P.A. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 191. P. 424.
46. Pasandideh-Fard M., Chen P., Mostaghimi J., Neumann A.W. // Adv. Colloid Interface Sci. 1996. V. 63. P. 151.

2.1. МОНОСЛОИ И ИХ СОСТОЯНИЯ

Если практически нелетучее и нерастворимое вещество поместить на поверхность жидкости, характеризующейся большим поверхностным натяжением, то в определенных условиях молекулы этого вещества могут распределиться по поверхности жидкости (скажем, воды) в виде мономолекулярной пленки. Для реализации такого процесса необходимо, чтобы взаимодействие молекул между собой было более слабым, чем их взаимодействие с жидкой средой. В то же время эти молекулы должны плохо взаимодействовать жидкостью, чтобы избежать растворения. Таким свойством и хорошего, и плохого взаимодействия с водой обладают так называемые дифильные молекулы, состоящие из двух частей — головной группы и «хвоста». При этом головная часть молекул хорошо взаимодействует с водой, а хвостовая — отталкивается от воды. Типичным представителем таких дифильных молекул является, например, стеариновая кислота, формула которой имеет вид $C_{17}H_{35}COOH$ и у которой хорошо взаимодействует с водой кислотная группа $COOH$, а углеводородный «хвост» отталкивается от воды. Вещества такого типа называются поверхностно-активными, поскольку они предпочитают располагаться на границах фаз, у которых имеется хорошее сродство к разным частям дифильных молекул.

Дифильные молекулы являются достаточно распространенными. К ним относятся мыла, представляющие собой соли жирных кислот, а также фосфолипиды, из которых строятся биологические мембраны. Кроме того, в настоящее время синтезировано большое число дифильных молекул, обладающих уникальными свойствами и находящих применение как в научных исследованиях, так и на практике.

Монослои на поверхности жидкости обычно получают следующим образом. Приготавливается раствор поверхностно-активного вещества, из которого намечено создать монослой. При этом в качестве растворителя используется жидкость, не смешивающаяся с жидкостью субфазы, на которой формируется монослой. Важно также, чтобы получающийся раствор хорошо растекался по поверхности субфазы. Концентрацию раствора подбирают таким образом, чтобы поверхность субфазы не полностью покрывалась монослоем поверхностно-активного вещества. Затем микрокапли раствора



наносятся на поверхность субфазы. После растекания капли растворитель испаряется и на поверхности субфазы остается только поверхностно-активное вещество в виде монослойной пленки. В дальнейшем производят исследования полученных пленок разными методами.

На свойства монослоев существенное влияние оказывают различного рода примеси, поэтому требуется проведение тщательной очистки используемых веществ, а также оборудования, с помощью которого создаются и исследуются монослои.

Первые работы по исследованию мономолекулярных (в то время это было предположение) пленок были выполнены Покельс [1], которая измеряла давление масляной пленки в зависимости от ее площади. Покельс показала, что пленку можно сжимать с помощью барьера, при этом освобождающаяся поверхность воды остается чистой. Дальнейшее развитие этой работы было осуществлено Рэлеем [2], предположившим, что обнаруженное Покельс резкое падение поверхностного натяжения воды, покрытой пленкой, при определенной степени сжатия связано с формированием плотного монослоя молекул, когда они начинают отталкиваться друг от друга. Интенсивное исследование монослоев началось с работ Ленгмюра [3], сконструировавшего специальные весы, позволяющие измерять поверхностное давление монослоев. Схема этих весов представлена на рис. 2.1.

Основной элемент весов — плавучий барьер, с помощью которого изменяют площадь поверхности, занятую монослоем. Наряду с изменением площади проводится измерение поверхностного давления — силы, приходящейся на единицу длины барьера и равной разности поверхностных натяжений чистой воды γ_v и воды с поверхностной пленкой γ_f : $\pi = \gamma_v - \gamma_f$. Зная полное число молекул в монослое и занимаемую ими площадь, можно построить изотерму $\pi - A_m$, где A_m — площадь, приходящаяся на одну молекулу. Получаемая изотерма содержит информацию о межмолекулярных взаимодействиях в монослое. Если проводить наблюдения за изменением давления в быстро сжатом монослое, то можно сделать определенные заключения о перестройке молекул в монослоях — их переориентации, изменении конформационного состояния. В настоящее время нахождение изотерм $\pi - A_m$ является одним из основных методов изучения монослоев поверхностно-активных веществ.

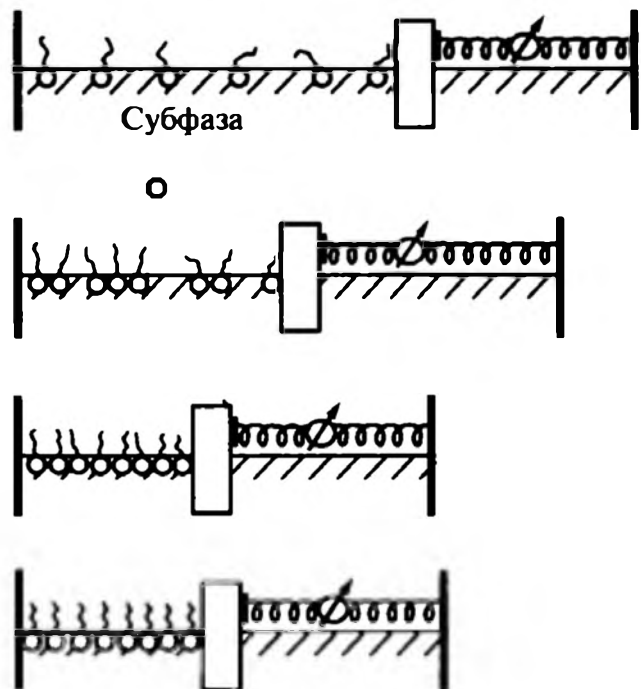


Рис. 2.1. Схематическое изображение весов Ленгмюра и различных состояний монослоя

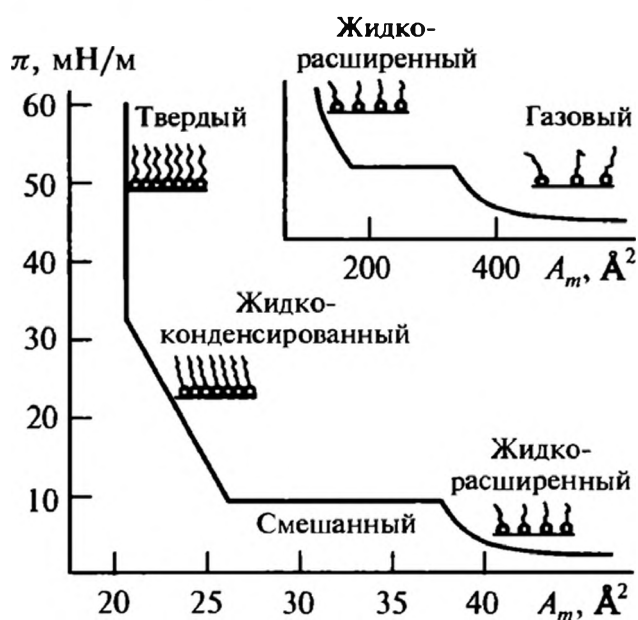


Рис. 2.2. Типичная изотерма сжатия монослоя

Типичный ход изотермы сжатия монослоев [4] представлен на рис. 2.2. Для разных веществ на изотерме могут отсутствовать те или иные участки или, наоборот, могут появиться дополнительные особенности изменения давления при уменьшении площади поверхности монослоя.

Посмотрим, что происходит с монослоем по мере его уплотнения. При достаточно большой площади, приходящейся на одну молекулу, монослой

находится в «газообразном» состоянии: молекулы практически не взаимодействуют друг с другом. При изменении площади поверхности, приходящейся на одну молекулу, никаких качественных изменений в системе не происходит: монослой ведет себя как идеальный газ, при этом давление в нем описывается достаточно простым уравнением:

$$\pi = \frac{k_B T}{A_m}. \quad (2.1)$$

Хотя это давление достаточно мало, оно все же может быть зарегистрировано в экспериментах.

По мере сжатия монослоя взаимодействие между молекулами усиливается и в нем происходит переход, подобный фазовому переходу первого рода. Этому переходу отвечает почти горизонтальный участок на изотерме. Слабое отклонение от горизонтальности связывают с образованием поверхностных двумерных агрегатов из молекул. В процессе этого фазового перехода формируется жидко-расширенная фаза монослоя (или растянутая жидкая пленка). Эти пленки обладают достаточно высокой сжимаемостью, однако они являются однородными. Ориентация «хвостов» в этих пленках

является достаточно случайной. Сжимаемость монослоя $-\frac{1}{A_m} \left(\frac{\partial A_m}{\partial \pi} \right)_T$ здесь уже значительно меньше, чем в газообразной фазе.

Дальнейшее сжатие монослоя приводит к переходу от жидко-расширенного к жидко-конденсированному состоянию (или конденсированным жидким пленкам). В этом состоянии наблюдается сильное взаимодействие между «хвостами» молекул и они приобретают определенную направленность. При этом, как показывают данные наблюдений, в процесс сжатия в монослой образуются «островки» из новой фазы, в которых молекулы имеют определенную ориентацию «хвостов». Ориентация молекул при этом не обязательно является нормальной к поверхности: «хвосты» могут быть накло-



нены под определенным углом к поверхности субфазы. Степень ориентации звеньев в «хвостах» может изменяться [5] по мере продвижения от головной части к концу «хвоста». Такое состояние монослоя иногда называют также жидкокристаллическим.

При дальнейшем сжатии монослоя на изотерме наблюдается излом, что говорит о переходе монослоя в твердое или кристаллическое состояние. Предполагается, что в этом состоянии «хвосты» теряют гибкость, их конфигурация становится строго фиксированной. Такой переход был идентифицирован Адамом [6] задолго до того, как появились экспериментальные данные, позволяющие четко определить структуру монослоев. Как отмечено в [4], существенной разницы в структурной организации жидкорасширенного и кристаллического состояний монослоев нет. Эти состояния могут характеризоваться одной степенью трансляционного порядка, которая зависит от температуры, в различных участках изотермы. «Хвосты» молекул в обеих фазах параллельны друг другу, только в жидкоконденсированной фазе «хвосты» наклонены к поверхности субфазы, а в кристаллической фазе — перпендикулярны к ней. Именно «наклоненность» молекул в жидкоконденсированной фазе обеспечивает большую сжимаемость монослоя по сравнению с кристаллической фазой.

При дальнейшем повышении давления монослой перестает выдерживать нагрузку. Дело в том, что двумерному давлению в 40 мН/м соответствует трехмерное давление около 200 атм, поэтому с монослоем при высоких нагрузках отмечаются два основных явления: в одних случаях монослой разрушается, как говорят, происходит его коллапс. По другому сценарию наблюдается напользание одной части монослоя на другую и формируется регулярная многослойная структура.

Прежде чем перейти к анализу свойств монослоев, отметим одно важное обстоятельство. Работа с монослоями требует большой тщательности и в подготовке растворителей, поверхностно-активных веществ и оборудования, и в выборе способа формирования монослоя, проведении экспериментальных исследований. В зависимости от способа формирования монослоя, чистоты веществ и метода получения изотермы сжатия могут быть получены разные результаты. Это иллюстрирует рис. 2.3, где приведены изотермы, полученные и разными авторами, и одними и теми же авторами в различных режимах измерения изотермы сжатия.

Видно, что в экспериментах наблюдаются расхождения, выходящие за пределы ошибки эксперимента. Такие расхождения требуют специальных объяснений. Мы рассмотрим некоторые из них. Наличие примесей в химических соединениях не требует особых комментариев: в поверхностных явлениях примеси даже в небольших количествах способны существенно повлиять на результаты измерений. Далее, иногда изотерма определяется в динамических условиях: барьер движется с постоянной скоростью и измеряется прикладываемое к барьеру усилие. Ясно, что требуется определенное время на перестройку молекул в монослое, поэтому большая скорость дви-

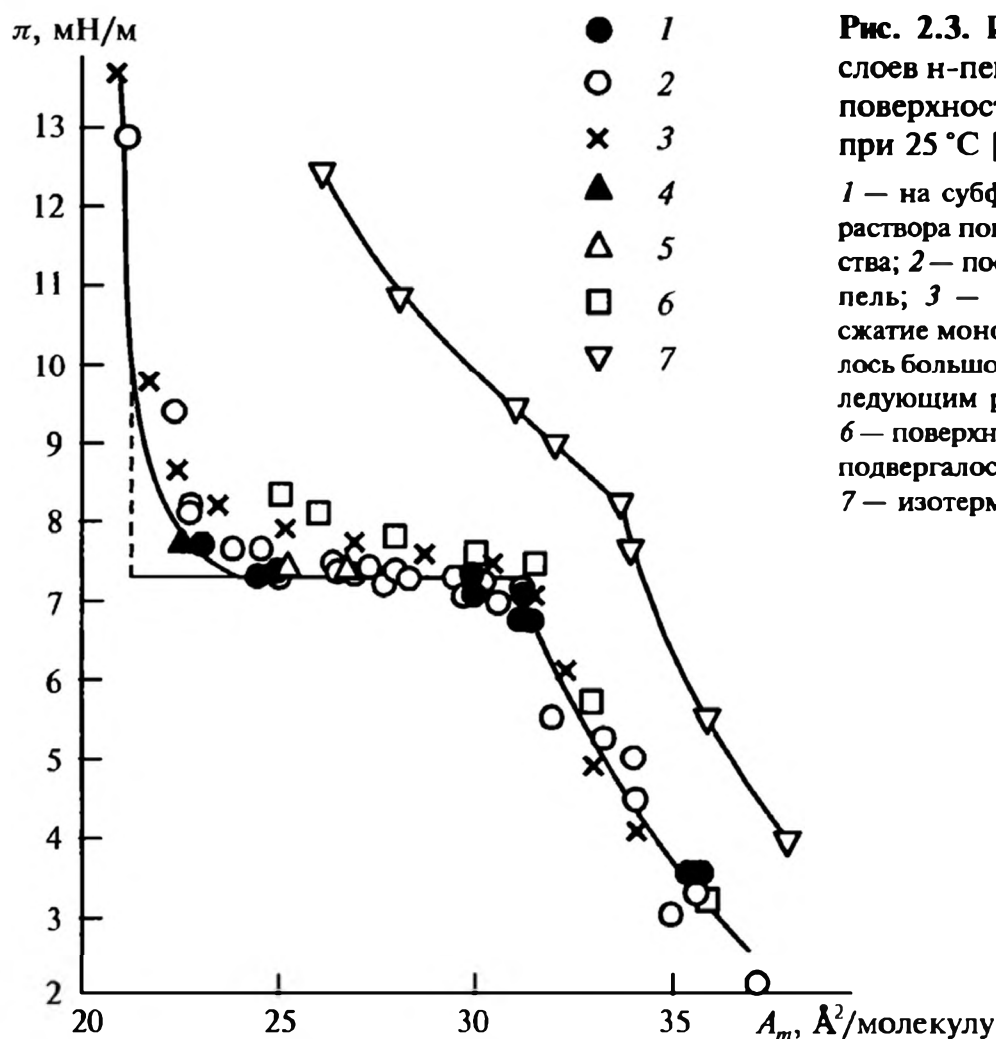


Рис. 2.3. Изотермы сжатия монослоев *n*-пентадекановой кислоты на поверхности 0,01 М раствора HCl при 25 °С [7]:

1 — на субфазу наносилась одна капля раствора поверхностно-активного вещества; 2 — последовательно несколько капель; 3 — проводилось непрерывное сжатие монослоя; 4 — один раз наносилось большое количество раствора с последующим расширением (5) монослоя; 6 — поверхностно-активное вещество не подвергалось дополнительной очистке; 7 — изотерма, полученная в [8]

жения барьера может проявиться в изотерме. Измерения изотермы при расширении монослоя обычно не проводят, поскольку было установлено, что в процессе расширения монослой может попасть в долгоживущее метастабильное состояние. В результате на изотермах сжатия/расширения могут наблюдаться гистерезисные петли. При этом предполагается, что в процессе сжатия монослой переходит к равновесному состоянию быстрее, чем в случае его расширения. Это подтверждено экспериментами, в которых монослой быстро сжимался, затем измерялось изменение давления в нем при фиксированном положении барьера. Определялось характерное время релаксации двумерного давления, знание которого позволяло выбрать оптимальную скорость сжатия монослоя.

2.2. ТЕРМОДИНАМИКА МОНОСЛОЕВ

Термодинамическое описание монослоев можно получить, рассмотрев монослой как отдельную фазу, находящуюся в равновесии с объемной. Существует несколько разных термодинамических подходов к описанию монослоев [10—15]. Мы исследуем простейший вариант, предложенный в [12], более позднее развитие этого подхода можно найти в [14]. Сразу же рассмотрим случай, когда монослой состоит из нескольких компонентов поверхностно-активных веществ.



Предполагается, что взаимодействие между молекулами поверхностно-активного вещества в объеме раствора и на поверхности можно учесть через введение соответствующих коэффициентов активности f_i^b и f_i^s . Тогда химический потенциал в объеме может быть представлен в виде [10]

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln f_i^b x_i, \quad (2.2)$$

где μ_i^0 — химический потенциал чистого i -го компонента; x_i — его мольная доля в объеме раствора. Поверхностный слой, очевидно, не является автономным. Следуя Гиббсу, предполагаем, что в нем действуют внешние силы, наличие которых учитывается введением дополнительного слагаемого в соотношение типа (2.2). Это дополнительное слагаемое представляет собой работу сил, связанную с образованием новой поверхности при внедрении в нее N_i^s молекул сорта i . Для определения этой работы требуется найти, насколько увеличивается площадь поверхности при переходе в нее N_i^s молекул. Изменение площади, очевидно, определяется удельной площадью поверхности, равной

$$a_i^s = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i^s} \right)_{T, \gamma, p, N_j^s, j \neq i}. \quad (2.3)$$

При рассмотрении поверхностно-активных веществ работу «внешних сил» выражают в терминах поверхностного давления. В результате поверхностный аналог уравнения (2.2) принимает вид:

$$\mu_i = \mu_i^{0s} + k_B T \ln f_i^s x_i^s + \pi a_i^s, \quad (2.4)$$

где x_i^s — мольная доля компонента i в поверхностном слое; μ_i^{0s} — химический потенциал поверхностных атомов у чистого компонента i .

Для идеального поверхностного слоя, в котором отсутствуют взаимодействия между компонентами, все коэффициенты активности f_i^s равны единице. Отличие коэффициентов активности от единицы является мерой интенсивности межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое.

Рассмотрим многокомпонентную систему. Будем считать растворитель первым компонентом. Примем также, что второй и третий компоненты являются поверхностно-активными, то есть располагаются преимущественно на межфазной поверхности, а их мольные доли в объемной фазе являются чрезвычайно малыми: $x_i \ll 1$, $i \geq 2$ и их наличие в объемной фазе практически не сказывается на химическом потенциале растворителя. Тогда можно принять, что химический потенциал растворителя в монослое совпадает с химическим потенциалом чистого растворителя в объеме, а значит, и с химическим потенциалом растворителя на поверхности, свободной от молекул поверхностно-активных веществ. В силу малой растворимости (идеально речь идет о нерастворимых монослоях) химический потенциал растворителя совпадает с химическим потенциалом чистой поверхности даже при высокой степени ее заполнения молекулами поверхностно-активного веще-



ства, когда поверхностная энергия снизилась существенно. Приравнивание для этих условий химических потенциалов (2.2) и (2.4) для растворителя приводит к следующему уравнению, позволяющему выразить его поверхностный коэффициент активности через поверхностное давление и мольную долю растворителя в поверхностном слое:

$$\pi = -\frac{k_B T}{a_1^s} \ln(f_1^s x_1^s), \quad (2.5)$$

где x_1^s можно выразить через величины адсорбции системы

$$x_1^s = \Gamma_1 / \sum_i \Gamma_i. \quad (2.6)$$

С помощью очевидного соотношения

$$\sum_i a_i^s \Gamma_i = 1 \quad (2.7)$$

можно исключить величину Γ_1 из выражений (2.5) и (2.6), и это позволяет выразить коэффициент активности f_1^s через величины адсорбции поверхностно-активных веществ:

$$\pi = \frac{k_B T}{a_1^s} \left\{ \ln \left[1 + \frac{a_1^s \sum_{i \geq 2} \Gamma_i}{1 - \sum_{i \geq 2} a_i^s \Gamma_i} \right] - \ln f_1^s \right\}. \quad (2.8)$$

Для однокомпонентного поверхностно-активного вещества в предположении равенств

$$a_i^s = a^s, \quad i = 1, 2, \dots, \quad \Gamma_2 = \Gamma \quad \text{и} \quad f_1^s = 1 \quad (2.9)$$

получаем уравнение Фрумкина [16]

$$\pi = \frac{k_B T}{a^s} \ln \left[1 + \frac{a^s \Gamma}{1 - a^s \Gamma} \right], \quad (2.10)$$

которое эквивалентно уравнению Шишковского

$$\pi = B_s \ln[1 + A_s c]. \quad (2.11)$$

Здесь B_s и A_s — постоянные для данного класса поверхностно-активных веществ; c — концентрация раствора, если для адсорбции справедливо уравнение, подобное уравнению Ленгмюра (см. гл. 7),

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{\beta_L + c},$$

где Γ_∞ — предельная адсорбция; β_L — постоянная.



Выражение (2.10) представляет собой простейший вид термодинамического соотношения для монослоев. Естественно, что оно не отражает всех особенностей поведения монослоев поверхностно-активных веществ, поскольку получено в предположении равенства единице коэффициента активности. Более точно определить термодинамическое поведение монослоя можно только после нахождения реального вида коэффициента активности, что представляет собой нетривиальную задачу.

Как показывают экспериментальные данные, поведение монослоев является достаточно сложным, причем все особенности наблюдаются в области перехода жидкорасширенный/жидкоконденсированный/твердый монослой. Прежде чем перейти к анализу фазовых переходов в монослоях, полезно рассмотреть установленные относительно недавно особенности плавления двумерных кристаллов. Здесь следует отметить, что нерастворимые монослои являются идеальной моделью для исследования фазовых переходов в двумерных системах.

2.3. ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМ

Двумерные системы обладают рядом особенностей, которые проявляются и при их плавлении. Начнем с рассмотрения корреляционной функции плотности двумерного кристалла. Под корреляционной функцией понимается среднее от произведения плотности в двух различных точках [17]

$$g_c(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \rangle. \quad (2.12)$$

Определим корреляционную функцию флуктуаций плотности. Пусть атомы в точках \mathbf{r} решетки испытывают термические флуктуационные смещения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Изменение плотности в каждой точке пространства можно рассматривать как результат сдвига решетки на величину, равную малому вектору смещения (если $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ мало изменяется на расстояниях порядка постоянной решетки, что справедливо для флуктуаций с малыми волновыми векторами). Тогда имеем

$$g_c(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{u}(\mathbf{r}_1)) \rho(\mathbf{r}_2 - \mathbf{u}(\mathbf{r}_2)) \rangle. \quad (2.13)$$

Периодическую функцию плотности двумерного кристалла можно разложить в ряд Фурье:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \rho_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.14)$$

где \mathbf{G} — вектор обратной решетки и выделено постоянное значение ρ_0 .

Подставив разложение (2.14) в (2.13) и проведя усреднение, получаем

$$g_c(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \rho_0^2 + |\rho_{\mathbf{G}}|^2 \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \exp[-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{u}_1(\mathbf{r}_1) - \mathbf{u}_2(\mathbf{r}_2))], \quad (2.15)$$

при этом слагаемые типа $\rho_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}'}$ при $\mathbf{G} \neq -\mathbf{G}'$ в (2.13) зануляются.



Было показано [18] (см. также [17]), что корреляционная функция (2.15) спадает по степенному закону

$$g_c(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - \rho_0^2 \propto \frac{|\rho_G|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{T\alpha_G}}, \quad (2.16)$$

где параметр α_G определяется упругими характеристиками двумерного кристалла.

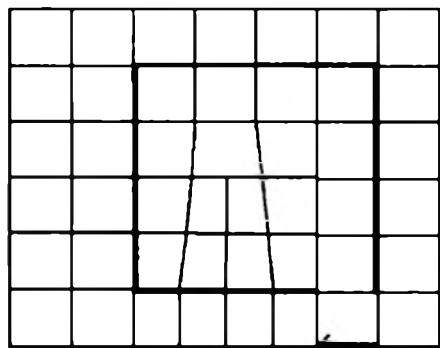
Формула (2.16) фактически означает, что для двумерного кристалла дальний порядок в расположении атомов (молекул) отсутствует. Отметим, что для трехмерных кристаллов корреляционная функция стремится при больших расстояниях к постоянному пределу [17]. Поскольку для жидкостей корреляционная функция затухает экспоненциально [17]

$$g_c(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - \rho_0^2 \propto \exp(-|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|/\xi_c), \quad (2.17)$$

где ξ_c — корреляционная длина, составляющая несколько молекулярных размеров, то о степенной зависимости (2.16) говорят как о медленном убывании корреляций. В связи с этим для двумерных систем принято говорить о квазидальном трансляционном порядке.

Сказанное выше наводит на мысль, что процесс плавления двумерных кристаллов должен протекать по особому сценарию. И действительно, в работе [19] было показано, что переход плавления в двумерных системах отличается от перехода плавления в трехмерных кристаллах и происходит непрерывно через диссоциацию дислокационных пар. В дальнейшем [20, 21] было показано, что формирующаяся при этом фаза не является изотропной жидкостью и необходим второй переход, вызванный образованием дисклинаций, для перевода системы из так называемой гексатической фазы (см. ниже) в изотропную двумерную жидкость. Такая двухступенчатая схема плавления называется моделью Костерлица—Таулесса—Гальперина—Нельсона—Янга (КТГНЯ). Она подробно рассмотрена в обзорах [22, 23]. Изложим основные ее моменты.

Согласно теории КТГНЯ порядок в расположении атомов (будем говорить об атомах) может быть разрушен при высвобождении дислокаций. Дислокации можно рассматривать как избыточный ряд атомов, вонзенный в кристалл (рис. 2.4). Такие дислокации можно охарактеризовать вектором



Бюргерса, изображенным на рис. 2.4. Этот вектор показывает, на какую величину не замыкается круговой путь в кристалле при совершении одинакового числа шагов в разных направлениях вокруг дислокации [24].

Рис. 2.4. Дислокация на двумерной квадратной решетке. Показан вектор Бюргерса



Простой анализ в рамках базовых положений теории упругости [24] показывает, что энергия дислокации расходится логарифмически с увеличением размера системы. Энергия, связанная с наличием дислокаций, имеет при этом вид:

$$H_{dis} = \frac{-K}{8\pi} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'} \left[\mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r}') \ln \left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{a} \right) - \frac{\mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{b}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right], \quad (2.18)$$

где a — постоянная решетки; $\mathbf{b}(\mathbf{r})$ — вектор Бюргера для данной точки; константа K выражается через коэффициенты Ламэ [24] (в стандартных обозначениях)

$$K = \frac{4\mu(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda}. \quad (2.19)$$

Эти коэффициенты определяют энергию упругой деформации

$$H_{el} = \frac{1}{2} \int d^2\mathbf{r} (2\mu u_{ij}^2 + \lambda u_{kk}^2), \quad (2.20)$$

где

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_i(\mathbf{r})}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j(\mathbf{r})}{\partial r_i} \right]$$

есть тензор деформаций двумерного кристалла [24]. Между дислокациями имеется сильное притяжение, связанное с действием упругих сил деформации. Это приводит к объединению дислокаций в пары, при котором величина упругой энергии существенным образом снижается.

В теории КТГНЯ показано, что ниже точки плавления (температура T_m), в состоянии двумерного кристалла, корреляционная функция плотности спадает по степенному закону (2.16), причем показатель степени удовлетворяет неравенствам

$$\frac{1}{4} \leq T_m \alpha_G \leq \frac{1}{3}. \quad (2.21)$$

Комбинация упругих констант при приближении к точке плавления сверху следует закономерности

$$K \propto 16\pi k_B T / (1 - \beta \tau_G^\nu), \quad (2.22)$$

где $\tau_G = (T - T_m)/T_m$ и $\nu = 0,396$, а корреляционная длина для положений атомов в пространстве увеличивается экспоненциально

$$\xi_c \propto \exp(\beta/|\tau_G|^\nu). \quad (2.23)$$

При приближении к точке плавления происходит рост удельной теплоемкости двумерного кристалла, связанный с диссоциацией дислокационных пар.



В работе [21] было показано, что выше температуры плавления двумерного кристалла жидкость не является изотропной. Эта анизотропия обусловлена сохранением дальнего порядка в ориентации связей между ближайшими соседями. Заметим, что в твердом теле помимо порядка в пространственном расположении атомов имеется дальний порядок и в ориентации связей, на который обычно обращают меньше внимания. При разрушении квазидальнего порядка в пространственном расположении атомов у двумерных кристаллов еще сохраняется квазидальний порядок в ориентации связей между ближайшими соседями.

Степень упорядоченности при этом определяется корреляционной функцией углов

$$g_6(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \exp[i_6(\theta(\mathbf{r}_1) - \theta(\mathbf{r}_2))], \quad (2.24)$$

где число 6 представляет собой обратный «вектор» в пространстве углов θ , образуемых связями между ближайшими соседями и некоторой произвольной фиксированной осью. В анизотропной жидкости, названной в [25] гексатической фазой, ориентационная корреляционная функция убывает по степенному закону

$$g_6 \propto \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{\eta_6}}, \quad (2.25)$$

где показатель степени

$$\eta_6 = \frac{18k_B T}{\pi K_a} \quad (2.26)$$

определяется упругой константой K_a , характеризующей энергию дисклинаций в двумерном кристалле.

Дисклинациями называются кристаллические дефекты, нарушающие порядок ориентации связей в кристалле. Они могут также трактоваться как атомы, имеющие лишнюю или недостающую связи с соседними атомами. Примеры дисклинаций для треугольной решетки приведены на рис. 2.5. При этом дисклинациям приписывается «заряд», равный 1 для атома с из-

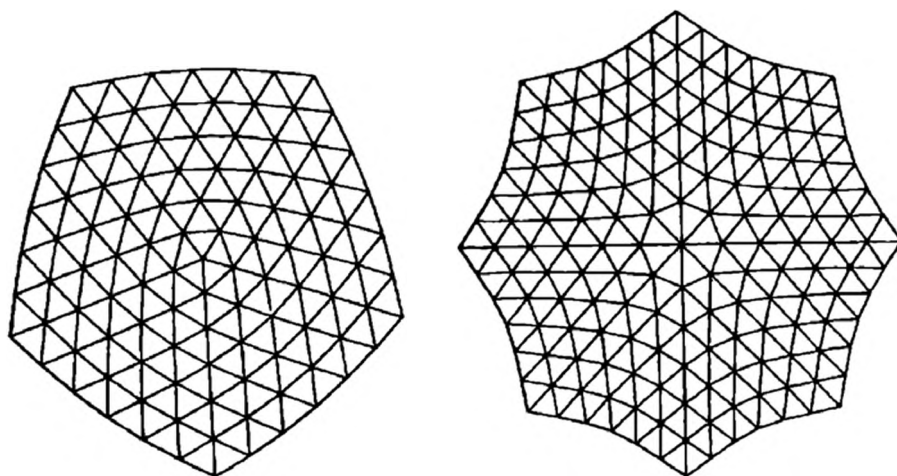


Рис. 2.5. Два вида дисклинаций на треугольной кристаллической решетке



быточной связью и -1 для атома с недостающей связью. Поскольку дисклинации приводят к некоторому возмущению кристаллической решетки и это возмущение распространяется на некоторое расстояние, то имеется определенная энергия взаимодействия между дисклинациями, за счет чего могут формироваться пары дисклинаций, имеющих разные заряды. Эта энергия взаимодействия может быть представлена в виде [22]

$$H_{dis} = -\frac{\pi K_a}{36} \sum_{\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}} s(\mathbf{r})s(\mathbf{r}') \ln \left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{a} \right) + E_{cd} \sum_{\mathbf{r}} s^2(\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

где $s(\mathbf{r})$ — заряды дисклинаций; E_{cd} — энергия сердцевин дисклинаций. Упругая постоянная K_a задает величину энергии, приобретаемой кристаллом при изменении угла связи в кристаллической решетке.

В работе [25] переход от гексатической фазы к изотропной жидкости представлен как диссоциация пар дисклинаций. Теоретический анализ показал, что этому переходу отвечают следующие основные закономерности. Во-первых, константа K_a при стремлении температуры к точке перехода снизу $T \rightarrow T_i$ выходит на постоянное значение $72k_B T/\pi$ и обращается в нуль выше точки перехода. В точке перехода показатель корреляционной функции ориентации связи $\eta_6(T_i) = \frac{1}{4}$. Ориентационная корреляционная длина $\xi_6 \propto \exp(\beta_6/|T - T_i|^{1/2})$ при стремлении к точке перехода сверху. Оценки показывают, что корреляционная длина может достигать значений порядка 10^4 — 10^9 , то есть имеет макроскопические масштабы. Наконец, удельная теплоемкость начинает расходиться при приближении к точке перехода. Ее увеличение связано с диссоциацией пар дисклинаций.

2.4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОСЛОЯХ

Фазовое состояние монослоя определяется структурной организацией молекул в нем. Исследованию структуры монослоев уделяется большое внимание, поскольку она определяет их электронные свойства и возможности их использования в тех или иных электронных устройствах. Эта структура важна и при создании пленок Ленгмюра—Блоджетт (см. ниже), характеристики которых задаются состоянием монослоев. Важность проблемы предопределяет большие усилия, затрачиваемые на исследование структурной организации монослоев: для ее изучения применяются разнообразные методы. При этом особую значимость приобретают методы, позволяющие определять параметры монослоев, находящихся непосредственно на поверхности жидкости. Но довольно часто монослои изучаются после их перенесения на твердую подложку.

Для исследования монослоев используются методы рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, причем часто рассматривается рассеяние рентгено-



вских лучей при скользящих углах падения. В этих методах наблюдают дифракционные пики, формирующиеся при рассеянии рентгеновских лучей или нейтронов на рядах молекул поверхностно-активных веществ, что позволяет судить о степени упорядоченности молекул в плоскости поверхности субфазы. Чувствительной к структуре монослоев является флуоресцентная микроскопия [26], в том числе и поляризационная флуоресцентная микроскопия [27]. В этих методах в монослои вводятся молекулы красителей, характеризующиеся интенсивной флуоресценцией. Молекулы красителей в разных фазах монослоя имеют разную концентрацию, что позволяет обнаружить наличие в монослое доменов из разных фаз. На параметры флуоресценции молекул красителей оказывает влияние и ориентация углеводородных «хвостов», так что данным методом можно определить состояния монослоя с различной ориентацией углеводородных «хвостов».

Интенсивно используется при исследовании монослоев спектроскопия при падении света под углом Брюстера [28]. При падении под углом Брюстера на поверхность воды p -поляризованный свет не отражается. При наличии монослойной пленки происходит отражение света, интенсивность которого зависит от ориентации молекул в монослое, что также дает возможность различать разные фазовые состояния монослоя.

Применение указанных выше методик позволило выявить ряд фазовых состояний монослоя, практически не детектируемых при измерении изотермы сжатия.

Для исследования структуры монослоев, перенесенных на твердые подложки, используется и метод дифракции электронов. Однако в результате такого перенесения структура монослоя может быть существенно искажена.

Рассмотрим структурную организацию монослоя, находящегося в разных состояниях, определенных либо экспериментально, либо теоретически. Газовое и жидкорасширенное состояния наблюдаются практически для всех поверхностно-активных веществ, когда плотность монослоя не слишком высока. Переход от газового состояния к жидкорасширенному сходен с переходом газ/жидкость и, как показано в многочисленных экспериментах, является переходом первого рода. Важной особенностью этих состояний является тот факт, что ориентация «хвостов» молекул поверхностно-активных веществ в них носит случайный характер. Все другие состояния, к рассмотрению которых мы переходим, характеризуются упорядоченной ориентацией «хвостов», что подтверждено данными рассеяния рентгеновских лучей на монослоях.

Как показали многочисленные теоретические и экспериментальные исследования [4], состояния, описанные выше как жидкоконденсированное и твердое, в действительности включают в себя по несколько фаз, характеризующихся различной структурной организацией молекул. При этом условно твердые или жидкие фазы различаются только наклоном «хвостов» молекул к поверхности субфазы. Принято считать, что в твердых фазах «хвосты» направлены перпендикулярно к поверхности подложки, а в жидких фазах они наклонены к ней под некоторым углом. Наличие наклона несколько



повышает сжимаемость монослоев по сравнению с нормальной ориентацией «хвостов», что и предопределило отнесения таких состояний к жидким на ранних этапах исследований.

На рис. 2.6 представлены теоретические и экспериментальные данные по фазовым состояниям монослоев в области, отвечающей жидкоконденсированному и твердому состояниям [29]. Видно, что имеется по крайней мере восемь различных фазовых состояний монослоя в этой области. Рассмотрим, чем различаются эти состояния, кроме уже упоминавшегося различия в наклонах «хвостов» молекул.

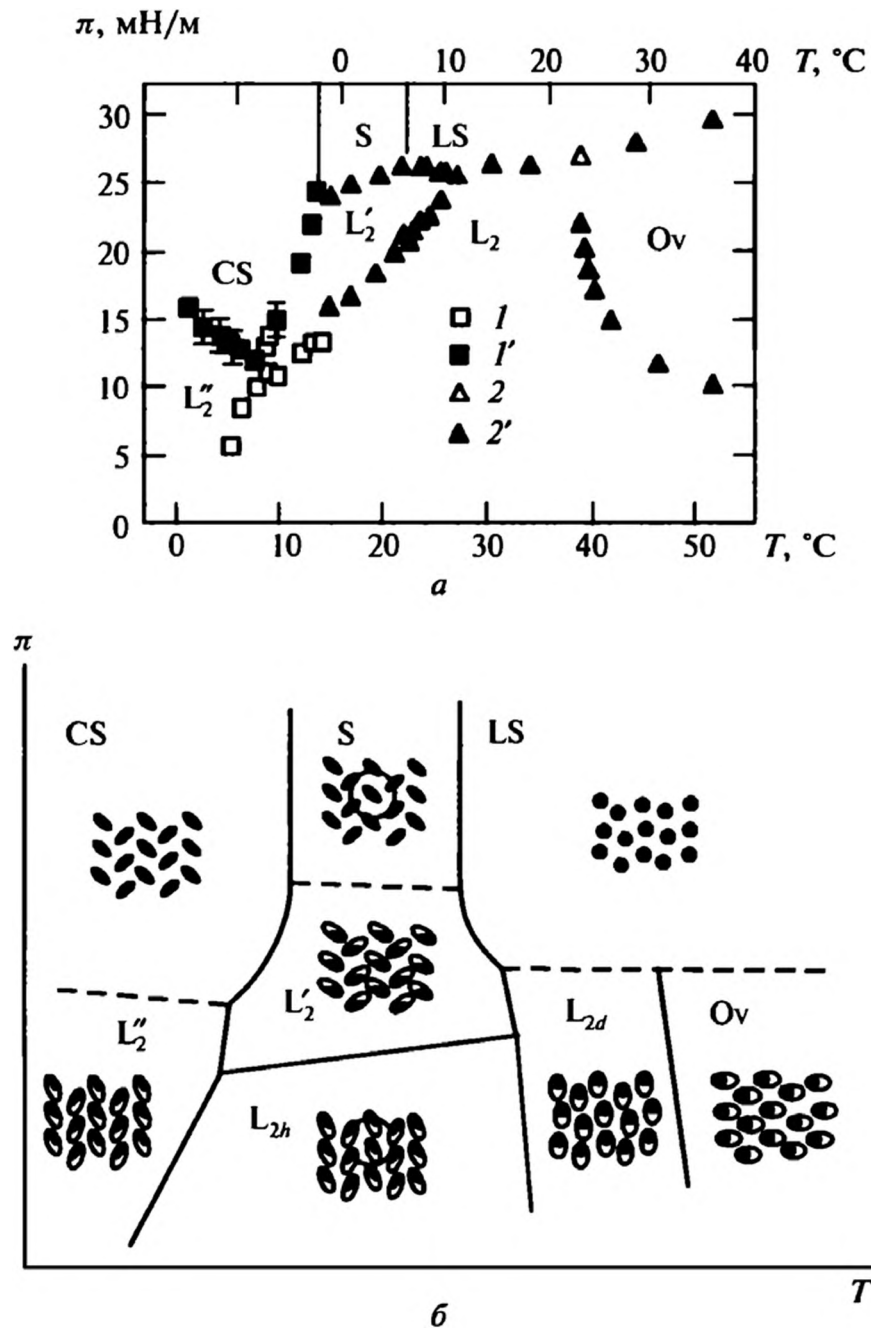


Рис. 2.6. *а* — Экспериментальные фазовые диаграммы для бегеновой (1, 1') и арахидоновой (2, 2') кислот [30, 31]. Данные (1', 2') получены по изотермам сжатия, остальные — по данным флуоресцентной поляризационной микроскопии. Верхняя шкала температур относится к арахидоновой кислоте; *б* — теоретическая фазовая диаграмма [29]. Темные эллипсы определяют ориентацию зигзагообразно идущих С—С-связей в углеводородном «хвосте», «укладывающихся» в определенных условиях в одну плоскость, темные кружки говорят об отсутствии выделенной ориентации для этих связей



Наиболее симметричной является фаза LS , она характеризуется гексатической структурой с равными расстояниями между соседними молекулами. Однако различие между гексатической структурой и гексагональным двумерным кристаллом в данном случае не является резко выраженным и не всегда может быть выявлено в экспериментах по рассеянию рентгеновских лучей. Эта фаза отнесена к гексатической, поскольку таковой она представляется в теоретическом описании [29] с учетом отмеченного выше механизма плавления двумерных систем, то есть для нее характерно наличие дальнего порядка в ориентации связей. Наличие симметрии шестого порядка для этой фазы подтверждено экспериментально. Эта фаза является изотропной, что отчетливо проявляется в дифракционной картине при рассеянии рентгеновских лучей.

При понижении двумерного давления фаза LS может перейти в одну из двух фаз L_{2d} и On , в которых «хвосты» молекул переходят в наклонное состояние с разным азимутом наклона. Оба эти перехода являются фазовыми переходами второго рода. Гексатическая пространственная структурная организация при этом сохраняется. В фазе L_{2d} наклон «хвостов» ориентирован к одному из ближайших соседей, а в фазе On — к следующему за ближайшим соседом. В обоих фазах наклон не является строго фиксированным: возможны слабые отклонения от главного направления, поэтому данные фазы можно трактовать как двумерные жидкие кристаллы. В фазе L_{2d} наблюдаются заметные искажения элементарной гексагональной ячейки.

При понижении температуры фаза LS переходит в S -фазу, в которой определенную ориентацию приобретает плоскость, в которой расположен «хвост» (короткие связи между атомами углерода). Появление такой упорядоченности проявляется в расщеплении одного из дифракционных пиков, наблюдаемых на фазе LS . Однако в фазе S частично нарушается дальний пространственный порядок: корреляционная длина становится конечной. Гексагональная структура частично искажается. Это позволяет рассматривать фазу S как двумерный нематический жидкий кристалл. Однако нарушения гексагональной структуры могут быть локальными, и фаза S иногда трактуется как система, характеризующаяся периодичностью в одном направлении (одномерный кристалл), причем период этого кристалла превосходит даже удвоенное расстояние между ближайшими соседями. То есть, в отличие от фазы LS , фаза S является пространственно-анизотропной. И теоретические расчеты, и экспериментальные данные указывают на то, что переход $LS \rightarrow S$ является фазовым переходом первого рода.

При понижении давления фаза S переходит в фазу L'_2 , в которой «хвосты» молекул наклонены к поверхности субфазы. Азимут наклона в фазе L'_2 не связан с направлением искажения гексагональной решетки, наблюдаемого в фазе S . Наклон осуществляется в сторону следующего за ближайшим соседом, при этом искажение элементарной гексагональной ячейки идет в направлении ближайшего соседа. В этой фазе имеется дальняя корреляция в направлении, перпендикулярном к плоскости наклона «хвоста». Одномер-



ная кристалличность в данной фазе сохраняется после фазового перехода. Дальнейшее снижение давления приводит к смене азимута наклона «хвостов», и монослой переходит в L_{2h} -фазу, в которой «хвосты» наклонены в сторону ближайшего соседа, а искажение элементарной ячейки идет в сторону следующего за ближайшим соседа. Отличным от фазы L'_2 является здесь и направление периодичности одномерного кристалла. В обеих фазах плоскости расположения связей С—С формируют структуру типа «елочки». Отметим, что в некоторых случаях фазы L_{2h} и L_{2d} не удастся различить и для них используется объединяющее обозначение L_2 , относящееся к жидкоконденсированной фазе.

При снижении температуры фаза S переходит в CS -фазу, которая является периодической уже по двум направлениям. Этот переход представляет собой переход первого рода. Данные по дифракции рентгеновских лучей показывают, что фаза CS является кристаллической. В этой фазе «хвосты» ориентированы перпендикулярно к поверхности субфазы, а связи С—С приобретают определенную ориентацию, причем в соседних рядах направление ориентации этих связей различно, так что плоскости расположения связей С—С формируют своеобразную «елочку».

При понижении давления фаза CS переходит в L''_2 -фазу с наклоненными к поверхности субфазы «хвостами». Данные по рассеянию рентгеновских лучей не позволяют сделать однозначный вывод о природе кристалличности фазы L''_2 : она может быть как кристаллической, так и жидкокристаллической. Наклон «хвостов» направлен в сторону ближайшего соседа, в этом же направлении происходит и искажение элементарной гексагональной ячейки.

Помимо рассмотренных переходов, возможны также и переходы между любыми двумя граничащими на фазовой диаграмме фазами. При этом переходы между фазами L''_2 , L'_2 , L_{2h} , L_{2d} , Ov являются переходами первого рода. Также к первому роду относится и переход $LS—L'_2$. Считается, что переходы $CS—L''_2$, $S—L'_2$, $LS—Ov$ вряд ли можно рассматривать как переходы первого рода, переход $LS—L_{2d}$ точно является переходом второго рода. Переход же $CS—L''_2$ может быть переходом второго рода при температуре ниже тройной точки фаз $L_{2h}—L'_2—L''_2$ и переходом первого рода при температуре, превышающей температуру тройной точки.

2.5. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МОНОСЛОЕВ

Богатство фазовых состояний монослоев, рассмотренных выше, указывает на практическую невозможность получения универсального уравнения состояния, охватывающего все особенности фазового поведения монослоев, из первых принципов. Это обстоятельство породило многочисленные работы, в которых предлагались те или иные уравнения состояния монослоев. Прежде всего следует отметить феноменологические модели, разработанные еще на ранней стадии изучения монослоев поверхностно-активных



веществ. Простейшее уравнение для газового состояния задается формулой (2.1), которое представляет собой обобщение уравнения состояния идеального газа для двумерного случая. Также по аналогии с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса для реальных газов Ленгмюром [32] было предложено использовать для описания монослоев уравнение, имеющее следующий вид:

$$\pi = \frac{k_B T}{A_m - A_0} - \frac{\alpha_L}{A_m^2}, \quad (2.28)$$

где A_0 — исключенная поверхность; α_L — параметр, характеризующий притяжение между молекулами в монослое.

Уравнение вида (2.28) хорошо описывает поведение монослоев в областях газового и жидкорасширенного состояний. При соответствующем подборе параметров это уравнение воспроизводит экспериментальные изотермы сжатия монослоев и, естественно, описывает фазовый переход. Очевидно, что это уравнение не может быть применено к описанию перехода из жидкорасширенного в жидкоконденсированное состояние, поскольку не принимает в расчет ориентацию молекул. Для учета возможности изменения ориентации длинноцепочечных молекул в монослое необходимо рассмотреть взаимодействие цепей на молекулярном уровне. Следует отметить, что разрабатываются и феноменологические подходы [33], позволяющие из одних принципов получить уравнения типа (2.28), в том числе и с учетом возможного изменения ориентации молекул в монослое. Ниже мы, однако, изложим один из подходов к молекулярно-статистическому описанию состояния монослоя, иллюстрирующий всю сложность проблемы получения для него уравнения состояния.

Различные варианты молекулярно-статистического описания фазового поведения монослоев рассмотрены, например, в работах [34—43] (см. также обзоры [4, 44]). Сразу же укажем, что ни в одном подходе не получены уравнения состояния, охватывающие даже приблизительно все фазовые переходы в монослоях. Как уже упоминалось, практически все фазовые состояния можно воспроизвести в рамках статистического подхода [30], основанного на теории фазовых переходов Ландау [17], однако этот подход все же является феноменологическим и в нем вид свободной энергии монослоя постулируется на основе некоторых геометрических соображений, продиктованных данными эксперимента. Наша же цель — обрисовать основные черты микроскопического подхода, развитие которого все еще является актуальной задачей.

Будем следовать модели [38], которую в определенной степени воспроизводят с той или иной степенью все другие подходы [39—43]. Итак, пусть на поверхности субфазы имеется N_s центров, на которых могут располагаться молекулы поверхностно-активного вещества, имеющие z сегментов. Пусть p сегментов каждой молекулы может находиться на поверхности, а остальные $z - p$ находятся над поверхностью. Примем, что молекулы растворителя (воды) также могут располагаться в указанных ячейках. Если на поверхнос-



ти находится N_s молекул воды и N_p молекул поверхностно-активного вещества, у которых p сегментов лежат на поверхности, то очевидно

$$\sum_{p=1}^z pN_p + N_s = N_l. \quad (2.29)$$

Будем считать, что сегменты молекул поверхностно-активного вещества и молекулы воды занимают только одну ячейку площадью a_ω , тогда площадь поверхности

$$A = a_\omega N_l, \quad (2.30)$$

доли молекул воды и сегментов в поверхностном слое

$$x_s = N_s/N_l, \quad x_p = pN_p/N_l. \quad (2.31)$$

Степень покрытия поверхности молекулами поверхностно-активного вещества, очевидно, равна

$$\Gamma_c = \frac{\sum_{p=1}^z N_p}{a_\omega N_l} = \frac{1}{a_\omega} \sum_{p=1}^z \frac{x_p}{p}. \quad (2.32)$$

Свободная энергия системы определяется следующими факторами: энергией взаимодействия между сегментами и молекулами воды в поверхностном слое, энергией взаимодействия сегментов, расположенных вне поверхностного слоя. Кроме того, необходимо учесть свободную энергию смешения молекул воды и поверхностно-активного вещества в поверхностном слое.

Для решеточной модели энергия взаимодействия в поверхностном слое записывается стандартным образом [45]:

$$E_{si} = N_l \Delta_1 \sum_p x_p + N_l \Delta_\alpha x_s \sum_p x_p, \quad (2.33)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \frac{1}{2} (z_s E_{11} - z E_{ss} + 2z_b E_{1s}), \\ \Delta_\alpha &= \frac{1}{2} z_s \left[E_{1s} - \frac{1}{2} (E_{11} + E_{ss}) \right]; \end{aligned} \quad (2.34)$$

E_{ss} — энергия взаимодействия между соседними молекулами воды; E_{1s} — между молекулой воды и сегментом; E_{11} — между соседними сегментами; z_s , z_b — координационные числа (число ближайших соседей) для данной точки на поверхности и в первом прилегающем к ней слое.

Взаимодействие между сегментами, находящимися вне поверхностного слоя, запишем формально в виде суммы парных взаимодействий

$$E_{hi} = \frac{1}{2} N_l \sum_p \sum_{p'} E_{sg}(p, p') x_p x_{p'}. \quad (2.35)$$

Вид функции $E_{sg}(p, p')$ должен быть определен из независимых соображений.



Наконец, обратимся к свободной энергии смешения. Для рассматриваемой системы ее нахождение также является достаточно нетривиальной задачей. Выход из данной сложной ситуации находят, используя приближение достаточно длинных «хвостов» молекул поверхностно-активных веществ. Тогда для энергии смешения можно использовать результат, полученный для полимеров в приближении Флори—Хаггинса [45]. В этом приближении свободная энергия смешения определяется выражением:

$$F_{mix} = k_B T \left(N_s \ln x_s + \sum_{p=1}^z N_p \ln (x_p/p) \right). \quad (2.36)$$

Окончательно свободная энергия монослоя может быть представлена в виде:

$$F_{ml} = k_B T \left(N_s \ln x_s + \sum_{p=1}^z N_p \ln (x_p/p) \right) + \\ + N_l \Delta_1 \sum_p x_p + N_l \Delta_\alpha x_s \sum_p x_p + \frac{1}{2} N_l \sum_p \sum_{p'} E_{sg}(p, p') x_p x_{p'}. \quad (2.37)$$

С помощью выражения (2.37) легко определить химический потенциал молекул, у которых p сегментов расположены в поверхностном слое,

$$\mu_p = \left(\frac{\partial F_{ml}}{\partial N_p} \right)_{T, N_l, N_{q \neq p}} = k_B T \left[-p \ln \left(1 - \sum_{p'} x_{p'} \right) - p + \ln (x_p/p) + 1 \right] + \\ + p \Delta_1 + p \Delta_\alpha \left(1 - 2 \sum_{p'} x_{p'} \right) + p \sum_p \sum_{p'} E_{sg}(p, p') x_{p'}, \quad (2.38)$$

а затем и гиббсовскую свободную энергию

$$G_{ml} = \sum_p N_p \mu_p = -k_B T \left\{ \left[1 + \ln \left(1 - \sum_{p'} x_{p'} \right) \right] \sum_p p N_p + \sum_p N_p \left(\ln (x_p/p) + 1 \right) \right\} + \\ + \Delta_1 \sum_p p N_p + \Delta_\alpha \left(\sum_p p N_p \right) \left(1 - 2 \sum_{p'} x_{p'} \right) + \sum_p p N_p \sum_{p'} E_{sg}(p, p') x_{p'}. \quad (2.39)$$

Уравнение монослоя при этом получается из термодинамического соотношения $\pi A = G_{ml} - F_{ml}$, что дает

$$\pi = -\frac{k_B T}{a_\omega} \left[\ln \left(1 - \sum_p x_p \right) + \sum_p x_p - \sum_p x_p/p \right] - \\ - \Delta_\alpha \left(\sum_p x_p \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{p, p'} E_{sg}(p, p') x_p x_{p'}. \quad (2.40)$$

Формально написанное уравнение решает поставленную задачу, однако для полного ее решения необходимо найти значения параметров x_p , а также



энергетический параметр $E_{s,g}(p, p')$. Нахождение этих характеристик с учетом реальных конформационных состояний «хвостов» в принципе позволило бы воспроизвести экспериментальные изотермы сжатия монослоев. Однако найти эти функциональные зависимости достаточно сложно даже для сильно упрощенных моделей структурной организации поверхностно-активных молекул в монослоях.

Легко убедиться, что уравнение (2.40) формально воспроизводит и уравнение (2.1), и уравнение (2.28). Действительно, при малом заполнении поверхности молекулами поверхностно-активного вещества квадратичными по x_p слагаемыми можно пренебречь, и мы получаем

$$\pi = \frac{k_B T}{a_w} \sum_p x_p / p = k_B T \Gamma_c, \quad (2.41)$$

что фактически совпадает с уравнением (2.1), поскольку $\frac{1}{A_m} = \Gamma_c$. Далее, если предположить, что на поверхности может находиться только один сегмент, то есть во всех суммах берется только одно первое слагаемое с $p = 1$, и исключить взаимодействие вне поверхности, то уравнение (2.40) принимает вид

$$\pi = \frac{k_B T}{a_w} \ln(1 - a_w \Gamma_c) - \Delta_\alpha (a_w \Gamma_c)^2, \quad (2.42)$$

не очень существенно отличающийся от уравнения (2.28). Поскольку уравнение (2.40) более детально воспроизводит взаимодействие между молекулами в монослое, оно позволяет описать не только переход газоевое состояние/жидкорасширенное состояние, но и переход жидкорасширенное состояние/жидкоконденсированное состояние, что иллюстрирует рис. 2.7, на

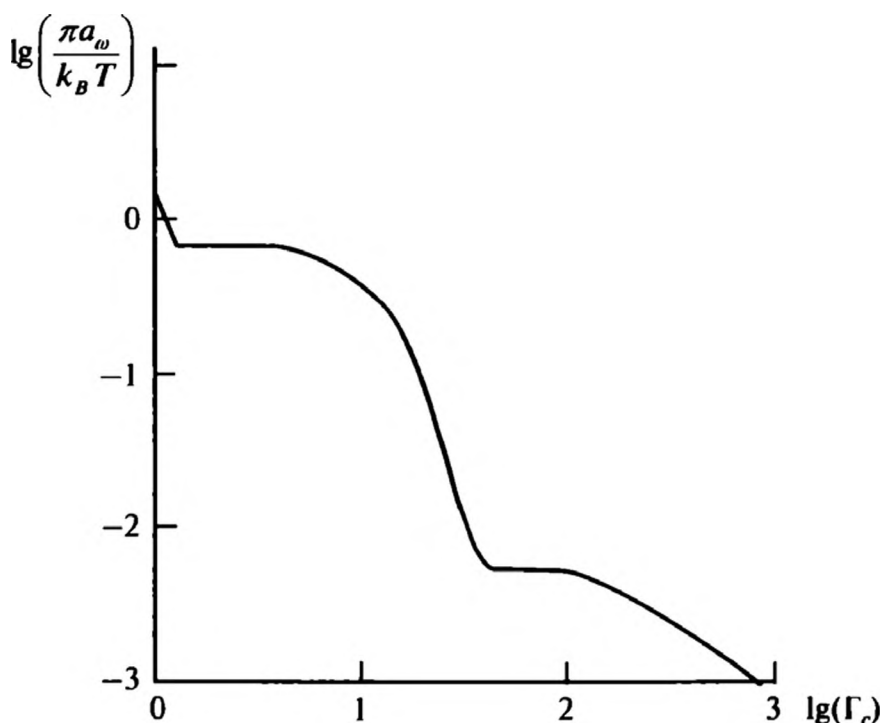


Рис. 2.7. Типичная изотерма, полученная с помощью уравнения (2.40) [38]



котором четко видны два фазовых перехода. Оба эти перехода являются переходами первого рода. Причем второй переход отвечает изменению ориентации «хвостов»: они полностью выходят из поверхностного слоя.

Построенная на рис. 2.7 фазовая диаграмма получена для энергии взаимодействия между «хвостами», рассчитанной в [38] в приближении среднего поля и равной

$$E_{sg}(p, p') = E_{mf} \frac{(Z - p)(Z - p')}{(Z - 1)^2 pp'}. \quad (2.43)$$

При этом распределение полимерных молекул по фракциям x_p находилось в предположении равенства химических потенциалов фракций

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_z = \mu_0 \quad (2.44)$$

из уравнения (2.38), формальное решение которых приводит к следующему результату:

$$\frac{x_p}{p} = \exp(\mu_0/k_B T - 1) f_p, \quad (2.45)$$

где

$$f_p = \exp \left\{ p \left[\ln \left(1 - \sum_{p'} x_{p'} \right) + 1 \right] - \left[\Delta_1 - \Delta_\alpha \left(1 - 2 \sum_{p'} x_{p'} \right) - \sum_{p'} E_{sg}(p, p') x_{p'} \right] / k_B T \right\}. \quad (2.46)$$

Из уравнения (2.32), суммируя выражения (2.45), получаем

$$a_m \Gamma_c = \sum_p \frac{x_p}{p} = \exp(\mu_0/k_B T - 1) \sum_p f_p, \quad (2.47)$$

откуда

$$\exp(\mu_0/k_B T - 1) = \frac{a_m \Gamma_c}{\sum_p f_p}. \quad (2.48)$$

Это равенство позволяет формально замкнуть уравнение (2.45)

$$\frac{x_p}{p} = \frac{a_m \Gamma_c}{\sum_p f_p} f_p. \quad (2.49)$$

Поскольку функции f_p зависят от x_p , то уравнение (2.49) фактически представляет собой систему трансцендентных уравнений. Однако решение этой системы можно найти методом последовательных приближений [38], что решает задачу определения фракций x_p и построения изотермы сжатия монослоя при известных параметрах энергетического взаимодействия.



2.6. ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ

В исследовании монослоев можно выделить два основных периода, разделенных значительным временным промежутком, в течение которого они практически не изучались. Это начальный период, когда были установлены основные свойства монослоев, и период после 70-х годов прошлого века, когда начался бум в исследовании монослоев. Возрождение интереса к исследованию монослоев было связано не только с появлением новейших экспериментальных методик, давших новые возможности в изучении тонкой структуры монослоев, но и с открывшимися перспективами создания на их основе упорядоченных наноструктур, имеющих перспективы практического использования в микроэлектронике. Эти наноструктуры получают при перенесении монослоев с поверхности жидкой субфазы на твердые подложки.

Метод перенесения монослоев на твердую подложку был предложен Ленгмюром совместно с Блоджетт [3, 46, 47]. При этом монослой сохраняет свою целостность. Возможно также последовательное нанесение нескольких монослоев, что позволяет получать полислойные структуры, причем число перенесенных монослоев может достигать нескольких сотен. Полислойные структуры принято называть пленками Ленгмюра—Блоджетт. В настоящее время технология формирования пленок Ленгмюра—Блоджетт фактически реализуется в виде, предложенном в оригинальных работах [3, 46, 47].

Процедура нанесения пленок на твердую подложку достаточно проста: через монослой, находящийся, скажем, на поверхности воды вертикально проводят твердую подложку (рис. 2.8). Направление движения подложки и ее тип выбирают из соображений необходимой ориентации переносимых молекул на ней. Если нужно, чтобы молекулы поверхностно-активных веществ были ориентированы головными частями к подложке, то подложку выбирают гидрофильной (то есть имеющей хорошее сродство к воде), а выдвигают ее из объема воды. Если же требуется ориентировать к подложке «хвосты» молекул, то подложку выбирают гидрофобной (то есть не смачиваемую водой), а погружают ее из воздуха в воду. Для получения многослойных пленок эту операцию повторяют с подложками, на которые уже нанесены монослои. Свойства перенесенных пленок определяются многими факторами — температурой, скоростью движения подложки, состоянием монослоя, параметрами субфазы. Как показали многочисленные исследования [5], лучше всего переносятся монослои, находящиеся в жидкоконденсированном состоянии. Структура же монослоя в перенесенной пленке, хотя она и определяется исходным его состоянием, не совпадает с начальной: в процессе переноса возможны заметные искажения исходной структуры. Это связано с тем, что переносимый монослой подвергается существенному механическому воздействию, при котором он может и растягиваться, и поджиматься.

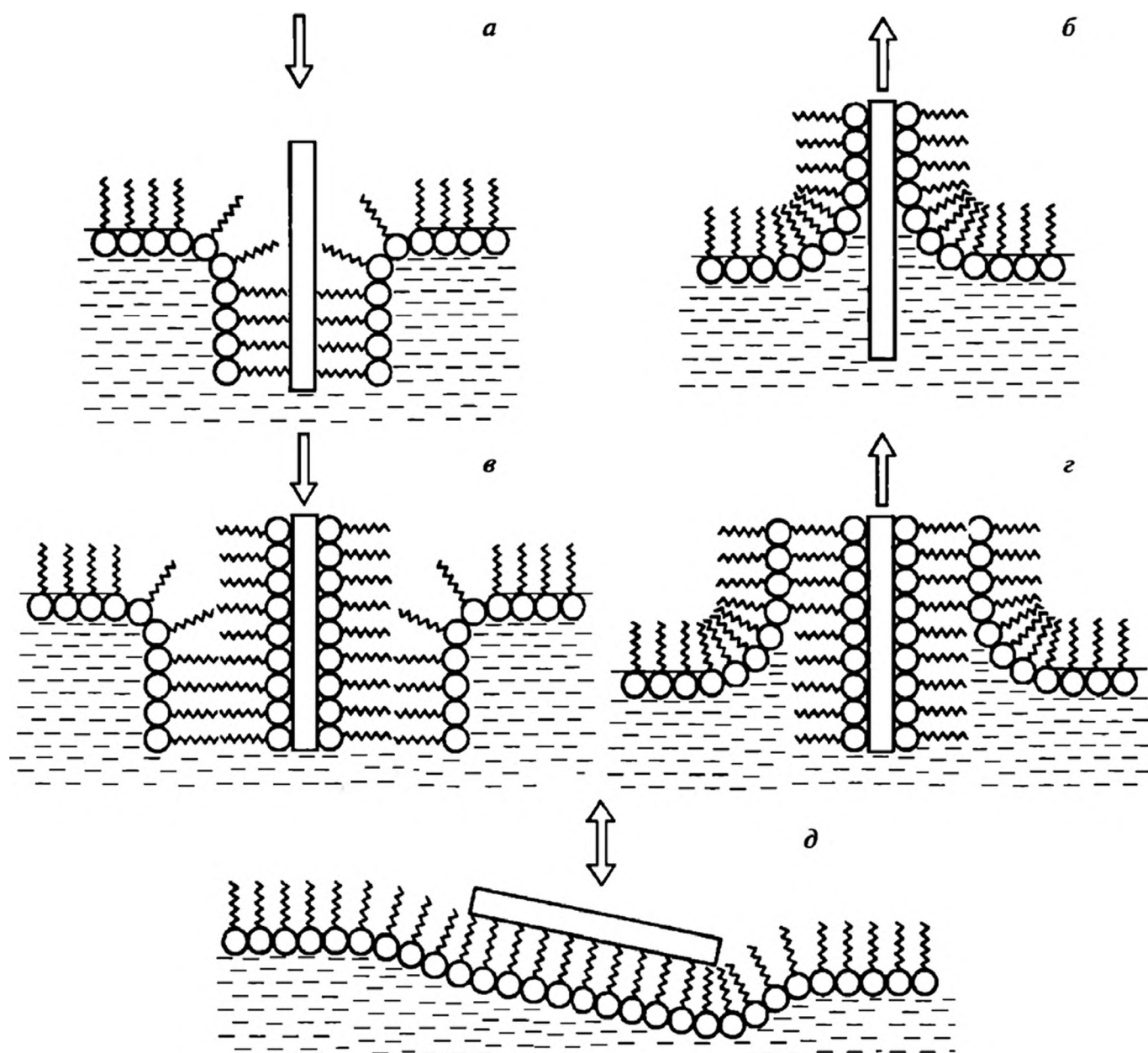


Рис. 2.8. Способы формирования моно- и полислойных пленок на твердых подложках по методу Ленгмюра—Блоджетт (а—с) и методу Ленгмюра—Шефера (д)

Как ясно из вышесказанного, пленки Ленгмюра—Блоджетт могут иметь различную структуру. В соответствии со своей структурной организацией они носят разные названия. Если к подложке ориентированы «хвосты» молекул и эта ориентация присуща всем слоям, то соответствующие полислойные пленки называются пленками *X*-типа. Если в полислоях сохраняется ориентация, при которой к подложке направлены полярные головные группы, то такие пленки относятся к *Z*-типу. Возможно также создание полислоев с чередующейся ориентацией молекул, которые называются пленками *Y*-типа. Отметим, что получение пленок *Y*-типа является наиболее удобным, поскольку здесь происходит смена гидрофильных свойств подложки на гидрофобные (и наоборот), согласующаяся с направлением движения подложки, необходимым для нанесения следующего слоя. При получении же пленок *X*- и *Z*-типа направление движения подложки остается одним и тем же, а подложка поочередно становится то гидрофобной, то



гидрофильной. Такое изменение свойств подложки при сохранении направления ее движения часто приводит к тому [48, 49], что в области мениска при перенесении пленок происходит опрокидывание молекул и вместо пленок *X*- или *Z*-типа получаются пленки *Y*-типа. Наблюдалась и перестройка монослоя, уже нанесенного на подложку, при нанесении следующего монослоя.

Данные дифракции рентгеновских лучей и электронов показали, что структура полислойных пленок обладает ярко выраженным пространственным порядком в направлении поперек слоя. При выборе определенных режимов переноса можно сохранить и ориентационный порядок для «хвостов» молекул. Пространственный порядок в плоскости монослоев сохранить труднее, так что он обычно не воспроизводится при перенесении монослоев.

Пленки Ленгмюра—Блоджетт обладают и уникальными оптическими свойствами. Поскольку они являются периодическими, а период можно изменять, варьируя длину «хвоста», то с их помощью можно получать среды с переменными коэффициентами преломления и поглощения, диэлектрические прослойки определенной толщины и т. д. Они также имеют ярко выраженную оптическую анизотропию: коэффициенты преломления для обыкновенной и необыкновенной волн могут различаться на несколько десятых. Из комбинированных пленок Ленгмюра—Блоджетт можно формировать и световоды, поскольку всегда можно подобрать пленки с необходимым показателем преломления, варьируя используемые для получения пленок молекулы или активные группы на них. Прививая к молекулам группы, обладающие оптической активностью, можно формировать и пленки, обладающие дихроизмом.

Пленки Ленгмюра—Блоджетт проявляют уникальные электронные свойства, которые можно регулировать, используя для формирования монослоев специально синтезированные молекулы [5]. Имеются возможности придания этим пленкам и определенных магнитных свойств, а также осуществления с их участием фотохимических реакций. В последнее время метод Ленгмюра—Блоджетт стал использоваться и для получения полислойных пленок не только из поверхностно-активных молекул, но и из наночастиц [50], что открывает широкий спектр возможностей в создании оптических и электронных устройств нового поколения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pockels A.* // *Nature*. 1981. V. 43. P. 437.
2. *Rayleigh Lord.* // *Phyl. Mag.* 1899. V. 48. P. 337.
3. *Langmuir I.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1917. V. 39. P. 1848.
4. *Kaganer V.M., Möhwald H., Dutta P.* // *Rev. Mod. Phys.* 1999. V. 71. P. 779.
5. *Блинов Л.М.* // *Успехи физ. наук*. 1988. Т. 155. С. 443.



6. *Adam N.K.* // Proc. Royal Soc. London A. 1922. V. 101. P. 516.
7. *Pallas N.R., Pethica B.A.* // Langmuir. 1985. V. 1. P. 509.
8. *Harkins W.D.* The Physical Chemistry of Surface Films. New York: Reinhold Publ. Comp., 1952.
9. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
10. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
11. *Lucassen-Reynders E.H.* // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 41. P. 156.
12. *Lucassen-Reynders E.H.* // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 42. P. 554.
13. *Gershfeld N.L., Patlak C.S.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 70. P. 286.
14. *Fainermann V.B., Lucassen-Reynders E.H.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2002. V. 96. P. 295.
15. *Mulqueen M., Blankschtein D.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 365.
16. *Frumkin A.N.* // Z. Physik. Chem. 1925. B. 16. S. 466.
17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2002.
18. *Jancovici B.* // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 19. P. 20.
19. *Kosterlitz J.M., Thouless D.J.* // J. Phys. C. 1973. V. 6. P. 1181.
20. *Young A.P.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 1855.
21. *Nelson D.R., Halperin B.I.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 2457.
22. *Strandburg K.* // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. P. 161.
23. *Коршунов С.Е.* // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. С. 233.
24. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1988.
25. *Halperin B.I., Nelson D.R.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. P. 121.
26. *Lösche M., Möhwald H.* // Rev. Sci. Instrum. 1984. V. 55. P. 1968.
27. *Moy V.T., Keller D.J., Gaub H.E., McConnell H.M.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3198.
28. *Henon S. Meunier J.* // Rev. Sci. Instrum. 1991. V. 62. P. 936.
29. *Kaganer V.M., Loginov E.B.* // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. P. 2237.
30. *Schwartz D.K., Knobler C.M.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 8849.
31. *Overbeck G.A., Möbius D.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 7999.
32. *Langmuir J.* // Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 756.
33. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 149.
34. *Nagle J.F.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 252.
35. *Nagle J.F.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 63. P. 1255.
36. *Scott H.L.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 1347.
37. *Popielavski J., Rice S.A.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 1279.
38. *Shin S., Wang Z.-G., Rice S.A.* // J. Chem. Phys. 1990. 92. P. 1427.
39. *Cantor R.S., McIlroy P.M.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 4423.
40. *Cantor R.S., McIlroy P.M.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 4431.
41. *Szleifer I., Ben-Saul A., Gelbart W.M.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 5081.
42. *Schmid F.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. P. 5774.
43. *Schmid F., Schick M.* // J. Chem Phys. 1995. V. 102. P. 2080.
44. *Bell G., Combs L.L., Dunne L.* // J. Chem. Rev. 1981. V. 81. P. 15.



45. Пригожин И. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990.
46. *Blodgett K.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 1007.
47. *Blodgett K.B., Langmuir I.* // Phys. Rev. 1937. V. 51. P. 964.
48. Янклович А.И., Кузьмина Т.А., Топорков С.Р., Чернобережский Ю.М. // Вестн. ЛГУ. 1980. № 10. С. 79.
49. *Peng J.B., Abraham B.M., Dutta P., Ketterson J.B.* // Thin Solid Films. 1985. V. 134. P. 187.
50. *Peng J.B., Abraham B.M., Dutta P., Ketterson J.B.* // Thin Solid Films. 1985. V. 134. P. 187.
50. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 123.

3.1. УРАВНЕНИЕ ГИББСА

Рассмотрим теперь поведение многокомпонентных растворов. Для растворов наличие поверхностного силового поля приводит к перераспределению компонентов: в результате один из компонентов (или несколько) может оказаться в избытке в поверхностном слое, тогда говорят об адсорбции этого компонента на межфазной поверхности. Это явление играет важную роль в процессах, протекающих с участием межфазных поверхностей и коллоидных систем. Оно широко распространено в природе и используется в разнообразных технологиях. По этой причине исследованию адсорбции уделяют очень серьезное внимание и она представляет собой, наверно, самое изучаемое поверхностное явление.

Типичное распределение концентраций для бинарной системы представлено на рис. 3.1 для двух граничащих фаз α и β . Это могут быть жидкая и газообразная фазы или две жидкие фазы. Полученные ниже соотношения распространяются на оба эти варианта. По аналогии со случаем однокомпонентной системы, рассмотренным в гл. 1, введем поверхностные избытки (или адсорбции) для разных компонентов

$$\Gamma_i = \int_{-\infty}^{x_s} (c_i(x) - c_i^\alpha) dx + \int_{x_s}^{\infty} (c_i(x) - c_i^\beta) dx, \quad (3.1)$$

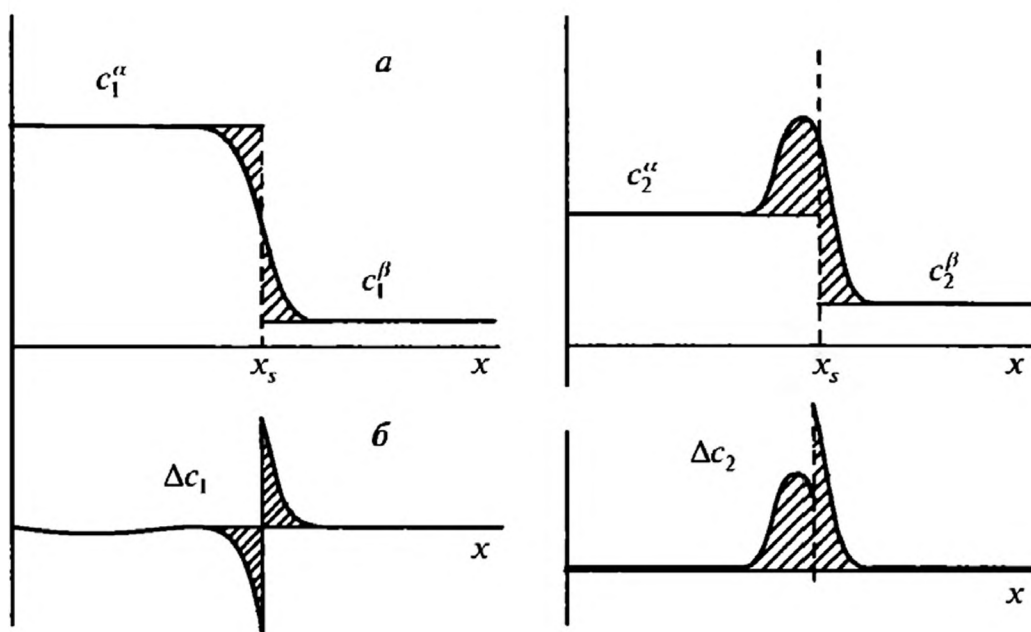


Рис. 3.1. Типичные профили концентраций компонентов на границе раздела фаз раствора (а) и профили избыточных концентраций в поверхностном слое (б)



где $c_i(x)$ — истинный профиль концентрации компонента сорта i ; c_i^α , c_i^β — значения концентрации в объеме фаз α и β . Здесь мы приняли, что поверхность раздела фаз находится в плоскости $x = x_s$. Мы формально экстраполировали объемные концентрации до поверхности раздела фаз, положение которой, как и в случае однокомпонентной системы, определяется из дополнительных соображений. Также формально интегрирование в формуле (3.1) распространяется на область $(-\infty, +\infty)$, поскольку разности концентраций, входящие в формулу (3.1), достаточно быстро обращаются в нуль при удалении от поверхности.

Чисто условно индекс 1 будем относить к растворителю, а индексы $i \geq 2$ — к растворенным веществам, хотя на практике часто используются и многокомпонентные растворители. Тогда индекс 1 можно отнести к растворителю, составляющему основную долю раствора.

Положение разделяющей поверхности можно выбирать из различных соображений [1—3]. Наиболее часто в качестве условия, задающего положение разделяющей поверхности, используется равенство $\Gamma_1 = 0$. Отвечающая этому условию поверхность называется эквимольарной по отношению к первому компоненту (растворителю). Как нетрудно видеть из рис. 3.1, при распределениях концентраций, подобных представленным на нем, этот выбор является физически наиболее оправданным, поскольку разделяющая поверхность попадает примерно на середину переходной зоны профиля концентрации растворителя, а избыточная концентрация растворенного вещества не имеет участков с отрицательными «избытками».

Определим основные термодинамические соотношения для поверхности растворов. Поверхностное натяжение для растворов вводится точно так же, как и в случае однокомпонентных систем, что позволяет для свободной энергии системы с учетом известных термодинамических выражений для многокомпонентных систем [4] записать свободную энергию Гельмгольца в виде

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (3.2)$$

где μ_i — химические потенциалы компонентов; N_i — их числа в системе, а суммирование ведется по всем компонентам.

Поскольку при увеличении размеров системы таким образом, что площадь межфазной поверхности и объемы сосуществующих фаз увеличиваются пропорционально, то в той же пропорции будут увеличиваться и свободная энергия системы F , и числа частиц в ней N_i . Это означает, что свободная энергия является однородной функцией первой степени от переменных V , N_i , A . Используя теорему Эйлера, на основе формулы (3.2) можно записать

$$F = -pV + \gamma A + \sum_i \mu_i N_i. \quad (3.3)$$



Для других термодинамических потенциалов подобные выражения легко найти с учетом их вида, представленного в гл. 1. Нам понадобится только выражение для большого термодинамического потенциала:

$$\begin{aligned}\Omega &= F - \sum_i \mu_i N_i = -pV + \gamma A, \\ d\Omega &= -SdT - pdV + \gamma dA - \sum_i N_i d\mu_i.\end{aligned}\tag{3.4}$$

Вычтем теперь из полной свободной энергии системы свободные энергии контактирующих фаз

$$\begin{aligned}F^\alpha &= -pV^\alpha + \sum_i \mu_i N_i^\alpha, \\ F^\beta &= -pV^\beta + \sum_i \mu_i N_i^\beta,\end{aligned}\tag{3.5}$$

где мы учли, что химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах равны. Тогда поверхностная свободная энергия

$$F_s = \gamma A + \sum_i \mu_i N_{si},\tag{3.6}$$

где N_{si} — поверхностный избыток компонента i . А для поверхностной части большого термодинамического потенциала получаем выражение, совпадающее с полученным ранее для однокомпонентной системы:

$$\Omega_s = \gamma A.\tag{3.7}$$

Если теперь из уравнения (3.2) вычесть подобные ему, записанные для объемных сосуществующих фаз

$$dF^{\alpha, \beta} = -S^{\alpha, \beta} dT - pdV^{\alpha, \beta} + \sum_i \mu_i dN_i^{\alpha, \beta},\tag{3.8}$$

то мы придем к известному термодинамическому уравнению Гиббса для межфазного слоя:

$$dF_s = -S_s dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_{si}.\tag{3.9}$$

Сравнивая выражения (3.8) и (3.9), легко заметить, что термодинамическое соотношение для поверхностных характеристик выглядит точно так же, как и для объемной фазы, если давление заменить поверхностным натяжением, взятым с обратным знаком, а объем — площадью поверхности. Эта аналогия позволяет рассматривать поверхностные характеристики как относящиеся к некоторой третьей (поверхностной) фазе. Такая трактовка поверхностных характеристик довольно часто используется в научной литературе [1—3].

Продифференцировав равенство (3.6), получаем следующее соотношение:

$$dF_s = d\gamma A + \gamma dA + \sum_i d\mu_i N_{si} + \sum_i \mu_i dN_{si},\tag{3.10}$$



вычитая из которого уравнение (3.9), приходим уравнению адсорбции Гиббса:

$$Ad\gamma + S_s dT + \sum_i N_{si} d\mu_i = 0, \quad (3.11)$$

являющемуся аналогом уравнения Гиббса—Дюгема для объемных фаз:

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0. \quad (3.12)$$

Уравнение адсорбции Гиббса часто записывают с учетом введенных ранее величин адсорбции $\Gamma_i = N_{si}/A$:

$$d\gamma + \frac{S_s}{A} dT + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0. \quad (3.13)$$

В терминах адсорбции элегантно выглядит и удельная (на единицу поверхности) свободная энергия системы

$$\frac{F_s}{A} = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i. \quad (3.14)$$

Очень простой вид имеет и уравнение адсорбции Гиббса в изотермических условиях

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (3.15)$$

причем при выборе эквимольной разделяющей поверхности по отношению к растворителю, $\Gamma_1 = 0$, в уравнении (3.15) суммирование идет только по компонентам растворенных веществ

$$d\gamma = -\sum_{i \geq 2} \Gamma_i d\mu_i. \quad (3.16)$$

Это уравнение иногда называют адсорбционной формулой Гиббса.

3.2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СЛАБЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрим теперь раствор некоторого вещества, граничащий с газовой фазой. Для бинарной системы, продифференцировав равенство (3.7), получаем с учетом уравнения адсорбции Гиббса (3.11) следующее дифференциальное соотношение для большого термодинамического потенциала

$$d\Omega_s = -S_s dT + \gamma dA - \sum_i N_{si} d\mu_i = -S_s dT + \gamma dA - N_{s1} d\mu_1 - N_{s2} d\mu_2. \quad (3.17)$$

В качестве разделяющей поверхности возьмем эквимольную по отношению к растворителю, $N_{s1} = 0$. Тогда, как нетрудно видеть, поверхностное натяжение определяется двумя параметрами — химическим потенциалом



растворенного вещества и температурой (при постоянной величине межфазной поверхности). Поскольку

$$N_{s1} = \left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu_2} = 0,$$

то из соотношения (3.17) следует, что

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu_2} = 0.$$

Теперь на основе выражения (3.17) можно записать

$$N_{s2} = - \left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu_2} \right)_{T, \mu_1} = -A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_{T, \mu_1} = -A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T. \quad (3.18)$$

Химический потенциал растворенного вещества можно представить в виде [1—5]

$$\mu_2 = k_B T \ln c + \psi(p, T), \quad (3.19)$$

где c — концентрация раствора; $\psi(p, T)$ — не зависящая от концентрации добавка. При постоянных давлении и температуре выражение (3.19) позволяет переписать равенство (3.18) следующим образом

$$N_{s2} = -A \frac{c}{k_B T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T \quad (3.20)$$

или

$$\Gamma_2 = - \frac{c}{k_B T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T. \quad (3.21)$$

Рассмотрим теперь область столь малых концентраций раствора, что его поверхностное натяжение слабо отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя. Эта ситуация отвечает случаю малых величин адсорбции Γ_2 . Тогда чисто формально можно разложить поверхностное натяжение в ряд по концентрации раствора. Ограничившись нулевым и первым членами разложения, имеем

$$\gamma(c) = \gamma_0 + b_1 c, \quad (3.22)$$

где γ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя. Подставив это разложение в выражение (3.20), находим связь между коэффициентом b_1 и величиной адсорбции

$$b_1 = \frac{\Gamma_2 k_B T}{c}. \quad (3.23)$$



Теперь разность поверхностных натяжений раствора и чистого растворителя может быть представлена в виде

$$\gamma - \gamma_0 = -\Gamma_2 k_B T. \quad (3.24)$$

Это равенство соответствует приведенному в предыдущей главе выражению (2.1) и справедливо для любых систем, в том числе и для растворов поверхностно-активных веществ малой концентрации. Однако в данном случае оно не может трактоваться как избыточное давление плавающих по поверхности растворителя молекул, поскольку молекулы растворенного вещества не обязательно выходят за занимаемый растворителем объем.

Установим теперь одно правило, связывающее направление изменения поверхностного натяжения со знаком адсорбции. Рассмотрим ситуацию, когда состояние газовой фазы практически не изменяется при варьировании концентрации растворенного вещества или когда влияние газовой среды на поверхностное натяжение является чрезвычайно малым. Это возможно либо при очень малом давлении паров растворителя и растворенного вещества, либо при наличии инертного газа, давление которого существенно превышает давление паров. Тогда можно давление в системе считать практически постоянным и переписать равенство (3.18) следующим образом:

$$N_{2s} = -A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial \mu_2} \right)_{T, p}, \quad (3.25)$$

где мы учли, что поверхностное натяжение зависит только от температуры и концентрации раствора.

Рассмотрим теперь комбинацию $\left(\frac{\partial c}{\partial \mu_2} \right)_{T, p}$. Покажем, что эта комбинация

должна иметь вполне определенный знак. Пусть в некоторой замкнутой системе раствор/растворенное вещество поддерживаются постоянные температура и давление. Известно, что энтропия замкнутой системы имеет в равновесии максимальное значение S_{eq} . Разобьем эту систему на две части (рис. 3.2) и представим, что за счет тепловых флуктуаций часть частиц δN_2 растворителя из одной части (b) перешла в другую (a). Тогда энтропия системы в целом изменилась на величину

$$\begin{aligned} S - S_{eq} &= S^a (N_2^a + \delta N_2) + S^b (N_2^b - \delta N_2) - \\ &- S^a (N_2^a) - S^b (N_2^b) = \left(\frac{\partial S^a}{\partial N_2} \right)_{T, p} \delta N_2 - \left(\frac{\partial S^b}{\partial N_2} \right)_{T, p} \delta N_2 + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S^a}{\partial N_2^2} \right)_{T, p} (\delta N_2)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S^b}{\partial N_2^2} \right)_{T, p} (\delta N_2)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (3.26)$$

где мы учли, что изменения числа частиц в частях a и b равны по величине, но противоположны по знаку,

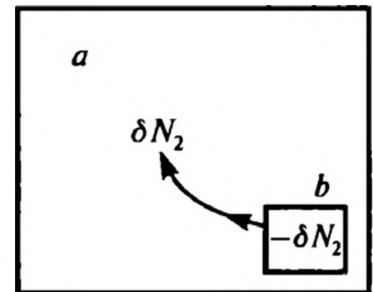


Рис. 3.2. К обсуждению устойчивости системы по отношению к флуктуациям концентрации



и ограничились членами второго порядка. Поскольку $\left(\frac{\partial S}{\partial N_2}\right)_{T,p} = -\frac{\mu_2}{T}$, то выражение (3.26) можно переписать в виде

$$S - S_{eq} = -\left(\frac{\mu_2^a}{T} - \frac{\mu_2^b}{T}\right)\delta N_2 - \left[\left(\frac{\partial}{\partial N_2} \frac{\mu_2^a}{T}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial}{\partial N_2} \frac{\mu_2^b}{T}\right)_{T,p}\right]\delta N_2^2. \quad (3.27)$$

Химические потенциалы введенных нами систем a и b равны, поскольку производные берутся для равновесного состояния. Далее, поскольку объем системы b много меньше объема системы a , а изменение химического потенциала зависит от концентрации, то имеет место сильное неравенство:

$$\left(\frac{\partial}{\partial N_2} \frac{\mu_2^a}{T}\right)_{T,p} \ll \left(\frac{\partial}{\partial N_2} \frac{\mu_2^b}{T}\right)_{T,p}, \quad (3.28)$$

что дает возможность переписать равенство (3.27) в виде

$$S - S_{eq} = -\left(\frac{\partial}{\partial N_2} \frac{\mu_2^b}{T}\right)_{T,p} \delta N_2^2. \quad (3.29)$$

Поскольку в состоянии равновесия энтропия должна быть максимальной $S < S_{eq}$, то мы приходим к следующему неравенству:

$$\left(\frac{\partial}{\partial N_2} \frac{\mu_2^b}{T}\right)_{T,p} \sim \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c}\right)_{T,p} > 0, \quad (3.30)$$

где мы заменили производную по числу частиц на производную по концентрации, поскольку общий объем системы является постоянным.

Неравенство (3.30) и равенство (3.25) показывают, что величины N_{2s} и $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T$ имеют разные знаки, то есть если вещество положительно адсорбируется на поверхности, то оно понижает поверхностное натяжение, а при отрицательной адсорбции — повышает.

3.3. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В данном параграфе мы рассмотрим один из примеров, когда поверхностное натяжение раствора увеличивается с ростом концентрации растворенного вещества. К таким системам относятся растворы сильных электролитов, то есть растворы молекул, полностью диссоциирующих в воде на ионы. Причина отрицательной адсорбции у этих систем вполне очевид-



на. Поскольку диэлектрическая проницаемость воды ϵ велика, то взаимодействие ионов с поверхностью раздела посредством сил изображения приводит к тому, что ионы отталкиваются от поверхности: им энергетически выгоднее находиться в объеме раствора, а не в газе, диэлектрическая проницаемость которого практически равна единице. Расчет поверхностного натяжения для такой системы может быть проведен точно [6] в так называемом приближении Дебая—Хюккеля [7] (см. ниже).

Представим себе, что у нас есть раствор электролита, концентрации ионов в объеме которого равны c_i , их заряды — z_i . Распределение потенциала $\psi(x)$ вблизи поверхности находится из уравнения Пуассона (1.60)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon_e} q(x), \quad (3.31)$$

где в данном случае ϵ_e — диэлектрическая проницаемость электролита, а для плотности заряда можно записать следующее выражение:

$$q(x) = \sum_i z_i e c_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi(x)}{k_B T}\right), \quad (3.32)$$

которое учитывает больцмановское распределение концентрации ионов в потенциале $\psi(x)$. В приближении Дебая—Хюккеля энергия электростатического взаимодействия считается малой по сравнению с тепловой энергией, экспонента в выражении (3.32) раскладывается в ряд с удержанием первых двух слагаемых, что дает

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_e k_B T} \sum_i z_i^2 c_i \psi = \kappa_D^2 \psi$$

или

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \kappa_D^2 \psi = 0, \quad (3.33)$$

где было использовано условие электронейтральности в объеме раствора $\sum_i z_i c_i = 0$ и введен так называемый обратный дебаевский радиус

$$\kappa_D = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\epsilon_e k_B T} \sum_i z_i^2 c_i}. \quad (3.34)$$

Решение уравнения (3.33) хорошо известно [7, 8] и для данной системы может быть представлено в виде

$$\psi = \frac{e z_i}{\epsilon_e r_i} \exp(-\kappa_D r_i) + \frac{(\epsilon_e - 1) e z_i}{\epsilon_e (\epsilon_e + 1) r_{2i}} \exp(-\kappa_D r_{2i}), \quad (3.35)$$

где r_i — расстояние от некоторого иона; r_{2i} — расстояние от заряда-изображения.



Чтобы найти распределение энергии ионов вблизи поверхности, воспользуемся следующим приемом [6]: рассчитаем силу, действующую на ион. Эта сила определяется, естественно, только потенциалом сил изображения

$$-\frac{\partial W_i}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial r_{2i}} \left(\frac{(\epsilon_e - 1) z_i^2 e^2 e^{-\kappa_D r_{2i}}}{\epsilon_e (\epsilon_e + 1) r_{2i}} \right)_{r_{2i}=2x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{(\epsilon_e - 1) z_i^2 e^2 e^{-2\kappa_D x}}{\epsilon_e (\epsilon_e + 1) r_{2i}} \right)_{r_{2i}=2x}, \quad (3.36)$$

где x — расстояние от иона до поверхности. Отсюда легко находим потенциальную энергию ионов

$$W_i(x) = \int_{\infty}^x \frac{\partial W_e}{\partial x} dx = \frac{(\epsilon_e - 1) z_i^2 e^2}{4(\epsilon_e + 1) \epsilon_e x} \exp(-2\kappa_D x). \quad (3.37)$$

Теперь с помощью распределения Больцмана несложно найти профили концентрации ионов

$$c_i(x) = c_i \exp\left(-\frac{W_i}{k_B T}\right) = c_i \exp\left[-\frac{(\epsilon_e - 1) z_i^2 e^2}{4(\epsilon_e + 1) \epsilon_e k_B T x} \exp(-2\kappa_D x)\right]. \quad (3.38)$$

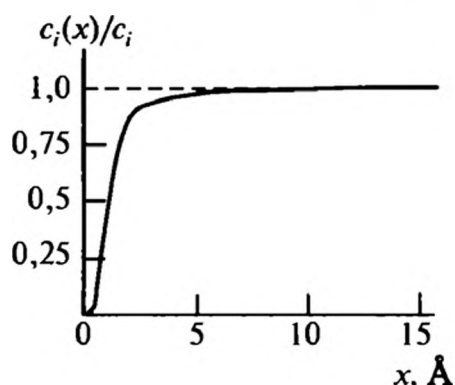


Рис. 3.3. Профиль концентрации ионов вблизи поверхности воды

Пример профиля концентрации для однозарядных ионов и концентрации электролита 0,1 моль/л, при которой дебаевская длина $1/\kappa_D$ составляет около 10 , приведен на рис. 3.3.

«Избыточные» приповерхностные концентрации равны

$$\begin{aligned} c_i(x) - c_i &= \\ &= c_i \left(\exp\left[-\frac{(\epsilon_e - 1) z_i^2 e^2}{4(\epsilon_e + 1) \epsilon_e k_B T} \exp(-2\kappa_D x)\right] - 1 \right) \approx \\ &\approx -c_i \frac{(\epsilon_e - 1) z_i^2 e^2}{4(\epsilon_e + 1) \epsilon_e k_B T x} \exp(-2\kappa_D x) = -c_i \frac{W_i}{k_B T}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Отсюда для величины адсорбции ионов получаем

$$\Gamma_i = -c_i \int_0^{\infty} \frac{W_i(x)}{k_B T} dx. \quad (3.40)$$

Расчет поверхностного натяжения будем проводить с помощью соотношения (3.16). В случае слабых растворов электролитов для химического потенциала компонентов как функции концентрации можно использовать выражение (3.19), подстановка которого в равенство (3.16) дает

$$d\gamma = -k_B T \sum_i \frac{\Gamma_i}{c_i} dc_i. \quad (3.41)$$



Использование соотношения (3.40) дает выражение поверхностного натяжения через энергию взаимодействия ионов с межфазной границей

$$d\gamma = \sum_i dc_i \int_0^{\infty} W_i(x) dx. \quad (3.42)$$

Точное вычисление поверхностной энергии с истинным профилем концентрации (3.39) приведено в [6]. Мы воспользуемся здесь приближенным подходом [5], позволяющим получить надежный результат. То есть формально интеграл (3.42) расходится на малых расстояниях, поэтому в качестве нижнего предела возьмем расстояния порядка атомных размеров d_i , различные для различных ионов, а в качестве верхнего предела — $1/\kappa_D$, учтя в потенциальной энергии $W_i(x)$ только зависимость $1/x$. Тогда интегрирование по x легко проводится

$$\begin{aligned} d\gamma &= \sum_i dc_i \int_{d_i}^{1/\kappa_D} dx \frac{(\epsilon_e - 1) z_i^2 e^2}{4(\epsilon_e + 1) \epsilon_e x} = \sum_i dc_i \left[\ln\left(\frac{1}{\kappa_D}\right) - \ln(d_i) \right] \frac{(\epsilon_e - 1) z_i^2 e^2}{4(\epsilon_e + 1) \epsilon_e} = \\ &= \frac{(\epsilon_e - 1)}{4(\epsilon_e + 1) \epsilon_e} \sum_i \ln\left(\frac{1}{d_i \kappa_D}\right) d(z_i^2 e^2 c_i). \end{aligned} \quad (3.43)$$

Как видно из формулы (3.34), обратная величина радиуса Дебая определяется комбинацией $\sum_i z_i^2 e^2 c_i$, поэтому стоящую в правой части сумму можно представить как полный дифференциал

$$\begin{aligned} &-\frac{(\epsilon_e - 1)}{4(\epsilon_e + 1) \epsilon_e} \left\{ \sum_i \ln d_i d(z_i^2 e^2 c_i) + \frac{1}{2} \sum_i \ln\left(\frac{4\pi}{\epsilon_e k_B T}\right) d(z_i^2 e^2 c_i) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} d \sum_i \left[\ln\left(\sum_j z_j^2 e^2 c_j\right) - 1 \right] (z_i^2 e^2 c_i) \right\}. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Простое интегрирование дает

$$\gamma - \gamma_0 = \frac{(\epsilon_e - 1)}{4(\epsilon_e + 1) \epsilon_e} \sum_i z_i^2 e^2 c_i [1 - \ln(d_i \kappa_D)]. \quad (3.45)$$

Поскольку радиус Дебая для слабых растворов существенно больше атомных размеров $d_i \kappa_D < 1$, то стоящая в правой части величина является положительной. Это означает, как мы уже говорили, что растворение сильного электролита приводит к повышению поверхностного натяжения жидкости. Отсутствие точной информации о величинах d_i , которые различны для разных компонентов, не вносит существенной ошибки в значение поверхностного натяжения, поскольку эта величина стоит под знаком логарифма.



3.4. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ

Нахождение поверхностной энергии растворов — довольно сложная задача, поскольку в ней необходимо учитывать взаимодействие между различными компонентами и профили концентрации компонентов в поверхностном слое. Впервые поверхностную энергию смеси рассчитал Гуттенгейм, используя решеточную модель жидкости [9]. В дальнейшем предпринимались многочисленные попытки провести расчет поверхностной энергии жидких смесей [1, 3, 10], и в настоящее время получены строгие формулы для поверхностного натяжения смесей и остались только технические трудности, связанные со сложностью расчетов. Мы рассмотрим несколько подходов к определению поверхностного натяжения растворов, характеризующихся различной степенью сложности.

3.4.1. Поверхностное натяжение идеальной смеси одинаковых по размеру молекул

Такую смесь первоначально рассмотрел Гуттенгейм [9]. Для идеальной смеси выражения для химических потенциалов молекул в растворе и в поверхностном слое принимают вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln x_i, \quad (3.46)$$

$$\mu_i^s = \mu_i^{0s} + k_B T \ln x_i^s - \gamma a_i^s. \quad (3.47)$$

Приравнивая химические потенциалы объемных и поверхностных молекул, получаем следующее равенство:

$$\mu_i^0 - \mu_i^{0s} = k_B T \ln \frac{x_i}{x_i^s} - \gamma a_i^s, \quad (3.48)$$

которое для чистых компонентов сводится к соотношению:

$$\mu_i^0 - \mu_i^{0s} = -\gamma_i a_i^s, \quad (3.49)$$

где γ_i — поверхностное натяжение чистого компонента i . Из соотношений (3.48) и (3.49) легко получить следующее представление поверхностного натяжения раствора через концентрации компонентов в объеме и на поверхности

$$\gamma = \gamma_i - \frac{k_B T}{a_i^s} \ln \frac{x_i}{x_i^s}. \quad (3.50)$$

Из этого соотношения мы снова видим, что если поверхностная доля некоторого компонента выше его объемной доли, то есть другие компоненты имеют отрицательные адсорбции, то поверхностная энергия раствора повышается по сравнению с поверхностной энергией чистого растворителя.



Рассмотрим практически важный случай бинарной системы. Для молекул одинакового размера $a_1^s = a_2^s = a^s$ из выражения (3.50) получаем для поверхностных долей компонентов

$$\begin{aligned} x_1^s &= x_1 \exp(a^s (\gamma - \gamma_1)/k_B T), \\ x_2^s &= x_2 \exp(a^s (\gamma - \gamma_2)/k_B T). \end{aligned} \quad (3.51)$$

Введя обозначение $x_2 = c$ для второго компонента и используя очевидное равенство $x_1 = 1 - c$, получаем после сложения выражений (3.51) соотношение:

$$x_1^s + x_2^s = 1 = (1 - c) \exp[a^s (\gamma - \gamma_1)/k_B T] + c \exp[a^s (\gamma - \gamma_2)/k_B T], \quad (3.52)$$

которое переходит в простую формулу, напоминающую арифметическое среднее, но для экспоненциальных функций от поверхностного натяжения

$$\exp(-a^s \gamma/k_B T) = (1 - c) \exp(-a^s \gamma_1/k_B T) + c \exp(-a^s \gamma_2/k_B T). \quad (3.53)$$

Прологарифмировав уравнение (3.53), сведем его к виду

$$\gamma = \gamma_1 - \frac{k_B T}{a^s} \ln \left\{ 1 + c \left[\exp a^s (\gamma_1 - \gamma_2)/k_B T - 1 \right] \right\}. \quad (3.54)$$

Мы пришли к уравнению Шишковского (2.11), в котором постоянным придан конкретный физический смысл.

Формула (3.53) показывает, что при изменении концентрации раствора поверхностное натяжения плавно изменяется от значения, соответствующего чистому растворителю, до значения, соответствующего чистому растворяемому веществу. Такое поведение присуще большинству бинарных систем. В качестве примера на рис. 3.4 показан характер изменения поверхностного натяжения водного раствора этилового спирта. Видно, что при изменении поверхностного натяжения почти в четыре раза и существенном различии строения молекул никаких особенностей на концентрационной зависимости поверхностного натяжения не наблюдается. Ясно, что никаких особенностей не стоит наблюдать и в тех случаях, когда молекулы компонентов имеют сходное строение и близкие значения поверхностного натяжения.

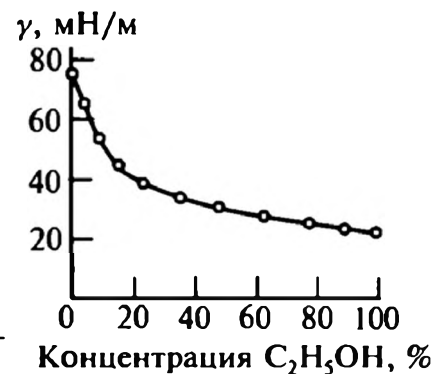


Рис. 3.4. Зависимость от концентрации поверхностного натяжения раствора этилового спирта в воде при 25 °С



3.4.2. Влияние неидеальности раствора на поверхностное натяжение

Рассмотрим теперь ситуацию, когда имеется различие в энергиях взаимодействия между молекулами первого и второго сорта, что также можно трактовать как различие их размеров. Тогда основной разброс в энергетических состояниях системы связан с различными комбинациями пар молекул разного типа. Свободная энергия смешения бинарной системы, очевидно, равна

$$F_{mix} = -k_B T \ln \left[\sum_{N_{12}} g(N_1, N_2, N_{12}) \exp \left(-\frac{1}{k_B T} N_{12} \Delta_\alpha \right) \right], \quad (3.55)$$

где N_1, N_2 — число молекул первого и второго сорта в системе; N_{12} — число соседствующих пар молекул разного сорта при данной конфигурации; $g(N_1, N_2, N_{12})$ — число состояний, при которых в системе имеется N_{12} пар,

$$\Delta_\alpha = E_{12} - \frac{1}{2}(E_{11} + E_{22}) \quad (3.56)$$

есть энергия смешения при образовании пар.

Стоящая под знаком логарифма в выражении (3.55) комбинация представляет собой добавку (дополнительный множитель) к статистическим суммам чистых систем первого и второго сорта.

Число всевозможных пар в системе при заданных N_1, N_2 , очевидно, равно числу способов размещения N_1 и N_2 разных молекул по $N_1 + N_2$ ячейкам:

$$\sum_{N_{12}} g(N_1, N_2, N_{12}) = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}. \quad (3.57)$$

Можно подсчитать среднее число пар

$$N_{12}^* = \frac{\sum_{N_{12}} N_{12} g(N_1, N_2, N_{12})}{\sum_{N_{12}} g(N_1, N_2, N_{12})} = z_b \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}, \quad (3.58)$$

где z_b — координационное число для объемных молекул. Действительно, вероятность появления молекул первого сорта в некоторой ячейке равна

$\frac{N_1}{N_1 + N_2}$; вероятность появления молекул второго сорта в некоторой позиции — $\frac{N_2}{N_1 + N_2}$. Таким образом, вероятность того, что некоторая пара мест

даст вклад в величину N_{12} , равна $2 \frac{N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2}$, где двойка учитывает различ-



ные распределения двух атомов в выделенной паре мест. Эту величину нужно умножить на число соседних пар $\frac{1}{2} z_b (N_1 + N_2)$, что приводит к выражению (3.58).

Заменяя в формуле (3.55) в экспоненте величину N_{12} ее средним значением, приходим к выражению для свободной энергии смешения

$$\begin{aligned} F_{mix} &= -k_B T \ln \left[\frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \exp \left(-\frac{1}{k_B T} N_{12}^* \Delta_\alpha \right) \right] = \\ &= k_B T (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) + z_b \Delta_\alpha N_1 N_2 (N_1 + N_2), \end{aligned} \quad (3.59)$$

где была использована формула Стирлинга для нахождения факториалов.

Из формулы (3.59) видно, что химические потенциалы компонентов теперь имеют вид:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + k_B T \ln x_1 + z_b \Delta_\alpha x_2^2, \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + k_B T \ln x_2 + z_b \Delta_\alpha x_1^2. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Аналогичные выражения можно записать для химических потенциалов молекул в поверхностном слое

$$\begin{aligned} \mu_1^s &= \mu_1^{0s} + k_B T \ln x_1^s + z_s \Delta_\alpha (x_2^s)^2 + z_{sb} \Delta_\alpha x_2^2 - \gamma a^s, \\ \mu_2^s &= \mu_2^{0s} + k_B T \ln x_2^s + z_s \Delta_\alpha (x_1^s)^2 + z_{sb} \Delta_\alpha x_1^2 - \gamma a^s, \end{aligned} \quad (3.61)$$

где z_s — координационное число для поверхностного слоя и z_{sb} — координационное число для поверхностной молекулы по отношению к объемным молекулам.

Приравнявая объемные и поверхностные химические потенциалы, можно получить следующие выражения для поверхностного натяжения:

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_1 - \frac{k_B T}{a^s} \ln \frac{x_1}{x_1^s} + \frac{\Delta_\alpha}{a^s} \left[z_s (x_2^s)^2 - (z_s + z_{sb}) x_2^2 \right], \\ \gamma &= \gamma_2 - \frac{k_B T}{a^s} \ln \frac{x_2}{x_2^s} + \frac{\Delta_\alpha}{a^s} \left[z_s (x_1^s)^2 - (z_s + z_{sb}) x_1^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.62)$$

В случае, когда $(\gamma_1 - \gamma_2) a^s / k_B T \ll 1$ и $\Delta_\alpha / k_B T \ll 1$, из формул (3.62) и выражений для химических потенциалов можно получить следующее представление, обобщающее формулу (3.53),

$$\begin{aligned} \gamma &= x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 - \frac{z_{bs} \Delta_\alpha}{a^s} x_1 x_2 - \\ &- \frac{1}{2} \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} \left[(\gamma_2 - \gamma_1) + \frac{z_{bs} \Delta_\alpha}{a^s} (x_2 - x_1) \right]^2 \frac{a^s}{k_B T}. \end{aligned} \quad (3.63)$$



Формула (3.63), естественно, лучше согласуется с экспериментальными данными, поскольку она учитывает различие в величинах взаимодействия между молекулами различных сортов. Однако цена за это уточнение — наличие нескольких дополнительных параметров, которые требуют самостоятельного определения из независимых измерений. Часть этих параметров может быть найдена по объемным характеристикам растворов, но все же имеются и параметры, определяемые по их поверхностным характеристикам.

3.4.3. Точные формулы для поверхностного натяжения и поверхностного профиля плотности раствора

Для жидких смесей также можно рассчитать профили плотности и поверхностное натяжение, используя функционал плотности, который выглядит практически так же, как и для однокомпонентных систем (см. приложение 2)

$$\Omega[\rho_i(\mathbf{r})] = F[\rho_i(\mathbf{r})] + \sum_i \int d\mathbf{r} U_{mi}(\mathbf{r}) \rho_i(\mathbf{r}) - \sum_i \mu_i \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}), \quad (3.64)$$

где мы для сохранения общности ввели внешний потенциал $U_{mi}(\mathbf{r})$, а $F[\rho_i(\mathbf{r})]$ — функционал плотности свободной энергии неоднородной жидкой смеси. Этот функционал определяется единственным образом через плотности компонентов смеси, однако его нахождение представляет собой довольно сложную задачу.

Важную роль в свойствах жидкостей играют корреляционные функции $C_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, представляющие собой вторые вариационные производные от функционала свободной энергии

$$C_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{k_B T} \frac{\delta^2 F[\rho_k(\mathbf{r})]}{\delta \rho_i(\mathbf{r}) \delta \rho_j(\mathbf{r}')}, \quad (3.65)$$

поскольку они фактически полностью определяют все характеристики неоднородных жидких смесей. Информация об этих функциях достаточно скудна, поскольку их строгое нахождение связано со значительными вычислительными трудностями. Для них используют различного рода приближения (см., например, [12]).

Этими функциями определяется профиль плотности, для которого из условия минимума функционала (3.64) можно получить следующую систему интегродифференциальных уравнений [12]:

$$\int d\mathbf{r}' C_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla \rho_j(\mathbf{r}') + \nabla U_{mi}(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.66)$$



Из этих уравнений вытекает достаточно простое соотношение для корреляционных функций $C_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в случае плоской межфазной поверхности в отсутствие внешнего потенциала

$$\int d\mathbf{r}' C_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{d\rho_j(\mathbf{r}')}{dx} = 0, \quad (3.67)$$

где x — нормальная к поверхности координата.

Через $C_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ выражается и поверхностное натяжение жидкой смеси [13]

$$\gamma = -\frac{k_B T}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \sum_{ij} \frac{d\rho_i(x)}{dx} \frac{d\rho_j(x')}{dx'} \iint dy_{12} dz_{12} (y_{12}^2 + z_{12}^2) C_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (3.68)$$

где y_{12} и z_{12} компоненты вектора $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, лежащие в плоскости межфазной поверхности.

Кажущаяся простота формулы (3.68) не должна вводить в заблуждение: чтобы найти поверхностную энергию, надо не только найти корреляционную функцию $C_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, но и определить профили плотности, то есть решить интегродифференциальные уравнения (3.66). Различные примеры использования соотношения (3.68) для нахождения поверхностного натяжения по формуле (3.68) приведены в [12].

Другие точные формулы для расчета поверхностного натяжения смесей можно найти в [10]. Расчет по ним, однако, является не менее сложным, чем расчет по формуле (3.68).

3.5. РАСТВОРЫ НЕИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Чисто формально можно считать, что рассмотренные выше результаты пригодны и для растворов поверхностно-активных веществ. И практика показывает, что адсорбционное поведение большого числа поверхностно-активных веществ можно описать, используя упоминавшиеся выше уравнения Шишковского и Ленгмюра. Эти уравнения выше были получены в предположении отсутствия взаимодействия между молекулами в адсорбционных слоях. Учет взаимодействия несколько модифицирует эти уравнения. Впервые учет влияния взаимодействия на уравнение состояния адсорбционных слоев был проведен феноменологически Фрумкиным [14]. Полученное им уравнение выглядит следующим образом (здесь под вторым компонентом подразумевается поверхностно-активное вещество, под первым — растворитель; индексы опущены, что не должно привести к недоразумениям):

$$\gamma = \gamma_0 + k_B T \Gamma_{\infty} \ln(1 - \Gamma/\Gamma_{\infty}) - \beta_F \Gamma^2, \quad (3.69)$$

где параметр β_F учитывает взаимодействие молекул в адсорбционном слое; γ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя.



Это уравнение следует из уравнения (2.8), если учесть, что коэффициент активности молекул воды в адсорбционном слое имеет при учете взаимодействия вид [15]:

$$k_B T \ln f_1^s = a^s \beta_F \Gamma^2. \quad (3.70)$$

Уравнение Фрумкина вытекает и из первого равенства (3.63) при учете того факта, что концентрация поверхностно-активных веществ в поверхностном слое существенно больше их концентрации в объеме раствора ($x_2^s \gg x_2$). Тогда при введении соответствующих обозначений первое уравнение (3.63) переходит в уравнение Фрумкина (3.69).

Уравнению (3.69) соответствует и собственная изотерма адсорбции на жидкой поверхности. Эта изотерма может быть получена следующим образом. Используя для химического потенциала растворенного вещества выражение (3.17) и формулу Гиббса (3.16), имеем

$$d\gamma = -\Gamma k_B T \frac{dc}{c}. \quad (3.71)$$

Дифференцируя выражение (3.69), находим

$$d\gamma = -k_B T \frac{1}{1 - \Gamma/\Gamma_\infty} d\Gamma - 2\beta_F \Gamma d\Gamma. \quad (3.72)$$

Приравниваем правые части равенств (3.71) и (3.72)

$$-k_B T \frac{1}{1 - \Gamma/\Gamma_\infty} d\Gamma - 2\beta_F \Gamma d\Gamma = -\Gamma k_B T \frac{dc}{c}. \quad (3.73)$$

Поделив на Γ , можно проинтегрировать это равенство, что дает

$$K_H c = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \exp\left(\frac{2\beta_F \Gamma}{k_B T}\right), \quad (3.74)$$

где мы выбрали постоянную интегрирования K_H таким образом, чтобы она совпала с постоянной адсорбции Генри (см. гл. 7) при записи изотермы адсорбции Генри в виде

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = K_H c. \quad (3.75)$$

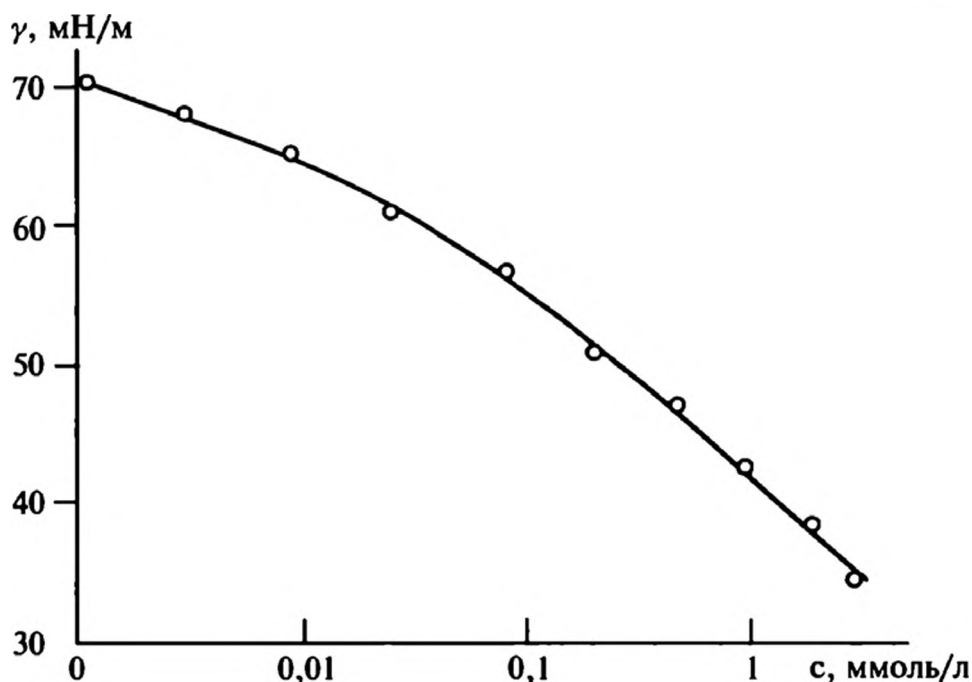
Легко видеть, что уравнению Генри отвечает случай отсутствия взаимодействия между адсорбированными молекулами $\beta_F = 0$ и неограниченной емкости монослоя, когда всегда $\Gamma_\infty \gg \Gamma$.

Уравнение Фрумкина достаточно хорошо описывает экспериментальные данные для большого класса поверхностно-активных веществ. Это показано на рис. 3.5, где приведены данные по измерению поверхностного натяжения водных растворов нонилового эфира октаэтиленгликоля. Видно,



Рис. 3.5. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водного раствора нонилового эфира октаэтиленгликоля:

точки — эксперимент;
кривая — расчет по формуле Фрумкина [16]



что уравнение Фрумкина воспроизводит экспериментальные зависимости по поверхностному натяжению в широком диапазоне концентраций растворов, на котором величина поверхностного натяжения изменяется практически в два раза, то есть далеко за пределами линейной области, когда взаимодействие между адсорбированными молекулами уже играет существенную роль. Следует отметить, что уравнение Фрумкина (при соответствующей его модификации) оказывается эффективным и в случае сложных растворителей и ионных поверхностно-активных веществ [16, 17].

В табл. 3.1 приведены параметры уравнения (3.74), полученные [16] для гомологического ряда эфиров общей формулы $C_n E_k$, где n характеризует длину углеводородного радикала (число $-\text{CH}_2$ -групп), а k — число оксиэтиленовых групп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$. Расхождение теоретических и экспериментальных значений поверхностного натяжения при этом не превышает нескольких процентов.

Таблица 3.1. Параметры уравнения Фрумкина для водных растворов гомологического ряда эфиров октаэтиленгликоля

Поверхностно-активное вещество	$\Gamma_{\infty} \times 10^{-17}, \text{м}^{-2}$	$K_H \times 10^{23}, \text{м}^3$	$\beta_F \times 10^{16} \text{ Дж} \cdot \text{м}^2$
$C_9 E_8$	16,9	$1,34 \times 10^2$	1,05
$C_{10} E_8$	16,4	$6,31 \times 10^2$	1,22
$C_{11} E_8$	18,19	$1,34 \times 10^3$	1,38
$C_{12} E_8$	16,9	$3,65 \times 10^3$	1,66
$C_{13} E_8$	19,8	$6,80 \times 10^3$	1,53
$C_{14} E_8$	22,9	$16,0 \times 10^3$	1,91
$C_{15} E_8$	34,9	$66,4 \times 10^3$	3,26



В монослоях растворимых поверхностно-активных веществ также могут происходить фазовые переходы, подобные обсуждавшимся в предыдущей главе. Они связаны и с образованием агрегатов молекул поверхностно-активных веществ, то есть с переходом типа газ/жидкость, и с переориентацией молекул на поверхности субфазы. Эти переходы более ярко выражены для ионных поверхностно-активных веществ, поэтому мы их рассмотрим ниже. Сейчас же обсудим одно важное правило, установленное для гомологов поверхностно-активных веществ.

3.6. ПРАВИЛО ТРАУБЕ

При исследовании адсорбции из разбавленных водных растворов ряда гомологов цепочечных органических молекул Траубе показал [18] наличие некоторой закономерности в изменении поверхностного натяжения. Согласно этой закономерности концентрация гомологов в слабых растворах, соответствующая одинаковому понижению поверхностного натяжения, уменьшается втрое при удлинении углеводородной цепи на одну CH_2 -группу. Ленгмюр установил [19], что правило Траубе можно записать в форме

$$W_n = W_0 + 625n,$$
 (3.76)

где W_n — работа переноса (в калориях) моля молекул, содержащих n CH_2 -групп из объема на поверхность; W_0 — постоянная для данного класса веществ, зависящая от типа головной группы (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Эмпирическая постоянная в формуле Траубе*

Гомологический ряд	Головная группа	W_0 , калорий
Одноосновные кислоты	COOH	437
Спирты	CH_2OH	575
Эфиры	CH_2NH_2	470
Амиды	CONH_2	−510

Ленгмюр также показал, что правило Траубе можно переформулировать в виде

$$W_n - W_{n-1} = RT \ln 3,$$
 (3.77)

* При температуре 15 °С.



где R — универсальная газовая постоянная. При этом он полагал, что углеводородные «хвосты» молекул лежат в плоскости поверхности воды. Этому правилу можно дать достаточно простую интерпретацию [20], чего в работе Ленгмюра сделано не было.

Для работы переноса молекул можно записать следующее выражение:

$$W_n = \Delta F_n = \Delta H_n - T \Delta S_n, \quad (3.78)$$

где ΔF_n — изменение свободной энергии; ΔH_n — изменение энтальпии и ΔS_n — изменение энтропии при переносе молекулы из объема раствора на поверхность. Известно, что теплоты растворения молекул, содержащих углеводородные «хвосты», практически не зависят от длины углеводородного хвоста и определяются в основном строением головной группы. То есть можно считать, что $\Delta H_n = \Delta H_{n-1}$. Это позволяет записать следующее соотношение:

$$W_n - W_{n-1} = \Delta H_n - T \Delta S_n - (\Delta H_{n-1} - T \Delta S_{n-1}) = T(\Delta S_n - \Delta S_{n-1}). \quad (3.79)$$

В [20] предполагается, что для молекул, находящихся в водной фазе, вращение вокруг связей С—С затруднено из-за сил вязкого трения. При переходе же на поверхность силы вязкого трения существенно ослабевают и у молекул открывается возможность свободного вращения вокруг этих связей. При допущении такого вращения каждая дополнительная CH_2 -группа вводит три новые конфигурации. При равной вероятности этих конфигураций энтропия увеличивается на величину $R \ln 3$. В результате мы приходим к следующему соотношению между энтропиями:

$$\Delta S_n - \Delta S_{n-1} = R \ln 3, \quad (3.80)$$

что приводит к правилу Траубе (3.77). К этому же результату приводит [20] и квантово-механический расчет разности энтропий углеводородных «хвостов» различной длины.

3.7. РАСТВОРЫ ИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

На практике гораздо больше распространены ионные поверхностно-активные вещества, то есть молекулы, диссоциирующие в растворах, как правило водных. Диссоциации подвергается головная группа, в результате «хвосты» поверхностно-активных молекул оказываются связанными с заряженным фрагментом головной группы и выносят их к поверхности, где формируется слой из одноименных зарядов (рис. 3.6). Этот слой подтягивает к себе ионы противоположного знака (противоионы) и отталкивает ионы того же знака (коионы), и у межфазной поверхности формируется сложное пространственное распределение ионов. Детально структуру такого распределения мы рассмотрим позже, при анализе адсорбции на твердых поверх-

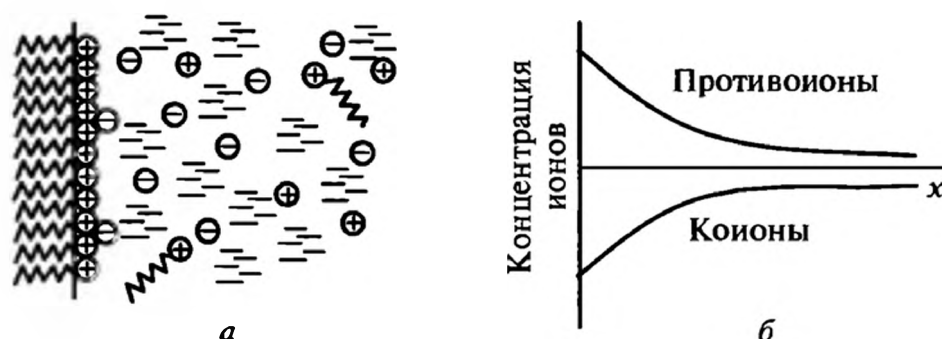


Рис. 3.6. Структура адсорбционного слоя раствора ионных поверхностно-активных веществ (а) и распределение концентраций ионов вблизи поверхности (б)

ностях. Здесь же покажем влияние зарядов на поверхностное натяжение растворов. Это влияние частично было рассмотрено в разд. 3.3. В целом же проблема определения поверхностного натяжения и величины адсорбции растворов ионных поверхностно-активных веществ является довольно сложной, а вывод соответствующих выражений не всегда однозначен и нетривиален, поэтому мы ограничимся лишь конечными формулами.

Впервые расчет поверхностного натяжения для ионных поверхностно-активных веществ был проведен Дэвисом [21] с целью объяснить наблюдавшееся в экспериментах сильное изменение поверхностного натяжения при введении добавок соли в раствор. Это выражение выглядит следующим образом:

$$\gamma_0 - \gamma = \frac{k_B T \Gamma_\infty \Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} + \sqrt{\frac{8\epsilon_e I (k_B T)^3}{\pi e^2}} \left[\operatorname{ch} \left(\frac{e \psi_0}{2k_B T} \right) - 1 \right], \quad (3.81)$$

где Γ — величина адсорбции поверхностно-активного вещества; Γ_∞ — ее предельное значение; ψ_0 — потенциал поверхности;

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i. \quad (3.82)$$

При выводе этого выражения Дэвис рассматривал адсорбированные молекулы как двумерный газ и учел электростатическое отталкивание между ними.

Следует, однако, отметить, что формула (3.81) демонстрирует лишь качественное, но не количественное согласие с экспериментом. Гораздо лучше согласуется с большим числом экспериментальных данных формула, предложенная в [22]. Авторы этой работы развили термодинамическую модель, которая привела в изотерме адсорбции, сходной с изотермой Фрумкина:

$$K_H f_1 c_{1s} = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \exp \left(\frac{2\beta_F \Gamma}{k_B T} \right), \quad (3.83)$$

$$c_{1s} = c_1 \exp \left(-\frac{z_1 e \psi_0}{k_B T} \right),$$

где c_1 , c_{1s} — концентрации молекул поверхностно-активных веществ в объеме раствора и на межфазной поверхности; f_1 — их коэффициент активнос-



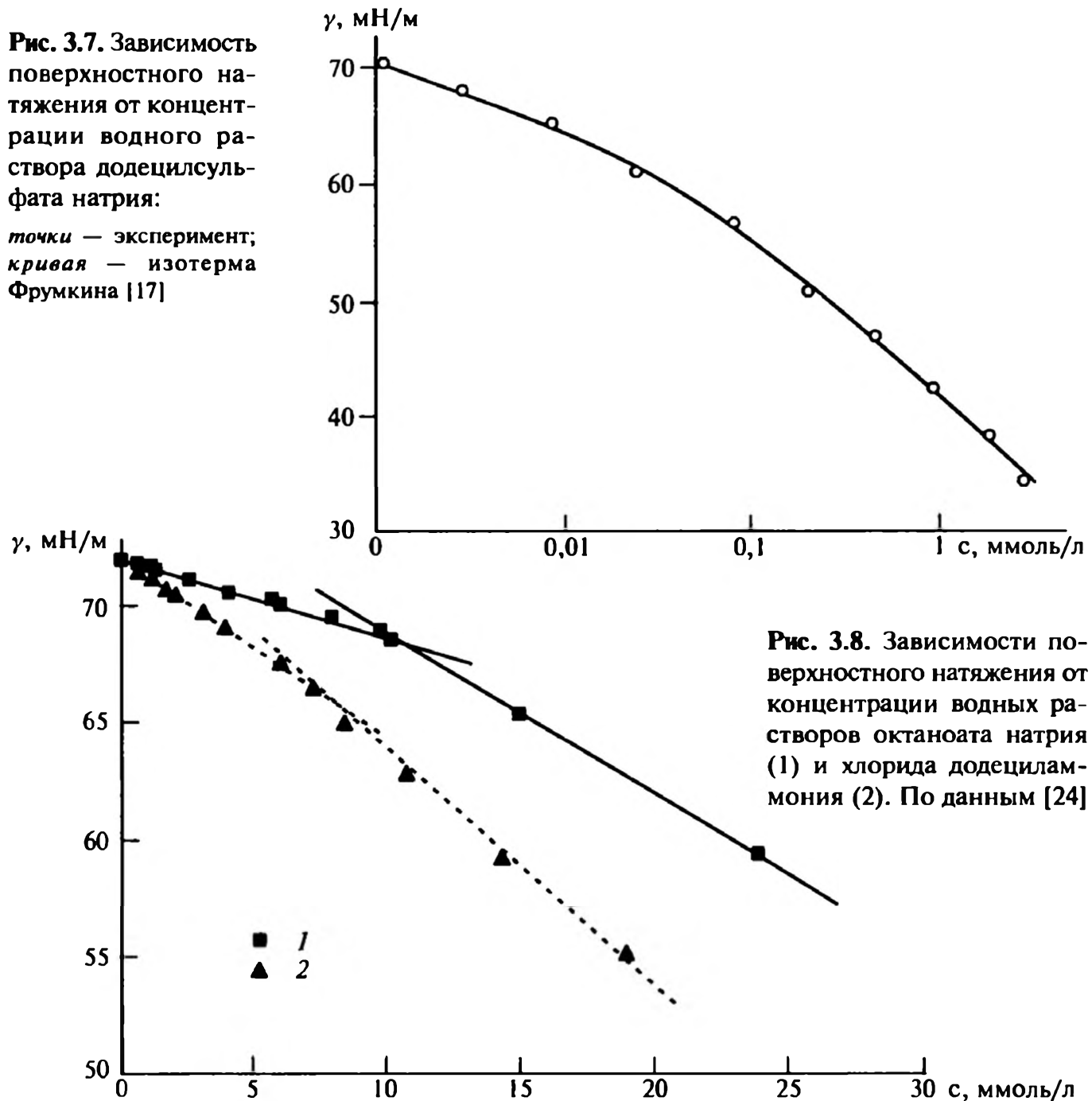
ти. Этой изотерме адсорбции соответствует следующее выражение для поверхностного натяжения:

$$\gamma_0 - \gamma = -k_B T \Gamma_\infty \left(\left[\ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - \beta_F \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right)^2 \right] + \sqrt{\frac{8\epsilon_\epsilon I (k_B T)^3}{\pi e^2}} \left[\operatorname{ch} \left(\frac{e\psi_0}{2k_B T} \right) - 1 \right] \right). \quad (3.84)$$

Таким образом, изотерма Фрумкина хорошо описывает и адсорбционное поведение ионных поверхностно-активных веществ, что продемонстрировано на рис. 3.7. В этом плане хорошее совпадение формулы (3.84) не является столь удивительным. Хотя, как отмечалось в [23], при выводе выражения (3.84) пренебрегали эффектом связывания противоионов, что приводит к существенному повышению потенциала поверхности в модели [22]. Учет связывания противоионов осуществлен в [23], где приведены выражения для поверхностного натяжения, уточняющие зависимость (3.84).

Рис. 3.7. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водного раствора додецилсульфата натрия:

точки — эксперимент;
кривая — изотерма Фрумкина [17]





Следует отметить, что все рассмотренные выше теоретические модели не учитывают еще одного важного обстоятельства — наличие фазовых переходов в адсорбционных слоях, связанных с переориентацией «хвостов» молекул поверхностно-активных веществ; реально учитывается только переход типа газ/жидкость. Вместе с тем, современные экспериментальные данные позволяют выявить такие переходы и в монослоях растворимых поверхностно-активных веществ. В качестве примера на рис. 3.8 приведены зависимости поверхностного натяжения от концентрации, на которых четко видно наличие изломов, указывающих на фазовые переходы в монослоях. Построение микроскопической теоретической модели таких фазовых переходов — дело довольно сложное, поэтому для их описания все еще продолжают использоваться феноменологические подходы [17, 24, 25].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения жидкостей. М.: ИИЛ, 1963.
2. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия. 1967.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
4. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 2. М.: Наука, 1975.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 2002.
6. Onsager L., Samaras N.N.T. // J. Chem. Phys., 1934. V. 2. P. 528.
7. Мельвин-Хьюз Э.Х. Физическая химия. Т. 2. М.: ИИЛ, 1962.
8. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1971.
9. Giggenheim E.A. // Trans. Faraday Soc. 1945. V. 41. P. 150.
10. Croxton C.A. Statistical Mechanics of the Liquid Surfaces. Chichester: John Wiley&Sones, 1980.
11. Пригожин И. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990.
12. Telo da Gama M.M., Evans R. // Faraday Symposia Chem. Soc. 1981. № 16. P. 45.
13. Evans R., Sluckin T. // J. Mol. Phys. 1980. V. 40. P. 229.
14. Frumkin A.N. // Z. Phys. 1926. B. 35. S. 792.
15. Lucassen-Reynders E.N. // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 41. P. 156.
16. Karakashev S., Manev E.D. // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 248. P. 477.
17. Fainerman V.B., Miller R., Akseneko E.V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2002. V. 96. P. 339.
18. Traube I. // Ann. Chem. Liebigs. 1981. B. 265. S. 27
19. Langmuir I.J. // Am. Chem. Soc. 1917. V. 38. P. 1948.
20. Aranow R.H., Witten L. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 405.
21. Davies J.T. // Pros. Royal Soc. London. 1951. V. 208. P. 224.
22. Borwakar R.P., Wasan D.T. // Chem. Eng. Sci. 1988. V. 43. P. 1323.
23. Kralchevsky, Danov K.D., Broze G., Mehreteb A. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 2351.
24. Fainerman V.B., Miller R. // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 232. P. 254.
25. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 149.

4.1. МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ РАСТВОРОВ

Поведение межфазной границы, разделяющей две несмешивающиеся жидкости, во многом подобно поведению поверхности раздела жидкость/пар. Все термодинамические соотношения, рассмотренные выше, остаются в силе. Так же как ранее, решается вопрос о положении разделяющей поверхности и соответствующим образом определяются поверхностные избытки для всех термодинамических величин. Легко проводится и обобщение на случай, когда в контакт приведены не чистые несмешивающиеся жидкости, а растворы, в том числе и содержащие поверхностно-активные вещества.

Некоторые особенности поведения этой системы будут отмечены в данной главе. Эти особенности относятся главным образом к случаю, когда помимо контактирующих жидких фаз необходимо принимать во внимание наличие еще и третьей, паровой фазы, что отвечает типичной практической ситуации.

Начнем же мы с простейшего случая, когда между собой контактируют две несмешивающиеся жидкости α и β . Поскольку растворимость одной жидкости в другой хотя и может быть достаточно малой, но всегда является конечной, то можно рассматривать эти две жидкости как два контактирующих низкоконцентрированных раствора: раствор жидкости β в жидкости α и раствор жидкости α в жидкости β (будем называть эти растворы соответственно фазами α и β). Состояние системы можно охарактеризовать, задав концентрацию жидкости β в двух сосуществующих растворах, в одном из которых она чрезвычайно мала $c_\alpha \ll 1$, а в другом — велика $c_\beta \approx 1$ (рис. 4.1).

Для описания межфазной поверхности, разделяющей несмешивающиеся жидкости, разработаны микроскопические модели [1—4], однако их практическая реализация сталкивает-

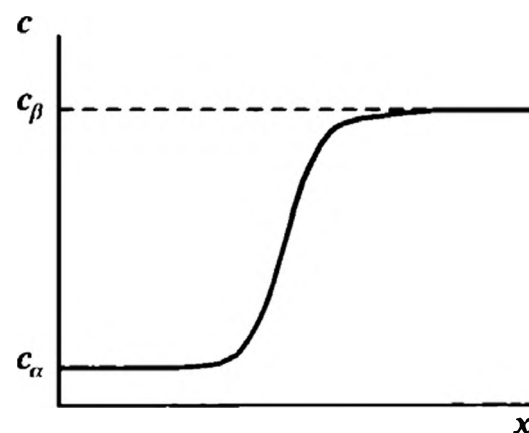


Рис. 4.1. Профиль концентрации при контакте двух несмешивающихся жидкостей



ся со значительными вычислительными трудностями, поэтому все еще довольно часто используются феноменологические подходы, подобные рассмотренному в гл. 1. Для контактирующих несмешивающихся жидкостей расчет межфазных характеристик в рамках такого подхода был проведен Каном и Хиллардом [5]. Изложим его основные моменты.

Избыточная свободная энергия межфазной поверхности записывается в виде

$$F_s = A \int_{-\infty}^{\infty} \left[\Delta\Psi(c(x)) + \frac{\chi}{2} \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dx, \quad (4.1)$$

где x — нормальная к межфазной поверхности координата, отсчитываемая от этой поверхности; A — площадь межфазной поверхности; c — локальная концентрация; $\Delta\Psi(c(x))$ — локальная избыточная свободная энергия неоднородного флюида; χ — положительная постоянная.

Обозначим через μ_α , μ_β равновесные химические потенциалы молекул жидкостей α и β в фазах α или β (в разных фазах химические потенциалы, очевидно, совпадают). В [5] предложено для избыточной свободной энергии использовать выражение:

$$\Delta\Psi(c) = c\mu_\beta(c) + (n_v - c)\mu_\alpha(c) - [c\mu_\beta(c) + (n_v - c)\mu_\alpha(c)], \quad (4.2)$$

где n_v — число молекул в единице объема, считающееся постоянным для данной системы. Здесь учтено, что в данной системе постоянны давление и объемы, поэтому локальная свободная энергия определяется только локальными химическими потенциалами $\mu_\alpha(c)$, $\mu_\beta(c)$ и концентрациями компонентов.

Повторяя процедуру, описанную в первой главе, приходим к следующим уравнениям и выражениям, определяющим свойства межфазной границы. Уравнение для равновесного профиля концентрации таково:

$$\Delta\Psi(c) = \frac{1}{2} \chi \left(\frac{dc}{dx} \right)^2, \quad (4.3)$$

а поверхностное натяжение имеет вид

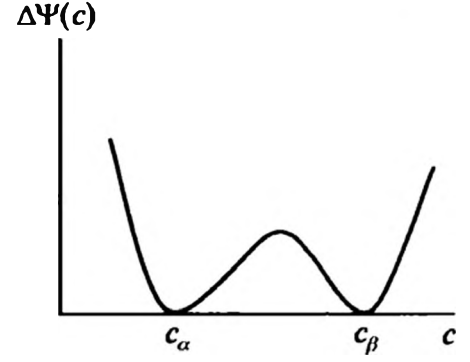
$$\gamma = \chi \int_{c_\alpha}^{c_\beta} \sqrt{2 \Delta\Psi(c) / \chi} dc, \quad (4.4)$$

и задача стоит в определении конкретного вида величины $\Delta\Psi(c)$.

Рассмотрим, следуя [5], сначала систему вблизи критической температуры расслоения T_c , выше которой две жидкости начинают смешиваться и система становится однородной с концентрацией c_c . Раскладывая свободную энергию (4.2) вблизи критической точки в ряд Тейлора по параметрам $T_c - T$ и $c - c_c$, получаем

$$\begin{aligned} \Delta\Psi(c) = & -\beta_c(T_c - T)[(c - c_c)^2 - (c_\beta - c_c)^2] + \\ & + \nu_c[(c - c_c)^4 - (c_\beta - c_c)^4] + \dots, \end{aligned} \quad (4.5)$$

Рис. 4.2. Зависимость избыточной свободной энергии от концентрации раствора



где

$$\beta_c = \frac{\partial^2}{\partial T \partial c^2} [c\mu_\beta(c) + (n_v - c)\mu_\alpha(c)],$$

$$\nu_c = \frac{\partial^4}{\partial c^4} [c\mu_\beta(c) + (n_v - c)\mu_\alpha(c)]$$
(4.6)

есть положительные постоянные. Здесь учтено, что при $c = c_\alpha, c_\beta$ величина $\Delta\Psi(c)$ должна обращаться в нуль и в силу симметрии системы нечетные производные по концентрации зануляются.

Поскольку в точках $c = c_\alpha, c_\beta$ свободная энергия должна не только обращаться в нуль, но и иметь локальные минимумы (рис. 4.2), то из условия экстремальности свободной энергии (4.5) в этих точках находим

$$(c_\beta - c_c)^2 = \frac{\beta_c}{2\nu_c} (T_c - T). \quad (4.7)$$

Подстановка этого выражения в разложение (4.5) позволяет записать избыточную свободную энергию в виде

$$\Delta\Psi(c) = \nu_c [(c_\beta - c_c)^2 - (c - c_c)^2]^2. \quad (4.8)$$

Это выражение дает возможность определить величину межфазного натяжения по формуле (4.4)

$$\gamma = \sqrt{2\chi\nu_c} \int_{c_\alpha}^{c_\beta} \left((c_\beta - c_c)^2 - (c - c_c)^2 \right) dc = \frac{2}{3} \frac{\chi^{1/2} \beta_c^{3/2}}{\nu_c} (T_c - T)^{3/2}, \quad (4.9)$$

где было использовано соотношение (4.7), и профиль концентрации в граничном слое из уравнения (4.3), которое в данном случае сводится к следующему:

$$\frac{dc}{dx} = \left(\frac{2\nu_c}{\chi} \right)^{1/2} \left((c_\beta - c_c)^2 - (c - c_c)^2 \right). \quad (4.10)$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$c(x) = c_c + (c_\beta - c_c) \operatorname{th} \left\{ \left(\beta_c (T_c - T) / \chi \right)^{1/2} x \right\}, \quad (4.11)$$

а толщина граничного слоя равна

$$\xi = 2 \left[\frac{\chi}{\beta_c (T_c - T)} \right]^{1/2}. \quad (4.12)$$

Как уже отмечалось в гл. 1, показатели степени в приведенных зависимостях относятся к так называемым классическим критическим индексам. Более строгая теория критических явлений [6] дает другие значения критических индексов, которые приведены в гл. 1, а корреляционную длину, разность концентраций можно представить в виде, подобном формулам (1.69) и (1.70),

$$\xi \propto (T_c - T)^{-\nu}, \quad c_\beta - c_\alpha \propto (T_c - T)^\beta, \quad \gamma \propto (T_c - T)^\mu, \quad (4.13)$$

где критические индексы совпадают с приведенными в первой главе. Второе из этих соотношений позволяет определить зависимость поверхностного натяжения и критической длины от разности концентраций сосуществующих фаз вблизи критической точки:

$$\xi \propto (c_\beta - c_\alpha)^{-\nu/\beta}, \quad \gamma \propto (c_\beta - c_\alpha)^{\mu/\beta}. \quad (4.14)$$

4.2. ПРАВИЛО АНТОНОВА

Как уже отмечалось выше, система из двух граничащих фаз может существовать в специальных условиях. Как правило, в реальных системах всегда присутствует третья фаза — паровая (рис. 4.3). Исключить третью фазу можно, поместив обе фазы в сосуд так, чтобы они полностью заполняли его объем. Это накладывает определенные ограничения на поведение системы, которые не всегда могут быть однозначно учтены в теоретическом описании. Возможно также создать условия, когда одна фаза диспергирована в другой в виде капель (см. ниже). В этом случае, однако, межфазная поверхность уже не является плоской и необходимо принимать в внимание эффекты, связанные с ее кривизной. Присутствие же третьей фазы (которую мы назовем фазой γ) вносит существенное изменение в поведение двух несмешивающихся флюидов, поскольку в игру вступают поверхностные энергии для границ раздела α/γ и β/γ , которые радикальным образом могут изменить состояние трехфазной системы. Чтобы не рассматривать эффекты, связанные с действием сил гравитации, будем считать, что более легкая жидкость β находится над более тяжелой жидкостью α , а силы гравитации достаточно малы, чтобы сказаться на капиллярных эффектах.

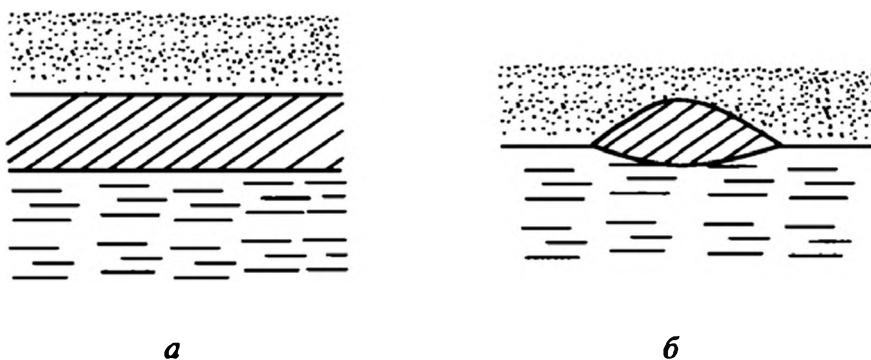


Рис. 4.3. Два возможных состояния трехфазной системы

При наличии трех контактирующих фаз система может находиться в двух состояниях, схематически изображенных на рис. 4.3. Случай, изображенный на рис. 4.3, а, отвечает ситуации, когда межфазные энергии удовлетворяют неравенству:

$$\gamma_{\alpha\gamma} \geq \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\beta\gamma}, \quad (4.15)$$

где индексы указывают, к каким двум контактирующим фазам относится соответствующее межфазное натяжение. Это неравенство означает, что межфазная энергия $\gamma_{\alpha\gamma}$ относительно велика и энергетически более выгодно, чтобы фаза β растеклась по поверхности фазы α , сформировав две межфазные поверхности α/γ и β/γ , суммарный вклад которых в энергию системы был бы меньше вклада от поверхности раздела α/γ .

Ситуации, изображенной на рис. 4.3, б, отвечает противоположное неравенство:

$$\gamma_{\alpha\gamma} < \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\beta\gamma}, \quad (4.16)$$

предполагающее, что фазе β энергетически невыгодно растекаться по фазе α и она формирует жидкую линзу. Свойства этих линз мы рассмотрим в следующем параграфе. Сейчас же обсудим более подробно условия, отвечающие рис. 4.3, а.

Антоновым было отмечено [7], что при достижении равновесия в трехфазной системе между поверхностными натяжениями выполняется равенство:

$$\gamma_{\alpha\gamma} = \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\beta\gamma}. \quad (4.17)$$

Это равенство сейчас известно как правило Антонова. Важно отметить, что это правило относится именно к условию равновесия, поскольку при наличии второй жидкости межфазная энергия первой может существенно измениться, даже при плохой взаимной растворимости жидкостей.

Если равновесие не достигнуто, то равенство (4.17) может и не выполняться. Нарушение неравенства возможно, например, до момента приведения в контакт жидкостей. Тогда величина

$$S_{\alpha\gamma}^{\beta} = \gamma_{\alpha\gamma} - (\gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\beta\gamma}) \quad (4.18)$$

называется коэффициентом растекания фазы β по межфазной поверхности α/γ . И чтобы на межфазной поверхности α/γ сформировалась пленка из фазы β , коэффициент растекания должен быть неотрицательным. В табл. 4.1 приведены данные по коэффициентам растекания ряда жидкостей по поверхности воды. Видно, что значения коэффициентов растекания варьируются в широких пределах. Однако эти значения отвечают неравновесным межфазным натяжениям.

При равновесии трехфазной системы коэффициент растекания не может быть положительным [2]. Это вытекает из следующих физических соображений. Если коэффициент растекания положителен, то межфазная по-

Таблица 4.1. Коэффициенты растекания жидкостей по поверхности воды при 20 °С

Жидкость	Коэффициент растекания, мН/м ²
Октан	0,22
Нитробензол	3,67
Толуол	6,82
Бензол	8,90
Хлороформ	13,00
Олеиновая кислота	24,60
Дибромэтилен	−3,19
Керосин	−13,60
Тетрахлорацетилен	−15,60

верхность обязательно покроется слоем из фазы β для снижения энергии границы раздела α/γ и энергии системы в целом. Значит, при равновесии в трехфазной системе граница раздела α/γ должна обязательно включать фазу β . Иначе говоря, трехфазному равновесию отвечает граница раздела α/γ , с необходимостью включающая объемную фазу β . Но тогда избыточная свободная энергия системы, относящаяся к границе раздела α/γ и приходящаяся на единицу поверхности, в точности равна $\gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\beta\gamma}$, что отвечает правилу Антонова.

Можно дать и микроскопическое обоснование правила Антонова [8]. Рассмотрим равновесную трехфазную систему в состоянии, соответствующем рис. 4.3, а. В этом состоянии имеются три равновесные однородные фазы, в которых концентрация жидкости имеет существенно разные значения: одно — отвечающее раствору жидкости β в жидкости α , другое — собственно жидкости β , в которой растворена жидкость α , и паровая фаза, содержащая пары жидкостей α и β . Поскольку имеются протяженные объемные фазы, то избыточная свободная энергия как функция некоторой концентрации имеет вид, схематически изображенный на рис. 4.4, где значения концентрации чисто условно отнесены к разным фазам в указанной последовательности. Поскольку все три фазы — объемные, то между ними можно ввести межфазные поверхности и отнести к этим поверх-

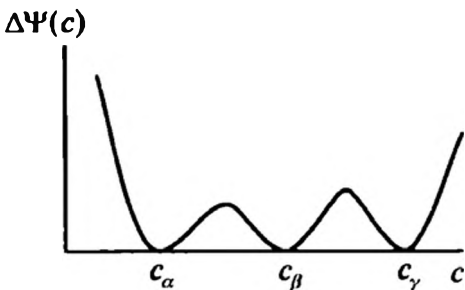


Рис. 4.4. Зависимость избыточной свободной энергии от концентрации для равновесной трехфазной системы

ностям соответствующие межфазные натяжения. Далее по стандартной схеме можно межфазные натяжения рассчитать через избытки свободной энергии, отличные от нуля вблизи межфазных поверхностей. При этом здесь можно применять приведенные выше формулы, поскольку для их вывода не использовались какие-либо специальные предположения.

Для межфазной энергии $\gamma_{\alpha\gamma}$ формула (4.4) дает

$$\gamma_{\alpha\gamma} = \chi \int_{c_\alpha}^{c_\gamma} \sqrt{2\Delta\Psi(c)/\chi} dc. \quad (4.19)$$

Даже чисто формально интеграл в правой части можно разбить на два слагаемых:

$$\int_{c_\alpha}^{c_\gamma} \sqrt{2\Delta\Psi(c)/\chi} dc = \int_{c_\alpha}^{c_\beta} \sqrt{2\Delta\Psi(c)/\chi} dc + \int_{c_\beta}^{c_\gamma} \sqrt{2\Delta\Psi(c)/\chi} dc. \quad (4.20)$$

Но стоящие в правой части слагаемые в действительности представляют собой (с точностью до множителя) межфазные энергии, соответствующие поверхностям раздела α/β и β/γ . Таким образом, мы приходим к правилу Антонова (4.17).

Выше мы рассмотрели ситуацию, когда фаза α является более плотной, чем фаза β , расположенная выше. Интересная картина наблюдается в противоположном случае в условиях, когда $\gamma_{\alpha\gamma} > \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\beta\gamma}$, то есть фазе β энергетически выгодно заполнить область между фазами α и γ , но из-за действия сил гравитации фаза β должна оказаться под фазой α . Подобная ситуация была экспериментально исследована в [9], где рассматривалось фазовое поведение метанола и циклогесана. Фазой β в данном случае являлся метанол с добавками циклогексана, а фазой α — циклогексан с растворенным в нем метанолом. Здесь фаза α имеет более низкую плотность и, казалось бы, должна располагаться над фазой β . В действительности же наблюдается картина, изображенная на рис. 4.5.

Фаза α оказывается полностью окруженной фазой β . Такому окружению способствует и хорошее смачивание стекла фазой β . Формирующаяся над фазой α пленка имеет микроскопическую толщину, составляющую несколько длин корреляции. Такие пленки следует отнести к так называемым тонким пленкам (см. гл. 10), у которых граничные слои перекрыты и объемная фаза практически отсутствует. Толщина пленки определяется многими факторами — и действием сил гравитации, и действием молекулярных сил, удерживающих фазу β на поверхности фазы α .

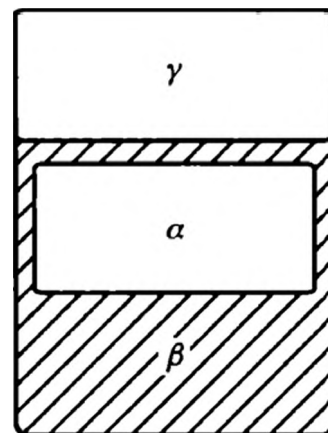


Рис. 4.5. Распределение фаз в трехфазной системе при учете действия сил гравитации



4.3. ЖИДКИЕ ЛИНЗЫ

Как уже отмечалось, если межфазные энергии удовлетворяют условию (4.16), то фаза β образует жидкую линзу. Структура этой линзы определяется плотностями сосуществующих фаз и межфазными энергиями. Начнем с рассмотрения условий равновесия на линии трехфазного контакта. На этой линии межфазные поверхности образуют двугранные углы, обозначения которых приведены на рис. 4.6. Условия равновесия можно получить, приравняв к нулю сумму проекций сил, действующих на линию трехфазного контакта, по каждой из трех плоскостей. Как видно из рис. 4.6, имеем

$$\begin{aligned}\gamma_{\alpha\gamma} + \gamma_{\alpha\beta} \cos \theta_\alpha + \gamma_{\beta\gamma} \cos \theta_\gamma &= 0, \\ \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\alpha\gamma} \cos \theta_\gamma + \gamma_{\beta\gamma} \cos \theta_\beta &= 0, \\ \gamma_{\beta\gamma} + \gamma_{\alpha\beta} \cos \theta_\beta + \gamma_{\alpha\gamma} \cos \theta_\gamma &= 0.\end{aligned}\tag{4.21}$$

Двугранные углы, построенные на линии трехфазного контакта, удовлетворяют очевидному равенству:

$$\theta_\alpha + \theta_\beta + \theta_\gamma = 2\pi,\tag{4.22}$$

поэтому одно из уравнений является лишним. Легко также заметить, что краевые углы определяются не величинами межфазных натяжений, а их отношением. Это ясно из того, что одновременное пропорциональное увеличение межфазных натяжений не изменяет условия баланса сил на линии трехфазного контакта.

Равенства (4.21) и (4.22) позволяют получить следующие простые соотношения между краевыми углами и межфазными натяжениями:

$$\begin{aligned}\frac{\gamma_{\alpha\beta}}{\gamma_{\beta\gamma}} &= \frac{\sin \theta_\gamma}{\sin \theta_\alpha}, \\ \cos \theta_\beta &= \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_{\alpha\gamma}}{\gamma_{\beta\gamma}} \frac{\gamma_{\alpha\gamma}}{\gamma_{\alpha\beta}} - \frac{\gamma_{\beta\gamma}}{\gamma_{\alpha\beta}} - \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{\gamma_{\beta\gamma}} \right).\end{aligned}\tag{4.23}$$

Другие соотношения находятся простой перестановкой индексов α, β, γ .

Соотношения (4.23) и получаемые из них перестановкой индексов показывают, что межфазные натяжения и краевые углы соотносятся как стороны и углы треугольника, изображенного на рис. 4.7. Это так называемый треугольник Неймана [2]. Поскольку в треугольнике выполняются определенные соотношения между длинами сторон: сумма длин любых двух сторон больше третьей стороны, то для соблюдения условия равновесия на линии трехфазного контакта должны выполняться определенные неравенства между межфазными натяжениями. Эти неравенства таковы:

$$\gamma_{\alpha\beta} < \gamma_{\alpha\gamma} + \gamma_{\beta\gamma}, \quad \gamma_{\beta\gamma} < \gamma_{\alpha\gamma} + \gamma_{\alpha\beta}, \quad \gamma_{\alpha\gamma} < \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\beta\gamma}.\tag{4.24}$$

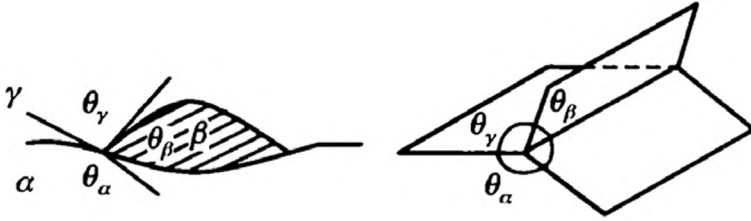


Рис. 4.6. Геометрия линзы, сформированной при контакте трех фаз

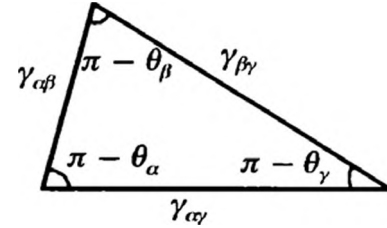


Рис. 4.7. Треугольник Неймана

Они выражают простое правило: для существования равновесного трехфазного контакта необходимо, чтобы сумма любых двух межфазных натяжений была больше третьего межфазного натяжения.

Рассмотренные выше условия относятся к ситуации, в которой действие сил гравитации в расчет не принималось. Вместе с тем достаточно

очевидно, что форма линзы будет определяться и разностью плотностей фаз α и β (если фаза γ также является жидкостью, то и ее плотностью). На рис. 4.8 представлены основные формы линз, которые наблюдались для реальных систем. Обычно всегда предполагается, что линзы образованы из двух шаровых сегментов, однако на практике, особенно для достаточно крупных линз, могут наблюдаться заметные отклонения от этой формы: на форму линзы начинает оказывать влияние гидростатическое давление. В целом строгое определение формы линзы — сложная задача.

Чтобы определить форму линзы необходимо еще два параметра — высоты сегментов линзы h_1 и h_2 (мы также используем ниже для удобства записи формул новые обозначения углов). В процессе формирования линзы объем фазы β должен быть фиксированным. Пусть этот объем равен V_l , тогда имеем следующее соотношение между высотами и радиусом линзы R_l :

$$V_l = \frac{1}{3} \pi h_1^2 (3R_1 - h_1) + \frac{1}{3} \pi h_2^2 (3R_2 - h_2), \quad (4.25)$$

где R_1, R_2 — радиусы кривизны поверхностей верхней и нижней частей линз, которые связаны с радиусом линзы уравнением:

$$R_l^2 = h_1 (2R_1 - h_1) = h_2 (2R_2 - h_2). \quad (4.26)$$

Далее, капиллярные давления, создаваемые искривленными верхней и нижней поверхностями линзы, должны быть одинаковыми, иначе на уровне контакта верхнего и нижнего сегментов будет наблюдаться скачок давления, то есть

$$\frac{2\gamma_{\beta\gamma}}{R_1} = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{R_2}. \quad (4.27)$$

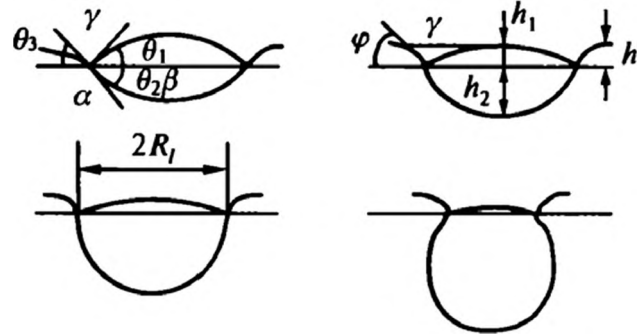


Рис. 4.8. Различные формы жидких линз



Наконец, вес линзы должен быть уравновешен архимедовой и капиллярной силами, а также избыточным гидростатическим давлением. Это условие приводит к следующему равенству (считаем фазу γ паровой и пренебрегаем ее плотностью):

$$2\pi R_l \gamma_{\alpha\gamma} \sin \theta_3 + \rho_\alpha g h \pi R_l^2 + (\rho_\alpha - \rho_\beta) g \frac{1}{3} \pi h^2 (3R_2 - h_2) = \rho_\beta g V_l, \quad (4.28)$$

где g — ускорение свободного падения; ρ_α, ρ_β — плотности соответствующих фаз. Первое слагаемое в левой части равенства (4.28) представляет собой капиллярную силу, второе связано с гидростатическим давлением на глубине h , третье — архимедова сила. Необходимо еще определить глубину погружения линзы h . Она задается уравнением, связывающим локальную кривизну поверхности раздела α/γ с гидростатическим давлением:

$$\rho g x = \gamma_{\alpha\gamma} \kappa_{\alpha\gamma}, \quad (4.29)$$

где x — расстояние от горизонтального уровня фазы α ; $\kappa_{\alpha\gamma}$ — кривизна поверхности раздела α/γ , определяемая уравнением:

$$\kappa_{\alpha\gamma} = -\frac{d\varphi}{dx} \sin \varphi + \frac{1}{r}, \quad (4.30)$$

где r — расстояние от центральной оси линзы до данной точки поверхности α/γ ; φ — угол между горизонтальной плоскостью и касательной поверхности α/γ , проходящей через центральную ось. Если радиус линзы существенно больше глубины ее погружения h , то в формуле (4.30) можно пренебречь членом $\frac{1}{r}$ и для глубины погружения можно получить простое выражение:

$$h = 2 \sqrt{\frac{\gamma_{\alpha\gamma}}{\rho_\alpha g}} \cos \frac{\theta_3}{2}. \quad (4.31)$$

Решение приведенных выше уравнений и определяет форму жидкой линзы.

4.4. САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ

Эмульсиями называют системы, в которых капли одной жидкости взвешены в другой, не смешивающейся с первой жидкости, или, как говорят, дисперсионной средой и дисперсной фазой являются несмешивающиеся жидкости. Энергия такой дисперсной системы зависит от межфазной энергии жидкостей и резко возрастает с уменьшением размера капель. Чтобы эмульсия могла существовать как устойчивая термодинамическая система, межфазное натяжение должно быть достаточно низким. Для типичных несмешивающихся жидкостей межфазная энергия обычно не является очень малой, поэтому для понижения межфазной энергии в систему

вводят дополнительный компонент (эмульгатор), который, адсорбируясь на межфазной поверхности, вызывает резкое снижение межфазной энергии.

Обычно одним из компонентов эмульсии является вода, а другим — неполярная жидкость, которую чисто условно называют маслом. В зависимости от того, какая из жидкостей является дисперсионной средой, а какая — дисперсной фазой, эмульсии подразделяются на два основных класса — эмульсии масла в воде (М/В) и эмульсии воды в масле (В/М).

Введенное в систему поверхностно-активное вещество играет двоякую роль. С одной стороны, оно снижает межфазное натяжение, с другой — является стабилизатором эмульсии. Именно, пленка поверхностно-активного вещества на поверхности капли препятствует их слиянию при столкновениях, обусловленных броуновским движением капель или их движением, связанным с течением дисперсионной среды (или, как говорят, создает структурно-механический барьер). Для повышения устойчивости эмульсии обычно подбирают специальные поверхностно-активные вещества, обеспечивающие прочный структурно-механический барьер на поверхности капель, причем этому вопросу уделяется больше внимания, чем собственно снижению межфазной энергии. При наличии прочного структурно-механического барьера эмульсия может достаточно долго существовать в метастабильном состоянии, чего обычно и добиваются на практике, а эмульгирование осуществляют путем механического (или иного) воздействия на несмешивающиеся жидкости.

У эмульсий наблюдается важный и интересный эффект, называемый обращением эмульсий или инверсией фаз. То есть при увеличении объемной доли внутренней фазы, образованной из капель, выше определенного значения происходит смена ролей жидкостей, участвующих в формировании эмульсии: дисперсная фаза превращается в дисперсионную среду, и наоборот. Для эмульсий, капли которых имеют (гипотетически) одинаковый размер, инверсия фаз должна наблюдаться при объемной доле капель, равной 0,74. Этому значению отвечает плотная упаковка капель и его превышение должно приводить к разрушению капель, и инверсии фаз. В действительности же, однако, довольно часто инверсия фаз может наблюдаться при различных объемных долях, в том числе и существенно превышающих предельное значение. Это превышение предельного значения может быть связано с различным размером капель в эмульсии или ее полидисперсностью: для полидисперсных систем предельная плотная упаковка может достигаться при более высоких объемных долях дисперсной фазы. Точка обращения фаз зависит также от температуры системы и от типа использованного поверхностно-активного вещества. Это иллюстрирует рис. 4.9, на котором показана зависимость температуры обращения фаз от объемной доли компонентов эмульсии, сформированной из воды, циклогексана и нонилового эфира полиоксиэтилена (поверхностно-активное вещество). Видно, что объемная доля дисперсной среды при инверсии может быть практически любой.

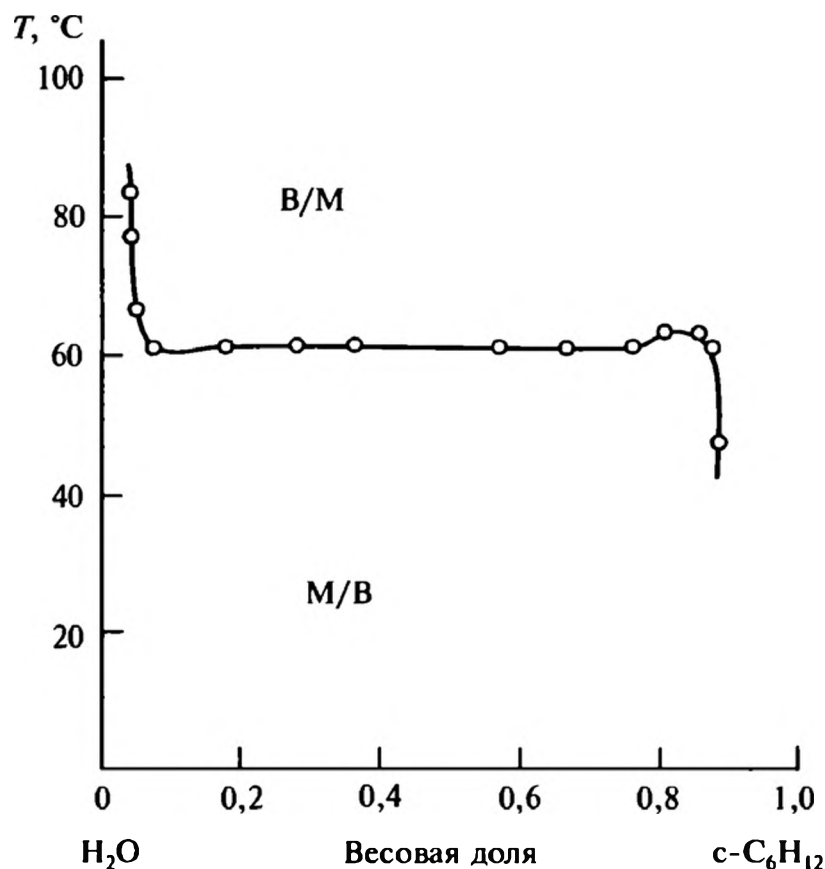


Рис. 4.9. Зависимость температуры инверсии фаз от весовой доли циклогексана [10]

Рассмотрим теперь условия, при которых происходит самопроизвольное эмульгирование. Впервые этот вопрос был исследован в работе Щукина и Ребиндера [11] для простой модели. В дальнейшем эта проблема неоднократно обсуждалась в литературе в различных приближениях [12—15]. Мы остановимся на физически прозрачном подходе основополагающей работы [11]. В этом подходе принималось, что при образовании эмульсии как бы происходят два процесса — образование новой поверхности, связанное с диспергированием одной из жидкостей, и смешение капель дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды.

Свободная энергия, связанная с образованием новой поверхности, очевидно, равна $4\pi r_d^2 \gamma n$, где r_d — радиус капель; γ — межфазное натяжение; n — число капель. Свободная энергия смешения определяется первыми двумя слагаемыми в правой части формулы (3.59), которые мы запишем в виде

$$F_{mix} = k_B T \left[n \ln \left(\frac{n}{n + N_2} \right) + N_2 \ln \left(\frac{N_2}{n + N_2} \right) \right], \quad (4.32)$$

где N_2 — число молекул дисперсионной среды. Поскольку для любых эмульсий справедливо неравенство $N_2 \gg n$, то полное изменение свободной энергии при диспергировании можно представить так:

$$\begin{aligned} \Delta F &= 4\pi r_d^2 \gamma n + k_B T \left[n \ln \left(\frac{n}{n + N_2} \right) + N_2 \ln \left(\frac{N_2}{n + N_2} \right) \right] \approx \\ &\approx 4\pi r_d^2 \gamma n - k_B T \Theta_e n, \end{aligned} \quad (4.33)$$

где параметр

$$\Theta_e = \ln \frac{N_2}{n} + 1 \approx 15 - 30$$

есть слабо изменяющаяся величина, которую можно считать постоянной.

Самопроизвольное эмульгирование будет происходить, если изменение свободной энергии будет отрицательным. Можно оценить величину, до которой следует понизить межфазную энергию, чтобы началось самопроизвольное эмульгирование. Если принять, что размер капель равен 10^{-6} см, а число капель

$$n \approx r_d^{-3} V_s,$$

где V_s — объем системы порядка 1 см^3 , то после подстановки этих значений в формулу (4.33) получаем, что межфазная энергия должна быть меньше нескольких десятых миллиньютонов на метр.

Рассмотрим изменение свободной энергии как функции размера капель. Из выражения (4.33) имеем

$$\Delta F(r_d) = \frac{4\pi\gamma V_s}{r_d} - \frac{k_B T \Theta_e V_s}{r_d^3}. \quad (4.34)$$

Три возможных варианта хода величины $\Delta F(r_d)$ показаны на рис. 4.10. Кривая 1 относится к случаю системы, самопроизвольное эмульгирование в которой невозможно, кривая 2 — к смешивающимся жидкостям: в ней эмульгирование идет до молекулярных размеров. Наконец, кривая 3 отвечает случаю образования устойчивой эмульсии.

Формула (4.34) не предсказывает наличие минимума и роста $\Delta F(r_d)$ при малых размерах. Чтобы такой минимум появился и не происходило взаимного растворения жидкостей, необходим резкий рост межфазной энергии при достижении каплями малых размеров. Такой рост действительно может наблюдаться в реальных системах, и связан он с тем, что, как уже говорилось, понижение давления обеспечивается добавками поверхностно-активных веществ. При фиксированном количестве введенного в систему эмульгатора после значительного уменьшения размера капель эмульгатор полностью исчерпывается и дальнейшее уменьшение размера капель возможно только при уменьшении концентрации эмульгатора на поверхности, то есть при росте, причем достаточно резко, межфазной энергии. Этим и объясняется возможность получения устойчивых эмульсий с каплями конечного размера.

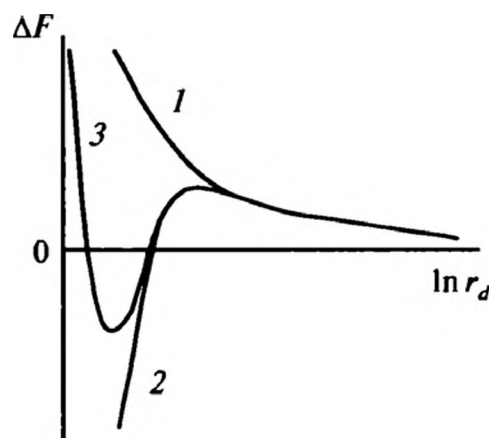


Рис. 4.10. Три возможных варианта изменения свободной энергии при уменьшении размера капель



4.5. МИКРОЭМУЛЬСИИ

В процессе самопроизвольного эмульгирования в системе вода (или раствор соли)/масло/поверхностно-активное вещество (обычно двух типов) может сформироваться своеобразная фаза, называемая микроэмульсией [16], в которой капельки воды имеют размер несколько нанометров. При этом предполагается, что микрокапельки объединены в агрегаты таким образом, что из них формируется непрерывная сетка, насквозь пронизывающая фазу микроэмульсии. Это могут быть как капли масла, диспергированные в водной фазе, так и капли воды, диспергированные в масле. При определенных условиях микроэмульсионная фаза представляет собой так называемую бинепрерывную фазу, в которой фазы воды и масла распределены по тонким каналам неправильной геометрии, разделенным слоем поверхностно-активного вещества (такую фазу можно представить как обычную резиновую губку, в которой, например, воду представляет резина, а масло — воздушные поры).

Классификация микроэмульсий была проведена Винзором, который выделил три основных состояния, изображенные на рис. 4.11. Это двухфазные системы, при которых микроэмульсия контактирует с органической (WI) или водной (WII) фазами, и трехфазная система, в которой микроэмульсия контактирует как с органической, так и водной фазами (WIII). При изменении температуры, концентрации соляного раствора или соотношения компонентов поверхностно-активных веществ возможны переходы между винзоровскими системами. Идеальные диаграммы винзоровских систем для тройных смесей вода (В)/масло (М)/поверхностно-активное вещество (ПАВ) представлены на рис. 4.12.

Проследим изменение состояния системы при движении по горизонтальным линиям 1, 2 и 3 на фазовой диаграмме рис. 4.12, б. Когда концентрация поверхностно-активного вещества велика, то всю систему занимает микроэмульсионная фаза. При движении слева направо по линии 1 микроэмульсия капле масла в воде переходит в микроэмульсию капле воды в масле. Такой переход детектируется по резкому изменению проводимости системы (предполагается, что водная фаза является проводящей, а масляная — нет). При этом на промежуточном этапе формируется бинепрерывная фаза,

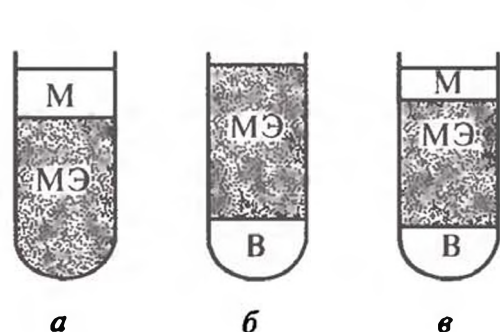


Рис. 4.11. Винзоровские системы:
а — Винзор-I (WI); б — Винзор-II (WII); в — Винзор-III (WIII);
МЭ — микроэмульсия

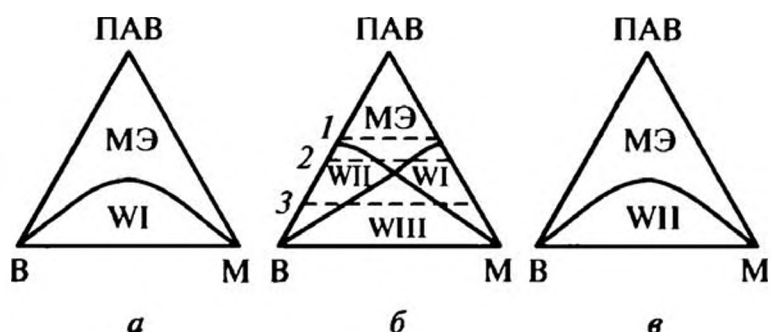


Рис. 4.12. Идеальные тройные диаграммы винзоровских систем:
а — WI, б — WII, в — WIII

а резкое падение проводимости происходит после превращения бинепрерывной фазы в капельную.

При движении по линии 2 сначала образуется система Винзор-II, которая переходит ростом содержания масла в однородную микроэмульсионную, представляющую дисперсию капель масла в водной среде. С ростом концентрации масла здесь также через образование бинепрерывной фазы идет переход к дисперсии капель воды в масле. Дальнейшее повышение содержания масла приводит к расслоению системы на микроэмульсионную и масляную фазы с формированием системы Винзор-I.

Наконец, при движении по линии 3 последовательно реализуются состояния, отвечающие системам Винзор-II — Винзор-III — Винзор-I.

На вид фазовой диаграммы существенное влияние оказывают температура и концентрация водного раствора соли. Характер влияния температуры определяется типом используемых поверхностно-активных веществ: изменение температуры сказывается на сродстве поверхностно-активных веществ к водной и масляной фазам.

Трехфазные системы (Винзор-III) представляют большой практический интерес. Для таких состояний характерно очень низкое значение поверхностного натяжения между микроэмульсионной и водной и масляной фазами. Это обстоятельство используется в нефтедобыче, где нагнетанием микроэмульсии в нефтяной пласт достигают установления равновесия между водой и нефтью (маслом), что облегчает дальнейшее извлечение нефти.

Для поверхностного натяжения на границе раздела микроэмульсии и водной (или масляной) фазы можно написать [17] следующее выражение:

$$\gamma_m = \frac{k_B T}{r_d^2} \Theta_m, \quad (4.35)$$

где Θ_m — слабо изменяющаяся функция порядка единицы, зависящая от структуры и состава капель микроэмульсии. Поскольку для поверхностного натяжения чистых жидкостей можно использовать оценку

$$\gamma \approx \frac{k_B T}{d_m^2},$$

где d_m — размер молекул, то из формулы (4.35) следует, что при размере капель порядка $r_d \approx 100d_m$ поверхностное натяжение будет в 10^4 раз меньше поверхностного натяжения чистых жидкостей. Такое уменьшение поверхностного натяжения действительно наблюдается для микроэмульсий. Величина γ_m достаточно сильно зависит от температуры и концентрации соли в водном растворе. Это иллюстрирует рис. 4.13, на котором показаны зависимости межфазного натяжения от концентрации соли (NaCl) в водном растворе при использовании в качестве поверхностно-активных веществ додецилсульфата натрия и бутанола, а в качестве масла — толуола. Видно как низкое значение межфазного натяжения, так и изменение его на два порядка при изменении

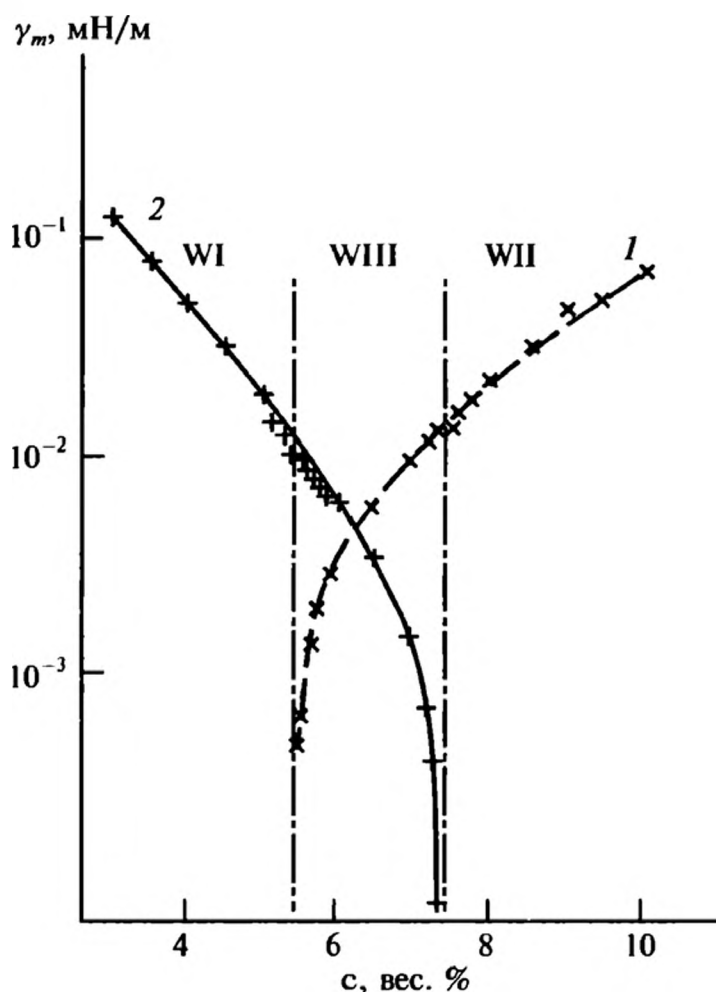


Рис. 4.13. Зависимости межфазного натяжения на границе между микроэмульсионной и водной (1) и масляной (2) фазами от концентрации соли в водной фазе [17]. Вертикальные линии разделяют различные винзоровские системы

концентрации соли в растворе. Подобным образом ведет себя и межфазное натяжение при изменении температуры.

Следует отметить, что все еще проводятся по разным направлениям [18] детальные исследования структуры микроэмульсионной фазы. Многие вопросы не прояснены в полной мере. Это связано с малостью размера капель и сложностью выявления их истинного геометрического строения. К тому же микроэмульсии — достаточно «подвижные» системы,

то есть их состояние может значительно измениться при слабых внешних воздействиях. Нужно также отметить значительное влияние используемых компонентов на состояние и строение микроэмульсионной фазы.

4.6. ЗАРЯЖЕННЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

К особым системам можно отнести контактирующие жидкие фазы, одна из которых является жидким металлом. Наибольший интерес при этом вызывает случай контакта жидкого металла и раствора электролита, поскольку он отвечает типичным электрохимическим системам, играющим важную роль в практических приложениях. В системах подобного рода проявляются так называемые электрокапиллярные явления [19], наиболее значимым из которых является наблюдаемая в эксперименте зависимость межфазного натяжения от степени электризации металла. Электрокапиллярные эффекты были обнаружены и исследованы достаточно давно: первый обстоятельный обзор по этой теме, не утративший своей значимости, был опубликован Грэхемом еще в 1947 году [20].

Первое детальное исследование электрокапиллярных эффектов было выполнено Липпманом [21]. Он выявил типичный вид электрокапиллярных кривых, представляющих собой зависимость межфазного натяжения от потенциала поверхности металла. Типичный ход электрокапиллярных кривых приведен на рис. 4.14. Видно, что по мере увеличения потенциала межфазное

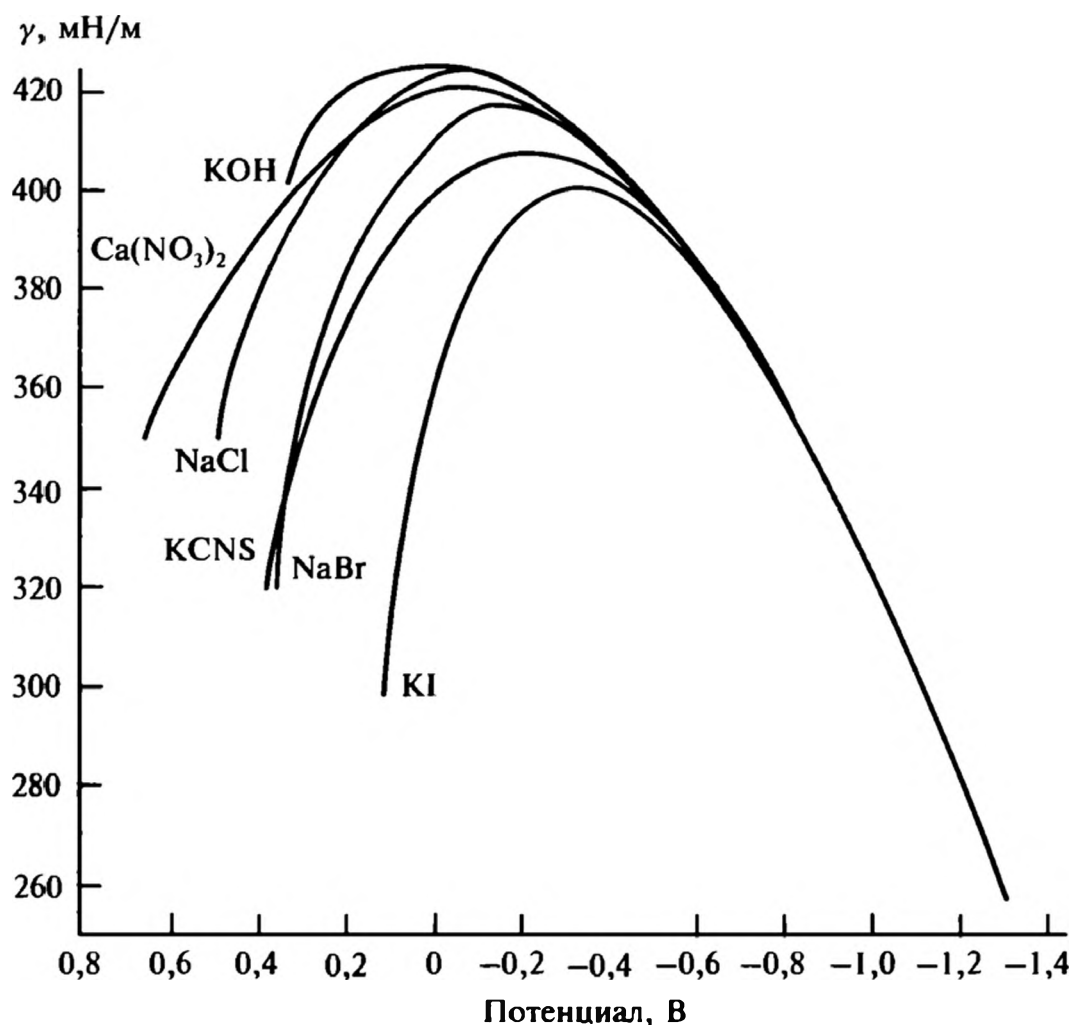


Рис. 14.14. Электрокапиллярные кривые для ртути, контактирующей с электролитами различной природы, $T = 18^\circ\text{C}$ [20]

натяжение сначала растет, а затем убывает. Вид электрокапиллярной кривой чувствителен к типу электролита, причем правая и левая ветви проявляют чувствительность к ионам разного знака: правая — к катионам, левая — к анионам. Поскольку по электрокапиллярной кривой легко установить величину изменения поверхностной свободной энергии при изменении потенциала поверхности, а также можно поверхностные избытки рассчитать по уравнению Гиббса и найти поверхностную плотность заряда, то удастся связать изменение поверхностного потенциала с величинами адсорбции и выяснить характер распределения ионов вблизи поверхности. Тем самым исследование электрокапиллярных эффектов позволяют пролить свет на структуру граничных слоев в растворах электролитов, контактирующих с металлами.

Термодинамика электрокапиллярных эффектов строится по схеме Гиббса. Однако здесь имеются некоторые особенности, достаточно подробно разобранные в [20, 22]. Мы получим основное уравнение электрокапиллярности — уравнение Липпмана, следуя схеме [22]. Прежде всего заметим, что в уравнение (3.13) мы не можем вместо химического потенциала просто подставить электрохимический потенциал $\mu_{e,i}$ для ионов. Это связано с тем, что добавление иона на поверхность или удаление с нее нарушает ее электронейтральность. В результате из поверхностного слоя металла удаляется или добавляется в него соответствующее число электронов, чтобы обеспе-



чить электронейтральность системы. Таким образом, можно считать, что электроны и ионы как бы оказываются связанными между собой. Достаточно очевидно, что вместо электрохимического потенциала ионов в правую часть уравнения (3.13) нужно добавить следующую комбинацию:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_{ei} + z_i \mu_{ee}, \quad (4.36)$$

где z_i — валентность ионов; μ_{ee} — электрохимический потенциал электронов. В результате уравнение (3.13) переходит в следующее:

$$d\gamma + \frac{S_s}{A} dT + \sum_i \Gamma_i d(\mu_{ei} + z_i \mu_{ee}) = d\gamma + \frac{S_s}{A} dT + \sum_i \Gamma_i d\mu_{ei} + \sum_i \Gamma_i z_i d\mu_{ee} = 0. \quad (4.37)$$

В последнем слагаемом в уравнении (4.37) можно заменить сумму по адсорбциям ионов на «адсорбцию» электронов $\Gamma_e = \sum_i z_i \Gamma_i$, которая определяется условиями электронейтральности для идеально поляризуемого электрода, через который невозможен переход электронов.

Электрохимический потенциал можно выразить через химический и электростатический потенциалы

$$\mu_{ei} = \mu_i + z_i e U_e^\beta, \quad (4.38)$$

где U_e^β — электростатический потенциал электролита. Следует также учесть, что электроны находятся только в металлической фазе, поэтому их электрохимический потенциал

$$\mu_{ee} = \mu_e - e U_e^\alpha, \quad (4.39)$$

где U_e^α — потенциал металлической фазы. В результате уравнение (4.37) после объединения некоторых слагаемых переходит в следующее:

$$d\gamma = -\frac{S_s}{A} dT - \sum_i \Gamma_i z_i e d(U_e^\beta - U_e^\alpha) - \sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sum_i \Gamma_i z_i d\mu_e. \quad (4.40)$$

Если ввести плотность поверхностного заряда, формируемого ионами со стороны электролита, $\sigma_s = \sum_i \Gamma_i z_i e$, то уравнение (4.40) можно переписать в виде

$$d\gamma = -\frac{S_s}{A} dT - \sigma_s d(U_e^\beta - U_e^\alpha) - \sum_{i,e} \Gamma_i d\mu_i, \quad (4.41)$$

где сумма в последнем слагаемом распространяется и на электронную компоненту. Это основное уравнение электрокапиллярности называют уравнением Фрумкина. Оно позволяет рассчитывать адсорбцию ионов на электродах. При постоянном составе электролита из него следует уравнение Липпмана:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial (U_e^\beta - U_e^\alpha)} \right)_{T, \mu_i} = -\sigma_s. \quad (4.42)$$

В уравнении (4.42) разность $U_e^\beta - U_e^\alpha$ можно заменить на приложенный к электроду потенциал ΔU_e , поскольку он отличается от этой разности на постоянную величину, зависящую от элементов системы.

Дифференцирование уравнения (4.42) по потенциалу ΔU_e определяет дифференциальную емкость двойного слоя

$$\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \Delta U_e^2} \right)_{T, \mu_i} = - \left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial \Delta U_e} \right)_{T, \mu_i} = C_d. \quad (4.43)$$

Если считать, что двойной слой ведет себя как конденсатор с постоянной емкостью, то уравнение (4.43) можно проинтегрировать, что дает для межфазной энергии следующее выражение:

$$\gamma = \gamma_{\max} - \frac{1}{2} C_d (\Delta U_e - \Delta U_{\max})^2, \quad (4.44)$$

где γ_{\max} и ΔU_{\max} — значения межфазного натяжения и потенциал в точке максимума электрокапиллярных кривых. Кривая, задаваемая уравнением (4.44), имеет форму параболы, что соответствует экспериментальным данным, представленным на рис. 4.14. Точки максимума электрокапиллярных кривых приходятся примерно на одно и то же значение потенциала $\Delta U_{\max} = -0,48$ В. Постоянство этой величины у ряда систем говорит о том, что для них отсутствуют дополнительные (помимо электростатических) факторы, влияющие на адсорбцию ионов, или, как говорят, отсутствуют эффекты специфической адсорбции (более подробно см. гл. 9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения жидкостей. М.: ИИЛ, 1963.
2. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
3. Martynov G.A. Fundamental Theory of Liquids. Bristol: Adam Hilger, 1992.
4. Croxton C.A. Statistical Mechanics of the Liquid Surfaces. Chichester: John Wiley & Sons, 1980.
5. Cahn J.W., Hillard J.E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 258.
6. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
7. Antonov G.M. // Kolloid Z. 1932. B. 59. S. 7.
8. Widom B. // Faraday Symposia of the Chemical Society. № 16. 1981. P. 7.
9. Moldover M.R., Cahn J.W. // Science. 1980. V. 207. P. 1073.
10. Shinoda K. J. // Colloid Interface Sci. 1967. V. 24. P. 4.
11. Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1958. Т. 20. С. 645.
12. Русанов А.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. С. 573.



13. Русанов А.И., Куни Ф.М., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. С. 735.
14. Русанов А.И., Куни Ф.М., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. С. 744.
15. Перцов А.В. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 508.
16. Микроэмульсии. Структура и динамика / Под ред. С.Е. Фриберга и П.М. Ботореля. М.: Мир, 1990.
17. Ланжевен Д. Микроэмульсии. Структура и динамика / Под ред. С.Е. Фриберга и П.М. Ботореля. М.: Мир, 1990. С. 257.
18. Sjoblom J., Lindberg R., Friberg S.E. // Adv. Colloid Interface Sci. 1996. V. 95. P. 125.
19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Наука, 1983.
20. Graham D. // Chem. Rev. 1947. V. 41. P. 441.
21. Lippmann G. // Ann. Chim. Phys. 1875. B. 5. S. 494.
22. Graham D., Whitney R.B. // J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 64. P. 1548.

5.1. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Образование новой поверхности в твердых телах — процесс более сложный, чем изменение поверхности жидких сред. При деформации жидкостей, приводящей к образованию новой поверхности, структура объемной фазы не изменяется: изменению подвергаются лишь та часть жидкости, которая переходит в поверхностную фазу. Для твердых тел возможны процессы, при которых образование новой поверхности может затрагивать и объемную фазу. Это было отмечено еще Гиббсом [1], указавшим, что можно выделить два основных способа формирования новой поверхности твердого тела. В первом способе образуется поверхность, идентичная по своей природе первоначальной. Такой способ реализуется, например, при расколе твердого тела. Поскольку на раскалывание поверхности затрачивается определенная работа, то свободная энергия системы должна возрасти на величину, пропорциональную этой поверхности, что позволяет написать следующее термодинамическое соотношение:

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma dA, \quad (5.1)$$

где величина γ называется поверхностным натяжением. Она определяется через производную свободной энергии

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V, T, N_i}. \quad (5.2)$$

Второй способ изменения поверхности связан с растяжением твердого тела. Отличие от первого способа состоит том, что в данном случае число поверхностных атомов остается неизменным, а изменяется расстояние между ними. Предположим, что затрачиваемая на деформацию работа полностью описывается в рамках теории упругости [2]. Тогда изменение свободной энергии, связанное с деформацией, может быть записано в виде

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{k, m} \int \sigma_{km}^b du_{km}^b dV + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_{k, m} \sigma_{km}^s du_{km}^s, \quad (5.3)$$

где σ_{km}^s и u_{km}^s — компоненты тензоров поверхностного напряжения и деформации; σ_{km}^b , u_{km}^b — тензор напряжений и деформаций в объеме. Интегрирование проводится по всему объему, и мы оставили член $-pdV$, относящийся к контактируемой с твердым телом газовой или жидкой фазе. Тензор поверхностных напряжений определяется следующим образом: проведем плоскость перпендикулярно к поверхности, пусть нормаль к этой поверхности направлена по оси k , тогда σ_{km}^s представляет собой силу, действующую со стороны атомов на единицу длины линии пересечения плоскости и поверхности в направлении m . Мы выделили стандартным образом поверхностные напряжения, введя их через соотношение:

$$\sigma_{km}^s = \int_{-\infty}^{+\infty} (\sigma_{km}(x) - \sigma_{km}^b(x)) dx, \quad (5.4)$$

где σ_{km} — истинный тензор напряжений в твердом теле; σ_{km}^b — тензор напряжений в объеме твердого тела, экстраполированный непосредственно до поверхности. Тензор деформации связан с изменением поверхности простым соотношением [2]:

$$\frac{dA}{A} = \sum_{km} du_{km} \delta_{km}, \quad (5.5)$$

где δ_{km} — символ Кронекера. Тогда видно, что последнее слагаемое в выражении (5.3) определяет изменение свободной энергии при изменении площади поверхности при деформации.

Имеется определенная связь между величинами γ и σ_{km}^s . Получим ее, следуя работе [3]. Рассмотрим куб с ребрами единичной длины, ориентированными по осям трехмерной системы координат x, y, z . Проведем следующие деформационные операции с кубом. Растянем его обратимо вдоль оси x , удлинив соответствующие ребра на малую величину Δx . Ребра, направленные по оси y , оставим неизменными, а ребра, направленные по оси z , могут подвергнуться при этом изменению: они могут укоротиться на некоторую величину. Пусть затраченная на деформацию работа равна R_{def1} . Рассечем теперь деформированный куб на две части плоскостью, параллельной плоскости xOy . Затрачиваемая на это работа будет равна

$$R_{sec1} = 2(\gamma + \Delta\gamma)(1 + \Delta x),$$

где мы учли, что в результате деформации поверхностное натяжение могло измениться на величину $\Delta\gamma$ и при разрезании образуются две новые поверхности (напомним, что длина одного из ребер равна единице). Теперь проведем следующую операцию. Сначала разрежем исходный куб на две части. При этом будет совершена работа $R_{sec2} = 2\gamma$. Затем растянем оба параллелепипеда по оси x , удлинив ребра на величину Δx , сохраняя неизменной длину ребер, ориентированных по оси y . Совершаемая при этом работа отличается от работы R_{def1} на величину $2\sigma_{xx}^s \Delta x$, равную работе деформации двух новых

поверхностей. Поскольку конечные состояния для двух рассматриваемых процессов совпадают, мы можем написать

$$R_{def1} + 2(\gamma + \Delta\gamma)(1 + \Delta x) = 2\gamma + R_{def1} + 2\sigma_{xx}^s \Delta x. \quad (5.6)$$

Удерживая линейные по отклонению слагаемые, из формулы (5.6) получаем

$$\sigma_{xx}^s = \gamma + \frac{\Delta\gamma}{\Delta x}. \quad (5.7)$$

Поскольку деформация

$$\Delta u_{xx}^s = \frac{\Delta x}{1},$$

где мы учли, что длина ребер куба равна 1, то из формулы (5.7) находим

$$\sigma_{xx}^s = \gamma + \frac{\Delta\gamma}{\Delta u_{xx}^s} \equiv \gamma + \frac{d\gamma}{du_{xx}^s}. \quad (5.8)$$

Аналогичным образом можно получить подобные соотношения для других диагональных компонент тензоров деформации и напряжений.

Теперь если рассмотреть сдвиговую деформацию по оси y , при которой изменяется форма сечения куба в плоскости xOy при сохранении площади, а затем деформированный куб разрезается на две части плоскостью, параллельной xOz , и те же операции, выполненные в другой последовательности, приходим к соотношению

$$R_{def1} + 2(\gamma + d\gamma) = 2\gamma + R_{def1} + 2\sigma_{xy}^s \Delta y, \quad (5.9)$$

откуда с учетом равенства

$$\Delta u_{xy} = \frac{\Delta y}{1}$$

получаем

$$\sigma_{xy}^s = \frac{d\gamma}{du_{xy}^s}. \quad (5.10)$$

Объединяя равенства (5.8) и (5.10) в одно, приходим к следующему окончательному результату:

$$\sigma_{km}^s = \gamma \delta_{km} + \frac{d\gamma}{du_{km}^s}. \quad (5.11)$$

В случае изотропных поверхностей, когда тензор напряжений становится диагональным и полностью характеризуется одной величиной напряжений σ^s , это соотношение с учетом равенства (5.5) переходит в следующее:

$$\sigma^s = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA}. \quad (5.12)$$



Соотношения (5.11) и (5.12) показывают, что в общем случае, если входящие в них производные отличны от нуля, поверхностное натяжение и поверхностное напряжение неидентичны.

Следует отметить, что приведенный выше вывод не связан каким-либо образом с характером деформации твердого тела (упругая или пластическая). Все же нужно подразделять эти два типа деформации, поскольку конечный результат определяется именно характером деформации вне зависимости от природы деформируемого тела. Так, если, например, деформация является чисто пластической (как в жидкостях), то при ней не изменяются ни расстояния между атомами, ни их химические потенциалы и очевидно, что

$$\frac{d\gamma}{du_{km}^s} = 0$$

и поверхностные натяжение и напряжение совпадают. Здесь, следует, однако, оговориться, что если деформация жидкости происходит очень быстро, так что поверхностная структура не успевает отрелаксировать к равновесному значению, поверхностные напряжения начинают зависеть от величины деформации, и в этом случае

$$\sigma_{km}^s \neq \gamma \delta_{km}.$$

Аналогичная ситуация имеет место и в случае кристаллических тел. Если деформация проводится медленно, а атомы в твердом теле обладают высокой подвижностью (например, при повышенных температурах), то деформация может свестись к пластической и величина

$$\frac{d\gamma}{du_{km}} \rightarrow 0.$$

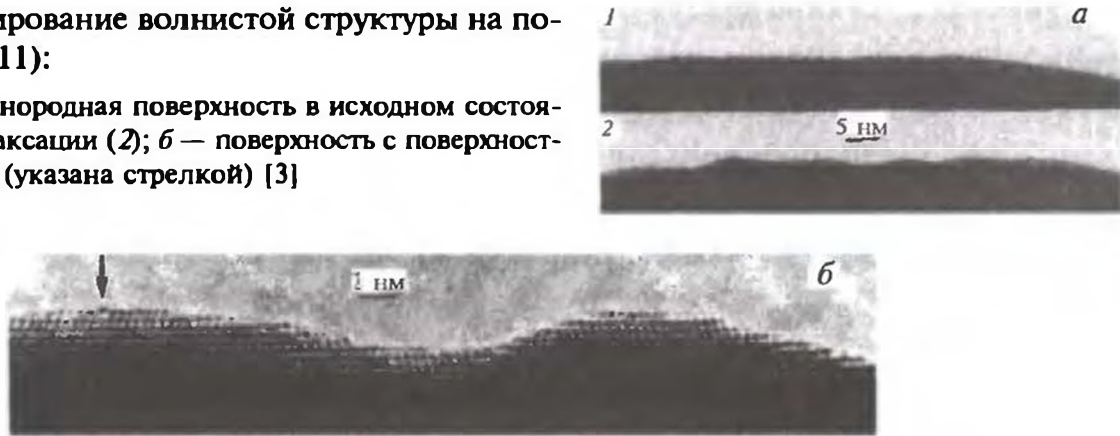
В силу сказанного использовать соотношения (5.11) и (5.12) нужно с учетом оценки реальных времен релаксационных процессов, протекающих в твердых телах.

Второе слагаемое в (5.11) и (5.12) не всегда является малым и может играть важную роль в формировании равновесной структуры кристаллов.

Особенно интересен случай, когда величина $\frac{d\gamma}{dA}$ отрицательна. Это означает, что с увеличением площади поверхности происходит снижение поверхностных напряжений. Такая ситуация имеет место, например, для поверхности Au(111), на которой самопроизвольно формируются изгибы [3]. На рис. 5.1, а, показано, как изменяется поверхность после ее формирования и выдержки в течение некоторого времени, достаточного для ее перестройки: четко видно формирование «холмов» и «долин», обусловленных зависимостью напряжений от площади поверхности. Такого же типа волнистость на поверхности формируется после создания на ней поверхностных дислока-

Рис. 5.1. Формирование волнистой структуры на поверхности Au(111):

a — свободная однородная поверхность в исходном состоянии (1) после релаксации (2); *б* — поверхность с поверхностной дислокацией (указана стрелкой) [3]



ций (рис. 5.1, б). Приведенные рисунки достаточно наглядно демонстрируют различие в поведении свободных поверхностей жидкостей и кристаллов.

Получим теперь уравнение адсорбции Гиббса с учетом деформации поверхности (и твердого тела). Вычитая из уравнения (5.3) соответствующие дифференциалы свободной энергии, относящиеся к объемным фазам, получаем

$$dF_s = -S_s dT - \sum_i \mu_i dN_{si} + \sum_{k,m} \sigma_{km}^s du_{km}^s. \quad (5.13)$$

Для поверхностной свободной энергии и в случае твердых тел, очевидно, остается справедливым соотношение (3.6). Дифференцируя его и вычитая из результата дифференцирования равенство (5.13), приходим к следующему аналогу уравнения Гиббса—Дюгема:

$$Ad\gamma + \gamma dA + S_s dT + \sum_i N_{si} d\mu_i - \sum_{k,m} \sigma_{km}^s du_{km}^s = 0. \quad (5.14)$$

Воспользовавшись равенством (5.5), перепишем это соотношение в виде

$$d\gamma + \frac{S_s}{A} dT + \frac{1}{A} \sum_i N_{si} d\mu_i + \sum_{k,m} (\gamma \delta_{km} - \sigma_{km}^s) du_{km}^s = 0 \quad (5.15)$$

или

$$d\gamma = -\frac{S_s}{A} dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sum_{k,m} (\gamma \delta_{km} - \sigma_{km}^s) du_{km}^s. \quad (5.15a)$$

Это равенство обобщает адсорбционную формулу Гиббса (3.15) на случай твердых тел.

Из этого равенства легко установить, что для поверхностной энтропии остается обычное выражение:

$$S_s = -A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{u_{km}, \mu_i}. \quad (5.16)$$

Нетрудно видеть, что при постоянных температуре и давлении формула (5.15a) приводит и к соотношению (5.11).

Отметим одно важное обстоятельство, следующее из формулы (5.15). Изменение поверхностного натяжения в твердом теле может быть вызвано и адсорбцией из сопряженной жидкой или газовой фазы. То есть в формулах (5.15) величины адсорбции относятся не обязательно к компонентам, входящим в твердую фазу.

Существуют различные способы определения поверхностного натяжения (или поверхностных напряжений) твердых тел. Эти методы имеют свои преимущества и недостатки, поэтому мы не будем выделять какой-то один из них. Они подробно описаны в работах [4—6]. Кратко суть этих методов состоит в следующем. В методе «нулевой ползучести» образец (длинной нити, фольги) нагревают до достаточно высокой температуры, так что он начинает сокращаться по длине под действием поверхностных напряжений. К образцу прикладывается внешняя сила, поддерживающая неизменной форму образца. По величине силы определяют величину поверхностного натяжения. В методе разрушения (раскалывания) кристалла проводят отщепление слоя от кристалла. Поверхностное натяжение определяют по величине работы, затрачиваемой на раскалывание кристалла. В методе растворения порошка сравниваются теплоты растворения массивного кристалла и порошка той же массы, площадь поверхности которого A_p определяется независимо. Тогда поверхностное натяжение

$$\sigma^s = \frac{\Delta Q}{A_p},$$

Таблица 5.1. Экспериментальные данные по поверхностному натяжению твердых тел

Материал	Температура, °C	γ , Дж/м ²
Ag	930	1,14 ± 0,09
Al	180	1,14 ± 0,2
Au	1040	1,37 ± 0,15
Cu	900	1,75 ± 0,09
Pt	1310	2,3 ± 0,8
W	1750	2,9 ± 0,3
Zn	380	0,83
KCl(100)	25	0,11
MgO(100)	25	1,2
NaCl(100)	25	0,27
Слюда	25	0,31

где ΔQ — разность теплот растворения. В методе «нейтральной капли» величина поверхностного натяжения определяется по форме равновесной капли другого вещества, которая расположена на поверхности изучаемого твердого тела. Отметим также метод «залечивающейся царапины», в котором поверхностное натяжение находится по данным о времени половинного «залечивания царапины» данной ширины, нанесенной на поверхность кристалла. Здесь необходимо также знать величину коэффициента поверхностной диффузии, которым также определяется скорость «залечивания». Данные измерений для ряда кристаллов приведены табл. 5.1.

5.2. АНИЗОТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Поверхностное натяжение плоской поверхности кристалла зависит от кристаллографической ориентации этой поверхности. Поскольку в общем случае в кристалле силы связи с соседними атомами по разным направлениям различаются, то при формировании поверхности (фактически разрыве связей) важную роль играет ориентация поверхности по отношению к этим связям. Достаточно очевидно, что минимальное значение поверхностного натяжения (поверхностной энергии) будет у тех поверхностей, в которых лежит наибольшее число сильных связей и которые имеют наименьшее число пересечений с такими связями. Например, для простой кубической решетки грани куба (100) (см. [7]) параллельны двум системам связей с ближайшими соседями и пересекают третью систему связей ближайших соседей и все системы связей со вторыми ближайшими соседями. Грани ромбододекаэдра (110) параллельны одной системе связей с ближайшими соседями и одной системе связей со следующими за ближайшими соседями. Вклад в их поверхностное натяжение дают пересекаемые системы связей с ближайшими соседями (две системы) и со следующими за ближайшими соседями (три системы). В плоскости граней (111) октаэдра не лежит ни одна система связей с ближайшими соседями, а лежит только система связей со вторыми ближайшими соседями. Три системы связей с ближайшими соседями, естественно, пересекаются этой гранью, и она характеризуется наибольшим поверхностным натяжением. В общем случае оценить величину поверхностного натяжения (поверхностной энергии) достаточно сложно, поскольку соотнесение тех или иных связей к секущей плоскости не всегда можно осуществить однозначно.

Для граней, содержащих две системы связей с ближайшими соседями, поверхностная плотность атомов является наибольшей, поэтому эти грани называют плотноупакованными. Для кубической решетки плотноупакованной является грань (100). Она же обладает и наименьшим поверхностным натяжением. На рис. 5.2 показаны для сравнения структуры граней (100) и (110) для гранецентрированной кубической решетки.

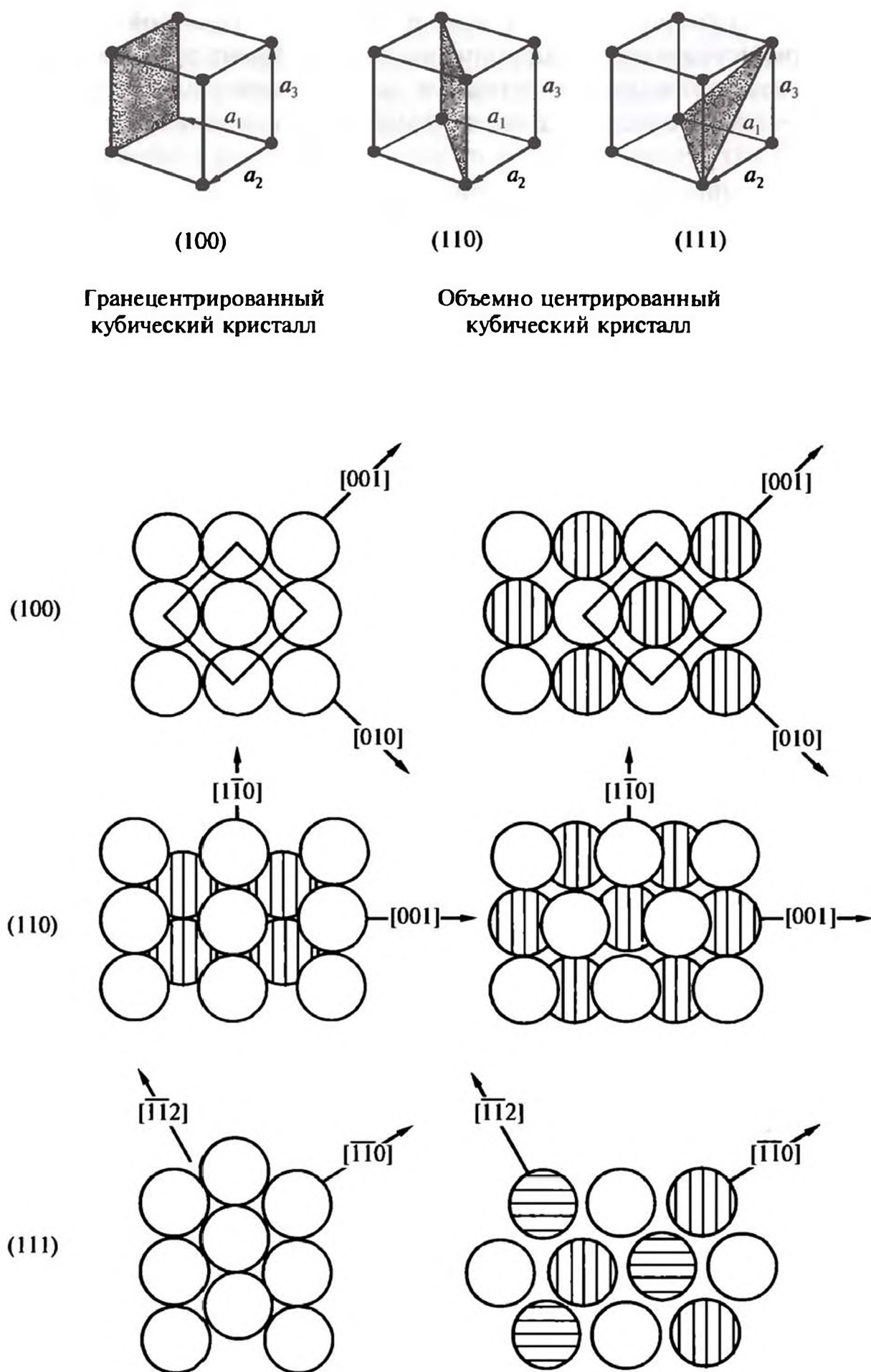


Рис. 5.2. Структура поверхности кубического кристалла для граней (100), (110) и (111). Вертикальными и горизонтальными линиями заштрихованы атомы из второго и третьего слоев соответственно [8]

Рис. 5.3. Ступени, формирующие вицинальную поверхность, (а) и их поперечный срез (б)



Рассмотрим, как изменяется поверхностная энергия при слабом отклонении поверхности от плотноупакованной грани. Поверхности, слабо отклоняющиеся от таких граней, называют вицинальными. При слабом отклонении секущей грани от плотноупакованной на поверхности образуется система ступеней или террас (рис. 5.3).

В идеальном случае ступени являются прямолинейными участками атомной высоты, оборванными на одинаковом расстоянии от их начала. Для создания ступеней требуется затратить определенную энергию, которую можно трактовать как линейное натяжение или линейную энергию (см. также гл. 8). Обозначим через κ , энергию, необходимую для создания ступени единичной длины при постоянных объеме и температуре (эта энергия определяется числом разорванных на ступенях связей). Тогда поверхностное натяжение вицинальной поверхности как функция угла отклонения этой поверхности от плотноупакованной грани может быть представлена в виде

$$\gamma(\theta) = \frac{\kappa}{a} \sin \theta + \gamma(0) \cos \theta, \quad (5.17)$$

где a — высота ступеней; $\gamma(0)$ — поверхностное натяжение плотноупакованной грани.

В формуле (5.17) отношение $\frac{\sin \theta}{a}$ равно числу ступеней на единице длины вицинальной поверхности, а $\cos \theta$ определяет общую их площадь. Отметим, что выражение (5.17) является приближенным, поскольку в нем не учитывается взаимное влияние ступеней или, как говорят, взаимодействие между ступенями. Этим взаимодействием можно пренебречь при малых углах θ , однако когда плотность ступеней становится достаточно большой, их взаимодействие вносит существенный вклад в энергию поверхности.

Если вицинальная поверхность отклоняется в сторону отрицательных углов, то ее натяжение определяется формулой, сходной с (5.17):

$$\gamma(\theta) = -\frac{\kappa}{a} \sin \theta + \gamma(0) \cos \theta, \quad (5.18)$$

где мы для упрощения приняли, что работа образования ступеней одна и та же при любом отклонении вицинальной поверхности от плотноупакованной (в общем случае это может быть не так).

Продифференцировав равенства (5.17) и (5.18) по углу θ и сравнив значения производных при $\theta = 0$, легко установить, что в этой точке производ-

ная $\frac{\partial \gamma}{\partial \theta}$ терпит разрыв. Это означает, что для значений θ , отвечающих плот-

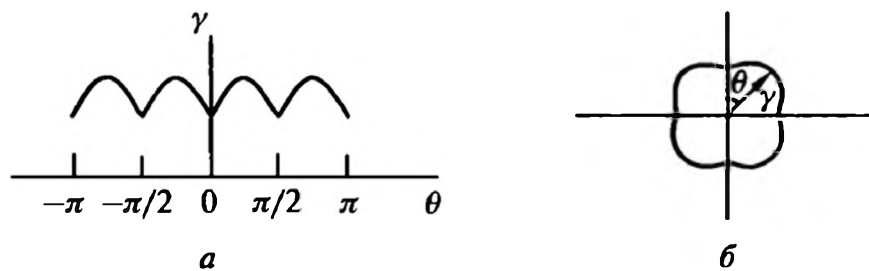


Рис. 5.4. Зависимости поверхностного натяжения от ориентации поверхности для кубического кристалла в прямоугольных (а) и полярных (б) координатах

ноупакованным граням, обладающим минимальными значениями поверхностного натяжения, функция $\gamma(\theta)$ имеет острые минимумы (рис. 5.4). В силу сказанного поверхностное натяжение не может быть разложено в ряд по θ в окрестности углов, отвечающих плотноупакованным граням. По этой причине такие грани часто называют сингулярными.

Поскольку поверхностное натяжение кристаллов зависит от ориентации граней, то возникает вопрос о форме кристалла, обеспечивающей минимальное значение суммарной поверхностной энергии (напомним, что для жидкостей — это сфера). Очевидно, что кристалл должен принять форму, при которой минимальной является величина

$$\oint \gamma(\theta) dA, \quad (5.19)$$

вычисленная при фиксированном объеме кристалла. Этот вопрос подробно проанализирован в гл. 11. Забегая несколько вперед, отметим, что форма кристалла определяется правилом Кюри—Вульфа, согласно которому отношение $\gamma_i/h_i = \text{const}$, где γ_i — поверхностное натяжение грани i ; h_i — расстояние грани от центра кристалла.

Второй вопрос, возникающий в связи с анизотропией поверхностного натяжения кристаллов, связан с условиями равновесия кристалла с паром или раствором. Как было отмечено в гл. 1, равновесное давление (или концентрация раствора) для малых капель определяется их размером

$$p_{eq} = p_0 \exp\left(\frac{2\gamma v_{ml}}{Rk_B T}\right),$$

где p_0 — равновесное давление (или концентрация) над плоской поверхностью. В случае кристаллов величина γ является переменной, поэтому это соотношение должно быть видоизменено. Не останавливаясь на деталях вывода, который можно найти, например, в [9], приведем сразу же окончательный результат. Именно, равновесное давление пара (концентрация) определяется равенством:

$$p_{eq} = p_0 \exp\left(\frac{2\gamma_i v_{ml}}{h_i k_B T}\right), \quad (5.20)$$

где параметры γ_i и h_i могут быть взяты для любой грани. В силу правила Кюри—Вульфа задаваемое равенством (5.20) равновесное давление будет одинаковым для всех граней кристалла, как это с очевидностью следует из общих физических соображений.

5.3. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ. РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

На рис. 5.2 были приведены некоторые примеры поверхностей с малыми индексами для кристалла с гранецентрированной кубической решеткой. Для других решеток исчерпывающую информацию о структуре поверхностей можно найти в работах [7, 10, 11]. Здесь мы рассмотрим в качестве простого примера метод построения поверхности (k, l, m) путем комбинирования слоев атомов, отвечающих грани (100) [10]. Ограничимся рассмотрением плоскостей с нормальными, удовлетворяющими условию $k \geq l \geq m \geq 0$. В силу кубической симметрии кристалла из этих плоскостей можно воспроизвести все остальные грани.

Определим сначала конфигурации атомов вдоль каждого наносимого слоя (100) . Направим оси y и z таким образом, чтобы они совпадали по направлению со сторонами квадратной решетки, построенной на атомах грани (100) . Трансляции вдоль края кристалла можно задать двумя числами P (в направлении y) и Q (в направлении z). Можно установить следующую связь между числами P и Q и индексами (k, l, m) [10]:

$$\frac{Q}{P} = \frac{l + m}{l - m}, \quad (5.21)$$

где P и Q — наименьшие положительные числа, удовлетворяющие этому уравнению и не имеющие общего множителя. Величины P и Q разбиваются на группы: например, единичному смещению P соответствуют два набора значений Q . В первой группе значение Q равно l , а во второй — $l + 1$, где l — целая часть отношения Q/P . Порядок расположения этих групп достаточно очевиден: прямая, проходящая в плоскости поверхности (100) через атомы, не должна оставлять вакантных узлов, в которые может внедриться целый атом. Примеры конфигурации краев приведены на рис. 5.5.

Установив структуру края монослоя, можно строить поверхность заданной структуры. Эту поверхность можно охарактеризовать с помощью двух трансляций — межплоскостной и в плоскости (100) . Эти трансляции могут проводиться бесчисленным числом способов, наиболее простейший из которых состоит в вертикальном подъеме атомов и последующем перемещении

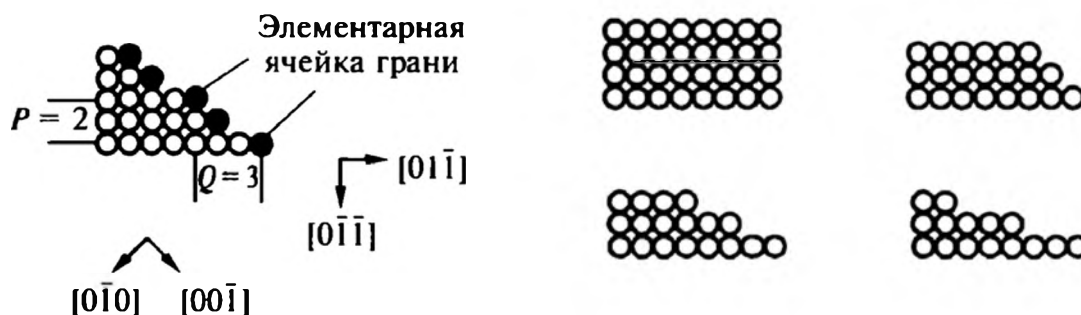


Рис. 5.5. Упаковки слоев в плоскости (100) гранецентрированной кубической решетки, характеризующиеся различной структурой краев



вдоль направления $[0\bar{1}0]$. В дальнейшем для создания террасы необходимо удалить несколько рядов. Число удаленных рядов определяет ширину террасы. Террасы могут быть очень малыми или вообще отсутствовать. Такая операция будет характеризоваться числом ступеней D и числом удаленных рядов C . C и D — целые числа, не имеющие общего множителя. Связь между этими числами определяется соотношением [10]:

$$\frac{C}{D} = A \frac{k-l}{l-m}. \quad (5.22)$$

Здесь также число ступеней и ширина террас могут быть объединены в группы в порядке, при котором обеспечивается прямолинейность края кристалла.

Следует отметить, что детально структуру поверхностного слоя часто можно воспринять, только построив соответствующую модель из шаров, используя, в частности, соотношения (2.20) и (2.21).

Необходимо подчеркнуть, что построение идеальных поверхностей для кристаллов представляет чисто теоретический интерес. Это связано не только с тем, что в реальных системах поверхности имеют большое число дефектов, ступени не являются идеально прямыми и т. д. Даже предположив идеальными условия по упаковке атомов, мы все же реально должны наблюдать отклонения в структуре поверхностных атомов от положений, предопределенных строением кристаллической решетки. Это связано с наличием поверхностных напряжений или с тем, что поверхностные атомы находятся в других силовых полях, чем атомы в объеме кристалла. Это приводит к так называемой реконструкции поверхности.

Чтобы предсказать характер реконструкции поверхности, необходимо провести из первых принципов расчеты поверхностной энергии (натяжения) и определить конфигурацию атомов, отвечающую минимальному ее значению. Такие расчеты проводились достаточно часто (см. обзоры [12—14]). Проведенные расчеты показывают, что реконструкция поверхности определяется многими факторами, а не только величиной поверхностных напряжений. Так, для поверхности Ir(111) реконструкция не наблюдается, а для поверхности Pt(111) она идет, хотя у платины поверхностная энергия почти на 30 % меньше поверхностной энергии той же грани иридия.

Прежде чем привести примеры реконструкции некоторых поверхностей, рассмотрим соответствующую классификацию. Эта классификация была введена в работе [15] путем обобщения принятых в кристаллографии способов описания структуры на двумерные системы.

Принятая система обозначений относится к двум различным ситуациям — к чистым поверхностям и к адсорбированным на поверхности адатомам посторонних веществ. При этом обычно предполагается, что реконструкции подвергается только верхний (как правило, неплотный) слой атомов, а нижеследующие слои соответствуют структуре кристалла. В случае адсорбированных атомов приведенные ниже обозначения относятся к структуре, формируемой адсорбированными адатомами, а структура подложки при этом

считается также соответствующей идеальной поверхности кристалла. Отметим, что реконструкция поверхности может протекать и при адсорбции посторонних веществ, поскольку адсорбция влияет на величину поверхностных напряжений. В этом случае описание структуры проводят отдельно для адсорбированных атомов и атомов твердого тела.

Итак, пусть положение атомов подложки может быть охарактеризовано вектором двумерных трансляций

$$\mathbf{T} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b}, \quad (5.23)$$

где \mathbf{a} и \mathbf{b} — примитивные векторы (периоды) двумерной решетки. Пусть аналогичное соотношение для адатомов выглядит следующим образом:

$$\mathbf{T}_s = n'\mathbf{a}_s + m'\mathbf{b}_s, \quad (5.24)$$

Тогда если углы между векторами \mathbf{a} и \mathbf{b} и \mathbf{a}_s и \mathbf{b}_s совпадают, то структуру адатомов обозначают с помощью символа вида

$$G(klm) \left(\frac{|\mathbf{a}_s|}{|\mathbf{a}|} \times \frac{|\mathbf{b}_s|}{|\mathbf{b}|} \right) R - \theta - H, \quad (5.25)$$

где G характеризует материал подложки; H — химическую природу адатомов; $R - \theta$ означает, что решетка адатомов повернута на угол θ по отношению к решетке подложки.

Конкретные примеры выглядят так:

$$\begin{aligned} \text{Al}(111)(3 \times 3) - \text{Si}, & \quad \text{Ni}(001)(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ - S, \\ \text{Ni}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ, & \quad \text{Si}(111)(7 \times 7). \end{aligned} \quad (5.26)$$

В тех случаях, когда из контекста ясно, о какой подложке и о каких адатомах идет речь, соответствующие символы опускаются. В некоторых случаях перед комбинацией $(P \times Q)$ ставится символ, характеризующий двумерную решетку. Наиболее часто используются символы p и c : $p(P \times Q)$ или $c(P \times Q)$, означающие соответственно примитивную и центрированную решетки. При этом индекс p подразумевается по умолчанию, то есть не выписывается.

Примеры двумерных решеток приведены на рис. 5.6, из которого ясно виден принцип описания структур с использованием обозначений формулы

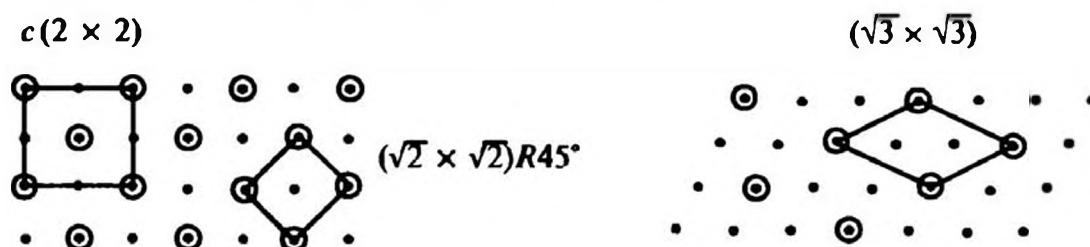


Рис. 5.6. Структуры поверхности $c(2 \times 2)$, $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ$ и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$

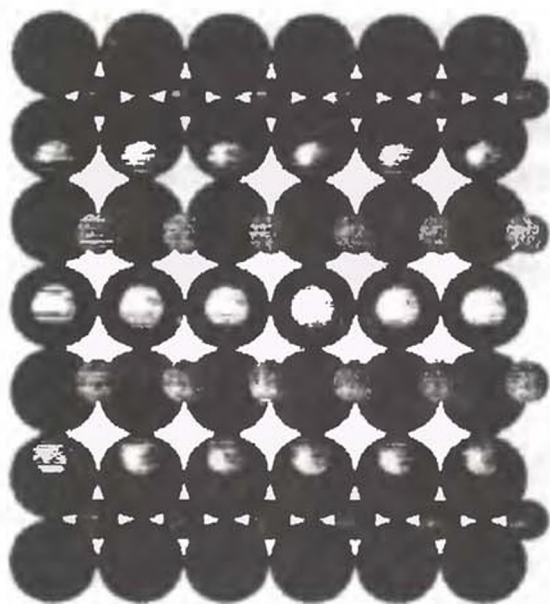


Рис. 5.7. Предполагаемый вариант реконструкции поверхности (100) для Ir, Pt и Au. Маленькие и большие круги характеризуют соответственно поверхностные атомы и атомы подложки. Более светлая окраска малых кругов соответствует большей высоте атомов над плоскостью поверхности подложки [14]

(5.25). Существует также способ классификации поверхностных структур, основанный на описании с помощью точечных и пространственных групп симметрии [16], однако он является менее наглядным, поэтому в последнее время используется реже и мы на нем останавливаться не будем.

Приведем несколько примеров реконструкции поверхностей. На рис. 5.7 показан характер реконструкции грани (100) иридия, платины и золота [14]. Эта реконструкция предполагает формирование гексагональной решетки (вместо прямоугольной), которой отвечает более плотная упаковка атомов. Плотность возрастает примерно на 20—25 %. Размер элементарной ячейки реконструированной решетки может быть любым и определяется внешними условиями.

Поверхности металлов (110) довольно часто подвергаются реконструкции, при которой структура (1×1) переходит в структуру (1×2) , отвечающую так называемой структуре с пропущенными рядами. Возможно, что пропущенными оказываются не один, а несколько рядов, что отражено в качестве примера на рис. 5.8.

Более разнообразна картина реконструкции поверхности, наблюдаемая у полупроводников, особенно в тех случаях, когда они представляют собой бинарные системы [13]. В качестве примера на рис. 5.9 показана исходная

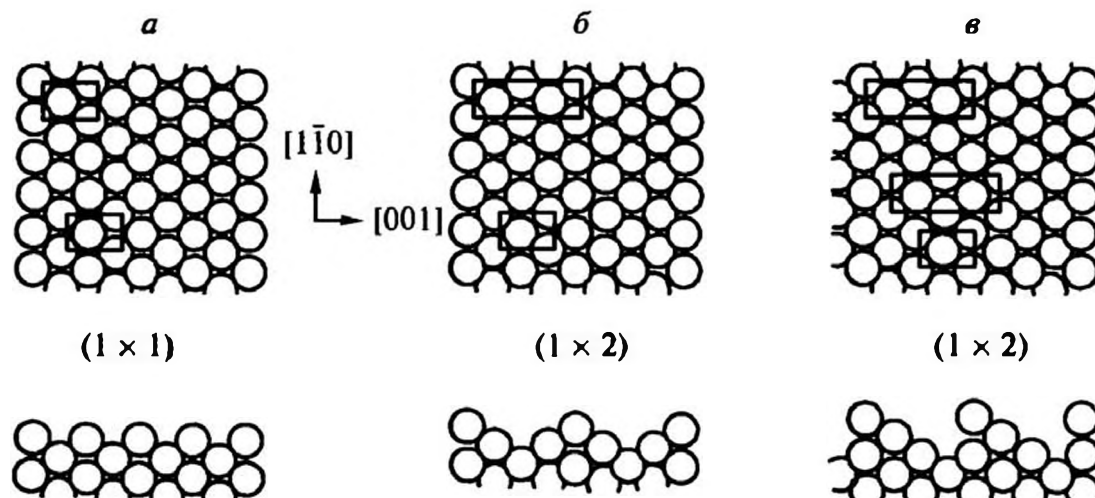


Рис. 5.8. Реконструкция поверхности (110) гранецентрированного кубического кристалла:

a — исходная поверхность; *б* — простой пропущенный ряд; *в* — пропущенный ряд типа «зуба пилы». Верхние рисунки — вид сверху, нижние — вид сбоку

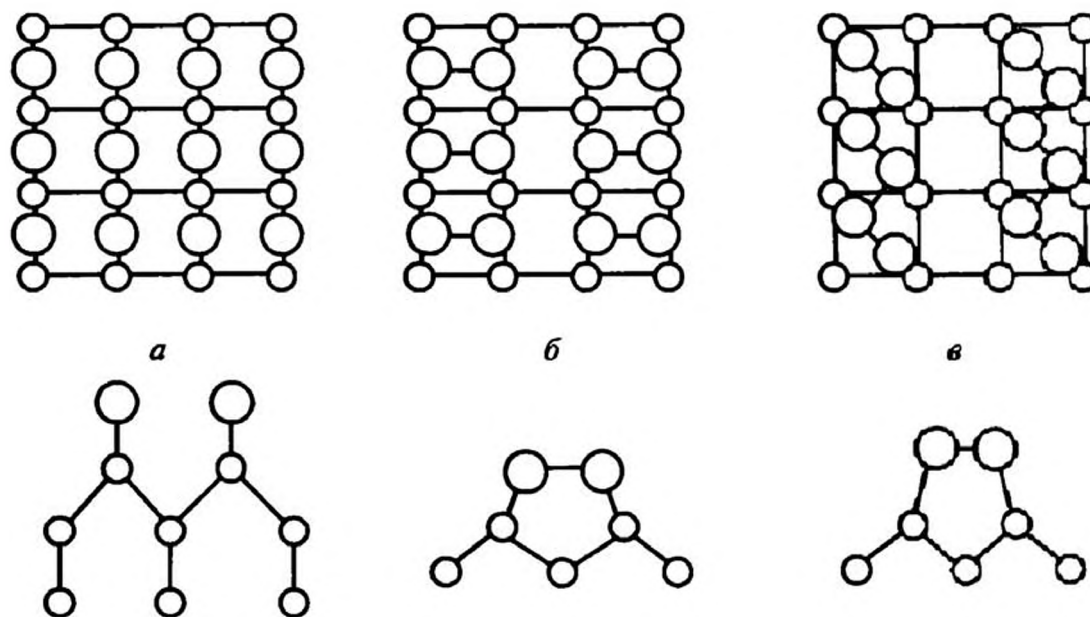


Рис. 5.9. Исходная (а) и реконструированные (б, в) поверхности Si(100). Рисунки (б) и (в) отвечают двум возможным вариантам реконструкции (2×1). Показан вид сверху и сбоку (нижний ряд)

структура поверхности Si(100) или Ge(100) и две возможные ее реконструкции, отвечающие структуре (2×1). Третьей возможной реконструкции, приводящей к формированию (2×1)-структуры на поверхности Si(100), отвечает уже упоминавшаяся структура с пропущенными рядами.

Реконструкция поверхности играет важную роль в поверхностных явлениях. Она сказывается на многих поверхностных характеристиках. Среди наиболее важных можно отметить изменение работы выхода электронов при реконструкции, а также изменение параметров поверхностных фононов (поверхностных звуковых волн). Учтем, что оба эти фактора довольно часто лежат в основе экспериментальных методов детектирования самого фактора реконструкции поверхности при изменении внешних условий. Тип же формируемой структуры определяется методом рассеяния рентгеновских лучей, электронов и ионов на поверхности. Для этой цели используются также сканирующая туннельная электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия [12—17].

На реконструкцию поверхности влияет температура кристалла. Это достаточно очевидный факт, поскольку реконструкция сопровождается изменением энтропии системы. В настоящее время реконструкция рассматривается как своеобразный фазовый переход, сопровождающийся, в частности, изменением симметрии систем. Такие фазовые переходы обычно относят [18] к фазовым переходам второго рода. Поскольку теория фазовых переходов второго рода достаточно хорошо разработана [18], то существующие феноменологические модели хорошо воспроизводят экспериментальные данные (см., например, [19]). Неоднократно предпринимались попытки провести описание реконструкции из первых принципов [12—14, 17, 20—23]. Так что в настоящее время достигнуто хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными данными.



5.4. ОГРУБЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Реконструкция поверхности — не единственный оригинальный процесс, который проявляется на поверхности кристаллов при повышении температуры. Существуют еще два явления, предсказанные теоретически и обнаруженные экспериментально в конце прошлого века. Речь идет об эффекте огрубления поверхности и поверхностном плавлении. Этим явлениям посвящен данный и следующий параграфы. Современные экспериментальные методы позволяют детально исследовать структуру твердых поверхностей. Это иллюстрирует рис. 5.10, где четко различается атомная структура: можно определить структуру ступеней и изломов (кинков), наличие на ступенях дефектов и т. д. Современные методы рассеяния рентгеновских лучей электронов и ионов позволяют достаточно надежно определять степень упорядоченности структуры, степень размытия поверхности и т. д.

В процессе изучения структурной организации поверхности кристаллов было установлено, что еще задолго до температуры плавления T_m кристалла на ней происходят не только количественные, но и качественные изменения. Это связано в первую очередь с развитием шероховатости поверхности. Эволюция поверхности следует изменениям, качественная картина которых показана на рис. 5.11. Сначала на поверхности ступени теряют свою прямолинейную форму, затем в ступенях появляются дефекты, а на них — адатомы и островки, а затем структура становится полностью неупорядоченной.

Описанную выше картину легко предугадать, поскольку с ростом температуры увеличивается подвижность атомов, а их связи между собой ослабе-



Рис. 5.10. Изображение поверхности Si(100), полученное в сканирующем туннельном микроскопе [24]

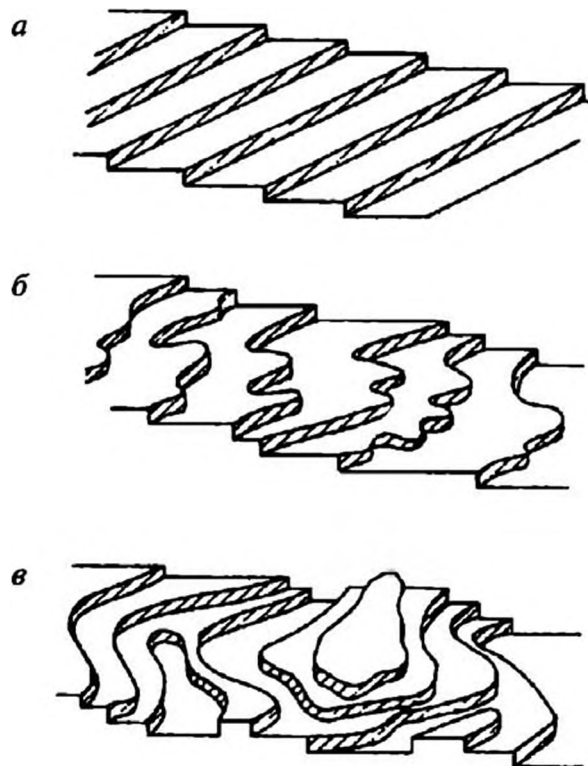


Рис. 5.11. Три состояния поверхности:

а — упорядоченное состояние; *б* — состояние с шероховатыми ступенями; *в* — шероховатая поверхность

вают и в определении структуры все большую роль начинают играть энтропийные эффекты: поверхность стремится стать все более неупорядоченной. Однако в [25, 26] теоретически было показано, что при определенной температуре ниже температуры плавления шероховатая поверхность как бы переходит в новое состояние: она становится неограниченно шероховатой. Смысл данного состояния мы поясним чуть ниже. Переход в данное состояние был назван переходом огрубления поверхности.

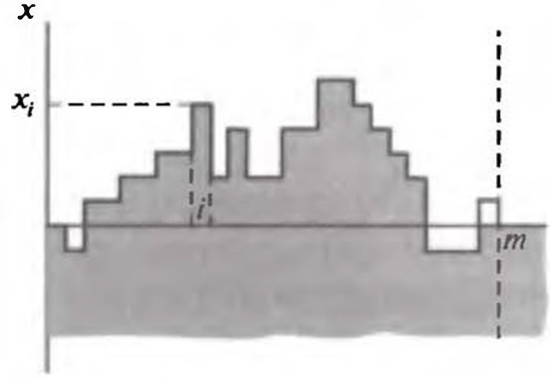


Рис. 5.12. Одна из возможных конфигураций в модели «твердое на твердом»

Чтобы лучше прояснить физический смысл наблюдаемого явления, рассмотрим одну из простых моделей, используемых для описания данного перехода. Это так называемая модель «твердое на твердом» (*solid on solid*). Модель ясна из рис. 5.12. В ней поверхность моделируется набором столбиков различной высоты, измеряемых в атомных размерах a . Считается, что соседние фрагменты (атомы) взаимодействуют с энергией E_1 , если находятся на одном уровне. Положение начального столбика фиксировано на уровне $x = 0$, а последнему столбику приписывается энергия взаимодействия с «продолжением» поверхности $E_1/2$. Энергия всей системы может быть представлена в виде

$$E = E_0 - E_1 \sum_{i=1}^m \min(h_i, h_{i-1}) - E_2 \sum_{i=1}^m h_i - \frac{E_1}{2} h_m, \quad (5.27)$$

где m — число столбиков; E_2 — энергия взаимодействия атомов «по вертикали»; $h_i = x_i/a$; E_0 — энергия системы в основном состоянии, когда все $x_i = 0$.

Рассмотренная модель позволяет рассчитать ряд характеристик поверхности [27]: поверхностную энергию, профиль плотности поверхностного слоя, корреляционную функцию высот поверхности и т. д. При этом важную роль играет второй момент разности высот столбов

$$g(1, 2) = \langle (h_1 - h_2)^2 \rangle = \sum_{h_1=-\infty}^{\infty} \sum_{h_2=-\infty}^{\infty} (h_1 - h_2)^2 P(h_1, h_2), \quad (5.28)$$

где $P(h_1, h_2)$ — вероятность нахождения колонок высотой h_1 в точке 1 и высотой h_2 в точке 2, разделенных расстоянием r . Вероятности $P(h_1, h_2)$, то есть вероятности различных конфигураций поверхности твердого тела, рассчитываются стандартными методами статистической механики. Можно показать, что функция $g(1, 2)$ связана с «шириной» поверхностного слоя w , определение которой иллюстрирует рис. 5.13, то есть $w \propto g^{1/2}(1, 2)$.

Проведенные расчеты [25–27] показали, что поведение корреляционной функции при определенной температуре T , качественно изменяет свой ход. Так, при $T < T_c$ корреляционная функция высот с ростом расстояния

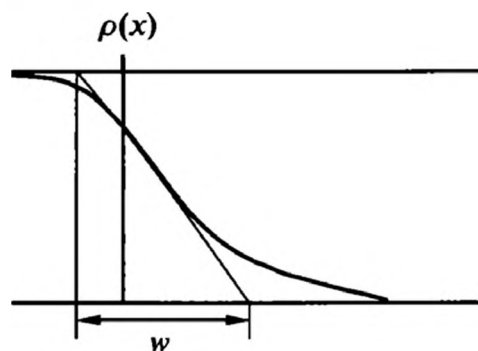


Рис. 5.13. Определение «ширины» поверхности

непосредственно за точкой перехода корреляционная функция ведет себя как логарифм расстояния r между точками на поверхности:

$$g(1, 2) \propto \Xi(T) \ln r, \quad (5.29)$$

где $\Xi(T)$ — некоторая возрастающая функция температуры.

Функция $\Xi(T)$ при приближении к температуре перехода неограниченно возрастает по степенному закону:

$$\Xi(T) \propto \frac{1}{(T_r - T)^\alpha}, \quad (5.30)$$

где показатель степени α зависит от модели. Для модели «твердое на твердом» $\alpha = 1/2$. Экспериментальные данные (см., например, [28—31])

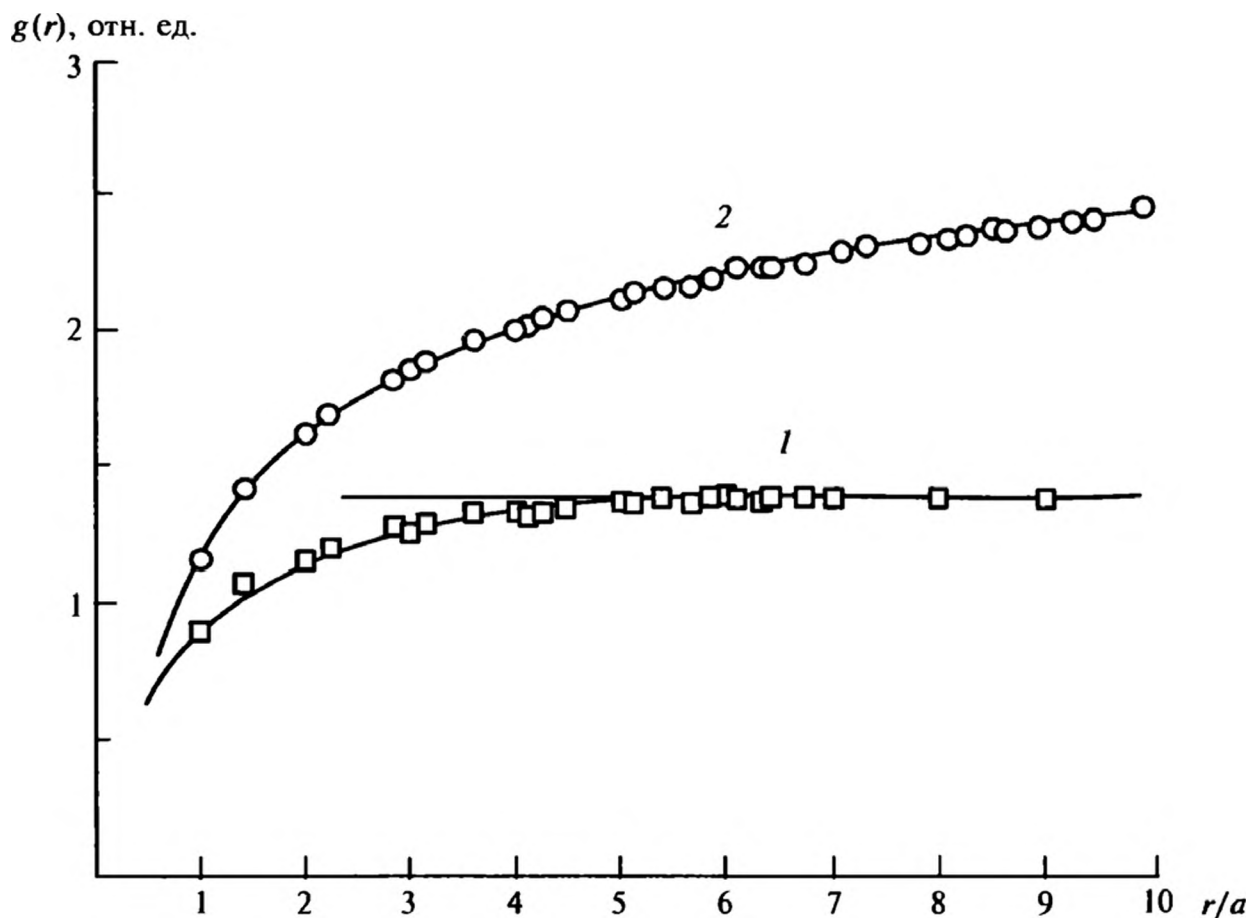


Рис. 5.14. Зависимости корреляционной функции от расстояния при температуре ниже (1) и выше (2) температуры перехода огрубления (по данным [27])

подтвердили и наличие перехода огрубления, и предсказанные теоретически зависимости ширины поверхности от температуры и ее геометрического размера. Обзор первых работ по переходу огрубления можно найти в [32, 33].

Вблизи перехода огрубления имеются аномалии и в поведении избыточной свободной энергии образования ступеней, приходящейся на единицу их длины, F_{st} . При приближении к точке перехода эта величина практически совпадает с поверхностным натяжением

$$F_{st} \propto \exp \left[-\frac{B_{st}}{(T_r - T)^{1/2}} \right], \quad (5.31)$$

то есть свободная энергия быстро стремится к нулю, что фактически предполагает исчезновение кристаллической огранки твердых тел. Такой температурный ход для ступенек на поверхности (0001) кристаллического ^4He был подтвержден экспериментально в [34].

5.5. ФРАКТАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

Предсказываемый в ряде моделей рост «ширины» поверхности кристалла с характерным ее размером по формуле (5.29) наталкивает на определенные аналогии формируемой при переходе огрубления структуры с так называемыми фрактальными поверхностями. Полной аналогии здесь нет, поскольку зависимость (5.29) отличается от наблюдаемой для фрактальных поверхностей. Тем не менее представляется целесообразным кратко описать характеристики фрактальных структур, поскольку они наблюдаются у поверхностей твердых тел, сформированных в неравновесных условиях, например при раскалывании твердых тел, при осаждении твердой фазы из паровой в сильно неравновесных условиях, при травлении поверхностей. Закономерности роста фрактальных поверхностей в неравновесных условиях будут рассмотрены в гл. 11, здесь же мы дадим их основные характеристики, поскольку они нам понадобятся при исследовании ряда равновесных явлений.

Прежде всего дадим определение фрактальным структурам. Основное свойство фрактальных структур — самоподобие: такие структуры выглядят одинаково на разных масштабах, и по виду отдельного фрагмента можно сделать заключение о строении объекта в целом. Таким свойством обладают многие обычные структуры, поэтому для фракталов принципиальным является второе свойство: изменение их характеристик (массы, плотности, площади поверхности, модуля упругости и т. д.) с изменением размера фрактального объекта или пространственного масштаба, в котором этот объект рассматривают, имеет степенную зависимость, в которой показатель степени — дробное число. Иначе говоря, для таких объектов ряд соотношений, установленных для привычных одно-, дву- или трехмерных систем, сохра-

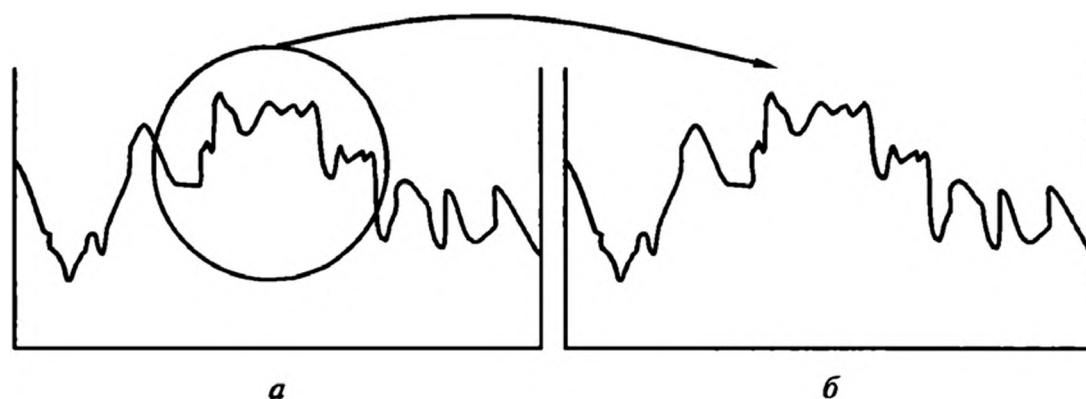


Рис. 5.15. Самоподобие строения фрактальных поверхностей: рисунок (б) — увеличенный фрагмент, выделенный окружностью на рисунке (а)

няется в предположении, что их геометрическая размерность является дробным числом. Большое число фрактальных структур различной природы описано в работах [35—38].

Обратимся теперь к фрактальным поверхностям. Это прежде всего сильно изрезанные поверхности, сечение которых показано на рис. 5.15. Особенностью, отражающей суть строения фрактальных поверхностей, является представленная на рисунке идентичность фрагментов, принадлежащих разным пространственным масштабам. На рисунке эти фрагменты сделаны абсолютно идентичными, что возможно только для идеальных математических моделей поверхностей. В реальных системах такую идентичность можно требовать лишь с допущением заметных отклонений (или, как говорят, требовать статистическую идентичность).

Основной характеристикой фрактальных поверхностей является их фрактальная размерность d_f . Она определяется разными способами [35—38]. Рассмотрим основной из них, базирующийся на измерении площади поверхности. Пусть имеется некоторая фрактальная поверхность. Заполним эту поверхность плотно шарами размером δ (рис. 5.16). Подсчитаем число шаров, необходимое для полного покрытия поверхности, $N(\delta)$. Назовем площадью поверхности величину

$$A_\Sigma(\delta) = 4\pi\delta^2 N(\delta). \quad (5.32)$$

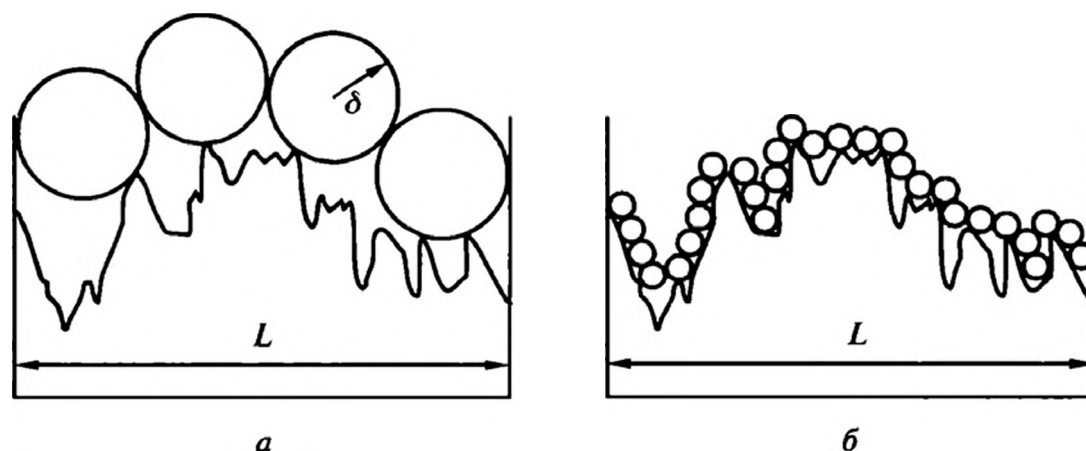


Рис. 5.16. Способ определения фрактальной размерности поверхности

Если поверхность гладкая (плоская), то зависимости от размера шаров не будет: число шаров, необходимых для покрытия плоской поверхности, равно в этом случае

$$N(\delta) \approx \frac{L^2}{\delta^2},$$

где L — характерный размер поверхности. Подстановка этого выражения в формулу (5.32) дает величину поверхности, не зависящую от δ . Если же поверхность сильно шероховатая, то, как нетрудно понять из рис. 5.16, площадь $A_\Sigma(\delta)$ будет существенным образом зависеть от размера шаров: более мелкие шары «прорисовывают» более мелкие детали поверхности, поэтому чем меньше размер шара, тем большей окажется полная площадь поверхности. Далее в игру вступает самоподобие фрактальных поверхностей. Оказывается, и это нетрудно понять, что в случае самоподобной структуры поверхностей зависимость $A_\Sigma(\delta)$ является степенной [35, 36]

$$A_\Sigma(\delta) \approx L^2 \left(\frac{\delta}{L} \right)^{\zeta} = \left(\frac{\delta}{L} \right)^{2-d_f} = L^2 \left(\frac{L}{\delta} \right)^{d_f-2}, \quad (5.33)$$

из которой и определяется фрактальная размерность d_f . Если поверхность является гладкой, то, как уже говорилось, ее площадь не зависит от δ , тогда мы получаем из выражения (5.33) величину $d_f = 2$, то есть гладкая поверхность является двумерным объектом, как это обычно принято считать.

Существует большое число способов определения зависимости $A_\Sigma(\delta)$. Один из них основан на исследовании адсорбции (см. гл. 7) молекул разного размера. Современные адсорбционные методы позволяют выявить условия, при которых поверхность покрывается монослоем молекул, и измерить число адсорбированных молекул. Тогда использование экспериментально измеренных значений $A_\Sigma(\delta)$ для молекул разного размера δ позволяет найти d_f . Для этого строится график зависимости $A_\Sigma(\delta)$ в координатах $A_\Sigma(\delta) - \ln \delta$, тангенс угла наклона которого равен $2 - d_f$, что и позволяет найти фрактальную размерность поверхности.

Современные экспериментальные данные показывают, что значения d_f для реально существующих поверхностей могут изменяться в широких пределах, вплоть до $d_f \approx 3$. То есть реально существуют поверхности (в основном у адсорбентов), размерность которых приближается к размерности трехмерных объектов. Такие поверхности практически полностью заполняют пространство. Поверхности сколов или поверхности травления обладают меньшей фрактальной размерностью, которая обычно не превышает величину 2,5.

Ширина фрактальной поверхности w на некотором латеральном участке зависит от его размера. Ширина поверхности при этом определяется как среднеквадратичное отклонение профиля на длине L :

$$w(L) = \sqrt{(1/N_L) \sum_{j=1}^{N_L} [h_{fj} - \langle h_f(L) \rangle]^2}, \quad (5.34)$$



Число неупорядоченных атомов,
 $10^{15}, \text{см}^{-2}$

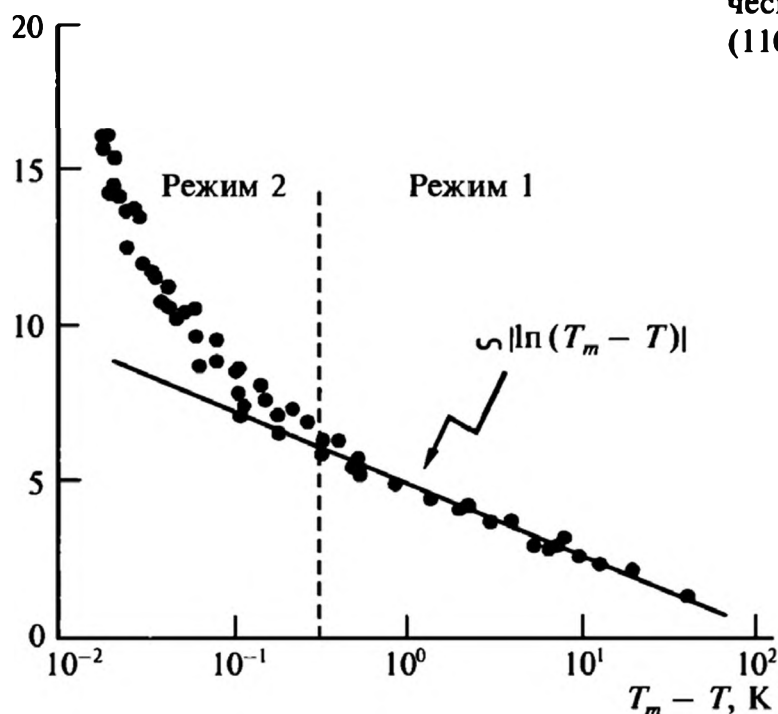


Рис. 5.17. Зависимость от температуры числа неупорядоченных атомов (фактически толщины пленки) на поверхности (110) свинца [56]

где N_L — число точек на профиле длиной L ; h_{jj} — высота в точке j ; $\langle h_f(L) \rangle$ — средняя высота профиля длиной L . Для фрактальных поверхностей $w(L)$ изменяется с ростом L по степенному закону:

$$w(L) \propto L^\alpha, \quad (5.35)$$

где α — показатель шероховатости, который связан с фрактальной размерностью поверхности соотношением $d_f = 3 - \alpha$.

Другие способы определения и фрактальной размерности, и ширины поверхности можно найти в [35—38].

5.6. ПЛАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Возможность влияния поверхности на фазовое состояние была отмечена давно [39—41]. В большом числе экспериментов было показано, что на поверхностях различной природы — металлических [42], молекулярных кристаллов [43] и особенно льда [44, 45] формируются квазижидкие пленки вблизи тройной точки. Жидкие пленки существуют на границе между льдом и твердыми поверхностями [46—48]. В последнем случае пленки играют важную роль в геофизических процессах: они обеспечивают транспорт воды в промерзших грунтах и способствуют их морозному вспучиванию [49]. Эти прослойки существуют даже при температурах на несколько десятков градусов ниже температуры замерзания льда. Их появление имеет вполне определенную причину: из-за взаимодействия с твердым телом структура воды изменяется (см. гл. 10), что препятствует ее переходу в лед. Менее очевидна природа формирования жидких пленок на свободной твердой по-

верхности, хотя она, очевидно, также связана с изменением структуры твердого тела вблизи межфазной поверхности.

Интерес к изучению жидких пленок на твердых поверхностях возродился после того, как была показана возможность [50—52] определять современными методами исследования их количественные характеристики.

В первых экспериментах [50, 51] изучалось плавление поверхности (110) свинца методами рассеяния ионов и дифракции высокоэнергетических электронов. С применением оригинальной методики затенения и блокировки ионов была определена зависимость толщины жидкой пленки от температуры. Эксперименты показали, что с приближением к температуре плавления T_m объемного кристалла толщина жидкой пленки увеличивается по логарифмическому закону

$$h = h_0 \ln \left(\frac{T_0}{T_m - T} \right), \quad (5.36)$$

где h_0 , T_0 — постоянные.

Плавление поверхностного слоя наблюдалось также на золоте [53], алюминии [54] и германии [55], температура плавления которого достаточно высока — 1210 К. Более детальное исследование плавления поверхности (110) свинца показало, что процесс плавления идет двухступенчатым образом: сначала исчезает порядок расположения атомов по направлению $[1\bar{1}0]$ (при температуре 565 К), а порядок по направлению $[001]$ нарушается при более высокой температуре — 590 К. Это объясняется различием упаковок атомов по разным направлениям: по направлению $[001]$ расстояние между атомами в поверхностном слое в $\sqrt{2}$ раза больше, чем по направлению $[1\bar{1}0]$.

Был также уточнен и закон изменения толщины расплавленного слоя от температуры [53, 56]. Оказалось, что при приближении к точке плавления логарифмический закон сменяется на степенной и толщина пленок изменяется следующим образом:

$$h \propto h_0 \left(\frac{T_0}{T_m - T} \right)^{0,315}, \quad (5.37)$$

где h_0 , T_0 — уже другие постоянные. Переход от одной закономерности к другой продемонстрирован на рис. 5.17, где приведены экспериментальные данные [56], полученные для свинца. Той же закономерности следует и толщина жидкой пленки на поверхности золота [53]. Смена закономерности объясняется вступлением в игру дальнедействующих молекулярных сил (см. гл. 10), которые усиливают коллективные эффекты в тонких прослойках.

Для описания поверхностного плавления были предложены различные модели. При этом следует отметить, что теоретически поверхностное плавление с предсказанием логарифмического роста толщины пленок было обосновано задолго до экспериментального установления этого факта [57, 58].



В дальнейшем поверхностное плавление исследовалось методом молекулярной динамики [59], в рамках решеточной модели [60], и было проведено обобщение теории [57, 58] на случай наличия дальнедействующих молекулярных сил. Следует отметить, что в [57, 58] использована теория фазовых переходов Ландау [18, 61]. Она фактически сводится в данном случае к теории Кана—Хилларда для граничных слоев, и формирование жидкой пленки представляется как своеобразный переход смачивания, который подробно обсуждается в гл. 8 и 9.

Для описания неоднородной поверхности вводится параметр порядка $M(x)$, зависящий от расстояния до поверхности x . Параметр порядка в объемной фазе кристалла принимает значение M_b и изменяется при приближении к поверхности. Свободная энергия неоднородной системы записывается в виде

$$F = \Phi_s(M_s) + \int_0^\infty dx \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{dM}{dx} \right)^2 + \Delta\Phi(M) \right\}, \quad (5.38)$$

где первое слагаемое представляет собой поверхностный вклад в свободную энергию, интеграл — вклад от неоднородной объемной фазы, для локальной свободной энергии объемной используется выражение:

$$\Delta\Phi(M) = -H_f M + \frac{1}{2} a(T) M^2 + \frac{1}{4} u M^4 + \frac{1}{6} v M^6. \quad (5.39)$$

Здесь формально введенный параметр H_f — внешнее поле, которое считается бесконечно слабым, величина $u < 0$, что обеспечивает наличие фазового перехода первого рода в объеме при

$$a = a^* = \frac{3u^2}{16v} \text{ и } H_f = 0.$$

Объемное значение параметра порядка находится при этом из условия

$$\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial M} = 0.$$

Отклонение температуры от температуры фазового перехода T_m пропорционально разности $T - T_m \propto a - a^*$. При температуре T_m параметр порядка скачком изменяет свое значение на величину $\left(\frac{3|u|}{4v} \right)^{1/2}$.

Поверхностный вклад представляется в виде

$$\Phi_s(M_s) = -H_s M_s + \frac{1}{2} a_s M_s^2, \quad (5.40)$$

где H_s — поверхностное поле, которое также считается бесконечно слабым; a_s — положительная не зависящая от температуры величина.

При рассмотренных значениях параметров в системе $T > T_m$ объемная и поверхностная фазы являются полностью разупорядоченными.

Уравнение, определяющее пространственное распределение параметра порядка, получается из условия

$$\frac{\delta F}{\delta M} = 0$$

и имеет вид:

$$\frac{dM}{dx} = [2\Phi(M) - 2\Phi(M_B)]^{1/2}. \quad (5.41)$$

При этом предполагается справедливым следующее уравнение для поверхностного значения параметра порядка

$$\left(\frac{\partial \Phi_s(M_s)}{\partial M_s} \right)^2 = 2\Phi(M_s) - 2\Phi(M_B). \quad (5.42)$$

Решение уравнения (5.42) должно удовлетворять неравенствам $0 \leq M_s \leq M_B$.

Решение уравнения (5.42) при $H_f, H_s = 0$ и $T \rightarrow T_m$ снизу таково:

$$M_s \propto \begin{cases} \text{const} & a_s < (a^*)^{1/2}, \\ |T - T_m|^{1/4}, & a_s = (a^*)^{1/2}, \\ |T - T_m|^{1/2}, & a_s > (a^*)^{1/2}. \end{cases} \quad (5.43)$$

Наличие трех решений (5.43) говорит о том, что имеется два возможных типа фазовых переходов вблизи поверхности. Для первого перехода поверхностный параметр изменяется скачкообразно, как и объемный параметр в точке фазового перехода. Второй переход характеризует плавное стремление параметра порядка к нулевому значению (последняя строка в (5.43)). Такое плавное стремление параметра порядка возможно, поскольку $M(x)$ изменяется в пространстве, как показано на рис. 5.18. Плавное изменение параметра порядка предполагает наличие поверхности, разделяющей неупорядоченную поверхностную фазу и упорядоченную объемную фазу. В предположении экспоненциального убывания параметра порядка в поверхностном слое с фиксированной корреляционной длиной ξ .

$$M(x) \approx M_B \exp[(x - h)/\xi],$$

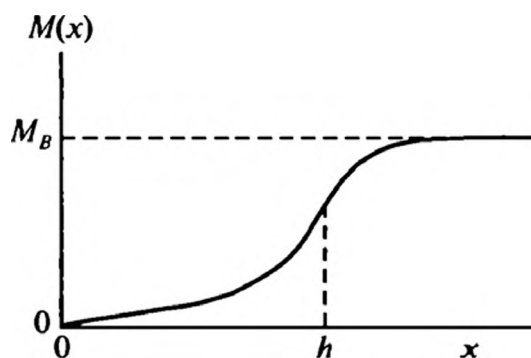


Рис. 5.18. Зависимость параметра порядка от расстояния до поверхности



откуда легко найти толщину h «жидкого» слоя по предельному значению параметра порядка M_s :

$$h \propto |\ln M_s| \propto |\ln (T_m - T)|, \quad (5.44)$$

то есть приходим к экспериментально установленной зависимости (5.36).

5.7. ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Поверхностная сегрегация, обычно характеризующая металлические сплавы, проявляет себя в различии составов в объеме металла и его поверхностном слое. Это явление влияет на различные физико-химические процессы, протекающие на поверхности, коррозию и окисление поверхности, каталитические реакции на поверхности, а также на ее равновесные электронные, магнитные и структурные характеристики. Строго говоря, сегрегация в металлических сплавах подобна адсорбции в типичных жидких растворах и связана со стремлением системы понизить свою поверхностную энергию. Особенно важно это явление для частиц нанометрового размера, к классу которых относятся современные катализаторы, поскольку для них поверхностная сегрегация сопровождается и изменением «объемного» состава, чем обычно пренебрегают при рассмотрении массивных тел. Поверхностная сегрегация влияет также и на рассмотренные выше реконструкцию и огрубление поверхности, поскольку поверхностная энергия (поверхностное натяжение) может сильно измениться при изменении состава поверхности, а состав поверхности может претерпевать резкие изменения при росте температуры системы. Поверхностная сегрегация также просто объясняет сильное влияние малых добавок компонентов в сплавы на их поверхностные свойства, в том числе на коррозионную стойкость: значительная часть внесенных добавок может сосредоточиться в поверхностном слое, придав ей совершенно новые свойства. Современные подходы к исследованию сегрегации в металлических сплавах можно найти в обзорах [62, 63]. Здесь мы рассмотрим простейшую модель, основанную на приближении среднего поля и использующую модель Брэгга—Вильямса [64], разработанную для объемных сплавов.

В приближении Брэгга—Вильямса статистическая сумма бинарного сплава с компонентами A и B дается выражением:

$$Z = \prod_p \frac{N_p!}{(N_p c_p)! [N_p (1 - c_p)]!} \exp\left(-\frac{U_a}{k_B T}\right), \quad (5.45)$$

где произведение берется по всем слоям решетки, в каждом из которых имеется N_p ячеек, а концентрация второго компонента равна c_p ; U_a — энергия взаимодействия атомов, для которой используется приближение взаимодействия ближайших соседей. В принципе этот подход близок к рассмотренному в гл. 3 и отличается лишь некоторыми деталями.

Энергия сплава при этом равна

$$U_a = \sum_p N_p H_p^f (2c_p - 1) + \frac{1}{2} \sum_{\{m, n\}} \Delta_{mn} (2c_m - 1)(2c_n - 1), \quad (5.46)$$

где H_p^f — потенциал «внешнего» поля, в котором находятся поверхностные атомы и которое может быть создано дальнедействующей частью межатомного взаимодействия. Он может быть порожден также действием упругих сил, определяемых различием размеров атомов сплава; $\{m, n\}$ означает пары центров решетки

$$\Delta_{mn} = \frac{1}{2} (E_{mn}^{AA} + E_{mn}^{BB} - 2E_{mn}^{AB}). \quad (5.47)$$

Свободная энергия $F = -k_B T \ln Z$ легко рассчитывается при использовании формулы Стирлинга для факториалов:

$$F = \sum_p N_p H_p^f (2c_p - 1) + \frac{1}{2} \sum_{\{m, n\}} \Delta_{mn} (2c_m - 1)(2c_n - 1) + k_B T \sum_p N_p [c_p \ln c_p + (1 - c_p) \ln (1 - c_p)]. \quad (5.48)$$

Распределение концентрации по слоям находится из системы уравнений, получаемой из условий

$$\frac{\partial F}{\partial c_p} = 0, \quad (5.49)$$

при этом, очевидно, число уравнений равно числу неизвестных. Удобно решать эти уравнения, произведя вычитание из каждого из них уравнения для объемной концентрации, тогда сразу приходим к соотношению:

$$\frac{c_p}{1 - c_p} = \frac{c}{1 - c} \exp \left(-\frac{\Delta U_p}{k_B T} \right), \quad (5.50)$$

где

$$\Delta U_p = \Delta H_p^f + \sum_q V_a z_{pq} (2c_q - 1) - V_a z_b (2c - 1). \quad (5.51)$$

Здесь z_b и z_{pq} — координационные числа для объема сплава и атомов плоскости p по отношению к атомам плоскости q соответственно

$$V_a = -\frac{\Delta E_{mix}}{z_b c_A^b c_B^b},$$

где c_A^b , c_B^b — объемные концентрации атомов сорта A и B ; ΔE_{mix} — энергия смешения.



Если принять, что ближайшие соседи находятся только в ближайших плоскостях, а для силового поля поверхностного слоя использовать выражение (см. гл. 3)

$$\Delta H_s' = (\gamma_A - \gamma_B) a^s,$$

где γ_A , γ_B — поверхностные натяжения чистых компонентов; a^s — поверхность, приходящаяся на один атом, то выражения (5.50) и (5.51) сводятся к так называемому уравнению Ленгмюра—Маклина [65] для поверхностной концентрации c_s :

$$\frac{c_s}{1 - c_s} = \frac{c}{1 - c} \exp\left(-\frac{\Delta U_s}{k_B T}\right), \quad (5.52)$$

$$\Delta U_s = (\gamma_A - \gamma_B) a^s + \frac{2\Delta E_{mix}}{z_b c(1 - c)} \left[z_s (c - c_s) + z_{sb} \left(c - \frac{1}{2}\right) \right], \quad (5.53)$$

где z_s , z_{sb} — координационные числа для первого слоя и по отношению ко второму слою соответственно. Даже это упрощенное выражение достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные данные для ряда систем, что ил-

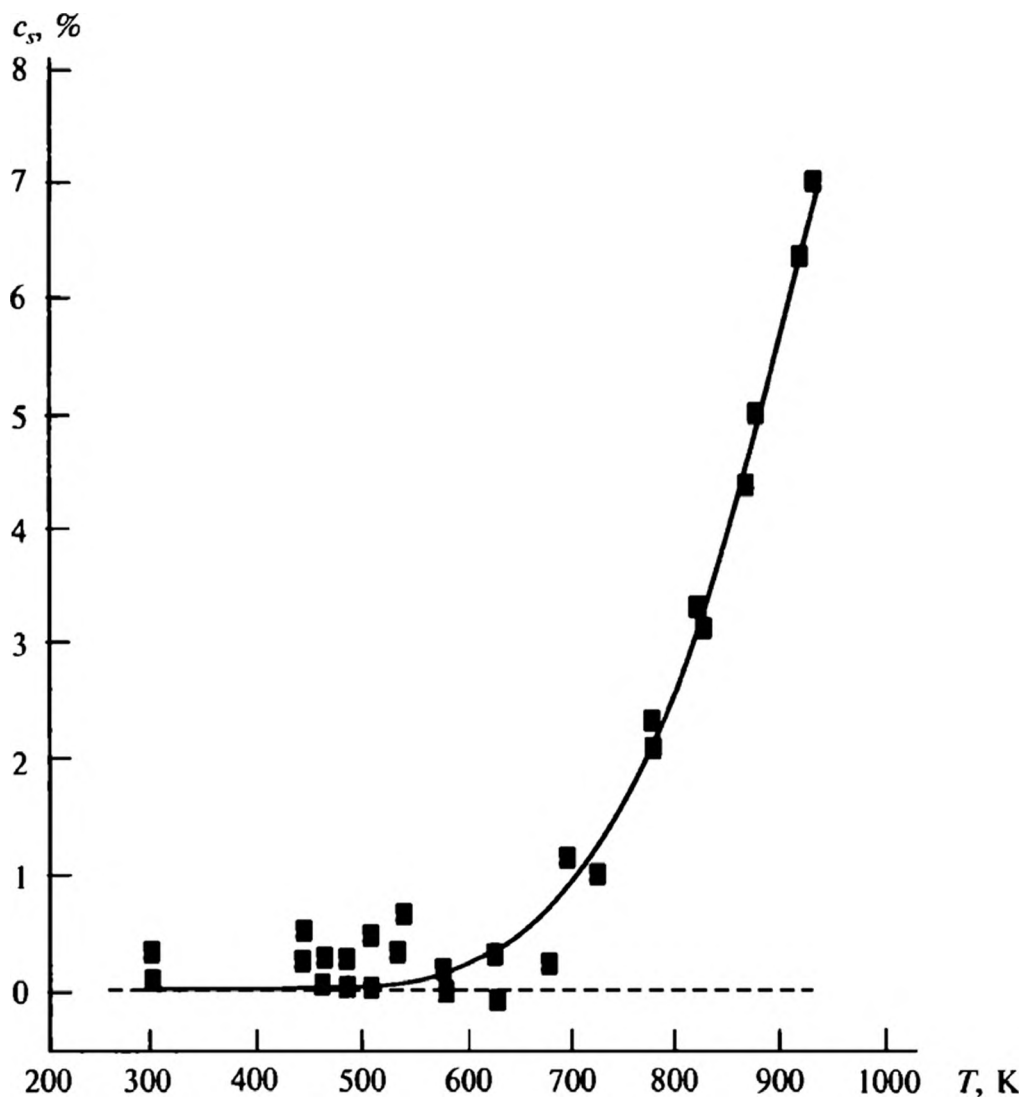


Рис. 5.19. Зависимость концентрации меди в поверхностном слое от температуры отжига образцов [66]. Сплошная линия — расчет по уравнению Ленгмюра—Маклина



люстрирует рис. 5.19, где показаны экспериментальные данные для системы $\text{Au}_3\text{Cu}(100)$ [66].

Несмотря на хорошее согласие между теорией и экспериментом, уравнение Ленгмюра—Маклина не позволяет описать более тонкую структуру поверхностного слоя металлических сплавов. Хотя уравнения (5.50) и (5.51) являются более точными и детальными, но и они не всегда дают правильные распределения концентрации вблизи поверхности. Строго говоря, при рассмотрении поверхностных слоев металлов необходимо принимать во внимание электронную компоненту, характеристики которой надо находить в рамках квантово-механического подхода. Работы в таком направлении ведутся [67]. Однако более строгие подходы требуют значительных расчетных усилий. Отметим также, что своей спецификой обладает и поверхностная сегрегация в малых металлических частицах или гранулах, где необходимо учитывать конечный размер частиц. Эта специфика достаточно хорошо отражена, в частности, в работе [68].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.: ГИТТЛ, 1959.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
3. Marks L.D., Heine V., Smith D.J. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 656.
4. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. // Успехи физ. наук. 1962. Т. 76. С. 283.
5. Linford R.G. Solid State Surface Science. V. 2 / Ed. by M. Green. New York: Marcel Dekker, 1973.
6. Межфазная граница газ—твердое тело / Под ред. Э.М. Флада. М.: Мир, 1970.
7. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 2. М.: Наука, 1975.
8. Nicholas J.F. An Atlas of Models of Crystal Structures. New York: Gordon and Breach, 1965.
9. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: ГИТТЛ, 1957.
10. Moore A.J.W., Nicholas J.F. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 20. P. 222.
11. Nicholas J.F. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 20. P. 230.
12. Pick S. // Surf. Sci. Rep. 1991. V. 12. P. 99.
13. LaFemina J.P. // Surf. Sci. Rep. 1992. V. 16. P.133.
14. Ibach H. // Surf. Sci. Rep. 1997. V. 29. P. 193.
15. Wood K. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 64.
16. Strozier J.A., Jepsen D.W., Jona F. Surface Physics of Materials / Ed. by Blakely J.M. New York: Academic Press, 1975. P. 1.
17. Tsong T.T. // Surf. Sci. Rep. 1988. V. 8. P. 127.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2002.
19. Roelofs L.D., Wendelken J.F. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 3319.
20. Mattheiss L.F., Hamann D.R. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 5372.



21. *Fu C.L., Freeman A.J., Wimmer E., Weinert M.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 2261.
22. *Fasolino A., Tosatti E.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 4264.
23. *Daum W., Stuhlmann, Ibach H.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 2741.
24. *Demuth J.E., Koehler U., Hamers R.J.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. P. 214.
25. *Weeks J.D., Gilmer G.H., Leamy J.* // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. P. 549.
26. *Chu S.T., Weeks J.D.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 4978.
27. *Leamy H.J., Gilmer G.H., Jackson K.A. et al.* // Surface Physics of Materials / Ed. by Blakely J.M. New York: Academic Press, 1975. P. 121.
28. *Salanon B., Fabre F., Lapujoulade J. Selke* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 7385.
29. *Robinson I.K., Vlieg E., Hornis H., Conrad E.H.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1890.
30. *Yang H.-N., Lu T.-M., Wang G.C.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 1621.
31. *Cao Y., Conrad E.H.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 447.
32. *Weeks D.J.* Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems / Ed. by Riste T. New York: Plenum Press, 1980. P. 293.
33. *Weeks J.D., Gilmer G.H.* Advances in Chemical Physics. V. 40 /Ed. by Prigogin I., Rice S.A. New York: Wiley, 1979. P. 190.
34. *Gallet F., Nozieres P., Balibar S., Rolley E.* // Europhys. Lett. 1986. V. 2. P. 701.
35. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1990.
36. *Мандельброт Б.* Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований, 2002.
37. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 931.
38. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 1027.
39. *Faraday M.* // Proc. Royal Soc. London. 1860. V. 10. P. 40.
40. *Tamman G.* // Z. Phys. Chem. 1910. B. 10. S. 205.
41. *Stranski I.N.* // Z. Phys. 1942. B. 119. S. 22.
42. *Stock K.D., Menzel E.* // Surf. Sci. 1976. V. 61. P. 272.
43. *Nenow D., Pavlovska, Karl N.* // J. Cryst. Growth. 1984. V. 67. P. 587.
44. *Nakaya U., Matsumoto A.* // J. Colloid Sci. 1954. V. 9. P. 41.
45. *Fletcher N.* // H. Phil. Mag. 1962. V. 7. P. 255.
46. *Вершинин П.В., Дерягин Б.В., Кирилленко Н.В.* // Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз. 1949. Т. 13. № 1. С. 108.
47. *Jellienk H.H.G.* // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 25. P. 192.
48. *Barer S.S., Churaev N.V., Derjaguin B.V. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 74. P. 173.
49. *Чураев Н.В.* Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990.
50. *Frenken J.W.M., van der Veen J.F.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 134.
51. *Frenken J.W.M., Maare P.M., van der Veen J.F.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 7506.
52. *Da Ming Zhu, Dash J.G.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2959.

53. *Hoss A., Nold M., von Blanckenhagen, Meyer O.* // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 8714.
54. *Von Blankenhagen, Schommer W., Voegelé V.* // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1987. V. 5. P. 649.
55. *McRae E.G., Malic R.A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 1437.
56. *Pluis B., Taylor T.N., Frenken D., van der Veen J.F.* // *Phys. Rev B.* 1989. V. 40. P. 1353.
57. *Lipowsky R.* // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. P. 1575.
58. *Lipowsky R., Speth W.* // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. P. 3983.
59. *Rosato V., Ciccotti G., Pontikis V.* // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 33. P. 1860.
60. *Trayanov A., Tosatti E.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. P. 6961.
61. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М: Наука, 1975.
62. *Rodrigues J.A.* // *Surf. Sci. Rep.* 1996. V. 24. P. 223.
63. *Polak M., Rubinovich L.* // *Surf. Sci. Rep.* 2000. V. 38. P. 127.
64. *Брайт Р.* Фазовые переходы. М.: Мир, 1967.
65. *McLean D.* Grain Boundaries in Metals. London: Oxford Univ. Press, 1957.
66. *Schomann S., Taglauer E.* // *Surf. Rev. Lett.* 1996. V. 3. P. 1823.
67. *Zho M., Chekmarev D., Rice S.A.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. P. 5055.
68. *Van der Oetelaar L.C.A., Nooij O.W., Oerlemans S. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 3445.

6.1. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ

Электронная структура поверхностей предопределяет и их строение, и характер протекающих на них процессов. Ею определяются рассмотренные ниже адсорбция, свойства граничных слоев, магнитные и оптические характеристики поверхности, каталитические процессы, химические реакции на поверхности и т. д. Важность электронного строения отражается в большом числе работ, посвященных его исследованию (см., например, книги и обзорные работы [1—17]). Мы опишем лишь основные особенности электронного строения твердых тел, отсылая читателя за деталями к упомянутым книгам и обзорам.

Как хорошо известно [18, 19], трехмерная периодичность объемного кристалла приводит к разбиению электронных состояний на энергетические зоны, характеризующиеся волновым вектором электрона \mathbf{k} , однозначно определенным в зоне Бриллюэна. Поверхность нарушает периодичность в направлении своей нормали x , но периодичность в направлениях, параллельных поверхности, сохраняется. Так что электронные состояния могут быть классифицированы с помощью двумерного волнового вектора \mathbf{k}_\parallel . Объемная зонная структура может быть «спроецирована» на поверхностную зону Бриллюэна с выделением значений двумерной составляющей энергии, при которых объемные состояния допустимы или, наоборот, запрещены.

Таким образом, задав только тангенциальный волновой вектор \mathbf{k}_\parallel и энергию электрона, мы можем получить, при попадании в спроецированную объемную зону, решение уравнения Шредингера, которое является периодическим по нормали к поверхности. Ясно, однако, что возможны и другие решения, в частности, при которых волновая функция электрона будет затухать при удалении от поверхности как в сторону вакуума, так и в сторону объема кристалла. При этом волновая функция будет периодической вдоль поверхности кристалла и характеризует электроны, движущиеся вдоль поверхности. В результате набор возможных волновых функций может быть разбит на два основных класса: волновые функции, отвечающие падающим на поверхность и отраженным от нее электронам, и волновые функции,

отвечающие поверхностным состояниям электронов. Поскольку последние затухают при удалении от поверхности в объем кристалла, то состояния электронов, отвечающие этим волновым функциям, можно рассматривать как связанные. При этом естественно, что связанное поверхностное состояние должно находиться в области запрещенной объемной зоны.

Наличие таких поверхностных состояний предопределяется сложной игрой распределения потенциала вблизи поверхности и не может быть заранее предсказано. Более того, при наличии поверхностного состояния при определенном значении волнового вектора k_{\parallel} дисперсионная кривая $E(k_{\parallel})$ может вести себя по-разному. Так, энергия поверхностного состояния может не выходить за рамки запрещенной зоны при изменении k_{\parallel} во всем диапазоне поверхностной зоны Бриллюэна. Запрещенная зона может сомкнуться вблизи поверхности и вытеснить поверхностное состояние. Наконец, поверхностное состояние может слиться с одной из разрешенных объемных зон, в результате чего оно исчезнет, а запрещенная зона не сомкнется полностью. Очевидно, что поверхностное состояние, энергия которого приходится примерно на середину запрещенной зоны, будет сильно локализованным в том смысле, что волновая функция и, соответственно, плотность заряда электронов должны достаточно быстро затухать в объем кристалла. При узкой запрещенной зоне или, наоборот, при поверхностном состоянии, находящемся вблизи краев запрещенной зоны, волновая функция и плотность поверхностного заряда могут далеко простирались в глубь кристалла.

Имеется еще один процесс, по своей природе напоминающий формирование поверхностных состояний, — это образование резонансных состояний при рассеянии электронов на поверхности. Такие состояния проявляются в резком возрастании амплитуды рассеяния электронов на поверхности при некотором значении их энергии, приходящейся на разрешенную зону. Наличие таких резонансов приводит к тому, что электроны «задерживаются» у поверхности и их эффективная поверхностная концентрация увеличивается. Такие резонансные состояния могут возникать, например, когда поверхностное состояние не смогло «отщепиться» от разрешенной зоны.

Возможность появления поверхностных состояний впервые была предсказана Таммом [20]. В дальнейшем аналогичные результаты были получены и другими авторами (см. [21]). Такие поверхностные состояния в последующем стали называться таммовскими состояниями. Таммовские состояния возникают в ситуации, когда поверхность вносит сильное возмущение в структуру кристалла. Несколько позже Шокли [22] показал, что если зоны объемных состояний перекрываются, то поверхностные состояния возникают и при условии, что поверхностное возмущение достаточно мало. Такая ситуация характерна для полупроводниковых кристаллов типа кремния и германия, и в дальнейшем такие состояния стали называться состояниями Шокли.

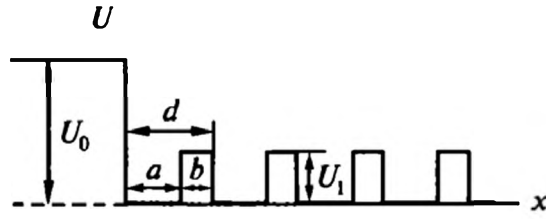


Рис. 6.1. Периодический потенциал, моделирующий приповерхностную область кристалла

Следуя оригинальной работе Тамма [20], покажем, как образуются поверхностные состояния. Рассмотрение проведем для одномерной модели. Смоделируем кристаллическое тело потенциалом, приведенным на рис. 6.1. Все параметры потенциала $U(x)$ показаны на этом рисунке. Волновая функция электрона находится из уравнения Шредингера:

$$\frac{d^2\psi_e}{dx^2} + \kappa_e^2 [E - U(x)]\psi_e = 0, \quad (6.1)$$

где

$$\kappa_e^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2}.$$

Общее решение уравнения (6.1) может быть представлено в виде [18, 19]

$$\psi_e(x) = e^{i\alpha_1 x} u_1(x) + e^{i\alpha_2 x} u_2(x), \quad (6.2)$$

где $u_1(x)$ и $u_2(x)$ — периодические функции с периодом d , а параметры α_1 , α_2 определяются из граничных условий для волновой функции.

Введем обозначения

$$k = \kappa_e \sqrt{E}, \quad k' = \kappa_e \sqrt{E - U_1}, \quad (6.3)$$

а при $E < U_1$ вместо мнимой величины k' будем использовать положительную действительную величину

$$\beta = -ik' = \kappa_e \sqrt{U_1 - E}. \quad (6.4)$$

Для постоянных α_1 и α_2 из общего решения (6.2) можно получить из граничных условий для волновой функции следующее уравнение [18]:

$$\cos \alpha d = \cos ka \cos k'b - \frac{k^2 + k'^2}{2kk'} \sin ka \sin k'b, \quad (6.5)$$

которое определяет их как функции энергии E . Для $E < U_1$ это уравнение, воспользовавшись равенством (6.3), можно переписать в виде

$$\cos \alpha d = \cos ka \operatorname{ch} \beta b - \frac{k^2 - \beta^2}{2k\beta} \sin ka \operatorname{sh} \beta b. \quad (6.6)$$

Если правая часть уравнений (6.5) или (6.6) меньше единицы, то имеются два действительных корня $\alpha_1 = -\alpha_2$, функция (6.2) описывает распространяющуюся волну, что соответствует разрешенной зоне для энергии электронов. Если же правая часть больше единицы, то корни будут мнимыми,

получаются затухающие волновые функции, что соответствует запрещенной зоне для энергии электронов.

Рассмотрим теперь предельный случай бесконечно узких, но в то же время бесконечно высоких потенциальных барьеров, площадь которых остается постоянной,

$$\frac{\kappa_e^2}{2} \lim_{b \rightarrow 0} (U_1 b) = q = \text{const.} \quad (6.7)$$

В этом предельном случае уравнение (6.6) принимает вид:

$$\cos \alpha d = \cos ka + \frac{q \sin ka}{ka}. \quad (6.8)$$

Введем обозначения

$$\xi = ka, \quad \alpha d = \lambda, \quad Q(\xi) = \frac{q \sin \xi}{\xi} + \cos \xi, \quad (6.9)$$

тогда уравнение (6.8) можно переписать в виде

$$\cos \lambda = Q(\xi). \quad (6.10)$$

Функция $Q(\xi)$ показана на рис. 6.2 для

$$q = \frac{3\pi}{2}.$$

Разрешенным энергиям отвечают значения $|Q(\xi)| \leq 1$. Они отсечены сплошными линиями. В запрещенных зонах $|Q(\xi)| > 1$. Тогда, положив

$$\begin{aligned} \lambda = i\mu, & \quad \cos \lambda = \text{ch } \mu & \text{при } Q > 1, \\ \lambda = i\mu + \pi, & \quad \cos \lambda = -\text{ch } \mu & \text{при } Q < -1, \end{aligned} \quad (6.11)$$

приходим к уравнению:

$$\varepsilon \text{ch } \mu = Q(\xi), \quad (6.12)$$

где величина ε равна плюс или минус единице в зависимости от знака $Q(\xi)$.

Решения уравнений (6.10) и (6.12), определяющие зонную структуру периодического потенциала, изображенного на рис. 6.1, приведены, в частности, в [18].

Перейдем теперь к рассмотрению поверхностных состояний. Они отвечают энергиям, запрещенным в глубине кристал-

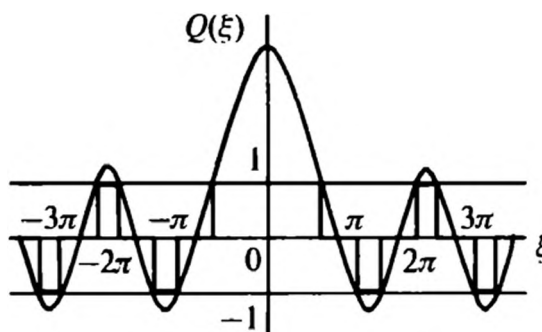


Рис. 6.2. Поведение функции $Q(\xi)$. Области, отвечающие разрешенным значениям энергии, отмечены на оси абсцисс жирными линиями



ла. Волновая функция в области $x < 0$ (вакуум) имеет вид затухающей экспоненты [18]:

$$\psi_e = B \exp(\kappa_e \sqrt{U_0 - E} x). \quad (6.13)$$

Введя обозначение $\zeta = a\kappa_e \sqrt{U_0}$, можно переписать функцию (6.13) в виде

$$\psi_e = B \exp\left(\sqrt{\zeta^2 - \xi^2} \frac{x}{a}\right). \quad (6.14)$$

В области кристалла $x > 0$ волновая функция для связанного состояния имеет вид:

$$\psi_e = e^{i\alpha x} u(x) = e^{i\lambda \frac{x}{a}} u(x), \quad (6.15)$$

где из двух решений (6.2) мы выбрали только одно, затухающее при переходе в объем кристалла (второе, очевидно, будет возрастать при удалении от поверхности).

Подставив функцию (6.15) в уравнение (6.1), получаем дифференциальное уравнение второго порядка для $u(x)$, решение которого для области $0 \leq x \leq d$ позволяет представить волновую функцию в виде

$$\psi_e = C \exp(ikx) + D \exp(-ikx), \quad (6.16)$$

где постоянные C и D связаны соотношением

$$D = -C \frac{1 - \exp[-i(\lambda - \xi)]}{1 - \exp[-i(\lambda + \xi)]}. \quad (6.17)$$

Условие непрерывности функции ψ_e и ее производной $\frac{d\psi_e}{dx}$ в точке $x = 0$ дает соотношения для определения постоянных:

$$B = C + D, \quad \frac{1}{a} \sqrt{\zeta^2 - \xi^2} B = ik(C - D). \quad (6.18)$$

Отсюда

$$\sqrt{\zeta^2 - \xi^2} = i\xi \frac{C - D}{C + D} = \frac{\xi(e^{i\lambda} - \cos \xi)}{\sin \xi}. \quad (6.19)$$

Воспользовавшись определениями (6.11), это уравнение можно переписать в виде

$$\sqrt{\zeta^2 - \xi^2} \frac{\sin \xi}{\xi} + \cos \xi = \varepsilon e^{-\mu}. \quad (6.20)$$

Вычитая это уравнение из формулы (6.12), с учетом вида функции $Q(\xi)$ получаем окончательно

$$(q - \sqrt{\zeta^2 - \xi^2}) \frac{\sin \xi}{\xi} = \varepsilon \operatorname{sh} \mu. \quad (6.21)$$

Значения энергии поверхностных состояний

$$\xi = a\kappa_e \sqrt{E}$$

определяются из уравнения (6.21) с учетом знака ε при дополнительных условиях

$$\mu > 0, \quad \sqrt{\zeta^2 - \xi^2} > 0. \quad (6.22)$$

Только в этом случае волновая функция будет спадать экспоненциально при удалении и в область вакуума, и в глубь кристалла.

Для положительных корней

$$\sqrt{\zeta^2 - \xi^2} > 0$$

условия (6.22) эквивалентны неравенствам

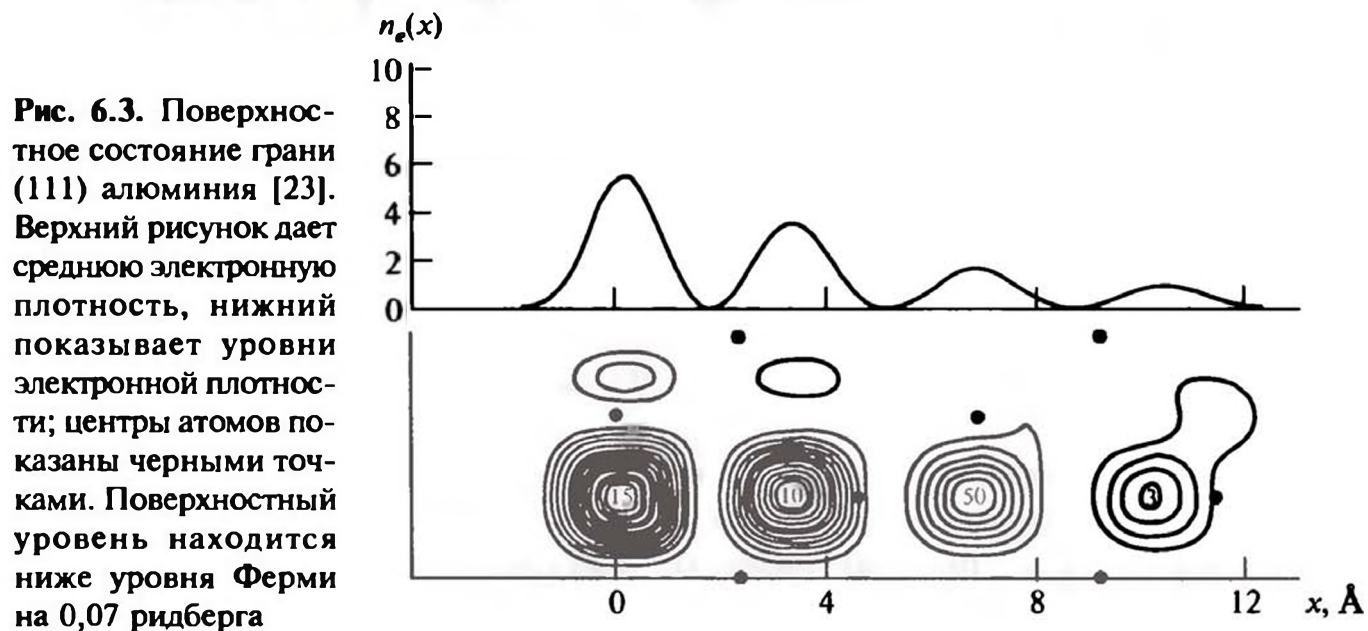
$$q > \sqrt{\zeta^2 - \xi^2}, \quad \xi^2 > \zeta^2 - q^2, \quad (6.23)$$

в чем легко убедиться с помощью соотношения (6.21), поскольку ε и $\sin \xi$ имеют одинаковые знаки.

Возводя в квадрат уравнения (6.12) и (6.21) и вычитая второе из первого, получаем с учетом равенства $\operatorname{ch}^2 \mu - \operatorname{sh}^2 \mu = 1$ уравнение для определения собственных значений ξ :

$$\xi \operatorname{ctg} \xi = \frac{\zeta^2}{2q} - \sqrt{\zeta^2 - \xi^2}. \quad (6.24)$$

Легко видеть, что это уравнение имеет решение, то есть поверхностные состояния действительно существуют. В каждом интервале $n\pi < \xi < (n+1)\pi$, то есть в каждой запрещенной полосе между соседними разрешенными зонами, имеется одно поверхностное состояние (очевидно, что это справедливо для $E < U_0$, то есть $\xi < \zeta$). Из всех решений необходимо выбрать те, которые удовлетворяют неравенствам (6.23), обеспечивающим затухание волновой функции в объем кристалла.





Поверхностные состояния имеют вполне определенную физическую природу. Они возникают тогда, когда в первой потенциальной яме имеется квазистационарный уровень, положение которого приходится на уровень запрещенной зоны для объемного кристалла. Электрон мог бы в силу проницаемости барьера удалиться от поверхности, но его движение по объему кристалла с такой энергией запрещено из-за периодичности решетки и возникающих при движении электрона интерференционных эффектов. По этой причине электрон как бы остается «захваченным» на поверхности.

Более детальный анализ поверхностных состояний, в том числе и для трехмерной ситуации проведен в [21]. Многочисленные расчеты и эксперименты подтверждают наличие поверхностных состояний. В качестве примера на рис. 6.3 показаны результаты квантово-механических расчетов электронной плотности у поверхности Al(111) [23]. Видно, что действительно происходит локализация электронов у поверхности.

6.2. ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Полезная информация о распределении электронной плотности вблизи металлических поверхностей может быть получена в рамках метода функционала плотности (см. приложение 1). При этом наиболее часто в расчетах используется модель «желе», при которой положительный заряд ионов заменяется однородным положительным фоном («желе») [7, 9]. Мы уже упоминали об этой модели в гл. 1, где рассматривались жидкие металлы. Поскольку в модели «желе» нет принципиальной разности между жидкостью и твердым телом, то результаты, полученные для жидкостей, совпадают с полученными для твердых тел. Мы не будем повторять формулы, приведенные в гл. 1 и приложении 1, а изложим основные результаты для этой модели (более подробно см. [7, 9]).

Работа выхода электронов складывается из двух основных составляющих — электростатической и обменно-корреляционной. Электростатическая составляющая определяется формулой (1.59), в которую входит электронная плотность. Обменно-корреляционный вклад рассчитывается через эффективный обменно-корреляционный потенциал. Можно найти работу выхода и непосредственно по формулам из приложения 1. Тогда она может быть представлена в виде [7, 9, 24]

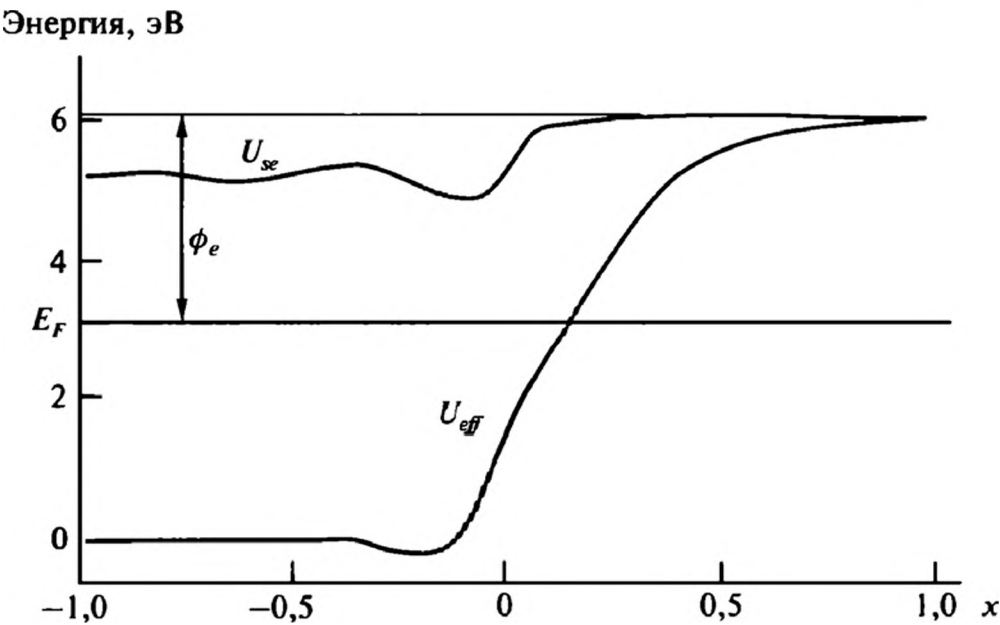
$$\phi_e = \Delta U_{se} - \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} n_e^{2/3} + \frac{0,056n_e^{2/3} + 0,0059n_e^{1/3}a_B}{(0,079 + n_e^{1/3}a_B)^2} + e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n_e^{1/3}, \quad (6.25)$$

где ΔU_{se} — электростатический вклад в работу выхода (1.62); a_B — боровский радиус; n_e — плотность электронов в объеме металла.

Как показывают простые расчеты, электростатическая составляющая отнюдь не является основным вкладом в работу выхода. Для сопоставления

Рис. 6.4. Ход электро- статического U_{se} и полного(эффективно- го) U_{eff} потенциала электронов вблизи поверхности металла [25] для $r_s = 4a_B$. Рас- стояние измеряется в фермиевских длинах

волн $\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e E_f}}$



различных вкладов на рис. 6.4 показан ход электростатического потенциала и эффективного потенциала, определенных в модели «желе» методом функционала плотности [25]. Видно, что для

$$r_s(n_e) = [(4/3)\pi n_e]^{-1/3} = 4a_B,$$

что отвечает металлам со «средней» для них плотностью, обменно-корреля- ционный вклад является основным. Однако с повышением плотности вклад электростатической составляющей увеличивается (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Работа входа и перепад электростатического потенциала на поверхности металлов [24]

Металл	ϕ_e , эВ теория	ϕ_e , эВ эксперимент	U_{se} , эВ
K	2,76	2,22	0,386
Na	2,93	2,35	0,794
Ag	3,19	4,30	1,99
Au	3,19	4,30	2,01
Cu	3,32	4,40	2,91
Zn	3,50	4,24	4,45
Al	3,64	4,25	6,00
Pb	3,50	4,38	4,43
W	3,91	4,50	11,40
Mo	3,92	4,30	11,60

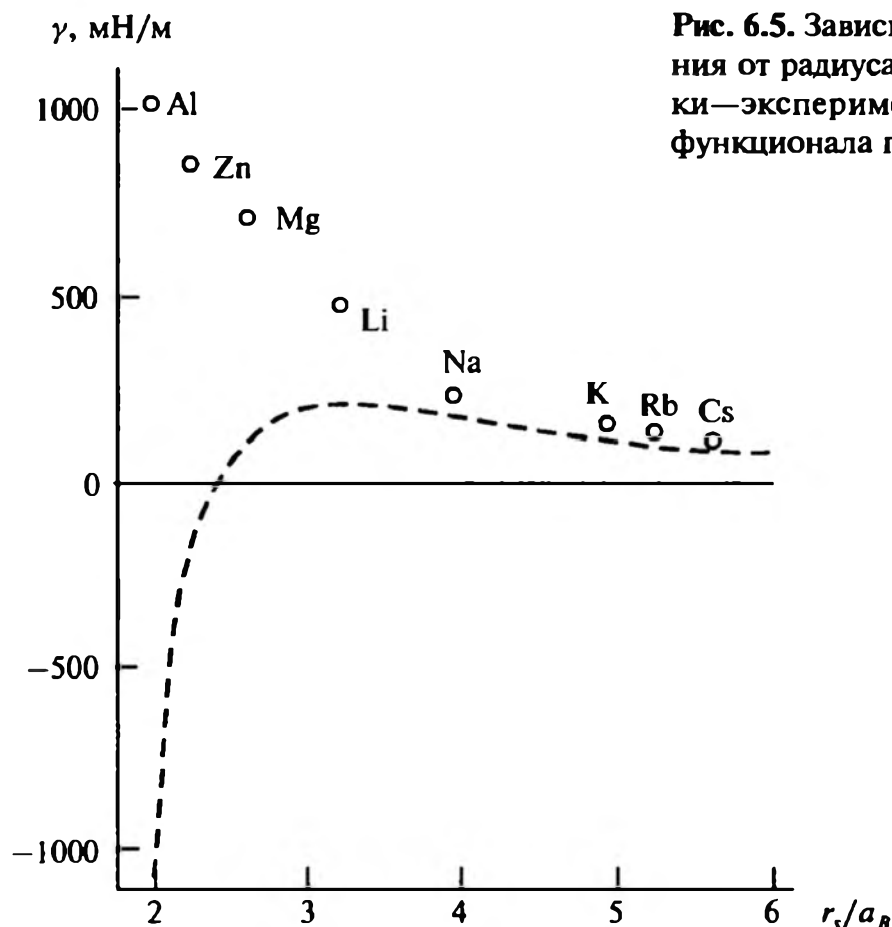


Рис. 6.5. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса ячейки Вигнера—Зейтца: точки—эксперимент, кривая—расчет методом функционала плотности в модели «желе»

Из представленной таблицы видно, что теория дает достаточно хорошее согласие с экспериментом. Вместе с тем при реализации метода функционала плотности встречаются определенные трудности. Наиболее остро они проявляются при расчете поверхностной энергии металлов. В частности, для ряда металлов при использовании приближения, изложенного в приложении 1, получаются даже отрицательные значения поверхностной энергии, а с ростом концентрации электронов в металле расхождение между теоретическими и экспериментальными данными увеличивается (рис. 6.5). Интересно отметить, что только электростатическая составляющая поверхностной энергии достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Это, очевидно, связано с тем, что корреляционная и обменная энергии неоднородного газа учитываются недостаточно полно. При росте плотности электронов увеличивается и ее градиент вблизи поверхности, и приближение, в котором учитывается только первый член разложения по градиенту плотности, оказывается недостаточным. Кроме того, следует отметить, что модель «желе» не дает различия работ выхода для разных граней, что наблюдается в эксперименте, поскольку не берет в расчет структуру ионного остова. Так что для согласия теории и эксперимента в полном объеме необходимо учитывать периодичность структуры ионной решетки.

Методы, дающие более надежные, чем модель «желе», результаты, были разработаны достаточно давно (см., например, [26] и обзоры [7—9]). В работе [26] полный потенциал $U_i(\mathbf{r})$, представляющий собой сумму электростатических ион-электронного и электрон-электронного взаимодействий и обменно-корреляционного взаимодействия между электронами, и волновая

функция электронов разлагались в ряд по векторам обратной решетки \mathbf{G} поверхностной структуры металла

$$U_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}}(x) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_\tau), \quad (6.26)$$

$$\psi_e(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \psi_{\mathbf{G}}(x) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_\tau + i\mathbf{k}_\tau \cdot \mathbf{r}_\tau), \quad (6.27)$$

где \mathbf{r}_τ — двумерный вектор в плоскости поверхности кристалла.

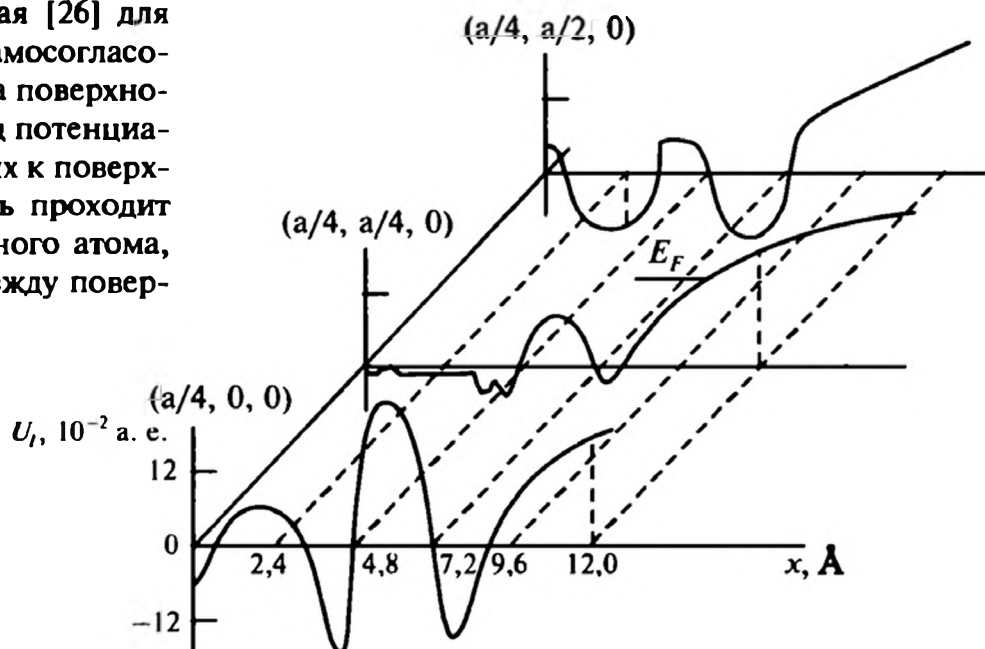
Подстановка этих разложений в уравнение Шредингера приводит к системе зацепляющихся уравнений для коэффициентов разложения волновой функции $\psi_{\mathbf{G}}(x)$:

$$\left\{ -\frac{d^2 \psi_{\mathbf{G}}}{dx^2} + \kappa_e^2 \left[\frac{1}{2} (\mathbf{k}_\tau + \mathbf{G})^2 - E \right] \right\} \psi_{\mathbf{G}}(x) + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \psi_{\mathbf{G}'}(x) = 0. \quad (6.28)$$

Решения уравнения (6.28) находили в [26] для трех областей — объемной, поверхностной, к которой относили три слоя атомов, и вакуума. В объеме кристалла использовали объемный потенциал, в вакууме потенциал был только электростатическим, а в поверхностном слое проводили специальные самосогласованные расчеты потенциала с учетом действия электростатических сил и обменно-корреляционных взаимодействий. Вид фрагмента этого потенциала для поверхности $\text{Na}(100)$ приведен на рис. 6.6.

На рис. 6.6 показано, что потенциал вблизи поверхности имеет довольно сложный профиль: есть множество локальных минимумов. Вдали от поверхности потенциал, естественно, выходит на один уровень, отвечающий вакууму. При движении вдоль секущих поверхностей на расстоянии около одного ангстрема от сердцевины атомов потенциал изменяется от 3,3 до 1,4 В. Сильное влияние трехмерной структуры кристаллической решетки на потенциал

Рис. 6.6. Потенциальная энергия электронов, рассчитанная [26] для трехмерной решетки в самосогласованном приближении, на поверхности $(100)\text{Na}$. Показан ход потенциала вдоль трех нормальных к поверхности осей. Нижняя ось проходит через центр поверхностного атома, верхняя — посередине между поверхностными атомами



электронов указывает и тот факт, что в плоскости, проходящей на расстоянии 2 \AA , потенциал может измениться на величину около $0,4 \text{ эВ}$. Расчет работы выхода электронов в рамках трехмерной модели приводит к значениям, существенно лучше согласующимся с экспериментальными данными, чем результаты, полученные в приближении модели «желе».

6.3. КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ

При приведении в контакт двух различных металлов между ними возникает разность потенциалов. Этот эффект был открыт Вольтой в 1779 году [27]. Разность потенциалов колеблется от нескольких десятых до единиц вольт. Понять природу возникновения контактной разности можно, используя современные представления об электронных свойствах металлов. Согласно этим представлениям, как указывалось в гл. 1, электроны заполняют все уровни от основного до энергии Ферми E_F . Уровень Ферми соответствует химическому потенциалу электронов в металле. Разность энергий электронов, находящихся на уровне Ферми и удаленных от металла на большое расстояние (в вакуум), определяет работу выхода электронов. Работа выхода электронов зависит от природы металла и для разных металлов может различаться на несколько электронвольт.

Рассмотрим теперь два металла, приведенных в контакт. Поскольку электроны могут свободно переходить из одного металла в другой, то их химические потенциалы, согласно общим представлениям статистической физики и термодинамики, должны выровняться. Это выравнивание может произойти на первый взгляд только за счет изменения плотности электронов в металлах. Но электроны обладают зарядом, который компенсируется положительным фоном ионов. Для металлов в твердом состоянии перенос ионов практически невозможен за реальное время, поэтому уход значительного числа электронов, которые были бы способны повлиять на величину энергии Ферми, также не может осуществиться: это привело бы к нарушению электронейтральности объемных образцов, появлению в металле электрических полей и электрического тока. Однако нарушение электронейтральности допустимо в поверхностных слоях, в частности в области контакта двух металлов. Такое нарушение электронейтральности приводит к возникновению заряда вблизи поверхности (рис. 6.7) и разности потенциалов меж-

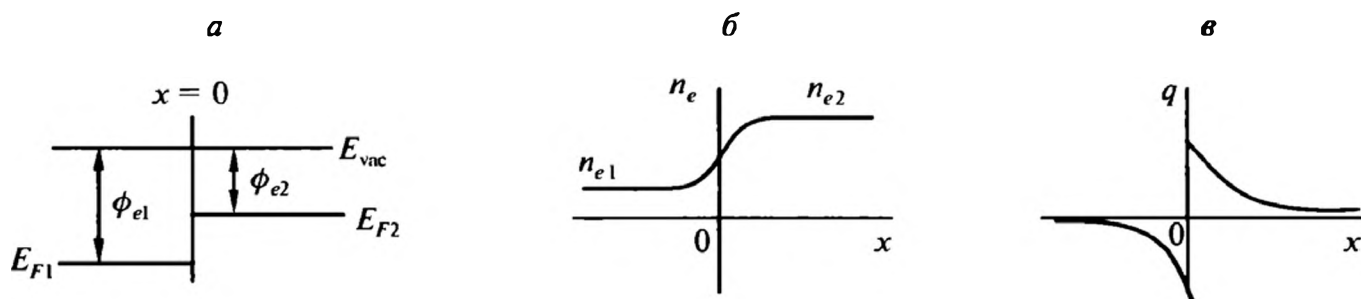


Рис. 6.7. Положение уровней Ферми относительно вакуума (а), распределение электронной плотности (б) и заряда (в) при контакте двух металлов

ду металлами, которая определяется выражением (1.62). При этом происходит выравнивание не химических, а электрохимических потенциалов электронов. Как нетрудно сообразить, электроны будут переходить от тела с меньшей работой выхода к телу с большей работой выхода. Из условия равенства электрохимических потенциалов

$$eU_{e1} + \phi_1 = eU_{e2} + \phi_2,$$

где U_{e1} , U_{e2} — потенциалы первого и второго металлов, ϕ_1 , ϕ_2 — их работы выхода, сразу же находим

$$U_{e1} - U_{e2} = \frac{\phi_2 - \phi_1}{e}. \quad (6.29)$$

Если в контакт приведены последовательно несколько металлов, то контактная разность потенциалов между крайними образцами также определяется формулой (6.29), то есть наличие промежуточных инородных образцов металлов не сказывается на величине контактной разности. Это довольно очевидный факт, легко объясняемый следующим примером. Если на концах цепочки из разнородных проводников находится один и тот же металл, то разность потенциалов между концами цепочки должна быть равна нулю. В противном случае при замыкании цепи в ней пошел бы ток, что привело бы к созданию вечного двигателя.

Важно отметить следующее обстоятельство. Электронеutrальность нарушается не только в области контакта металлов, но и на поверхности проводников. Действительно, поскольку проводники находятся при разных потенциалах, то в пространстве между ними должно существовать электрическое поле, обеспечивающее эту разность потенциалов между поверхностями металлов. Просто рассчитать это поле в случае, когда в контакт приведены два плоских образца (рис. 6.8)

Распределение потенциала легко находится из решения уравнений электростатики. Потенциал вне проводников удовлетворяет уравнению Лапласа [1], которое в цилиндрических координатах r , θ имеет вид:

$$\Delta U_e = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial U_e}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 U_e}{\partial \theta^2} = 0. \quad (6.30)$$

Решение этого уравнения, как нетрудно убедиться, может быть записано в виде

$$U_e = U_{e2} + \frac{U_{e1} - U_{e2}}{\pi} \theta, \quad (6.31)$$

где мы приняли, что угол отсчитывается от поверхности второго проводника.

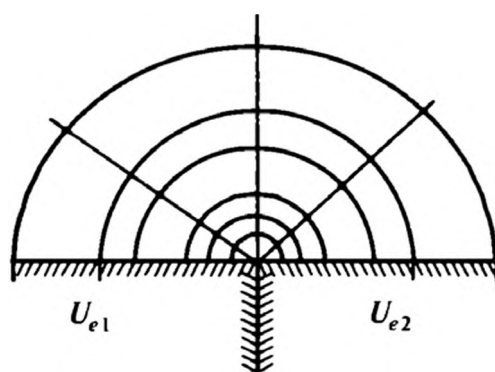


Рис. 6.8. Распределение поля в области контакта двух металлов



Напряженность электрического поля

$$E_e = -\frac{1}{r} \frac{\partial U_e}{\partial \theta} = \frac{U_{e2} - U_{e1}}{r\pi} \quad (6.32)$$

убывает обратно пропорционально расстоянию от точки контакта металлов, при этом силовые линии представляют собой окружности с центром в этой точке. Поскольку нормальная к поверхности компонента электрического поля E_n пропорциональна плотности поверхностного заряда [27] $E_n = 4\pi\rho_s$, то плотность поверхностного заряда также убывает обратно пропорционально расстоянию от линии контакта поверхностей металлов.

Легко понять, что распределения типа (6.31) и (6.32) остаются справедливыми и в случае, когда плоскости поверхностей образуют некоторый угол θ_0 : просто на эту величину нужно заменить угол π , входящий в формулы (6.31), (6.32).

В заключение этого раздела отметим два важных обстоятельства. Во-первых, работа выхода у кристаллов зависит от ориентации граней. Это означает, что существует «контактная» разность потенциалов и между соседними гранями кристаллов. Точно так же на стыке граней возникает электрическое поле и поверхностный заряд, правда в реальных условиях этот поверхностный заряд, а следовательно, и поле компенсируются ионами, осаждающимися из атмосферы на поверхность кристаллов. Во-вторых, работа выхода для микрокристаллов и проводников нанометрового размера (проволок, пленок) начинает зависеть от их размера [28, 29]. Это означает, что между двумя образцами из одного материала, но разного размера также может возникнуть контактная разность потенциалов [29—31]. В частности, локальные электрические поля могут появиться в поликристаллических образцах.

6.4. ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ ЗАРЯД ВБЛИЗИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Несмотря на достаточно большую величину работы выхода электронов из металла, они все же способны выходить в окружающую среду. Этот выход электронов определяет, в частности, термоэлектронную эмиссию с поверхности металлов (см. гл. 16), которая становится заметной при повышенных температурах и используется при конструировании электронных устройств. Достаточно интересным и поучительным выглядит равновесное распределение эмитированных электронов вблизи металлической поверхности.

Итак, рассмотрим поверхность металла, граничащую с вакуумом. Пусть металл занимает полупространство $x < 0$, а вакууму отвечает $x > 0$. Будем считать, что температура металла настолько высока, что с его поверхности происходит эмиссия электронов. Поскольку в процессе эмиссии металл заряжается положительно, то между ним и вылетевшими электронами воз-

никают силы притяжения. Имеются также силы электростатического изображения, которые притягивают электроны к поверхности. За счет тепловой эмиссии вблизи поверхности формируется облако электронов, которые не «падают» на поверхность вследствие их теплового движения. Это облако экранирует поле поверхности металла, вместе с которым оно образует двойной электрический слой. В равновесии имеется равенство потоков электронов из металла в вакуум J_e^+ и из электронного облака на поверхность металла J_e^- . Определим параметры электронного облака, приняв для потока электронов из металла формулу из гл. 16, отвечающую термоэлектронной эмиссии:

$$J_e^+ = \frac{4\pi m_e (k_B T)^2}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\phi_e}{k_B T}\right), \quad (6.33)$$

где m_e — масса электронов; \hbar — постоянная Планка; ϕ_e — работа выхода электронов.

Пространственное распределение электронов вблизи поверхности вследствие малости их концентрации может быть описано классической формулой Больцмана:

$$n_e(x) = n_0 \exp\left[-\frac{eU_{se}}{k_B T}\right], \quad (6.34)$$

где n_0 — нормировочная постоянная; U_{se} — самосогласованный потенциал, определяемый уравнением Пуассона—Больцмана, имеющим в нашем случае вид:

$$\frac{d^2 U_{se}}{dx^2} = -4\pi e n_e(x) = -4\pi e \exp\left[-\frac{eU_{se}}{k_B T}\right]. \quad (6.35)$$

Введем безразмерный потенциал

$$\psi_e = -\frac{eU_{se}}{k_B T}$$

и обратную величину дебаевского радиуса для электронов через соотношение:

$$\kappa_{De} = \sqrt{\frac{4\pi n_0 e^2}{k_B T}}, \quad (6.36)$$

тогда уравнение (6.35) принимает вид:

$$\frac{d^2 \psi_e}{dx^2} = \kappa_{De}^2 \exp[\psi_e(x)]. \quad (6.37)$$

Умножая уравнение (6.37) на $\psi_e'(x)$ и интегрируя по x , получаем

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\psi_e}{dx} \right)^2 = \kappa_{De}^2 \exp[\psi_e(x)] + C_1, \quad (6.38)$$

где C_1 — постоянная интегрирования.



Так как на большом расстоянии от поверхности металла концентрация электронов должна обращаться в нуль $n_e(\infty) = 0$, а электрическое поле должно быть полностью заэкранированным электронами, то производная $\frac{d\psi_e(\infty)}{dx}$ также должна обращаться в нуль, а это возможно, как будет ясно из дальнейшего, только при условии, что постоянная $C_1 = 0$. Интегрирование получающегося таким образом уравнения по x от 0 до x дает

$$\psi_e(x) = -2 \ln(1 + b_e x), \quad (6.39)$$

где

$$b_e = \frac{\kappa_{De}}{\sqrt{2}}.$$

Здесь мы положили постоянную интегрирования равной нулю, приняв равным нулю потенциал поверхности металла $\psi_e(0) = 0$.

Подстановка данного распределения потенциала в уравнение (6.35) приводит к следующей плотности электронов

$$n_e(x) = \frac{n_0}{(1 + b_e x)^2}. \quad (6.40)$$

Для нахождения постоянной n_0 воспользуемся условием детального баланса $J_e^+ = J_e^-$. Считая электроны вне металла классическим газом, можем использовать для числа подающих на поверхность металла частиц известное выражение [32]:

$$J_e^- = \frac{1}{4} n_0 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_e}}, \quad (6.41)$$

где квадратный корень фактически представляет собой тепловую скорость электронов. В результате из условия детального баланса и выражений (6.33) и (6.41) находим

$$n_0 = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\phi_e}{k_B T}\right), \quad (6.42)$$

при этом квадрат дебаевского радиуса (фактически то расстояние, на которое простирается электронное облако) оказывается равным

$$\kappa_{De}^{-2} = \frac{\pi^{1/2} \hbar^3 k_B^{1/2}}{2\sqrt{2} m_e^{3/2} e^2 T^{1/2}} \exp\left(\frac{\phi_e}{k_B T}\right). \quad (6.43)$$

Отметим ряд важных обстоятельств, демонстрируемых формулами (6.39) и (6.40). Видно, что плотность электронного облака спадает по степенному закону, а потенциал неограниченно растет. Это на первый взгляд довольно

странный результат. При глубоком анализе легко понять, что ничего странного в этом нет. Действительно, при любом конечном значении потенциала вдали от поверхности металла нашлись бы тепловые электроны, способные преодолеть этот потенциал. Тогда их уход должен породить заряд на поверхности и, соответственно, электрическое поле и дальнейший рост потенциала. То есть действительно потенциал должен расти неограниченно. При этом встает вопрос: почему же мы не наблюдаем такого роста в реальных системах?

Для ответа на этот вопрос проведем некоторые оценки. Из формулы (6.43) видно, что величина дебаевского радиуса зависит от температуры следующим образом:

$$\kappa_D^{-1} \propto T^{-1/4} \exp\left(\frac{\phi_e}{2k_B T}\right), \quad (6.44)$$

то есть определяется в основном работой выхода электронов, и эта зависимость является достаточно резкой. Так, при $T = 10^3$ К и $\psi_e = 2$ эВ величина $\kappa_D^{-1} \approx 10^{-4}$ см, а при $\psi_e = 4,5$ эВ, что эквивалентно понижению температуры до 400 К, κ_D^{-1} уже возрастает до 100 см. При тех же значениях T или ψ_e концентрации n_0 равны 10^{13} и 10 см $^{-3}$, а потенциал U_{se} на расстоянии 1 см от поверхности металла — -1 и $-0,001$ В соответственно. Таким образом, потенциал, хотя он формально стремится к $-\infty$ при $x \rightarrow \infty$, остается небольшим в непосредственной близости от поверхности проводника. Кроме того, необходимо иметь в виду, что чем дальше от поверхности проводника находится электронное облако, тем меньше концентрация электронов и тем больше требуется времени на установление термодинамического равновесия в данном сечении. Так, при некотором $n(x^*) \approx 1$ см $^{-3}$ равновесие в области $x > x^*$ наступает через многие тысячи лет. Поэтому в реальных условиях на больших расстояниях равновесие не успевает установиться за конечное время и приведенные выше формулы становятся неприменимыми.

6.5. ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Для расчета поверхностных свойств полупроводников можно использовать те же методы, что были рассмотрены выше. Однако в целом электронные свойства полупроводников более разнообразны, чем у металлов. Это связано и со сложностью энергетических зон объемных полупроводников, и со сложной геометрией их поверхности. Так, строение поверхности полупроводников, как правило, не отвечает объемной структуре полупроводника, рассеченного плоскостью. Хорошо известно, что поверхности Ge, Si и GaAs — типичных полупроводников могут находиться в различных структурных формах. Например, при температуре ниже 840 °С на поверхности (111)Si образуется устойчивая сверхрешетка 7×7 , которая при этой температуре превращается в решетку 1×1 . При раскалывании кристалла



кремния поверхность (111)Si формирует метастабильную структуру 2×1 . Отжиг кристалла при 380°C переводит эту структуру в устойчивую решетку 7×7 . Структуру 1×1 можно получить при отжиге скола при температуре 900°C с последующим быстрым охлаждением образца. Лазерный отжиг поверхности (111)Si также приводит к структуре 1×1 . Аналогичные фазы формируются на поверхности и других полупроводников. Так, для поверхности (100)Ge наиболее устойчивой является структура 2×1 , однако в определенных температурных интервалах устойчивыми являются и сверхрешетки с большим размером элементарной ячейки — $p(2 \times 2)$, $c(2 \times 2)$ и $c(4 \times 2)$.

Как и в случае металлов, в формирование поверхностного эффективного потенциала значительный вклад вносят обменно-корреляционные взаимодействия. Так, на поверхности (111)Si глубина эффективного потенциала для электронов на $2/3$ определяется обменно-корреляционным взаимодействием, а оставшая часть приходится на электростатическое взаимодействие. Такое же соотношение наблюдается, например, для алюминия, близкого по электронной плотности к кремнию, однако поверхностные уровни и энергетические зоны у алюминия и кремния существенно различаются.

Мы рассмотрим лишь некоторые особенности поверхностных свойств полупроводников, отсылая читателя за деталями к обзорам [1—7, 9, 33]. Известно, что в объеме полупроводников значительную роль играют ковалентные связи, являющиеся наиболее прочными для sp^3 -гибридизации, при которой формируется тетраэдрическая структура типа алмаза. При формировании поверхности часть связей разрывается и на ней остаются так называемые «висящие» (или «болтающиеся») связи, направленные в сторону вакуума (рис. 6.9). Иногда потеря связей вдоль поверхности приводит усилению связывания поверхностных атомов с атомами второго слоя за счет формирования «обратносвязывающих» поверхностных состояний. Эти состояния наряду с поверхностными состояниями, обусловленными висящи-

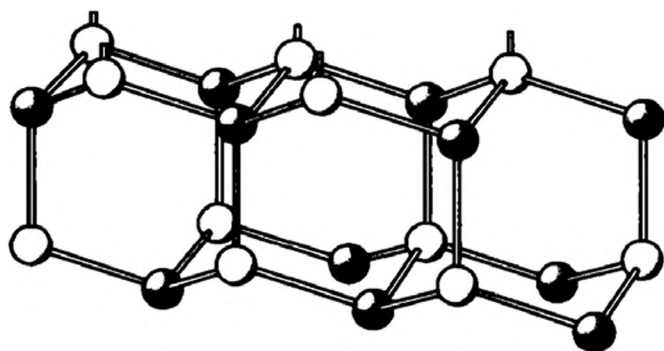


Рис. 6.9. Модель поверхности (111)Si с разорванными связями

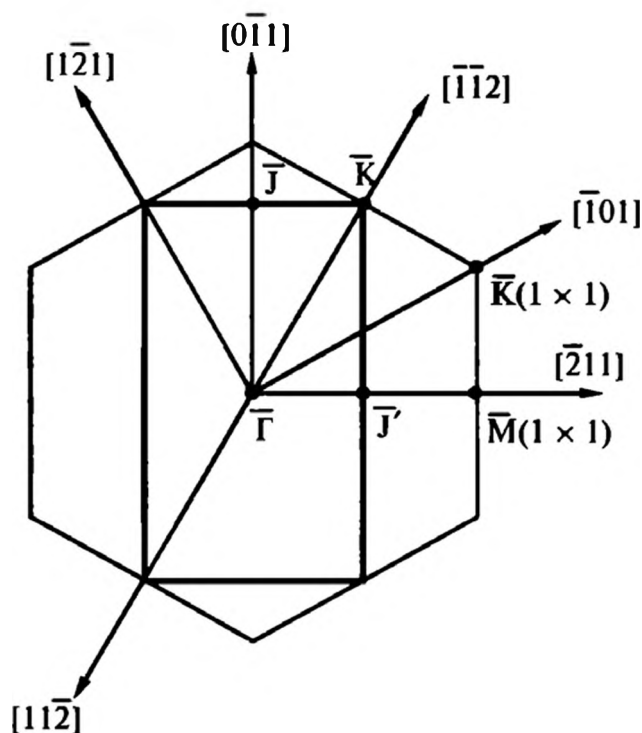


Рис. 6.10. Поверхностные зоны Бриллюэна для поверхностей (111) 1×1 и (111) 2×1

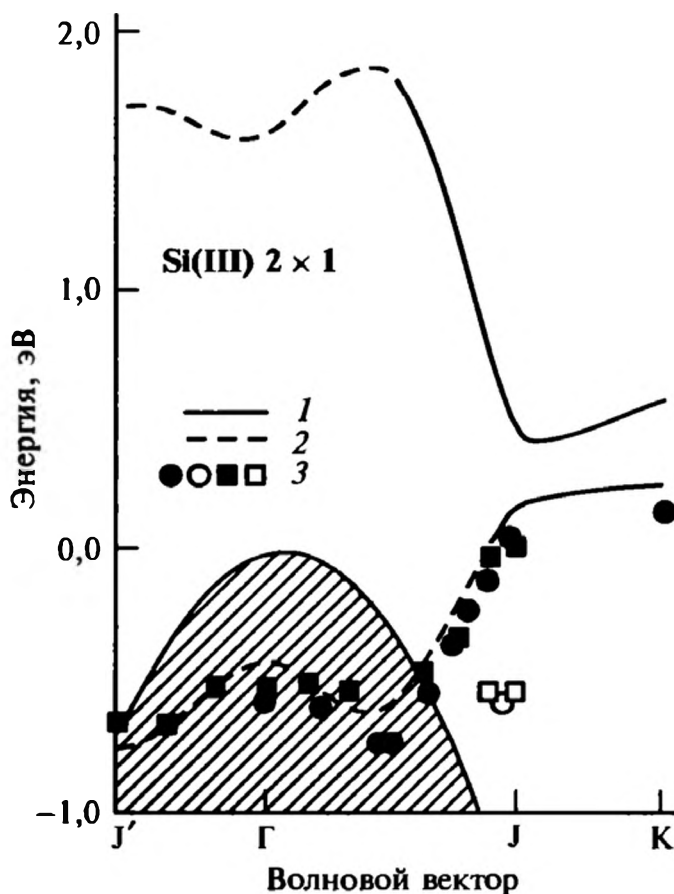
Рис. 6.11. Дисперсионные кривые для поверхностных состояний на поверхности $\text{Si}(111)2 \times 1$. Заштрихованная область — проекции объемных зон; 1, 2 — расчет по модели π -связанных цепочек для поверхностных состояний (1) и резонансов (2), 3 — эксперимент [33]. Энергия верхнего края валентной зоны принята равной нулю; разность между энергией Ферми и дном валентной зоны равна 0,45 эВ

ми связями, наиболее типичны для поверхности полупроводников. Такие поверхностные связи не всегда удается отличить от поверхностных резонансов, которые для полупроводников являются достаточно типичными и «сильными».

Остановимся более подробно на свойствах поверхности $(111)\text{Si}$. Данные по другим поверхностям содержатся, в частности, в [33]. Поверхностные зоны Бриллюэна для поверхностей $(111)1 \times 1$ и $(111)2 \times 1$ показаны на рис. 6.10. Данные по фотоэмиссии [33] явно указывают на наличие поверхностных состояний при зондировании поверхности по направлению $\bar{\Gamma} - \bar{J}$. Наблюдается сильная дисперсия как по направлению $\bar{\Gamma} - \bar{J}$, так и по направлению $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$, причем в первом случае энергия с ростом волнового вектора увеличивается, а во втором — уменьшается. На рис. 6.11 показаны экспериментальные и расчетные дисперсионные кривые для поверхностного состояния $\text{Si}(111)2 \times 1$, построенные по отношению к верхнему краю спроецированной объемной валентной зоны. Видно хорошее согласие между экспериментом и теоретическими расчетами, выполненными [34] для модели цепочек, формирующих π -связи. Отметим, что только в рамках этой модели удастся воспроизвести достаточно полно ход дисперсионных кривых.

Согласно модели π -связанных цепочек, реконструкции 2×1 должны отвечать одно незанятое поверхностное состояние, обеспечивающее формирование обратосвязывающего поверхностного состояния, и одно занятое поверхностное состояние. Расчеты показывают, что минимум незанятого поверхностного состояния приходится на точку \bar{J} и расположен на $\approx 0,2$ эВ выше заполненного поверхностного состояния. В работе [35] наличие незанятого поверхностного состояния было идентифицировано по фотопереходам между занятым и незанятым поверхностными состояниями. Переходы наблюдались при превышении порогового значения энергии фотонов, равного $\approx 0,45$ эВ.

Схожая картина наблюдается и для нереконструированной поверхности $\text{Si}(111)$ [35], где, однако, число поверхностных состояний существенно боль-



ше. В табл. 6.2 приведены данные [35] по поверхностным состояниям, полученные в расчетах и в эксперименте. Следует отметить, что поверхность $\text{Si}(111)2 \times 1$ является метастабильной, поэтому квантово-механические расчеты из первых принципов с учетом релаксации для нее затруднены. Для нее расчеты проводятся при заданной структуре. Большая же часть расчетов выполнена для поверхности $\text{Si}(111)1 \times 1$, которая является устойчивой.

Таблица 6.2. Расчетные и экспериментальные данные по поверхностным состояниям и резонансам для поверхности $\text{Si}(111)$ для центра (Γ), угла (K) и середины края (M) поверхностной зоны Бриллюэна [35]*

Работа	[35]	[36]	[37]	Эксперимент	
Точки зоны Бриллюэна	$\text{Si}(111) 1 \times 1$			$\text{Si}(111)2 \times 1$	$\text{Si}(111)7 \times 7$
Γ	1,2 −1,5(2×) −12,7	0,88 −1,95(2×) −12,87	1,04 −1,71(2×) −12,90	−1,0 −11,7	−1,5 −12,3
K	0,5 −2,0 −4,2 −8,5 −9,8		0,11 −5,65 −8,35 −9,60	−0,5	0,1 −7,5
M	0,5 −2,6 −3,1 −8,1 −8,7 −10,7	0,04 −3,55	0,17 −3,78		−3,6

Рассмотрим, следуя [35], характеристики электронных состояний на поверхности $\text{Si}(111)1 \times 1$. После релаксации поверхностные атомы смещаются на 0,33 ангстрема к объему кристалла. Поверхностная зона располагается между −11 и −13 эВ и соответствует s -состояниям с небольшой примесью состояния p_x . Распределение электронной плотности для этой энергетической зоны вблизи точки Γ с энергий −12,7 эВ дано на рис. 6.12, а. При движении вдоль этой зоны от точки Γ к K и M центр зарядовой плотности смещается в объем кристалла, и для состояния −9,8 эВ (K) локализуется на втором атомном слое, сохраняя преимущественно s -тип распределения электронной плотности со значительным вытягиванием по направлению между вторым и третьим слоями. Аналогичная картина наблюдается для состояния с энергией −10,7 эВ (M). В точках K и M доминирующее s -со-

* Энергии даны в электронвольтах и отсчитываются от верхнего края валентной зоны; символ (2×) означает двойное вырождение уровня.

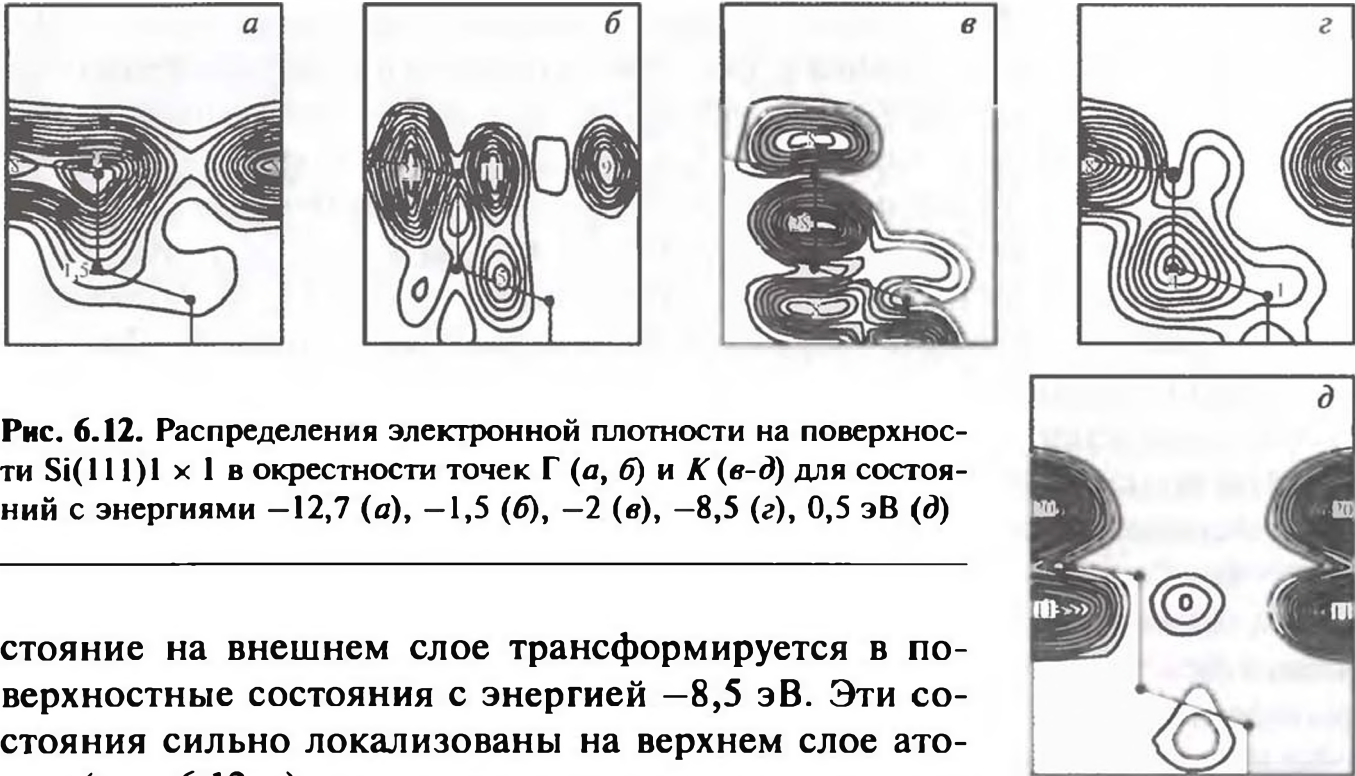


Рис. 6.12. Распределения электронной плотности на поверхности $\text{Si}(111)1 \times 1$ в окрестности точек Γ (а, б) и K (в-д) для состояний с энергиями $-12,7$ (а), $-1,5$ (б), -2 (в), $-8,5$ (г), $0,5$ эВ (д)

стояние на внешнем слое трансформируется в поверхностные состояния с энергией $-8,5$ эВ. Эти состояния сильно локализованы на верхнем слое атомов (рис. 6.12, г), и отвечающая им электронная плотность постепенно затухает в глубь кристалла, формируя s -состояния на каждом втором слое (1-м, 3-м, 5-м и т. д.). То есть можно сказать, что состояние, отвечающее энергии $-9,8$ эВ (K), дает заряды, локализованные на каждом четном слое, а состояние с энергией $-8,5$ эВ — на каждом нечетном.

Следующие поверхностные состояния, отвечающие поверхностным резонансам, появляются при более высокой энергии и имеют распределения электронной плотности, соответствующие p -состояниям с примесью s -состояния. В точке Γ формируется поверхностная зона с энергией $-1,5$ эВ и двойным вырождением. Это состояние является обратносвязывающим для первого и второго слоев (рис. 6.12, б). Эта полоса при движении к точке M сначала переходит в непрерывный спектр, а затем в самой точке M становится сильным резонансом. В точке K , подобно рассмотренному выше, при этом появляются два поверхностных состояния с энергиями -2 и $-4,2$ эВ. При этом в точке K происходит дегибридизация состояний s и p , что способствует формированию поверхностных состояний и усиливает их локализацию. Распределение заряда для состояния с энергией $-4,2$ эВ (K) почти идентично для найденного в точке Γ при энергии $-1,5$ эВ (рис. 6.12, б), то есть здесь также усиливаются связи между слоями первым и вторым, третьим и четвертым. Для состояния с энергией $-2,0$ эВ (K) усиливаются связи между вторым и третьим, четвертым и пятым слоями. Таким образом, для этих состояний наблюдается локализация электронной плотности между чередующимися слоями.

В отличие от точки Γ , где имеется два обратносвязывающих состояния, в точке K такое состояние только одно. Аналогичная ситуация имеет место и в точке M . Проведенный выше анализ показывает, что электронная плотность, отвечающая поверхностным состояниям, распределяется глубоко по



поверхностному слою. Такому «распространению» поверхностных состояний способствует и релаксация структуры кристаллов в поверхностном слое.

Наиболее «поверхностными» являются состояния, отвечающие «висящим» связям. Поверхностная зона для этих связей заполнена наполовину, что придает поверхности металлические свойства. «Избыточный» поверхностный заряд идет от состояний, отвечающих точкам K и M , и его распределение является типичным для «висящих» связей (рис. 6.12, d). Незанятые поверхностные состояния формируются в окрестности точки Γ . Для них характерно сильное смешивание с обратновязывающими состояниями.

В заключение этого раздела отметим одно обстоятельство, играющее важную роль в электронных свойствах поверхности полупроводников. Поверхностные состояния влияют на положение поверхности Ферми полупроводника. Так как концентрация носителей заряда в полупроводниках не очень высока, то дебаевский радиус будет достаточно большим и электрическое поле, создаваемое «избыточным» зарядом на поверхности, будет экранироваться на больших расстояниях (в отличие от металлов). Этот факт и обеспечивает изгиб зон у поверхности полупроводников. Причем при достаточно большой плотности поверхностных состояний уровень Ферми у поверхности E_F^s может практически не зависеть от уровня Ферми в объеме кристалла. Схематически эта ситуация изображена на рис. 6.13, где показан изгиб зон для легированного полупроводника p -типа. Если объем и поверхность являются электрически нейтральными, то изгиба зон, естественно, не происходит. При этом положение уровня Ферми на поверхности будут соответствовать так называемому нейтральному уровню E_0 . Ясно, что такое состояние не является равновесным, поскольку уровень Ферми не постоянен в системе. Электроны будут переходить из объема в поверхностный слой, что приведет к его зарядке отрицательными зарядами. Используя результаты, приведенные в гл. 3 и выше в данной главе, легко получить связь между концентрацией избыточных электронов и величиной изгиба зон E_b :

$$n_e^s = \sqrt{8\pi\epsilon_s E_b n_d / e},$$

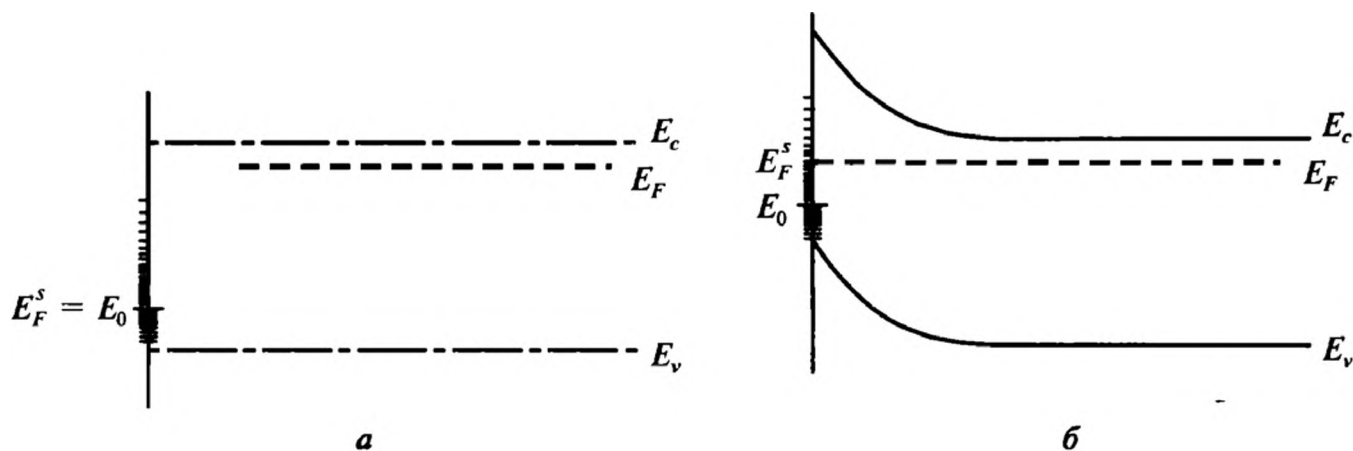


Рис. 6.13. Структура зон неравновесного легированного полупроводника при наличии поверхностных состояний (а) и структура зон при переходе системы в равновесие (б)

где ϵ_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника; n_d — концентрация легирующих атомов. Так, для кристалла с концентрацией легирующего компонента 10^{17} см^{-3} для изгиба зоны на 0,2 эВ требуется $5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ поверхностных состояний, что соответствует примерно 10^{-3} электронам на атом.

Изгиб поверхностных зон наблюдается и при адсорбции на поверхности полупроводника посторонних элементов (см. гл. 7).

6.6. ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Диэлектрики формально можно разделить на два основных класса — молекулярные кристаллы и ионные кристаллы. В первом случае, к которому можно отнести и кристаллы, образованные атомами инертных газов, межмолекулярное взаимодействие является преимущественно ван-дер-ваальсовым. В случае ионных кристаллов основную роль играют кулоновские силы. С чисто формальной точки зрения наличие поверхностных электронных состояний следует ожидать и у тех и у других диэлектрических тел. Однако в случае молекулярных кристаллов число носителей заряда в объеме кристалла чрезвычайно мало, поэтому даже при наличии поверхностных состояний вероятность перемещения туда электронов в количестве, достаточном для заметного влияния на состояние поверхности, чрезвычайно мала.

То, что поверхностные состояния существуют, например, на поверхности кристаллов из инертных газов, легко понять из следующих соображений. Электроны, взаимодействуя с электронами внешних оболочек атомов инертных газов, должны отталкиваться на малых расстояниях от поверхности кристалла. Вместе с тем диэлектрическая проницаемость ϵ таких кристаллов все равно есть величина больше единицы, поэтому электроны будут притягиваться к поверхности силами изображения, величина которых определяется потенциалом

$$U_{el}(x) = -\frac{(\epsilon - 1) e^2}{(\epsilon + 1) 4x}. \quad (6.45)$$

Таким образом, имеется поверхностная потенциальная яма, в которой могут локализоваться внешние электроны. Таких электронов может быть достаточно много, и они даже способны формировать своеобразные двумерные газ, жидкость или кристалл. Такого рода электронные структуры, сформированные на поверхности гелия и других материалов, достаточно интенсивно начали исследоваться давно [38, 39].

Поверхностные состояния для ионных или частично ионных кристаллов (типа NaCl, ZnO) были рассчитаны в работе [40], где использовалась модель Маделунга [41]. Представим себе ионный кристалл, образованный из атомов А и В. Электроны покидают атомы А, которые становятся катионами A^+ и переходят к атомам В, превращая их в анионы B^- , в результате формируется ионный кристалл A^+B^- . Согласно простейшей модели, освобожденные энергетические уровни ионов A^+ попадают в зону проводимости, которая при нулевой



абсолютной температуре является свободной, а заполненные энергетические уровни ионов V^- образуют объемную валентную зону, которая полностью заполнена при 0 К. Эксперименты показывают, что электростатические силы являются доминирующими в формировании структуры кристаллов и их нейтральная поверхность, на которой чередуются положительные и отрицательные ионы, не испытывает перестройки. Возможны также поверхности, на которые выходят только ионы одного типа, а ионы второго типа формируют второй поверхностный слой. Мы ниже рассмотрим только поверхности первого типа.

Периодичность расположения ионов позволяет рассчитать потенциал, создаваемый в узлах решетки всеми остальными ионами. Такие потенциалы для узлов А и В называются потенциалами Маделунга на узлах, обозначим их через U_{MA} и U_{MB} . Расчет ширины запрещенной зоны и положений границ валентной зоны и зоны проводимости при этом может быть проведен по методу Зейтца [42]. Удалим пробный электрон с аниона и перенесем его в вакуум. Совершаемая при этом работа будет равна энергии сродства электрона к аниону A_B плюс потенциал Маделунга в объеме кристалла. Теперь внесем электрон в кристалл, в некоторый узел, занимаемый катионом. Совершаемая при этом работа равна потенциалу Маделунга минус потенциал ионизации I_A атома А. Введем средний потенциал Маделунга:

$$U_M = \frac{1}{2}(U_{MA} + U_{MB}), \quad (6.46)$$

тогда ширина объемной запрещенной зоны может быть записана в виде

$$E_{bg} = 2U_M - (I_A - A_B). \quad (6.47)$$

Для наглядной демонстрации электронных состояний у ионных кристаллов рассмотрим схему, предложенную Зейтцем [42] и изображенную на рис. 6.14. На этом рисунке показано изменение энергетических уровней с расстоянием r между ионами. За нулевой уровень принято состояние, при котором в системе имеется свободный электрон иона A^+ и атом В. Принято также, что при бесконечном удалении ионов энергетически выгодным будет состояние, при котором в системе имеются два нейтральных атома, то есть энергия атома А находится ниже энергии иона V^- . При уменьшении расстояния r соотношение высот уровней иона A^+ и атома В изменяется, и энергетически предпочтительным становится состояние ионного кристалла, образованного из ионов A^+ и V^- . Положения дна зоны проводимости E_{cb} и верхнего края валентной зоны E_{vb} объемного кристалла при этом даются выражениями [42]:

$$\begin{aligned} E_{cb} &= U_{MA} - I_A, \\ E_{vb} &= -U_{MB} - A_B, \end{aligned} \quad (6.48)$$

поскольку, как было сказано выше, зону проводимости определяют катионы, а валентную зону — анионы. Разность выражений (6.48) и определяет ширину запрещенной зоны, арифметическое среднее от энергий E_{cb} и E_{vb} — энергию Ферми объемного кристалла.

Рис. 6.14. Энергетические уровни как функции расстояния между ионами в ионном кристалле

Рассмотрим теперь поверхность ионного кристалла, на которой ионы разного знака расположены в шахматном порядке. Очевидно, что такая поверхность является двумерным представлением трехмерного кристалла. Ограничимся случаем симметричного кристалла, для которого $U_{MA} = U_{MB}$ и зона проводимости поднята, а валентная зона опущена на одну и ту же величину за счет действия потенциала Маделунга. Ниже будет показано, что поверхностные катионы являются ловушками электронов акцепторного типа, а анионы являются ловушками для дырок. Хотя поверхностные уровни могут быть слегка уширены, этот эффект в расчет приниматься не будет.

Ширина «запрещенной зоны» между поверхностными уровнями может быть определена аналогично ширине запрещенной зоны объемного кристалла, что дает

$$E_{sg} = 2U_{sM} - (I_A - A_B), \quad (6.49)$$

$$U_{sM} = \frac{1}{2}(U_{sMA} + U_{sMB}), \quad (6.50)$$

$$E_{sc} = U_{sMA} - I_A, \quad (6.51)$$

$$E_{sv} = -U_{sMB} - A_B, \quad (6.52)$$

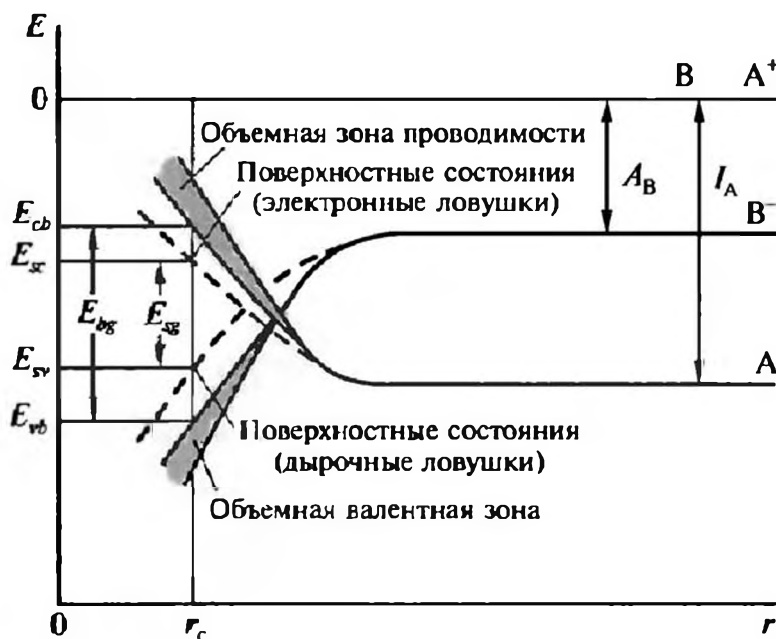
где U_{sMA} и U_{sMB} — потенциалы Маделунга для поверхностных катионов и анионов, а E_{sc} и E_{sv} — поверхностные уровни на катионах и анионах соответственно. Потенциал ионизации и сродство к электрону, естественно, остаются неизменными.

Для рассматриваемого симметричного случая $U_{sMA} = U_{sMB}$, то есть поднятие и снижение уровней за счет потенциала Маделунга одинаковы по величине для катионов и анионов. В дальнейшем удобно ввести следующие параметры:

$$\epsilon_M = \frac{E_{sg}}{E_{bg}}, \quad (6.53)$$

$$\gamma_M = \frac{U_{sM}}{U_M}, \quad (6.54)$$

$$\mu_M = \frac{I_A - A_B}{2V_M}, \quad (6.55)$$



где параметр ϵ_M является энергетической характеристикой системы; γ_M определяется геометрией кристалла, а μ_M характеризует элементы А и В. С помощью соотношений (6.53)—(6.55) и (6.47) легко установить связь

$$\epsilon_M = \frac{(\gamma_M - \mu_M)}{1 - \mu_M}.$$

(6.56)

Согласно данным определениям (6.53)—(6.55), введенные параметры могут изменяться в пределах $0 < \epsilon_M < 1$, $0,5 < \gamma_M < 1$, $0 < \mu_M < 0,5$. Эти ограничения эквивалентны следующим утверждениям:

- 1) поверхностные уровни на катионе A^+ лежат выше уровня Ферми в области объемной запрещенной зоны и служат ловушками электронов;
- 2) поверхностные уровни, отвечающие аниону B^- , расположены симметрично относительно уровня Ферми и служат ловушками для дырок;
- 3) если $\epsilon_M \approx 1$, то поверхностные уровни лежат близко к объемным зонам и из-за размытия уровней и зон могут быть «поглощены» объемными зонами;
- 4) если же $\epsilon_M \approx 0$, то поверхностные уровни располагаются близко к середине запрещенной зоны и могут наблюдаться в эксперименте.

В [30] был проведен расчет параметров γ_M и μ_M в предположении, что расстояния между ионами в поверхностном слое такие же, как и в объемном кристалле, а отталкиванием ионных сердцевин и ван-дер-ваальсовым взаимодействием можно пренебречь. Данные расчетов приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3. Расчетные безразмерные параметры для некоторых поверхностей кристаллов

Тип решетки	Грань	γ_M	μ_M
NaCl	(100)	0,96	0,06
NaCl	(110)	0,86	0,06
NaCl	(211)	0,60	0,06
NaCl	(210)	0,77	0,06
CsCl	(110)	0,90	0,06
Вюрцит	(11 $\bar{2}$ 0)	0,88	0,30
Вюрцит	(10 $\bar{1}$ 0)	0,79	0,30
Цинковая обманка	(110)	0,85	0,41

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972.
2. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980.
3. Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. М.: Мир, 1983.
4. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
5. Робертс М., Макки Ч.Ч. Химия поверхности раздела металл—газ. М.: Мир, 1981.
6. Зенгуш Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1990.
7. Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В., Темроков А.И. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука, 1982.
8. Appelbaum J.A., Hamman D.R. // *Rev. Mod. Phys.* 1976. V. 48. P. 479.
9. Партенский М.Б. // *Успехи физ. наук.* 1979. Т. 128. С. 69.
10. Witten J.L., Yang H. // *Surf. Sci. Reports.* 1996. V. 24. P. 55.
11. Besenbacher F. // *Rep. Progr. Phys.* 1996. V. 59. P. 1737.
12. Schmidt W.G., Bechstedt F., Srivastava G.P. // *Surf. Sci. Reports.* 1996. V. 25. P. 141.
13. Rodrigues J.A. // *Surf. Sci. Reports.* 1996. V. 24. P. 223.
14. Memmel N. // *Surf. Sci. Reports.* 1998. V. 32. P. 91.
15. Binns N., Baker S.H., Demangeat C., Parlebas J.C. // *Surf. Sci. Reports.* 1999. V. 34. P. 105.
16. Kasai H., Dino W.A., Okiji A. // *Surf. Sci. Reports.* 2001. V. 43. P. 1.
17. Nienhus H. // *Surf. Sci. Reports.* 2002. V. 45. P. 1.
18. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 5. Ч. 1. М.: Наука, 1986.
19. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1972.
20. Тамм И.Е. Собрание научных трудов. Т. 1. М.: Наука, 1975. С. 216.
21. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния. М.: Мир, 1973.
22. Shockley W. // *Phys. Rev.* 1939. V. 56. P. 317.
23. Chelikowsky J.R., Schluter M., Louie S.G., Cohen M.L. // *Solid State Commun.* 1975. V. 17. P. 1103.
24. Smith J.R. // *Phys. Rev.* 1969. V. 181. P. 522.
25. Lang N.D., Kohn W. // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. P. 4555.
26. Appelbaum J.A., Hamman D.R. // *Phys. Rev.* 1972. V. 6. P. 2166.
27. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 3. М.: Наука, 1977.
28. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1980.
29. Ролдугин В.И. // *Поверхность.* 1985. № 2. С. 126.
30. Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Л.Э., Чижик С.П. // *Журн. эксперим. теор. физики.* 1986. Т. 91. С. 1050.
31. Ролдугин В.И. // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. С. 899.
32. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 2. М.: Наука, 1975.



33. *Hansson G.V., Uhrberg R.I.G. // Surf. Sci. Reports. 1988. V. 9. P. 197.*
34. *Pandey K.C. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 1913.*
35. *Schluter M., Chelicowsky J.R., Louie S.G., Cohen M.L. // Phys. Rev. 1975. V. 12. P. 4200.*
36. *Appelbaum J.A., Hamman D.R. // Phys. Rev. 1973. V. 8. P. 1777.*
37. *Pandey K.C., Phillips J.C. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 1375.*
38. *Ando T., Fowler A.B., Stern F. // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. P. 437.*
39. *Minnhagen P. // Rev. Mod. Phys. 1987. V. 59. P. 1001.*
40. *Levin J.D., Mark P. // Phys. Rev. 1966. V. 144. P. 751.*
41. *Madelung E.Z. // Physik. 1918. B. 18. S. 524.*
42. *Zeitz F. The Modern Theory of Solids. New York: McGraw-Hill, 1940.*

7.1. СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Хорошо известно, что между любыми двумя атомами и молекулами имеется некоторое взаимодействие, которое принято называть межмолекулярным. Это взаимодействие характеризуют межмолекулярным потенциалом или связанными с ним силами. Величина сил и вид потенциала межмолекулярного взаимодействия зависят от природы молекул. Исследование этих сил позволило выявить общие характеристики межмолекулярных взаимодействий. Так, при больших расстояниях между молекулами между ними действуют силы притяжения. Эти силы ответственны за конденсацию газов и паров при повышении давления в системе. На малых расстояниях доминирующими являются силы отталкивания, которые обеспечивают малую сжимаемость твердых тел и жидкостей. Типичный ход потенциала межмолекулярного взаимодействия можно понять из следующих соображений. На больших расстояниях взаимодействие между молекулами является слабым притяжением. По мере сближения это притяжение усиливается, достигая своего максимального значения при некотором расстоянии между молекулами. Затем притяжение ослабевает, и начинают превалировать силы отталкивания, которые резко усиливаются при перекрытии электронных оболочек атомов и молекул. Описанной закономерности соответствует представленный на рис. 7.1 типичный потенциал межмолекулярного взаимодействия.

Потенциал межмолекулярного взаимодействия определяет все физико-химические свойства газов, жидкостей и твердых тел. По этой причине виду потенциала межмолекулярного взаимодействия уделяется очень серьезное внимание: проводятся теоретические расчеты межмолекулярных сил и ставятся специальные эксперименты, с помощью которых уда-

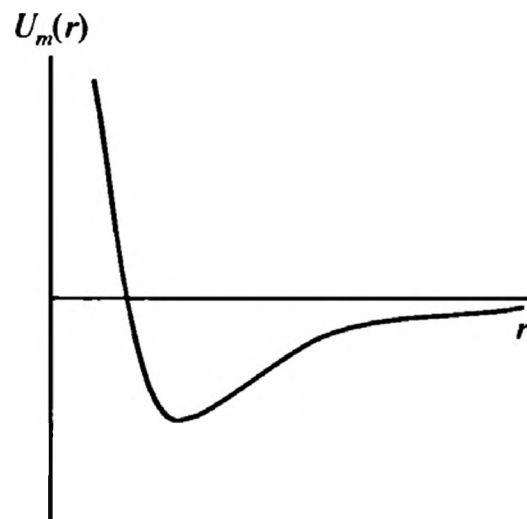


Рис. 7.1. Типичная потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия



ется выявить основные параметры межмолекулярных потенциалов. В некоторых случаях используют модельные потенциалы, параметры которых опять же находят из экспериментов.

При теоретическом описании большого ансамбля частиц обычно предполагается, что межмолекулярные силы являются аддитивными, то есть на взаимодействие любых двух молекул не оказывает влияния присутствие вблизи других молекул. Это предположение в определенных случаях является достаточно хорошим, а в некоторых — слишком грубым. Но в настоящее время нет надежных способов учета неаддитивности межмолекулярных взаимодействий, поэтому ниже мы без особых оговорок будем, как это обычно делается, считать это предположение выполненным, поскольку оно позволяет существенно упростить вычислительный процесс.

Межмолекулярные силы обычно разбивают на несколько составляющих в соответствии со свойствами молекул [1]. Это разбиение является довольно произвольным, однако оно оказывается удобным и при теоретическом описании свойств молекулярных систем, и при интерпретации различных экспериментов. Наиболее часто дальнотействующую часть межмолекулярных сил разбивают на три составляющих — электростатическое взаимодействие, индукционное взаимодействие и дисперсионное взаимодействие.

Электростатическое взаимодействие (мы всюду ниже считаем молекулы электростатически нейтральными) связано с наличием у молекул постоянных дипольных или квадрупольных моментов. При этом обычно полагают, что точечные заряды расположены в определенных точках молекулы. Эти точки обычно находятся из квантово-механических расчетов структуры молекул. Постоянный дипольный момент молекул также считается точечным и привязывается к определенной ее точке, исходя из данных о распределении заряда в ней. Это приближение хорошо работает при больших расстояниях между молекулами.

Выражение для потенциала взаимодействия двух точечных диполей, находящихся в точках $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$, хорошо известно [2]. Если расстояние между диполями $\mathbf{d}_{e1}, \mathbf{d}_{e2}$ равно $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, то потенциал их взаимодействия имеет вид:

$$U_{el} = \frac{(\mathbf{d}_{e1} \cdot \mathbf{d}_{e2}) - 3(\mathbf{d}_{e1} \cdot \mathbf{n}_r)(\mathbf{d}_{e2} \cdot \mathbf{n}_r)}{r^3}, \quad (7.1)$$

где $\mathbf{n}_r = \mathbf{r}/r$ — единичный вектор, направленный от первого диполя ко второму.

Потенциал (7.1) как функция расстояния спадает по закону $\frac{1}{r^3}$. В зависимости от взаимной ориентации диполей формула (7.1) предсказывает их притяжение или отталкивание. Ориентация диполей молекул не является фиксированной, поскольку они вращаются с некоторой угловой скоростью, определяемой температурой системы. На первый взгляд из-за теплового вращения молекул средний потенциал их взаимодействия должен обратиться в нуль. Однако следует принять во внимание, что за счет взаимодействия

(7.1) не все ориентации диполей являются равноправными и усреднять потенциал (7.1) следует с больцмановским весом, что дает для среднего потенциала ненулевой результат:

$$\langle U_{el} \rangle = \frac{\iint U_{el} \exp(-U_{el}/k_B T) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\iint \exp(-U_{el}/k_B T) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2} \approx -\frac{2}{3} \frac{d_{e1}^2 d_{e2}^2}{k_B T r^6}. \quad (7.2)$$

Как видно из формулы (7.2), потенциал достаточно быстро, как $\frac{1}{r^6}$, убывает с увеличением расстояния между молекулами.

Все молекулы при наложении электрического поля поляризуются [2], то есть приобретают индуцированный дипольный момент, величина которого определяется поляризуемостью молекул α_m . В поле диполя \mathbf{d}_{e1} первой молекулы

$$\mathbf{E} = -\frac{\mathbf{d}_{e1} - 3\mathbf{n}_r (\mathbf{d}_{e1} \cdot \mathbf{n}_r)}{r^3} \quad (7.3)$$

вторая молекула приобретает дипольный момент

$$\mathbf{d}_{e2} = \alpha_{m2} \mathbf{E}. \quad (7.4)$$

Используя эти соотношения в формулах (7.1), (7.2), получаем соответственно выражения для потенциальной энергии индукционного взаимодействия и ее усредненной с больцмановским весом величины

$$U_{ind} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_{m2}}{r^6} [3(\mathbf{d}_{e1} \cdot \mathbf{n}_r)^2 + d_{e1}^2], \quad (7.5)$$

$$\langle U_{ind} \rangle = -\frac{\alpha_{m2} d_{e1}^2}{r^6}. \quad (7.6)$$

Если дипольными моментами обладают обе молекулы, то энергия их индукционного взаимодействия, очевидно, может быть представлена следующей суммой:

$$\langle U_{ind} \rangle = -\frac{\alpha_{m2} d_{e1}^2 + \alpha_{m1} d_{e2}^2}{r^6}. \quad (7.7)$$

Ясно, что индукционное взаимодействие, как электростатическое, спадает с расстоянием как $\frac{1}{r^6}$.

Дисперсионное взаимодействие молекул не является физически наглядным. Оно присуще всем атомам и молекулам, даже тем, у которых отсутствует собственный дипольный момент. Это взаимодействие носит квантовую природу и впервые было рассчитано Лондоном (см. [3]), поэтому связанные с ним силы иногда называют силами Лондона. Появление этих сил обусловлено квантовыми флуктуациями в атомах и молекулах, в результате



которых они приобретают мгновенные дипольные моменты. Наличие этих дипольных моментов можно объяснить (не совсем правильно) и на классическом языке следующим образом: при вращении электрона вокруг ядра у системы ядро/электрон имеется вращающийся дипольный момент, равный в среднем по времени нулю. Взаимодействие этих мгновенных (осциллирующих) дипольных моментов можно описать потенциалом типа (7.1), что приводит к следующему потенциалу дисперсионного взаимодействия [4]:

$$U_{dis} \approx -3\pi \frac{\hbar \omega_{01} \omega_{02}}{\omega_{01} + \omega_{02}} \frac{\alpha_{m1} \alpha_{m2}}{r^6}, \quad (7.8)$$

где \hbar — постоянная Планка; ω_{01} , ω_{02} — характерные частоты оптических спектров атомов.

Полная энергия взаимодействия молекул, таким образом, может быть представлена суммой потенциалов (7.2), (7.6), (7.8):

$$U_m = \langle U_{el} \rangle + \langle U_{ind} \rangle + U_{dis} = -\frac{C_m}{r^6}. \quad (7.9)$$

Это взаимодействие обычно называют ван-дер-ваальсовым.

Как уже говорилось, на малых расстояниях молекулы отталкиваются. Расчет потенциала на малых расстояниях достаточно сложен, поэтому отсутствуют расчетные зависимости для короткодействующей части потенциала. Вместо этого обычно используют модельные потенциалы, в той или иной мере отражающие реальный ход межмолекулярного взаимодействия. Имеется большое разнообразие модельных потенциалов. Мы приведем здесь только один, который используется очень часто. Это потенциал Леннард-Джонса:

$$U_{LD} = 4\epsilon_{LD} \left[\left(\frac{d_m}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d_m}{r} \right)^6 \right], \quad (7.10)$$

где величина d_m — расстояние, на котором потенциал изменяет знак и которое можно трактовать как радиус твердой сердцевины молекул, а ϵ_{LD} — минимальное значение потенциала, которое достигается в точке $r = 2^{1/6} d_m$.

Формула (7.10) — это так называемый потенциал Леннард-Джонса 6—12, который дает правильную асимптотику межмолекулярного взаимодействия на больших расстояниях. Модель Леннард-Джонса получила самое широкое распространение, что объясняется способностью обеспечить согласие с большим числом экспериментальных данных всего лишь с помощью двух параметров. Потенциал Леннард-Джонса имеет довольно реалистическую форму везде, кроме области отталкивания, где он возрастает недостаточно круто. Другие типы модельных потенциалов описаны, например, в [4, 5].

Взаимодействие молекул газа с твердым телом определяется путем суммирования сил взаимодействия газовой молекулы с молекулами конденсированной фазы

$$U_{ms} = \sum_j U_m(|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_j|), \quad (7.11)$$

где \mathbf{r}_g — координата газовой молекулы; \mathbf{r}_j — координата j -й молекулы (атома) твердого тела. Здесь суммирование проводится по всем молекулам твердого тела. В случае кристаллов сумма типа (7.10) называется решеточной. Возможность такого суммирования основывается на уже упоминавшейся аддитивности межмолекулярных взаимодействий. Следует отметить, что более строгих и надежных методов определения потенциала взаимодействия газ/конденсированная фаза в настоящее время не существует. Из сказанного выше ясно, что вид потенциала взаимодействия газ/твердое тело будет соответствовать приведенному на рис. 7.1. Точно рассчитать потенциал взаимодействия не удастся, хотя из-за быстрого убывания межмолекулярного потенциала в сумме (7.11) необходимо учитывать лишь конечное число членов. Для больших расстояний в формуле (7.11) суммирование можно заменить интегрированием.

Определим вид взаимодействия молекул с твердым телом на больших расстояниях. Примем, что атомная плотность твердого тела равна ρ_s . Тогда в элементе объема dV содержится $\rho_s dV$ атомов. Энергия дисперсионного взаимодействия газовой молекулы с конденсированной фазой равна

$$U_{ms} = -C_m \rho_s \int \frac{dV}{r^6}, \quad (7.12)$$

где r — расстояние от газовой молекулы до заданной точки в твердом теле.

Введя полярные координаты z , l , φ (рис. 7.2) и учитывая симметрию системы относительно оси z , представим интеграл в виде

$$U_{ms}(x) = -C_m \rho_s 2\pi \int_0^\infty dz \int_0^\infty l dl \frac{1}{[(z+x)^2 + l^2]^3}. \quad (7.13)$$

После введения новой переменной $y = l^2$ интеграл легко вычисляется и мы приходим к следующему выражению для дисперсионного взаимодействия молекул с твердым телом:

$$U_{ms}(x) = -\frac{1}{6} \frac{\pi C_m \rho_s}{x^3}. \quad (7.14)$$

Если для взаимодействия атомов газа и твердого тела использовать потенциал Леннарда-Джонса, то для рас-

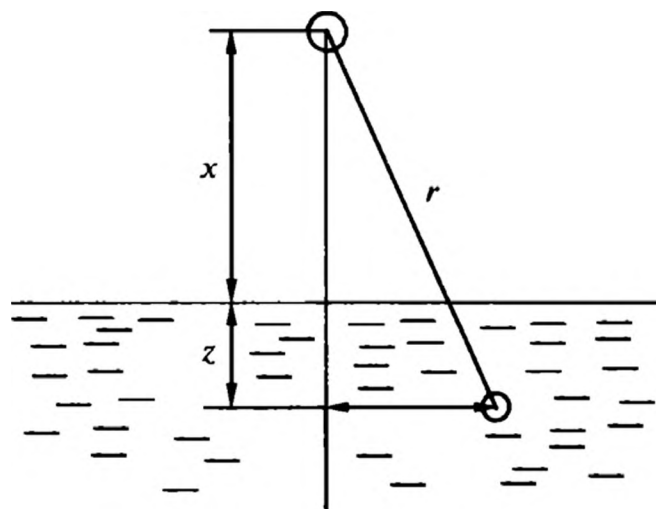


Рис. 7.2. К расчету потенциала взаимодействия газ/твердое тело



смотренного выше приближения можно получить следующий потенциал взаимодействия газ/твердое тело:

$$U_{LDs} = \frac{4\pi\epsilon_{LD}\rho_s d_m^3}{45} \left[\left(\frac{d_m}{x} \right)^9 - \frac{15}{2} \left(\frac{d_m}{x} \right)^3 \right]. \quad (7.15)$$

Этот потенциал имеет тот же вид, что и представленный на рис. 7.1. Он качественно отражает особенности взаимодействия молекул с твердыми поверхностями. Отметим один важный факт: на больших расстояниях от поверхности потенциал спадает как $\frac{1}{x^3}$, то есть существенно медленнее, чем потенциал межмолекулярного взаимодействия.

Мы рассмотрели взаимодействие газа с твердым телом простейшего типа, присутствующее во всех системах. Твердое тело может быть полярным, образованным из ионов и т. д., тогда вблизи него имеется электрическое поле, что вносит дополнительный вклад во взаимодействие молекул с подложкой. Дипольные молекулы могут взаимодействовать с поверхностью твердого тела посредством сил электростатического изображения. Все это говорит о том, что при анализе взаимодействия молекул с твердыми поверхностями всегда необходимо учитывать как специфику молекул газа, так и природу твердых тел.

Следует заметить, что потенциальная энергия взаимодействия молекул с твердым телом зависит не только от расстояния x , но и от тангенциальных к поверхности координат. Эта зависимость определяет величину коэффициента диффузии молекул по поверхности и среднюю величину энергии связи молекул с твердым телом. В качестве примера на рис. 7.3 приведены изопотенциальные кривые для атомов He на поверхности (100) твердого ксенона, полученные в [6], а в табл. 7.1 — величины энергии связи различных

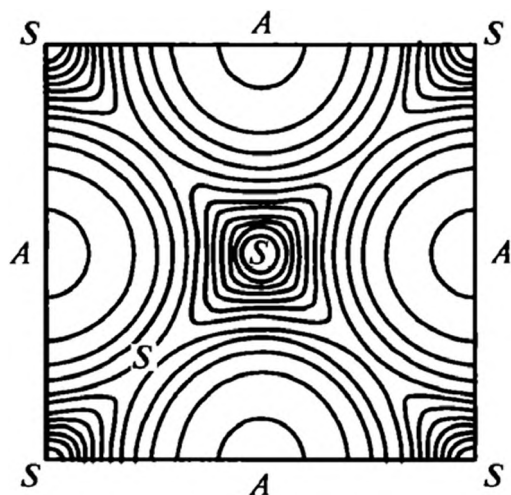


Рис. 7.3. Изопотенциальные кривые для He на поверхности (100) ксенона [6]. Расстояние между изопотенциальными кривыми составляет $1,24 \times 10^{-22}$ Дж

атомов в различных точках этой поверхности. Из этих данных видно, что даже для такой простой и в некотором смысле идеальной системы поверхность является сильно неоднородной, что сказывается на значениях в том числе и коэффициентов диффузии атомов по подложке.

При достаточно глубокой потенциальной яме во взаимодействии газ/твердое тело молекулы могут связываться или адсорбироваться на поверхности твердого тела. При большой глубине потенциальной ямы на поверхность может сесть большое число молекул газа, так что необходимо принимать во внимание и взаимодействие между ними. Этот вопрос мы обсудим ниже, а сейчас отметим,

Таблица 7.1. Глубина потенциальной ямы (10^{-23} Дж) на разных участках поверхности (100) кристаллического ксенона [6]

Атом газа	Положение на поверхности		
	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>A</i>
He	340	209	135
Ne	641	404	268
Ar	1251	855	608

что в теории адсорбции [7] принято разделять адсорбцию на два типа в зависимости от характера взаимодействия — на специфическую и неспецифическую. Неспецифическая адсорбция имеет место при наличии только дисперсионных сил притяжения, а специфическая — при наличии других сил, преимущественно кулоновских. В соответствии с этим поверхности разбиты на три класса:

- 1) не содержащие ионов или заряженных групп;
- 2) с положительными зарядами (например, содержащие группы OH);
- 3) содержащие отрицательно заряженные группы (например, =O).

Определенная классификация проводится и по молекулам газа [7], на которой мы останавливаться не будем.

7.2. ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ

Рассмотренная в гл. 3 термодинамика адсорбции в принципе пригодна и для случая адсорбции газов на поверхности твердых тел. Здесь мы обсудим некоторые особенности термодинамического описания адсорбции газов на твердых поверхностях.

В случае адсорбции газов на твердых поверхностях обычно измеряют величину адсорбции как функцию давления газа при постоянной температуре. Такая зависимость носит название изотермы адсорбции. Ход изотермы адсорбции дает информацию о свойствах поверхности и пористой структуре адсорбентов. Существует определенная квалификация изотерм адсорбции [8], на которой мы останавливаться не будем, а рассмотрим только общие характеристики адсорбции и некоторые общепринятые модели.

В изотремических условиях из уравнения Гиббса (3.15) для однокомпонентного газа имеем

$$d\gamma = -\Gamma_a d\mu_a - \Gamma d\mu, \tag{7.16}$$

где Γ_a — адсорбция вещества адсорбента (твердого тела) на его поверхности; μ_a — его химический потенциал; Γ и μ — адсорбция и химический потенциал адсорбата (газа). Рассмотрим инертный адсорбент, для которо-



го собственная адсорбция равна нулю $\Gamma_a = 0$. Тогда, интегрируя уравнение (7.16), получаем

$$\gamma = \gamma_0 - \int_{-\infty}^{\mu} \Gamma d\mu, \quad (7.17)$$

где γ_0 — межфазная энергия чистой поверхности. Здесь мы приняли, что химический потенциал газа при нулевом давлении равен $-\infty$. При низких давлениях, когда газ можно считать идеальным,

$$d\mu = k_B T d \ln p, \quad (7.18)$$

где p — давление газа, уравнение (7.16) переходит в следующее:

$$\gamma = \gamma_0 - k_B T \int_0^p \Gamma d \ln p. \quad (7.19)$$

Это уравнение позволяет рассчитать зависимость поверхностной энергии по зависимости Γ от давления, то есть по изотерме адсорбции. Заметим, что изменение поверхностной энергии (при инертности адсорбента) связано с присутствием адсорбированного газа, поэтому величину

$$\gamma_0 - \gamma = k_B T \int_0^p \Gamma d \ln p = \pi \quad (7.20)$$

иногда называют поверхностным давлением, которое как бы действует против отрицательного поверхностного натяжения. Само уравнение (7.20) иногда называют уравнением Гиббса.

Рассмотрим, как ведет себя поверхностное давление при малых степенях заполнения поверхности, то есть при $p \rightarrow 0$. Дифференцируя уравнение (7.20) по адсорбции при постоянной температуре, находим

$$\left(\frac{\partial(\gamma_0 - \gamma)}{\partial \Gamma} \right)_T = \left(\frac{\partial(\gamma_0 - \gamma)}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial \Gamma} \right)_T = k_B T \frac{\Gamma}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \Gamma} \right)_T. \quad (7.21)$$

Поскольку при малых давлениях, очевидно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \Gamma} \right)_T = \frac{p}{\Gamma},$$

в правой части получаем постоянную величину $k_B T$, из которой следует закон идеального газа для давления в адсорбционном слое

$$\gamma_0 - \gamma = \pi = k_B T \Gamma. \quad (7.22)$$

Рассмотрим теперь, как изменяется свободная энергия при адсорбции. Пусть на единицу поверхности перейдет Γ молекул газа. Его свободная энергия (на единицу поверхности) в исходном состоянии равна

$$\hat{F}_{in} = -\Gamma k_B T + \Gamma \mu_0.$$

Свободная энергия поверхности адсорбата при этом равна

$$\hat{F}_a = \gamma_0.$$

Будем считать адсорбент инертным или выберем разделяющую поверхность так, чтобы адсорбция вещества адсорбента равнялась нулю. Тогда удельная свободная энергия системы в конечном состоянии (см. формулу (1.14))

$$\hat{F}_{fin} = \gamma + \Gamma\mu. \quad (7.23)$$

Поскольку свойства адсорбата при адсорбции, по предположению, не изменяются, имеем для изменения свободной энергии системы

$$\Delta\hat{F} = \hat{F}_{fin} - \hat{F}_{in} - \hat{F}_a = \Delta\gamma + \Gamma\Delta\mu + \Gamma k_B T, \quad (7.24)$$

где $\Delta\mu = \mu - \mu_0$, $\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0$.

Воспользуясь очевидным соотношением

$$\Gamma\Delta\mu = \int_0^\Gamma d(\Gamma\Delta\mu) = \int_0^\Gamma \Delta\mu d\Gamma + \int_{-\infty}^\mu \Gamma d\Delta\mu \quad (7.25)$$

и равенством (7.17), получаем

$$\Delta\gamma = -\Gamma\Delta\mu + \int_0^\Gamma \Delta\mu d\Gamma. \quad (7.26)$$

Подставляя это представление в формулу (7.24), находим

$$\Delta\hat{F} = \int_0^\Gamma \Delta\mu d\Gamma + \Gamma k_B T. \quad (7.27)$$

Дифференциальное изменение свободной энергии, получающееся дифференцированием уравнения (7.27) по Γ , имеет вид:

$$\Delta\bar{F} = \Delta\mu + k_B T, \quad (7.28)$$

которое после использования выражения для химического потенциала идеального газа переходит в следующее

$$\Delta\bar{F} = k_B T \ln(p/p_{in}) + k_B T, \quad (7.29)$$

где p_{in} — исходное давление газа.

Изменение энтропии адсорбции получается, как видно из соотношения (1.18), дифференцированием изменения свободной энергии по температуре при постоянной адсорбции. В частности, для дифференциального изменения энтропии в случае идеального газа имеем

$$\Delta\bar{S} = -(\partial\Delta\bar{F}/\partial T)_\Gamma = -k_B \ln(p/p_{in}) - k_B T (\partial \ln(p/p_{in})/\partial T)_\Gamma - k_B. \quad (7.30)$$



Величины $\Delta\bar{F}$ и $\Delta\bar{S}$ нельзя измерить непосредственно. Величина $\Delta\bar{F}$ рассчитывается из изотерм адсорбции, для нахождения же $\Delta\bar{S}$ недостаточно одной изотермы. Для ее нахождения необходимо знать зависимости $\ln p$ от T при постоянной адсорбции (изостеры адсорбции). Непосредственно может быть измерена в эксперименте величина дифференциального изменения внутренней энергии $\Delta\bar{U}$, которая равна с обратным знаком теплоте адсорбции при постоянном объеме (т. е. количеству тепла, выделяемому при адсорбции, например, моля газа). Используя термодинамическое соотношение

$$\Delta\bar{U} = \Delta\bar{F} + T\Delta\bar{S},$$

с помощью выражений (7.29) и (7.30) находим

$$\Delta\bar{U} = -k_B T^2 \left(\partial \ln(p/p_{in}) / \partial T \right)_\Gamma. \quad (7.31)$$

В адсорбционных исследованиях часто используется величина, называемая изостерической теплотой адсорбции и равная

$$q_{st} = k_B T^2 \left(\partial \ln p / \partial T \right)_\Gamma. \quad (7.32)$$

Она находится из измерений зависимости давления от температуры при постоянной величине адсорбции. В некоторых случаях вместо величины q_{st} используется «чистая» теплота адсорбции, представляющая собой разность между q_{st} и теплотой конденсации, равной

$$k_B T^2 (d \ln p_0 / dT),$$

где p_0 — давление насыщенного пара.

7.3. ФИЗИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

При исследовании адсорбции различают физическую и химическую адсорбцию. В некоторых пограничных случаях провести четкое различие между этими двумя типами адсорбции не удастся. Обычно предполагается, что физическая адсорбция обусловлена силами взаимодействия молекул газа с поверхностью твердых тел и при адсорбции не происходит заметного изменения электронного строения адсорбирующихся молекул и твердой подложки. Поскольку силы взаимодействия молекул газа между собой и с атомами твердой подложки имеют, как правило, одну природу, то теплота, выделяемая при физической адсорбции, по порядку величины сопоставима с теплотой конденсации паров. При физической адсорбции на поверхность можно посадить не только отдельные молекулы, но и ультратонкие пленки, толщина которых составляет несколько молекулярных диаметров. Физическая адсорбция является обратимой: при понижении давления газа или повышении температуры адсорбция уменьшается.

При химической адсорбции образуются химические связи между молекулами газа и подложкой, поэтому она в значительной мере, в отличие от физической адсорбции, определяется природой газа и подложки и состоянием поверхности последней. Связывание молекул с твердым телом при хемосорбции может быть настолько прочным, что при повышении температуры и понижении давления уже не удастся выделить исходное вещество. Так, при адсорбции кислорода на графите нагревание поверхности в вакууме приводит не к удалению кислорода, а к выделению с поверхности окиси углерода.

Возможен и переход адсорбции одного типа в адсорбцию другого типа: например, если реакция между газом и твердой подложкой идет при повышенных температурах, то физически адсорбированный при низких температурах газ при повышении температуры окажется химически адсорбированным.

Физическая и химическая адсорбция различаются и по характерным временам адсорбции/десорбции. Известно, что частота столкновений молекул газа с поверхностью твердого тела равна [2]

$$\frac{1}{4} n_g v_T,$$

где n_g — число молекул газа в единице объема; v_T — тепловая скорость молекул. Не каждое столкновение молекул с твердой поверхностью приводит к акту адсорбции. Чтобы произошла физическая адсорбция, молекула должна передать свою энергию либо твердому телу, либо другим молекулам. Обычно для потери энергии, достаточной для физического захвата молекулы, требуется несколько столкновений. Чтобы произошла химическая реакция, необходимо дополнительное время, которое затрачивается на перемещение молекул по поверхности до реакционного центра и собственно реакцию. Обычно химической адсорбции с необходимостью предшествует физическая адсорбция. По этой причине химическая адсорбция протекает существенно медленнее физической адсорбции. Точно рассчитать времена химической и физической адсорбции достаточно сложно, однако для обратного процесса (десорбции) это время можно оценить по теплоте адсорбции. Выражение для времени десорбции было предложено Френкелем:

$$\tau = \tau_0 \exp(Q_a/k_b T), \quad (7.33)$$

где Q_a — теплота адсорбции; τ_0 — период молекулярных колебаний, составляющий порядка 10^{-13} — 10^{-12} с.

При теплоте адсорбции $Q_a < 60$ кДж/моль время жизни молекул в адсорбированном состоянии составляет малые доли секунды. При $Q_a > 80$ кДж/моль время жизни резко возрастает. Так, при $Q_a = 176$ кДж/моль (хемосорбция СО на Ni) время жизни молекул в адсорбированном состоянии составляет почти 10^{11} лет, что существенно превосходит возраст Земли.



7.4. ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ ГЕНРИ И ЛЕНГМЮРА

7.4.1. Изотерма Генри и константа Генри

Простейшее уравнение изотермы адсорбции было предложено Генри. Это уравнение может быть получено из условия равенства химических потенциалов молекул в газе и адсорбционном слое и известных выражений для химических потенциалов газа и адсорбата

$$\begin{aligned}\mu_g &= \mu_{g0} + k_B T \ln(p a_g), \\ \mu_a &= \mu_{a0} + k_B T \ln(\Gamma a_a),\end{aligned}\tag{7.34}$$

где μ_{g0} , μ_{a0} — соответствующие значения химических потенциалов при $p a_g = \Gamma a_a = 1$; a_g , a_a — коэффициенты активности молекул в газе и адсорбционном слое соответственно.

Приравнивая химические потенциалы из выражений (7.34), можно получить следующее соотношение:

$$\frac{\Gamma a_a}{p a_g} = \exp\left(-\frac{\mu_{a0} - \mu_{g0}}{k_B T}\right).\tag{7.35}$$

Стоящее в правой части (7.35) выражение не зависит от давления и величины адсорбции и представляет собой константу адсорбционного равновесия. При малых давлениях и соответственно величинах адсорбции коэффициенты активности равны единице, поэтому из соотношения (7.35) следует, что

$$\Gamma = p \exp\left(-\frac{\mu_{a0} - \mu_{g0}}{k_B T}\right) = K_H p,\tag{7.36}$$

где величина K_H называется константой Генри, а само уравнение — изотермой адсорбции Генри. Это уравнение показывает, что величина адсорбции пропорциональна давлению газа.

Изотерма адсорбции Генри пригодна лишь для очень малых значений величин адсорбции, когда можно пренебречь взаимодействием молекул в адсорбционном слое. Однако, как видно из сравнения уравнений (7.35) и (7.36), константа Генри может с успехом использоваться при исследовании адсорбции при любых степенях заполнения поверхности.

Дадим молекулярно-статистическое представление константы Генри. Рассмотрим две газовые системы, занимающие один и тот же объем, но характеризующиеся различным числом частиц N_g , N_i , где N_g — число молекул в газовой фазе некоторой системы адсорбат/адсорбент, а N_i — полное число частиц в той же системе. Предполагаем теперь, что N_g частиц принадлежат гипотетической системе и занимают тот же объем и не взаимодействуют с поверхностью. Поскольку равны давления в системах, то равны и

химические потенциалы реального и гипотетического газов. Их химические потенциалы можно представить в виде [9]

$$\begin{aligned}\mu_g &= -k_B T \ln(Z_g/N_g), \\ \mu_l &= -k_B T \ln(Z_l/N_l),\end{aligned}\quad (7.37)$$

где Z_g, Z_l — соответствующие статистические суммы для одной молекулы.

Из равенства химических потенциалов находим

$$\frac{Z_l}{Z_g} = \frac{N_l}{N_g} \quad (7.38)$$

или

$$\frac{N_l - N_g}{N_g} = \frac{Z_l - Z_g}{Z_g}. \quad (7.39)$$

Умножив и разделив левую часть на площадь поверхности A , объем системы V и комбинацию $k_B T$, получаем

$$\frac{\Gamma}{p} = \frac{V}{k_B T A} \frac{Z_l - Z_g}{Z_g}, \quad (7.40)$$

где мы ввели адсорбцию $\Gamma = (N_l - N_g)/A$ и давление газа

$$p = k_B T \frac{N_g}{V}.$$

Стоящая в правой части выражения (7.40) комбинация дает как раз константу Генри.

Статистическая сумма представляет собой произведение кинетической статистической суммы и конфигурационного интеграла [9]

$$Z_{g,l} = Z_{g,l}^k Q_{g,l},$$

где кинетическая часть связана с поступательным, колебательным и вращательным движением молекул, а конфигурационный интеграл равен

$$Q_{g,l} = \iint \exp\left(-\frac{U_{g,l}}{k_B T}\right) dV d\theta d\psi d\varphi, \quad (7.41)$$

где интегрирование проводится по объему системы и эйлеровым углам θ, ψ, φ , задающим ориентацию молекул в пространстве; $U_{g,l}$ — внешний потенциал для молекул, в общем случае зависящий от этих углов и положения молекул в пространстве (мы приняли, что движение молекул в поверхностной потенциальной яме является классическим). Поскольку кинетическая часть статистической суммы одинакова для всех молекул N_g и N_l в силу их иден-



точности, а потенциал U_g согласно определению равен нулю, то формула (7.40) переходит в следующую:

$$\frac{\Gamma}{p} = \frac{V}{k_B T A} \frac{\iint \left[\exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right) - 1 \right] dV d\theta d\psi d\varphi}{\iint dV d\theta d\psi d\varphi}. \quad (7.42)$$

Выполняя интегрирование в знаменателе формулы (7.42), получаем окончательно

$$\frac{\Gamma}{p} = K_H = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{8\pi^2 A} \iint \left[\exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right) - 1 \right] dV d\theta d\psi d\varphi. \quad (7.43)$$

Для одноатомного газа после интегрирования по углам Эйлера находим

$$K_H = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{A} \int \left[\exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right) - 1 \right] dV. \quad (7.44)$$

Если принять, что потенциал U_i зависит только от расстояния x до поверхности, то формула (7.44) заметно упрощается

$$K_H = \frac{1}{k_B T} \int \left[\exp\left(-\frac{U_i(x)}{k_B T}\right) - 1 \right] dx. \quad (7.45)$$

Если разложить потенциал в окрестности точки минимума

$$U_i(x) = U_0 + \frac{1}{2} U_i''(x_0) (x - x_0)^2, \quad (7.46)$$

то после интегрирования в предположении большой величины $\exp\left(-\frac{U_i(x)}{k_B T}\right)$ по сравнению с единицей получаем

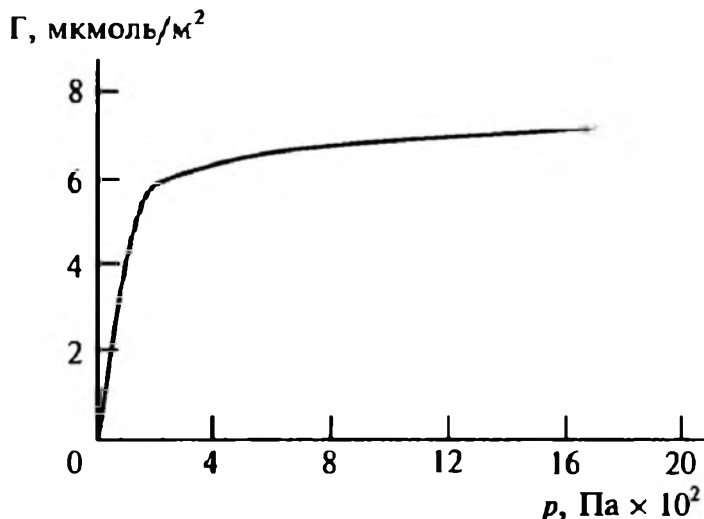
$$K_H = \left(\frac{2\pi}{k_B T U_i''(x_0)} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad (7.47)$$

Таким образом, константа Генри определяется преимущественно значением потенциала взаимодействия газ/поверхность в точке минимума.

7.4.2. Изотерма Ленгмюра

Уже на ранних стадиях исследования адсорбции было установлено, что изотерма Генри правильно описывает зависимость адсорбции от давления лишь при относительно малых давлениях. При повышении давле-

Рис. 7.4. Изотерма адсорбции этана на графитированной термической саже при 158 К



ния наблюдаются заметные отклонения от линейной зависимости, причем адсорбция оказывается существенно меньше предсказанной по уравнению Генри (рис. 7.4). Наблюдаемые отклонения были объяснены Ленгмюром [10], который предложил изотерму, гораздо лучше соответствующую данным эксперимента.

В модели Ленгмюра принимается, что на поверхности имеется определенное число центров адсорбции Σ_a . Молекулы газовой фазы, сталкиваясь с поверхностью, захватываются на эти адсорбционные центры, еще не занятые молекулами. В то же время адсорбционные центры, уже занятые молекулами, могут освобождаться за счет вылета с них молекул, имеющих достаточную тепловую кинетическую энергию. В условиях равновесия число захватываемых в единицу времени молекул равно числу молекул, вылетающих в единицу времени из адсорбционных центров. Поскольку число столкновений молекул с поверхностью равно

$$\frac{1}{4} n_g v_T = \frac{1}{4} v_T \frac{p}{k_B T},$$

где $p = n_g k_B T$ — давление, то можно считать, что при данной температуре скорость захвата молекул равна

$$k_a p (\Sigma_a - \Sigma_o), \quad (7.48)$$

где Σ_o — число занятых центров; k_a — некоторая постоянная, вид которой мы обсудим позже.

Скорость освобождения центров адсорбции, очевидно, равна $k_d \Sigma_o$, где k_d — постоянная десорбции. Приравнявая это выражение и скорость захвата (7.48)

$$k_d \Sigma_o = k_a p (\Sigma_a - \Sigma_o) \quad (7.49)$$

и вводя обозначение $\theta_a = \Sigma_o / \Sigma_a$ для доли поверхности, занятой адсорбированными молекулами, можно переписать равенство (7.49) в виде

$$\theta_a = \frac{b_L p}{1 + b_L p}, \quad (7.50)$$

где $b_L = k_a / k_d$.



Если ввести обозначение Γ_0 для адсорбции, соответствующей заполнению монослоя на поверхности, то $\theta_a = \Gamma/\Gamma_0$ и уравнение (7.50) можно переписать в терминах адсорбции:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_0 b_L p}{1 + b_L p}. \quad (7.51)$$

Нетрудно убедиться, что изотерма (7.48) имеет вид, подобный представленному на рис. 7.4, то есть с повышением давления адсорбция выходит на насыщение. При малых давлениях изотерма Ленгмюра переходит в изотерму Генри, так что $K_H = \Gamma_0 b_L$.

Уравнение Ленгмюра часто используется на практике. Для обработки экспериментальных данных его обычно представляют в виде линейной зависимости

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_0 b_L} + \frac{p}{\Gamma_0}, \quad (7.52)$$

по углу наклона прямой которой определяют Γ_0 , а по Γ_0 и точке пересечения с осью абсцисс — величину b_L .

Можно просто оценить константы k_a , k_d . Постоянная k_d , очевидно, равна обратному времени десорбции в формуле (7.33). Постоянная k_a определяется частотой столкновений молекул с поверхностью и площадью σ_θ , приходящейся на адсорбционный центр,

$$k_a = \frac{1}{4} \frac{v_T}{k_b T} \sigma_\theta P_{ad},$$

где P_{ad} — вероятность захвата молекулы при ее попадании на адсорбционный центр. Комбинируя написанные выше выражения, получаем

$$b_L = \frac{1}{4} \frac{v_T}{k_b T} \sigma_\theta P_{ad} \tau_0 \exp(Q_a/k_B T). \quad (7.53)$$

В случае конкурентной адсорбции многокомпонентной смеси газов рассуждения, подобные приведенным выше, приводят к следующему виду изотермы адсорбции

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_{0i} b_{Li} p_i}{1 + \sum_i b_{Li} p_i}, \quad (7.54)$$

где индексом i обозначены соответствующие характеристики компонентов смеси.

Дадим теперь вывод уравнения Ленгмюра. При этом заметим, что данный статистический вывод не рассматривает всю совокупность молекул как единое целое, что делает его недостаточно строгим. Так, мы, следуя стандартному выводу [11, 12], должны разделить молекулы на две группы — на свободные газовые и на адсорбированные.

Для газовых молекул химический потенциал равен

$$\mu_g = \mu_0 + k_B T \ln p. \quad (7.55)$$

Для адсорбированных молекул химический потенциал находится через статистическую сумму. Для статистической суммы Σ_a адсорбированных на Σ_o центрах молекул можно записать следующее выражение:

$$Z_\Sigma = \frac{\Sigma_a!}{(\Sigma_a - \Sigma_o)! \Sigma_o!} Z_{\Sigma 1}^{\Sigma_o}, \quad (7.56)$$

где числовой сомножитель учитывает число способов разместить Σ_o молекул на Σ_a центрах, а $Z_{\Sigma 1}$ — статистическая сумма для одной молекулы, находящейся на адсорбционном центре.

Воспользовавшись формулой Стирлинга $N! = (N/e)^N$, для свободной энергии адсорбированных молекул можно записать

$$\begin{aligned} F_\Sigma &= -k_B T \ln Z_\Sigma = \\ &= -k_B T \left[\Sigma_a \ln \Sigma_a - (\Sigma_a - \Sigma_o) \ln (\Sigma_a - \Sigma_o) + \Sigma_o \ln Z_{\Sigma 1} \right] = \\ &= -k_B T \Sigma_a \left[-\theta_a \ln \theta_a - (1 - \theta_a) \ln (1 - \theta_a) + \theta_a \ln Z_{\Sigma 1} \right]. \end{aligned} \quad (7.57)$$

Для химического потенциала адсорбированных молекул находим

$$\mu_\Sigma = \left(\frac{\partial F_\Sigma}{\partial \Sigma_o} \right)_{\Sigma_a, T} = k_B T \ln \left(\frac{\theta_a}{(1 - \theta_a) Z_{\Sigma 1}} \right). \quad (7.58)$$

Приравнявая химические потенциалы молекул в газе и на адсорбционных центрах

$$k_B T \ln \left(\frac{\theta_a}{(1 - \theta_a) Z_{\Sigma 1}} \right) = \mu_0 + k_B T \ln p, \quad (7.59)$$

получаем следующее представление изотермы адсорбции, совпадающее, как нетрудно убедиться, с изотермой Ленгмюра:

$$p = \frac{\theta_a}{b_L (1 - \theta_a)}, \quad (7.60)$$

где постоянная b_L в данном случае равна

$$b_L = Z_{\Sigma 1} \exp(\mu_0 / k_B T). \quad (7.61)$$

Можно, конечно, сделать определенные предположения в виде одночастичной статистической суммы $Z_{\Sigma 1}$. Однако для нахождения явного ее вида



необходимо точно охарактеризовать состояние молекул на адсорбционном центре. Это сделать достаточно сложно, поскольку трудно предсказать, что происходит с молекулами в этом случае. Здесь возможно изменение вращательных и колебательных степеней свободы, потеря поступательных степеней свободы и т. д. Можно лишь утверждать, что

$$b_L = Z_{\Sigma 1} \sim \exp(-E_{\Sigma 1}/k_B T),$$

где $E_{\Sigma 1}$ — энергия связи молекулы на адсорбционном центре. Все остальные встречающиеся в литературе [11, 12] расчеты этой статистической суммы не представляют достаточной информации, поскольку отвечают конкретной модели, имеющей мало общего с реальным поведением молекул.

7.5. УРАВНЕНИЕ БЭТ

Уравнение Ленгмюра, так же как и уравнение Генри, удовлетворительно описывает лишь некоторые из наблюдаемых изотерм адсорбции, которые характеризуются большим разнообразием. В литературе принято [8] подразделять все изотермы на пять типов по классификации, предложенной Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Теллером [13]. Эти изотермы представлены на рис. 7.5. Изотермы IV и V типов имеют петлю гистерезиса. Гистерезисные эффекты возможны и в случае изотерм других типов. Иногда к этим пяти изотермам добавляют ступенчатые изотермы (тип VI), которые встречаются относительно редко.

Как видно из рис. 7.5, изотерме Ленгмюра соответствуют изотермы типа I. Они описывают адсорбцию при степенях заполнения до одного монослоя. Изотермы III типа характерны для случая слабого взаимодействия газа с адсорбентом при адсорбции на непористых твердых телах. Изотермы IV и V типов характерны для адсорбции в высокопористых телах, причем изотерма типа V отвечает случаю слабого взаимодействия газ/адсорбент. А наличие петель на этих изотермах связано с капиллярной конденсацией. Изотермы

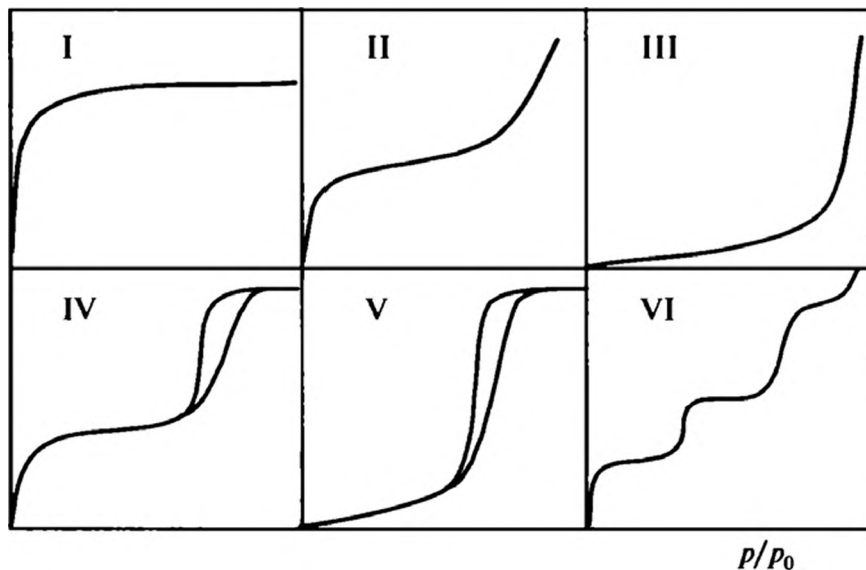


Рис. 7.5. Пять типов изотерм адсорбции по классификации [13]

II типа часто наблюдаются при физической адсорбции на высокоэнергетических поверхностях. Их ход свидетельствует о формировании полимолекулярного адсорбционного слоя. Модель, описывающая изотермы II типа, была предложена Брунауэром, Эмметом, Теллером [14] (модель БЭТ). Она представляет собой обобщение модели Ленгмюра на случай формирования полимолекулярного слоя.

В модели БЭТ предполагается, что к молекулам, занявшим адсорбционные центры, могут присоединяться последовательно другие молекулы с образованием комплексов из двух, трех и т. д. молекул. При этом считается, что в равновесии частота присоединения молекул к комплексу i -го уровня равна частоте испарения молекул из комплексов $i + 1$ -го уровня. При этом энергия взаимодействия молекул первого слоя с поверхностью равна $E_{\Sigma 1}$, а энергия присоединения молекул второго, третьего и т. д. слоев постоянна и равна теплоте испарения жидкости адсорбирующихся молекул.

Обозначая через $\Sigma_0, \Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ свободную поверхность, поверхность, занятую одним, двумя, тремя и т. д. слоями молекул (рис. 7.6), получаем следующую систему уравнений баланса:

$$k_{a1} p \Sigma_0 = k_{d1} e^{-E_{\Sigma 1}/k_B T} \Sigma_1, \quad (7.62)$$

$$k_{a1} p \Sigma_{i-1} = k_{di} e^{-E_{v1}/k_B T} \Sigma_i, \quad (7.63)$$

где E_{v1} — теплота испарения молекулы. Здесь в постоянных десорбции, по сравнению с формулой (7.49), явно выделен больцмановский фактор.

Из формул (7.62) и (7.63) получаем следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \Sigma_i &= \left(\frac{k_{a1} p}{k_{d1} e^{-E_{v1}/k_B T}} \right)^{i-1} \frac{k_{a1} p}{k_{d1} e^{-E_{\Sigma 1}/k_B T}} \Sigma_0 = \\ &= \left(\frac{k_{a1} p}{k_{d1} e^{-E_{v1}/k_B T}} \right)^i \frac{k_{a1} k_{d1} e^{(E_{\Sigma 1} - E_{v1})/k_B T}}{k_{d1} k_{a1}} \Sigma_0. \end{aligned} \quad (7.64)$$

Вводя обозначения

$$\lambda = \frac{k_{a1} p}{k_{d1} e^{-E_{\Sigma 1}/k_B T}} = \frac{k_{a1} p e^{E_{v1}/k_B T}}{k_{d1}}, \quad (7.65)$$

$$C_a = \frac{k_{a1} k_{d1} e^{-E_{v1}/k_B T}}{k_{d1} k_{a1} e^{-E_{\Sigma 1}/k_B T}} = \frac{k_{a1} k_{d1} e^{(E_{\Sigma 1} - E_{v1})/k_B T}}{k_{d1} k_{a1}}, \quad (7.66)$$

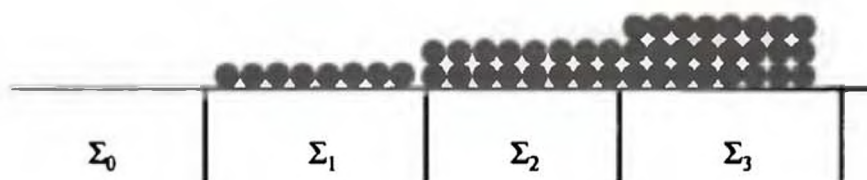


Рис. 7.6. Схема адсорбции по БЭТ



найдем число адсорбированных молекул на единице поверхности, воспользовавшись вышеприведенными выражениями,

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \left(\sum_{i=1}^{\infty} i \Sigma_i \right) / \left(\sum_{i=0}^{\infty} \Sigma_i \right) = C_a \Sigma_0 \left(\sum_{i=1}^{\infty} i \lambda^i \right) / \left(\Sigma_0 + \Sigma_0 \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i \right), \quad (7.67)$$

где Γ_m — число молекул в монослое.

Суммируя ряды, приходим к следующему выражению:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = [C_a \lambda / (1 - \lambda)^2] / [1 + C_a \lambda / (1 - \lambda)], \quad (7.68)$$

которое после несложных преобразований приводится к виду

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{C_a \lambda}{(1 - \lambda) [1 + (C_a - 1) \lambda]}. \quad (7.69)$$

На основе выражений (7.63) и (7.65) можно принять следующее допущение: при давлении пара, близком к давлению насыщенного пара p_0 , на поверхности формируется достаточно толстая пленка жидкости, для которой значения скорости испарения и конденсации с единицы поверхности жидкости равны, что позволяет использовать для параметра λ следующее выражение:

$$\lambda = p/p_0. \quad (7.70)$$

Окончательно изотерма БЭТ принимает вид:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{C_a (p/p_0)}{(1 - p/p_0) [1 + (C_a - 1)(p/p_0)]}. \quad (7.71)$$

Это уравнение иногда записывают в виде, удобном для графической обработки экспериментальных данных,

$$\frac{p}{\Gamma(p_0 - p)} = \frac{1}{\Gamma_m C_a} + \frac{C_a - 1}{\Gamma_m C_a} \frac{p}{p_0}. \quad (7.72)$$

В заключение отметим, что для параметра C_a часто используют более простое, чем комбинация (7.66), выражение:

$$C_a = e^{(E_{\Sigma 1} - E_{v1})/k_B T}, \quad (7.73)$$

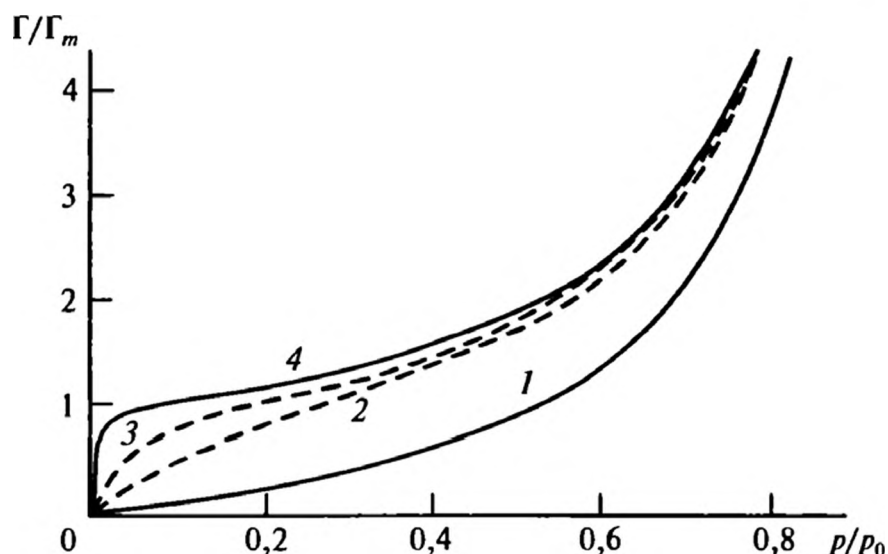
где стоящую в показателе экспоненты разность энергий отождествляют с упоминавшийся выше чистой теплотой адсорбции. Однако предэкспоненциальный множитель в формуле (7.66), как показывает эксперимент [8], может изменяться в достаточно широких пределах — на три—пять порядков.

Типичные изотермы БЭТ приведены на рис. 7.7.

Уравнение БЭТ является одним из основных при измерении удельной поверхности пористых тел. Константы, определяемые из линеаризованной

Рис. 7.7. Изотермы БЭТ для различных значений параметра C_a :

1 — $C_a = 1$; 2 — 10; 3 — 100; 4 — 10000



формы изотермы (7.72), имеют связь с характеристиками монослоя. Именно, как легко убедиться, при

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{1 + \sqrt{C_a}}$$

отношение Γ/Γ_m становится равным единице, то есть этому давлению отвечает полное заполнение одного «бэтовского» монослоя. Таким образом, зная Γ_m и посадочную площадку молекулы, можно определить поверхность пористого тела.

7.6. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АДсорбЦИОННЫХ СЛОЯХ

При построении изотерм Генри, Ленгмюра и БЭТ свойства молекул в адсорбционном слое изменялись плавным образом. Однако взаимодействие молекул в адсорбционном слое может нарушить плавный ход изменений свойств адсорбционного слоя. Такое нарушение плавного хода можно получить даже для изотермы Ленгмюра, если учесть притяжение между адсорбированными молекулами [11]. На рис. 7.8 показан характер изменения модифицированной изотермы Ленгмюра при усилении притяжения молекул в адсорбционных слоях.

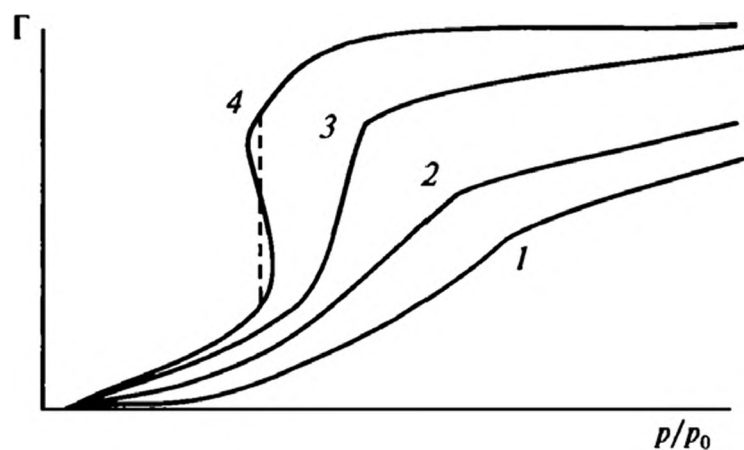


Рис. 7.8. Изотермы адсорбции в модели Ленгмюра с учетом притяжения молекул в адсорбционном слое [11]. Энергия притяжения возрастает в ряду 1—4



Видно, что с ростом сил притяжения ход изотерм становится все более крутым и в конце концов она приобретает S-образную форму. Появление S-образной формы у изотерм адсорбции обычно связывают с фазовыми переходами в адсорбционных слоях. Для описания фазового поведения молекул в адсорбционных слоях предложены разнообразные модели и уравнения. Достаточно часто при этом используется двумерный аналог уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{u_m}{a_m^2} \right) (a_m - a_0) = k_B T, \quad (7.74)$$

где π — двумерное давление; u_m — константа двумерного притяжения; a_m — средняя площадь поверхности адсорбента, приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое; a_0 — параметр, характеризующий отталкивание адсорбированных молекул, соответствует площади молекулы, занимаемой в плотном монослое.

Введя степень заполнения монослоя $\theta = \Gamma/\Gamma_m = a_0/a_m$, уравнение (7.74) можно переписать в виде

$$\pi = \frac{k_B T}{a_0} \frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{u_m}{a_0^2} \theta^2. \quad (7.75)$$

Это уравнение подобно уравнению Ван-дер-Ваальса для обычных трехмерных систем и описывает те же эффекты. В частности, с его помощью можно описать переход «двумерный газ—двумерная жидкость» и критическое поведение адсорбционного слоя. Возможно и уточнение этого уравнения, учитывающее разнообразные эффекты, наблюдаемые в адсорбционных слоях.

Уравнению (7.75) можно поставить в соответствие свою изотерму адсорбции. Продифференцировав уравнение (7.75)

$$d\pi = \frac{k_B T}{a_0} \frac{d\theta}{(1 - \theta)^2} - \frac{2u_m}{a_0^2} \theta d\theta \quad (7.76)$$

и воспользовавшись уравнением (7.20), приходим к уравнению адсорбции в дифференциальной форме:

$$d \ln p = \frac{d\theta}{\theta(1 - \theta)^2} - \frac{2u_m}{a_m k_B T} d\theta. \quad (7.77)$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\ln p = -\ln K_\theta + \ln \frac{\theta}{1 - \theta} + \frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2u_m}{a_m k_B T} \theta, \quad (7.78)$$

где постоянная интегрирования может быть выражена через константу Генри, если в выражении (7.78) рассмотреть предел $\theta \rightarrow 0$ ($p \rightarrow 0$):

$$K_\theta = K_H/\Gamma_m. \quad (7.79)$$

Уравнение (7.78) фактически представляет собой изотерму адсорбции Хилла—де Бура:

$$p = \frac{1}{K_\theta} \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left(\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2u_m}{a_m k_B T} \theta \right). \quad (7.80)$$

Постоянные, входящие в это уравнение, могут быть найдены экспериментально. На рис. 7.9 продемонстрировано, что эта изотерма хорошо воспроизводит экспериментальные данные в широком диапазоне давлений.

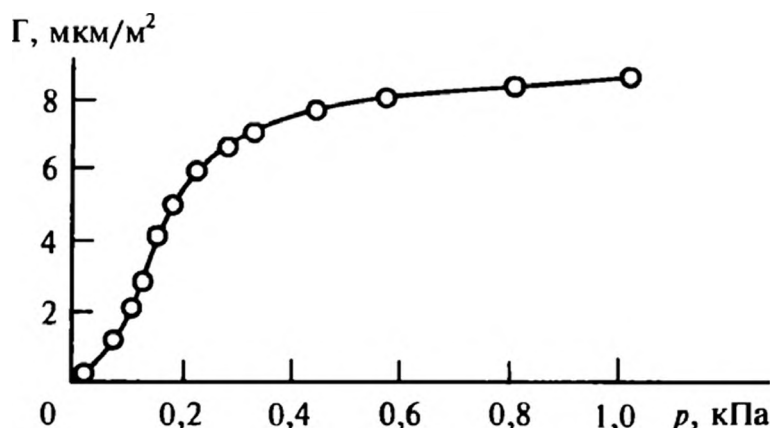


Рис. 7.9. Изотерма адсорбции метана на графитированной термической саже при 113 К. Точки — экспериментальные данные [7]

Эта изотерма может быть использована для нахождения уравнения состояния двумерного флюида: соответствующим пересчетом можно получить зависимость двумерного давления от степени покрытия поверхности адсорбатом.

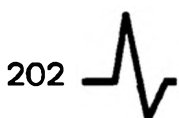
Уравнение (7.78) предсказывает достаточно простую зависимость стерической теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности. Именно

$$q_{st} = k_B T^2 \left(\partial \ln p / \partial T \right)_\theta = q_{st1} + \frac{2u_m}{a_m} \theta. \quad (7.81)$$

В большом числе экспериментов показано, что при высоких температурах стерическая теплота адсорбции действительно растет линейно с ростом степени заполнения поверхности.

Хотя изотерма (7.80) учитывает многие факторы и правильно предсказывает поведение систем при наличии фазового перехода в адсорбционном слое, все же она не охватывает многие процессы, протекающие при адсорбции. В частности, она не учитывает эффекты, связанные с образованием ассоциатов в адсорбционных слоях, хотя эффекты ассоциации обнаруживаются в экспериментах [7].

Предсказываемые двумерным аналогом уравнения Ван-дер-Ваальса фазовые переходы в адсорбционных слоях в экспериментах по измерению адсорбции уловить достаточно трудно. Для обнаружения этого перехода необходимо исследовать адсорбцию на поверхностях, обладающих высокой степенью однородности. Для неоднородных поверхностей двумерные фазовые переходы на различных участках будут совершаться при разных давлениях (или температурах), что приведет к размытию фазового перехода в системе в



целом и плавной изотерме адсорбции. Тем не менее двумерные фазовые переходы в адсорбционных слоях были обнаружены в реальных экспериментах. Впервые эти данные были получены [15] при адсорбции криптона на поверхности бромида натрия. Затем [16] такие эксперименты были выполнены при адсорбции криптона на грани (001) графита. Данные этих измерений представлены на рис. 7.10, где приведена и фазовая диаграмма адсорбированного слоя. В дальнейшем подобные экспериментальные данные были получены для большого числа систем. И в адсорбционных слоях исследовались не только фазовые переходы, но и критические явления.

Особенностью фазовых переходов в адсорбционных слоях является влияние подложки на структуру формирующихся фаз. Например, в случае адсорбции криптона на графите размер атомов соответствует размерам периодической структуры подложки. В результате монослой криптона при замерзании формирует двумерную решетку, соразмерную подложке, что не приводит к ее искажению упругими силами. При повышении температуры формируется доменная квазижидкая структура [17]. При повышении давления может быть сформирована твердая фаза, параметры которой становятся несоразмерными решетке подложки.

Фазовая диаграмма криптона представлена на рис. 7.11. Видно, что в адсорбционном слое присутствует большое разнообразие фаз.

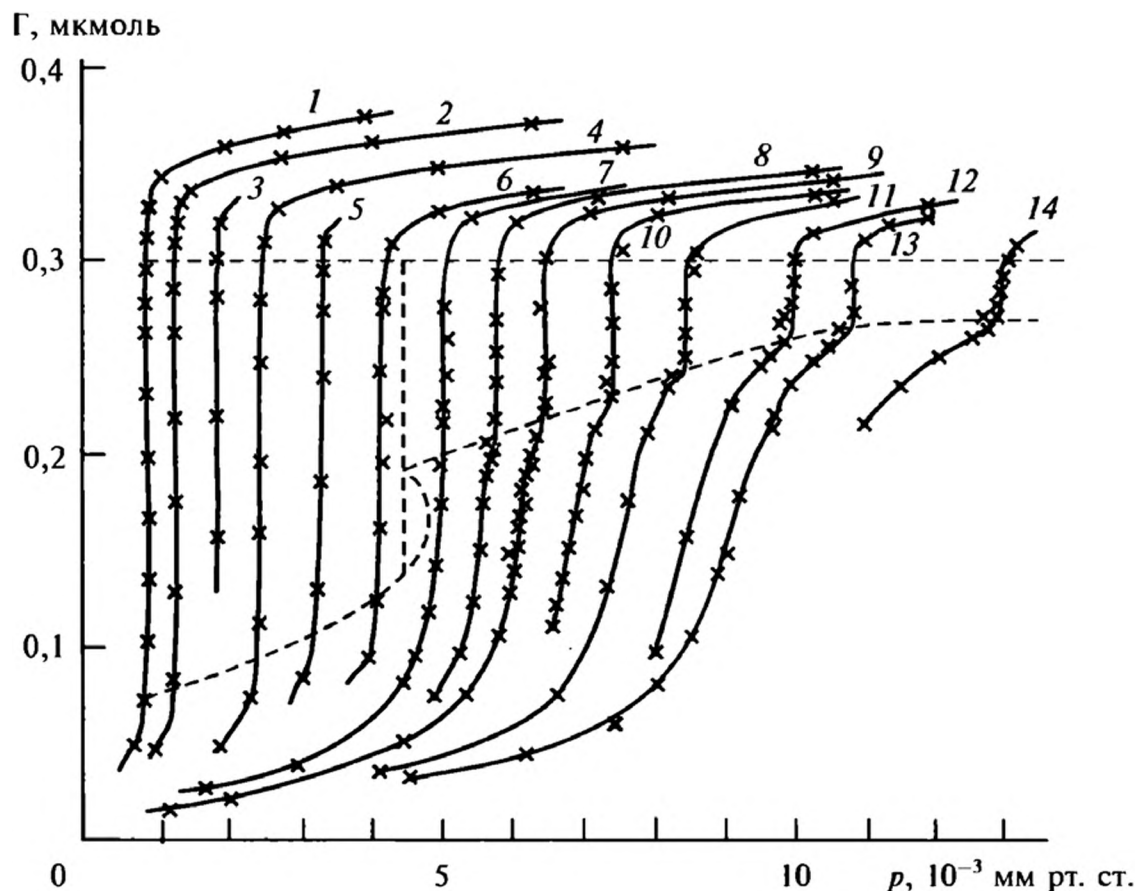
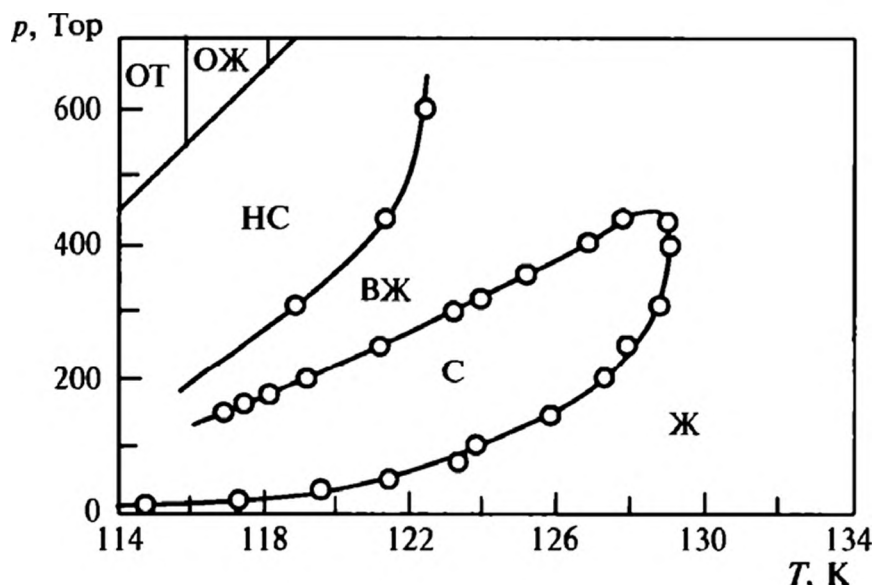


Рис. 7.10. Изотермы адсорбции криптона [15] на грани (001) графита при различных температурах, К:

1 — 79,24; 2 — 80,54; 3 — 81,77; 4 — 82,83; 5 — 83,84; 6 — 84,69; 7 — 85,33; 8 — 85,74; 9 — 86,12; 10 — 86,58; 11 — 87,08; 12 — 87,61; 13 — 87,81; 14 — 88,46. Пунктиром указана фазовая диаграмма адсорбционного слоя

Рис. 7.11. Фазовая диаграмма криптона на графите:

Ж — жидкость; С — соразмерная твердая фаза; ВЖ — вторичная жидкость; НС — несоразмерная фаза; ОТ — объемная твердая фаза; ОЖ — объемная жидкость [18]



При адсорбции аргона, размер решетки атомов которого примерно на 8 % меньше размера решетки криптона, на подложке формируется только несоразмерная твердая фаза. Для этой фазы, однако, несмотря на напряженное состояние монослоя, также наблюдается протяженная область перехода из твердой в жидкую фазу [19]. Фазовая диаграмма при этом имеет типичный вид, отвечающий трем фазовым состояниям: газ—жидкость—твердое тело.

Современная техника способна определять не только точки фазовых переходов, но и характеристики монослоев в окрестности точек фазовых переходов. Так, на рис. 7.12 показаны изотермы сжимаемости монослоев ксенона на графите. Видно наличие резкого пика, отвечающего переходу первого рода. При повышении температуры пик размывается. Размытый пик уже трактуется как переход по схеме Костерлица—Таулесса—Гальперина—Нельсона—Янга, рассмотренной в гл. 2.

В случае молекулярных систем подложка оказывает влияние и на ориентацию молекул в монослое, что существенно расширяет возможности разнообразить фазовые состояния монослоев. Достаточно подробно экспериментальные данные и теоретические модели фазовых переходов в монослоях представлены в обзоре [19].

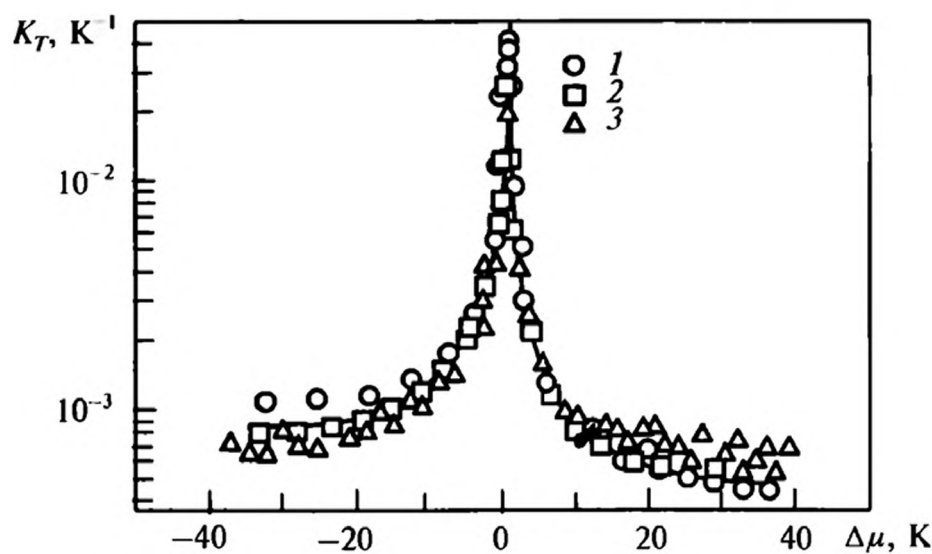


Рис. 7.12. Сжимаемость монослоя ксенона на графите при различных температурах, К:

1 — 116,5; 2 — 128,4; 3 — 145,0 [20]



7.7. ДЕФОРМАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ АДСОРБЦИИ

Деформация является реакцией твердого тела на внешние воздействия, которые могут иметь механическую, электрическую или физико-химическую природу. Один из вариантов физико-химического воздействия представляет собой адсорбцию газов или паров. Выше мы говорили, что жидкости стремятся уменьшить свою межфазную поверхность, поскольку наличие поверхности предполагает некоторый избыток энергии у системы. Очевидно, что таким энергетическим избытком обладают и поверхности твердых тел и уменьшение их поверхности не происходит только из-за их механической жесткости. Поэтому можно считать, что твердые тела, имеющие свободную поверхность, находятся в напряженном состоянии. Этот факт мы уже отмечали при рассмотрении структуры поверхности кристаллов: межатомные расстояния в поверхностном слое и в объеме кристаллов различаются.

При адсорбции газов на поверхности твердого тела происходит снижение поверхностной энергии, а в адсорбционных слоях возникает избыточное поверхностное давление адсорбированного газа. В результате изменяются напряжения, действующие в твердом теле, и оно деформируется. Следует учесть, что при варьировании внешнего давления изменяется и внешняя механическая нагрузка на адсорбент, что также вызывает его деформацию. В целом процесс деформирования твердых тел протекает достаточно сложным образом из-за большого числа разнообразных процессов, вызывающих деформацию. В настоящее время нет строгой теории, описывающей адсорбционное деформирование твердых тел, а имеются в основном термодинамические модели [22—24].

Мы не будем рассматривать эти термодинамические теории, поскольку они малоинформативны. В конечном итоге термодинамический расчет сводится к следующему соотношению, которое можно написать практически заранее:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{P_o - p}{3K_e}, \quad (7.82)$$

где $\frac{\Delta l}{l}$ — относительная линейная деформация; P_o — осмотическое давление в пористом адсорбенте; K_e — модуль его всестороннего сжатия.

Физический смысл написанного соотношения вполне прозрачен: растягивается образец за счет того, что молекулы втягиваются в адсорбент и он как бы набухает, а сжимается образец внешним давлением p . В принципе задача той или иной модели — связать осмотическое давление со структурой и физико-химическими характеристиками адсорбента, что довольно сложно, чем и объясняется отсутствие реалистических моделей.

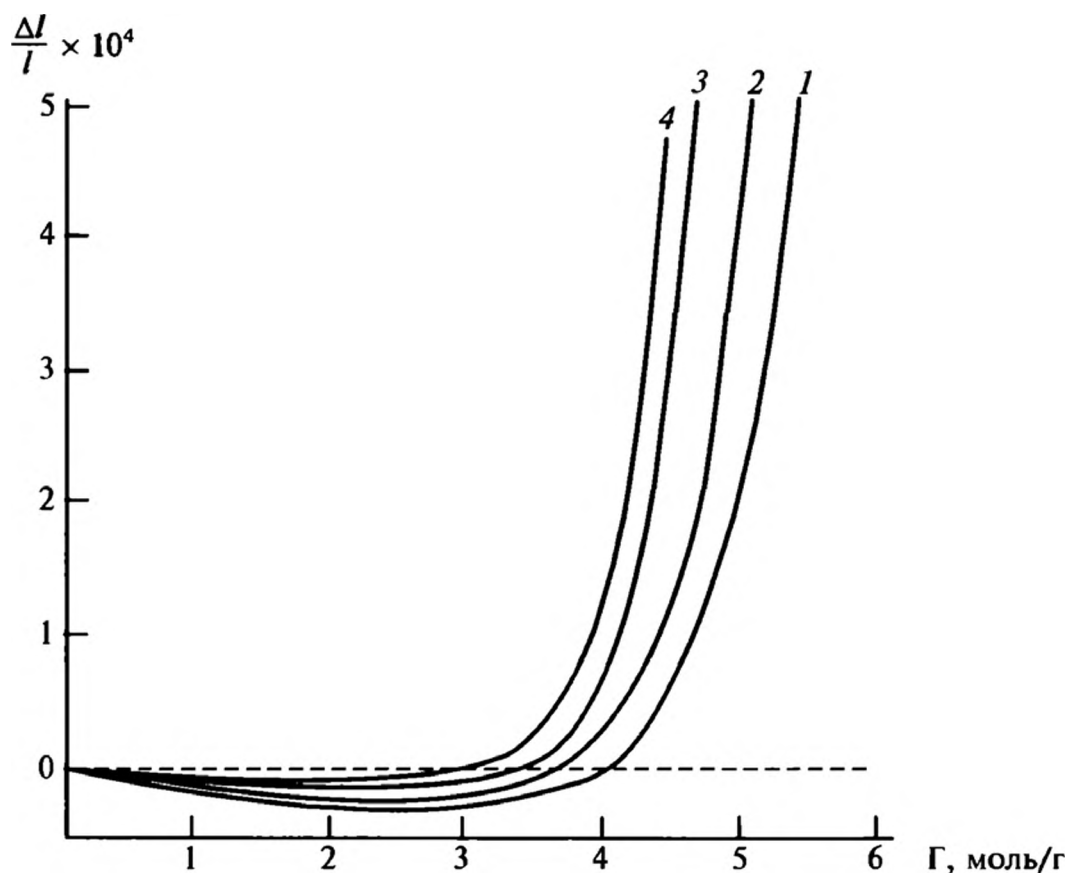


Рис. 7.13. Зависимости относительной линейной деформации цеолита NaX при адсорбции ксенона при различных температурах:

1 — 252; 2 — 271; 3 — 303; 4 — 333 К [24]

Типичный вид деформации адсорбента представлен на рис. 7.13. Видно, что сначала идет сжатие образца. Это связано с тем, что внешнее давление сначала сжимает образец, а затем за счет резкого повышения осмотического давления при высоком заполнении адсорбента молекулами происходит его растяжение. В некоторых случаях начальный участок отрицательных деформаций может отсутствовать [23], что может быть обусловлено сильным понижением поверхностной энергии при адсорбции. Для других систем экспериментальные данные выглядят сходным образом [25, 26].

7.8. РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АДсорБАТОВ

Адсорбция на твердых поверхностях не только приводит к деформации адсорбента как целого, но может изменить структуру поверхности кристаллов. Ранее (см. гл. 5) мы рассматривали структуру поверхности кристаллов и отмечали наличие поверхностных напряжений, с которыми связана структурная организация поверхностных слоев. Адсорбция атомов и молекул, как физическая, так и химическая, может изменить величину поверхностных напряжений, что вызывает перестройку поверхностных слоев, называемую реконструкцией поверхности. Действие различных атомов может иметь противоположное направление: одни атомы вызывают растяжение по-

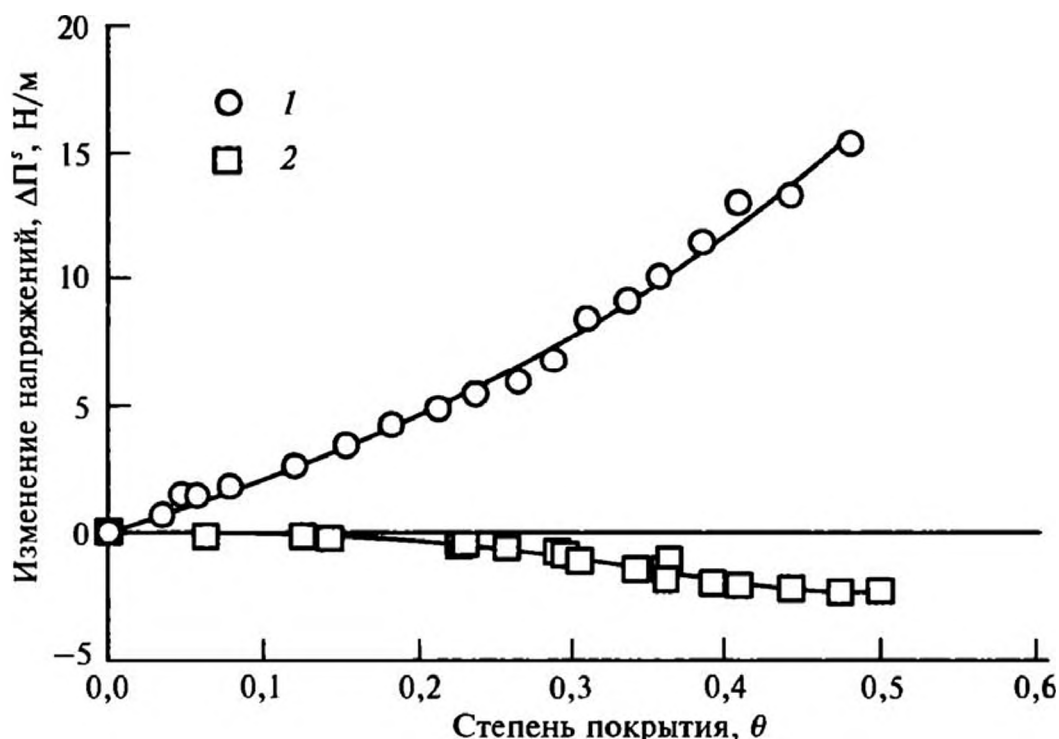


Рис. 7.14. Изменение поверхностных напряжений на поверхности (111) кристалла никеля при адсорбции цезия (1) и углерода (2) [27]

верхности, другие — сжатие. Все определяется в конечном итоге характером взаимодействия атом/подложка. Так, например, при адсорбции на металлах важную роль играет сродство адсорбирующихся атомов к электрону: адсорбция электроотрицательных атомов способствует сжатию поверхности металла, а адсорбция электроположительных — ее растяжению. В качестве примера на рис. 7.14 приведены зависимости избыточных напряжений от степени покрытия поверхности Ni атомами цезия и углерода. Видно, что действие этих атомов имеет противоположную направленность. Указанное выше правило не всегда выполняется, например, расчеты, проведенные в [28], продемонстрировали, что изменения напряжений при адсорбции атомов водорода на платине не следуют этому правилу.

Если в измерении поверхностных напряжений имеются определенные трудности, то измерения изменений напряжений проводятся достаточно легко. Разнообразные методы обсуждаются, например, в [29]. Мы приведем только один пример, связанный с использованием техники атомно-силовой микроскопии [30]. В этом методе напряжения измеряются по изгибу плоского кантилевера атомно-силового микроскопа, на одну из сторон которого адсорбируются атомы (рис. 7.15). Тогда величина деформации кантилевера определяется изменением поверхностных напряжений. Саму же деформа-

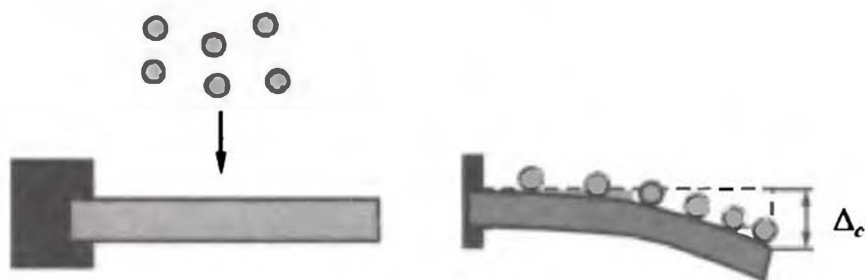


Рис. 7.15. Принцип определения величины поверхностных напряжений с помощью кантилевера атомно-силового микроскопа

цию находят по сдвигу Δ_c конца катнилевера, который определяют либо оптическими, либо емкостными методами.

Эта величина связана с кривизной изгибающейся пластинки соотношением:

$$\Delta_c = \kappa_m \frac{l^2}{2},$$

где l — длина пластинки, а κ_m — кривизна. Напряжения же на пластинке связаны с этими параметрами следующим образом [31]:

$$\Pi^s = \frac{K_e \kappa_m t_h^2}{6(1 - \nu_p^2)}, \quad (7.83)$$

где t_h — толщина пластинки; ν_p — коэффициент Пуассона.

Развитие напряжений при повышении величины адсорбции приводит в определенных случаях к перестройке поверхности. Такая перестройка связывается наличием изломов на зависимости напряжений от степени покрытия (в отсутствие перестройки типичная зависимость выражается кривой 1 на рис. 7.14). Изменение поверхностной структуры обнаруживается также через изменение характеристик поверхностных фононов. Возможны два типа перестройки. В первом типе происходит поверхностный фазовый переход, связанный с изменением равновесного положения атомов (фазовый переход смещения). При другой перестройке изменяется тип структуры, который не может быть получен простым смещением атомов из старых положений в новые, то есть происходит структурный фазовый переход.

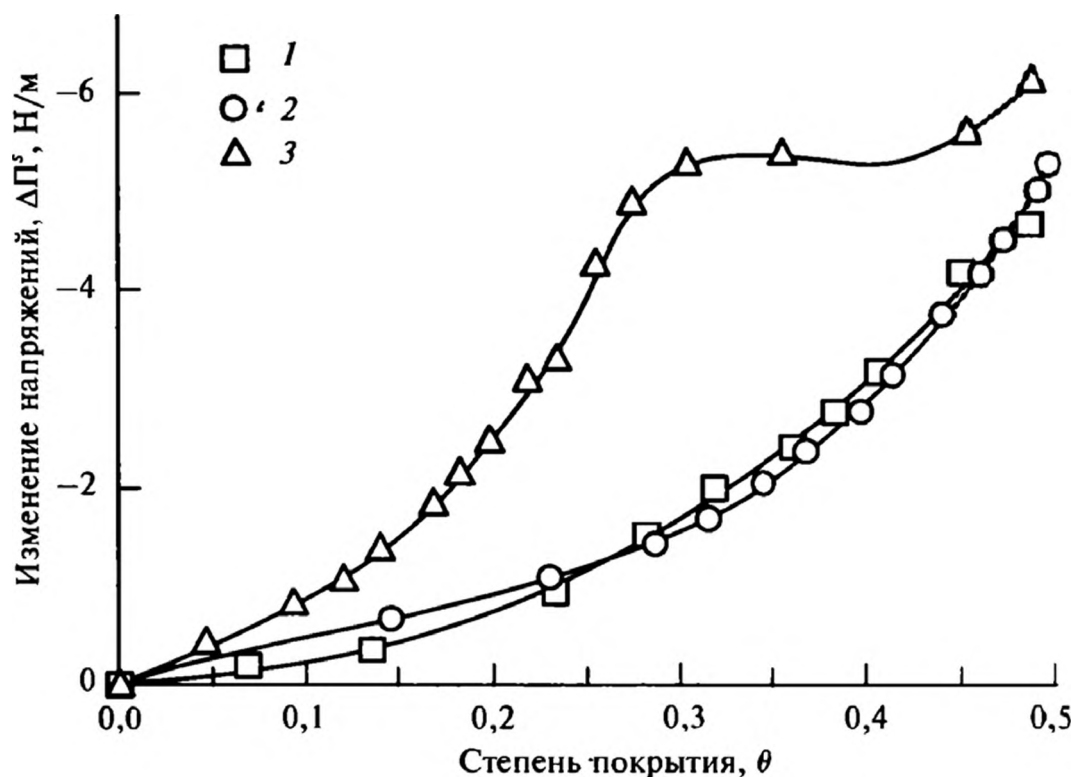


Рис. 7.16. Зависимости напряжений от степени покрытия поверхности при адсорбции углерода (1), кислорода (2) и серы (3) на поверхности Ni(100) [33]

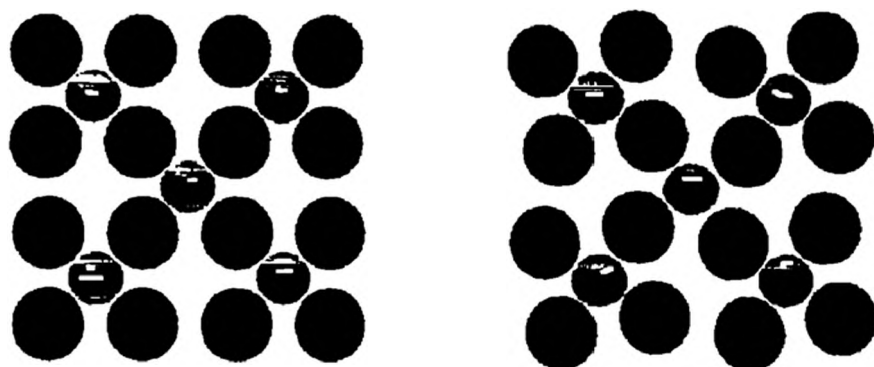
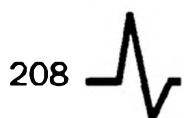


Рис. 7.17. Структура типа $c(2 \times 2)$ на поверхности Ni(100), образуемая атомами кислорода и серы (а), и реконструкция $p4g$ этой поверхности, происходящая при высоких степенях заполнения поверхности атомами азота и углерода, (б)

Переход первого типа наблюдается, например, на поверхности Ni(100) при адсорбции углерода и азота и классифицируется как $p4g$ -реконструкция [32]. На рис. 7.16 показана зависимость величины напряжений от степени покрытия поверхности Ni(100). Здесь в случае адсорбции углерода на зависимости наблюдается излом (при $\theta \approx 0,3$) и при превышении определенной степени заполнения напряжения перестают зависеть от степени покрытия поверхности. На рис. 7.17 приведены структуры, формирующиеся на поверхности Ni(100). Видно, что в случае адсорбции углерода атомы смещаются к новым положениям равновесия, так что расстояние между атомами никеля в реконструированной фазе становится больше.

Второй тип реконструкции наблюдается на поверхности Ni(111) при адсорбции углерода. На рис. 7.18 показана зависимость поверхностных напряжений от степени заполнения. Как и в случае поверхности Ni(100), при определенной степени заполнения (при $\theta \approx 0,4$) напряжения перестают зависеть от θ . Связанная с этим изломом реконструкция была обнаружена в работах [35]. Она представляет собой полную перестройку поверхности Ni(111), при которой атомы никеля в поверхностном слое формируют струк-

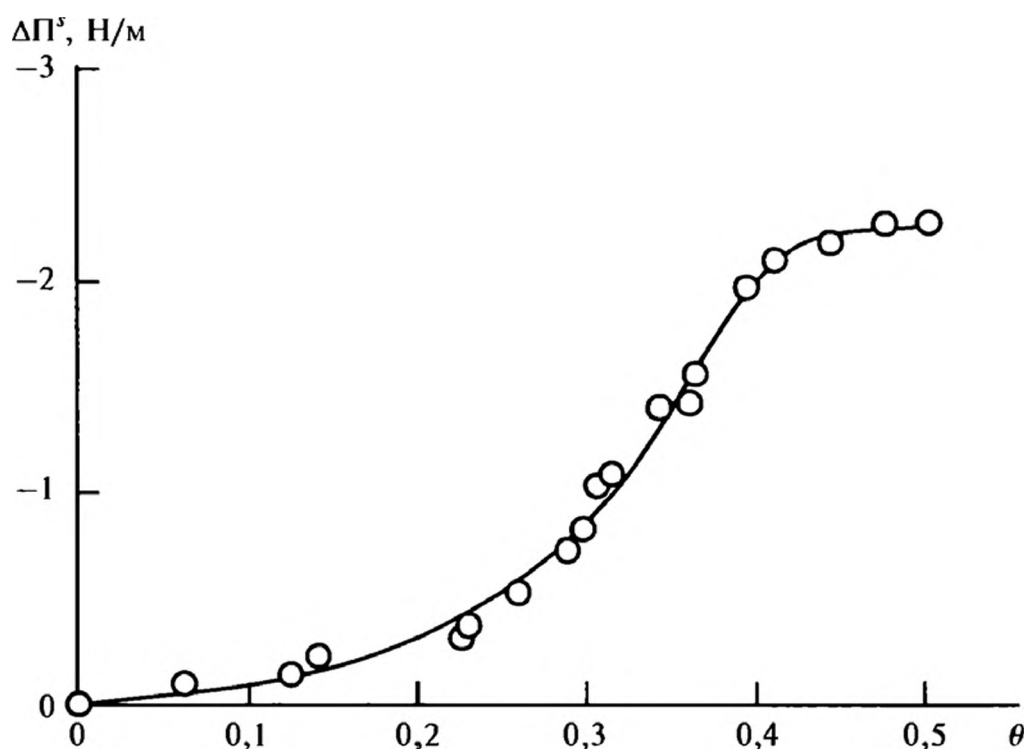


Рис. 7.18. Зависимости напряжений от степени покрытия поверхности при адсорбции углерода на поверхности Ni(111) [34]

Рис. 7.19. Модель реконструкции поверхности Ni(111), покрытой углеродом, предложенная в [35]

туру, типичную для поверхности (100) (рис. 7.19). Поверхностные напряжения при этом снижаются из-за менее плотной упаковки поверхностных атомов в реконструированной поверхности. Детально механизмы перестройки поверхности обсуждаются, в частности, в обзоре [29], где можно также найти другие примеры реконструкции поверхности при адсорбции.



7.9. АДСОРБЦИЯ НА МЕТАЛЛАХ

7.9.1. Физическая адсорбция

Рассмотрим основные особенности физической адсорбции на металлах. В данном случае речь, естественно, пойдет об идеальных гранях кристаллов. Физическая адсорбция, как правило, имеет место при адсорбции инертных газов. И даже для инертных газов имеет место сильное взаимодействие адсорбент—адсорбат. Это проявляется, в частности, в сильном изменении работы выхода электронов при адсорбции инертных газов. Изменения поверхностного потенциала (взятой со знаком минус работы выхода) для ряда систем приведены в табл. 7.2. Видно, что изменения работы выхода могут оставлять около 1 эВ. Это говорит о сильной поляризации атомов на поверхности металлов. Формирующиеся на поверхности дипольные моменты могут быть оценены по соотношению:

$$\Delta\phi = 4\pi N_s d_e, \tag{7.84}$$

где N_{as} — поверхностная концентрация атомов; d_e — формирующийся дипольный момент в системе адсорбат—адсорбент.

Таблица 7.2. Поверхностные потенциалы инертных газов на металлах

Система	Ni + Xe [36]	W + Xe [37]	Ti + Xe [36]	K + Xe [38]	Fe + Xe [38]	Cu + Xe [39]	W + Kr [40]
$\Delta\phi$, эВ	0,85	1,38	0,84	0	0,66	0,48	2,0

Для любого адсорбента изменение работы выхода обычно убывает в ряду $Xe > Kr > Ar > Ne$. Важно также отметить, что работа выхода зависит от степени заполнения поверхности и от грани металла. Соответственно, от

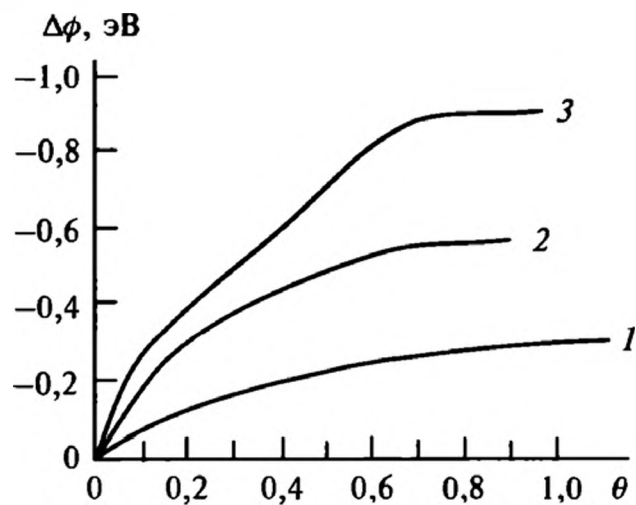


Рис. 7.20. Зависимости изменения работы выхода от степени заполнения поверхности для грани вольфрама (211) для различных газов:
1 — Ar; 2 — Kr; 3 — Xe [40]

грани металла зависит и поверхностный потенциал газов. Типичное изменение работы выхода от степени заполнения поверхности представлено на рис. 7.20. Пересчитанные наведенные дипольные моменты для ряда газов на различных гранях кристалла вольфрама представлены в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Дипольные моменты адсорбата d , Д, на поверхности вольфрама [40]

Грань	Аргон	Криптон	Ксенон
(110)	0,29	1,93	1,67
(120)	0,40	0,43	0,60
(100)	0,31	0,38	0,97
(111)	0,16	0,50	0,41
(211)	0,29	0,44	0,81

Изменение работы выхода, как правило, хорошо коррелирует с теплотами адсорбции газов на разных гранях [41]. Теплоты адсорбции обычно убывают в ряду (321) > (111) > (100) > (531) > (731) > (210) > (110), хотя в некоторых ситуациях возможны отклонения от установленных закономерностей. Это связано с тем, что возникновение дипольного момента может быть обусловлено не только поляризацией атомов, но и переносом заряда без образования химической связи. Аномалии, как правило, наблюдаются для граней (111) и (100), характеризующихся наиболее плотной упаковкой.

Важный аспект приобретает вопрос и о характере распределения атомов в адсорбционном слое: формируется ли плотная упаковка атомов или они располагаются на активных центрах? Вопрос этот возник после того, как было установлено, что при монослойной адсорбции площадь, приходящаяся на один атом, не всегда соответствует его геометрическим размерам. При этом вполне очевидно, что параметры решетки металла должны играть большую роль при определении числа доступных центров адсорбции. В настоящее время считается общепринятым [41], что однотипные атомы адсорби-

руются на одних и тех же центрах адсорбции, а модель плотноупакованного монослоя является нефизической. Большое число экспериментальных данных показывает, что адсорбированные на поверхности металлов атомы формируют упорядоченные или доменные структуры, когда определенная упорядоченность наблюдается в достаточно протяженных участках. В табл. 7.4 приведены данные по упаковке монослоев ксенона на различных гранях металлов.

Таблица 7.4. Структуры монослоев ксенона на монокристаллах металлов [39]

Адсорбент	Структура монослоя
Pd(100)	Гексагональная плотная упаковка, $a = 0,448$ нм
Cu(100)	Гексагональная плотная упаковка, $a = 0,45$ нм
Cu(111)	Гексагональная плотная упаковка, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ $a = 0,448$ нм
Cu(110)	Центрированная прямоугольная, $a = 0,46$ нм, $b = 0,72$ нм
Ag(111)	Гексагональная плотная упаковка, $a = 0,45$ нм
Ag(110)	Центрированная прямоугольная, $a = 0,44$ нм, $b = 0,813$ нм
Ag(211)	Гексагональная плотная упаковка, $a = 0,44$ нм

Следует отметить, что значительная адсорбция инертных газов на металлах происходит уже при давлениях порядка 10^{-8} мм рт. ст. и температурах ниже 273 К. Теплоты адсорбции заметно снижаются по мере заполнения монослоя. Для определения площади поверхности можно использовать уравнение БЭТ [41]. Однако для адсорбции криптона и ксенона перегиб на изотерме наблюдается при очень высоких давлениях, что не позволяет определить площадь поверхности достаточно точно. При работе с молекулярными газами возникает дополнительный вопрос о возможной диссоциации молекул, что, естественно, скажется на ходе изотерм и на определяемой площади поверхности.

7.9.2. Химическая адсорбция

Химическая адсорбция на поверхности металлов — процесс, характеризующийся большей разнообразностью, чем физическая адсорбция. Здесь могут наблюдаться специфические эффекты, присущие только конкретной паре адсорбат/адсорбент. Наиболее часто исследуется адсорбция монооксида углерода, азота, водорода и кислорода. В некоторых случаях значительное внимание уделяют связыванию ОН-групп с поверхностью металлов. В последнее время стали более пристально изучать адсорбцию атомов металлов на поверхности металлов, что связано и с необычным поведе-

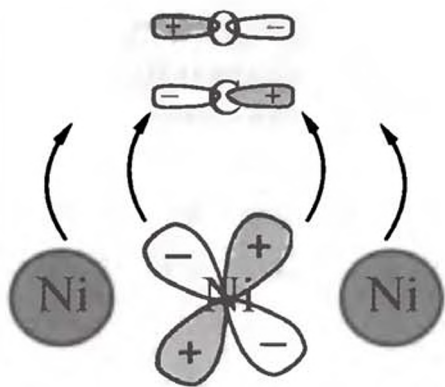


Рис. 7.21. Переход электронов металла на π^* -орбиталь молекулы CO. Показана d -орбиталь, и комбинации $4s_\sigma-4s_\pi$ имеют правильную симметрию для смешивания с $2p$ -орбиталями C и O

нием таких систем, и с интересом к формированию металлических наноструктур. Мы в иллюстративных целях рассмотрим только адсорбцию CO как наиболее исследованную. Интерес к адсорбции CO на поверхности металлов связан с тем, что данная система играет важную роль в ряде каталитических процессов, используемых в промышленности. Более того, мы ограничимся иллюстративным рассмотрением системы CO—Ni. Более подробные данные по хемосорбции различных атомов молекул на поверхности металлов можно найти, в частности, в работах [41—47].

Модель адсорбции CO примерно такова. Электроны одиночной s -пары переходят на свободные орбитали поверхности металла. Одновременно электроны металла переходят на свободные π^* -орбитали молекул CO. Рис. 7.21 иллюстрирует переход электронов d - и s -орбиталей металла на молекулу CO.

Адсорбция CO может происходить на различных центрах: на «вершине» атомов, на «мостиках» между атомами, в узлах с тройной и четверной координацией. Тип центра адсорбции определяется по частоте валентных колебаний молекулы CO: если эта частота больше 2000 см^{-1} , то считается, что молекула адсорбирована на «вершине» атома. Если частота меньше этого значения, то адсорбция идет на центрах с высокой координацией атомов. В табл. 7.5 представлены характеристики молекул CO, адсорбированных на разных центрах.

Таблица 7.5. Энергия связи E_Σ , расстояние металл — углерод R_{MC} и частота валентных колебаний для молекулы CO на поверхности никеля [48]

Центр адсорбции	E_Σ , ккал/моль	R_{MC}	ν_{CO} , см^{-1}
Ni(100), мостик	30	1,76	1930
Ni(111), мостик	30	1,76	1900
Ni(111), вершина	30	1,72	2000

Численное моделирование адсорбции CO и других молекул на поверхности никеля позволило сформулировать следующие основные правила [45]: простые молекулы с орбиталями, содержащими по одному электрону, предпочтительно адсорбируются на центрах высокой координации или на «мостиках», на центрах с тройной координацией для поверхности Ni(111) или центрах с четверной координацией для поверхности Ni(100). Адсорбаты с насыщенными валентностями или одиночными парами могут адсорбиро-

ваться на вершинах, мостиках и высококоординированных центрах, при этом энергия адсорбции существенно не изменяется.

При адсорбции адсорбатов с ненасыщенной валентностью важную роль играет их взаимодействие с *s*- и *p*-электронами, которое дает основной вклад в энергию адсорбции. Взаимодействие с *d*-электронами также существенно, однако оно определяет в основном изменение свойств металла.

И при хемосорбции на поверхности металлов молекулы могут образовывать упорядоченные структуры. Так, при адсорбции CO на поверхности Ni(100) наблюдаются различные структурные организации молекул. При степени заполнения 0,5 наблюдаются структуры $c(2 \times 2)$ или $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. При степени заполнения 0,61 уже образуется гексагональная структура, которая при дальнейшем повышении степени заполнения переходит в гексагональную сжатую структуру. При промежуточных степенях заполнения наблюдается доменная структура, при которой различные «фазы» сосуществуют между собой.

Хемосорбция молекул также влияет на работу выхода электронов с поверхности металлов. При этом особого различия в зависимости работы выхода от степени заполнения поверхности не наблюдается. Ход этой зависимости примерно соответствует приведенному на рис. 7.20. Отметим лишь, что при наличии центров адсорбции различного типа можно по характеру изменения работы выхода электронов установить наличие центров разной природы [41].

При повышении температуры и давления хемосорбция CO на поверхности никеля переходит в диссоциативную адсорбцию, при которой молекула разваливается и на поверхности уже образуется слой углерода (на некоторых металлах диссоциативная адсорбция молекул CO происходит и при пониженных давлениях и температурах). Протекание диссоциативной адсорбции определяется по исчезновению соответствующих характерных полос в колебательных и электронных спектрах.

Сказанное выше составляет лишь малую долю информации, которую удастся получить современными методами при изучении химической адсорбции молекул на поверхности металлов. Более полное представление об этом процессе можно получить из работ [41–47].

7.10. АДСОРБЦИЯ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Адсорбция на полупроводниках характеризуется большим разнообразием, чем адсорбция на металлах. Это относится в первую очередь к хемосорбции и связано с рядом причин. Во-первых, полупроводниками является более широкий класс веществ с достаточно разнообразной структурной организацией и составом. Во-вторых, полупроводники различаются по типу основных носителей заряда, а как мы видели выше, электронные процессы в значительной мере определяют и характеристики поверхности, и ее



взаимодействие с адсорбированными атомами и молекулами. В-третьих, плотность электронов (носителей заряда) в полупроводниках существенно меньше, чем в металлах. В результате экранировка поверхностных зарядов происходит на больших расстояниях, чем в металлах, поэтому адсорбированные атомы оказывают заметное воздействие не только на поверхностный слой, но и на достаточно протяженный приповерхностный слой полупроводников. Физическая же адсорбция, как нетрудно понять, в полупроводниках и в металлах протекает примерно одинаково.

Мы, как и в случае металлов, только проиллюстрируем некоторые закономерности адсорбции на поверхности полупроводников на одном примере, а за деталями отошлем читателя к обзорной литературе [49—54]. В качестве примера мы рассмотрим адсорбцию сурьмы на поверхности арсенида галлия. Система Sb/GaAs достаточно часто используется в качестве рабочих элементов различных полупроводниковых устройств.

Атомы Sb при адсорбции около одного монослоя на чистой поверхности GaAs(110) образует структуру (1×1) . При этом следует отметить, что островки с такой структурой начинают появляться уже при степени заполнения монослоя около 0,2 [55]. При дальнейшем повышении степени заполнения островки растут в виде террас, которые сливаются в единую систему при степени заполнения 0,7. Формирующийся монослой обладает достаточно высокой термической и химической стабильностью. При этом атомы Sb взаимодействуют с атомами Ga, то есть располагаются в монослой над ними. При низких степенях заполнения поверхности адатомы обладают латеральной подвижностью, между ними имеется притяжение, по силе сопоставимое с притяжением к подложке.

Адсорбция на полупроводниках, как известно [49, 51], приводит к искривлению зон (см. следующий раздел). Смещение уровня Ферми, естественно, зависит от величины адсорбции и от типа полупроводника. На рис. 7.22 показана зависимость сдвига уровня Ферми от величины адсорбции Sb для полупроводников двух типов. Рисунок показывает, что значительное изме-

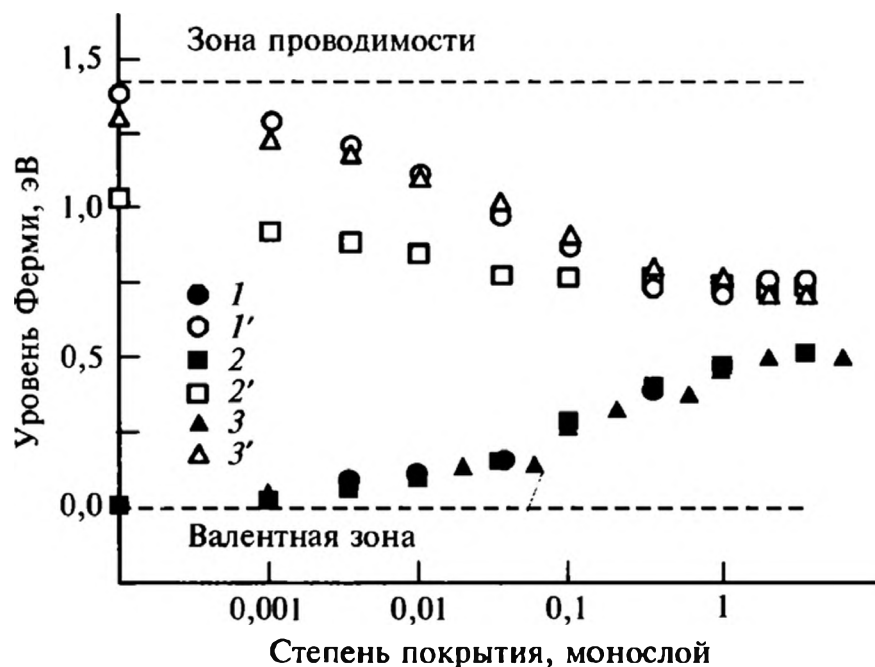


Рис. 7.22. Сдвиг положения уровня Ферми в системе Sb/GaAs(110) при различных температурах:

1, 1' — 293; 2, 2' — 150; 3, 3' — 80 К; 1—3 — полупроводник p-типа, 1'—3' — n-типа [56]

нение положения уровня Ферми наблюдается уже при степени заполнения монослоя порядка 0,1. При дальнейшем росте заполнения положение уровня Ферми смещается в область на 0,75 и 0,5 эВ выше границы валентной зоны для полупроводников *n*- и *p*-типа соответственно. При превышении же заполнения в один монослой уровень Ферми остается неизменным. Это факт пока не получил однозначной интерпретации [52].

В энергетическом спектре системы Sb/GaAs имеется большое число (около 8 типов) поверхностных состояний, часть из которых является заполненными, а часть остается свободными. Энергии переходов между этими состояниями могут достигать нескольких электронвольт. Соответствующие этим состояниям уровни могут находиться выше и дна зоны проводимости, и области запрещенной зоны.

Поверхностные состояния могут быть определены методами сканирующей туннельной микроскопии [55]. При этом можно найти плотность электронных состояний в окрестности отдельных уровней и распределение этой плотности по поверхности. Проведенные эксперименты показали, что при больших отрицательных напряжениях (–2 и –3 эВ) существует только один уровень, отвечающий положению атома Sb. При напряжении –1,5 эВ наблюдаются дополнительные уровни, локализованные на атомах As. Данные теоретических расчетов [52] плотности электронных состояний, проведенных методом функционала плотности (приложение 1), для поверхностных центров приведены на рис. 7.23, более светлые области отвечают повышенной плотности электронных состояний.

Расчеты выполнены для плоскости, проходящей на расстоянии 3 выше сердцевин атома Sb. Как видно, расчетные данные соответствуют эксперименту. При напряжении 2,5 эВ ниже максимума валентной зоны на одну ячейку приходится только один максимум плотности электронных состояний. Это положение, однако, не точно совпадает с вершиной атома Sb, связанного с галлием. Оба максимума, отвечающие атомам Sb, связанным с атомами мышьяка и галлия, слегка смещены по отношению к связи Sb–Sb; это объясняется тем, что эти поверхностные состояния связаны с орбиталями типа sp^3 , направленными в сторону пропущенных соседей на поверхности, то есть в сторону от связи Sb–Sb.

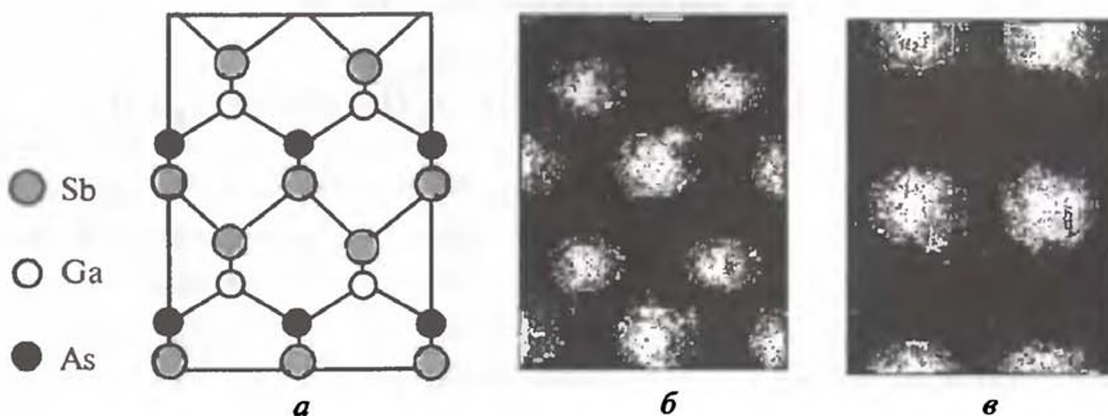


Рис. 7.23. Плотности электронных состояний для системы Sb/GaAs, рассчитанные на уровне напряжений 1,7 (б) и 2,5 (в) эВ ниже максимума валентной зоны; а — схематическое расположение атомов на поверхности [52]



7.11. ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИИ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Мы уже видели, что адсорбированные молекулы влияют на электронные свойства поверхности. Для металлов наличие адсорбата приводит в основном к изменению работы выхода. Изменение работы выхода обусловлено формированием на поверхности двойного электрического слоя, связанного либо с поляризацией адсорбированных молекул, либо с обменом зарядом между металлом и адсорбированными молекулами. Возмущения, вносимые адсорбированными молекулами в электронную структуру металлов, не очень велики. Это связано с тем, что из-за высокой плотности электронов металла экранировка создаваемых ионами или диполями полей происходит на расстояниях в несколько ангстрем, так что возмущенным является лишь тонкий слой, непосредственно прилегающий к поверхности.

Принципиально иная ситуация возникает в случае полупроводников. Здесь плотность носителей заряда на несколько порядков ниже, чем у металлов, поэтому возмущенная область может быть достаточно протяженной — от сотен до нескольких тысяч ангстрем.

При адсорбции на поверхности полупроводника электрически активных атомов и молекул происходит либо инжекция электронов в поверхностный слой, либо их перенос из поверхностного слоя на адсорбированную молекулу. В результате поверхностный слой может обогатиться электронами или дырками. Формирующийся двойной слой, как уже говорилось, является достаточно протяженным. Заряды диффузной части двойного слоя в полупроводнике создают дополнительное поле у поверхности, которое влияет на концентрации электронов и дырок, что приводит к искажению дна зоны проводимости и максимума валентной зоны (рис. 7.24). Уровень Ферми при этом не изменяется, поскольку он представляет собой химический потенциал электронов, который определяется объемными свойствами полупроводника.

Распределение носителей заряда в поверхностном слое находится из уравнения Пуассона, подобного рассмотренному в гл. 3:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon_{sc}} [n_e (1 - \exp(-e\varphi/k_B T)) - n_h (1 - \exp(e\varphi/k_B T))], \quad (7.85)$$

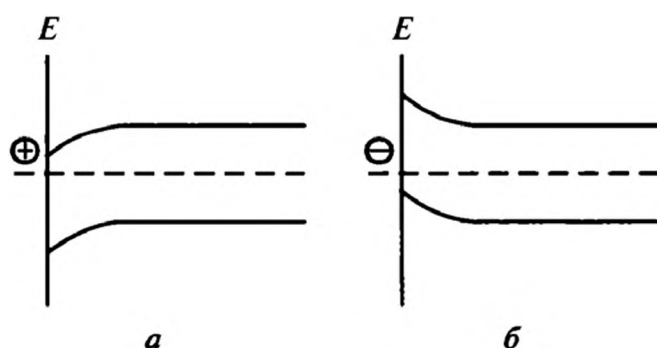


Рис. 7.24. Изгиб зон в полупроводнике *n*-типа при адсорбции молекулы-донора (*а*) и молекулы-акцептора (*б*). Пунктир — уровень Ферми

где n_e — концентрация электронов; n_h — концентрация дырок в объеме полупроводника; ϵ_{sc} — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Умножая уравнение на $2 \frac{d\varphi}{dx}$ и используя условия $\frac{d\varphi}{dx} = 0$, $\varphi = 0$ в объеме полупроводника, получаем

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi e}{\epsilon_{sc}} \left\{ (n_e - n_h) \varphi - \frac{k_B T}{e} n_e (1 - \exp(-e\varphi/k_B T)) - \frac{k_B T}{e} n_h (1 - \exp(e\varphi/k_B T)) \right\}. \quad (7.86)$$

Дальнейшее решение уравнения (7.86) требует конкретизации системы.

Для полупроводника n -типа при наличии адсорбата-донора и заданном потенциале поверхности φ_s в уравнении (7.86) преобладающим будет вклад электронов, что позволяет решить это уравнение:

$$x = \left(\frac{k_B T}{2\pi n_e e^2} \right)^{1/2} [\exp(e\varphi/2k_B T) - \exp(e\varphi_s/2k_B T)]. \quad (7.87)$$

При типичных значениях концентрации электронов проводимости $n_e \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и диэлектрической проницаемости 4 характерное расстояние, на котором потенциал спадает до величины порядка $k_B T/e$, составляет 7 нм, что обеспечивает заметный вклад в поверхностные свойства полупроводников.

Для полупроводника n -типа при наличии адсорбата-акцептора и фиксированном потенциале поверхности φ_s в уравнении (7.86) преобладающим будет вклад от дырок (если, конечно, концентрация дырок достаточно велика). В результате уравнение (7.86) имеет в следующее решение:

$$x = \left(\frac{k_B T}{2\pi n_h e^2} \right)^{1/2} [\exp(-e\varphi/2k_B T) - \exp(-e\varphi_s/2k_B T)]. \quad (7.88)$$

Толщина граничной зоны при этом определяется из условия (напомним, что основными носителями заряда у нас являются электроны):

$$n_h \exp(e\varphi/2k_B T) = n_e. \quad (7.89)$$

Этим условием задается толщина граничного слоя, которая при тех же значениях параметра оказывается равной 7 нм.

Таким образом, для полупроводников адсорбция на поверхности приводит к значительному возмущению электрических свойств поверхностной области. При концентрациях носителей меньше 10^{18} см^{-3} протяженность граничной области будет заметно больше. Она в принципе может достигать и сотен нанометров.

Влияние адсорбции на работу выхода с поверхности полупроводника носит довольно сложный характер. Напомним, что работа выхода равна

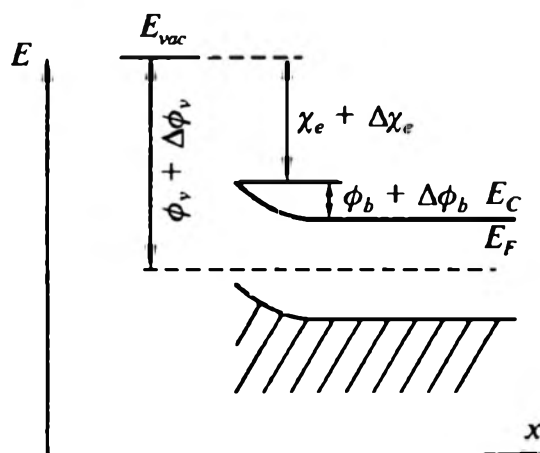


Рис. 7.25. Схематическое распределение энергетических характеристик на поверхности полупроводника

разности между энергией Ферми E_F и уровнем энергии электронов в вакууме $\phi_v = E_{vac} - E_F$. Удобно представить эту разность в виде нескольких слагаемых, смысл которых ясен из рис. 7.25:

$$\phi_v = \chi_e + \phi_b + E_{cb} - E_{Fb}, \quad (7.90)$$

где χ_e — сродство электрона к поверхности полупроводника; ϕ_b — изгиб зоны; E_{cb} и E_{Fb} — энергия дна зоны проводимости и энергия Ферми в объеме полупроводника.

При адсорбции изменяются сродство электрона к поверхности и изгиб зоны, поэтому изменение работы выхода можно представить в виде

$$\Delta\phi_v = \Delta\chi_e + \Delta\phi_b = \Delta\phi_{dip} + \Delta\phi_b, \quad (7.91)$$

где принято, что изменение сродства связано с формированием слоя диполей на поверхности.

Можно реализовать условия эксперимента [57], когда изменение работы выхода будет определяться только изменением вклада от диполей. Эта ситуация достижима для систем, характеризующихся сильным начальным изгибом зон. Данные таких измерений приведены на рис. 7.26, из которого видно, что вклад от диполей может составлять 0,3—0,4 эВ.

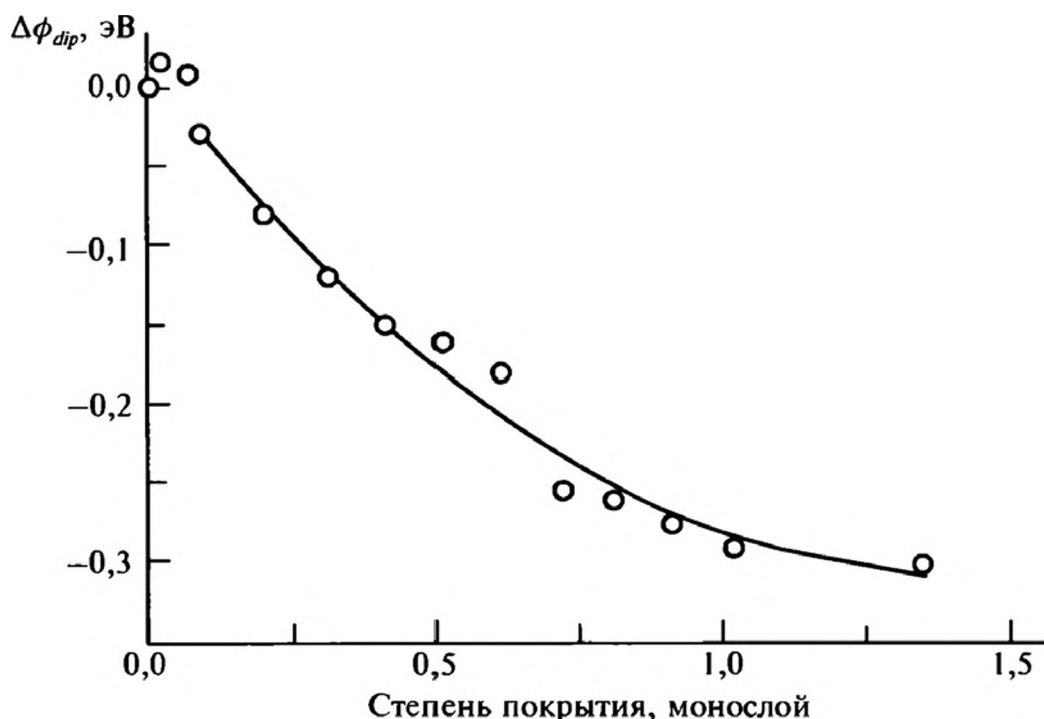


Рис. 7.26. Зависимость дипольной составляющей работы выхода от степени покрытия поверхности [57]

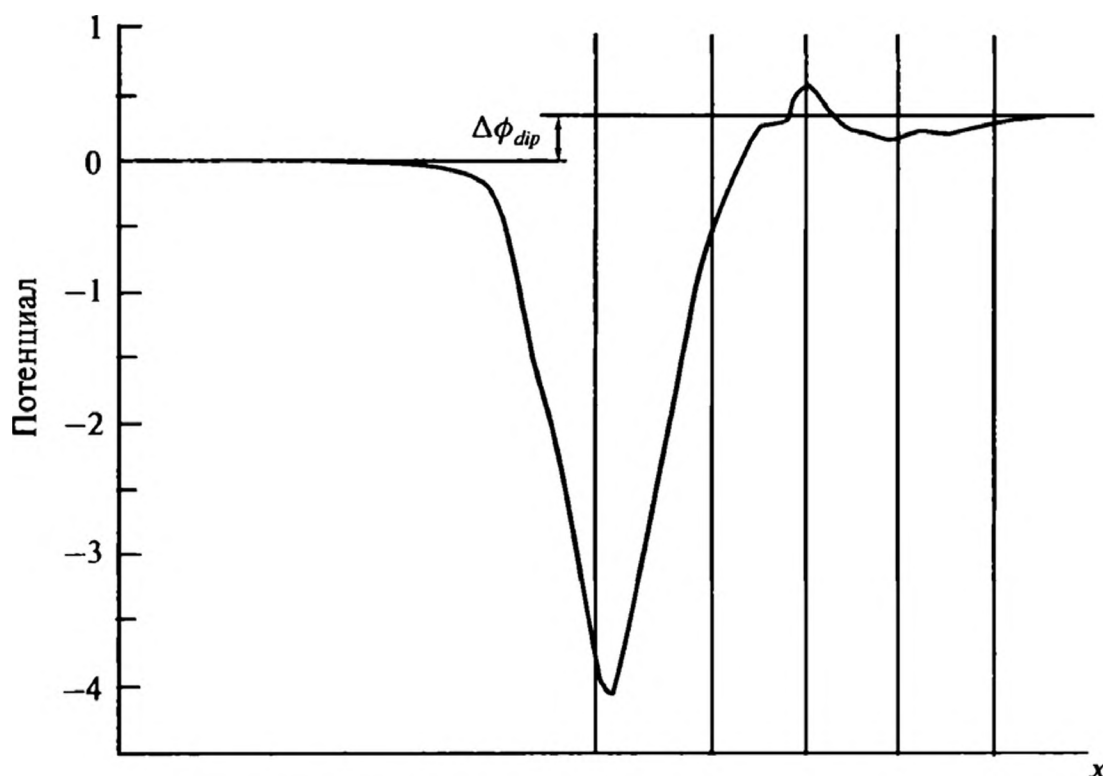


Рис. 7.27. Разность усредненных потенциалов для полупроводника с адслоем и чистой поверхности GaAs (110). Вертикальные пунктирные линии обозначают средние положения атомов сурьмы и слоев GaAs (110) [58]

Экспериментально измерить реальное распределение потенциала в граничном слое достаточно трудно, это связано отчасти с тем, что локальный потенциал электронов сильно флуктуирует, поскольку определяется локальными распределениями всех электронов и ионов. Были проведены достаточно надежные теоретические расчеты распределения потенциала для системы Sb/GaAs (110) [58]. Данные этих расчетов представлены на рис. 7.27, где по оси ординат отложены значения разности усредняемых по области, совпадающей с толщиной одного слоя полупроводника, локальных потенциалов для подложки с адсорбционным слоем и подложки без адсорбционного слоя. Результирующая разность потенциалов в вакууме и в объеме полупроводника как раз определяет дипольный вклад в работу выхода электронов. Расчеты привели к величине $\Delta\phi_{dip}$, равной $-0,4$ эВ, что близко к экспериментальному значению $-0,3$ эВ. Поэтому можно считать, что представленная на рис. 7.27 зависимость правильно отражает реальный ход потенциала в поверхностном слое полупроводника, содержащего адсорбционный слой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИИЛ, 1961.
2. Сивухин Д.В. Курс общей физики. Т. 3. М.: Наука, 1976.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.



4. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988.
5. Ферцигер Дж., Канер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976.
6. Pisani C., Ricca F., Roetti C. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 657.
7. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
10. Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361.
11. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
12. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983.
13. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1723.
14. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 1309.
15. Fisher B.B., McMillan W.G. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2969.
16. Larher Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1974. V. 70. P. 320.
17. Birgeneau R.J., Brown G.S., Horn P.M. et al. // J. Phys. C. 1981. V. 14. P. L49.
18. Spetch E.D., Sutton M., Birgeneau D.E. et al. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 1589.
19. Lahler Y. // Surf. Sci. 1983. V. 134. P. 469.
20. Collela N.J., Suter R.M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 2052.
21. Strandburg K.J. // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. P. 161.
22. Беринг Б.П., Красильникова О.К., Серпинский В.В. // Доклады АН СССР. 1976. Т. 231. С. 1976.
23. Серпинский В.В., Якубов Т.С. // Известия АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 71.
24. Фомкин А.А. Физическая адсорбция газов, паров и жидкостей при высоких давлениях на пористых адсорбентах: Дис. д-ра физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 1993.
25. Яковлев В.Ю., Фомкин А.А., Твардовский А.В., Синицын В.А. // Известия РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 338.
26. Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A., Tvardovski A.V. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 280. P. 305.
27. Grossmann A. Thesis, RWTH Aachen D80. 1996.
28. Feibelman P. // Phys. Rev. B. 1997.
29. Ibach H. // Surf. Sci. Rep. 1997. V. 29. P. 193.
30. Koch R., Abermann R. // Thin Solid Films. 1985. V. 129. P. 63.
31. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
32. Onuferko J.H., Woodruff D.P., Holland B.W. // Surf. Sci. 1979. V. 87. P. 357.
33. Sander D., Linke U., Ibach H. // Surf. Sci. 1992. V. 272. P. 318.

34. Grossmann A., Erly W., Ibach H. // Surf. Sci. Lett. 1995. V. 2. P. 543.
35. Gardin D.E., Batteas J.D., Van Hove M.A., Somorjai G.A. // Surf. Sci. 1993. V. 342. P. 250.
36. Mignolet J.C. // Disc. Faraday Soc. 1950. V. 8. P. 105.
37. Erlich G., Hudda F.G. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 493.
38. Van Oirschot G.J., Sachtler W.M.H. // Ned. Tijdschr. Vac. Tech. 1970. V. 8. P. 1970.
39. Chester M.A., Husain M., Pritchard J. // Surf. Sci. 1973. V. 35. P. 1973.
40. Engel T., Gomer R. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 11.
41. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл—газ. М.: Мир, 1983.
42. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980.
43. Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. М.: Мир, 1983.
44. Hoffmann R. // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. P. 601.
45. Whitten J.L., Yang H. // Surf. Sci. Reports. 1996. V. 24. P. 55.
46. Schmidt W.G., Brchsted F.G., Srivastava G. // Surf. Sci. Reports. 1996. V. 22. P. 141.
47. Weaver J.F., Carlsson A.F., Madix R.J. // Surf. Sci. Reports. 2003. V. 50. P. 107.
48. Rösch N. Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena / Eds Pacchioni G., Bagus P.S., Parmigiani F. New York: Plenum. 1992. P. 251.
49. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
50. Волькенштейн Ф.Ф. Физикохимия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973.
51. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987.
52. Schmidt W.G., Bechstedt F., Srivastva G.P. // Surf. Sci. Reports. 1996. V. 25. P. 141.
53. Kawarada H. // Surf. Sci. Reports. 1996. V. 26. P. 201.
54. Diebold U. // Surf. Sci. Reports. 2003. V. 48. P. 53.
55. Mårtensson P., Feentstra R.M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 7744.
56. Cao R., Miyano K., Kendelewicz T. et al. // Surf. Sci. 1988. V. 206. P. 413.
57. Mattern-Klosson M., Lüth H. // Solid State Commun. 1985. V. 56. P. 101.
58. Schmidt W.G., Wenzien B., Bechstedt F. // Phys. Rev B. 1994. V. 49. P. 4731.

8.1. КРАЕВОЙ УГОЛ

Поведение жидкости, контактирующей с твердым телом, характеризуется большим разнообразием. Оно определяется строением поверхности твердого тела, свойствами самой жидкости, силовым взаимодействием между твердой и жидкой фазами и внешними силами. Мы начнем с рассмотрения самого простого случая — капли жидкости радиусом R_0 , приведенной в контакт с твердой подложкой (рис. 8.1). При приведении капли в контакт с твердой поверхностью она деформируется, поскольку между жидкостью и твердым телом имеется силовое взаимодействие. На основе высказывавшихся выше соображений о минимизации поверхности жидкой фазы естественно предположить, что капля на подложке примет форму шарового сегмента, угол у кромки которого обозначим через θ . Тогда площадь контакта жидкости с твердой поверхностью, очевидно, равна

$$S_c = \pi R^2 \sin^2 \theta, \quad (8.1)$$

где R — радиус шарового сегмента. Поскольку при переходе капли на подложку ее объем не изменяется, то между радиусами R и R_0 можно установить достаточно простое соотношение:

$$\left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = \left[(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) / 4 \right]^{-2/3} = g_a(\theta). \quad (8.2)$$

На основе вышеприведенных результатов мы можем определить изменение свободной энергии ΔF , связанное с переходом капли из объема газа (под газом здесь можно понимать второй флюид, в котором первоначально находилась капля и который контактирует с твердой подложкой) на подложку,

$$\Delta F = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) \pi R_0^2 g_a(\theta) \sin^2 \theta + \gamma_{lv} 4\pi R_0^2 [(1 - \cos \theta) g_a(\theta) / 2 - 1], \quad (8.3)$$

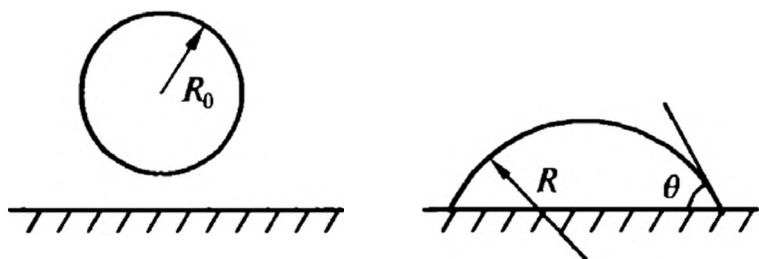


Рис. 8.1. К определению равновесного краевого угла

где γ_{sl} , γ_{sv} , γ_{lv} — межфазные энергии для поверхностей раздела твердое тело/жидкость, твердое тело/газ и жидкость/газ соответственно. Минимизируя ΔF по краевому углу θ , то есть из условия

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \theta} = 0,$$

получаем следующее выражение, определяющее значение равновесного краевого угла θ_0 :

$$\cos \theta_0 = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}. \quad (8.4)$$

Это соотношение известно как уравнение Юнга, которое было получено в 1805 г. [1], или Юнга—Дюпре.

Как видно из формулы (8.4), если $\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$, то есть межфазная энергия для границы газ/твердое тело больше энергии межфазной границы между газом и твердым телом, то $\cos \theta > 0$ и краевой угол — острый. Если же $\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$, то краевой угол — тупой.

Выражение (8.4) показывает, что в реальной ситуации при устойчивом положении капли на подложке всегда должно выполняться соотношение:

$$|\gamma_{sl} - \gamma_{sv}| \leq \gamma_{lv}. \quad (8.5)$$

При нарушении данного неравенства формула (8.4) приводит к бессмысленному результату для краевого угла. Следует, однако, отметить, что если использовать табличные значения для межфазных энергий, полученных в отсутствие третьей фазы, то в некоторых случаях можно обнаружить нарушение неравенства (8.5). Здесь не стоит искать какого-либо противоречия, поскольку при измерении краевых углов обычно предполагается установление термодинамического равновесия между тремя фазами. Этому термодинамическому равновесию отвечает формирование адсорбционной пленки на поверхности твердой фазы. Наличие адсорбционной пленки снижает межфазную энергию, в результате чего межфазные энергии приобретут значения, удовлетворяющие неравенству (8.5).

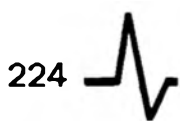
Расчет изменения межфазной поверхностной энергии при адсорбции паров смачивающей жидкости был проведен в [2], где для этой цели было использовано уравнение Гиббса:

$$d\gamma_{sv}(\Gamma) = -\Gamma d\mu_l,$$

где Γ — адсорбция; μ_l — химический потенциал жидкости. Применяя это уравнение, авторы [2] получили следующее выражение для межфазной энергии

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^0 - k_B T \int_0^p \Gamma(p) d \ln p, \quad (8.6)$$

где γ_{sv}^0 — значение межфазной энергии для «сухой» поверхности при $p = 0$ и $\Gamma = 0$. Поскольку величина адсорбции в данном случае обязательно положи-



тельна, наличие адсорбционной пленки, очевидно, приводит к снижению межфазной энергии. Влияние полимолекулярных пленок на величину краевого угла будет рассмотрено в гл. 10.

Уравнение (8.4) иногда представляют в виде:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta_0. \quad (8.4a)$$

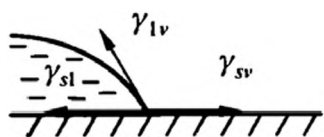


Рис. 8.2. Баланс сил на линии трехфазного контакта

Этому соотношению можно придать механическую интерпретацию баланса сил для линии трехфазного контакта (рис. 8.2). С учетом размерности межфазной энергии (Дж/м²) можно рассматривать величины γ_{sl} , γ_{sv} , γ_{lv} как силы, действующие на единицу длины линии трехфазного контакта. Так что уравнение Юнга можно представить как условие механического равновесия этой линии.

Следует отметить, что имеются и некоторые трудности в экспериментальном определении краевых углов для разных пар жидкость/твердое тело. Это связано с тем, что состояние твердой поверхности во многом зависит от способа ее получения, степени механической подготовки, обработки различными веществами и т. д. Неопределенность в значении краевых углов наблюдается и для фиксированной пары жидкость/твердое тело. Эта неопределенность связана со способом формирования мениска: сформирован ли он при натекании или оттекании жидкости. Дело в том, что жидкость может оставаться в равновесном (квазиравновесном) состоянии при изменении краевого угла в некоторых пределах: так называемый гистерезис краевого угла. Этот эффект мы обсудим в следующем параграфе.

В табл. 8.1 приведены значения краевых углов для ряда систем. Видно, что краевой угол может изменяться в широких пределах. По величине краевого угла обычно характеризуют степень смачивания поверхности жидкостью. Если жидкость может существовать на поверхности в виде шарового сегмента (рис. 8.3, а), то обычно такое состояние называют частичным (или неполным) смачиванием, поскольку жидкость лишь частично покрывает поверхность. При смене одного из участников в смачивании или изменении, например, температуры, когда изменяются все три величины γ_{sl} , γ_{sv} , γ_{lv} , можно получить ситуацию, при которой межфазная энергия твердое тело/газ становится равной сумме межфазных энергий твердое тело/жидкость и жидкость/газ и краевой угол становится равным нулю. В этой ситуации равновесному состоянию отвечает пленка, полностью покрывающая поверх-

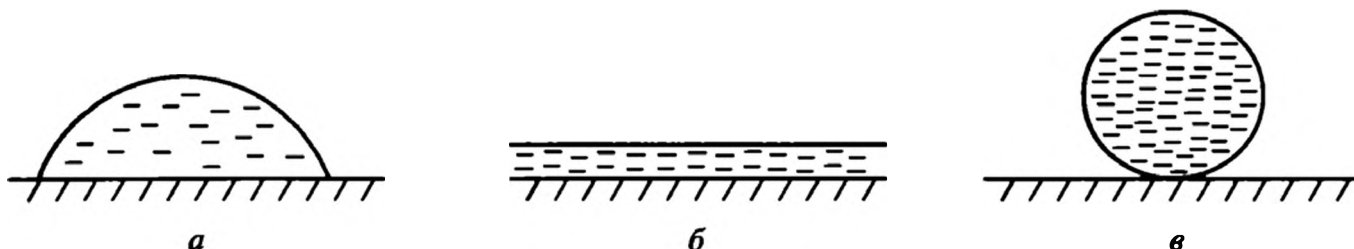


Рис. 8.3. Различные степени смачивания твердого тела жидкостью

ность твердого тела (рис. 8.3, б). В этом случае говорят о полном смачивании. При варьировании параметров, характеризующих состояние системы жидкость/твердое тело, можно прийти к противоположной полному смачиванию ситуации, когда межфазная энергия жидкость/твердое тело равна сумме межфазных энергий твердое тело/газ и твердое тело/жидкость, то есть краевой угол становится равным 180° . В этом случае жидкость не смачивает твердое тело и в состоянии равновесия остается отделенной от твердого тела газовой прослойкой (рис. 8.3, в). Такое состояние отвечает абсолютному несмачиванию (осушению).

Таблица 8.1. Краевые углы натекания

Жидкость	Твердое тело	Краевой угол, град	Литература
Вода	Парафин	110	3
	Тефлон	112	3
	Полиэтилен	103	4
	Графит	86	5
	Золото	66	6
	Стекло	≈ 0	7
Ртуть	Стекло	148	8
	Тефлон	150	9
Бензол	Тефлон	46	9
	Графит	0	10

8.2. ГИСТЕРЕЗИС КРАЕВОГО УГЛА

В многочисленных экспериментах было обнаружено [11], что краевые углы для натекающего и отступающего мениска различаются между собой. Это различие может быть достаточно большим — от единиц до нескольких десятков градусов. Данный экспериментальный факт получил название гистерезиса краевого угла. Несмотря на длинную историю исследований, к однозначному заключению о природе гистерезиса краевого угла пока не пришли.

В основу объяснения кладут три основные причины. К первой относят загрязнение поверхности. В этом случае причиной гистерезиса считается различие состояния твердой поверхности для наступающего и отступающего менисков. Различие состояний связано со взаимодействием жидкости и твердой поверхности, в результате чего находящиеся на поверхности твер-



дого тела примеси могут раствориться в жидкости. Поскольку примеси, как правило, понижают межфазную энергию твердого тела, то их удаление с поверхности приведет к повышению γ_{sv} и уменьшению величины отступающего краевого угла. Такая тенденция отвечает наблюдаемой в эксперименте. Эта гипотеза, однако, не позволяет объяснить сохранение гистерезиса при многократном повторении циклов натекание/оттекание.

В качестве второй причины часто выдвигают шероховатость смачиваемых поверхностей. При этом предполагается, что гистерезис обусловлен исключительно ростом наступающего угла. Последний же увеличивается, поскольку жидкости приходится «натекать» на микровыступы, что связано с определенными энергетическими затратами. К росту наступающего краевого угла приводит и возможное защемление газа в микрополостях, в результате чего эффективная поверхностная энергия твердой подложки уменьшается. Под данное объяснение не попадает ряд экспериментов (см. [11]), в которых величина гистерезиса уменьшалась с ростом шероховатости поверхности.

Третьей причиной гистерезиса является неравновесность процессов натекания и оттекания менисков. В этом случае гистерезис может быть обусловлен многими процессами. Прежде всего молекулы жидкости, примыкающие непосредственно к поверхности твердого тела, испытывают более сильное сопротивление своему движению, чем молекулы в объеме жидкой фазы. В результате жидкость должна «накатываться» на неподвижные слои, что с очевидностью приводит к росту наступающего угла. При отступающем мениске, наоборот, «поверхностная» жидкость должна «подтягиваться» к объемной фазе, что может обеспечить только отступающий краевой угол, по величине меньший равновесного. При течении растворов поверхностно-активных веществ рост наступающего краевого угла может быть связан с образованием «свежей» поверхности, на которой адсорбционное равновесие еще не установилось, так что величина γ_{lv} формально возрастает, увеличивая одновременно краевой угол. Наконец, поскольку измерения наступающего и отступающего краевых углов проводятся при конечной скорости движения мениска, то для обеспечения данного движения необходимо, чтобы краевой угол у движущегося мениска был отличен от равновесного краевого угла. Знак отклонения величин краевого угла в данном случае полностью соответствует экспериментальным наблюдениям.

8.3. ЛИНЕЙНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Профиль мениска, естественно, не может иметь острых углов. Ясно, что между каплей и адсорбционным слоем должна существовать некоторая переходная зона (рис. 8.4). В этой переходной зоне формируется свой профиль плотности жидкости, отличный от присущего удаленным от твердой подложки участкам поверхности раздела жидкость/пар. Будет отличным и распределение компонент тензора напряжений. Учесть наличие

переходной зоны в термодинамике и механике трехфазного контакта можно, введя так называемое линейное натяжение. Линейное натяжение является аналогом поверхностного натяжения, обусловленного существованием переходной зоны между жидкостью и паром. Эту аналогию достаточно просто выявить, если исследовать линейную границу раздела между двумерной фазой и ее «паром». Такие двумерные фазы были рассмотрены нами ранее, когда обсуждались фазовые переходы в нерастворимых и адсорбционных слоях.

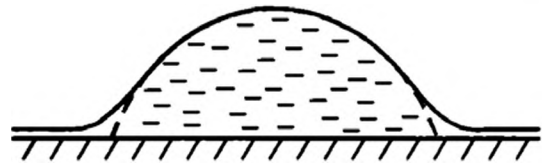


Рис. 8.4. Переходная зона на краю мениска

Для чисто двумерных фаз линейное натяжение κ_l можно ввести подобно поверхностному натяжению через соотношение [12]:

$$\kappa_l = \int_{-\infty}^{\infty} (\Pi_{nn} - \Pi_{\tau\tau}) dx, \quad (8.7)$$

где Π_{nn} , $\Pi_{\tau\tau}$ — нормальная и тангенциальная к линии раздела фаз компоненты тензора напряжений, ось x считается направленной по нормали к линии раздела фаз.

Если мы имеем не двумерные фазы, а переходную зону между объемной жидкостью и адсорбционной пленкой, то линейное натяжение выражается более сложным образом через параметры жидкости и адсорбционной пленки [13]. Здесь имеется не только чисто формальное различие в выражениях, а глубокая физическая разница в источнике линейного натяжения. В случае чисто двумерных фаз, как и в случае поверхностного натяжения на границе раздела жидкость/пар, линейное натяжение определяется в основном короткодействующими силами межмолекулярных взаимодействий. Для переходной зоны между объемной жидкостью и адсорбционной пленкой значение κ_l связано в основном с дальнедействующими поверхностными силами, ответственными за образование переходной зоны между мениском и пленкой.

Введение линейного натяжения требует модифицирования фундаментальных термодинамических соотношений. Получить новые термодинамические соотношения можно достаточно просто, используя аналогию между поверхностным и линейным натяжением. При учете линейного соотношения уравнение (1.8), очевидно, сводится к следующему:

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \kappa_l dL, \quad (8.8)$$

где L — длина линии трехфазного контакта.

Учет линейного натяжения видоизменяет уравнение Юнга, поскольку появляется дополнительный элемент, определяющий энергию системы в области трехфазного контакта. Выражение для свободной энергии (8.3) должно быть дополнено слагаемым $\kappa_l 2\pi R \sin\theta$. Действуя по описанной выше процеду-



ре и учитывая малость вклада от линейного натяжения, легко получить модифицированное уравнение Юнга, которое удобно представить в виде

$$\gamma_{lv} \cos \theta_0 = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \kappa_l / R_\kappa, \quad (8.9)$$

где R_κ — радиус кривизны линии трехфазного контакта (в отвечающем рис. 8.1 случае $R_\kappa = R \sin \theta_0$).

Уравнение (8.8) показывает, что положительным значениям κ_l отвечает стремление к самопроизвольному сокращению периметра зоны смачивания. То есть системе выгодно сокращать длину линии трехфазного контакта.

Необходимо отметить одну особенность применения соотношения (8.9). Связанная с линейным натяжением сила лежит в плоскости, которой принадлежит локальный участок линии трехфазного контакта (в случае капли это поверхность подложки). Для менисков же, сформированных в круглых капиллярах, вводить поправку на линейное натяжение не нужно, поскольку соответствующая сила направлена по нормали к поверхности стенок капилляра и не сказывается на положении мениска. Это понятно, в частности, и из того, что при смещении мениска в таких капиллярах длина линии трехфазного контакта не изменяется. В случае конических капилляров вклад от линейного натяжения, очевидно, должен быть учтен. Для плоских капилляров вклад от линейного натяжения равен нулю, поскольку радиус кривизны мениска бесконечен.

Имеются некоторые трудности в определении величины линейного натяжения. Обычно его находят с помощью соотношения (8.9) через изменение величины краевого угла, сопровождающееся уменьшением или увеличением радиуса капли. Поскольку имеются заметные погрешности в измерениях краевых углов, то немалая ошибка вносится и в величину линейного натяжения. Первоначально для линейного натяжения в одних и тех же системах приводили даже разные по знаку величины. Наиболее надежные результаты были получены для черных пленок [13], для которых измерения дали значение $\kappa_l \approx -1,7 \times 10^{-6}$ дин. Видно, что в данном случае линейное натяжение является отрицательным. Таким порядком величины обычно оценивают линейное натяжение и для других систем. Из приведенного значения легко установить, что вклад линейного натяжения становится заметным только для капель размером менее 0,1 мкм. Вместе с тем достаточно очевидно, что наличие линейного натяжения необходимо принимать во внимание при рассмотрении процессов гетерогенной нуклеации.

8.4. КРАЕВОЙ УГОЛ НА ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Приведенный в разд. 8.1 вывод уравнения Юнга предполагал, что поверхность подложки, на которой находится капля, является идеально гладкой и однородной. Такая ситуация встречается достаточно редко. Обычно

поверхность обладает некоторой шероховатостью и энергетической неоднородностью. Нетрудно получить выражения для краевого угла на шероховатой и энергетически гетерогенной поверхности в предположении, что радиус капли много больше характерных высот выступов на поверхности и размеров доменов неоднородности. Для этого достаточно повторить описанную в разд. 8.1 процедуру с учетом характеристик неоднородной поверхности. Начнем со случая шероховатых поверхностей.

Введем, как это обычно делается, коэффициент шероховатости поверхности r_r , который представляет собой отношение истинной площади поверхности к ее кажущейся площади. Тогда площадь контакта жидкости с твердым телом, вместо уравнения (8.1), будет определяться соотношением:

$$S_c = r_r \pi R^2 \sin^2 \theta, \quad (8.10)$$

поскольку величина $\pi R^2 \sin^2 \theta$ в данном случае представляет собой как раз кажущуюся площадь контакта.

Выражение для изменения свободной энергии при переходе капли на поверхность теперь имеет вид:

$$\Delta F = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) r_r \pi R_0^2 g_a(\theta) \sin^2 \theta + \gamma_{lv} 4\pi R_0^2 [(1 - \cos \theta) g_a(\theta)/2 - 1]. \quad (8.11)$$

Отсюда ясно, что по сравнению с выражением (8.3) в свободной энергии вместо разности поверхностных энергий появилась комбинация $(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) r_r$, в остальном же структура выражения для изменения свободной энергии осталась прежней. Теперь видно, что из условия минимума свободной энергии следует выражение для краевого угла на шероховатой поверхности:

$$\cos \theta_r = r_r \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} = r_r \cos \theta_0. \quad (8.12)$$

Уравнение (8.12) показывает, что если краевой угол меньше 90° , то шероховатость увеличивает θ , а если больше 90° , то уменьшает его.

Перейдем теперь к определению краевого угла на энергетически неоднородной поверхности. Предположим, что неоднородная поверхность состоит из участков двух сортов, которые характеризуются межфазными энергиями γ_{1sl} , γ_{1sv} и γ_{2sl} , γ_{2sv} для границ раздела твердое тело/жидкость и твердое тело/газ соответственно. Если поверхностная доля участков первого типа равняется p_g , то на вторые участки приходится доля $1 - p_g$. Если гетерогенную поверхность можно считать гладкой, то вклад в изменение свободной энергии при нанесении капли на подложку, связанный с заменой контакта твердое тело/газ на контакт твердое тело/жидкость, как легко сообразить, будет определяться выражением:

$$[(\gamma_{1sl} - \gamma_{1sv}) p_g + (\gamma_{2sl} - \gamma_{2sv})(1 - p_g)] \pi R_0^2 g_a(\theta) \sin^2 \theta. \quad (8.13)$$



Сравнивая эту комбинацию с соответствующим слагаемым в формуле (8.3), легко понять, что равновесный краевой угол на гетерогенной поверхности будет определяться выражением:

$$\cos \theta_g = \frac{\gamma_{1sv} - \gamma_{1sl}}{\gamma_{lv}} p_g + \frac{\gamma_{2sv} - \gamma_{2sl}}{\gamma_{lv}} (1 - p_g) = p_g \cos \theta_{01} + (1 - p_g) \cos \theta_{02}. \quad (8.14)$$

Нетрудно получить аналогичное выражение для косинуса краевого угла на поверхности, гетерогенность которой содержит неоднородности произвольного числа типов. Пусть число различных типов неоднородностей будет K . Тогда, обобщая формулу (8.14), получаем

$$\cos \theta_g = \sum_{i=1}^K p_{gi} \cos \theta_{0i}, \quad (8.15)$$

где p_{gi} — доля поверхности, приходящаяся на участки сорта i ; θ_{0i} — соответствующие этим участкам равновесные краевые углы.

В заключение этого раздела отметим, что при выводе приведенных выше выражений для краевых углов на шероховатых и гетерогенных поверхностях мы не принимали во внимание реальную геометрию шероховатости и гетерогенности. По этой причине они относятся к поверхностям со случайным распределением шероховатости и гетерогенности. Если в распределении неровностей или гетерогенных участков имеются некоторые закономерности (например, параллельные бороздки и т. д.), то приведенные выше соотношения следует применять с большой осторожностью, поскольку они могут привести к неправильным результатам. При наличии регулярной гетерогенности или шероховатости поверхности нужно проводить расчет краевого угла с учетом реального геометрического строения поверхности подложки.

8.5. КРАЕВОЙ УГОЛ НА ФРАКТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Фрактальные поверхности, как было отмечено в разд. 5.5, представляют собой сильно шероховатые поверхности. Как и в случае просто шероховатых поверхностей, краевой угол на подложке с фрактальной структурой существенным образом отличается от краевого угла для гладкой подложки. Теоретически величина краевого угла на фрактальной поверхности была определена в [14]. Здесь анализировалась ситуация, когда размер капли превышал масштабы, на которых выполняются закономерности, отвечающие фрактальной структуре. Более общий случай описан в [15]. Мы ограничимся рассмотрением типичной для макроскопических систем ситуацией, когда размер капли превышает масштаб наиболее крупных неоднородностей на фрактальной поверхности. Эта ситуация характерна для макроскопических систем. Она позволяет сохранить практически в неизменном виде изложенный в разд. 8.1 вывод выражения для краевого угла.

Итак, пусть капля радиуса R_0 переходит из объемной фазы на поверхность. Примем, что фрактальная структура поверхности начинает проявляться с масштаба δ_0 и ограничена сверху масштабом Δ_0 . Пусть d_1 — размер молекул жидкости, а d_2 размер молекул газа (или эквивалентной ему фазы). Тогда площади межфазной поверхности, измеренные на масштабах d_1 и d_2 , равны соответственно (см. уравнение (5.33))

$$A_f \left(\frac{d_1}{\delta_0} \right)^{2-d_f} \text{ и } A_f \left(\frac{d_2}{\delta_0} \right)^{2-d_f},$$

где A_f — некоторая постоянная; d_f — фрактальная размерность поверхности.

Здесь надо обратить внимание на различие просто шероховатых поверхностей и шероховатых поверхностей с фрактальной структурой. Для обычных шероховатых поверхностей площадь межфазной поверхности не зависит от типа флюида. Для фрактальных же поверхностей площадь будет определяться размером молекул, который в данном случае является размером зонда, с помощью которого измеряется площадь фрактальной поверхности (см. разд. 5.5). Именно по этой причине расчет краевого угла для фрактальных поверхностей не сводится просто к аналогичному расчету, проведенному для шероховатых поверхностей.

Для капли размером $R_0 > \Delta_0$ масштаб измерения площади фрактальной поверхности равен Δ_0 . Тогда площадь основания шарового сегмента, очевидно, равна

$$A_f \left(\frac{\Delta_0}{\delta_0} \right)^{2-d_f},$$

и мы можем написать следующее соотношение:

$$A_f \left(\frac{\Delta_0}{\delta_0} \right)^{2-d_f} = \pi R^2 \sin^2 \theta. \quad (8.16)$$

С учетом вышеприведенных соотношений изменение свободной энергии капли при переносе ее на фрактальную подложку может быть записано в виде

$$\Delta F = \gamma_{sl} A_f \left(\frac{d_1}{\delta_0} \right)^{2-d_f} - \gamma_{sv} A_f \left(\frac{d_2}{\delta_0} \right)^{2-d_f} + \gamma_{lv} 4\pi R_0^2 [(1 - \cos \theta) g_a(\theta)/2 - 1] \quad (8.17)$$

или с учетом соотношения (8.16)

$$\begin{aligned} \Delta F = & \left[\gamma_{sl} \left(\frac{d_1}{\Delta_0} \right)^{2-d_f} - \gamma_{sv} \left(\frac{d_2}{\Delta_0} \right)^{2-d_f} \right] \pi R_0^2 g_a(\theta) \sin^2 \theta + \\ & + \gamma_{lv} 4\pi R_0^2 [(1 - \cos \theta) g_a(\theta)/2 - 1]. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Действуя по описанной выше процедуре, приходим к следующему выражению для равновесного краевого угла на фрактальной поверхности:

$$\begin{aligned} \cos \theta_f &= \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \left\{ \left[\frac{1 - (\gamma_{sv}/\gamma_{sl})(d_2/d_1)^{2-d_f}}{1 - (\gamma_{sv}/\gamma_{sl})} \right] \left(\frac{d_1}{\Delta_0} \right)^{2-d_f} \right\} = \\ &= \cos \theta_0 \left\{ \left[\frac{1 - (\gamma_{sv}/\gamma_{sl})(d_2/d_1)^{2-d_f}}{1 - (\gamma_{sv}/\gamma_{sl})} \right] \left(\frac{d_1}{\Delta_0} \right)^{2-d_f} \right\}. \end{aligned} \quad (8.19)$$

Из формулы (8.19) видно, что краевой угол на фрактальных поверхностях определяется не только межфазными натяжениями, но и размерами молекул, а также масштабом, отвечающим верхнему пределу фрактального поведения поверхности. Если нижний предел δ_0 превышает размеры молекул, то формула (8.19) существенно упрощается. В этом случае площадь межфазной поверхности, измеренная на масштабах δ_0 , d_1 и d_2 , имеет одну и ту же величину, поэтому в формуле (8.19) можно заменить d_1 и d_2 на δ_0 , что приводит к следующему достаточно простому выражению:

$$\cos \theta_f = \cos \theta_0 \left(\frac{\delta_0}{\Delta_0} \right)^{2-d_f}, \quad (8.20)$$

сходному с полученным для шероховатых поверхностей.

Поскольку фрактальная размерность поверхностей d_f всегда больше двух, а нижний и верхний масштабы, ограничивающие область фрактальной структуры, могут сильно различаться, $\Delta_0 \gg \delta_0$, то на фрактальной поверхности краевой угол может существенно отличаться от краевого угла на гладкой подложке из того же материала, причем на фрактальной поверхности капли существенно лучше (или, наоборот, существенно хуже) смачивают поверхность.

Эффект повышения отталкивающей способности для фрактальных поверхностей был экспериментально подтвержден в [16, 17]. Сверхводо- и маслоотталкивающие поверхности с фрактальной структурой были получены в [18]. Большая серия экспериментов по изучению водо- и маслоотталкивающих свойств фрактальных поверхностей представлена в [19]. В этих экспериментах поверхность анодированного алюминия, имевшая фрактальную размерность 2,19, обрабатывалась перфтортрихлорсиланами для получения суперводоотталкивающей поверхности и перфторированными моноалкилфосфатами для получения маслоотталкивающих поверхностей. На рис. 8.5 представлены зависимости краевого угла смеси вода/этанол на обработанных различными модификаторами гладкой и фрактальной поверхностях анодированного алюминия. Видно существенное различие в ходе краевого угла как функции поверхностного натяжения: для гладких поверхностей имеет место плавное увеличение краевого угла с величиной поверхностного натя-

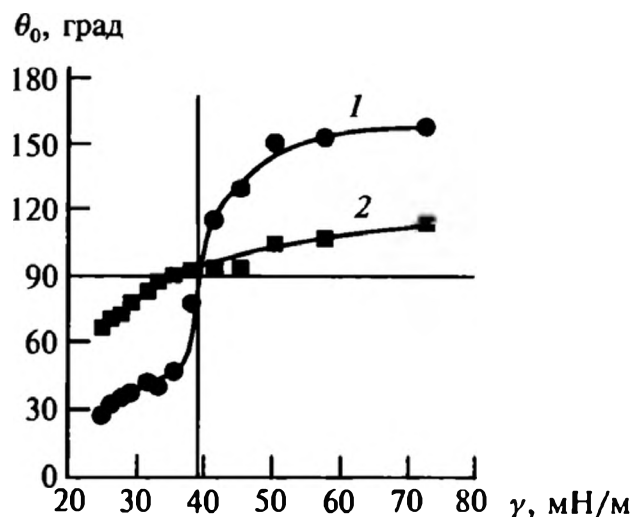


Рис. 8.5. Зависимости краевого угла смеси вода/этанол на обработанных различными модификаторами фрактальной (1) и гладкой (2) поверхностях анодированного алюминия от поверхностного натяжения смеси [19]

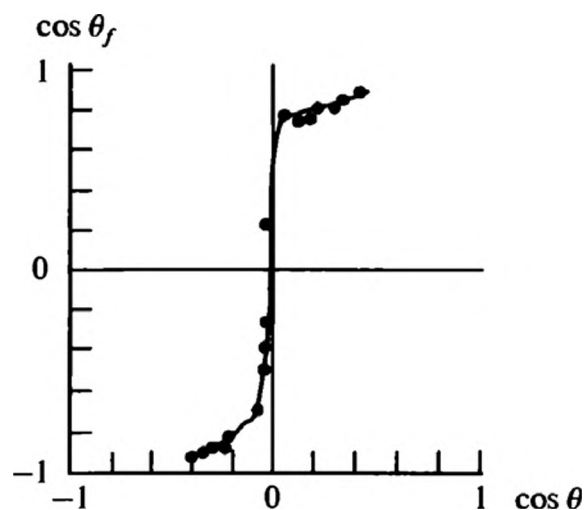


Рис. 8.6. Зависимость краевого угла на фрактальной поверхности от краевого угла на гладкой поверхности для смеси вода/этанол [19]

жения, тогда как для фрактальных поверхностей области медленного изменения краевого угла разделены скачкообразным его изменением. На рис. 8.6 представлена также зависимость краевого угла на фрактальной поверхности от краевого угла на гладкой поверхности. Видно, что экспериментальные данные хорошо соответствуют зависимости (8.20).

8.6. ПЕРЕХОДЫ СМАЧИВАНИЯ

Переход смачивания — это переход из состояния частичного смачивания (см. рис. 8.3, а) в состояние полного смачивания (см. рис. 8.3, б). Этот переход может иметь место и в случае жидких линз, заключенных между двумя несмешивающимися жидкостями (см. гл. 4). Понятие «перехода смачивания» было введено независимо Каном [20] и Эбнером и Саамом [21]. Этот переход может происходить при постепенном изменении состава сосуществующих фаз или температуры. В данном разделе мы будем говорить только об изменении температуры, как это было первоначально сделано Каном, поскольку описание перехода, вызванного изменением состава, практически полностью повторяет схему расчетов для перехода, вызванного изменением температуры.

В условиях частичного смачивания между межфазными энергиями выполняется неравенство:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} \leq \gamma_{lv}. \quad (8.21)$$

Предположим теперь, что с ростом температуры, например при приближении к критической точке, когда межфазная энергия γ_{lv} стремится к нулю, неравенство (8.21) при некоторой температуре T_w переходит в равенство



(т. е. разность $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ стремится к нулю медленнее, чем γ_{lv}). Тогда мы приходим к соотношению между межфазными энергиями, отвечающему полному смачиванию.

Переход смачивания в некотором смысле аналогичен переходу к полимолекулярной адсорбции, когда микроскопически тонкая адсорбционная пленка переходит в толстую адсорбционную пленку. Фактически переход смачивания можно трактовать как резкое изменение толщины адсорбционного слоя или как переход, при котором происходит резкое изменение состава в межфазной области. Этот переход можно описать представленными на рис. 8.7 распределениями плотности на границе раздела жидкость/пар.

Когда адсорбционная пленка — тонкая, чему соответствует частичное смачивание, распределение плотности следует зависимости, представленной на рис. 8.7, а: вблизи твердой подложки ($x = 0$) находятся адсорбированные молекулы, плотность которых в адсорбционном слое существенно выше плотности газа. При выполнении условия $\gamma_{lsv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv}$, которое фактически представляет собой правило Антонова (см. гл. 4), на твердой подложке может существовать макроскопически толстая пленка жидкости, находящаяся в равновесии с паром. Этой ситуации отвечает рис. 8.7, б, когда профиль плотности состоит из структурированной зоны, прилегающей непосредственно к твердому телу, и объемной жидкости с постоянной плотностью. На некотором расстоянии от поверхности плотность опять начинает изменяться, совершая переход от плотности жидкости к плотности пара. При рассмотрении перехода смачивания в многокомпонентных системах распределения, подобные представленным на рис. 8.7, характеризуют поведение концентрации одного из компонентов.

Порядок перехода смачивания определяется так же, как порядок фазовых переходов в объемных фазах, — через непрерывность (разрывность) производной поверхностной свободной энергии. Если разрывной оказывается ее первая производная, то переход смачивания является переходом первого рода и совершается скачкообразно. Если первая производная не терпит разрывов при переходе смачивания, то этот переход имеет более высокий порядок или относится к критическому типу.

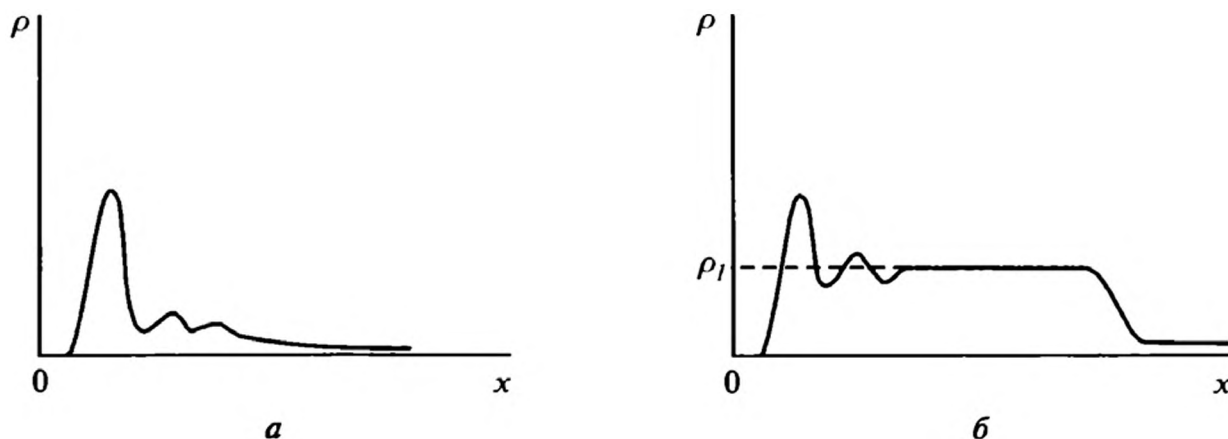


Рис. 8.7. Распределение плотности в граничном слое для тонкой (а) и толстой (б) адсорбционных пленок

Перепишем уравнение (8.4a) в следующем виде:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} - \gamma_{lv}(1 - \cos\theta_0). \quad (8.22)$$

При переходе смачивания обращается в нуль комбинация $(1 - \cos\theta_0)$. Все остальные параметры, входящие в равенство (8.22), могут вести себя в точке фазового перехода плавным и непрерывным образом. По этой причине порядок для перехода смачивания может быть выявлен по закономерности стремления разности $(1 - \cos\theta_0)$ к нулю. Как это обычно делается, можно чисто формально записать:

$$(1 - \cos\theta_0) \propto (T_w - T)^{2-\alpha_s}, \quad (8.23)$$

тогда порядок перехода смачивания определяется значением критического индекса α_s . При $\alpha_s = 1$ производная от $(1 - \cos\theta_0)$ (и, следовательно, поверхностной свободной энергии) по температуре терпит разрыв ($\cos\theta_0 = 1$ при $T \geq T_w$), так что мы имеем дело с переходом первого рода. При $\alpha_s < 1$ производная свободной энергии непрерывна и мы имеем дело с переходом более высокого порядка.

Дадим краткое изложение теории Кана, которая основывалась фактически на модели Ван-дер-Ваальса, рассмотренной нами в гл. 1 при описании структуры поверхности раздела жидкость/пар. То есть будем исследовать переход смачивания также в системе жидкость/пар. С учетом взаимодействия молекул с поверхностью подложки поверхностная энергия системы может быть представлена в виде

$$\gamma = \Phi_s(\rho_s) + \int_0^\infty \left[\Delta\Phi(\rho(x)) + \frac{\chi}{2} \left(\frac{d\rho}{dx} \right)^2 \right] dx, \quad (8.24)$$

где x — расстояние до твердой подложки; ρ — плотность флюида (жидкость, пар), $\rho_s = \rho(x = 0)$; $\Delta\Phi(\rho(x))$ — локальная избыточная (по сравнению с объемной фазой, рис. 8.8) гиббсовская свободная энергия флюида; χ — положительная постоянная; $\Phi_s(\rho_s)$ — энергия взаимодействия молекул флюида с твердой подложкой, записанная в предположении, что потенциал, отвечающий этому взаимодействию, является короткодействующим, которая обычно имеет вид:

$$\Phi_s(\rho_s) = - \left[\varepsilon_s(\rho_s - \rho_c) + \frac{1}{2} a_s(\rho_s - \rho_c)^2 \right], \quad (8.25)$$

где ε_s и a_s — параметры поверхностного силового поля; ρ_c — плотность флюида в критической точке. Параметр ε_s характеризует меру притяжения

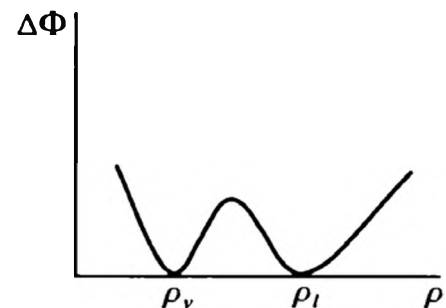


Рис. 8.8. Изменение избыточной свободной энергии с плотностью флюида



молекул флюида к подложке, второе слагаемое отражает эффект усиленного по сравнению с объемным притяжения молекул, находящихся на подложке.

Распределение плотности вблизи твердой поверхности находится из уравнения, которое получается минимизацией функционала поверхностной энергии (8.24). Это уравнение, как легко установить, имеет вид:

$$\frac{d\rho(x)}{dx} = \pm \sqrt{\frac{2}{\chi} \Delta\Phi(\rho(x))}. \quad (8.26)$$

Это уравнение необходимо дополнить граничным условием, которое обычно выбирается в виде [22]

$$\left. \frac{d\rho}{dx} \right|_{x=0} = \frac{1}{\chi} \frac{d\Phi_s(\rho_s)}{d\rho_s} = -\frac{1}{\chi} [\varepsilon_s + a_s(\rho_s - \rho_c)]. \quad (8.27)$$

Поверхностная энергия с учетом выражений (8.24) и (8.26) теперь представляется следующим образом:

$$\gamma = \Phi_s(\rho_s) + \chi \int_0^\infty \left(\frac{d\rho}{dx} \right)^2 dx. \quad (8.28)$$

В формуле (8.28) удобно перейти от переменной x к переменной интегрирования ρ , что дает

$$\gamma = \Phi_s(\rho_s) + \chi \int_0^\infty \left(\frac{d\rho}{dx} \right)^2 dx = \Phi_s(\rho_s) + \chi \int_{\rho_s}^{\rho_v} \left(\frac{d\rho(\rho)}{dx} \right) d\rho, \quad (8.29)$$

где ρ_v — плотность пара вдали от подложки.

Далее, чисто формально с учетом представлений (8.25) и (8.27) можно записать:

$$\Phi_s(\rho_s) = \Phi_s(\rho_v) - \chi \int_{\rho_s}^{\rho_v} \left(\frac{d\rho_s(\rho)}{dx} \right) d\rho, \quad (8.30)$$

тогда выражение (8.29) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \gamma &= \Phi_s(\rho_v) + \chi \int_{\rho_s}^{\rho_v} \left(-\frac{d\rho_s(\rho)}{dx} + \frac{d\rho(\rho)}{dx} \right) d\rho = \\ &= \chi \int_{\rho_s}^{\rho_v} \left(-\frac{d\rho_s(\rho)}{dx} + \frac{d\rho(\rho)}{dx} \right) d\rho - \left[\varepsilon_s(\rho_v - \rho_c) + \frac{1}{2} a_s(\rho_v - \rho_c)^2 \right]. \end{aligned} \quad (8.31)$$

Наконец, воспользовавшись формулами (8.26) и (8.27), получаем:

$$\begin{aligned} \gamma &= \chi \int_{\rho_s}^{\rho_v} \left(\pm \sqrt{2\Delta\Phi(\rho)/\chi} + \frac{1}{\chi} (\varepsilon_s + a_s(\rho - \rho_c)) \right) d\rho - \\ &\quad - \left[\varepsilon_s(\rho_v - \rho_c) + \frac{1}{2} a_s(\rho_v - \rho_c)^2 \right]. \end{aligned} \quad (8.32)$$

При $\rho > \rho_v$ следует брать отрицательный знак в подынтегральном выражении, в противном случае — положительный.

Проведем анализ перехода смачивания, когда он осуществляется как переход первого рода. Прежде всего заметим, что значение плотности на поверхности ρ_s определяется из условия пересечения кривых $\frac{d\rho_s(\rho)}{dx}$ и $\frac{d\rho(\rho)}{dx}$, построенных в координатах $\frac{d\rho(\rho)}{dx} - \rho$. На основе вида функции $\Delta\Phi(\rho)$, представленной на рис. 8.8, легко установить, что при положительном значении ε_s и малом отрицательном a_s зависимости $\frac{d\rho_s(\rho)}{dx}$ и $\frac{d\rho(\rho)}{dx}$ могут пересекаться в трех точках (рис. 8.9, а), которые мы обозначим через ρ_{s1} , ρ_{s2} , ρ_{s3} . Это три возможных значения поверхностной плотности, которым соответствуют свои значения межфазной энергии. Межфазная энергия при этом представляет собой интеграл от разности двух функций $\frac{d\rho_s(\rho)}{dx}$ и $\frac{d\rho(\rho)}{dx}$, то есть площадь, заключенную между соответствующими кривыми. Если теперь формально построить зависимость межфазной энергии γ от параметра ρ_s как нижнего предела в интеграле (8.32), то можно получить представленный на рис. 8.9, б, характер изменения межфазной энергии. Из этой зависимости следует, что точке ρ_{s2} соответствует максимум межфазной энергии, а точкам ρ_{s1} , ρ_{s3} — локальные минимумы. Очевидно, что состояние со значением поверхностной плотности ρ_{s1} — это состояние частичного смачивания, со значением ρ_{s3} — полного смачивания. Какой из этих минимумов будет абсолютным, зависит от параметров системы, в частности от температуры.

При температурах, близких к критической, площадь фигуры, заключенной между точками ρ_v и ρ_l на рис. 8.8, мала, соответственно малой будет и площадь заштрихованного на рис. 8.9, а, участка. Тогда точка ρ_{s3} будет точкой глобального максимума, и мы имеем состояние полного смачивания. При температурах, далеких от критической точки, наоборот, площадь фигу-

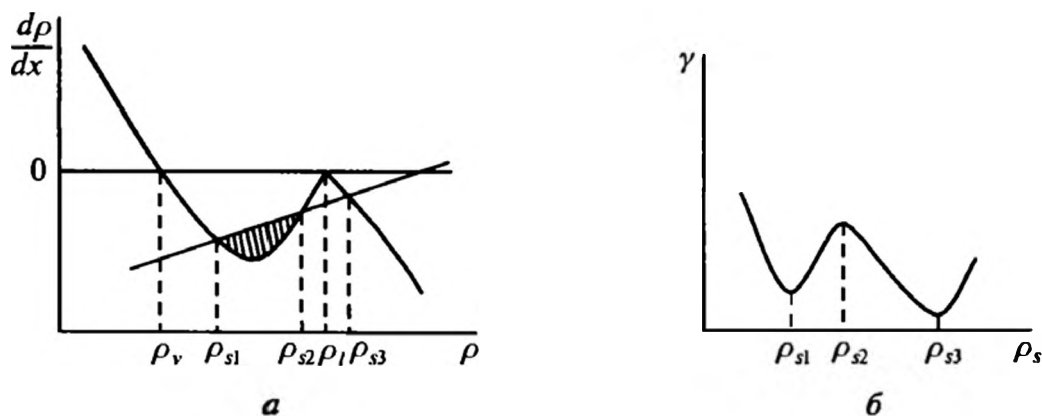


Рис. 8.9. Ход слагающих подынтегрального выражения в формуле (8.32) (а) и изменение межфазной энергии (б) для условий, допускающих частичное и полное смачивание подложки



ры, заключенной между точками ρ_v и ρ_l на рис. 8.8, велика. Велика будет и площадь заштрихованного на рис. 8.9, *а*, участка. Тогда глобальный минимум приходится на точку ρ_{sl} , и система находится в состоянии частичного смачивания.

Более подробно различные модели и режимы перехода смачивания рассмотрены в [22]. Большое число экспериментальных данных по переходам смачивания в разнообразных системах описано в обзоре [23]. В качестве иллюстрации на рис. 8.10 приведены данные из работы [24], где исследовался переход смачивания для гексана на поверхности водных растворов NaCl различной концентрации. На рисунке построены зависимости толщины смачивающей пленки от температуры. Изменение концентрации раствора соли проводили с целью изменения параметров взаимодействия в системе. При малой концентрации соли в системе наблюдался (при температуре 62 °С) переход смачивания с резким изменением толщины пленки (примерно на 10 нм). Дальнейший рост температуры (вплоть до предельно возможной) не сказывался на толщине пленки. При более высоких концентрациях соли в растворе наряду со скачкообразным изменением толщины пленки при низких температурах происходил рост толщины пленки при приближении к предельной температуре. Это говорит о существовании второго перехода смачивания, уже непрерывного. Сложный вид перехода смачивания в описанных системах объясняется конкуренцией короткодействующих и дальнедействующих поверхностных сил, играющих принципиально важную роль в этом явлении.

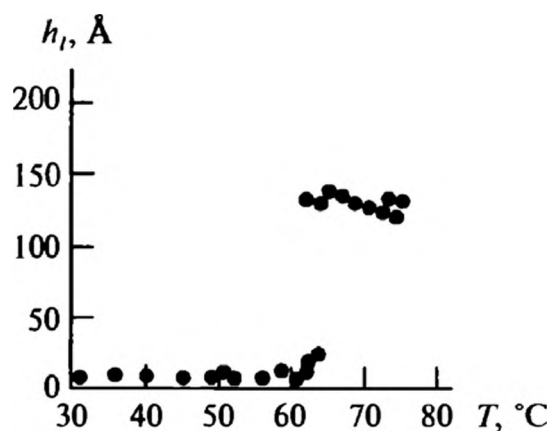
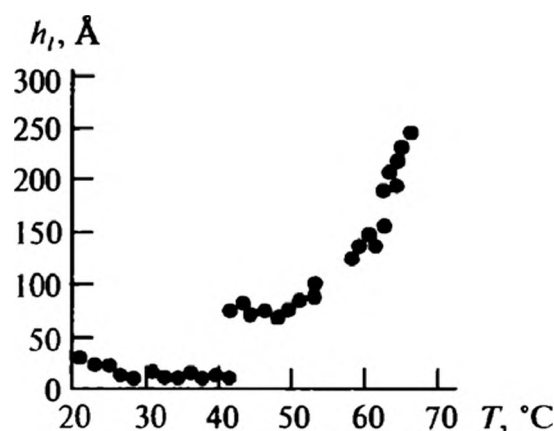
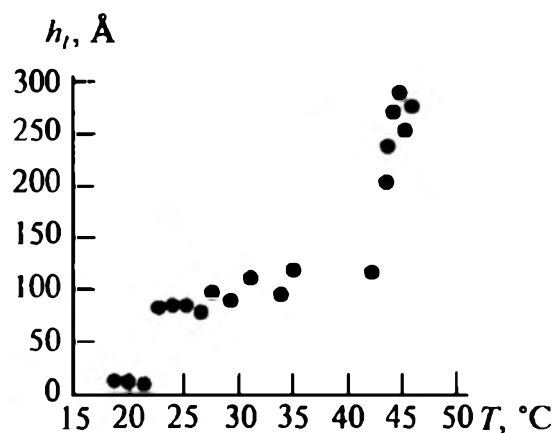
*а**б**в*

Рис. 8.10. Зависимости от температуры толщины пленок гексана на поверхности водного раствора NaCl различной концентрации, М:

а — 0,5; *б* — 1,5; *в* — 2,5 [24]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Young T.* Miscellaneous Works. V. 1 / Ed. Peacock I.G. London: Murray, 1855.
2. *Bangham D.H., Razouk R.I.* // Trans. Faraday Soc. 1937. V. 33. P. 1459.
3. *Dan J.R.* // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 32. P. 302.
4. *Schonhorn H.* // Nature. 1966. V. 210. P. 896.
5. *Fowkes F.M., Sawyer W.M.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1650.
6. *Zettlemoyer A.C.* // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 28. P. 343.
7. *Зорин З.М.* // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. С. 1158.
8. *Livingston H.K.* // J. Phys. Chem. 1944. V. 48. P. 120.
9. *Zisman W.A.* // Adv. Chem. Ser. 1964. V. 43. P. 1.
10. *Levine O., Zisman W.A.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1068; 1188.
11. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
12. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
13. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
14. *Hazlett R.D.* // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 137. P. 527.
15. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 1027.
16. *Shibuichi S., Onda T., Satoh N., Tsujii K.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 19512.
17. *Tsujii K., Yamamoto T., Onda T., Shibuichi S.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. P. 1011.
18. *Shibuichi S.* // J. Soc. Powder Technol., Japan. 2000. V. 37. P. 260.
19. *Shibuichi S., Yamamoto T., Onda T., Tsujii K.* // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 208. P. 287.
20. *Cahn J.W.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3367.
21. *Ebner C., Saam W.F.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 1486.
22. *Sullivan D.E., Telo de Gama M.M.* Fluid Interfacial Phenomena / Ed. Croxton C.A. New York: John Wiley&Sons, 1985. P. 45.
23. *Bonn D., Ross D.* // Rep. Progr. Phys. 2001. V. 64. P. 1085.
24. *Shahidzadeh N., Bonn D., Ragil K., Broseta D., Meunier J.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 3992.

9.1. АДСОРБЦИЯ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

При приведении в контакт твердого тела и раствора (смеси жидкостей) происходит перераспределение компонентов жидкой фазы вблизи межфазной поверхности. Это перераспределение обусловлено тем, что разные молекулы смеси по-разному взаимодействуют с твердым телом. В результате одни из компонентов раствора сильнее притягиваются к твердому телу, чем другие, и их концентрация вблизи поверхности увеличивается или, как говорят, происходит их адсорбция. При адсорбции из растворов принимают две модели: в одной считается, что адсорбированное вещество занимает только монослой на поверхности, а согласно другой — имеется протяженная диффузная область, в которой концентрация растворенного вещества непрерывно изменяется от объемного до некоторого поверхностного значения.

Термодинамические соотношения адсорбции, рассмотренные в гл. 3 и 7, практически без всяких изменений переносятся на случай адсорбции на твердых поверхностях. В частности, адсорбционное уравнение Гиббса имеет вид:

$$d\gamma = -\frac{1}{A} S_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (9.1)$$

где под величиной γ теперь следует понимать поверхностную энергию твердого тела.

И в случае адсорбции из растворов на твердых поверхностях вводят понятие разделяющей поверхности, при этом избытком твердой фазы в поверхностном слое обычно пренебрегают. Положение разделяющей поверхности выбирают, фиксируя определенную величину адсорбции на этой поверхности. Обычно используют одно из двух условий:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= 0, \\ \sum_i \Gamma_i &= 0. \end{aligned} \quad (9.2)$$

В первом случае, когда адсорбция растворителя считается равной нулю, адсорбция других компонентов называется относительной. Во втором случае — приведенной.

При адсорбции из растворов имеется большее разнообразие механизмов взаимодействия адсорбат/адсорбент. Помимо простого химического связывания (химическая адсорбция) и молекулярного взаимодействия (физическая адсорбция) возможно образование водородной связи между поверхностными группами и молекулами адсорбата. Адсорбция может происходить за счет гидрофобного связывания, когда, например, углеводородные цепи выталкиваются из водной фазы. В случае электролитов доминирующую роль играет электростатическое взаимодействие. Возможны и комбинированные механизмы взаимодействия адсорбат/адсорбент.

Большим разнообразием характеризуется и вид изотерм адсорбции из растворов. В [1, 2] были предложены и теоретически обоснованы около двадцати их типов (см. [3]). При этом наиболее часто при обработке экспериментальных данных используются изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха.

Изотерма Ленгмюра получается практически с помощью тех же рассуждений, что были использованы в гл. 7. При ее выводе предполагается, что адсорбция идет по активным центрам поверхности и не превышает монослойную, поэтому адсорбция при высоких концентрациях выходит на плато:

$$\Gamma_2 = \Gamma_{2\infty} \frac{B_{sl} c_2}{1 + B_{sl} c_2}, \quad (9.3)$$

где c_2 — концентрация растворенного вещества; $\Gamma_{2\infty}$ — предельная величина адсорбции; B_{sl} — постоянная, определяемая природой поверхности, растворителя и растворенного вещества.

Изотерма Фрейндлиха является эмпирической, хотя можно привести ее простой вывод, связанный с обобщением изотермы Ленгмюра на случай гетерогенных поверхностей (заметим здесь, что в случае адсорбции из растворов неоднородность поверхности адсорбента проявляется обычно более существенным образом, поскольку она может усиливаться взаимодействием с растворителем). Итак, примем, что имеется неоднородная поверхность, которая характеризуется разбросом теплот адсорбции. Функцию распределения теплот адсорбции зададим в виде

$$f_Q(Q_a) = C_Q \exp(-Q_a/nk_B T).$$

Для параметра B_{sl} , как видно из гл. 7, можно выделить следующую зависимость от теплоты адсорбции:

$$B_{sl} = b_{sl} \exp(Q_a/k_B T),$$

тогда наблюдаемая в эксперименте степень заполнения поверхности равна

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{\Gamma_{2\text{exp}}}{\Gamma_{\infty}} = \int_0^{\infty} f_Q(Q) \frac{B_{sl}(Q) c_2}{1 + B_{sl}(Q) c_2} dQ = \\ &= \int_0^{\infty} C_Q \exp(-Q/nk_B T) \frac{b_{sl} \exp(Q/k_B T) c_2}{1 + b_{sl} \exp(Q/k_B T) c_2} dQ. \end{aligned} \quad (9.4)$$



Перепишем интеграл в виде

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} C_Q \exp(-Q/nk_B T) \frac{b_{sl} \exp(Q/k_B T) c_2}{1 + b_{sl} \exp(Q/k_B T) c_2} dQ = \\ = C_Q \int_0^{\infty} \frac{b_{sl} c_2}{\exp(-Q/k_B T) + b_{sl} c_2} \exp(-Q/nk_B T) dQ. \end{aligned}$$

Вводя новую переменную

$$Z = \exp(-Q/nk_B T),$$

$$dZ = -nk_B T d \exp(-Q/nk_B T),$$

представим интеграл следующим образом:

$$\begin{aligned} -C_Q nk_B T \int_1^0 \frac{b_{sl} c_2}{Z^n + b_{sl} c_2} dZ = C_Q nk_B T \int_0^1 \frac{1}{\left(\frac{Z}{(b_{sl} c_2)^{1/n}} \right)^n + 1} (b_{sl} c_2)^{1/n} d \frac{Z}{(b_{sl} c_2)^{1/n}} = \\ = C_Q nk_B T (b_{sl} c_2)^{1/n} \int_0^{1/(b_{sl} c_2)^{1/n}} \frac{1}{Y^n + 1} dY. \end{aligned}$$

И при малых концентрациях

$$\int_0^{1/(b_{sl} c_2)^{1/n}} \frac{1}{Y^n + 1} dY \approx \int_0^{\infty} \frac{1}{Y^n + 1} dY.$$

Последний интеграл является числом порядка единицы, и мы получаем изотерму Фрейндлиха

$$\theta = \frac{\Gamma_{2\exp}}{\Gamma_{2\infty}} = B_F c_2^{1/n}. \quad (9.5)$$

В этой изотерме, как правило, показатель $n > 1$. Согласно этому неравенству изотерма Фрейндлиха вогнута в сторону малых концентраций. При распространении зависимости (9.5) на область больших концентраций выхода на насыщение нет.

Приведенный вывод является слишком упрощенным. Имеются и более строгие обоснования изотермы Фрейндлиха [4].

При исследовании адсорбции из растворов обычно измеряется изменение концентрации компонентов в растворе. Если объем жидкости содержит N_0 молекул, то мольные доли компонентов в растворе определяются соотношением $x_i = N_i/N_0$, где $N_0 = N_1 + N_2 + \dots + N_k$. Пусть в результате адсорбции число молекул типа i в объеме изменилось на ΔN_i . Тогда величина адсорбции, очевидно, составляет

$$\Gamma_i = \frac{\Delta N_i}{A},$$

а изменение объемной доли i -го компонента Δx_i равно

$$\begin{aligned} \Delta x_i &= \frac{N_i + \Delta N_i}{N_i + \Delta N_i + \dots + N_k + \Delta N_k} - \frac{N_i}{N_i + N_2 + \dots + N_k} \approx \\ &\approx \frac{\Delta N_i}{N_0} - \frac{N_i}{N_0} \frac{\Delta N_i + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_k}{N_0} = \frac{A}{N_0} \Gamma_i (1 - x_i) - \frac{A}{N_0} x_i \sum_{r \neq i} \Gamma_r, \end{aligned} \quad (9.6)$$

при этом величина адсорбции находится с помощью соотношения

$$\Gamma_i = \frac{N_0 \Delta x_i}{A}, \quad (9.7)$$

при условии, что ни один из компонентов не проникает в твердую фазу.

Для двухкомпонентной системы написанные выше уравнения фактически сводятся к одному:

$$\Delta x_1 = \frac{A}{N_0} \Gamma_1 (1 - x_1) - \frac{A}{N_0} \Gamma_2 x_1, \quad (9.8)$$

поскольку $\Delta x_1 = -\Delta x_2$.

При изучении адсорбции из растворов обычно проводят измерения изменения величины Δx_i . Чтобы не проводить пересчет адсорбции, изотермы строят в виде зависимостей поверхностного избытка от мольной доли жидкого компонента. Такие изотермы называются изотермами изменения состава. При этом по оси абсцисс откладывают мольную долю компонента, а по оси ординат — его поверхностный избыток, отнесенный к массе адсорбента $N_0 \Delta x_i / M_a$. Экспериментальные данные, как показано в [5], можно разделить на пять основных групп. Соответствующие изотермы изменения состава представлены на рис. 9.1.

Реальные растворы нельзя соотнести с определенным классом изотерм: для одних и тех же систем при различных температурах можно получить изотермы, относящиеся разным классам. Этот факт иллюстрирует рис. 9.2, где показаны две различные по классу изотермы для одной и той же системы

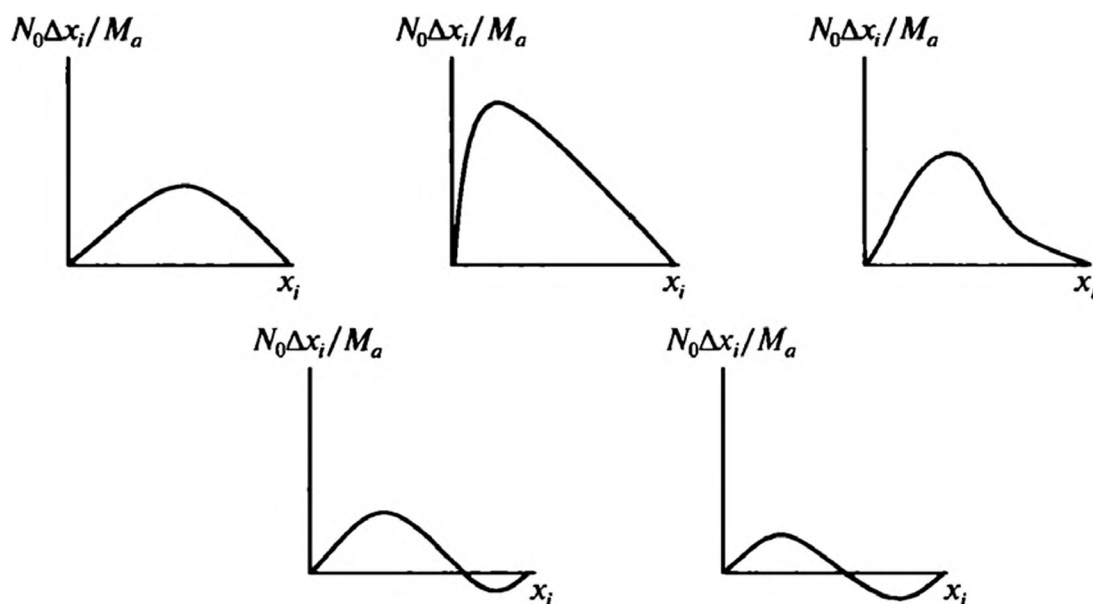


Рис. 9.1. Типичные изотермы изменения состава



$10^4 N_0 \Delta x_i / M_a$,
моль/г

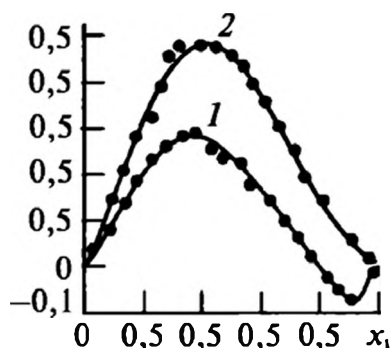


Рис. 9.2. Изотермы адсорбции в системе бензол/*n*-гептан/графон при температурах 283,15 (1) и 343,15 К (2)

бензол (первый компонент)/*n*-гептан/графон, полученные [6] при температурах 283,15 и 343,15 К. Изотерма для второго компонента, как нетрудно догадаться, представляет собой взятую с противоположным знаком изотерму первого компонента.

При теоретическом описании адсорбции из растворов используются две основные модели — решеточная модель и модель «поверхностной фазы» [7]. Обе эти модели достаточно грубы, однако с их помощью удастся воспроизвести основные закономерности адсорбции. Безусловно, разрабатываются и более строгие модели адсорбции, однако они являются слишком усложненными и далекими от совершенства, чтобы их можно было здесь обсуждать. Сложность этих моделей предопределяется двумя факторами — неразвитостью теории жидкости и сложностью строения поверхности раздела твердое тело/жидкость. Граничные слои в жидкости, контактирующей с твердым телом, являются достаточно протяженными. Твердое тело способствует формированию слоистой структуры, то есть у поверхности твердого тела структура жидкости существенно отличается от объемной. Ситуация еще более усложняется при рассмотрении растворов, поскольку изменение их состава наблюдается также в достаточно протяженной граничной области. И все эти факторы необходимо принять во внимание при нахождении изотермы адсорбции.

9.1.1. Решеточная модель

В решеточной модели предполагается, что все молекулы занимают узлы в пространственной решетке, ограниченной плоской поверхностью, отождествляемой с поверхностью твердого тела. Взаимодействие осуществляется только с ближайшими соседями, причем различаются энергии взаимодействия между различными молекулами и молекулами и поверхностью твердого тела. При этом для бинарной смеси вводятся пять энергетических параметров — E_{11} , E_{22} , E_{12} , характеризующих взаимодействие соседей в объеме раствора, и E_{s1} , E_{s2} , определяющих взаимодействие молекул с поверхностью твердого тела. Для объемной фазы, а также для одного слоя (монослоя) вводятся свои координационные числа z_b , z_s . Для такой модели методами статистической механики рассчитываются характеристики системы, в частности распределение молекул по слоям, параллельным поверхности, и энергетические характеристики межфазного слоя.

Решеточная модель смесей жидкостей детально была разработана Гуггенгеймом [8]. Ее обобщение на случай наличия межфазных поверхностей было проведено Оно и Кондо [9]. Развитие этого подхода осуществлялось

многими авторами (см., например, [7, 10]). Не останавливаясь а деталях расчетов, приведем полученные в [9] уравнения, определяющие распределение концентраций компонентов смеси по слоям, параллельным поверхности:

$$\ln \left\{ x_{s2} (1 - x_2) / [x_2 (1 - x_{s2})] \right\} = [E_{s1} - E_{s2} + z_d (E_{12} - E_{11})] / k_B T + \\ + [z_b (x_{s2} - x_2) + z_d (x_{22} - x_2) - z_d x_2] \Delta_E, \quad (9.9)$$

$$\ln \left\{ x_{2i} (1 - x_2) / [x_2 (1 - x_{2i})] \right\} = [z_b (x_{2i} - x_2) + z_d (x_{2,i+1} - 2x_{2i} + x_{2,i-1})] \Delta_E,$$

где x_{s2} , x_{2i} — мольные доли второго компонента в поверхностном и i -м слое соответственно;

$$z_d = (z_b - z_s) / 2; \\ \Delta_E = (2E_{12} - E_{11} - E_{22}) / k_B T; \quad (9.10)$$

индекс i принимает значения от 2 до ∞ .

Распределения компонентов по слоям с помощью соотношений (9.9) можно находить итерационным методом, задав в качестве начальных объемные мольные доли. Эта итерационная процедура сходится достаточно быстро, поскольку, например, для бинарной смеси, находящейся вдали от области фазового расслоения, адсорбция, как правило, в значительной степени ограничивается первым молекулярным слоем. Мы рассмотрим здесь случай полного смещения компонентов, общая ситуация проанализирована в [10]. При полном смещении, как показывают оценки на основе уравнений (9.9), выполняется следующее неравенство:

$$|z_d (x_{22} - x_2)| \ll |z_b (x_{s2} - x_2)|,$$

что позволяет формально разрешить первое уравнение (9.9) и представить концентрацию второго компонента в поверхностном слое в виде

$$x_{s2} = x_2 / [x_2 + (1 - x_2) K_A], \quad (9.11)$$

где

$$K_A = \exp \left\{ [E_{s2} - E_{s1} + z_d (E_{11} - E_{12})] / k_B T - z_s (x_{s2} - x_2) \Delta_E + z_d x_2 \Delta_E \right\}. \quad (9.12)$$

При адсорбции только в первом слое величина адсорбции второго компонента определяется комбинацией

$$\Gamma_2 = D_\Gamma (x_{s2} - x_2) = D_\Gamma x_2 (1 - x_2) (1 - K_A) / [x_2 + (1 - x_2) K_A], \quad (9.13)$$

где D_Γ — нормировочный параметр, задаваемый емкостью монослоя и единицами измерения величины адсорбции второго компонента.

Как нетрудно видеть, соотношения (9.11)—(9.13) выражают величину адсорбции в неявном виде, через трансцендентное уравнение, поскольку разность $(x_{s2} - x_2)$, то есть адсорбция, входит в константу K_A .



Дальнейшие упрощения можно провести в случае сильной адсорбции второго компонента. В этом случае должна быть велика величина $(E_{s2} - E_{s1})/k_B T$ по сравнению с Δ_E , чтобы обеспечить энергетическую выгоду перемещения молекул второго компонента из объема на поверхность. Отсюда следует, что при сильной адсорбции должно выполняться очевидное неравенство:

$$|x_{s2} - x_2| \ll \left| \frac{[E_{s2} - E_{s1} + z_d (E_{11} - E_{12})]/(z_s \Delta_E k_B T) + z_d x_2/z_s}{1} \right|. \quad (9.14)$$

Это позволяет, пренебрегая разностью $(x_{s2} - x_2)$ в выражении для K_A , записать явно величину адсорбции:

$$\Gamma = D_\Gamma x_2 (1 - x_2) (1 - K_A^*) / [x_2 + (1 - x_2) K_A^*], \quad (9.15)$$

где

$$K_A^* = \exp \left\{ \frac{[E_{s2} - E_{s1} + z_d (E_{11} - E_{12})]/k_B T + z_d x_2 \Delta_E}{1} \right\}. \quad (9.16)$$

Следует отметить, что изотерма адсорбции (9.15) остается справедливой не только в случае, когда

$$(E_{s2} - E_{s1})/k_B T \gg \Delta_E.$$

Дело в том, что по мере уменьшения разности $(E_{s2} - E_{s1})$ уменьшается и разность $(x_{s2} - x_2)$, так что неравенство (9.14) остается справедливым. Простые расчеты показывают, что расхождение между точной формулой (9.13) и приближенной формулой (9.15) не превышает 15 % в широком диапазоне изменения параметров раствора.

Изотерма (9.15) хорошо воспроизводит экспериментальные данные для разнообразных систем. Это проиллюстрировано на рис. 9.3, где показано хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными для систем, проявляющих различный ход изотермы адсорбции.

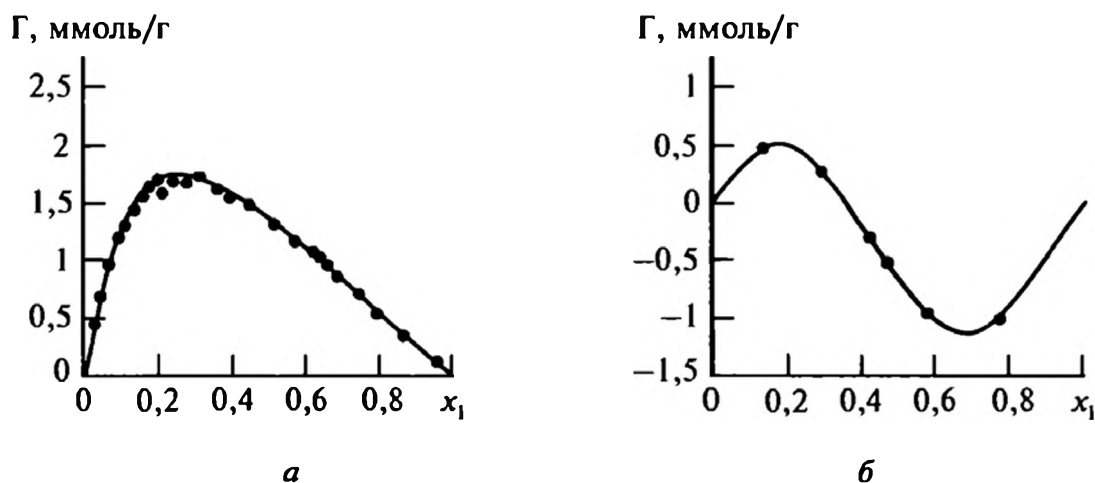


Рис. 9.3. Изотермы адсорбции бензола из раствора в гептане на кремнеземе (а) и циклогексана из раствора в нитробензоле на оксиде алюминия (б). Точки — эксперимент, кривые — расчет по формуле (9.15) при $T = 303$ К [10]

9.1.2. Модель двух фаз

При описании адсорбции неэлектролитов часто используется [3, 7] модель двух фаз, согласно которой объемная жидкая фаза находится в равновесии с поверхностной фазой, для которой вводят свои термодинамические характеристики. Процесс адсорбции при этом рассматривается как обмен молекулами компонентов между объемной и поверхностной фазами



где цифры в скобках означают номер компонента, а верхние индексы b и s соотносят его с объемной и поверхностной фазой соответственно.

Химические потенциалы компонентов в объеме определяются следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln(f_i^b x_i), \quad (9.17)$$

где μ_i^0 — химический потенциал чистого i -го компонента; f_i^b — его коэффициент активности в растворе. Поверхностные коэффициенты активности f_i^s из соотношений:

$$\mu_{si} = \mu_i^0 + k_B T \ln(f_i^s x_{si}) + (\gamma_i^0 - \gamma) a_i^s, \quad (9.18)$$

где γ — поверхностная энергия в случае раствора, а γ_i^0 — в случае чистого i -го компонента; a_i^s — площадь, приходящаяся на его одну молекулу. При этом принимается, что

$$f_i^s (x_{si} = 1) = 1.$$

Приравнивая химические потенциалы в объемной и поверхностной фазах

$$\mu_i = \mu_i^s,$$

из равенств (9.17) и (9.18) можно получить выражение для поверхностной энергии:

$$\gamma = \gamma_i^0 + \frac{k_B T}{a_i^s} \ln(f_i^s x_{si} / f_i^b x_i). \quad (9.19)$$

Наконец, приравнивая поверхностные энергии, выраженные через термодинамические параметры разных компонентов,

$$\gamma_1^0 + \frac{k_B T}{a_1^s} \ln(f_1^s x_{s1} / f_1^b x_1) = \gamma_2^0 + \frac{k_B T}{a_2^s} \ln(f_2^s x_{s2} / f_2^b x_2), \quad (9.20)$$

приходим к равенству

$$\left(\frac{f_1^s x_{s1}}{f_1^b x_1} \right) \left(\frac{f_2^s x_{s2}}{f_2^b x_2} \right)^{-\frac{a_1^s}{a_2^s}} = K_f, \quad (9.21)$$



где

$$K_f = \exp\left[-(\gamma_1^0 - \gamma_2^0)a_1^s/k_B T\right]. \quad (9.22)$$

Поверхностные коэффициенты активности могут быть определены из экспериментальных данных по изотермам адсорбции. Подобно выводу уравнения (7.18), из приведенных выше соотношений можно получить [3] следующее представление для разности поверхностных энергий:

$$\gamma - \gamma_i^0 = -k_B T \int_1^{x_i} \frac{\Gamma_i}{1 - x_i} \frac{\partial \ln(f_i^b x_i)}{\partial x_i} dx_i, \quad (9.23)$$

что дает для коэффициента активности выражение:

$$\ln f_i^s = \ln(f_i^b x_i/x_{s1}) - a_i^s \int_1^{x_i} \frac{\Gamma_i}{1 - x_i} \frac{\partial \ln(f_i^b x_i)}{\partial x_i} dx_i, \quad (9.24)$$

в правой части которого стоят измеряемые величины.

Если площади, занимаемые молекулами равны, то уравнение (9.21) можно переписать следующим образом:

$$\frac{x_{s1}x_2}{x_1x_{s2}} = \frac{f_1^b f_2^s}{f_1^s f_2^b} K_f = K'_f, \quad (9.25)$$

откуда сразу же получается изотерма адсорбции (9.11), (9.12) с коэффициентом K'_f вместо K_A . Следует заметить, что эта изотерма адсорбции может быть преобразована [11] к виду

$$\frac{x_2}{\Gamma_2} = \frac{1}{\Gamma_{2\infty}[(K'_f)^{-1} - 1]} + \frac{x_2}{\Gamma_{2\infty}}, \quad (9.26)$$

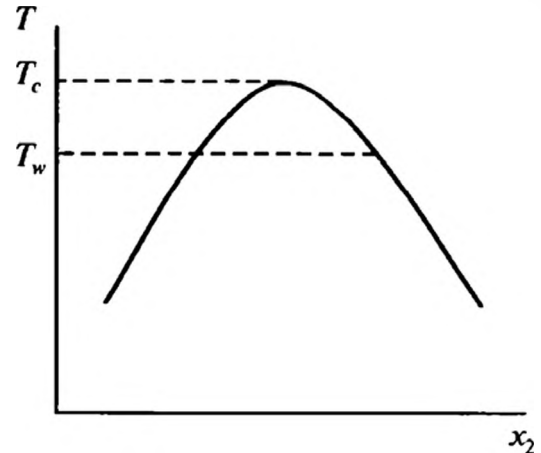
то есть к форме уравнения Ленгмюра. Линейная зависимость, представляемая уравнением (9.26), позволяет по углу наклона и отрезку, отсекаемому на оси абсцисс, определить из экспериментов и емкость монослоя, и константу K'_f .

9.2. ПЕРЕХОДЫ СМАЧИВАНИЯ

В растворах, граничащих с твердой подложкой, также наблюдаются переходы смачивания, подобные обсуждавшимся в гл. 8 [11–14]. Поскольку механизм перехода и его описание практически не отличаются от описанных в гл. 8, мы дадим здесь только самые общие представления о переходах смачивания в растворах.

Рассмотрим двухкомпонентную смесь, характеризующуюся верхней критической точкой (рис. 9.4). Такие смеси жидкостей полностью совместимы

Рис. 9.4. Фазовая диаграмма бинарной смеси с верхней критической точкой



при температуре выше T_c . Если температура опускается ниже критической, то смесь распадается на две фазы α и β , равновесный состав которых x_α и x_β (по второму компоненту) определяется текущей температурой. Одна из фаз при этом оказывается обогащенной первым компонентом (примем, что это фаза α), а другая — вторым (фаза β).

Различие составов сосуществующих фаз увеличивается по мере удаления (вниз) температуры от критической точки. Наоборот, если температура приближается снизу к критической точке, то составы сосуществующих фаз α и β будут сближаться.

Как уже отмечалось ранее, в окрестности критической точки различие составов сосуществующих фаз как функция температуры подчиняется скейлинговому соотношению:

$$x_\alpha - x_\beta \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta, \quad (9.27)$$

где критический индекс $\beta = 0,33$ [15, 16]. Поскольку составы сосуществующих фаз сближаются, то будет уменьшаться и межфазное натяжение поверхности, разделяющей эти фазы. Уменьшение поверхностного натяжения также следует степенному закону:

$$\gamma_{\alpha\beta} \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\mu, \quad (9.28)$$

где критический индекс $\mu = 1,26$.

Представим теперь, что наша смесь, находящаяся вблизи критической точки, приведена в контакт с твердым телом, которое преимущественно адсорбирует один из компонентов смеси (для определенности примем, что лучше адсорбируется второй компонент). Состояние такой двухфазной системы будет определяться тремя величинами — значениями межфазных энергий для контактирующих твердого тела и фазы α ($\gamma_{s\alpha}$), твердого тела и фазы β ($\gamma_{s\beta}$) и поверхностным натяжением $\gamma_{\alpha\beta}$. При выполнении условия $\gamma_{s\alpha} - \gamma_{s\beta} < \gamma_{\alpha\beta}$ возможно формирование мениска, краевого угол для которого задается уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s\alpha} - \gamma_{s\beta}}{\gamma_{\alpha\beta}}. \quad (9.29)$$

Следуя Кану [17], обычно принимают, что разность поверхностных энергий $\gamma_{s\alpha} - \gamma_{s\beta}$ вблизи критической точки определяется разностью concentra-



ций сосуществующих фаз $\gamma_{sa} - \gamma_{s\beta} \propto x_\alpha - x_\beta$. Это предположение позволяет на основе зависимостей (9.27) и (9.28) получить следующий асимптотический ход косинуса краевого угла:

$$\cos \theta \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{\beta - \mu} \quad (9.30)$$

Для приведенных выше значений критических индексов показатель степени в формуле (9.30) является отрицательным. Это означает, что по мере приближения к критической точке косинус краевого угла растет, а само значение угла падает. При некоторой температуре $T_w < T_c$ краевой угол становится равным нулю, то есть достигается условие полного смачивания поверхности твердого тела фазой β . При температурах $T_w < T < T_c$ соотношение между поверхностными энергиями принимает вид $\gamma_{sa} - \gamma_{s\beta} > \gamma_{\alpha\beta}$. Это делает невыгодным контакт фазы α с поверхностью, и между ней и твердой подложкой формируется слой фазы β или, как говорят, происходит переход смачивания. В случае растворов такой переход также является переходом первого рода [17].

Найденные в [17] профили концентрации второго компонента вблизи подложки показывают, что если температура системы ниже T_w , то адсорбция из фазы α мала и поверхностная концентрация не достигает величины x_β . При этом она достаточно быстро выходит на асимптотическое значение, отвечающее фазе α . При превышении T_w поверхностная концентрация становится одинаковой для обеих фаз α и β и превышает величину x_β . При контакте с подложкой фазы α в этом случае профиль концентрации сначала быстро убывает до величины x_β , далее возможно существование практически горизонтального профиля на достаточно большом протяжении (прослойка из фазы β) и затем происходит переход от фазы β к фазе α . То есть в данном случае наблюдается двухступенчатый профиль концентрации (см. рис. 8.7). Следует заметить, что формирование поверхностного слоя с концентрацией, близкой к x_β , возможно также и при достаточно малых концентрациях второго компонента, когда система не распадается на фазы, то есть при $x_2 < x_\alpha$. Однако формирующийся при этом граничный слой всегда имеет конечную толщину.

9.3. АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При контакте твердого тела с раствором электролита происходит ряд процессов, приводящих к зарядению поверхности. Во-первых, имеет место адсорбция ионов на поверхности твердого тела. Во-вторых, может происходить диссоциация поверхностных групп или растворение твердого тела, при котором одни ионы уходят в раствор, а на поверхности остается фрагмент группы противоположного заряда. В-третьих, возможен обмен ионами твердого тела и раствора.

Хотя электростатические силы из-за их дальнедействующей природы универсальны, не все ионы одинаково адсорбируются на поверхности. Это связано с тем, что в случае электролитов адсорбция носит конкурентный характер: в системе всегда помимо растворителя имеется по крайней мере два типа ионов. Кроме того, важную роль может играть химическое (электрохимическое) взаимодействие ионов с поверхностью. В адсорбционных слоях может происходить и ассоциация ионов.

Имеются определенные трудности в измерении величины адсорбции ионов на твердых поверхностях. Это связано в первую очередь с тем, что вблизи заряженной поверхности изменяется концентрация ионов: к поверхности из раствора подтягиваются ионы противоположного знака и отталкиваются ионы одного знака с зарядом поверхности (адсорбированных ионов). В результате в системе твердое тело/электролит формируется так называемый двойной слой (рис. 9.5), при этом адсорбированные ионы считаются неподвижными, а ионы в растворе образуют диффузную часть двойного слоя. Таким образом, вблизи поверхности имеется достаточно протяженный слой (см. ниже), в котором свойства изменены по отношению к объему электролита. В результате разные методы измерения величины адсорбции ионов могут приводить к различным результатам в зависимости от того, в какой мере они учитывают наличие этого двойного слоя. Далее, ионы в растворе обычно окружены гидратной оболочкой, которая является достаточно прочной и может разрушаться полностью, частично или сохраняться при адсорбции иона в зависимости от характера его взаимодействия с твердым телом. Здесь также возникает проблема отнесения ионов с неразрушенной или частично разрушенной гидратной оболочкой к числу адсорбированных ионов.

Основной метод определения величины адсорбции ионов связан с измерением характеристик двойного электрического слоя, точнее, с измерением потенциала, формирующегося между твердой фазой и раствором электролита (см. ниже, гл. 15). В связи с этим вводят понятия нескольких типов ионов — потенциалопределяющие и индифферентные ионы (электролиты). Потенциалопределяющими называют ионы, введение которых в электролит приводит к изменению заряда и потенциала поверхности. Индифферентными называют электролиты, не изменяющие потенциал поверхности.

Типичным примером потенциалопределяющих ионов могут служить, например, ионы серебра Ag^+ или йода I^- по отношению к поверхности кристалла AgI . Эти ионы способны встраиваться в поверхность кристалла, что обеспечивает

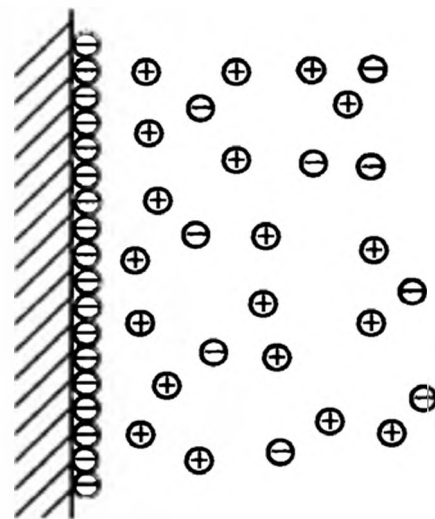


Рис. 9.5. Схематическое представление двойного слоя у заряженной поверхности в растворе электролита



их высокий адсорбционный потенциал. В результате в растворе KI поверхность кристалла заряжается отрицательно за счет адсорбции ионов I^- , а в растворе $AgNO_3$ — положительно за счет адсорбции ионов Ag^+ . Из данного примера видно, что характер адсорбции определяется не только знаком, но и типом присутствующих в растворе ионов. В связи с этим вводят понятие о специфической адсорбции, то есть адсорбции, зависящей от типа ионов одного знака. Менее часто используется термин «неспецифическая адсорбция», величина которой определяется только знаком, но не типом ионов.

Для придания конкретности понятию потенциалопределяющих ионов к их числу относят те из них, поведение которых подчиняется определенным правилам [18]. Прежде чем формулировать эти правила, рассмотрим условие равновесия в системе заряженных частиц. Для таких частиц условием равновесия является постоянство электрохимического потенциала, которое при малой концентрации ионов c_i в растворе имеет вид:

$$\mu_i = \mu_{i0} + k_B T \ln c_i + z_i e \psi_e = \text{const.} \quad (9.31)$$

Здесь первое слагаемое учитывает взаимодействие иона, несущего заряд z_i , с окружающей средой, а последнее — с электрическим полем. Дифференцируя это равенство, приходим к уравнению Нернста:

$$d\psi_e = \frac{k_B T}{z_i e} d \ln c_i. \quad (9.32)$$

К потенциалопределяющим относят ионы, поведение которых подчиняется соотношению (9.32), то есть изменение концентрации которых в растворе ведет к изменению разности потенциалов между твердой фазой и электролитом в соответствии с уравнением (9.32). Если к тому же ионы при адсорбции становятся неотличимыми от твердой фазы (как в случае ионов Ag^+ в рассмотренном выше примере), то их химический потенциал не зависит от концентрации в твердой фазе и имеет вид:

$$\mu_i^s = \mu_i^{s0} + z_i e \psi_0, \quad (9.33)$$

где ψ_0 — потенциал поверхности, а μ_i^{s0} — потенциал ионов в конденсированной фазе. К потенциалопределяющим ионам относят также и те, для которых справедливо равенство (9.33). Следует, однако, отметить, что имеются системы, для которых может выполняться первое правило и нарушаться второе соотношение.

Рассчитать изотерму адсорбции ионов достаточно сложно, поскольку для ее нахождения необходимо определить потенциал взаимодействия ионов с поверхностью твердого тела. Предварительно при этом следовало бы найти структуру жидкости вблизи твердой поверхности, что представляет собой очень сложную задачу, а затем рассмотреть влияние ионов на эту структуру. Такая задача представляется практически неразрешимой в рамках методов статистической механики. По этой причине для нахождения изотермы используют модельные представления. Нужно заметить, что, в отличие от га-

зов или жидкостей нейтральных молекул, вид изотермы адсорбции ионов должен быть существенно проще. Это следует из того, что в случае ионов невозможной считается полислойная адсорбция. То есть фактически речь может идти только о заполнении первого монослоя. Таким образом, изотерма адсорбции ионов должна быть схожей с изотермой адсорбции Ленгмюра. Такая изотерма была получена Штерном [19], и она преимущественно используется в практических расчетах.

Представим, что на поверхности имеется Σ_a активных центров, на которых могут адсорбироваться ионы. Если ионы заняли Σ_o центров, то их химический потенциал при малых степенях заполнения может быть записан в виде:

$$\mu_i = \mu_{si}^0 + k_B T \ln \left(\frac{\Sigma_{oi}}{\Sigma_a} \right) + z_i e \psi_0 + \Phi_i, \quad (9.34)$$

где Φ_i — энергия неэлектростатического взаимодействия иона с поверхностью; μ_{si}^0 — часть химического потенциала, связанная со взаимодействием иона с окружением на поверхности.

Приравнявая химические потенциалы иона в растворе (9.31) (где принимаем $\psi_e = 0$) и на поверхности (9.34), сразу же получаем изотерму Генри—Штерна:

$$\theta_i = \frac{\Sigma_{oi}}{\Sigma_a} = c_i K_{Hi} \exp \left[-\frac{\Phi_i + z_i e \psi_0}{k_B T} \right], \quad (9.35)$$

где приведенная константа Генри K_{Hi} определяется через химические потенциалы μ_{si}^0 и μ_i^{s0} . Здесь мы не учли, что на поверхности существует конечное число свободных центров. Этот учет может быть осуществлен разными способами. Во-первых, для химического потенциала ионов на поверхности можно ввести коэффициент активности, обеспечивающий предельное число адсорбционных мест. Во-вторых, можно, как это сделал Штерн [19], предположить, что отношение числа занятых адсорбционных центров к числу свободных мест определяется больцмановским фактором

$$\frac{\Sigma_{oi}}{\Sigma_a - \sum_i \Sigma_{oi}} = c_i K_{Hi} \exp \left[-\frac{\Phi_i + z_i e \psi_0}{k_B T} \right] \quad (9.36)$$

для ионов в адсорбционном слое. Фактически повторяя вывод, приведенный в гл. 7, можно учесть эффект насыщения монослоя ионами, что дает изотерму адсорбции Штерна:

$$\theta_i = \frac{\Sigma_{oi}}{\Sigma_a} = \frac{c_i K_{Hi} \exp \left[-\frac{\Phi_i + z_i e \psi_0}{k_B T} \right]}{1 + \sum_i c_i K_{Hi} \exp \left[-\frac{\Phi_i + z_i e \psi_0}{k_B T} \right]}, \quad (9.37)$$

которая для нейтральных молекул переходит в изотерму адсорбции Ленгмюра.



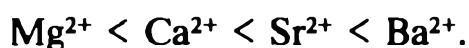
Входящее в выражение (9.37) значение потенциала поверхности ψ_0 должно находиться из независимых соображений. Один из примеров определения этой величины для системы, в которой появление заряда у поверхности связано с диссоциативным механизмом, приведен в [20].

Модификация уравнения Штерна, учитывающая дискретное распределение заряда на поверхности, представлена в [21, 22].

Входящий в уравнения (9.35) и (9.37) потенциал Φ_i определяет уже упоминавшуюся ранее специфическую адсорбцию ионов, которая сказывается на величине заряда и потенциала поверхности. С наличием специфической адсорбции связывают существование так называемых лиотропных рядов. Понятие о лиотропных рядах было введено достаточно давно [23, 24]. В этих работах на большом числе экспериментальных данных было показано, что катион оказывает тем более сильное понижающее воздействие на отрицательный поверхностный потенциал, чем больше его истинный объем. Для ионов щелочных металлов этот ряд выглядит следующим образом:



а для ионов щелочно-земельных металлов он таков:



Вид лиотропных рядов определяется сложным механизмом взаимодействия ионов с поверхностью. Так, увеличение радиуса ионов приводит к уменьшению степени его гидратации, то есть его гидродинамического радиуса. С другой стороны, чем меньше гидродинамический радиус иона, тем ближе он может подойти к поверхности и тем сильнее он взаимодействует с подложкой, тем больше степень заполнения адсорбционного слоя. В соответствии со сказанным приведенному выше лиотропному ряду щелочных металлов отвечает адсорбционный ряд



9.4. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

Выше мы чисто формально изобразили структуру двойного слоя, формирующегося вблизи заряженной поверхности, погруженной в электролит. Рассмотрим более подробно общепринятые в настоящее время представления о строении двойного электрического слоя. Схема двойного слоя показана на рис. 9.6. Выделяют плотную часть двойного слоя и диффузную его часть. Плотная часть обычно состоит из внутренней и внешней частей. Внутренняя часть образована дегидратированными ионами, специфически адсорбированными на данной поверхности. Поскольку размер ионов конечен, то имеется различие между потенциалом стенки ψ_0 и потенциалом ψ_d в той плоскости (внутренней плоскости Гельмгольца), в которой находятся адсорбированные ионы (в слое Штерна). Потенциал ψ_d часто называют

штерновским. Внешнюю часть плотного слоя составляют гидратированные ионы, взаимодействие которых с поверхностью практически лишено специфичности. С положением этих ионов связывают так называемую внешнюю плоскость Гельмгольца. За внешней плоскостью Гельмгольца находится диффузная часть двойного слоя (слой Гуи), в которую иногда включают и ионы, расположенные во внешней плоскости Гельмгольца. Заметим, что специфически адсорбированные ионы, входящие во внутреннюю часть плотного слоя, могут иметь как противоположный, так и одинаковый с потенциалопределяющими ионами заряд. При этом ионы, имеющие одинаковый с потенциалопределяющими ионами заряд, называются коионами, а ионы противоположного знака — противоионами.

Строение двойного слоя определяет не только термодинамические, но и электрокинетические характеристики поверхности и коллоидных систем. При этом важную роль играет граница слоя, на которой молекулы жидкой среды практически теряют свою гидродинамическую подвижность. Плоскость, разделяющая подвижную внешнюю среду от неподвижного граничного слоя, называется плоскостью скольжения (подробнее см. гл. 14). Положению этой плоскости ставят в соответствие потенциал ζ , называемый электрокинетическим дзета-потенциалом. Иногда отождествляют потенциал Штерна и электрокинетический потенциал, полагая $\psi_d = \zeta$. Однако, как показывают практические измерения, плоскость скольжения находится в диффузном слое, как это показано на рис. 9.6, поэтому потенциал Штерна по абсолютной величине обычно превосходит электрокинетический потенциал.

Чтобы описать строение плотной части двойного слоя, необходимо использовать современные теории жидкостей, содержащих ионы (см., например, [26]). При этом требуется знать потенциал взаимодействия молекул и ионов с поверхностью с учетом их конечного размера. Это довольно сложная задача. Хотя определенные попытки в этом направлении делаются [27, 28], проблема все еще далека от своего окончательного разрешения. Это связано с неопределенностью многих параметров, влияющих на поведение ионов вблизи твердых поверхностей. Из-за сложности этой проблемы мы на ней останавливаться не будем.

Более тщательно проведено изучение диффузной части двойного слоя, которая играет доминирующую роль и в электрокинетических явлениях, и в устойчивости коллоидных систем. Для нахождения потенциала и концентрации ионов в диффузной части двойного слоя используется уравнение Пуассона:

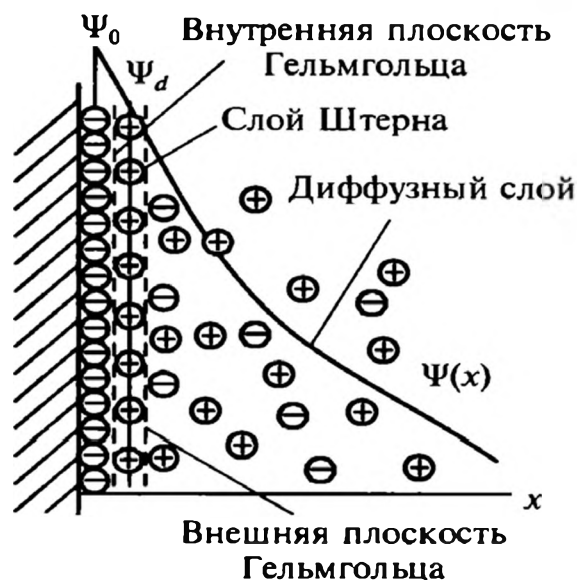


Рис. 9.6. Строение двойного слоя

$$\Delta\psi(x) = \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon_e} q(x), \quad (9.38)$$



где ϵ_e — диэлектрическая проницаемость электролита, которую мы считаем постоянной; $q(x)$ — плотность заряда. Здесь мы перешли к одномерному приближению, считая, что все параметры зависят только от нормальной к поверхности координаты x .

Принимая больмановское распределение для концентрации ионов, приходим к основному уравнению теории диффузной части двойного слоя — уравнению Пуассона—Больцмана:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{\epsilon_e} \sum_i z_i c_i \exp\left[-\frac{z_i e\psi(x)}{k_B T}\right] \quad (9.39)$$

Это уравнение необходимо дополнить граничными условиями, в качестве которых мы примем следующие:

$$\begin{aligned} \psi(0) &= \psi_0, \\ \psi|_{x \rightarrow \infty} &= 0. \end{aligned} \quad (9.40)$$

Можно также задать плотность заряда, находящегося на поверхности, что позволяет использовать граничное условие:

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = 4\pi\sigma_s,$$

где σ_s — плотность поверхностного заряда. Принимается также, что вдали от поверхности обращается в нуль производная потенциала

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0.$$

Иногда граничные условия ставятся не на поверхности, а в плоскости слоя Штерна. Мы не будем рассматривать все эти варианты, поскольку они получаются один из другого путем простой смены индексных обозначений.

Умножив уравнение (9.39) на $\frac{d\psi}{dx}$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{dx} \frac{d^2\psi}{dx^2} &= \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = -\frac{4\pi e}{\epsilon_e} \sum_i z_i c_i \exp\left[-\frac{z_i e\psi(x)}{k_B T}\right] \frac{d\psi}{dx} = \\ &= \frac{d}{dx} \frac{4\pi k_B T}{\epsilon_e} \sum_i c_i \exp\left[-\frac{z_i e\psi(x)}{k_B T}\right]. \end{aligned} \quad (9.41)$$

Уравнение (9.41) легко интегрируется, и с учетом обращения в нуль производной потенциала вдали от поверхности получаем

$$\frac{d\psi}{dx} = \pm \left\{ \frac{8\pi k_B T}{\epsilon_e} \sum_i c_i \left[\exp\left(-\frac{z_i e\psi(x)}{k_B T}\right) - 1 \right] \right\}^{1/2} \quad (9.42)$$

Дальнейшее интегрирование требует определенных приближений или рассмотрения частных случаев. Если потенциал поверхности невысок или плотность поверхностного заряда мала, так что выполняется условие

$$\frac{|z_i e \psi(x)|}{k_B T} \ll 1,$$

которому отвечают при комнатной температуре значения потенциалов меньше 25 мВ, то можно разложить экспоненту в ряд. С учетом условия электронейтральности в объеме электролита

$$\sum_i c_i z_i = 0$$

уравнение (9.42) в этом случае может быть записано в виде

$$\frac{d\psi}{dx} = -\kappa_D \psi, \quad (9.43)$$

где

$$\kappa_D^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_\epsilon k_B T} \sum_i c_i z_i^2$$

есть квадрат обратной величины дебаевского радиуса. Здесь мы выбрали в правой части знак минус, поскольку потенциал убывает с удалением от поверхности.

Решение уравнения (9.43) с граничными условиями (9.40) находится легко, и мы получаем

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa_D x). \quad (9.44)$$

Уравнение (9.44) показывает, что потенциал экспоненциально убывает с расстоянием от поверхности и практически обращается в нуль при $x > \kappa_D^{-1}$. По этой причине толщину диффузной части двойного электрического слоя характеризуют величиной дебаевского радиуса κ_D^{-1} , которая для водных растворов одновалентных солей равна

$$\kappa_D^{-1} = 3,0 \times 10^{-8} / \sqrt{c} \text{ см},$$

где c — концентрация соли в моль/л.

Уравнение (9.42) можно проинтегрировать и в случае произвольных потенциалов поверхности, но для симметричного электролита ($z_+ = -z_- = z$, $c_+ = c_- = c_\infty$). В этом случае правая часть может быть представлена в виде

$$\sum_i c_i \left[\exp\left(-\frac{z_i e \psi(x)}{k_B T}\right) - 1 \right] = 2c_\infty \left[\operatorname{ch}\left(\frac{ze\psi(x)}{k_B T}\right) - 1 \right] = 4c_\infty \operatorname{sh}^2\left(\frac{ze\psi(x)}{2k_B T}\right)$$



и уравнение переходит в следующее:

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{32\pi c_{\infty} k_B T}{\epsilon_e}} \operatorname{sh}\left(\frac{ze\psi(x)}{2k_B T}\right), \quad (9.45)$$

где мы снова выбрали знак минус.

Используя интеграл

$$\int \frac{du}{\operatorname{sh}(u)} = \ln \operatorname{th}\left(\frac{u}{2}\right) + \text{const},$$

получаем после интегрирования уравнения (9.45) с граничным условием (9.40)

$$\kappa_D x = \ln \left(\frac{\operatorname{th}(ze\psi_0/4k_B T)}{\operatorname{th}(ze\psi(x)/4k_B T)} \right). \quad (9.46)$$

С помощью уравнения (9.45) и граничного условия

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = 4\pi\sigma_s$$

легко установить связь между поверхностным зарядом и потенциалом в случае симметричного электролита

$$\sigma_s = -\sqrt{\frac{2c_{\infty} k_B T}{\pi\epsilon_e}} \operatorname{sh}\left(\frac{ze\psi_0}{2k_B T}\right), \quad (9.47)$$

что позволяет переходить от заданного потенциала поверхности к заданному ее заряду.

Отметим следующее важное обстоятельство. Для сильно заряженной поверхности, когда

$$\psi_0 \gg 4k_B T/ze,$$

из формулы (9.46) с учетом приближенного равенства

$$\operatorname{th}(ze\psi_0/k_B T) \approx 1$$

получаем для распределения потенциала вдали от поверхности следующее выражение:

$$\psi(x) \approx \frac{4k_B T}{ze} \exp(-\kappa_D x). \quad (9.48)$$

Сопоставляя это выражение с зависимостью (9.44), легко заметить сходство закона спада потенциала в случае слабо и сильно заряженных поверхностей, однако предэкспоненциальный множитель в последнем случае не зависит от потенциала поверхности. Это связано с тем, что для сильно

заряженной поверхности противоионы в значительной степени экранируют ее заряд за счет резкого увеличения их концентрации в приповерхностном слое. Это обстоятельство позволяет в ряде задач не вникать в особенности строения плотной части двойного слоя. Пограничное значение потенциала поверхности $\frac{4k_B T}{ze}$ составляет при комнатной температуре величину около 100 мВ.

На рис. 9.7 показаны типичные закономерности спада потенциала в диффузной части двойного электрического слоя при изменении концентрации электролита и потенциала поверхности. Видно, что повышение концентрации приводит к уменьшению толщины диффузной части двойного слоя, а рост потенциала поверхности проявляется только на малых расстояниях от нее.

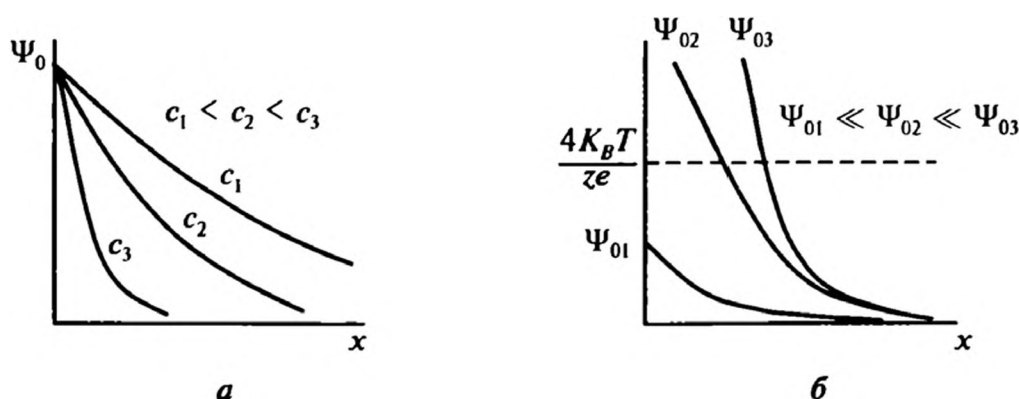


Рис. 9.7. Изменение характера спада потенциала с ростом концентрации электролита (а) и потенциала поверхности (б)

Следует отметить, что в случае высоких потенциалов поверхности концентрация электролита непосредственно у поверхности сильно возрастает. При этом перестает быть справедливым и уравнение Пуассона—Больцмана, в котором не учитываются собственные размеры ионов. Только с учетом собственных размеров ионов, а также реальной структуры жидкости вблизи твердой поверхности можно определить истинный ход потенциала в случае сильно заряженной поверхности. Но это, как уже говорилось, — чрезвычайно сложная задача.

9.5. АДсорбция ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Адсорбция поверхностно-активных веществ на твердых поверхностях наиболее широко применяется на практике. Она используется для обеспечения устойчивости коллоидных систем, лучшего совмещения наполнителей с матрицами при создании композиционных материалов. Модификацией поверхности с помощью поверхностно-активных веществ добиваются улучшения смачивания поверхностей жидкостями или, наоборот, придания им гидрофобных свойств. Способность поверхностно-активных веществ



изменять характеристики поверхности востребована в текстильной промышленности, нефтедобыче, при извлечении минералов методом флотации, при создании полимерных композиционных материалов. Хорошо известно также применение поверхностно-активных веществ в качестве моющих средств.

Поверхностно-активные вещества разделяют на два основных типа — ионогенные и неионогенные поверхностно-активные вещества. Эта классификация проводится в основном по типу их головных групп. Если головная группа диссоциирует в растворе, то это поверхностно-активное вещество является ионогенным. В противном случае — неионогенным. Характеристики поверхностно-активных веществ различного типа даны в [29].

Адсорбция поверхностно-активных веществ зависит и от природы адсорбента. Поверхности также разделяют на два основных класса — полярные и неполярные. К полярным обычно относят поверхности, хорошо смачиваемые водой. К неполярным — гидрофобные поверхности. Следует отметить, что твердые поверхности, как правило, являются сильно неоднородными или гетерогенными, причем степень гетерогенности может изменяться в зависимости от способа формирования и обработки поверхности: например, при термической обработке можно превратить гидрофильную поверхность в гидрофобную. На адсорбционные свойства поверхности по отношению к поверхностно-активным веществам сильное влияние оказывает и возможная диссоциация поверхностных групп.

9.5.1. Адсорбция неионогенных поверхностно-активных веществ

Адсорбцию неионогенных поверхностно-активных веществ относят обычно к физической, а не к химической адсорбции. Их изотермы адсорбции часто принадлежат к ленгмюровскому типу на начальном участке. Эти изотермы, как правило, обратимы. В качестве примера на рис. 9.8 приведены изотермы адсорбции полиоксиэтиленалкиловых моноэфиров на поверхности кремнезема. Полиоксиэтиленалкиловые моноэфиры являются наиболее используемыми неионогенными поверхностно-активными веществами. Они содержат полиоксиэтиленовую группировку $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, связанную с алкильной цепью $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, и обычно обозначаются как C_mE_n ,

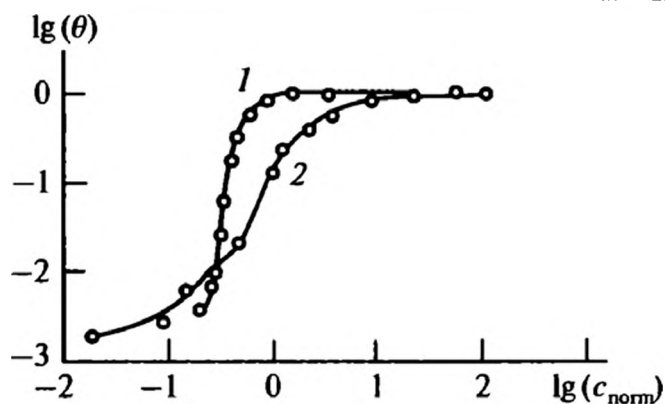


Рис. 9.8. Приведенные изотермы адсорбции C_{12}E_6 на Сорбсиле С30 (1) и Аэросиле 200 (2) [30]. Концентрация поверхностно-активного вещества в растворе $c_{\text{норм}}$ нормирована на критическую концентрацию мицеллообразования

где m — число атомов углерода в алкильной цепи, а n — число оксиэтилированных звеньев в полиоксиэтиленовой цепи.

На вид изотермы адсорбции существенное влияние оказывают не только тип поверхностно-активного вещества и природа подложки, но и структура молекул, в частности длина алкильной или оксиэтилированной группы. С изменением этих характеристик происходит довольно значительная перестройка изотермы адсорбции даже в одном гомологическом ряду [30, 31]. Более того, для неионогенных поверхностно-активных веществ на адсорбцию могут также заметно влиять малые изменения концентрации и температуры [32]. Все это создает определенные трудности и в интерпретации экспериментальных данных и построении соответствующих теоретических моделей. Достаточно достоверно выяснено, что на характере адсорбции сказывается процесс агрегации молекул поверхностно-активных веществ в объеме раствора, то есть образование мицелл. По этой причине исследование адсорбции неионогенных поверхностно-активных веществ проводят обычно параллельно с изучением процесса мицеллообразования.

Схема адсорбции неионогенных поверхностно-активных веществ представлена на рис. 9.9. Структура адсорбционного слоя определяется величиной взаимодействия гидрофильной головной группы и подложки. Адсорбция неионогенных поверхностно-активных веществ связана главным образом с дисперсионным взаимодействием алкильной цепи и подложки, поскольку гидрофильная часть стремится сместиться в область растворителя. Однако и взаимодействие гидрофильной части с подложкой может быть достаточно сильным. В соответствии с величиной взаимодействия гидрофильной части и подложки возможны три сценария формирования адсорбционного слоя [32], представленные на рис. 9.10. Сценарию А отвечает слабое взаимодействие гидрофильной части и подложки, сценарию Б — среднее и сценарию В — сильное.

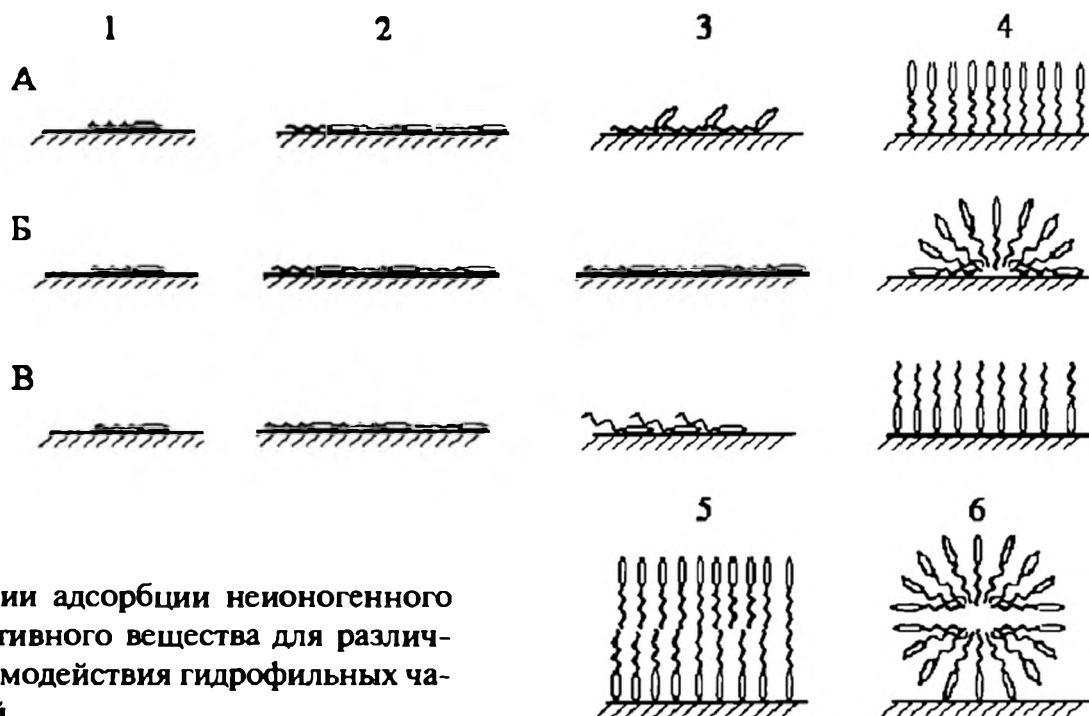


Рис. 9.9. Сценарии адсорбции неионогенного поверхностно-активного вещества для различных энергий взаимодействия гидрофильных частей с подложкой

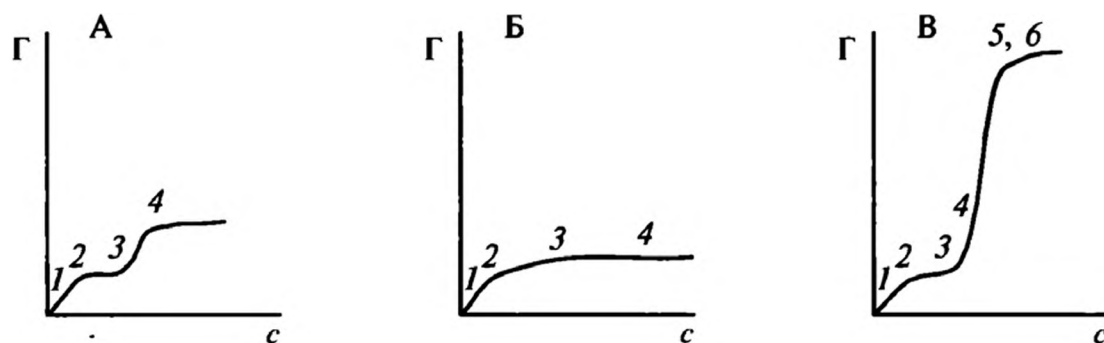


Рис. 9.10. Изотермы адсорбции, соответствующие трем сценариям адсорбции неионогенных поверхностно-активных веществ. Цифрами указаны этапы, отраженные на рис. 9.9

Считается правилом, что на начальном этапе адсорбции молекулы располагаются горизонтально на подложке вне зависимости от типа гидрофильной группировки. Поскольку при горизонтальной ориентации молекул энергия адсорбции растет пропорционально длине алкильной цепи или гидрофильной части, то наклон изотермы адсорбции также пропорционально увеличивается с длиной фрагментов молекул поверхностно-активных веществ, то есть выполняется правило Траубе.

После заполнения поверхности горизонтально расположенными молекулами происходит изменение их ориентации на подложке. Это изменение определяется соотношением энергий взаимодействия алкильной и оксиэтилированной группировок. Более сильно притягивающиеся к поверхности фрагменты при этом вытесняют менее слабые в энергетическом смысле части. Дальнейший рост концентрации поверхностно-активного вещества в растворе приводит к более радикальной перестройке адсорбционного слоя. При этом наиболее радикальная перестройка идет при концентрации поверхностно-активного вещества в растворе, близкой к критической концентрации мицеллообразования. Здесь наблюдается заметный рост адсорбции в случаях сильного и слабого взаимодействия гидрофильных частей с подложкой, связанный с принятием молекулами нормальной к поверхности ориентации. Дальнейшее увеличение концентрации поверхностно-активных веществ в растворе сказывается на структуре адсорбционных слоев молекул, имеющих гидрофильные части, слабо или умеренно взаимодействующие подложкой.

При умеренном взаимодействии гидрофильной части с подложкой идет образование на поверхности полумицелл (или хемимицелл), связанное с нуклеацией молекул в адсорбционном слое. При слабом взаимодействии гидрофильной части с подложкой могут образовываться либо бислойные структуры, либо мицеллы со слегка искаженной формой. В соответствии с описанными сценариями на изотермах адсорбции могут наблюдаться либо один, либо два горизонтальных участка (см. рис. 9.10), а высота «ступеней» может быть малой или большой.

В теоретическом отношении описание адсорбции неионогенных поверхностно-активных веществ довольно сложно. Это обусловлено с необходимостью учета сложной структуры молекул, наличия в них двух достаточно

крупных фрагментов различной природы, которые по-разному взаимодействуют с подложкой, растворителем и между собой. Даже для относительно простой решеточной модели [33, 34] получающиеся выражения содержат большое число параметров и слишком громоздки, чтобы их можно было здесь проанализировать. Отметим лишь, что использование решеточной модели позволяет описать широкий класс изотерм адсорбции, которые встречаются в случае неионогенных поверхностно-активных веществ.

Мы приведем здесь полуфеноменологическую изотерму, предложенную в работах [35, 36]. Развита в этих работах модель представляет собой комбинацию ленгмюровских изотерм и ван-дер-ваальсова уравнения состояния для двумерной системы. В модели предполагается, что на первом этапе молекулы поверхностно-активного вещества вытесняют с поверхности молекулы растворителя и располагаются на ней горизонтально. Этот этап описывается изотермой ленгмюровского типа, которая представляется в форме

$$cK_a = \left[\frac{\Gamma}{\Gamma^* - \Gamma(1 - \sigma_s)/\sigma_a} \frac{\sigma_s}{\sigma_a} \right] f_{as}, \quad (9.49)$$

где c — равновесная концентрация поверхностно-активного вещества в растворе; Γ — его адсорбция; K_a — константа равновесия; σ_s , σ_a — эффективные площадки, занимаемые молекулой растворителя и поверхностно-активного вещества; f_{as} — его поверхностный коэффициент активности; Γ^* — адсорбция, соответствующая критической концентрации мицеллообразования в растворе $c_{\text{смс}}$.

Для коэффициента активности, учитывающего взаимодействие адсорбированных молекул, предполагается использовать соотношение, являющееся следствием ван-дер-ваальсова двумерного уравнения состояния,

$$f_{as} = \exp \left[\frac{\Gamma}{\Gamma^* - \Gamma} - \frac{K_{aa}\Gamma}{\Gamma^*} \right], \quad (9.50)$$

где K_{aa} — константа взаимодействия адсорбированных молекул.

Вторая стадия адсорбции начинается после того, как поверхность полностью покрылась слоем поверхностно-активных молекул. На этой стадии идет вытеснение гидрофильных частей алкильными хвостами (рассматривается случай умеренного взаимодействия гидрофильных частей с поверхностью и система C_mE_n). Вытеснение гидрофильных частей приводит к увеличению поверхностной концентрации адсорбированных молекул, так что уравнение (9.50) переходит в следующее:

$$cK_a = \left[\frac{\Gamma'}{\Gamma^* - \Gamma'(1 - \sigma_s/\sigma_a)} \frac{\sigma_s}{\sigma_a} + \frac{(\Gamma - \Gamma')\sigma_s}{\Gamma'\sigma_E - (\Gamma - \Gamma')\sigma'_a} \right] f'_{as}, \quad (9.51)$$

где Γ' — адсорбция к началу второй стадии; σ_E — площадь, занимаемая полиоксиэтиленовой цепью, площадь σ'_a учитывает замещение полиокси-



этиленовых цепей и в предположении их наклона под углом α определяет площадь, занимаемую одной молекулой поверхностно-активного вещества:

$$\sigma'_a = \sigma_a - \sigma_E (1 - \cos \alpha).$$

Коэффициент активности f'_{as} учитывает взаимодействие переориентированных адсорбированных молекул, и для него в [35, 36] предложено использовать соотношение:

$$\ln f'_{as} = \ln (f_{as}(\Gamma')) + \left[\ln (f'_{as}(\Gamma^*)) - \ln (f_{as}(\Gamma')) \right] \frac{\Gamma}{\Gamma^* - \Gamma'}, \quad (9.52)$$

где величина $f'_{as}(\Gamma^*)$ находится из уравнения (9.50) путем подстановки в него $c_{смс}$ вместо c и Γ^* вместо Γ .

К последней стадии применяется уравнение Ленгмюра, в предположении, что на поверхности формируются полумицеллы и число доступных центров адсорбции определяется только размером полумицелл. Тогда

$$cK_a^* = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma}, \quad (9.53)$$

где Γ_∞ — адсорбция, отвечающая полному покрытию поверхности полумицеллами, а K_a^* — соответствующая константа равновесия.

Как показано в [35, 36], приведенный набор изотерм позволяет хорошо воспроизвести имеющиеся экспериментальные данные для большого числа систем. Следует, однако, отметить, что указанные выше изотермы содержат подгоночные параметры, которые фактически определяются из тех же экспериментальных данных, которые эти уравнения призваны описать, что обусловлено полуэмпирической природой полученных уравнений.

Более детально адсорбция неионогенных поверхностно-активных веществ проанализирована в [32].

9.5.2. Адсорбция ионогенных поверхностно-активных веществ

К ионогенным поверхностно-активным веществам в основном относятся соли карбоновых кислот общей формулы $\text{RCOO}-\text{Me}^+$, где R — органический радикал, как правило, содержащий 8—20 атомов углерода, C_8-C_{20} , а Me^+ — либо ион щелочного металла, либо группа NH_4^+ , алкилсульфаты — $\text{ROOSO}_3\text{Me}^+$, жирные амины (например, октадециламин) либо соли четвертичных аммониевых оснований — $[\text{RN}(\text{R}')_3]^{3+} \text{X}^-$, где $\text{R} = \text{C}_{12} - \text{C}_{18}$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. Используются поверхностно-активные вещества и более сложного строения [29].

На адсорбцию ионогенных поверхностно-активных веществ сильное влияние оказывает зарядовое состояние поверхности. Здесь ситуация во многом аналогична рассмотренной выше в случае адсорбции малых ионов. При

адсорбции поверхностно-активных веществ используются те же представления о строении двойного слоя, что и при адсорбции малых ионов [37]. Однако при этом возможны и существенные различия, связанные, в частности, с процессами агрегации молекул поверхностно-активных веществ, происходящими в объемной фазе и на поверхности, которые не имеют места в случае малых ионов.

При малых степенях заполнения поверхности для описания адсорбции ионогенных поверхностно-активных веществ достаточно часто используют изотерму Штерна (9.36) или (9.37), где в энергию взаимодействия с поверхностью Φ_i включают часть электростатической энергии, связанной с дипольными моментами молекул поверхностно-активных веществ, которые могут быть достаточно большими.

Из-за большого размера молекул поверхностно-активных веществ на их адсорбцию даже при относительно низких заполнениях могут оказывать заметное влияние взаимодействия в адсорбционном слое. Учет этого взаимодействия в некоторых случаях может быть проведен [38] с помощью изотермы Фрумкина (см. гл. 2 и 3), которая для однокомпонентной системы может быть представлена как обобщение изотермы Штерна (9.36):

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(A_s \theta) = c_i K_{ni} \exp\left[-\frac{\Phi_i + z_i e \psi_0}{k_B T}\right], \quad (9.54)$$

где параметр A_s отвечает за латеральное взаимодействие в адсорбционном слое. При этом обычно считается, что параметр A_s не зависит от степени заполнения поверхности, что, конечно, неправильно при высоких степенях заполнения поверхности (см. ниже), когда возможна даже агрегация поверхностно-активных веществ в адсорбционном слое.

Чисто электростатические взаимодействия могут оказывать заметное влияние на величину адсорбции. Если «суммарный» поверхностный заряд, определяемый с учетом адсорбции малых ионов раствора в слое Штерна, совпадает с зарядом ионов поверхностно-активных веществ, то электростатическое взаимодействие способствует адсорбции, в противном случае — препятствует. При равном нулю «суммарном» поверхностном заряде величина адсорбции определяется в основном специфическим взаимодействием ионов поверхностно-активных веществ и подложки. «Суммарный» поверхностный заряд можно регулировать, изменяя содержание потенциалоопределяющих ионов в растворе. Для многих поверхностей оксидов потенциалоопределяющими являются ионы H^+ , поэтому изменения заряда поверхности можно добиться, в частности, путем варьирования pH раствора. Сказанное иллюстрирует рис. 9.11, демонстрирующий зависимость величины адсорбции додецилсульфоната натрия на поверхности оксида алюминия от pH раствора. Видно, что адсорбция резко убывает с уменьшением заряда поверхности. И поскольку при приближении к точке нулевого заряда, когда заряд поверхности полностью скомпенсирован зарядом в слое Штерна, адсорбция становится чрезвычайно малой, можно гово-

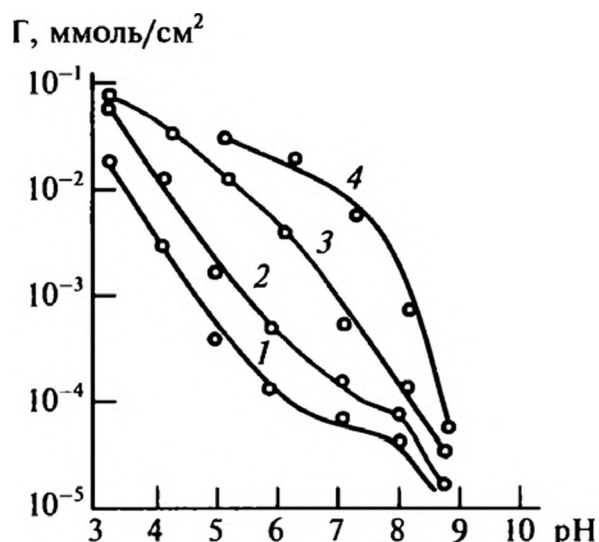


Рис. 9.11. Зависимость величины адсорбции додецилсульфоната натрия от pH раствора при различных концентрациях поверхностно-активного вещества, моль/дм³:

1 — $c = 10^{-5}$; 2 — 3×10^{-5} ; 3 — 10^{-4} ; 4 — $2,5 \times 10^{-4}$ [39]

речь о незначительном влиянии специфического взаимодействия на адсорбцию в данной системе.

Довольно часто изотерма адсорбции ионогенных поверхностно-активных веществ не выходит на насыщение при высоких их концентрациях в растворе, а

имеет S-образную форму (рис. 9.12), что говорит о наличии процессов типа полислойной адсорбции. Такую «полислойную» адсорбцию связывают обычно с образованием агрегатов поверхностно-активных ионов на поверхности подложки. В пользу данной трактовки процесса адсорбции говорят два факта. Во-первых, имеется определенная связь между положением области резкого нарастания адсорбции и выхода на второе плато и критической концентрацией мицеллообразования в объеме раствора (рис. 9.12). Во-вторых, как показывают измерения электрокинетических характеристик поверхности (дзета-потенциала), с ростом адсорбции начинается резкое изменение дзета-потенциала даже у тех систем, адсорбция которых не влияет на потенциал поверхности. Изменение потенциала может быть связано только со сдвигом плоскости скольжения в глубь раствора или изменением состояния ионов поверхностно-активных веществ в адсорбционном слое.

Модель адсорбции с учетом образования полумицелл и бислойных агрегатов на поверхности была предложена в [41]. При этом предполагалось, что

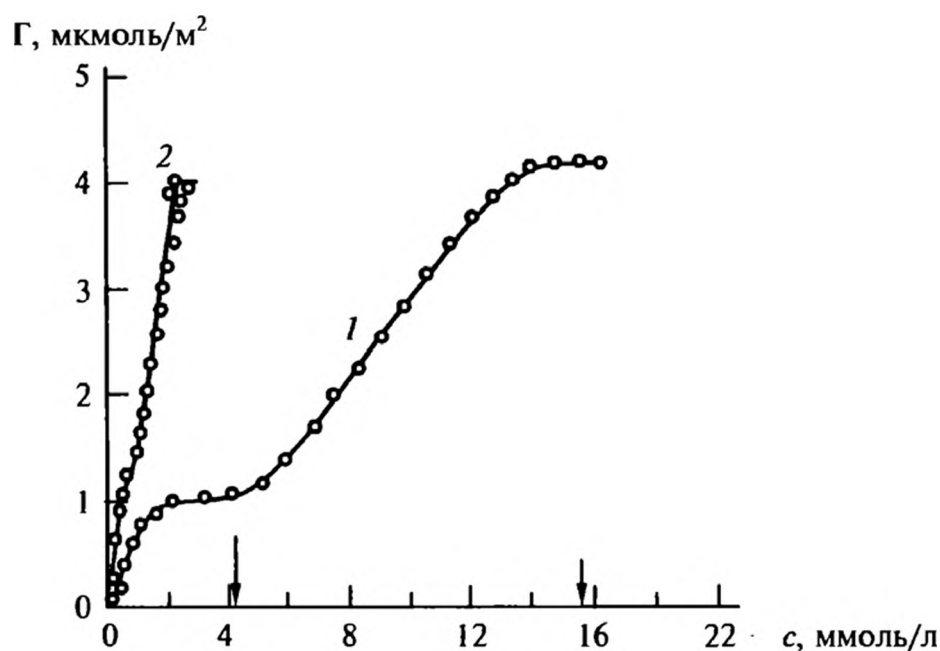


Рис. 9.12. Изотермы адсорбции бромида додецилтриметиламмония (1) и итарадецилтриметиламмония (2) на поверхности кремнезема при 25 °C и pH = 8,2 [40]. Стрелками указаны значения критических концентраций мицеллообразования

агрегаты имеют разные размеры, распределение по которым находится из статистических соображений. Изотерма адсорбции для полумицелл и бислойов тогда имеет вид:

$$\Gamma_i^s = \frac{c^{i\delta^s} K_{Hi}^s \exp(-Zr_i - Ys_i)}{1 + \sum_s \sum_i c^{i\delta^s} K_{Hi}^s \exp(-Zr_i - Ys_i)}, \quad (9.55)$$

где индекс s обозначает либо полумицеллы, либо бислойные агрегаты; i характеризует число мономеров в агрегатах; K_{Hi}^s — аналог константы Генри; δ^s равен 1 для полумицелл и 2 для бислойных агрегатов; r_i и s_i — безразмерные радиус и площадь агрегатов, а параметры Z и Y равны

$$Z = \frac{2A_\Sigma}{1-\theta}, \quad (9.56)$$

$$Y = \frac{\Gamma}{1-\theta} + \left(\frac{A_\Sigma}{1-\theta} \right)^2,$$

где Γ — нормированная полная адсорбция; θ — соответствующая степень заполнения поверхности;

$$A_\Sigma = \sum_s \sum_i \Gamma_i^s r_i.$$

Изотерма адсорбции (9.55) является достаточно сложной, поскольку величина адсорбции по ней определяется из самосогласованного решения уравнения (9.55) (адсорбция входит и в правую часть уравнения). Сложность изотермы, однако, оправдывается ее эффективностью: как показано в [41], с ее помощью удастся описать большое число экспериментальных данных для разнообразных систем. Важно при этом отметить, что предложенная в [41] теория дает хорошее воспроизведение данных не только по величинам, но и по теплотам адсорбции. Совершенно очевидно, что разработанная в [41] модель может быть применена и в случае, когда на поверхности формируются агрегаты только одного типа. Ясно также, что изотерма адсорбции для ионогенных поверхностно-активных веществ не может быть простой, поскольку структура адсорбционного слоя является достаточно сложной и определяется не только потенциалом взаимодействия молекул с поверхностью, но и межмолекулярным взаимодействием в адсорбционном слое.

9.6. АДСОРБЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Адсорбция полимеров на твердых поверхностях представляет большой научный и практический интерес. Сложность строения полимерных молекул предопределяет разнообразие граничных слоев, формируемых



макромолекулами на границе раздела раствор/твердое тело. Это требует совершенствования экспериментальных методик и развития теоретических моделей для адекватного описания структуры граничных слоев, что стимулирует непрерывный интерес к исследованию адсорбции полимеров [42—45].

Изучение адсорбции полимеров важно и с практической точки зрения, поскольку полимеры довольно часто используются для стабилизации коллоидных систем [3]. Адсорбцией полимеров определяются в конечном итоге и свойства полимерных композиционных материалов. Через адсорбцию идет и формирование полимерных микрокапсул, которым в последнее время уделяется значительное внимание.

Мы рассмотрим здесь основные особенности адсорбционного поведения полимеров, оставляя в стороне многие тонкие детали, которыми так изобилует адсорбция полимеров на твердых поверхностях. При этом отдельно обсудим адсорбцию нейтральных макромолекул и полиэлектролитов — макромолекул, несущих на себе группы, способные диссоциировать в растворах. Мы ограничим свой анализ проблемами, которые можно описать, не прибегая к детальному исследованию свойств растворов полимеров, которое можно найти в монографиях [46—48]. Все обсуждаемое ниже будет описано в масштабах, существенно превосходящих длину единичного сегмента полимерных молекул. При рассмотрении полимеров обычно ограничиваются тремя главными вопросами — конформацией полимерных молекул у поверхности, их локальной концентрацией и общим количеством адсорбированного полимера. Для практических целей представляет интерес и ситуация, когда полимер предпочтительно находится в растворе, то есть его концентрация у поверхности понижена (рис. 9.13). В этом случае говорят о формировании не адсорбционного, а истощенного слоя.

Полимерные молекулы не всегда являются однородными, часто они состоят из блоков, которые по-разному взаимодействуют с поверхностью. Более того, на практике нередко используются и такие блок-сополимеры, у которых блоки не только количественно, но качественно по-разному взаимодействуют с растворителем и твердой подложкой. К концам полимерных макромолекул также прививаются различные функциональные группы.

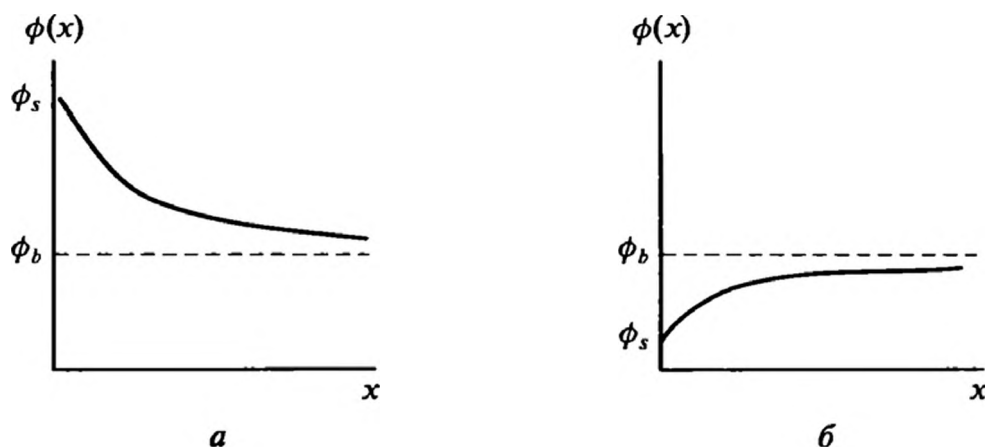


Рис. 9.13. Концентрационный профиль полимерных молекул при формировании адсорбционного (а) и истощенного (б) слоев

Рис. 9.14. Состояние в адсорбционном слое гомополимера (а), привитого полимера (б) и diblock-сополимера АВ (в)



В соответствии с этим выделяют три принципиально разных типа взаимодействия полимер/подложка (рис. 9.14).

При адсорбции однородных полимерных молекул (гомополимеров) выделяют участки, непосредственно примыкающие к подложке, которые называют «поездами»; отрезки полимерных молекул, заключенные между «поездами» и называемые петлями; концевые отрезки, уходящие в объем растворителя и называемые «хвостами».

Если полимер несет концевые группы, активно взаимодействующие с поверхностью, а основная полимерная цепь предпочтительно взаимодействует с растворителем, то такие полимерные макромолекулы называют привитыми. Структура молекул в адсорбционном слое зависит от величины адсорбции. Если расстояние между привитыми макромолекулами превосходит их средний размер, то полимерные макромолекулы выглядят как грибы, и соответственно система редких привитых полимерных макромолекул называется «грибами». По мере увеличения плотности привитых макромолекул за счет взаимодействия между собой они вытягиваются перпендикулярно к поверхности подложки, формируя так называемые «щетки».

В случае блок-сополимеров та часть макромолекул, которая активно взаимодействует с подложкой, называется «якорем», а блок, лучше взаимодействующий с растворителем, — «буйком». «Буйки», как и в случае полимеров с концевыми группами, в зависимости от степени заполнения поверхности полимером могут образовывать либо «грибы», либо «щетки».

Полимерные молекулы могут быть не только линейными, но и разветвленными цепями. Они могут содержать блоки разных типов, кроме того, число блоков в полимерных молекулах в принципе может быть любым, как произвольным может быть и распределение блоков по полимерной цепочке. Все это вносит свою специфику в адсорбционное поведение макромолекул, на которой мы останавливаться не будем (см. [42—45, 49—52]).

9.6.1. Приближение среднего поля

Имеется большое число разнообразных подходов к описанию адсорбции полимеров [42—45, 49—52], которые в той или иной мере учитывают конформационное состояние полимеров в адсорбционных слоях. Наиболее детальными являются решеточные модели, однако они требуют громоздких численных расчетов. Мы ограничимся рассмотрением подхода, допускающего аналитическое описание структуры граничных слоев и дающего



достаточно надежные результаты. Этот подход, основанный на приближении среднего поля и фактически обобщающий теорию Кана—Хилларда [53] на случай полимеров. Такое обобщение было проведено в работах Эдвардса и де Жена [54, 55].

В приближении среднего поля избыточная свободная энергия (изменение поверхностной энергии) неоднородного раствора полимера записывается в виде функционала от локальной объемной доли полимера $\phi(x)$

$$\Delta F = -\gamma_1 \phi_s + \int_0^\infty \left[\frac{k_B T}{24a\phi} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 + f_b(\phi) - f_b(\phi_b) + \mu_p(\phi - \phi_b) \right] dx, \quad (9.57)$$

где ϕ_b — объемная доля полимера; ϕ_s — ее поверхностное значение; $f_b(\phi)$ — локальная плотность объемной свободной энергии; μ_p — химический потенциал полимера в растворе; параметр γ_1 характеризует снижение свободной энергии за счет адсорбции; a — длина сегмента полимерной молекулы. Свободная энергия объемного раствора полимера представляется в виде вириального разложения

$$f_b(\phi) = \frac{k_B T}{a^3} \left(\frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{1}{2} w_2 \phi^2 + \frac{1}{6} w_3 \phi^3 + \dots \right), \quad (9.58)$$

где N — число мономерных звеньев в цепи; w_2, w_3 — второй и третий безразмерные вириальные коэффициенты.

Для достаточно длинных полимерных цепей, $N \gg 1$, выражение (9.57) может быть сведено [56] к более простой форме:

$$\Delta F = -\gamma_1 \phi_s + \int_0^\infty \left[\frac{k_B T}{24a\phi} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 + \frac{k_B T}{2a^3} w_2 (\phi(x) - \phi_b)^2 \right] dx, \quad (9.59)$$

при этом было использовано следующее выражение для химического потенциала полимера:

$$\mu_p = \left. \frac{\partial f(\phi)}{\partial \phi} \right|_{\phi = \phi_b} = k_B T w_2 \phi_b. \quad (9.60)$$

Распределение концентрации полимера находится из условия минимума избытка ΔF . Эта процедура осуществляется так же, как это было сделано в гл. 8 при рассмотрении перехода смачивания. При этом оказывается удобным ввести параметр

$$\psi(x) = \phi^{1/2}(x), \quad \psi_s = \phi_s^{1/2}.$$

Тогда минимизация функционала

$$\Delta F = -\gamma_1 \psi_s^{1/2} + \int_0^\infty \left[\frac{k_B T}{6a} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \frac{k_B T}{2a^3} w_2 (\psi(x) - \psi_b)^2 \right] dx \quad (9.61)$$

приводит к следующему уравнению и граничным условиям:

$$\frac{a^2}{6} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = w_2 \psi (\psi^2 - \psi_b^2), \quad (9.62)$$

$$\frac{1}{\psi_s} \frac{d\psi}{dx} \Big|_s = -\frac{6a\gamma_1}{k_B T} = -\frac{1}{2D_p}.$$

Умножив уравнение (9.62) на $\frac{d\psi}{dx}$, можно провести его однократное интегрирование, что дает (ср. с гл. 8)

$$\frac{a^2}{6} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{1}{2} w_2 (\psi^2 - \psi_b^2)^2. \quad (9.63)$$

Данное уравнение допускает аналитическое решение как при притяжении (адсорбции) $\gamma_1 > 0$ макромолекул к поверхности, так и в случае их отталкивания от подложки (истощенный слой) $\gamma_1 < 0$. Величина адсорбции при этом определяется интегралом

$$\Gamma = \frac{1}{a^3} \int_0^\infty [\phi(x) - \phi_b] dx. \quad (9.64)$$

Для $\gamma_1 > 0$, как нетрудно убедиться, решением уравнения (9.63) является функция

$$\psi(x) = \psi_b \operatorname{cth} \left(\frac{x + x_0}{\xi_b} \right), \quad (9.65)$$

где

$$\xi_b = a(3w_2)^{-1/2} \frac{1}{\psi_b};$$

x_0 — параметр, определяемый из граничных условий. Возвращаясь к объем-ной доле полимера, получаем

$$\phi(x) = \phi_b^2 \operatorname{cth}^2 \left(\frac{x + x_0}{\xi_b} \right), \quad (9.66)$$

$$x_0 = \frac{\xi_b}{2} \operatorname{arcsch} \left(\frac{4D_p}{\xi_b} \right) = \xi_b \operatorname{arccth} (\sqrt{\phi_s/\phi_b}),$$

причем можно найти и уравнение, определяющее величину ϕ_s ,

$$\frac{\xi_b}{2D_p} = \sqrt{\frac{\phi_b}{\phi_s}} \left(\frac{\phi_b}{\phi_s} - 1 \right). \quad (9.67)$$



С помощью распределения (9.66) легко подсчитать, воспользовавшись соотношением (9.64), величину адсорбции:

$$\Gamma = \frac{\xi_b \phi_b}{a^3} \left(\sqrt{\frac{\phi_s}{\phi_b}} - 1 \right). \quad (9.68)$$

Изменение свободной энергии (поверхностного натяжения) также легко вычислить по распределению (9.66):

$$\Delta F = -\gamma_1 \phi_s + \frac{\sqrt{3w_2}}{9a^2} k_B T \phi_s^{3/2} \left[1 - 3 \left(\frac{\phi_b}{\phi_s} \right) + 2 \left(\frac{\phi_b}{\phi_s} \right)^{3/2} \right]. \quad (9.69)$$

Обсудим теперь ход профиля концентрации полимера вблизи поверхности. На малых расстояниях, не превышающих существенно величину a , концентрационный профиль определяется строением сегментов полимерных молекул, то есть зависимость (9.66) не в полной мере отражает реальную ситуацию: она не учитывает особенностей строения сегментов, поэтому ее можно использовать лишь для оценок концентрации полимера вблизи поверхности. На больших расстояниях от поверхности $x \gg \xi_b$; естественно, строение сегментов полимера перестает играть сколь-нибудь заметную роль, и ход профиля концентрации является универсальным

$$\phi(x) - \phi_b \approx 4\phi_b \exp\left(-\frac{2x}{\xi_b}\right), \quad (9.70)$$

то есть демонстрирует экспоненциальное убывание плотности. На промежуточных расстояниях простую универсальную зависимость можно получить при выполнении условия $a \ll D_p \ll \xi_b$. Тогда при $D_p \ll x \ll \xi_b$ из распределения (9.66) следует

$$\phi(x) = \frac{1}{3w_2} \left(\frac{a}{x + 2D_p} \right)^2, \quad (9.71)$$

то есть имеет место степенное спадание концентрации полимера.

Первое из требуемых неравенств $a \ll D_p \ll \xi_b$ при этом предполагает, что энергия адсорбции не очень велика $12a^2\gamma_1 \ll k_B T$. Второе неравенство, наоборот, говорит о том, что энергия адсорбции должна быть достаточно большой, чтобы выполнялось неравенство

$$12a^2\gamma_1 \gg k_B T \sqrt{3w_2\phi_b}.$$

Это неравенство можно также рассматривать как ограничение на объемную концентрацию полимера (это условие соответствует так называемому полуразбавленному раствору [46, 47]).

В случае, когда у поверхности формируется истощенный слой, $\gamma_1 < 0$, профиль концентрации полимера таков:

$$\phi(x) = \phi_b^2 \operatorname{th}^2 \left(\frac{x + x_0}{\xi_b} \right). \quad (9.72)$$

На больших расстояниях мы снова имеем экспоненциальное приближение концентрации к объемному значению, как это следует из формулы (9.70), где в правой части нужно только изменить знак. На промежуточных расстояниях формулу, подобную (9.69), можно получить в случае так называемого сильного истощения $\phi_s \ll \phi_b$:

$$\phi(x) = 3w_2 \phi_b^2 \left(\frac{x + 2D_p}{a} \right)^2. \quad (9.73)$$

Выражение для адсорбции остается неизменным и в пределе $\phi_s \ll \phi_b$ сводится к следующему:

$$\Gamma = -\frac{\xi_b \phi_b}{a^3}, \quad (9.74)$$

то есть сразу определяется объемной концентрацией полимера и другими параметрами, характеризующими только объемную фазу. В этом же пределе снижение поверхностной энергии задается формулой:

$$\Delta F \approx k_B T \frac{1}{a^2} \left(\frac{a}{\xi_b} \right)^3 \propto \phi_b^{3/2}. \quad (9.75)$$

9.6.2. Скейлинговый подход

Подход, основанный на соображениях масштабной инвариантности, был применен де Женом [55] для уточнения хода профиля концентрации на промежуточных расстояниях, где приближение среднего поля не учитывает особенностей строения полимерных цепей и не дает правильной зависимости величины ξ_b от концентрации полимера в полуразбавленном растворе. В этом случае корреляционная длина должна определяться размером ячейки, приходящейся на одну макромолекулу. Приведенные в [46] аргументы, на которых мы останавливаться не будем, предсказывают для корреляционной длины следующую зависимость от объемной доли полимера:

$$\xi_b = a \phi_b^{-3/4}. \quad (9.76)$$

Обращая эту зависимость, можно связать [55] локальную концентрацию полимера с локальной корреляционной длиной

$$\phi(x) = (\xi(x)/a)^{-4/3}. \quad (9.77)$$



В случае адсорбции в качестве локальной корреляционной длины следует рассматривать расстояние до поверхности x . В результате для концентрационного профиля получаем выражение:

$$\phi(x) = (a/x)^{4/3}. \quad (9.78)$$

Эта закономерность убывания концентрации полимера была подтверждена в экспериментах по рассеянию нейтронов [57].

Де Жен предложил чисто формально экстраполировать зависимость (9.78), справедливую при $D_p \ll x \ll \xi_b$, непосредственно до поверхности подложки:

$$\phi(x) = \phi_s \left[\frac{4}{3} D_p / \left(x + \frac{4}{3} D_p \right) \right]^{4/3} \approx \left[a / \left(x + \frac{4}{3} D_p \right) \right]^{4/3}, \quad (9.79)$$

что позволило охватить широкий диапазон изменения переменной x .

Экстраполяция второй из зависимостей (9.79) дает выражение для поверхностной концентрации:

$$\phi(x=0) = \phi_s = \left(\frac{a}{D} \right)^{4/3} \quad (9.80)$$

Приведенные соотношения и данные выше определения физических характеристик приводят в случае сильной адсорбции ($\phi_s \gg \phi_b$) к следующим скейлинговым соотношениям [49, 56]:

$$\begin{aligned} \phi_s &\approx \left(\frac{a}{D_p} \right)^{4/3} \propto \gamma_1^2, \\ D_p &\approx a \left(\frac{k_B T}{a^2 \gamma_1} \right)^{3/2} \propto \gamma_1^{-3/2}, \\ \Gamma &\approx a^{-2} \left(\frac{a^2 \gamma_1}{k_B T} \right)^{1/2} \propto \gamma_1^{1/2}, \\ \Delta F &\approx -\frac{k_B T}{a^2} \phi_s^{3/2} \propto -\gamma_1^3. \end{aligned} \quad (9.81)$$

Важно отметить, что параметры D_p и Γ в скейлинговом приближении и приближении среднего поля по-разному зависят от γ_1 , в то время как ϕ_s и ΔF имеют в различных подходах идентичные зависимости от этого параметра.

В случае истощенного слоя де Жен предложил [55] следующую скейлинговую зависимость для профиля концентрации:

$$\phi(x) = \phi_b \left[\left(x + \frac{5}{3} D_p \right) / \xi_b \right]^{5/3}, \quad (9.82)$$

при этом толщина истощенного слоя равна $\xi_b - D_p$. В случае сильного истощения граничного слоя ($\phi_s \ll \phi_b$) его физические характеристики ведут себя следующим образом:

$$\begin{aligned}\phi_s &\approx \phi_b \left(\frac{D_p}{\xi_b} \right)^{5/3} \propto \phi_b^{9/4} \gamma_1^{-5/2}, \\ D_p &\approx a \left(\frac{a^2 \gamma_1}{k_B T} \right)^{-3/2} \propto \gamma_1^{-3/2}, \\ \Gamma &\approx \phi_b a^{-3} (\xi_b - D_p) \propto \phi_b^{1/4}, \\ \Delta F &\approx \frac{k_B T}{a^2} \phi_b^{3/2}.\end{aligned}\tag{9.83}$$

Заключая данный раздел, заметим, что и в растворах полимеров возможны [13] переходы смачивания, подобные рассмотренным выше. Имеется определенная аналогия между переходами смачивания в растворах низкомолекулярных веществ и полимеров. Единственное отличие состоит в том, что параметры перехода начинают зависеть от длины полимерной цепи, что вносит своеобразную специфику как в описание, так и в реальное протекание таких переходов. Для экспериментального проявления данных переходов важным является тот факт, что в реальных системах имеется распределение полимерных цепей по размерам (по N), выливающееся в конечном итоге в размытие области (точки) перехода.

9.7. АДСОРБЦИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Полиэлектролитами называются полимеры, определенная доля сегментов которых несет электростатический заряд. Если доля заряженных сегментов мала, то макромолекула считается слабо заряженной, если приближается к единице — сильно заряженной. Типичными полиэлектролитами являются полимеры, в состав сегментов которых входят кислотные группы. Их структура, например, может быть такой: $[-CH_2-CH(X)-]_n$, где X — кислотная группа типа $-SO_3^-H^+$ (поливинилсульфоновая кислота) или $-COOH$ (полиакриловая кислота). Полиэлектролиты могут иметь и основную природу. К числу полиэлектролитов относятся молекулы белков, нуклеиновых кислот. Полиэлектролиты используются для очистки жидкостей от взвешенных частиц, при производстве бумаги, в целях защиты почвы от эрозии, в нефтедобыче, медицине и многих других областях.

Поскольку сегменты полиэлектролита несут одинаковый заряд, то между ними имеется сильное отталкивание, что влияет на конформационное состояние макромолекул: они оказываются более вытянутыми, а их клубки — набухшими. Эффективный заряд сегментов можно регулировать значением

pH растворителя, добавками соли и т. д. Добавки соли могут и экранировать взаимодействие между зарядами сегментов, так что они влияют на конформационное состояние макромолекул двояким образом. При адсорбции полиэлектролитов существенную роль начинает играть и зарядовое состояние поверхности. Все сказанное выше говорит о том, что теоретическое описание адсорбции полиэлектролитов является заметно более сложным, чем описание адсорбции нейтральных полимеров [49, 51].

Поскольку молекулы полиэлектролитов сильно растянуты, то их взаимодействие особенно с противоположно заряженными поверхностями является достаточно сильным, что способствует увеличению адсорбции. Вместе с тем отталкивание между разными макромолекулами препятствует формированию плотных адсорбционных слоев. Наличие добавок соли сказывается на взаимодействии макромолекул и с поверхностью, и друг с другом в адсорбционных слоях. Причем при большой концентрации соли происходит экранирование взаимодействия не только между макромолекулами, но и между ними и поверхностью.

Приведем основные уравнения, описывающие адсорбцию полиэлектролитов на заряженной поверхности, при приближении среднего поля. Свободная энергия системы определяется локальным значением электростатического потенциала $U_e(x)$, локальной концентрацией мономеров $c(x) = \phi(x)/a^3$, концентрацией соли $c_s(x)$, задающей концентрацией положительных и отрицательных ионов $c^\pm(x)$. Свободная энергия неоднородного раствора полиэлектролита имеет вид [49]:

$$F_{pe} = \int_0^\infty dx [F_p(x) + F_i(x) + F_e(x)], \quad (9.84)$$

где вклад от полимерных молекул подобен представленному формулами (9.57), (9.59) в пределе длинных цепей ($N \gg 1$)

$$F_p(x) = \frac{a^2 k_B T}{6} \left| \frac{d\psi}{dx} \right|^2 + \frac{k_B T}{2} w_2 (\psi^4 - \psi_b^4) - \mu_p (\psi^2 - \psi_b^2), \quad (9.85)$$

где снова $\psi(x) = \sqrt{\phi(x)}$.

Вклад от малых ионов, не связанный с электростатическим взаимодействием и фактически являющийся энтропийным, таков:

$$F_i = k_B T \sum_i [c^i \ln c^i - c^i - c_s \ln c_s + c_s] - \mu^i (c^i - c_s), \quad (9.86)$$

где c^i , μ^i — локальная концентрация и химический потенциал ионов, $i = \pm$.

Вклад от электростатического взаимодействия в свободную энергию равен

$$F_e = \tau_p e \psi^2 U_e + e c^+ U_e - e c^- U_e - \frac{\epsilon}{8\pi} \left| \frac{dU_e}{dx} \right|^2, \quad (9.87)$$

где τ_p — доля заряженных мономеров в макромолекуле; e — заряд электрона; ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора и последнее слагаемое есть энергия электростатического поля [58].

Минимизация функционала (9.84) по параметрам c^\pm , ψ и U_e дает больцмановское распределение для концентраций ионов

$$c^\pm = c_s \exp(\mp eU_e/k_B T)$$

и два связанных уравнения для ψ и U_e :

$$\frac{d^2 U(x)}{dx^2} = \frac{8\pi e}{\epsilon} \operatorname{sh}(eU_e/k_B T) - \frac{4\pi e \tau_p}{\epsilon} [\psi^2 - \psi_b^2 \exp(eU_e/k_B T)], \quad (9.88)$$

$$\frac{a^2}{6} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = w_2 \psi (\psi^2 - \psi_b^2) + \tau_p \psi eU_e/k_B T. \quad (9.89)$$

Уравнение (9.88) является уравнением Пуассона—Больцмана, в котором учтен вклад от полимерной компоненты раствора, задаваемый вторым слагаемым в правой части. Уравнение же (9.89) представляет собой обобщение уравнения (9.62) на случай заряженных полимерных макромолекул.

Даже в простейших ситуациях получить аналитическое решение уравнений (9.88) и (9.89) не удастся. Мы проиллюстрируем характер адсорбционного поведения полиэлектролитов на двух примерах численного решения уравнений (9.88) и (9.89), полученных в [49]. На рис. 9.15 приведены зависимости плотности сегментов полимерных молекул от расстояния до стенки, на которой поддерживается постоянный потенциал. Концентрация соли в растворе принята равной 0,1 мМ, температура равна 300 К, диэлектрическая проницаемость раствора — 80. Различные кривые соответствуют разным

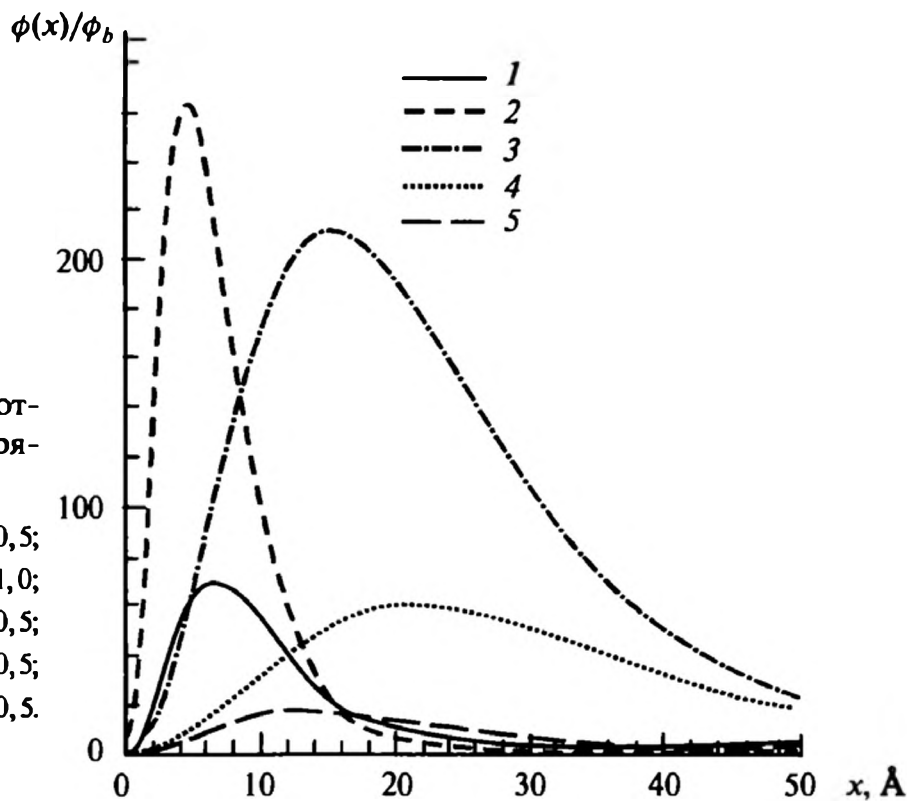


Рис. 9.15. Распределения плотности мономеров вблизи заряженной поверхности:

- 1 — $\tau_p = 1$, $a = 5$ Å, $eU_e/k_B T = -0,5$;
- 2 — $\tau_p = 1$, $a = 5$ Å, $eU_e/k_B T = -1,0$;
- 3 — $\tau_p = 0,1$, $a = 5$ Å, $eU_e/k_B T = -0,5$;
- 4 — $\tau_p = 0,1$, $a = 5$ Å, $eU_e/k_B T = -0,5$;
- 5 — $\tau_p = 1$, $a = 10$ Å, $eU_e/k_B T = -0,5$.

Все расчеты проведены для $\phi_b a^3 = 10^{-6}$ Å⁻³, $w_2 = 50$ Å³/Å³



значениям потенциала поверхности U_{es} , доли заряженных мономеров и длины сегмента.

Рисунки 9.16 демонстрируют зависимости величины адсорбции от доли заряженных сегментов и концентрации соли в растворе при тех же параметрах среды. Видно, что зависимость $\Gamma(\tau_p)$ является немонотонной. С ростом концентрации соли максимум зависимости сдвигается в сторону больших значений τ_p и исчезает совсем при концентрации соли 0,5 М. Зависимости $\Gamma(c_s)$ являются монотонными и показывают, что с ростом концентрации соли адсорбция уменьшается.

Также рис. 9.16 показывают, что при определенных значениях параметров τ_p и c_s вместо увеличения концентрации полимера у поверхности наблюдается формирование истощенной зоны. Критические значения этих параметров, отвечающие переходу от адсорбции к формированию истощенной зоны, связаны соотношением

$$c_s^* = \frac{\epsilon U_{es} \tau_p}{e^2 a^2}. \quad (9.90)$$

Это соотношение определяет условие, когда длина адсорбции D_p сравнивается с длиной экранирования. Если длина адсорбции меньше длины экранирования, то концентрация полимера в граничном слое увеличивается, в противном случае — уменьшается. Здесь идет тонкая конкуренция между силами электростатического взаимодействия сегментов между собой и с подложкой и изменением конформационного состояния макромолекул в адсорбционном слое. В частности, заряженному полимеру выгоднее находиться в объеме среды с высокой диэлектрической проницаемостью, чем вблизи слабо заряженной (пусть и противоположным зарядом) подложки с низкой диэлектрической проницаемостью.

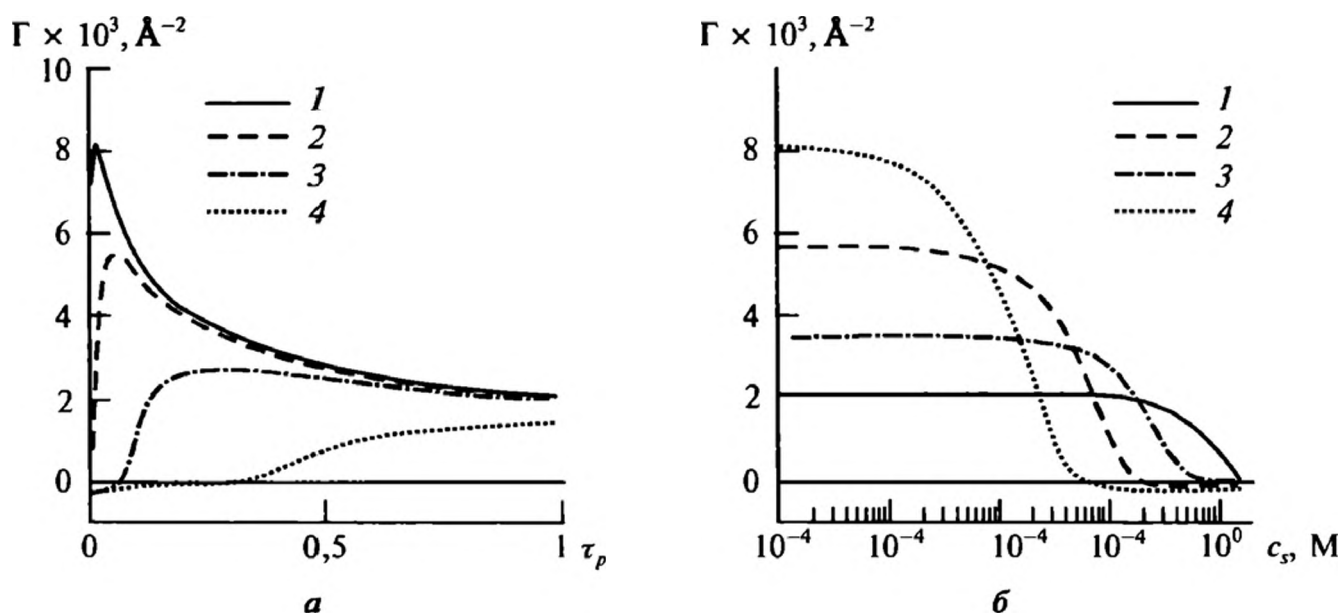


Рис. 9.16. Зависимости величины адсорбции от τ_p при различных концентрациях соли (а):
 1 — $c_s = 10^{-3}$; 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^{-1} ; 4 — 0,5 М;
 и от концентрации соли при различных значениях τ_p (б):
 1 — $\tau_p = 1,0$; 2 — 0,1; 3 — 0,3; 4 — 0,03.

Расчеты проведены для значений параметров $eU_{es}/k_B T = -1,0$, $\phi_p a^3 = 10^{-6} \text{ Å}^{-3}$, $w_2 = 50 \text{ Å}^3/\text{Å}^3$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Giles C.N., MacEwan T.N., Nakhwa S.N., Smith D.* // L. Chem. Soc. 1960. P. 3973.
2. *Giles C.N., Smith D., Huitson A.* // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 47. P. 755.
3. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. С. 13.
4. *Silva Da Rocha M., Iha K., Faleiros A.C. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 185. P. 493.
5. *Schay G., Nagy L.G.* // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1966. V. 50. P. 206.
6. *Ash S.G., Bown R., Everett D.H.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 239.
7. *Лэйн Дж.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. С. 64.
8. *Guggenheim E.A.* Mixtures. London: Oxford Univ. Press, 1952.
9. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИИЛ, 1963.
10. *Aranovich G.L., Donohue M.C.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 178. P. 204.
11. *Binder K.* Phase Transitions And Critical Phenomena. V. 1 / Eds Domb C., Lebowitz J.L. New-York: Academic Press, 1983. P. 467.
12. *De Gennes P.G.* // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 827.
13. *Долинный А.И., Огарев В.А.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1769.
14. *Bonn D., Ross D.* // Rep. Progr. Phys. 2001. V. 64. P. 1085.
15. *Houessow C., Guenoun P., Gastaud R. et al.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. P. 1818.
16. *Moldover M.R.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 1022.
17. *Cahn J.W.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3367.
18. *Ликлема Я.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. С. 261.
19. *Stern O.* // Z. Electrochem. 1924. B. 30. S. 508.
20. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.
21. *Levine S., Bell G.M., Calvert D., Cahn J.W.* // Chem. 1962. V. 40. P. 518.
22. *Levine S., Mingins J., Bell G.M.* // J. Electroanal. Chem. 1967. V. 13. P. 518.
23. *Kruyt H.R., Willegen P.C.* // Kolloid Z. 1928. B. 45. S. 307.
24. *Tourila P.* // Kolloidkhem. Beih. 1928. B. 27. S. 44.
25. *Lyklema J.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. P. 100.
26. *Martynov G.A.* Fundamental Theory of Liquids. Bristol: Adam Hilger, 1992.
27. *Rowlinson J.S.* // Physica A. 1989. V. 156. P. 15.
28. *Rosrnfeld Y.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 8126.
29. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества, свойства и применение. Л.: Химия, 1981.
30. *Porter F., Desbene P.L., Treiner C.* // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 208. P. 415.
31. *Leon O., Rogel E., Urbina A. et al.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 7653.



32. Ключни Дж., Инграм Б. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. С. 127.
33. *Aranovich G.L., Donohue M.D.* // *Phys. Rev E*. 1999. V. 60. P. 5552.
34. *Wu D.-W., Aranovich G.L., Donohue M.D.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 230. P. 281.
35. Клименко Н.А. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. С. 1105.
36. Клименко Н.А. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. С. 781.
37. Хоу Д., Рендал Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. С. 289.
38. *De Keizer A., Lyklema J.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 75. P. 171.
39. *Fuerstenau D.W.* *Chemistry of Biosurfaces* / Ed. by Hair M.L. New York: Marcel Dekker, 1971, P. 143.
40. *Bouzerda M.* Ph. D. Thesis, CNRS Lab 330 Montpellier, 1991.
41. *Lajtar L., Narkiewicz-Michalek J., Rudzinski W.* // *Langmuir*. 1994. V. 10. P. 3754.
42. *Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M. et al.* *Polymers at Interfaces*. London: Chapman&Hall, 1993.
43. *Eisenriegler E.* *Polymers Near Surfaces*. Singapore: World Scientific, 1993.
44. *Ненпер Д.* Стабилизация коллоидов полимерами. М.: Мир, 1986.
45. *Лунатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова Думка, 1980.
46. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
47. *Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
48. *Дой М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
49. *Netz R.R., Andelman D.* // *Phys. Reports*. 2003. V. 380. P. 1.
50. Флир Г., Ликлема Я. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. С. 182.
51. *Хесселинк Ф.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. С. 435.
52. *Croxtton C.A.* *Fluid Interfacial Phenomena*. Chichester: John Wiley&Sones, 1986. P. 343.
53. *Cahn J.W., Hillard J.E.* // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 28. P. 258.
54. *Edwards S.F.* // *Proc. Phys. Soc. (London)*. 1965. V. 85. P. 613.
55. *De Gennes P.G.* // *Macromolecules*. 1981. V. 14. P. 1637.
56. *De Gennes P.G.* // *Rep. Progr. Phys.* 1969. V. 32. P. 85.
57. *Auvray L., Cotton J.P.* // *Macromolecules*. 1987. V. 24. P. 202.
58. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М.: Наука, 1966.

10.1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ И РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ

В гл. 7 мы обсуждали взаимодействие отдельных молекул с поверхностями твердых тел (в общем случае любой конденсированной фазы). Если теперь принять, что рассмотренные молекулы сами образуют конденсированную фазу, то становится очевидным, что между конденсированными телами, разделенными достаточно тонкой прослойкой газа или жидкости, будет наблюдаться определенное силовое взаимодействие. Это силовое взаимодействие связано с наличием поверхностей раздела фаз, поэтому соответствующие силы называют поверхностными. Существует несколько типов поверхностных сил, которые мы обсудим ниже. Величина сил определяется не только свойствами макроскопических тел, но и в значительной мере свойствами разделяющей их прослойки. Мы начнем с рассмотрения простейшей ситуации, когда два макроскопических тела разделены воздушной или вакуумной прослойкой.

10.1.1. Воздушная прослойка

Если поверхности конденсированной фазы не несут на себе электростатический заряд, то основными силами, определяющими взаимодействие между твердыми телами (для определенности будем говорить о твердых телах, хотя все сказанное в дальнейшем относится и к жидкостям), являются дисперсионные силы, имеющие универсальную природу. Прежде чем мы приступим к анализу поверхностных сил, отметим одно важное обстоятельство, связанное с межмолекулярным дисперсионным взаимодействием. Рассмотренные в гл. 7 дисперсионные силы, определенные Лондоном (формула (7.8)), получены в пренебрежении эффекта электромагнитного запаздывания. То есть предполагалось, что отклик на данное состояние одной молекулы на второй молекуле происходит мгновенно. Скорость распространения электромагнитных волн, как известно, имеет конечное значение, поэтому отклик молекул на заданное состояние других молекул происходит с некоторым запаздыванием. Этот факт был учтен в работе Казимира и Полдера [1], которые показали, что при достаточно



больших расстояниях между молекулами формула (7.9) должна перейти в следующую:

$$U_{mr} = -\frac{23}{4\pi} \frac{\hbar c \alpha_0^2}{r^7} = -\frac{C_r}{r^7}, \quad (10.1)$$

где \hbar — постоянная Планка; c — скорость света; α_0 — статическая поляризуемость атомов. Это формула определяет взаимодействие между атомами с учетом электромагнитного запаздывания, поэтому связанные с потенциалом (10.1) силы называют запаздывающими силами. Из формул (7.9) и (10.1) видно, что эффект запаздывания увеличивает на единицу степень убывания потенциала межатомного взаимодействия.

Де Бур [2] и Гамакер [3] использовали потенциал (7.9) для расчета сил взаимодействия между конденсированными телами, разделенными плоской прослойкой. Схема расчета сил подобна приведенной в гл. 7, только в расчетах учитывается, что суммирование (интегрирование) ведется по всем атомам двух конденсированных сред. Результат расчетов привел к следующему выражению для энергии взаимодействия, приходящейся на единицу площади, в случае незапаздывающих сил:

$$U_{ss} = -\frac{A_H}{12\pi h_l^2}, \quad (10.2)$$

где h_l — расстояние между поверхностями; A_H — постоянная Гамакера. Аналогичный расчет в случае запаздывающих сил дает

$$U_{rs} = -\frac{A_{Hr}}{30\pi h_l^3}. \quad (10.3)$$

Постоянные Гамакера для запаздывающих и незапаздывающих сил связаны с коэффициентами, входящими в формулы (7.9) и (10.1), следующим образом:

$$\begin{aligned} A_H &= \pi^2 n_a^2 C_m, \\ A_{Hr} &= \pi^2 n_a^2 C_r, \end{aligned} \quad (10.4)$$

где n_a — число атомов в единице объема твердого тела.

Силы взаимодействия между твердыми поверхностями находятся путем дифференцирования выражений (10.2) и (10.3):

$$\begin{aligned} F_{ss} &= \frac{A_H}{6\pi h_l^3}, \\ F_{rs} &= \frac{A_{Hr}}{10\pi h_l^4}. \end{aligned} \quad (10.5)$$

Выражения (10.2), (10.3) и (10.5) широко используются для расчета энергии и сил дисперсионного (молекулярного) взаимодействия макроскопических тел.

Проведенные Де Буром и Гамакером расчеты предполагают аддитивность сил Лондона или Казимира—Полдера. Для этой аддитивности, однако, нет ни теоретических, ни экспериментальных обоснований. Более того, многочисленные экспериментальные данные говорят скорее о том, что в конденсированной фазе поляризуемости атомов и молекул существенно изменяются. Поэтому приведенные выше выражения следует априори считать лишь некоторым приближением к реальным силам взаимодействия между конденсированными телами.

В этом отношении более строго обоснованным является подход, предложенный Лифшицем [4, 5]. Этот подход основан на рассмотрении взаимодействующих тел как сплошных, характеризующихся комплексными диэлектрическими проницаемостями. В конденсированных средах всегда присутствует флуктуационное электромагнитное поле. Флуктуационное поле способно выходить за пределы конденсированной фазы, взаимодействовать с соседним телом, что в конечном итоге обеспечивает взаимодействие двух близко расположенных тел (рис. 10.1). Спектральный состав флуктуационного поля определяется спектральными характеристиками конденсированной фазы. В результате силы взаимодействия начинают зависеть от спектральных характеристик твердых и жидких сред, чего нет в приведенных выше выражениях для поверхностных сил.

Следует отметить, что флуктуационное поле связано не только с тепловым излучением. За счет чисто квантовых флуктуаций, называемых нулевыми колебаниями, электромагнитные поля существуют и при нулевой температуре [6]. По этой причине предложенный Лифшицем подход пригоден при любой температуре. У этого подхода есть еще ряд преимуществ. Во-первых, он сразу позволяет рассчитать силы взаимодействия с учетом эффектов запаздывания. Как показывают расчеты, эффекты запаздывания становятся существенными, когда расстояние между поверхностями достаточно велико:

$$h_1 \gg \lambda_0/2\pi,$$

где λ_0 — длина волны характерной полосы спектра поглощения конденсированной фазы. Во-вторых, этот подход может быть непосредственно применен к случаю, когда взаимодействующие тела разделены не вакуумной, а жидкой или твердой прослойкой.

Мы не будем останавливаться на достаточно громоздком выводе выражения для сил дисперсионного взаимодействия конденсированных сред, а также на анализе общего результата. Соответствующий вывод дан в [4—6], а подробный

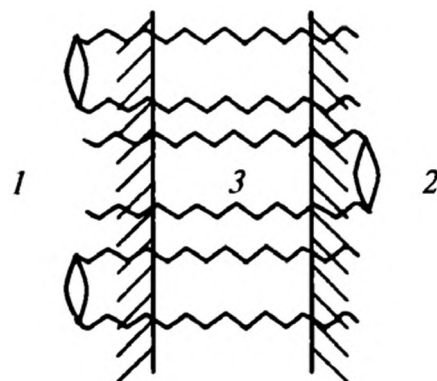


Рис. 10.1. Схематическое представление взаимодействия твердых тел посредством флуктуационных электромагнитных полей



анализ проведен в монографии [7]. Вместо этого мы рассмотрим некоторые частные результаты, которые обычно используются при проведении конкретных расчетов.

Для двух конденсированных сред 1 и 2 (см. рис. 10.1), разделенных прослойкой 3 (заметим, что в качестве тел 1 и 2 может выступать и воздух), константа Гамакера для незапаздывающих сил $h_l \ll \lambda_0/2\pi$ может быть выражена через зависящие от частоты поля диэлектрические проницаемости сред 1, 2 и 3, ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 , следующим образом [7]:

$$A_{\text{H}}^{123} = \frac{3\hbar}{4} \int_0^\infty \frac{[\epsilon_1(i\xi) - \epsilon_3(i\xi)][\epsilon_2(i\xi) - \epsilon_3(i\xi)]}{[\epsilon_1(i\xi) + \epsilon_3(i\xi)][\epsilon_2(i\xi) + \epsilon_3(i\xi)]} d\xi. \quad (10.6)$$

Для расчета констант Гамакера достаточно учесть [8, 9] особенности поглощения электромагнитного излучения конденсированными фазами в трех областях спектра — области дипольной релаксации (частота $\omega_a \approx 10^{10} - 10^{11}$ рад/с), инфракрасной ($\omega_b \approx 10^{13} - 10^{14}$ рад/с) и ближней ультрафиолетовой ($\omega_c \approx 10^{16}$ рад/с) области. При этом в формуле (10.6) можно использовать следующую частотную зависимость диэлектрических проницаемостей конденсированных сред:

$$\epsilon(i\xi) = 1 + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_a}{1 + (\xi/\epsilon_a)} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_b}{1 + (\xi/\epsilon_b)^2} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_c}{1 + (\xi/\epsilon_c)^2}, \quad (10.7)$$

где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, а ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c — диэлектрические проницаемости на частотах ω_a , ω_b , ω_c соответственно. В принципе можно учесть любое число характерных полос поглощения [8, 9].

Значения расчетных констант для некоторых тройных систем приведены в табл. 10.1.

Последние четыре строки в этой таблице относятся к случаю пленок жидкости на поверхности твердых тел. Эту ситуацию мы будем обсуждать позже.

В случае запаздывающих сил $h_l \gg \lambda_0/2\pi$ уравнение для константы Гамакера не удастся свести к простому виду и ее обычно представляют следующим образом:

$$A_{\text{H}}^{123} = \frac{\pi^3 c \hbar}{24 \sqrt{\epsilon_{30}}} \frac{(\epsilon_{10} - \epsilon_{30})(\epsilon_{20} - \epsilon_{30})}{(\epsilon_{10} + \epsilon_{30})(\epsilon_{20} + \epsilon_{30})} \Phi_{sf} \left(\frac{\epsilon_{10}}{\epsilon_{30}}; \frac{\epsilon_{20}}{\epsilon_{30}} \right), \quad (10.8)$$

где ϵ_{i0} — соответствующие статические диэлектрические проницаемости, функция

$$\Phi_{sf} \left(\frac{\epsilon_{10}}{\epsilon_{30}}; \frac{\epsilon_{20}}{\epsilon_{30}} \right)$$

табулирована в работе [10].

Таблица 10.1. Значения констант Гамакера, рассчитанные по спектральным данным

Взаимодействующие тела	$A_H^{123} \times 10^{20}$, Дж
Металл—воздух—металл	40
Металл—вода—металл	26
Металл—воздух—силикат	18
Металл—неполярная жидкость—металл	17
Металл—вода—силикат	2,7
Силикат—воздух—силикат	7,9
Силикат—вода—силикат	1,4
Полимер—воздух—полимер	6,4
Полимер—вода—полимер	0,9
Силикат—вода—воздух	−1,1
Силикат—неполярная жидкость—воздух	−1,3
Металл—вода—воздух	−11
Металл—неполярная жидкость—воздух	−15

Для двух металлов, разделенных воздушной прослойкой, $\epsilon_{10} \rightarrow \infty$, $\epsilon_{20} \rightarrow \infty$ и на основе формулы (10.8) получаем следующий результат для запаздывающей силы взаимодействия:

$$F_{rs} = \frac{\pi^2 \hbar c}{240 h_l^4}. \quad (10.9)$$

Как видно, это выражение не зависит от типа металла, что не имеет места в случае незапаздывающих сил. Эта формула была получена Казимиром [11], поэтому силы, действующие между металлами, иногда называют силами Казимира.

В случае двух одинаковых диэлектриков, разделенных воздушной прослойкой, для запаздывающих сил также получается [5] достаточно простой результат:

$$F_{rs} = \frac{\pi^2 \hbar c}{240 h_l^4} \frac{(\epsilon_0 - 1)^2}{(\epsilon_0 + 1)^2} \Phi_{dd}(\epsilon_0), \quad (10.10)$$

где функция $\Phi_{dd}(\epsilon_0)$ стремится к 1 при $\epsilon_0 \rightarrow \infty$ и к 0,35 при $\epsilon_0 \rightarrow 1$, причем на последнее значение эта функция выходит уже при $\epsilon_0 \leq 4$.

Надежные экспериментальные измерения сил притяжения между макроскопическими телами были впервые выполнены Дерягиным и Абрикосо-

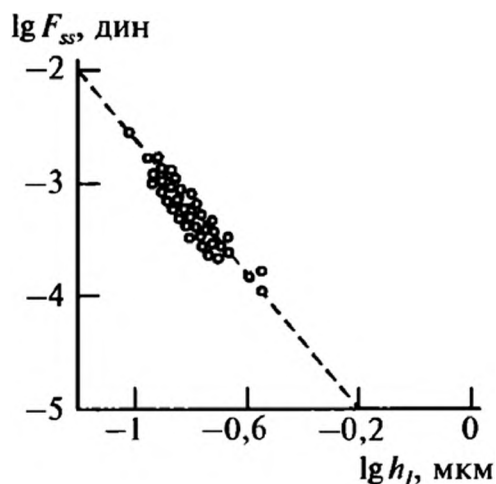


Рис. 10.2. Зависимости силы взаимодействия кварцевых пластин и линз разного радиуса [11]. Пунктирная линия построена по теории Лифшица для $\epsilon_0 = 3,6$

вой [11, 12]. Некоторые из результатов этих измерений представлены на рис. 10.2. Видно вполне удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом. Первые экспериментальные данные и теоретические расчеты более подробно сопоставлены в обзоре [13]. В настоящее время измерения поверхностных сил стали достаточно рутинными экспериментами [14, 15] благодаря развитию экспериментальных методов, в особенности атомно-силовой микроскопии.

Хорошее согласие с теорией Лифшица получено и при наличии жидких прослоек между твердыми поверхностями. На рис. 10.3 приведены данные [14], полученные для сил дисперсионного взаимодействия в воде в области расстояний менее 10 нм. Измерения проведены на скрещенных цилиндрах радиусом R , для которых теория дает (см. подразд. 10.1.3) следующее выражение для сил:

$$F_{ss}/R = -\frac{A_H^{131}}{6h_l^2}.$$

Из рис. 10.3 видно, что практически идеальное согласие между теорией и экспериментом достигается в области $h_l < 5$ нм. Константа Гамакера при

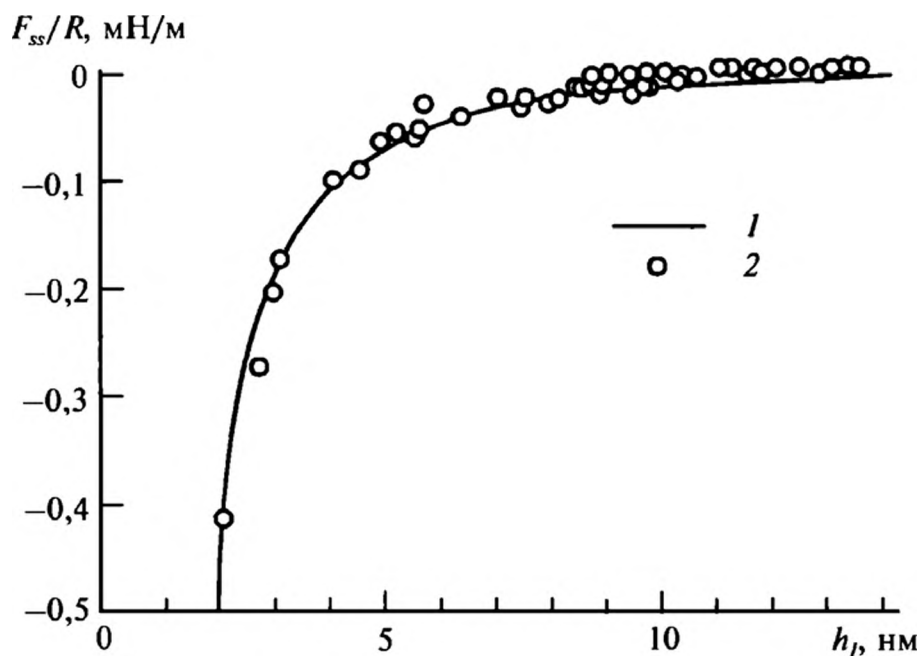


Рис. 10.3. Силы дисперсионного притяжения поверхностей слюды:

1 — теория; 2 — эксперимент

этом равна $A_{\text{H}}^{131} = 2,2 \times 10^{-22}$ Дж. При меньших расстояниях начинаются заметные отклонения от зависимости

$$F_{ss} \propto \frac{1}{h_l^2}.$$

Причина этого расхождения будет обсуждаться ниже, в разд. 10.5.

10.1.2. Жидкие прослойки

Приведенные выше формулы формально допускают возможность заполнения пространства между телами конденсированной фазой, то есть наличия жидких прослоек. При этом, однако, предполагается, что жидкие прослойки являются однородными. Выше мы на многочисленных примерах показали, что свойства жидкости вблизи поверхностей раздела жидкость/твердое тело или жидкость/газ за счет действия поверхностных сил, адсорбционных явлений и т. д. сильно изменены по сравнению со свойствами объемной жидкости. Эти граничные слои могут иметь достаточно большую толщину. Наличие таких слоев существенно изменяет свойства жидкостей, когда они выступают в качестве прослоек или образуют пленки. Это изменение свойств жидкостей в пленках и прослойках скажется и на силовом взаимодействии, обсуждавшемся выше. Мы рассмотрим изменение сил взаимодействия, связанное с наличием граничных слоев, несколько позже, а сейчас введем важное для поверхностных сил понятие расклинивающего давления.

Гиббсовская термодинамика неявно предполагает, что когда у нас имеются близко расположенные межфазные поверхности, то граничные слои остаются неизменными, то есть не происходит перекрытия граничных слоев (рис. 10.4). Если граничные слои не перекрываются, то давление в центральной части пленки совпадает с внешним давлением в объемной фазе и при сближении поверхностей работа не совершается. При перекрытии граничных слоев гидростатическое давление в пленке уже будет отличаться от объемного. Дополнительное, по сравнению объемным, давление было предложено [16] называть расклинивающим. Это дополнительное давление может иметь любой знак. При положительном расклинивающем давлении прослойка стремится растолкнуть поверхности, а при отрицательном — утон-

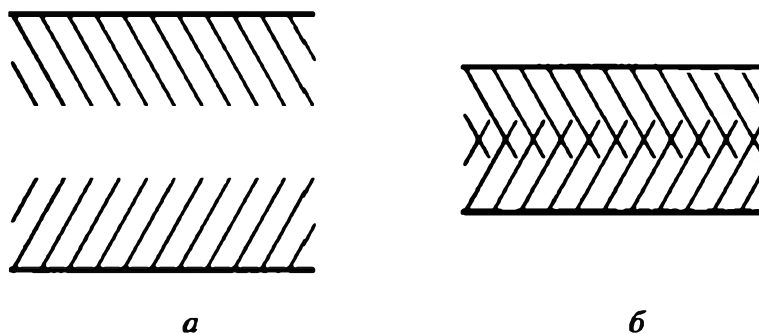


Рис. 10.4. Модель Гиббса тонких пленок (а) и перекрывающиеся граничные слои (б)



читься. В условиях термодинамического равновесия, которое может поддерживаться и действием внешних сил на взаимодействующие тела, расклинивающее давление $\Pi(h_l)$ рассматривается как новая термодинамическая переменная, равная разности между давлением p_l на поверхность прослойки и давлением p в объемной фазе, контактирующей с прослойкой:

$$\Pi(h_l) = p_l - p. \quad (10.11)$$

Расклинивающее давление играет принципиально важную роль в изучении свойств тонких пленок и коллоидных систем. Зависимость расклинивающего давления от толщины определяет устойчивость пленок и прослоек. Так, если

$$\frac{d\Pi(h_l)}{dh_l} < 0, \quad (10.12)$$

устойчивое равновесие в системе обеспечивается свойствами прослойки или пленки. Состояние прослойки (и системы в целом) будет неустойчивым, если

$$\frac{d\Pi(h_l)}{dh_l} > 0. \quad (10.13)$$

Как новая термодинамическая переменная расклинивающее давление входит в термодинамические соотношения для систем, содержащих межфазные поверхности. Характер появления расклинивающего давления определяется следующими рассуждениями. Представим себе систему, состоящую из нескольких фаз, в которой имеется тонкая жидкая прослойка толщиной h_l . Рассмотрим обратимое изменение состояния системы, заключающееся в приращении толщины прослойки на величину dh_l при постоянных температуре, химических потенциалах и внешнем давлении. При этом внешние силы, в отсутствие которых прослойка не могла бы находиться в состоянии равновесия, совершают работу

$$-A\Pi(h_l)dh_l, \quad (10.14)$$

где A — площадь прослойки. Эта работа должна равняться приросту $d\Omega$ большого термодинамического потенциала. Отсюда следует термодинамическое определение расклинивающего давления:

$$\Pi(h_l) = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial h_l} \right)_{T, p, \mu_i, A}. \quad (10.15)$$

В результате появления новой термодинамической переменной изменяются соотношения типа (1.11). Характер изменения этих соотношений мы покажем на примере большого термодинамического потенциала:

$$d\Omega = -SdT + Vdp - Ad\gamma - A\Pi dh_l - Nd\mu. \quad (10.16)$$

Термодинамика поверхностных явлений, учитывающая конечность толщины граничных слоев, была в основном разработана в работах Дерягина и его школы [7, 17, 18]. Способы измерения расклинивающего давления описаны в [7, 18].

Как видно из содержания предыдущих глав, особые свойства граничных слоев могут определяться различными факторами — наличием двойного электрического слоя, изменением структуры жидкости, адсорбции низкомолекулярных веществ, поверхностно-активных веществ, полимеров и т. д. В определенных случаях разные факторы могут действовать одновременно. В первом приближении предполагается, что действие разных факторов является аддитивным. В соответствии с этим полное расклинивающее давление подразделяется на ряд составляющих:

$$P(h_l) = P_e(h_l) + P_m(h_l) + P_s(h_l) + P_a(h_l) + P_c(h_l) + P_{el}(h_l), \quad (10.17)$$

где $P_e(h_l)$ — ионно-электростатическая составляющая расклинивающего давления, связанная с перекрытием диффузных частей двойных электрических слоев; $P_m(h_l)$ — молекулярная составляющая, обусловленная силами дисперсионного взаимодействия, рассмотренными в предыдущем разделе, и обусловленная перекрытием зон распространения флуктуационных электромагнитных полей; $P_s(h_l)$ — структурная составляющая расклинивающего давления, вызванная перекрытием граничных слоев с измененной, по сравнению с объемной фазой, структурой; $P_a(h_l)$ — адсорбционная составляющая, связанная с перекрытием диффузных адсорбционных слоев нейтральных молекул в неионных растворах; $P_c(h_l)$ — стерическая составляющая, обусловленная «стерическим» взаимодействием адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ и полимеров; $P_{el}(h_l)$ — электронная составляющая. Это далеко не полный список различных составляющих расклинивающего давления, основные из которых будут рассмотрены в нижеследующих разделах.

Разбиение в формуле (10.17), как же говорилось, является приближенным, поскольку возможно взаимное влияние различных факторов. Так, например, достаточно очевидно, что адсорбция скажется и на структуре жидкости, и на дисперсионном взаимодействии. На дисперсионное взаимодействие оказывает влияние и присутствие ионных атмосфер вблизи межфазных поверхностей. Тем не менее разбиение в формуле (10.17) оказывается полезным, особенно при интерпретации экспериментальных данных.

10.1.3. Искривленные границы фаз

Приведенные выше формулы получены для плоских поверхностей раздела фаз. Плоские межфазные поверхности практически не встречаются в природе, поэтому возникает проблема расчета поверхностных сил для искривленных межфазных поверхностей. Можно сказать, что в общем случае эта задача еще не решена, поэтому для перехода от результатов, полученных для плоских поверхностей, к силам для искривленных поверхностей требует-



ся использовать некоторые приближения. Наиболее удачным и широко используемым является предложенный Дерягиным [19] метод перехода от взаимодействия плоских поверхностей к взаимодействию искривленных поверхностей. В этом подходе сила взаимодействия представляется в виде двух сомножителей, один из которых зависит только от кривизны межфазных поверхностей, а другой — от природы силы. Не останавливаясь на деталях вычислений, которые можно найти в [7], приведем окончательный результат. Сила и потенциал взаимодействия двух сфер радиусами R_1 и R_2 имеют вид:

$$\begin{aligned} F_{sf} &= 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} W_{sf}(h_0), \\ U_{sf} &= 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \int_{h_0}^{\infty} W_{sf}(h) dh, \end{aligned} \quad (10.18)$$

где h_0 — минимальное расстояние между поверхностями; $W_{sf}(h_0)$ — взятая с обратным знаком удельная (на единицу поверхности) работа равномерного изотермического удаления на бесконечное расстояние друг от друга двух плоских поверхностей, первоначально находившихся на расстоянии h_0 . Эта работа связана очевидным соотношением с расклинивающим давлением

$$W_{sf}(h_0) = \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh. \quad (10.19)$$

Для двух цилиндров радиусами R_1 и R_2 , соприкасающихся боковыми поверхностями, оси которых составляют между собой угол β , соответствующие выражения таковы:

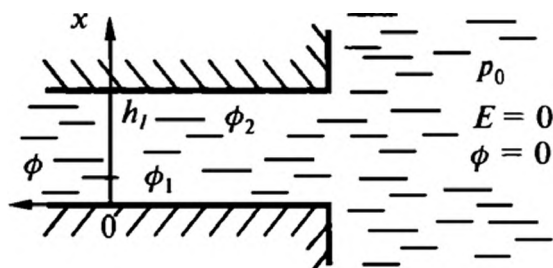
$$\begin{aligned} F_{sf} &= 2\pi \frac{\sqrt{R_1 R_2}}{\sin \beta} W_{sf}(h_0), \\ U_{sf} &= 2\pi \frac{\sqrt{R_1 R_2}}{\sin \beta} \int_{h_0}^{\infty} W_{sf}(h) dh. \end{aligned} \quad (10.20)$$

Эти формулы достаточно широко используются при исследовании коллоидных систем, поскольку позволяют моделировать взаимодействие между микроскопическими коллоидными частицами в лабораторных условиях на макроскопических телах.

10.2. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

Электростатическая составляющая расклинивающего давления возникает как результат перекрытия диффузных атмосфер двойных электрических слоев, формирующихся у межфазных поверхностей. Если диффузные части имеют одинаковый по знаку заряд, то поверхности отталкиваются, в

Рис. 10.5. Тонкая пленка, граничащая с объемной фазой



противоположном случае — притягиваются. Ясно, что электростатическая составляющая проявляется только в системах, в которых есть свободно распределенные в жидкой пленке заряды. К таким системам относятся растворы электролитов.

Рассмотрим прослойку между двумя поверхностями, имеющими потенциалы ϕ_1 и ϕ_2 , граничащую с объемной фазой (рис. 10.5). Определим избыточное (расклинивающее) давление, возникающее в прослойке при сближении поверхностей. Существует несколько способов расчета этой величины [7]. Мы рассмотрим подход, основанный на принципах гидростатики и электростатики. Условие равновесия жидкого диэлектрика, находящегося в электрическом поле, выглядит следующим образом [20]:

$$\text{grad } p + q \text{ grad } \phi + \frac{1}{8\pi} \text{grad} \left(E^2 \frac{\partial \epsilon_0}{\partial \rho_l} \rho_l \right) = 0, \quad (10.21)$$

где E — напряженность электрического поля; q — плотность заряда.

Второе слагаемое представляет собой силу, действующую на объемный заряд, а третье слагаемое — электрострикционный член. Проведем интегрирование уравнения (10.21) по некоторому пути, идущему из объемной фазы в область прослойки. Примем, что в объемной фазе отсутствуют электрические поля: $\phi = 0$, $E = 0$, $p = p_0$. При интегрировании учтем, что в первом и третьем слагаемых фактически идет интегрирование полных дифференциалов, и перейдем во втором слагаемом от интегрирования по пути к интегрированию по потенциалу. В результате получаем

$$p - p_0 + \int_0^\phi q d\phi + \frac{1}{8\pi} E^2 \frac{\partial \epsilon_0}{\partial \rho_l} \rho_l = 0. \quad (10.22)$$

Рассмотрим теперь уравнение (10.21) в области пленки, удаленной от ее края. Тогда давление, потенциал и напряженность поля будут зависеть только от нормальной к поверхности пленки координаты x , причем потенциал и плотность заряда связаны уравнением Пуассона:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{4\pi q}{\epsilon_0}. \quad (10.23)$$

Применяя это соотношение, можно записать уравнение (10.21) для области пленки в следующем виде:

$$\frac{d}{dx} \left[p - \frac{\epsilon_0 E^2}{8\pi} + \frac{E^2}{8\pi} \frac{\partial \epsilon_0}{\partial \rho_l} \rho_l \right] = 0, \quad (10.24)$$



где мы воспользовались связью между потенциалом и электрическим полем

$$E = -\frac{d\phi}{dx}.$$

Уравнение (10.24) просто показывает, что давление в нормальном к поверхности направлении всюду в пленке постоянно

$$p_n \equiv p(x, h_l) - \frac{\epsilon_0 E^2(x, h_l)}{8\pi} + \frac{E^2(x, h_l)}{8\pi} \frac{\partial \epsilon_0}{\partial \rho_l} \rho_l = \text{const}, \quad (10.25)$$

то есть зависит только от толщины пленки, но не зависит от x .

С помощью уравнений (10.22) и (10.25) находим в соответствии с определением расклинивающего давления следующее выражение:

$$\Pi_e(h_l) = p_n - p_0 = -\int_0^{\phi} q d\phi - \frac{E^2}{8\pi}. \quad (10.26)$$

Рассмотрим частный случай. Пусть две поверхности имеют одну и ту же природу. Тогда $\phi_1 = \phi_2$ и распределение потенциала симметрично относительно центра пленки. При этом в центре пленки $\phi = \phi_m$ и $E = 0$. Это приводит к следующему выражению для расклинивающего давления:

$$\Pi_e(h_l, \phi_m) = -\int_0^{\phi_m} q d\phi. \quad (10.27)$$

Теперь необходимо установить зависимость $q(\phi)$, которая следует из бoльцмановского распределения концентраций ионов. Для несимметричного электролита имеем

$$q = e \left[z_1 n_1 \exp\left(\frac{z_1 e \phi}{k_B T}\right) - z_2 n_2 \exp\left(\frac{z_2 e \phi}{k_B T}\right) \right], \quad (10.28)$$

где z_1, z_2 — валентности противоионов и коионов; n_1, n_2 — их числовые концентрации и из условий электронейтральности следует соотношение $z_1 n_1 = z_2 n_2$. Подстановка зависимости (10.28) в формулу (10.27) приводит к следующему выражению для расклинивающего давления:

$$\begin{aligned} \Pi(\phi_m) &= \frac{k_B T}{2} (z_1 n_1 + z_2 n_2) \left[\frac{1}{z_1} \exp\left(\frac{e z_1 \phi_m}{k_B T}\right) + \frac{1}{z_2} \exp\left(\frac{e z_2 \phi_m}{k_B T}\right) - \frac{1}{z_1} - \frac{1}{z_2} \right] = \\ &= \frac{k_B T}{2} (z_1 n_1 + z_2 n_2) f_d(\phi_m). \end{aligned} \quad (10.29)$$

В случае симметричного электролита $z_1 = z_2 = z$, $n_1 = n_2 = n$, а

$$\Pi(\phi_m) = 2n k_B T \left[\text{ch}\left(\frac{e z \phi_m}{k_B T}\right) - 1 \right]. \quad (10.30)$$

На практике представляет интерес не зависимость $\Pi(\phi_m)$, а характер изменения расклинивающего давления с толщиной пленок. Зависимость $\Pi(h_l)$ уже определяется граничными условиями, поставленными на твердых поверхностях. При этом должно быть обеспечено условие электронейтральности системы, то есть избыточный заряд в объеме пленки должен в точности равняться заряду поверхностей. Заряд в пленке электролита, ограниченной поверхностью и плоскостью симметрии, легко находится интегрированием уравнения Пуассона (10.23) после его умножения на $\frac{d\phi}{dx}$. Имеем соответственно для левой и правой частей

$$\int_{h_l/2}^x \frac{d^2\phi}{dx^2} \frac{d\phi}{dx} dx = \frac{1}{2} \int_0^x d \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{d\phi(x)}{dx} \right)^2; \quad (10.31)$$

$$\int_{h_l/2}^x q(x) \frac{d\phi}{dx} dx = \int_{\phi_m}^{\phi(x)} q(x) d\phi = \frac{4\pi e (z_1^2 n_1 + z_2^2 n_2)}{\varepsilon_0 (z_1 + z_2)} [f_d(\phi) - f_d(\phi_m)],$$

где мы воспользовались вышеприведенными соотношениями. Приравнявая написанные выражения, получаем

$$\frac{d\phi}{dx} = -\kappa_D \frac{k_B T}{e} \sqrt{\frac{1}{(z_1 + z_2)}} [f_d(\phi) - f_d(\phi_m)], \quad (10.32)$$

где κ_D — обратный дебаевский радиус экранирования (см. гл. 3). Теперь легко рассчитать заряд в пленке:

$$q_f = \frac{\varepsilon_0}{4\pi} \int_0^{h_l/2} \frac{d^2\phi}{dx^2} dx = -\frac{\varepsilon_0}{4\pi} \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=0} =$$

$$= \frac{\varepsilon_0 k_B T \kappa_D}{4\pi e} \sqrt{\frac{2}{z_1 + z_2}} [f_d(\phi_1) - f_d(\phi_m)]. \quad (10.33)$$

Наконец, связь между потенциалами и толщиной пленки получается после интегрирования уравнения (10.32):

$$\frac{\kappa_D h_l}{2} = \frac{e}{k_B T} \sqrt{\frac{z_1 + z_2}{2}} \int_{\phi_m}^{\phi_1} \frac{d\phi}{\sqrt{f_d(\phi) - f_d(\phi_m)}}. \quad (10.34)$$

Для однозначного определения расклинивающего давления при заданном составе раствора необходимо также установить или задать связь между потенциалом поверхности и зарядом

$$\sigma_s = \sigma_s(\phi_1).$$

Тогда совокупность уравнений (10.29), (10.33) и (10.34) позволяет найти зависимость $\Pi_e(h_l)$.



В общем виде установить зависимость расклинивающего давления от толщины пленки достаточно сложно, поэтому мы рассмотрим предельные случаи. При высоком потенциале поверхности

$$\frac{e\phi_1}{k_B T} \gg 1$$

и малом расстоянии между поверхностями $\kappa_D \ll 1$ можно получить следующее выражение для электростатической составляющей расклинивающего давления для симметричного электролита:

$$P_e(h_l) = \frac{\pi^2 n k_B T}{2z(\kappa_D h_l)^2}, \quad (10.35)$$

из которого видно, что расклинивающее давление растет обратно пропорционально второй степени толщины пленки с ее уменьшением.

Для больших расстояний между поверхностями в этом случае имеем выражение:

$$P_e(h_l) = 64 n k_B T \operatorname{th}^2 \left(\frac{ze\phi_1}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa_D h_l), \quad (10.36)$$

которое показывает, что на больших расстояниях электростатическое расклинивающее давление убывает с расстоянием экспоненциально. Такой ход зависимости расклинивающего давления считается общепринятым для электростатической составляющей.

Для малых потенциалов поверхности пленки

$$\frac{e\phi_1}{k_B T} \ll 1$$

можно получить следующее приближенное выражение:

$$P_e(h_l) = \frac{\epsilon_0 \kappa_D^2 \phi_1^2}{8\pi \operatorname{ch}^2(\kappa_D h_l/2)}. \quad (10.37)$$

Другие предельные выражения для различных электролитов приведены и подробно обсуждаются в [7].

В заключение данного раздела рассмотрим выражения для расклинивающего давления, полученные путем линеаризации уравнения Пуассона, то есть формально для малых потенциалов. Расклинивающие давления для случаев постоянного потенциала P_e^ϕ и заряда поверхности P_e^σ имеют вид:

$$\begin{aligned} P_e^\phi &= \frac{(z_1 + z_2)(z_1 n_1 + z_2 n_2) k_B T}{4 \operatorname{ch}^2(\kappa_D h_l/2)} \left(\frac{e\phi_1}{k_B T} \right)^2, \\ P_e^\sigma &= \frac{(z_1 + z_2)(z_1 n_1 + z_2 n_2) k_B T}{4 \operatorname{sh}^2(\kappa_D h_l/2)} \left(\frac{e\phi_\infty}{k_B T} \right)^2, \end{aligned} \quad (10.38)$$

где ϕ_∞ — потенциал одиночного слоя (то есть потенциал поверхности бесконечно разделенных пластин).

Здесь следует заметить, что второе уравнение (10.38), хотя оно дает правильный ход расклинивающего давления на малых расстояниях

$$\Pi_e^\sigma \propto \frac{1}{h_l^2},$$

формально является неприменимым, поскольку в этом случае неограниченно возрастает и потенциал $\phi_m = \phi_\infty / \text{sh}(\kappa_D h_l / 2)$, и линеаризация уравнения Пуассона становится незаконной. Это выражается, в частности, в том, что при формально правильной зависимости расклинивающего давления от расстояния теряется его зависимость от потенциала поверхности.

При больших расстояниях между пластинами, $\kappa_D h_l \gg 1$, различие между расклинивающими давлениями, отвечающими постоянному потенциалу и заряду поверхности, как видно из уравнения (10.38), несущественно. Соответствующее выражение может быть представлено в виде

$$\Pi_e = (z_1 + z_2)(z_1 n_1 + z_2 n_2) k_B T \left(\frac{e \phi_1}{k_B T} \right)^2 \exp(-\kappa_D h_l), \quad (10.39)$$

при этом потенциал поверхности можно считать равным потенциалу одиночного слоя.

Это выражение довольно часто используется для оценок электростатической составляющей расклинивающего давления при любых расстояниях и потенциалах поверхности. Вносимая при этом ошибка не слишком велика, если фиксированным остается потенциал поверхности. Если же фиксирован заряд поверхности, то на малых расстояниях $\kappa_D h_l < 1$ наблюдается заметное расхождение расклинивающих давлений, найденных при разных граничных условиях на поверхности. На рис. 10.6 показан ход безразмерной электростатической составляющей $\Pi_e / (4nk_B T)$ от $\kappa_D h_l$. Видно, что заметное различие наблюдается для значений $\kappa_D h_l < 1$.

Отметим, что условия постоянства потенциала или заряда поверхности являются приближенными. Дело в том, что в реальных условиях при сближении поверхностей их потенциалы и заряды, вообще говоря, не остаются неизменными: может происходить десорбция ионов, вызванная влиянием электрического поля противоположных поверхностей. Заметное влияние поверхностей начинается при $\kappa_D h_l < 1$. Расчеты, проведенные в условиях, близких к реаль-

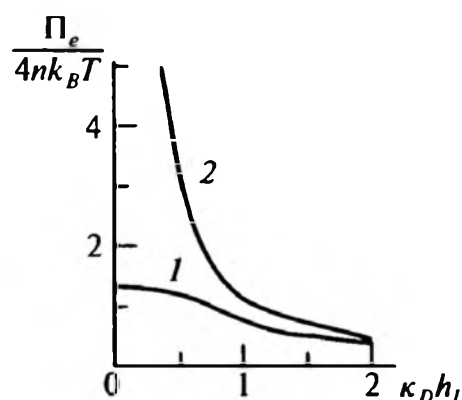


Рис. 10.6. Зависимости безразмерного расклинивающего давления при постоянном потенциале (1) и заряде поверхности (2). Потенциал одиночной поверхности принят равным 50 мВ



ным, когда фиксируется химический потенциал ионов, показывают, что постоянство потенциала больше соответствует действительности. По этой причине в практических расчетах часто используется именно это условие. Заряд может оставаться постоянным, если энергия адсорбции очень велика, когда влияние поля противоположной поверхности оказывается малосущественным. Этот случай достаточно редко встречается на практике.

10.3. ПОТЕНЦИАЛ ДЛФО (МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩИЕ)

Молекулярная (дисперсионная) и электростатическая составляющие расклинивающего давления лежат в основе наиболее известной теории устойчивости коллоидов — теории ДЛФО (Дерягина—Ландау—Фервея—Овербека). Эта теория позволила количественно объяснить устойчивость лиофобных коллоидов и роль добавок электролитов в потере их устойчивости [17]. Леофобными называют коллоиды, частицы которых слабо взаимодействуют с дисперсионной средой, и взаимодействие между частицами определяется только электростатической и дисперсионной составляющими.

Расчет сил взаимодействия между частицами проводится при этом по формулам (10.18) и (10.19) по известным зависимостям расклинивающего давления от расстояния. В некоторых случаях [14, 15] для перехода от плоских к сферическим поверхностям применяют и более строгие и трудоемкие расчеты. Для одинаковых сферических частиц радиусом R часто используют потенциалы молекулярного и электростатического взаимодействия следующего вида:

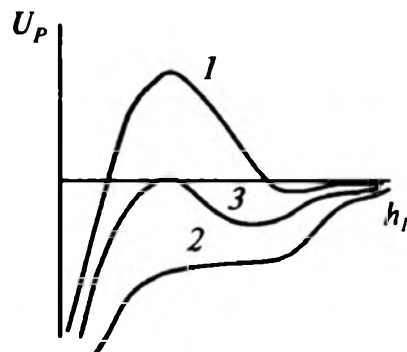
$$U_{pm} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{h_l^2 + 4Rh_l} + 2 \frac{R^2}{(2R + h_l)^2} + \ln \left(1 - \frac{4R^2}{(2R + h_l)^2} \right) \right], \quad (10.40)$$

$$U_{pe} = \varepsilon_0 R \phi_1^2 \frac{R + h_l}{2R + h_l} \ln \left[1 + \frac{R \exp(-\kappa_D h_l)}{R + h_l} \right], \quad (10.41)$$

где h_l — расстояние между поверхностями сфер. Здесь формула (10.41) формально отвечает случаю малых потенциалов. Для больших потенциалов и расстояний между сферами вместо выражения (10.41) применяют выражение, полученное методом Дерягина из формулы (10.36), которое пригодно для постоянных потенциалов и зарядов частиц:

$$U_{pe} = \frac{8\varepsilon_0 R (k_B T)^2}{e^2 z^2} \operatorname{th}^2 \left(\frac{ze\phi_1}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa_D h_l). \quad (10.42)$$

Рис. 10.7. Три возможных хода потенциала взаимодействия между частицами



Сумму потенциалов электростатического и дисперсионного взаимодействий иногда называют потенциалом ДЛФО. Его характерный ход представлен на рис. 10.7. Он определяется следующими факторами. На больших расстояниях электростатический потенциал спадает экспоненциально, а потенциал дисперсионного взаимодействия — по степенному закону. Поэтому на больших расстояниях частицы притягиваются. При сближении частиц начинают перекрываться диффузные части их двойных слоев, что при определенном соотношении параметров может привести к отталкиванию частиц. Наконец, на малых расстояниях снова превалирует дисперсионное притяжение между частицами, поскольку соответствующий потенциал притяжения увеличивается быстрее, чем растет отталкивание даже в случае постоянного заряда (сравним выражения (10.5) и (10.35)).

Первая кривая на рис. 10.7 показывает, что при определенном наборе параметров системы имеется потенциальный барьер, препятствующий сближению частиц на малые расстояния. В этом случае коллоидная дисперсия будет устойчивой, то есть частицы не слипаются (мы не рассматриваем возможность нахождения частиц в дальнем минимуме потенциала, который обычно не очень глубок). Второй кривой отвечает случай неустойчивых дисперсий, поскольку здесь притяжение полностью превалирует над отталкиванием. Наконец, третья кривая является пограничной, она соответствует условиям, при которых коллоидная система теряет устойчивость.

Наиболее простой способ изменения устойчивости коллоидной системы связан с добавлением в раствор электролита. При этом уменьшается дебаевский радиус, а отталкивание между ионными атмосферами начинается с малых расстояний, когда дисперсионное притяжение становится значительным и электростатических сил уже недостаточно для обеспечения устойчивости коллоидной системы.

Исходя из приведенных выше соотношений, Дерягин и Ландау получили выражение для критической концентрации электролита n_c , вызывающей быструю коагуляцию (агрегацию) частиц:

$$n_c = B \frac{\epsilon_0^3 (k_B T)^5}{A_H^2 e^6 z^6}, \quad (10.43)$$

где B — числовой коэффициент, слабо зависящий от валентности иона z .

Соотношение (10.43) представляет собой известный «закон z^6 » или правило Шульце—Гарди, согласно которому отношение критических концентраций электролитов пропорционально отношению зарядов их ионов в шестой степени. В табл. 10.2 приведены данные по критическим концентрациям электролита для некоторых зольей.

Таблица 10.2. Средние значения критических концентраций (ммоль/л) и их отношений для различных зольей

z ионов	Золь Au	Отно- шение	Золь AgI	Отно- шение	Золь As_2S_3	Отно- шение	Теоретичес- кое отноше- ние z^{-6}
1	24	1	142	1	56	1	1
2	0,38	0,016	2,43	0,017	0,69	0,013	0,016
3	0,006	0,0003	0,068	0,005	0,091	0,0017	0,0013
4	0,0009	0,00004	0,013	0,0001	0,090	0,0017	0,00024

Видно, что экспериментальные данные достаточно хорошо следуют закону z^6 . Наблюдаемые отклонения вполне можно объяснить использованными при выводе соотношения (10.43) приближениями. Нужно также отметить, что чисто лиофобные коллоиды являются некоторой идеализацией. В реальных системах, помимо электростатических и дисперсионных, действуют и другие силы, дающие определенный вклад в расклинивающее давление и в устойчивость коллоидных систем. К рассмотрению этих сил мы и переходим.

10.4. АДСОРБЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ

Взаимодействие растворенных молекул с граничными поверхностями приводит, как мы видели выше, к их неравномерному распределению. В граничных слоях концентрация растворенного вещества может быть выше или ниже по сравнению с объемным значением. Поскольку потенциал взаимодействия молекул с поверхностью является достаточно протяженным, то протяженными будут и слои с измененной концентрацией растворенного вещества. При перекрытии этих граничных слоев в тонких пленках возникает адсорбционное расклинивающее давление. Понятие об адсорбционной составляющей расклинивающего давления было введено в работах Дерягина и Чураева [21, 22].

Формально к адсорбционной составляющей можно отнести и так называемую стерическую составляющую, которая возникает при перекрытии адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ и полимеров. Однако для этих систем уже устоявшимся является понятие стерического взаимодействия, которое мы рассмотрим отдельно.

Перепишем выражение (10.16) для большого термодинамического потенциала тонкой прослойки при постоянных температуре и давлении в системе в виде

$$d\Omega = -A\Pi dh_l - \Gamma_l d\mu,$$

(10.44)

где под адсорбцией Γ , подразумевается избыток растворенного вещества в прослойке, связанный с адсорбцией на двух межфазных поверхностях. Используя равенство

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \mu}\right)_{h_l} = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial \Gamma_l}{\partial h_l}\right)_{\mu}, \quad (10.45)$$

получаем следующее выражение для расклинивающего давления:

$$\Pi(h_l) = \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\mu} \left(\frac{\partial \Gamma_l}{\partial h_l}\right)_{\mu} d\mu + \Pi_0(h_l), \quad (10.46)$$

где $\Pi_0(h_l)$ — расклинивающее давление в прослойке чистого растворителя, которому отвечает химический потенциал растворенного вещества $\mu = -\infty$ (при $c = 0$). Первое слагаемое в правой части выражения (10.46) представляет собой адсорбционную составляющую расклинивающего давления.

Ниже мы будем использовать предположение об идеальном растворе, что позволяет записать для химического потенциала выражение:

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln c_{\infty},$$

где c_{∞} — концентрация растворенного вещества в объемной фазе, и представить адсорбционную составляющую в виде

$$\Pi_a(h_l) = \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\mu} \left(\frac{\partial \Gamma_l}{\partial h_l}\right)_{\mu} \frac{dc_{\infty}}{c_{\infty}} d\mu. \quad (10.47)$$

Величина Γ_l/A может быть выражена через концентрацию $c(x)$ растворенного вещества в прослойке

$$\frac{\Gamma_l}{A} = \frac{1}{v_m} \int_{\delta}^{h_l - \delta} (c(x) - c_{\infty}) dx, \quad (10.48)$$

где v_m — молекулярный объем растворенного вещества, расстояние x отсчитывается от одной из поверхностей и интегрирование ведется вне пределов толщины монослоев δ , поскольку рассматривается вклад только от диффузной части адсорбционных слоев.

Для расчета профиля концентрации растворенного вещества в прослойке $c(x)$ необходимо знать эффективный потенциал взаимодействия молекул с твердыми поверхностями. Это довольно сложная задача, поскольку, строго говоря, следует принимать во внимание неоднородность прослойки. После расчета потенциала взаимодействия молекул $U_{sa}(x)$ с поверхностями профиль концентрации можно найти из распределения Больцмана:

$$c(x) = c_{\infty} \exp \left[-\frac{U_{sa}(x)}{k_B T} \right],$$



после чего нахождение адсорбционной составляющей расклинивающего давления становится чисто технической задачей. Различные подходы к нахождению потенциала $U_{sa}(x)$ описаны в [7]. Мы рассмотрим простейшую ситуацию, когда жидкая прослойка заключена между двумя телами одинаковой природы (тогда распределение концентрации является симметричным), а для потенциала $U_{sa}(x)$ используем обобщенную на данный случай форму, определенную в гл. 7:

$$U_{sa}(x) = -\frac{A_{sa}}{x^3} - \frac{A_{sa}}{(h_l - x)^3}, \quad (10.49)$$

где A_{sa} — некоторая постоянная, расчет которой представляет собой самостоятельную сложную задачу.

Если ограничиться приближением $U_{sa} \ll k_B T$, то распределение концентрации, как нетрудно видеть, можно представить следующим образом:

$$\frac{c(x) - c_\infty}{c_\infty} = \frac{A_{sa}}{k_B T x^3} + \frac{A_{sa}}{k_B T (h_l - x)^3}. \quad (10.50)$$

Расчет величины адсорбции проводится просто, поскольку интегралы в формуле (10.48) легко вычисляются, и для адсорбционной составляющей расклинивающего давления можно получить выражение:

$$P_a = \frac{2c_\infty A_{sa}}{v_m (h_l - \delta)^3}. \quad (10.51)$$

Как видно из этого уравнения, при положительной величине параметра A_{sa} адсорбционная составляющая расклинивающего давления является положительной. То есть положительная адсорбция создает дополнительные силы отталкивания между поверхностями.

Использованное приближение $U_{sa} \ll k_B T$ предполагает малость изменения концентрации растворенного вещества в прослойке. Поэтому для расчета адсорбционной составляющей привлекают макроскопический подход, рассмотренный в первом разделе данной главы, и за величину адсорбционной составляющей берут [7] разность дисперсионных сил притяжения твердых тел, разделенных однородным раствором с объемной концентрацией и чистым растворителем. Тогда разложение в ряд по концентрации константы Гамакера (фактически диэлектрических проницаемостей) сразу приводит к следующей величине расклинивающего давления:

$$P_a = \frac{\hbar c_\infty}{2\pi^2 h_l^3} \int_0^\infty \frac{\partial \epsilon_s(i\xi)}{\partial c} \frac{\epsilon_2(i\xi) [\epsilon_2(i\xi) - \epsilon_1(i\xi)]}{[\epsilon_2(i\xi) + \epsilon_1(i\xi)]^3} d\xi, \quad (10.52)$$

где $\epsilon_s(i\xi)$ — диэлектрическая проницаемость раствора, $\epsilon_1(i\xi)$ — чистого растворителя, $\epsilon_2(i\xi)$ — твердых тел, ограничивающих жидкую прослойку.

Знак расклинивающего давления определяется знаками разности $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ и производной $\partial\varepsilon_s/\partial c$. Если растворенное вещество более полярно, чем растворитель, $\partial\varepsilon_s/\partial c > 0$, а растворитель менее полярен, чем материал твердых тел, $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, то адсорбционная составляющая расклинивающего давления положительна и возникают дополнительные силы отталкивания между поверхностями.

Отметим следующее важное обстоятельство. Хотя формулы (10.51) и (10.52) предсказывают примерно одни и те же эффекты и одинаковые зависимости расклинивающего давления от толщины прослойки, они, строго говоря, описывают разные эффекты. Формула (10.52) характеризует изменение расклинивающего давления при замене чистого растворителя раствором. При этом распределение концентрации растворенного в прослойке вещества предполагается однородным, то есть потенциал $U_{sa} = 0$. Поэтому, в принципе, формула (10.52) не связана с адсорбционными процессами. Формула же (10.51) при $U_{sa} = 0$ дает нулевую величину расклинивающего давления. Она фактически определяет добавочный к (10.52) вклад, связанный с перекрытием граничных адсорбционных слоев.

Если потенциал взаимодействия молекул растворенного вещества с твердыми поверхностями не мал, то расчет адсорбционной составляющей можно провести лишь приближенно. Результат расчетов может быть представлен в виде [7]

$$P_a = \frac{2c_\infty k_B T}{v_m} \exp\left(\frac{9A_{sa}}{k_B T h_l^3}\right) - \frac{c_\infty k_B T}{v_m} \left[\exp\left(\frac{16A_{sa}}{k_B T h_l^3}\right) + 1 \right]. \quad (10.53)$$

Направленность действия адсорбционной составляющей расклинивающего давления при малых и больших значениях потенциала U_{sa} принципиально не различается. Исключение составляет одно обстоятельство. Если толщина пленок становится достаточно малой, но все же $h_l > 2\delta$, то второе слагаемое в выражении (10.53) может по абсолютной величине превысить первое слагаемое, тогда притяжение должно смениться отталкиванием. Здесь можно отметить следующее. Как показывают оценки [7], данная ситуация может наступить при условиях, которые вступают в противоречие с приближениями, использованными при выводе выражения (10.53), поэтому она вряд ли осуществится в реальных системах.

Отметим, что имеются определенные трудности в экспериментальном определении величины адсорбционной составляющей расклинивающего давления [7], поскольку при ее измерении идет наложение нескольких эффектов. Вместе с тем физическая природа этой составляющей достаточно очевидна, и эту составляющую необходимо принимать во внимание исследовании поверхностных явлений. Имеются также эксперименты, показывающие, что при устойчивости пленок повышается при замене чистого растворителя на раствор. К тому же, как уже говорилось, адсорбционная составляющая по своей природе близка к стерической составляющей, которая уже проявляется достаточно четко в реальных системах и в экспериментах.



10.5. СТРУКТУРНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ

Выше мы неоднократно отмечали, что вблизи межфазных поверхностей структура жидкости отличается от объемной. Имеется большое число экспериментальных подтверждений этого факта, основанных как на прямых измерениях структуры граничных слоев, так и на косвенных измерениях спектров ядерного магнитного резонанса, инфракрасных и ультрафиолетовых спектров молекул и т. д. На наличие граничных слоев с измененной структурой указывают и измерения расклинивающего давления в различных системах. Появление структурной составляющей расклинивающего давления имеет ясную физическую природу: она возникает как следствие перекрытия граничных слоев с измененной по сравнению с объемной фазой структурой. При возникновении такого перекрытия большой термодинамический потенциал начинает зависеть от толщины прослоек.

Впервые на возможность существования структурных поверхностных сил было указано в работе [23], где они рассматривались как силы третьего рода (в дополнение к электростатическим и молекулярным). Термин «структурные силы» был введен несколько позднее [24]. Со структурными силами связывают отклонения от теории ДЛФО при переходе к пленкам малой толщины в системах, где отсутствуют все другие составляющие расклинивающего давления, обсуждаемые в данной главе. Характер их проявления демонстрирует рис. 10.8, где приведены данные измерений сил отталкивания поверхностей стекла в $1,1 \times 10^{-2}$ М растворе NaCl. Видно, что при толщинах $h_l < 3$ нм силы, соответствующие теории ДЛФО в приближении постоянного заряда или потенциала, лежат ниже экспериментальных данных. Наличие сил отталкивания между гидрофильными поверхностями стекла говорит об увеличении прочности межмолекулярных связей в граничных слоях, что подтверждается экспериментами по измерению подвижности молекул в них: подвижность молекул падает, а время диэлектрической релаксации уменьшается почти на порядок.

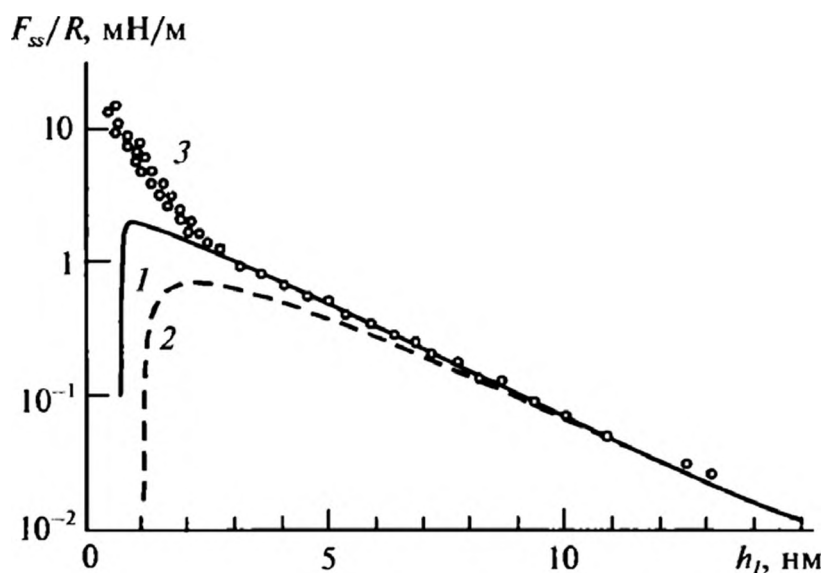


Рис. 10.8. Зависимости сил отталкивания от расстояния между поверхностями стекла в $1,1 \times 10^{-2}$ М водном растворе NaCl:

1, 2 — теория ДЛФО при постоянном заряде (1) и потенциале (2); 3 — эксперимент [25]

В большом числе экспериментов было показано [26], что структурная составляющая расклинивающего давления с хорошей степенью точности может быть описана зависимостью

$$\Pi_s(h_l) = K_{ss} \exp\left(-\frac{h_l}{\lambda_{ss}}\right), \quad (10.54)$$

где параметр K_{ss} характеризует величину структурных сил, а длина λ_{ss} — их дальноедействие.

Значения параметров K_{ss} и λ_{ss} для различных систем приведены в монографиях [7, 14, 27]. Они изменяются в пределах 10^5 — 10^7 Н/м² и 1—3 нм соответственно.

Строгой микроскопической теории структурных сил не создано до сих пор. Это связано со сложностью проблемы. Дело в том, что структурная составляющая может быть рассчитана только в рамках молекулярной теории жидкостей. Но расчет расклинивающего давления, исходя из базовых принципов теории жидкостей, представляет собой довольно сложную задачу [28] даже в случае простых систем. В случае же, относящемся к структурным силам, необходимо достаточно точно описывать межмолекулярные взаимодействия, учитывать влияние на них твердых поверхностей, а в случае воды, например, принимать во внимание влияние поверхности твердого тела на формирование водородных связей и т. д. Все это делает проблему микроскопического расчета структурных сил трудноразрешимой. По этой причине для этих целей наиболее часто привлекаются полуфеноменологические модели. Наиболее удачным оказался подход, предложенный в [29]. Он схож по своей сути с теорией Кана—Хилларда, рассматривавшейся в гл. 1. Обобщения этого подхода, учитывающие более тонкие эффекты, даны в [30, 31].

В теории [29] особенности структурной организации жидкостей описываются с помощью так называемого параметра порядка η . В случае линейных молекул этот параметр можно трактовать как среднюю ориентацию осей молекулы вдоль выделенного направления. В неупорядоченной среде этот параметр равен нулю, при полной ориентации молекул вдоль выделенного направления — единице. В общем случае под параметром порядка может пониматься любая характеристика среды (см., например, [32]). Марчелли и Радич [29] использовали для термодинамического потенциала пленки разложение по параметру порядка, предложенное Ландау в теории фазовых переходов второго рода [33]:

$$\hat{\omega}(x) = \hat{\omega}_0 + a\eta^2(x) + c\left(\frac{d\eta}{dx}\right)^2, \quad (10.55)$$

где $\hat{\omega}_0$ — локальный термодинамический потенциал объемной жидкости; a и c — некоторые постоянные. При этом предполагалось обычное условие

теории Ландау [33], согласно которому первый член разложения равен нулю. Чтобы учесть отличие объемных и поверхностных свойств, значение параметра порядка на поверхностях принимается заданным некоторой величине

$$\eta(h_l) = -\eta(0) = \eta_{ss}.$$

Избыточный термодинамический потенциал, приходящийся на единицу поверхности пленки, обладающей особым строением граничных слоев, может быть записан в виде:

$$\Omega_{ss} = \int_0^{h_l} [\hat{\omega}(x) - \hat{\omega}_0] dx = \int_0^{h_l} \left[a\eta^2(x) + c \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2 \right] dx. \quad (10.56)$$

Минимизируя функционал (10.56) обычным образом [34] при фиксированном значении параметра порядка на границе, получаем для него следующее уравнение:

$$c \frac{d^2\eta}{dx^2} - a\eta = 0, \quad (10.57)$$

решение которого при заданных граничных условиях имеет вид:

$$\eta(x) = \eta_{ss} \frac{\text{sh}[(x - h_l/2)/\lambda_{ss}]}{\text{sh}(h_l/2\lambda_{ss})}, \quad (10.58)$$

где λ_{ss} в данном случае равно $\lambda_{ss} = \sqrt{c/a}$.

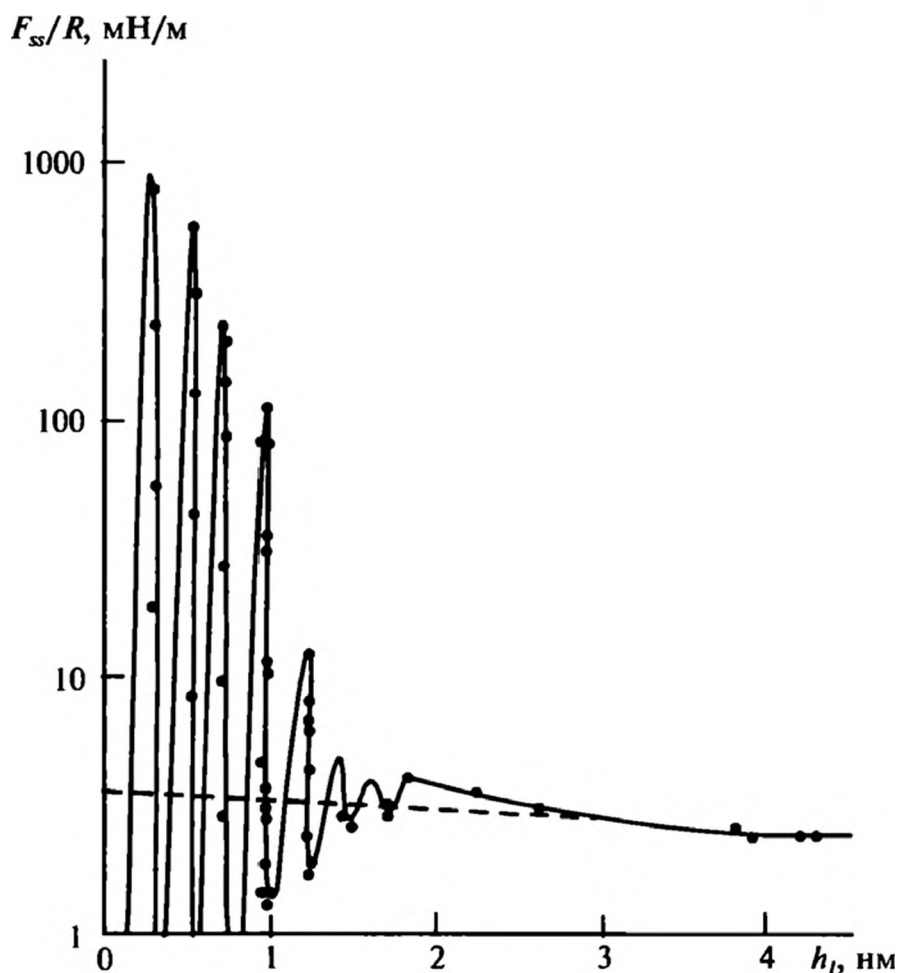
Расклинивающее давление $\Pi_s = -(\partial\Omega_{ss}/\partial h_l)_T$ легко находится с помощью выражения (10.56) и распределения параметра порядка (10.58). Простой расчет дает

$$\Pi_s(h_l) = \frac{a\eta_{ss}^2}{\text{sh}(h_l/\lambda_{ss})}. \quad (10.59)$$

Легко видеть, что выражение (10.59) при больших толщинах прослойки переходит в зависимость (10.54) с параметром $K_{ss} = 4a\eta_{ss}^2$. Для прослоек воды между слоями лецитина авторы [29] предложили значения $K_{ss} = 10^{10}$ Н/м², $\lambda_{ss} = 0,2$ нм.

Теория [29] не учитывает многих особенностей поведения структурных сил на малых расстояниях. Детальное исследование структурных сил на малых расстояниях [35] показало, что при толщинах прослоек меньше 2 нм наблюдаются сильные осцилляции структурной составляющей расклинивающего давления (рис. 10.9). Этот эффект связан со слоистой структурой воды в тонких прослойках. По мере сближения поверхностей из прослойки вытесняются не отдельные молекулы, а целые слои. Для возвращения системы в исходное состояние нужно растягивать пленку (то есть приклады-

Рис. 10.9. Осцилляции расклинивающего давления при вытеснении воды из пространства между поверхностями слюды в $1,1 \times 10^{-2}$ М водном растворе KCl [14]



вать отрицательные давления. Рисунок 10.9 показывает, что по мере сближения поверхностей для вытеснения слоев приходится прикладывать все большие давления, причем последний слой не удастся вытеснить даже при очень больших усилиях. Отметим, что такие осцилляции могут наблюдаться только для молекулярно гладких плоских поверхностей. При отсутствии молекулярной гладкости или искривлении поверхностей наблюдается сглаженная зависимость структурных сил типа представленной на рис. 10.8.

Как видно из формулы (10.59), величина структурной составляющей определяется значением параметра порядка на поверхности пленки. Параметр порядка естественно связать с характером взаимодействия молекул с твердыми поверхностями. Отталкивающие структурные силы проявляются в жидкостях, достаточно сильно притягивающихся к твердым поверхностям, или, как говорят, в случае гидрофильных поверхностей. Логично предположить, что по мере ослабления притяжения молекул к поверхностям или уменьшения гидрофильности поверхностей структурные силы будут ослабевать. Можно даже предположить, что при переходе от гидрофильных к гидрофобным поверхностям знак структурных сил может измениться. Возможность структурного отталкивания $P_s > 0$ и структурного притяжения $P_s < 0$ впервые обсуждалась Дерягиным и Чураевым [21]. Израелашвили и Пэшли [36] экспериментально подтвердили возможность притяжения между гидрофобизованными поверхностями слюды (слюда, покрытая монослоем бромидом цетилтриметиламмония). Такое взаимодействие в дальнейшем стали называть гидрофобным притяжением, а соответствующие силы — гидрофобными силами.



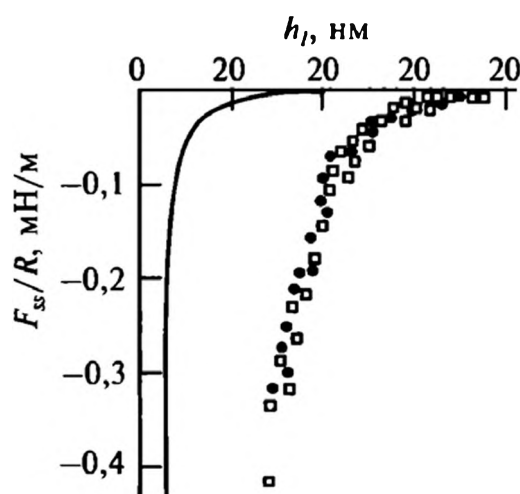
10.6. ГИДРОФОБНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ

Первые эксперименты по гидрофобному взаимодействию [36] показали, что гидрофобные силы спадают экспоненциально, то есть следуют закону (10.54), но с отрицательным значением параметра K_{ss} . Радиус действия сил, обнаруженных в [36], составлял около 2 нм. Авторы [36] связали наличие сил притяжения с гидрофобным эффектом, наблюдающимся в молекулярных системах: при растворении неполярных или гидрофобных молекул в воде, например, белков идет их агрегация [37]. Поскольку перенос молекулярных взаимодействий на макроскопические тела не всегда может быть осуществлен непосредственно, а полученный в [36] радиус действия гидрофобных сил оказался слишком мал, то эти результаты были восприняты с определенной степенью осторожности.

Интерес к исследованию гидрофобных сил резко возрос после появления работ Рабиновича и Дерягина [38] и Христенсона и Клаессона [39], в которых независимо были получены ожидаемые величины и радиус действия сил гидрофобного притяжения. В этих экспериментах использовались соответственно поверхности кремнезема, на которые из паровой фазы наносился слой диметилдихлорсилана, и поверхности слюды, покрытые по методу Ленгмюра—Блоджетт монослоями бромид диметилдиоктадециламмония. В обоих экспериментах для радиуса действия гидрофобных сил было получено значение 12–13 нм, а величина гидрофобных сил почти в 100 раз превосходила силы дисперсионного притяжения. В качестве примера на рис. 10.10 приведены результаты измерений гидрофобных сил, выполненных в [39].

В дальнейшем начались интенсивные исследования сил гидрофобного притяжения для различных систем. Результаты этих исследований суммированы в обзоре [40]. Особенно интенсивно эти взаимодействия стали изучаться после развития техники атомно-силовой микроскопии. В большом числе экспериментов было установлено, что для гидрофобных сил характерно наличие двух экспоненциально спадающих слагаемых

$$F_{ss}/R = C_{1s} \exp(-h_l/\lambda_{1s}) + C_{2s} \exp(-h_l/\lambda_{2s}), \quad (10.60)$$



где постоянные C_{1s} и C_{2s} отрицательны и по величине различаются более чем на два порядка, также на порядок могут различаться и длины затухания λ_{1s} и λ_{2s} .

Рис. 10.10. Силы гидрофобного притяжения между поверхностями слюды, покрытыми монослоями бромид диметилдиоктадециламмония [40]:

I — расчетные данные для дисперсионных сил

Характерные значения параметра C_{1s} лежат в диапазоне от $-0,1$ до $-0,4$ Н/м, а параметра C_{2s} — от -1 до -7 мН/м. Радиусы действия гидрофобных сил различаются чуть меньше: изменения λ_{1s} охватывают диапазон от 1 до 2 нм, а λ_{2s} изменяется от 4 до 20 нм [40]. При этом были установлены корреляции между величиной краевого угла и гидрофобными силами, действующими на малых расстояниях. Осцилляций гидрофобных сил на малых расстояниях обнаружено не было.

Несмотря на достаточно интенсивное исследование гидрофобных сил, их природа не выяснена до конца. Общепринятая в настоящее время точка зрения состоит в следующем. На малых расстояниях действие гидрофобного притяжения обусловлено снижением плотности воды у гидрофобных поверхностей. То есть первое слагаемое в формуле (10.60) имеет ту же природу, что и силы структурного отталкивания. Различие в знаке сил связано с отмеченным выше изменением типа упорядочения молекул вблизи гидрофобных поверхностей по сравнению с гидрофильными поверхностями. Это утверждение базируется в основном на величине параметра λ_{1s} : радиус действия сил в 1—2 нм хорошо согласуется с радиусом корреляции для объемной воды.

Дальнодействующей составляющей сил гидрофобного притяжения приписывают макроскопическую природу: считается, что она обусловлена появлением на гидрофобной поверхности микропузырьков газа, их коалесценцией и образованием менисков в области контакта поверхностей. Такие мениски могут появиться в результате кавитации в процессе разделения взаимодействующих поверхностей (рис. 10.11). Тогда в области газового мостика создается в соответствии с уравнением Лапласа пониженное давление

$$\Delta p = \gamma_{lv} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (10.61)$$

где γ_{lv} — поверхностное натяжение жидкости; R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны мениска. Пониженное давление и предопределяет притяжение поверхностей. Проведенные оценки (см. [26]) показывают, что для согласования эксперимента с данными представлениями необходимо наличие в жидкости микропузырьков размером 10—50 нм. Такие микропузырьки действительно наблюдались в воде [40, 41]. Следует отметить, что самопроизвольное образование полостей (пузырьков) в области контакта двух гидрофобных мезоскопических тел было обнаружено достаточно давно [42]. В этой работе «пузырек» формировался при контакте в ртути двух тел из стекла, которое не смачивается ртутью.



Рис. 10.11. Процесс формирования газового мостика при растяжении пленки, заключенной между гидрофобными поверхностями



10.7. СТЕРИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ

Если на поверхностях, разделенных жидкой прослойкой, адсорбированы молекулы поверхностно-активных веществ или полимеров, то между этими поверхностями начинают действовать так называемые стерические силы. Эти силы имеют чисто механическую природу и определяются наличием у адсорбированных молекул и полимеров собственного объема. Схематически эта ситуация показана на рис. 10.12. При сближении поверхностей на близкое расстояние хвосты молекул поверхностно-активных веществ чисто механически начинают отталкиваться. Энергетический барьер сближению поверхностей определяется механической прочностью монослоев или энергией их адсорбции. В случае полимеров при сближении поверхностей также проявляется эффект упругого отталкивания сжимающихся хвостов и петель, однако здесь есть и другие, зачастую доминирующие эффекты, зависящие от характера адсорбции полимера на твердых поверхностях.

Силы взаимодействия между поверхностями, покрытыми молекулами поверхностно-активных веществ или полимеров, рассчитываются на основе разных моделей, которые мы детально обсуждать не будем. Так, если для стабилизации частиц используется адсорбционные слои поверхностно-активных веществ или короткоцепочечных полимеров, то отталкивательное взаимодействие между частицами достаточно хорошо описывается введенным в [43] потенциалом, найденным для плотных монослоев в хорошем растворителе,

$$U_{st} = \frac{100 R \delta_s^2}{\pi h_f \sigma_{th}^3} k_B T \exp\left(\frac{-\pi h_f}{\delta_s}\right), \quad (10.62)$$

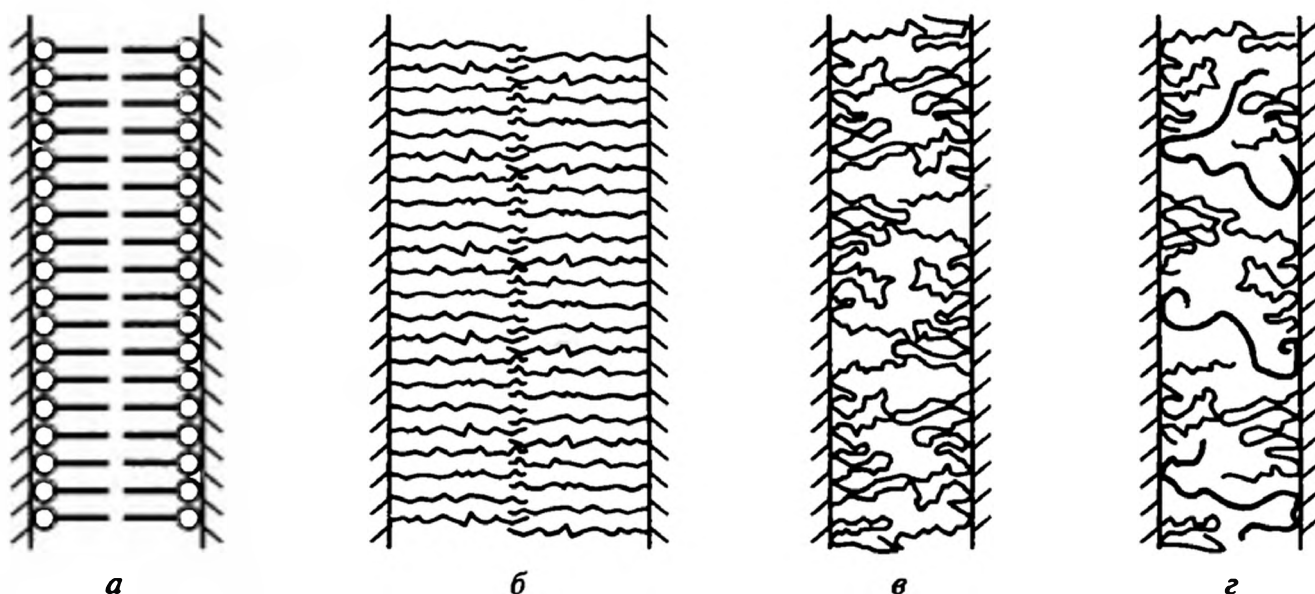


Рис. 10.12. Иллюстрация стерического взаимодействия, обусловленного молекулами поверхностно-активных веществ (а), привитых (б) и физически адсорбированных (в) полимеров, и образования мостиков (г)

где σ_{th} — площадь, приходящаяся на одну молекулу монослоя; δ_s — его толщина; h_f — расстояние между поверхностями частиц. Сила взаимодействия двух частиц, очевидно, равна

$$F_{st}/R = \frac{100\delta_s^2}{\pi h_f^2 \sigma_{th}^3} \left(1 + \frac{\pi h_f}{\delta_s} \right) k_B T \exp\left(\frac{-\pi h_f}{\delta_s}\right), \quad (10.63)$$

откуда можно легко найти по формулам (10.18) и (10.19) расклинивающее давление между плоскими поверхностями

$$\Pi_{st} = \frac{200\delta_s^2}{\pi h_f^3 \sigma_{th}^3} \left(1 + \frac{\pi h_f}{\delta_s} + \frac{\pi^2 h_f^2}{\delta_s^2} \right) k_B T \exp\left(\frac{-\pi h_f}{\delta_s}\right). \quad (10.64)$$

Монослой адсорбированных поверхностно-активных веществ обычно позволяют обеспечить устойчивость коллоидных частиц при достаточно высокой степени покрытия поверхности.

Прежде всего заметим, что при сжатии физически адсорбированных слоев полимерных молекул термодинамически более выгодной становится их десорбция и переход в объемный раствор (если, конечно, молекулы не образуют очень прочных химических связей с поверхностью). Однако процесс десорбции протекает достаточно медленно, и стерическое отталкивание успевает себя проявить при непродолжительном контакте поверхностей.

В случае полимеров стерическое взаимодействие, как уже говорилось, определяется многими факторами. В случае физически адсорбированных полимеров оно обусловлено энтропийным и осмотическим эффектами, которые начинают действовать задолго до упругого отталкивания макромолекул. В зоне перекрытия макромолекул возможность изменения конформационного состояния макромолекул резко уменьшается, что понижает их конформационную энтропию и повышает свободную энергию системы, то есть между поверхностями возникают силы отталкивания, стремящиеся восстановить исходную структуру адсорбционных слоев. При сближении поверхностей происходит и увеличение концентрации полимера в прослойке. При повышении концентрации растет осмотическое давление, которое также приводит к отталкиванию поверхностей.

Для привитых плотных слоев полимеров конформационная составляющая не играет особой роли, а основной вклад дают осмотическая составляющая и упругие силы, стремящиеся восстановить исходную линейную форму деформирующихся при сжатии макромолекул.

Важное значение имеет и природа растворителя, от которой зависит поведение адсорбированных полимеров. Достаточно подробно стабилизирующее действие полимерных слоев рассмотрено в [44]. Там же описаны первые модели стабилизирующего действия полимеров.

Для привитых к поверхности полимеров расчет расклинивающего давления в рамках простейшей скейлинговой модели был проведен в [43]:

$$P_{st} = \frac{k_B T}{\delta_{th}^2} \left[(2\delta_s/h_l)^{9/4} - (h_l/2\delta_s)^{3/4} \right], \quad (10.65)$$

где δ_{th} — среднее расстояние между привитыми цепями, а толщина адсорбционного слоя степенным образом зависит от числа сегментов N_p в полимерной молекуле:

$$\delta_s \propto N_p^{3/5}. \quad (10.66)$$

Первое слагаемое в квадратных скобках (10.65) представляет собой вклад, обусловленный осмотическим давлением. Второе же слагаемое описывает эффект уменьшения отталкивания, обусловленный сжатием полимерных цепей, которые в отсутствие взаимодействия между поверхностями находятся в адсорбционном слое в растянутом состоянии. Переход к силовому взаимодействию искривленных поверхностей по формулам Дерягина дает

$$F_{st}/R = 2\pi \frac{k_B T}{\delta_{th}^3} \left[\frac{2\delta_s^{2,25}}{1,25h_l^{1,25}} + \frac{h_l^{1,75}}{1,75(2\delta_s)^2} - \left(\frac{2\delta_s}{1,25} + \frac{2\delta_s}{1,75} \right) \right]. \quad (10.67)$$

На рис. 10.13 приведены экспериментальные данные по измерению сил притяжения между поверхностями слюды, на которые были привиты молекулы сополимера полиметилметакрилата/полиэтиленоксида (ПММА/ПЭО) в 0,01 М растворе KNO_3 . ПЭО прививался в качестве боковых сегментов к макромолекуле ПММА, причем на каждую молекулу ПЭО приходилось 15 сегментов ПММА. Молекулы ПММА прививались к поверхности (лежали на ней), а стабилизирующий слой образовывали макромолекулы ПЭО, молекулярный вес которых равнялся 750. Молекулы с таким весом в растянутом состоянии имели длину 6—7 нм.

На том же рисунке приведена сила, рассчитанная по формуле (10.67). Видно, что имеется хорошее согласие между теоретической формулой и экспериментальными данными, хотя молекулярный вес ПЭО был не очень высок и отвечал границе применимости скейлингового подхода.

В случае физически адсорбированных полимеров достаточно простые и надежные формулы для стерического взаимодействия

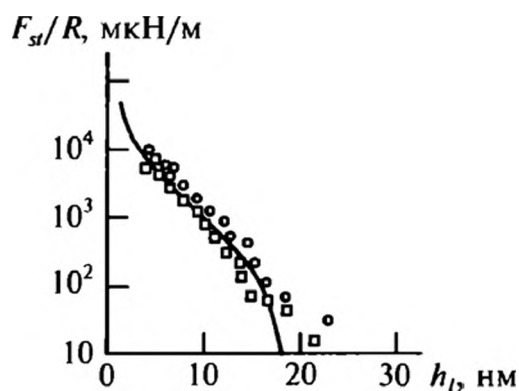


Рис. 10.13. Сила взаимодействия между поверхностями слюды, покрытыми привитым полимером [45]

адсорбционных слоев были найдены в [43, 46]. Приведенная в [46] формула имеет вид:

$$\Pi_{st} = 2\nu_p k_B T V_H(i, h_l) + 2 \left(\frac{2\pi}{9} \right)^{3/2} \nu_p^2 k_B T (\alpha_p^2 - 1) \langle r_p^2 \rangle M_H(i, h_l), \quad (10.68)$$

где ν_p — число хвостов или петель, приходящееся на единицу площади; i — среднее число сегментов в петлях или хвостах; $\alpha_p = \langle r_p^2 \rangle / i l_s^2$ — коэффициент набухания полимерного клубка в растворителе; $\langle r_p^2 \rangle = i_N l_s^2$ — среднеквадратичное расстояние между концами полимерной молекулы; i_N — полное число сегментов в макромолекуле; l_s — длина сегмента; безразмерные функции $V_H(i, h_l)$ и $M_H(i, h_l)$ приведены в табл. 10.3.

Таблица 10.3. Зависимости функций $V_H(i, h)$ и $M_H(i, h)$ от безразмерной толщины прослойки $\Delta_l = h_l / l_s \sqrt{i}$

Δ_l	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,5
$V_H(i, h_l)$	2,996	1,284	0,582	0,262	0,112	0,044	0,016	0,005	0,0002
$M_H(i, h_l)$	3,723	2,397	1,585	1,043	0,667	0,406	0,232	0,127	0,018

В более поздней модели [43, 47], обобщающей теорию Кана—Хилларда, для расклинивающего давления было получено лишь численное решение уравнений, определяющих расклинивающее давление. Аналитическое выражение было найдено для случая тонкой прослойки

$$F_{st}/R \propto \frac{k_B T}{h_l^{1,25}}, \quad (10.69)$$

что соответствует первому слагаемому в формуле (10.67) и описывает осмотическое давление полимера. Для больших расстояний также было получено аналитическое выражение:

$$F_{st}/R \propto \frac{k_B T}{h_l^3}, \quad (10.70)$$

которому отвечает осмотическое давление, обусловленное перекрытием внешних частей полимерных слов. Зависимости (10.69) и (10.70) также подтверждены в реальных экспериментах [48].

Имеются два основных различия в поведении привитых и физически адсорбированных полимеров. Первое связано с возможностью вытеснения физически адсорбированных полимеров из прослойки, что приводит к гистерезису в измерении сил взаимодействия между поверхностями. Это проиллюстрировано на рис. 10.14, из которого видно, что силы взаимодействия

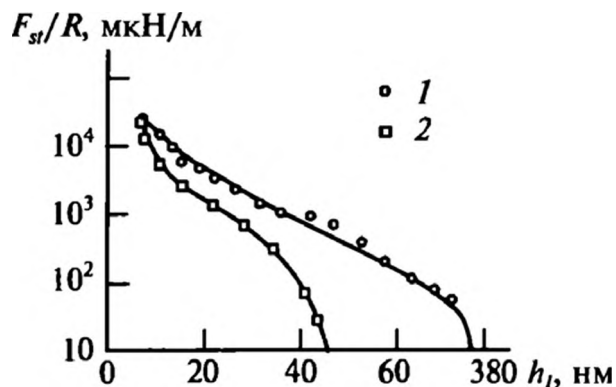


Рис. 10.14. Силы взаимодействия между поверхностями слюды с физически адсорбированным ПЭО молекулярного веса 100 000 в 0,1 М растворе KNO_3 :

1 — сближение поверхностей; 2 — расхождение поверхностей [45]

при сближении и расхождении поверхностей могут различаться на несколько порядков. Второе различие связано с тем, что у физически адсорбированного полимера при сближении поверхностей часть сегментов может перейти с одной поверхности на другую, то есть образуются «мостики» между поверхностями (так называемый бриджинг, см. рис. 10.12). В случае привитых полимеров формирования мостиков обычно не происходит. Формирование мостиков способствует притяжению между поверхностями. Следует также отметить, что радиус действия стерических сил в случае физически адсорбированного полимера в 2—3 раза меньше радиуса действия сил для привитых полимеров.

Рассмотренные выше зависимости относятся к случаю хорошего растворителя. В случае плохого растворителя осмотическое давление в прослойке может снижаться, что может привести к силам притяжения. Такие силы действительно наблюдаются в эксперименте [45, 49]. При высоких степенях заполнения поверхности и случае плохих растворителей на малых расстояниях наблюдаются силы отталкивания. При средней и малой степени покрытия в плохих растворителях всегда действуют силы притяжения, это связано в основном с образованием полимерных мостиков.

Более детально взаимодействие поверхностей с адсорбированными полимерами представлено в обзорах [45, 49], где дана достаточно подробная информация и о теоретических моделях, описывающих поведение полимеров в тонких прослойках.

10.8. ЭЛЕКТРОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ

Своеобразная составляющая расклинивающего давления проявляется в жидкометаллических прослойках [50, 51]. Она возникает как следствие квантования движения свободных электронов по нормальной к поверхности координате. Появление избыточного давления можно объяснить следующим образом. Согласно принципу неопределенности Гайзенберга [52] неточности в определении координаты Δx и импульса Δp_x электронов связаны соотношением

$$\Delta x \Delta p_x \geq 2\pi\hbar. \quad (10.71)$$

Когда электрон находится в пленке толщиной h_l , его положение определяется с точностью не хуже h_l , то есть $\Delta x \approx h_l$. Это означает, что электроны в пленке не могут иметь энергию меньше

$$\frac{\Delta p_x^2}{2m_e} \geq \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m_e h_l^2}, \quad (10.72)$$

где m_e — масса электрона.

Соотношение (10.72) показывает, что наименьшая энергия электронов в пленке растет с уменьшением ее толщины. Электроны проводимости в металлах представляют собой так называемый вырожденный электронный газ, в котором заняты все состояния: от состояния с низшей энергией (нулевой) до энергии Ферми [33]. Коль скоро низшее энергетическое состояние не может быть меньше даваемого выражением (10.72) и все состояния являются занятыми, то энергия *всех* электронов в металлической пленке как бы увеличивается на величину

$$\approx \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m_e h_l^2}.$$

На эту величину повышается и энергия Ферми E_F электронов. Поскольку энергия электронов $E_e \sim N_e E_F$ (где N_e — число электронов), а давление $p_e \sim E_e/V$ (где V — объем системы), то мы получаем для избыточного давления электронов в пленке, которое и есть расклинивающее давление, выражение:

$$\Pi_{el} \approx \frac{N_e}{V} \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m_e h_l^2}. \quad (10.73)$$

Рассмотренная схема является достаточно примитивной. Она не учитывает следующие факторы. Во-первых, квантовая природа электронов позволяет им «выходить» за пределы пленки. Глубина выхода зависит от граничных условий для волновой функции электронов на поверхности пленки. Если электроны в пленке способны выходить далеко за пределы формальной границы, то это может привести для очень тонких пленок к эффективному снижению их плотности в пленке (рис. 10.15). Снижение плотности приведет к снижению энергии Ферми и давления электронов, то есть к отрицательному расклинивающему давлению.

Во-вторых, уровни энергии электронов, связанные с движением вдоль оси x , являются ди-

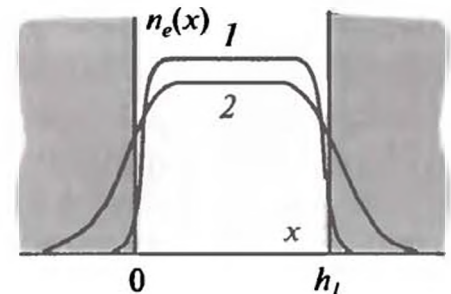


Рис. 10.15. Распределения плотности электронов в тонких металлических прослойках, ограниченных средами с низким (1) и высоким (2) сродством к электронам



скретными. Это приводит к скачкообразному изменению энергии системы по мере утончения пленки. Такие скачки на фоне плавного изменения энергии и давления, связанного с поднятием нижнего уровня и изменением эффективной плотности, приводят к осцилляциям расклинивающего давления при среднем его росте, задаваемом соотношением (10.73). Точный расчет, проведенный в [51], учитывает оба эффекта. Не останавливаясь на деталях вычислений, приведем окончательный результат для электронной составляющей расклинивающего давления:

$$P_{el} = E_f \frac{N_e}{V} \frac{l_{el}^2}{l_f^2} \left[Z_1 Z_2 - \frac{1}{4} Z_1^2 + 2 \frac{l_f^2}{l_{el}^2} \exp \left(-\frac{\beta_{el} a_{el}}{\sqrt{E_f}} \right) \sin \left(2\sqrt{E_f} a_{el} + \varphi_{el} \right) \right], \quad (10.74)$$

где

$$E_f = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{N_e}{V} \right)^{2/3}$$

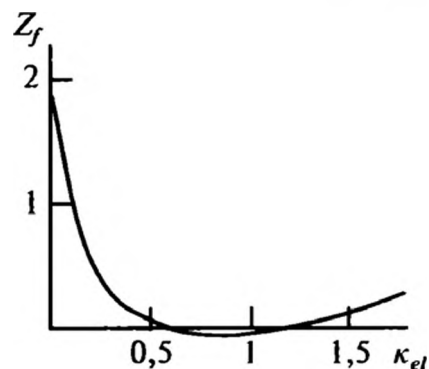
есть энергия Ферми электронов;

$$\begin{aligned} a_{el} &= \sqrt{2m_e/\hbar^2} h_f; \\ Z_1 &= \frac{\pi}{2} - 2 \left[\arctg(\kappa_{el}) + \kappa_{el} - \kappa_{el}^2 \arctg(1/\kappa_{el}) \right]; \\ Z_2 &= \frac{\pi}{2} - 2 \arctg(\kappa_{el}); \\ \kappa_{el} &= \frac{\lambda_{el}}{\sqrt{(2m_e/\hbar^2) E_f}}; \\ \varphi_{el} &= \arccos \left(\frac{1 - \kappa_{el}^2}{1 + \kappa_{el}^2} \right); \\ \lambda_{el} &= \frac{(\partial \Psi_{el} / \partial x)}{\Psi_{el}|_{x=0}} \end{aligned} \quad (10.75)$$

есть относительная производная волновой функции электронов Ψ_{el} на поверхности пленки. Как видно из полученного результата, электронная составляющая расклинивающего давления действительно состоит из двух слагаемых — монотонного и осциллирующего. Период осцилляций примерно равен длине волны электронов, имеющих энергию Ферми. Монотонная составляющая может быть как положительной, так и отрицательной: все определяется величиной параметра κ_{el} , задающего граничное условие для волновой функции электронов на поверхности пленки. На рис. 10.16 показан ход комбинации

$$Z_f = Z_1 Z_2 - \frac{1}{4} Z_1^2,$$

Рис. 10.16. Зависимость величины $Z_f = Z_1 Z_2 - \frac{1}{4} Z_1^2$, определяющей устойчивость пленок, от параметра κ_{el} , задающего граничное условие для волновой функции электронов



определяющей знак монотонной части расклинивающего давления от κ_{el} . При малых и больших значениях κ_{el} комбинация

$$Z_f = Z_1 Z_2 - \frac{1}{4} Z_1^2$$

стремится к одному и тому же пределу — $3\pi^2/16$. Имеется также область значений $0,7 < \kappa_{el} < 1,1$, где величина

$$Z_f = Z_1 Z_2 - \frac{1}{4} Z_1^2$$

отрицательна. При этих значениях κ_{el} устойчивые состояния пленок невозможны. Следует заметить, что добиться изменения κ_{el} можно путем адсорбции на поверхность пленок веществ, обладающих различным сродством к электронам. Вещества, обладающие большим сродством, «вытягивают» электроны из пленки, снижают их плотность в ней и могут сделать расклинивающее давление отрицательным. Наоборот, вещества-доноры будут повышать плотность электронов в пленке и расклинивающее давление.

Наличие положительной электронной составляющей в металлических пленках ртути было подтверждено в эксперименте [53]. В этих экспериментах была продемонстрирована возможность практически неограниченной продолжительности жизни ртутных пленок для ряда систем и выявлена зависимость времени жизни от окружающей пленку среды.

Заметим, что для очень тонких металлических пленок доминирующей становится дисперсионная составляющая расклинивающего давления, которая может быть определена по силе в формуле (10.9) и которая растет более быстро, чем электронная составляющая, и имеет отрицательный знак. Поэтому суммарная составляющая расклинивающего давления для жидко-металлических пленок представляет собой экстремальную зависимость и высота энергетического барьера определяется значением параметра κ_{el} .

В заключение данного раздела укажем, что избыточное давление в узких прослойках наблюдается не только для электронов, но и для любых газовых систем, ограниченных близко расположенными стенками. Схожий с рассмотренным выше эффект обсуждается также в [54], где оценивалось влияние квантования движения частиц на транспортные процессы в узких порах.



10.9. СВОБОДНЫЕ ПЛЕНКИ

Тонкие пленки могут разделять не только твердые тела, но и жидкие и газообразные фазы. Если пленка разделяет две фазы одной природы, то она называется симметричной. Эта ситуация является наиболее простой и имеющей практический интерес, поскольку встречается в эмульсиях и пенах. Мы уделим здесь внимание только пленкам, граничащим с воздушной фазой. Для чистой однокомпонентной жидкости (растворителя) расклинивающее давление в пленке определяется выражением (10.9) и является отрицательным. Поскольку другие силы в однокомпонентной системе отсутствуют, то это означает, что свободные пленки однокомпонентных систем абсолютно неустойчивы. Для получения устойчивых свободных пленок необходимо использовать многокомпонентные системы. Уже давно известно, что наиболее устойчивые пленки получаются из растворов поверхностно-активных веществ. Первые исследования свойств пленок были начаты в работах Гука, Ньютона, Кельвина, Гиббса. В дальнейшем пенные и эмульсионные пленки исследовались многими авторами, результаты этих исследований суммированы, в частности, в монографиях [17, 55—57].

До обсуждения свойств свободных пленок полезно дать их классификацию, использующуюся в научной литературе. Эта квалификация основана на оптических свойствах пленок. Изложим ее в соответствии с типичным поведением пленок. Первоначально сформированные свободные пленки с течением времени самопроизвольно утончаются, при этом можно выделить три основных этапа в утончении пленок (рис. 10.17). По мере утончения пленки, когда она достигает микронных размеров, на ней наблюдаются интерференционные явления и она приобретает цвет. Дальнейшее утончение пленок приводит к тому, что они становятся серыми, а когда их толщина оказывается меньше $0,1 \text{ мкм}$ — невидимыми или черными. Черные пленки могут жить достаточно долго, однако под влиянием внешних воздействий или путем изменения состава раствора они могут утончаться. Предельная толщина черных пленок равна примерно удвоенному размеру молекул поверхностно-активных веществ. Такие пленки называются черными ньютоновскими пленками.

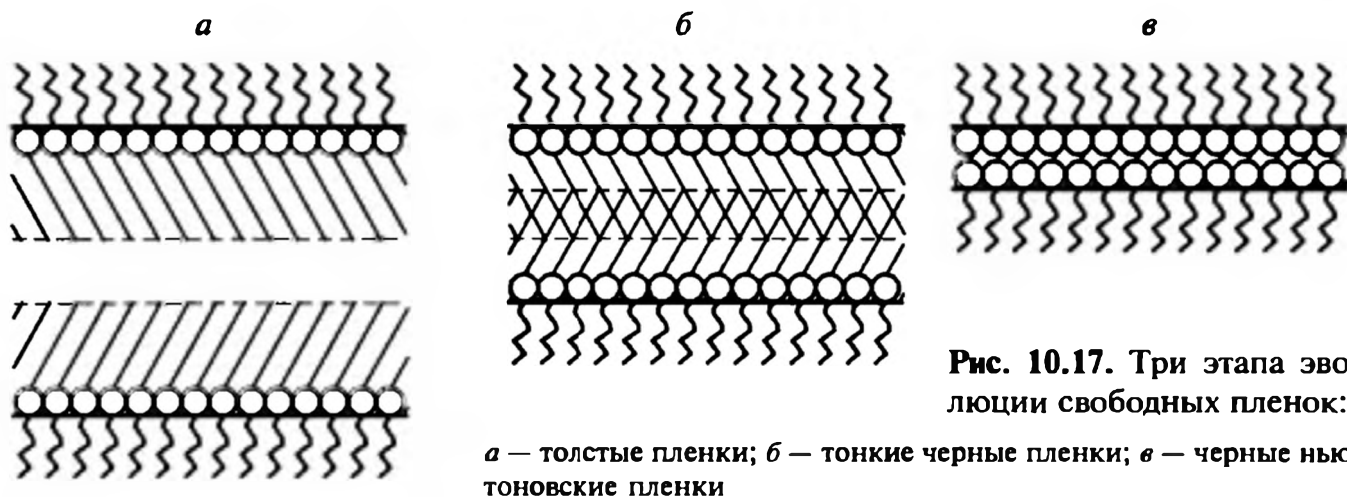


Рис. 10.17. Три этапа эволюции свободных пленок:

a — толстые пленки; *б* — тонкие черные пленки; *в* — черные ньютоновские пленки

новскими пленками. Переход от тонких черных пленок к черным ньютоновским обычно происходит скачкообразно.

Основной термодинамической характеристикой пленок является их натяжение γ_f . Оно заменяет поверхностное натяжение в термодинамических соотношениях. Так, свободная энергия системы с плоской пленкой имеет вид:

$$dF = -SdT - pdV + \gamma_f dA + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (10.76)$$

Как ясно из сказанного выше, пленка не утончается, если происходит перекрытие граничных слоев. Если граничные слои еще не перекрыты, то натяжение пленки равно удвоенному поверхностному натяжению раствора $\gamma_f = 2\gamma_{lv}$. Устойчивое состояние пленки возможно, лишь когда наблюдаются отклонения от данного соотношения. Физически очевидно, что пленки будут устойчивы, если при их растяжении величина γ_f увеличивается.

Устойчивость пленок растворов поверхностно-активных веществ впервые попытался объяснить Гиббс [58], который ввел важное понятие модуля упругости пленки

$$E_f = A \frac{d\gamma_f}{dA}. \quad (10.77)$$

Гиббс предположил, что при растяжении пленки на некотором участке концентрация поверхностно-активных веществ на поверхности уменьшается, что приводит к повышению поверхностного натяжения и возрастанию натяжения пленки, в результате данный участок стремится вернуться в исходное состояние. То есть, можно сказать, что пленки как бы обладают некоторой эластичностью, выражающейся в положительном значении величины E_f . Однако такой взгляд на устойчивость пленок не мог объяснить, в частности, прорыва пленок: если при их утончении эластичность возрастает, то пленки не должны рваться, особенно если учесть, что с утончением пленок запас поверхностно-активных веществ, которым можно было бы восстановить их поверхностную концентрацию при растяжении, уменьшается. Иначе говоря, чем тоньше пленка, тем выше должна быть ее упругость.

Объяснение устойчивости пленок потребовало введения понятия о толстых граничных слоях и расклинивающем давлении для тонких прослоек. Термодинамика тонких пленок, учитывающая наличие толстых граничных слоев, изложена в [55], а их устойчивость в терминах расклинивающего давления достаточно подробно проанализирована в [17]. Полученные условия устойчивости пленок выглядят следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \gamma_f}{\partial \Gamma_1} \right)_{T, \mu_l, \mu_g} < 0 \text{ и } \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \Gamma_1} \right)_{T, \mu_l, \mu_g} < 0 \quad (10.78)$$



и

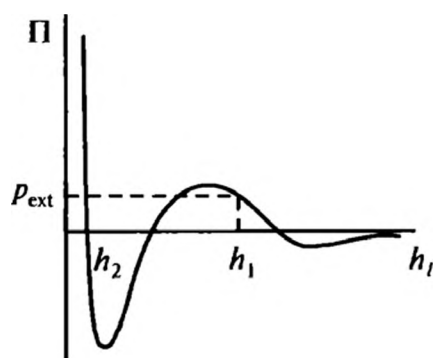
$$\left(\frac{\partial \gamma_f}{\partial h_l}\right)_{T, \mu_l, \mu_g} < 0 \text{ и } \left(\frac{\partial \Pi}{\partial h_l}\right)_{T, \mu_l, \mu_g} < 0, \quad (10.79)$$

где Γ_l — концентрация поверхностно-активного вещества на единицу поверхности пленки; μ_l, μ_g — химические потенциалы летучей жидкости и газа, который может растворяться в жидкости. Эти соотношения показывают, что натяжение пленки и расклинивающее давление должны уменьшаться с ростом Γ_l .

Согласно современным представлениям [17, 57] устойчивость пленок растворов поверхностно-активных веществ обусловлена действием положительного расклинивающего давления (мы здесь не будем говорить о кинетической устойчивости пленок, связанной с медленным вытеканием жидкости из пленки). Можно предположить наличие двух слагающих расклинивающего давления в свободных пленках. Первая составляющая является электростатической и проявляется при использовании ионогенных поверхностно-активных веществ, то есть молекул, диссоциирующих в водных растворах. Наличие такой составляющей расклинивающего давления в свободных пленках было строго обосновано Дерягиным и Титиевской [59] и в дальнейшем подтверждено другими исследователями [57].

Электростатическая слагающая расклинивающего давления проявляется как результат перекрытия диффузных частей двойных электрических слоев, формирующихся у поверхности воды. Одной из обкладок двойного электрического слоя являются головные группы молекул ПАВ, адсорбированные на поверхности и несущие заряд. Равновесная толщина пленок при этом определяется из условия равенства сил электростатического отталкивания, описываемых, например, формулой (10.36), и сил молекулярного притяжения (10.9). Наличие электростатической составляющей объясняется обычно тем, что при варьировании концентрации раствора электролита толщина пленки изменяется в соответствии с теорией ДЛФО. Отклонения от теории ДЛФО наблюдаются для толщин пленок около 20 нм.

Типичный ход изотермы расклинивающего давления для свободных пленок растворов ионогенных поверхностно-активных веществ показан на рис. 10.18. Первый барьер на изотерме отвечает области существования тонких



черных пленок, а резкий рост расклинивающего давления на малых расстояниях — области черных ньютоновских пленок. Первый барьер, как уже говорилось, связан с электростатическим отталки-

Рис. 10.18. Вид изотермы расклинивающего давления для тонких свободных пленок. Показан уровень внешнего давления p_{ext} и равновесные значения толщин тонких черных (h_1) и ньютоновских черных (h_2) пленок



Рис. 10.19. Изотерма расклинивающего давления раствора додецилсульфата в области резкого изменения толщины пленки [60]

ванием двойных электрических слоев. Наличие второго барьера пока не получило однозначного объяснения. Скорее всего он обусловлен действием структурных сил. Этими силами, однако, не удастся пока объяснить наблюдаемые отклонения от теории ДЛФО в области достаточно малых толщин черных пленок.

Переход от тонких черных пленок к ньютоновским происходит скачкообразно. Важно отметить, что этот переход является практически обратимым. Это иллюстрирует рис. 10.19, где приведены изотермы расклинивающего давления в области перехода, полученные для раствора додецилсульфата натрия и 0,18 моль/л NaCl. Из рисунка видно, что в области толщин ≈ 7 нм происходит резкое уменьшение толщины пленок. При снятии внешнего давления пленка также скачкообразно возвращается в исходное состояние.

Свободные пленки обычно всегда находятся в контакте с объемной фазой раствора поверхностно-активных веществ. В области контакта объемной фазы и пленки формируется краевой угол, являющийся важной характеристикой, определяющей состояние пленки. Этот угол поддается непосредственному измерению и позволяет определять термодинамические характеристики пленок, в частности ее натяжение. Условие механического равновесия в области контакта приводит к следующему достаточно очевидному соотношению (рис. 10.20):

$$\gamma_f = 2\gamma_{lv} \cos \theta + \Pi h_l. \tag{10.80}$$

Используя связь между краевым углом и расклинивающим давлением (см. след. разд.), это равенство можно переписать в виде

$$\gamma_f = 2\gamma_{lv} + \int_{h_l}^{\infty} \Pi(h) dh + \Pi h_l, \tag{10.81}$$

то есть, исследуя натяжение пленок, можно получить информацию о расклинивающем давлении.

Соотношения (10.80) и (10.81) соответствуют прямой линии контакта пленки и объемной жидкости. Для искривленной линии контакта необ-

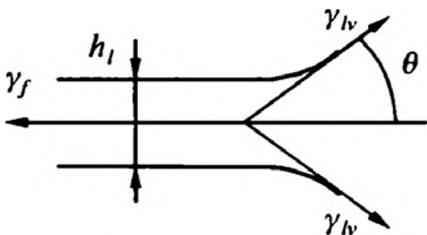
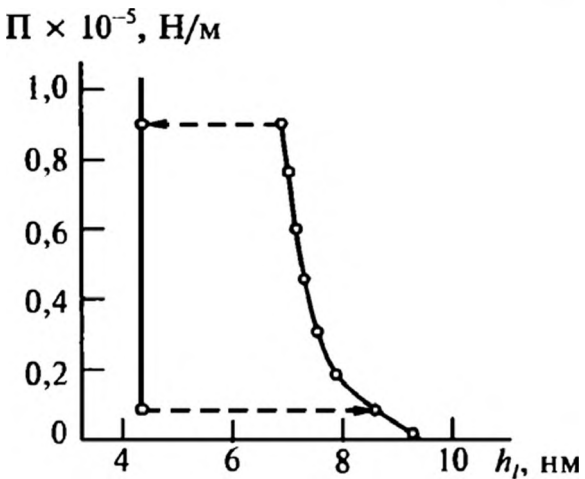


Рис. 10.20. Область контакта пленки с объемной фазой



ходимо принимать во внимание линейное натяжение. Условие механического равновесия с учетом действия линейного натяжения κ_l принимает вид:

$$\gamma_f = 2\gamma_{lv} \cos \theta + \Pi h_l - \kappa_l / R_l, \quad (10.82)$$

где R_l — радиус кривизны линии контакта. Для пленок раствора додецилсульфата получены [57] значения линейного натяжения $\kappa_l \approx -1,7 \times 10^{-11}$ Н для обычной черной пленки и $\kappa_l \approx \pm (10^{-10} - 10^{-9})$ Н для ньютоновских черных пленок. Знак линейного натяжения оказался зависящим от концентрации электролита: для низких концентраций κ_l положительно, для высоких — отрицательно.

10.10. СМАЧИВАЮЩИЕ ПЛЕНКИ

Смачивающими называются жидкие пленки, покрывающие поверхность твердого тела. Они играют важную роль во многих технологических процессах. С их участием проходят сушка и пропитка пористых тел, флотация, формирование покрытий, фотографическая и типографская печать, создание носителей памяти и т. д.

В отличие от рассмотренных выше пленок и прослоек, смачивающие пленки являются несимметричными: одна их поверхность граничит с конденсированной фазой (твердым телом или жидкостью), другая — с газом. И в них возможны различные комбинации рассмотренных выше поверхностных сил.

10.10.1. Термодинамические соотношения

Прежде чем перейти к рассмотрению расклинивающего давления в смачивающих пленках, получим ряд полезных термодинамических соотношений. На рис. 10.21 показана схема эксперимента, который лежал в основе первых измерений расклинивающего давления в тонких пленках [7]. Газовый пузырек за счет архимедовой силы поджимался к твердой поверхности, на которой формировалась плоская пленка жидкости. Внутри пузырька создается избыточное по сравнению с жидкостью давление p_{ex} , связанное с кривизной его поверхности

$$p_{ex} = p + \kappa_0 \gamma_{lv}, \quad (10.83)$$

где $\kappa_0 = 2/R_0$ — кривизна поверхности раздела жидкость/газ.

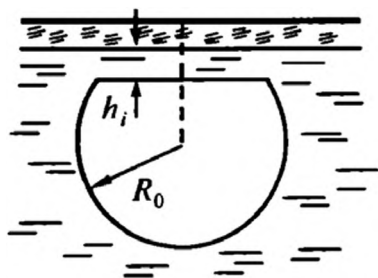


Рис. 10.21. Смачивающая пленка между газовым пузырьком и твердой поверхностью

Избыточное (расклинивающее) давление создается и в пленке, которое в условиях механического равновесия должно равняться давлению газа в пузырьке. Из этого условия и равенства (10.11) получаем

$$\Pi(h_l) = \kappa_0 \gamma_{lv}. \quad (10.84)$$

Если принять, что жидкость является летучей, то стоящую справа в (10.84) комбинацию можно связать с давлением пара через соотношение Кельвина—Томпсона:

$$\kappa_0 \gamma_{lv} = \frac{k_B T}{v_m} \ln \left(\frac{p_v}{p_s} \right), \quad (10.85)$$

где p_s — давление насыщенного пара. Отсюда и из (10.84) получаем связь расклинивающего давления в смачивающей пленке с давлением паров над ней

$$\Pi(h_l) = \frac{k_B T}{v_m} \ln \left(\frac{p_v}{p_s} \right). \quad (10.86)$$

На этом уравнении основан один из методов определения расклинивающего давления в смачивающих пленках: варьируют давление пара и наблюдают за изменением толщины пленки, получая тем самым зависимость $\Pi(h_l)$.

Представим теперь, что у нас имеется жидкая смачивающая пленка на твердой поверхности, граничащая с объемной фазой. Если пленка достаточно толстая и граничные слои не перекрываются, то избыточная поверхностная энергия такой системы, очевидно, будет равна $\gamma_{sl} + \gamma_{lv}$. Чисто формально назовем эту величину поверхностной энергией (поверхностным натяжением) твердой подложки γ_{sv}^* для поверхности раздела твердое тело/газ. Проведем теперь утончение этой пленки до толщины h_l , при которой граничные слои уже перекрываются, сохраняя неизменными все остальные параметры системы, в том числе и площадь пленки. Для перевода пленки в такое состояние потребуется совершить работу против расклинивающего давления, так что энергия (и другие энергетические термодинамические параметры) системы возрастет на величину

$$- \int_{\infty}^{h_l} \Pi(h) dh,$$

где мы учли, что в процессе утончения пленки толщина уменьшается (отсюда знак минус перед интегралом), и в качестве нижнего предела взяли ∞ , поскольку при достаточно больших толщинах расклинивающее давление равно нулю. Отнесем эту работу к избыточной (поверхностной) энергии γ_{sv}^* , которая, таким образом, может быть представлена в виде

$$\gamma_{sv}^* = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} + \int_{h_l}^{\infty} \Pi(h) dh. \quad (10.87)$$

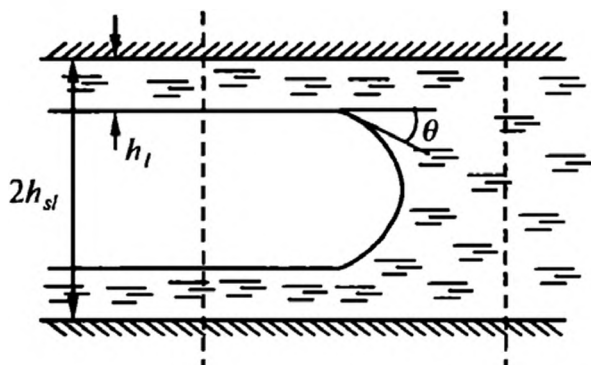


Рис. 10.22. К определению связи между краевым углом и расклинивающим давлением

Рассмотрим теперь мениск, образованный смачивающей жидкостью в плоской щели (рис. 10.22). Пусть ширина щели много больше толщины смачивающих пленок $h_{sl} \gg h_l$. Выявим условия равновесия мениска, считая давление в объемной жидкости равным нулю. Давление в газовой фазе больше давления в жидкости на величину $\gamma_{lv} \cos \theta / h_{sl}$, где θ — краевой угол на границе объемная жидкость/смачивающая пленка. Тогда равенство всех сил, действующих справа и слева на выделенный пунктиром объем, имеет вид:

$$-2\gamma_{sv}^* + (2h_{sl} - 2h_l)\gamma_{lv} \cos \theta / h_{sl} = -2\gamma_{sl}. \quad (10.88)$$

Подставляя сюда выражение (10.29) и учитывая равенство расклинивающего давления и давления в газе $\Pi(h_l) = \gamma_{lv} \cos \theta / h_{sl}$, получаем следующее соотношение между краевым углом и расклинивающим давлением:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{lv} + \int_{h_l}^{\infty} \Pi(h) dh + \Pi(h_l) h_l. \quad (10.89)$$

Это уравнение впервые было получено Дерягиным [61], его более строгий вывод приводится в [7]. Оно позволяет рассчитывать равновесные краевые углы на основе изотерм расклинивающего давления. Это уравнение показывает, что объемная жидкость может образовывать ненулевые краевые углы с полимолекулярными пленками. Впервые эта возможность была обоснована в [62].

Вместо изотерм расклинивающего давления для нахождения краевых углов можно использовать изотерму адсорбции. Действительно, легко видеть, что

$$\int_{h_l}^{\infty} \Pi(h) dh + \Pi(h_l) h_l = - \int_{h_l}^{\infty} h d\Pi(h).$$

Подставляя в правую часть выражение для расклинивающего давления из (10.86), находим

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{lv} + k_B T \int_{p_v}^{p_s} \Gamma d \ln p, \quad (10.90)$$

где мы ввели вместо толщины пленки адсорбцию $\Gamma = h_l / v_m$. Это уравнение позволяет находить значения краевых углов без знания межфазной энергии твердое тело/газ: требуется лишь определить изотерму адсорбции как функцию давления паров.

10.10.2. Экспериментальные данные

Для неполярных жидкостей толщина смачивающих пленок определяется только дисперсионной составляющей расклинивающего давления. В зависимости от типа подложки и внешнего давления толщина пленок может составлять от единиц до десятков нанометров. В большом числе экспериментов было показано [26], что ход изотермы расклинивающего давления хорошо следует зависимости, предсказываемой теорией Лифшица для системы подложка/жидкость/воздух.

Для воды на поверхности кварца изотермы расклинивающего давления согласуются [26] с зависимостью (10.54), полученной для структурных сил. Влияние электростатического взаимодействия здесь не наблюдается, а дисперсионные взаимодействия проявляются для очень тонких пленок, толщиной менее 1 нм. Толщины пленок могут достигать 10—20 нм в зависимости от типа подложки.

Растворы электролитов образуют более толстые пленки. Их изотермы имеют характерный S-образный вид (рис. 10.23). Толстые пленки (называемые β -пленками) являются метастабильными. Их устойчивость определяется электростатической составляющей расклинивающего давления. После прорыва толстых пленок образуются тонкие α -пленки, которые являются термодинамически более устойчивыми и во многом подобны пленкам чистой воды.

Электростатическая слагающая расклинивающего давления для смачивающих пленок может быть найдена описанными выше методами и для случая постоянных потенциалов имеет вид:

$$\Pi_e(h_l) = \frac{\epsilon_0 \kappa_D^2}{8\pi} \left(\frac{e}{k_B T} \right)^2 \frac{2\phi_1 \phi_2 \operatorname{ch}(\kappa_D h_l) - (\phi_1^2 + \phi_2^2)}{\operatorname{sh}^2(\kappa_D h_l)}, \quad (10.91)$$

где ϕ_1, ϕ_2 — потенциалы подложки и поверхности раздела газ/пленка.

В случае потенциалов разного знака расклинивающее давление всегда отрицательно и пленка является неустойчивой. При постоянстве одинаковых по знаку потенциалов критическая толщина смачивающей пленки, отвечающая потере устойчивости β -пленок, находится из соотношения [26]

$$h_{lc} = \frac{1}{\kappa_D} \ln \left(\frac{\phi_1}{\phi_2} \right). \quad (10.92)$$

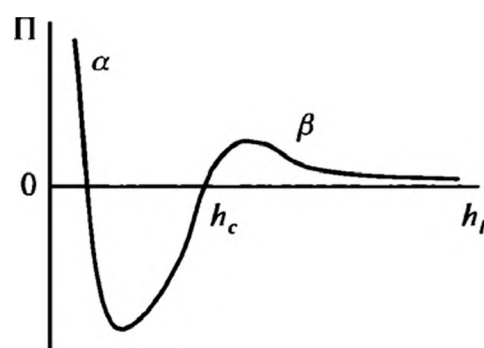


Рис. 10.23. Типичная S-образная изотерма расклинивающего давления смачивающих пленок, отвечающая наличию метастабильных β -пленок и устойчивых α -пленок



В случае постоянства потенциала поверхности подложки и постоянства заряда поверхности раздела пленка/газ критическая толщина определяется соотношением:

$$\operatorname{sh}(\kappa_D h_l) = \frac{\phi_{2\infty}}{\phi_1}, \quad (10.93)$$

где потенциал $\phi_{2\infty}$ для поверхности раздела пленка/газ берется для толстых пленок.

Другие случаи изотерм расклинивающего давления для смачивающих пленок достаточно подробно разобраны в [7, 18, 26], где приведены и соответствующие выражения для критической толщины.

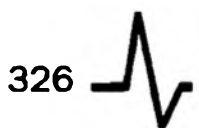
Присутствие поверхностно-активных веществ существенным образом сказывается на толщине и устойчивости смачивающих пленок. Ионогенные поверхностно-активные вещества могут адсорбироваться на поверхности, снижать поверхностный заряд и устойчивость пленок. При высоких концентрациях поверхностно-активных веществ возможны перезарядка поверхности и увеличение устойчивости пленок. Поэтому поведение пленок растворов поверхностно-активных веществ определяется типом этого вещества, природой подложки и дисперсионной среды. Конкретные данные по исследованию таких систем можно найти в [7, 18, 26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Casimir H.B., Polder D. // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 36.
2. De Boer I.H. // Trans. Faraday Soc. 1936. V. 32. P. 16.
3. Hamaker H.C. // Physica. 1937. V. 4. P. 1058.
4. Лифшиц Е.М. // Доклады АН СССР. 1954. Т. 97. С. 643.
5. Лифшиц Е.М. // Журн. эксперим. теор. физики. 1955. Т. 29. С. 94.
6. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. Ч. 2. М.: Наука, 1978.
7. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
8. Parsegian V.A., Ninham B.W. // Nature. 1969. V. 224. № 5225. P. 1197.
9. Ninham B.W., Parsegian V.A. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 4578.
10. Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. // Журн. эксперим. теор. физики. 1959. Т. 37. С. 229.
11. Дерягин Б.В., Абрикосова И.И. // Журн. эксперим. теор. физики. 1951. Т. 21. С. 945; 1956. Т. 30. С. 993; 1956. Т. 31. С. 3.
12. Derjaguin B.V., Abrikosova I.I. // Disc. Faraday Soc. 1954. V. 18. P. 182; J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 5. P. 1.
13. Дерягин Б.В., Абрикосова И.И., Лифшиц Е.М. // Успехи физ. наук. 1958. Т. 64. С. 493.



14. *Israelachvili J.* Intermolecular and Surface Forces. New York: Academic Pres, 1991.
15. *Lyklema J.* Fundamentals of Interface and Colloid Science. New York: Academic Pres, 1991.
16. *Дерягин Б.В., Обухова Е.* // Журн. физ. химии. 1936. Т. 7. С. 297.
17. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.
18. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984.
19. *Дерягин Б.В.* // Журн. физ. химии. 1935. Т. 6. С. 1306.
20. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М.: Наука, 1976.
21. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* // Доклады АН СССР. 1975. Т. 222. С. 554.
22. *Derjaguin B.V., Churaev N.V.* // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 62. P. 369.
23. *Дерягин Б.В., Кусаков М.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1936. № 5. С. 741.
24. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* // Доклады АН СССР. 1972. Т. 207. С. 572.
25. *Horn R.G., Smith D.T.* // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 120. P. 72.
26. *Чураев Н.В.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 26.
27. *Чураев Н.В.* Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990.
28. *Martynov G.A.* Fundamental Theory of Liquids. Bristol: Adam Hilger, 1992.
29. *Marčelja S., Radič N.* // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 42. P. 129.
30. *Kornyshev A.A., Leikin S.* // Phys. Rev. A. 1989. V. 40. P. 6431.
31. *Mitlin V.S., Sharma M.M.* // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 157. P. 447.
32. *Ма III.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
33. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука. 1976.
34. *Эльсгольц Л.Э.* Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1969.
35. *Israelachvili J., Pashley R.M.* // Nature. 1983. V. 306. № 5940. P. 249.
36. *Israelachvili J., Pashley R.M.* // Nature. 1982. V. 300. № 5890. P. 341.
37. *Tanford C.* The Hydrophobic Effect. New York: Wiley, 1980.
38. *Rabinovich Ya.I., Derjaguin B.B.* // Colloids Surf. 1988. V. 30. P. 243.
39. *Christenson H.K., Claesson P.M.* // Science. 1988. V. 239. P. 390.
40. *Christenson H.K., Claesson P.M.* // Adv. Colloid Interface Scie. 2001. V. 91. P. 391.
41. *Tyrell J.W.G., Attard P.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 176104-1.
42. *Яминский В.В., Ющенко В.В., Амелина Е.А., Щукин Е.Д.* // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. С. 956.
43. *De Gennes P.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1987. V. 27. P. 189.
44. *Ненпер.* Стабилизация коллоидов полимерами. М.: Мир, 1986.
45. *Luckham P.F.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. V. 34. P. 191.
46. *Hesslink F.Th., Vrij B., Overbeek I.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 2094.
47. *De Gennes P.* // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 492.
48. *Luckham P.F., Klein J.* // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 721.

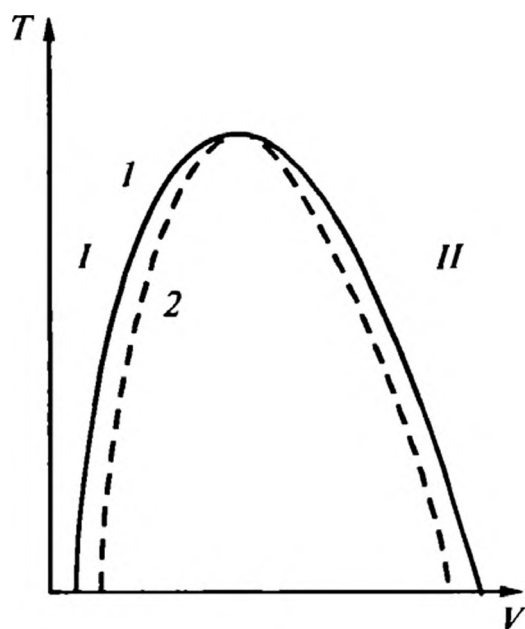


49. *Klein J.* Liquid at Interfaces / Ed by Charvolin J., Joanny J.F., Zinn-Justin J. Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 233.
50. *Ролдугин В.И.* // Поверхность. 1985. № 2. С. 126.
51. *Derjaguin B.V., Roldughin V.I.* // Surface Sci. 1985. V. 159. P. 69.
52. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. 5. Ч. 1. М.: Наука, 1986.
53. *Дерягин Б.В., Леонов Л.Ф., Яшин В.Н.* // Доклады АН СССР. 1983. Т. 273. С. 122.
54. *Sisman A., Muller I.* // Phys. Lett. A. 2004. V. 320. P. 360.
55. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
56. *Адамсон.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
57. *Кругляков П.М., Эксерова Д.Р.* Пена и пенные пленки. М.: Химия, 1990.
58. *Гиббс Дж.* Термодинамические работы. М.: Госхимиздат, 1950.
59. *Дерягин Б.В., Титиевская А.С.* // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. С. 416.
60. *Exerova D., Kolarov T., Khristov T.* // Colloids Surf. 1987. V. 22. P. 171.
61. *Дерягин Б.В.* // Журн. физ. химии. 1940. Т. 14. С. 137.
62. *Фрумкин А.Н.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 12. С. 337.

11.1. ГОМОГЕННАЯ НУКЛЕАЦИЯ

Формирование межфазных поверхностей может протекать двумя принципиально различными способами — путем диспергирования (разрушения) однофазного материала или за счет образования «частиц» новой фазы. Под «частицами» в последнем случае подразумеваются непосредственно твердые частицы, капли жидкости, пузырьки газа в жидкости и т. д. Частицы новой фазы могут формироваться в лабильных или метастабильных системах. Процесс разрушения однофазного материала также связан с переводом его в неустойчивое состояние путем внешнего воздействия той или иной природы. В данном разделе мы рассмотрим процессы формирования новой межфазной поверхности, связанные с образованием частиц новой фазы. Такой процесс довольно часто называют нуклеацией, безотносительно к физической природе зародышей и исходной объемной фазы. Образование новой фазы, как мы увидим, связано с большими энергетическими препятствиями. Основные закономерности образования новой фазы мы проанализируем на примере конденсации пара. Для других систем эти закономерности сохраняют свою силу при незначительном переопределении физического смысла некоторых параметров.

Прежде чем перейти к непосредственному описанию кинетики формирования зародышей новой фазы, обсудим более детально термодинамический



аспект перехода жидкость/пар. Фазовая диаграмма перехода жидкость/пар имеет вид, изображенный на рис. 11.1 (см., например, [1]). Области I и II соответствуют однофазным жидкости и пару. Сплошная линия (бинадаль) выделяет целую область, в которой жидкость и пар сосуществуют, то есть в системе одновременно присутствуют фазы пара и жидко-

Рис. 11.1. Фрагмент фазовой диаграммы для системы жидкость/пар:

1 — бинадаль; 2 — спинодаль



сти. Здесь фазы находятся в равновесии друг с другом. Пунктирная линия (спинодаль) выделяет область (между ней и бинодалью), в которой та или иная фаза может находиться в метастабильном однофазном состоянии: левая ветвь соответствует перегретой жидкости, правая — переохлажденному пару. Наличие метастабильных состояний связано с уже упоминавшимися энергетическими препятствиями образованию новой фазы.

Бинодаль (1) определяется условием равенства химических потенциалов жидкости μ_l и пара μ_v при одинаковых температурах T и давлениях p сосуществующих фаз

$$\mu_l(p, T) = \mu_v(p, T).$$

Спинодаль (2) разделяет области положительных и отрицательных значений производных $(\partial p / \partial V)_T$ и $(\partial T / \partial S)_p$, где S — энтропия системы. На спинодали указанные производные обращаются в нуль. Положительное значение первой производной предопределяет механическую неустойчивость системы, а отрицательное значение второй — термическую неустойчивость.

Сначала мы рассмотрим образование новой фазы при метастабильном состоянии системы. Основным фактором, определяющим метастабильное состояние, является так называемое пересыщение. Для системы жидкость/пар пересыщение S_s вводится соотношением:

$$S_s = \frac{p}{p_0}, \quad (11.1)$$

где p — текущее давление пара; p_0 — давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью при данной температуре.

Практически во всех случаях для формирования новой фазы требуется создать значительное пересыщение. Исключение составляет лишь область, непосредственно примыкающая к критической точке, где новая фаза может образоваться при очень малых пересыщениях.

Необходимость создания сильного пересыщения для инициирования процесса образования новой фазы обусловлена физическими причинами, обсуждавшимися в гл. 1. То есть, прежде чем в пересыщенной системе сформируется новая фаза макроскопических размеров, она должна «вырасти» из микроскопических зародышей, поверхность которых сильно искривлена. Над искривленной поверхностью, как видно из формулы (1.104), равновесное давление пара p , существенно выше равновесного давления p_0 . По этой причине микроскопические капли, находящиеся в паре при давлении p_0 , будут испаряться. Испарение капель приводит к уменьшению их размеров, росту кривизны их поверхности и увеличению разности $p_s - p_0$. Микроскопические капли, таким образом, могут находиться в равновесии только с пересыщенным паром. Это равновесие, как нетрудно видеть, является неустойчивым, поскольку малое изменение размера капель в сторону уменьшения вызовет их испарение, а незначительный рост размеров приведет к снижению равновесного давления пара и дальнейшему росту размера капли за

счет конденсации пара. Капли равновесного размера обычно называют критическими зародышами новой фазы.

Чтобы в пересыщенном паре начался процесс образования новой фазы, необходимо появление за счет какого-либо механизма зародышей новой фазы. Зародыши новой фазы, естественно, могут вырасти только из более мелких капель. Мелким каплям, как уже отмечалось, соответствуют более высокие равновесные давления пара, поэтому их переход в зародыши новой фазы не может идти самопроизвольно с позиций обычной термодинамики. По этой причине образование новой фазы может начаться только при значительных пересыщениях, когда зародыши новой фазы становятся очень малыми и необходимо принимать во внимание флуктуационные явления. Образование очень малых зародышей новой фазы уже может идти самопроизвольно за счет флуктуаций плотности в пересыщенном паре.

Для описания кинетики фазового перехода введем функцию распределения зародышей по размерам $f_g(\nu)$, где ν — число атомов (молекул) в зародыше. Числа молекул недостаточно для полной характеристики зародышей, поскольку они могут иметь произвольную форму. Примем, как это обычно делается, что зародыши являются сферическими, при этом мы не сделаем существенной ошибки. Мы также примем, что зародыши можно рассматривать как макроскопические капли. Это более серьезное допущение, и оно заведомо нарушается в том случае, когда зародыши содержат малое число атомов. Для очень малых зародышей необходимо более точно учитывать их структуру. В настоящее время, однако, отсутствуют достаточно надежные теоретические модели, которые позволяли бы аналитически описать структуру малых частиц. Теория строения малых частиц находится еще в стадии разработки, поэтому ниже будет использовано макроскопическое приближение, а возможные уточнения теории будут обсуждены несколько позже.

Согласно термодинамической теории флуктуаций [2] равновесное распределение зародышей по размерам определяется соотношением:

$$f_{ge}(\nu) = A_0 \exp(-A_{\min}(\nu)/k_B T), \quad (11.2)$$

где A_0 — нормировочный множитель; $A_{\min}(\nu)$ — минимальная работа, которую необходимо затратить для создания зародыша данного размера. Работа образования зародыша складывается из двух слагаемых: одно связано с разницей химических потенциалов пара и жидкости в зародыше, а другое — с затратами на образование поверхности зародыша:

$$A_{\min} = \nu(\mu_g - \mu_v) + 4\pi R^2 \gamma, \quad (11.3)$$

где μ_g , μ_v — химические потенциалы молекул в зародыше и паре соответственно, причем R и ν могут быть выражены друг через друга:

$$\nu = \frac{4}{3} \pi R^3 / v_m, \quad (11.4)$$

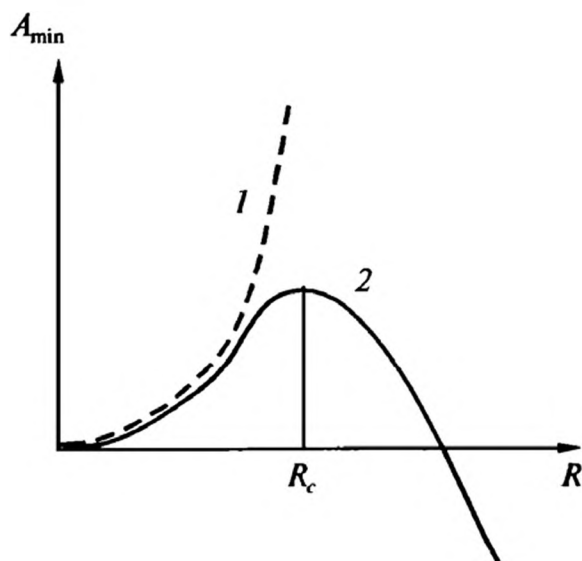


Рис. 11.2. Зависимости работы образования зародыша от его размера:

1 — устойчивая паровая фаза; 2 — неустойчивая паровая фаза

где $v_m = m/\rho$ — молекулярный объем жидкой фазы; ρ — ее плотность; m — масса молекул.

Если паровая фаза находится в устойчивом состоянии, $\mu_v < \mu_g$, то работа образования как функция размера зародыша R (или числа ν) представляет собой монотонно возрастающую функцию

(рис. 11.2). При метастабильном состоянии пара, когда $\mu_v > \mu_g$, A_{\min} сначала возрастает от нуля до некоторого максимального значения

$$\frac{4}{3}\pi\gamma R_c^2,$$

где R_c — размер, отвечающий максимуму работы образования, равный

$$R_c = \frac{2\gamma v_m}{\mu_v - \mu_g}, \quad (11.5)$$

а затем неограниченно убывает (см. рис. 11.2).

Важно отметить, что максимальное значение работы образования достигается для размеров, при которых капля жидкости находится в неустойчивом равновесии с паром, то есть для критических зародышей. Действительно, изменение химического потенциала молекул в капле жидкости связано с разностью давлений Δp в жидкости и паре, поэтому

$$\begin{aligned} \mu_g(p + \Delta p) - \mu_v(p) &\approx \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p} \right)_T \Delta p + \mu_g(p) - \mu_v(p) = \\ &= v_m \Delta p + \mu_g(p) - \mu_v(p) = v_m \frac{2\gamma}{R} + \mu_g(p) - \mu_v(p). \end{aligned} \quad (11.6)$$

Для равновесного зародыша эта разность равна нулю. Находя из этого условия равновесное значение R , сразу же получаем выражение (11.5).

Рассмотрим теперь равновесное состояние парокapельной системы. В ней за счет флуктуаций образуются зародыши разных размеров. Поскольку эти зародыши являются термодинамически неустойчивыми, то они с течением времени испаряются. В равновесии в системе устанавливается баланс между числом сформировавшихся капель-зародышей и числом испарившихся капель. Этот баланс может быть отражен равенством, выражающим принцип детального равновесия в системе:

$$f_{ge}(\nu) S_g(\nu) a_g(\nu) = f_{ge}(\nu - 1) S_g(\nu - 1) b_g(\nu - 1), \quad (11.7)$$

где $S_g(\nu)$ — площадь поверхности зародыша, содержащего ν молекул; $a_g(\nu)$ — число молекул, испаряющихся с единицы поверхности зародыша в единицу времени; $b_g(\nu)$ — число молекул, конденсирующихся на единице поверхности зародыша в единицу времени. Условие (11.7) просто отражает факт динамического равновесия, согласно которому потеря каким-то зародышем размером ν одной молекулы компенсируется обратным процессом — захватом одной молекулы зародышем размером $\nu - 1$.

Число молекул, падающих на единицу плоской поверхности из идеального газа, определяется следующим выражением [1]:

$$b_{id} = \frac{1}{4} n_v v_T = \frac{1}{4} n_v \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (11.8)$$

где v_T — средняя тепловая скорость молекул; n_v — число молекул пара в единице объема. Обычно не каждое столкновение молекул с поверхностью жидкости приводит к их захвату (более подробно см. в гл. 13), поэтому вводят так называемый коэффициент конденсации α , представляющий собой отношение числа захваченных молекул к общему числу столкнувшихся с поверхностью молекул (или вероятность конденсации молекул). Тогда для числа конденсирующихся молекул можно записать выражение:

$$b_g = \alpha b_{id}, \quad (11.9)$$

в предположении, что пар с хорошей степенью точности можно рассматривать как идеальный газ.

Выражение для коэффициента a_g можно получить с помощью формулы (11.7), используя представление (11.2) для функции распределения зародышей по размерам. Подставляя в равенство (11.7) выражение (11.2), легко находим

$$a_g(\nu) = \exp \left[\frac{\mu_g - \mu_v + \gamma \{S_g(\nu - 1) - S_g(\nu)\}}{k_B T} \right] \frac{S_g(\nu - 1)}{S_g(\nu)} b_g(\nu - 1). \quad (11.10)$$

Это соотношение между скоростями конденсации и испарения можно использовать и для метастабильных состояний, поскольку локальные равновесия в каплях достигаются за очень малые времена, которые существенно меньше времен, отвечающих формированию новой фазы или установлению равновесного распределения.

Как мы увидим ниже, скорость нуклеации определяется процессами, протекающими в области, соответствующей критическому размеру зародыша. В этой области, как правило, число молекул в зародыше уже велико, $\nu_c \gg 1$, поэтому

$$\frac{S_g(\nu - 1)}{S_g(\nu)} \approx 1.$$

Кроме того, критический зародыш находится в равновесии с паром, и химические потенциалы молекул в паре и конденсированной фазе совпадают, так что соотношение (11.10) вырождается в тривиальную связь:

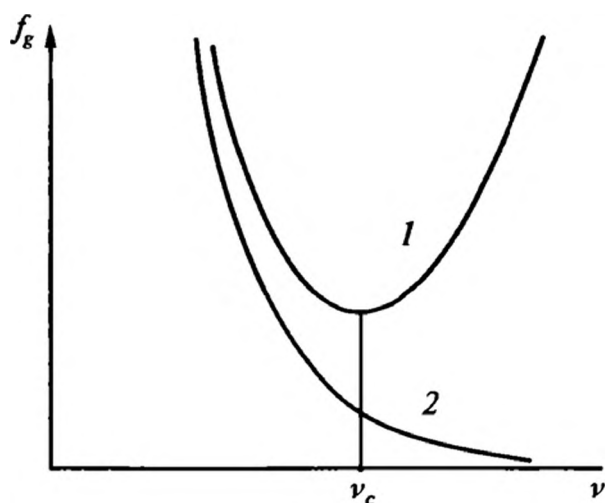
$$a_g(\nu_c) = b_g(\nu_c - 1). \quad (11.11)$$

В различных теориях, посвященных расчету скорости нуклеации, обычно предполагается строгое выполнение данного соотношения. Удастся получить [3] выражение для скорости нуклеации и без привлечения соотношения (11.11). Однако, поскольку использование этого соотношения не приводит к заметным ошибкам в расчете скорости нуклеации, а с его помощью удастся существенно упростить выкладки, ниже мы будем предполагать равенство (11.11) справедливым.

Перейдем теперь к рассмотрению пересыщенного пара. Формальное применение распределения (11.2) к этой ситуации приводит, как нетрудно видеть, к расходящейся при $\nu \rightarrow \infty$ функции распределения зародышей по размерам (рис. 11.3). Эта расходимость означает, что в системе присутствует большое число гигантских капель. Ясно, что в реальных ситуациях такое состояние не может быть реализовано, поскольку растущие сверхкритические капли за счет поглощения пара снимут пересыщение в системе. Поэтому в реальных экспериментах процесс нуклеации всегда наблюдается в нестационарном режиме: после достаточно быстрого создания пересыщения в системе. Наиболее удобно это осуществляется в камере Вильсона, с помощью которой процесс нуклеации паров был подробно изучен еще в конце позапрошлого века [4].

Довольно просто можно получить кинетическое уравнение для неравновесной функции распределения зародышей $f_g(\nu, t)$. Для этого следует заметить, что в неравновесном случае величина

$$J_g = f_g(\nu - 1)S_g(\nu - 1)b_g(\nu - 1) - f_g(\nu)S_g(\nu)a_g(\nu) \quad (11.12)$$



представляет собой избыток числа капель, которые вследствие процесса конденсации переходят в единицу времени из состояния с числом частиц $\nu - 1$ в состояние с числом частиц ν , над каплями, совершающими противоположный переход, то есть поток капель в пространстве их размеров.

Рис. 11.3. Функции распределения по размерам зародышей в устойчивой (1) и метастабильной (2) системах

Это выражение удобно переписать, воспользовавшись равенством (11.7), в следующем виде

$$J_g(\nu) = f_{ge}(\nu-1)S_g(\nu-1)b_g(\nu-1)\left(\frac{f_g(\nu-1)}{f_{ge}(\nu-1)} - \frac{f_g(\nu)}{f_{ge}(\nu)}\right). \quad (11.13)$$

Тогда скорость изменения функции распределения во времени t , очевидно, определяется уравнением:

$$\frac{\partial f_g(\nu)}{\partial t} = J_g(\nu) - J_g(\nu+1). \quad (11.14)$$

Это уравнение было предложено Беккером и Дёрингом [5], которые получили его решение для стационарного процесса нуклеации.

Уравнения типа (11.14) описывают эволюцию функции распределения зародышей по дискретной переменной ν . Такое описание, несмотря на то, что оно используется довольно часто [3, 6], не очень удобно, особенно в тех случаях, когда размеры критических зародышей велики. Зельдовичем [7] было предложено перейти к континуальному описанию процесса нуклеации, при этом был сформулирован принципиально новый взгляд на кинетику образования новой фазы, который сейчас является общепринятым, и существенно упростился расчет скорости нуклеации. Мы рассмотрим именно этот способ нахождения скорости нуклеации.

Будем считать, что величина $\nu \gg 1$, тогда с хорошей степенью точности эту переменную можно считать непрерывной и перейти в вышеприведенных уравнениях от конечных разностей к производным. Мы также осуществим переход от переменной ν к действительно непрерывной переменной R , используя связь (11.4) между ними. В результате выражение для потока $J_g(R)$ принимает вид:

$$J_g(R) = -D_g(R)f_{ge}(R)\frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{f_g(R)}{f_{ge}(R)}\right), \quad (11.15)$$

где мы ввели обозначение

$$D_g(R) = v_m^2 b_g(R)/(4\pi R^2). \quad (11.16)$$

Здесь появление площади поверхности в знаменателе и квадрата молекулярного объема в числителе формулы (11.16) связано с переходом к переменной R при следующей нормировке функций распределения:

$$\sum_{n=1}^{\infty} f_g(\nu) = \int_0^{\infty} f_g(\nu) d\nu = \int_0^{\infty} f_g(\nu(R)) \frac{4\pi R^2}{v_m} dR = \int_0^{\infty} f_g(R) dR. \quad (11.17)$$

Уравнение (11.4) теперь принимает вид:

$$\frac{\partial f_g(R)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial R} J_g(R) = \frac{\partial}{\partial R} \left[D_g(R) f_{ge}(R) \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{f_g(R)}{f_{ge}(R)} \right) \right]. \quad (11.18)$$

Уравнение (11.18) фактически представляет собой уравнение обобщенной диффузии в пространстве размеров зародышей (уравнение Фоккера—Планка). Параметр $D_g(R)$ при этом является обобщенным коэффициентом диффузии. Поскольку пространство размеров зародышей имеет ту же размерность, что и обычное геометрическое пространство, размерность обобщенного коэффициента диффузии, как нетрудно убедиться с помощью формулы (1.16), совпадает с размерностью обычного коэффициента диффузии. Это уравнение позволяет получить выражение для скорости нуклеации, по точности не уступающее выражению, найденному Беккером и Дёрингом. Одно из основных преимуществ уравнения (11.18) — его универсальность. Точно так же выглядит уравнение, описывающее, например, образование пузырьков в перегретой жидкости или кристаллов в пересыщенном растворе. Изменяется только величина обобщенного коэффициента диффузии, который и определяет специфику того или иного процесса образования новой фазы.

Еще одно преимущество предложенного Зельдовичем подхода состоит в том, что с его помощью удастся практически сразу же записать уравнение в том случае, когда для характеристики зародыша оказывается недостаточно одного параметра — размера и требуется ввести дополнительные параметры (например, температуру, концентрацию и т. д.). Если охарактеризовать состояние зародыша обобщенной переменной (вектором) \mathbf{X} , один из компонентов которой — размер, другой — температура и т. д.), то уравнение (11.8) принимает вид:

$$\frac{\partial f_g(\mathbf{X})}{\partial t} = \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial X_i} J_{gi}(\mathbf{X}) = \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial X_i} \left[D_{gij}(\mathbf{X}) f_{ge}(\mathbf{X}) \frac{\partial}{\partial X_j} \left(\frac{f_g(\mathbf{X})}{f_{ge}(\mathbf{X})} \right) \right], \quad (11.19)$$

где X_i — компоненты вектора \mathbf{X} , а обобщенный коэффициент диффузии D_{gij} уже является тензором.

Перейдем к решению уравнения (11.18). Это очень сложное уравнение, поскольку в нем коэффициент диффузии $D_g(r)$ и равновесное распределение $f_{ge}(R)$ являются сложными функциями размера зародыша. Однако резкая зависимость $f_{ge}(R)$ от R позволяет достаточно просто получить приближенное решение в стационарном состоянии.

Следует отметить, что стационарное состояние в реальной пересыщенной системе создать практически невозможно. Поэтому обычно предполагается следующая идеализированная схема. Сформировавшиеся в системе критические капли как бы непрерывно выводятся из системы, а вместо них подается равное по массе количество пара. В результате система переходит в стационарное состояние с неравновесной функцией распределения

капель по размерам, вид которой схематически представлен на рис. 11.3 (кривая 2). Стационарное распределение находится из уравнения:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[D_g(R) f_{ge}(R) \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{f_g(R)}{f_{ge}(R)} \right) \right] = 0, \quad (11.20)$$

которое означает условие постоянства потока зародышей вдоль обобщенной координаты размеров.

Первое интегрирование проводится тривиально:

$$D_g(R) f_{ge}(R) \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{f_g(R)}{f_{ge}(R)} \right) = -J^* = \text{const}, \quad (11.21)$$

где J^* — число новых зародышей, появляющихся в системе в единицу времени в единице объема, то есть скорость нуклеации (знак минус в формуле (11.21) введен для обеспечения положительности величины J^*). Поделив обе части уравнения (11.21) на $D_g(R) f_{ge}(R)$, проведем формально второе интегрирование и получим

$$\frac{f_g(R)}{f_{ge}(R)} = -J^* \int \frac{dR}{D_g(R) f_{ge}(R)} + C_{\text{int}}, \quad (11.22)$$

где C_{int} — вторая постоянная интегрирования.

Для нахождения постоянных интегрирования J^* , C_{int} нам необходимы два граничных условия. Они находятся из следующих соображений. Поскольку крупные капли удаляются из системы, то

$$\frac{f_g(R)}{f_{ge}(R)} \rightarrow 0,$$

при $R \rightarrow \infty$. Далее, зародыши очень малых размеров возникают с большой вероятностью, поэтому можно считать, что они восполняются (несмотря на отвод) достаточно быстро и их распределение по размерам близко к равновесному, то есть

$$\frac{f_g(R)}{f_{ge}(R)} \rightarrow 1,$$

при $R \rightarrow 0$. Из этих граничных условий сразу же находим решение задачи

$$\frac{f_g(R)}{f_{ge}(R)} = -J^* \int_R^\infty \frac{dR}{D_g(R) f_{ge}(R)}, \quad (11.23)$$

где поток зародышей

$$J^* = \left(\int_0^\infty \frac{dR}{D_g(R) f_{ge}(R)} \right)^{-1}. \quad (11.24)$$



Расчет скорости нуклеации проводят на основе следующих соображений. Функция $f_{ge}(R)$ в условиях пересыщения имеет глубокий минимум в окрестности критической точки R_c . Очевидно, что основной вклад в интеграл в (11.24) будет вносить область, близкая к критической точке. В окрестности этой точки работу образования зародышей можно аппроксимировать выражением (см. рис. 11.2):

$$A_{\min} = \frac{4\pi\gamma}{3} R_c^2 - 4\pi\gamma (R - R_c)^2. \quad (11.25)$$

Соответственно равновесная функция распределения может быть аппроксимирована следующим образом:

$$f_{ge}(R) = f_{ge}(R_c) \exp \left[\frac{4\pi\gamma}{k_B T} (R - R_c)^2 \right]. \quad (11.26)$$

Распространяя область интегрирования в (11.24) на отрицательные значения R и полагая величину $D_g(R)$ слабо изменяющейся функцией по сравнению с $f_{ge}(R)$, получаем для скорости нуклеации выражение:

$$J^* = 2 \sqrt{\frac{\gamma}{k_B T}} D_g(R_c) f_{ge}(R_c). \quad (11.27)$$

Заметим, что значение функции $f_{ge}(R)$ не может быть найдено из чисто термодинамических соображений. Для его нахождения необходимо разработать кинетическую теорию нуклеации, которая еще очень далека от своего завершения, поэтому можно сказать, что в современной теории нуклеации одна из остающихся основных проблем — именно корректное нахождение значения $f_{ge}(R_c)$.

Обычно предполагают, что для оценки величины $f_{ge}(R_c)$ можно воспользоваться равновесным распределением только для левой ветви $f_{ge}(R)$ с захватом критической точки. Тогда из распределения Максвелла—Больцмана сразу имеем

$$f_{ge}(R_c) = \frac{4\pi R_c^2}{v_m} n_v e^{-A_{\min}(R_c)/k_B T} = \frac{4\pi R_c^2}{v_m} n_v \exp \left(-\frac{4\pi\gamma R_c^2}{3k_B T} \right). \quad (11.28)$$

С учетом всех приведенных выше формул окончательно получаем следующее выражение для скорости нуклеации:

$$\begin{aligned} J^* &= \alpha \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m}} v_m n_v^2 \exp \left(-\frac{4\pi\gamma R_c^2}{3k_B T} \right) = \\ &= \alpha \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m}} \frac{m}{\rho} \left(\frac{p}{k_B T} \right)^2 \exp \left[-\frac{16\pi}{3} \left(\frac{m}{\rho} \right)^2 \left(\frac{\gamma}{k_B T} \right)^3 \frac{1}{\ln^2 S_s} \right], \end{aligned} \quad (11.29)$$

где мы выразили критический размер через пересыщение с помощью соотношения

$$R_c = \frac{2\gamma v_m}{\mu_v - \mu_g} = \frac{2\gamma m}{k_B T \rho \ln S_s}. \quad (11.30)$$

Физически более прозрачным выражение для скорости нуклеации получается, если при вычислении интеграла в формуле (11.24) использовать не метод перевала, а теорему о среднем, тогда

$$\begin{aligned} J^* &\approx \frac{D_g(R_c)}{R_c} f_{ge}(R_c) = v_m b_g n_v \exp\left(-\frac{4\pi\gamma R_c^2}{3k_B T}\right) = \frac{v_m}{R_c} \alpha \frac{1}{4} v_T n_v n_v \exp\left(-\frac{4\pi\gamma R_c^2}{3k_B T}\right) = \\ &= \frac{v_m}{(4\pi R_c^3/3)} \frac{1}{3} \alpha 4\pi R_c^2 \frac{1}{4} v_T n_v n_v \exp\left(-\frac{4\pi\gamma R_c^2}{3k_B T}\right) = \\ &= \frac{1}{v_c} \frac{1}{3} \alpha 4\pi R_c^2 \frac{1}{4} v_T n_v n_v \exp\left(-\frac{4\pi\gamma R_c^2}{3k_B T}\right), \end{aligned} \quad (11.31)$$

где v_c — число атомов в критическом зародыше. Комбинация

$$\alpha 4\pi R_c^2 \frac{1}{4} v_T n$$

представляет собой поток атомов на критический зародыш, выражение

$$n_v \exp\left(-\frac{4\pi\gamma R_c^2}{3k_B T}\right)$$

просто есть число «равновесных» критических зародышей в пересыщенном паре. Таким образом, чтобы определить скорость нуклеации, фактически нужно подсчитать вероятность образования критического зародыша

$$\exp\left(-\frac{4\pi\gamma R_c^2}{3k_B T}\right),$$

умножить ее на число атомов в паре, на поток атомов на критический зародыш и поделить на число атомов в критическом зародыше. Множитель $1/3$ при этом существенной роли не играет, поскольку здесь речь идет об оценке скорости нуклеации. При сильных пересыщениях можно не принимать во внимание и число атомов в критическом зародыше, которое в этом случае невелико. Эти соображения можно использовать и при оценке скорости нуклеации не только в паровой фазе, но и в других, в том числе конденсированных, системах.

В табл. 11.1 приведены значения скорости нуклеации для воды при различных пересыщениях при комнатной температуре, а также параметры критических ядер. Видно, что для достижения заметной скорости нуклеации

необходимо создавать значительные пересыщения. В частности, чтобы скорость нуклеации была немала, нужно достигнуть значения $S_s \approx 6$. Это значение зависит от температуры окружающей среды и снижается с ее уменьшением. Из таблицы также видно, что размер критических капель, для которых скорость нуклеации становится заметной, оказывается достаточно малым и необходимо учитывать размерные эффекты, в частности зависимость поверхностного натяжения от радиуса капель.

Таблица 11.1. Скорость нуклеации, число молекул и размер критических ядер для воды [8]

S_s	2	3	4	5	6
$J^*, \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	$1,9 \times 10^{-12}$	$7,0 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-10}$	$7,2 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^3$
ν_c	889	226	122	72	52
$R_c, \text{нм}$	1,9	2,4	1,8	1,6	1,4

В теории нуклеации важное значение имеет понятие критического пересыщения. Под критическим подразумевают значение S_s , при котором скорость образования зародышей составляет 1 зародыш/ $\text{см}^3 \cdot \text{с}$. Эта величина изменяется от вещества к веществу и может составлять от 1,5 до нескольких десятков в зависимости от величины поверхностного натяжения. При этом чем больше величина поверхностного натяжения, тем выше оказывается критическое пересыщение. Наибольшее значение критическое пересыщение имеет для жидких металлов. В этом случае для достижения заметной скорости нуклеации необходимы критические пересыщения, достигающие сотни единиц и более. В табл. 11.2 приведены значения критического пересыщения для ряда веществ.

Таблица 11.2. Критические пересыщения для ряда жидкостей [9]

Вещество	$T, \text{К}$	S_s
Вода	263,7	$4,85 \pm 0,08$
Метиловый спирт	295	$3,2 \pm 0,1$
Этиловый спирт	289,5	$2,34 \pm 0,05$
<i>n</i> -пропиловый спирт	289	$3,05 \pm 0,05$
Изопропиловый спирт	283,2	$2,80 \pm 0,07$
<i>n</i> -бутиловый спирт	291	$4,60 \pm 0,13$
Нитрометан	291,5	$6,05 \pm 0,15$
Этилацетат	290	$12,3 \pm 0,34$

В заключение обсудим кратко вопрос о нестационарной нуклеации. Поддерживать постоянным пересыщение и непрерывно удалять из системы закритические зародыши практически невозможно. По этой причине формирование новой фазы обычно идет в нестационарных условиях. Для системы, переведенной в состояние пересыщения, имеются две причины, вызывающие нестационарность процесса нуклеации. Во-первых, если система мгновенно переведена в состояние пересыщения, то требуется определенное время для выхода на стационарное значение (так называемый индукционный период). Во-вторых, в процессе образования новой фазы пересыщение снижается (или оно может изменяться внешними условиями), что приводит к дополнительной зависимости от времени скорости нуклеации.

Если пересыщение изменяется по произвольному закону, то решение уравнения (11.18) оказывается практически невозможным и требуется использовать различного рода приближения. Более детально исследован процесс выхода на стационарное значение скорости нуклеации при мгновенно создаваемом, поддерживаемом постоянным пересыщении. Это позволяет оценить характерное время выхода на стационарное состояние, и если внешними воздействиями пересыщение сильно не изменяется за это время, то можно использовать квазистационарное приближение, когда скорость в каждый момент времени определяется данным значением пересыщения.

Выход на стационарное значение пересыщения достаточно подробно и строго был исследован в работе [10]. В предположении постоянства коэффициента обобщенной диффузии скорость нуклеации может быть записана в виде

$$J_{nc}(t) = J^* \left[1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \exp\left(-k^2 \frac{t}{\tau_{ind}}\right) \right], \quad (11.32)$$

где

$$\tau_{ind} = \frac{4}{\pi^2 D(R_c) K_k}, \quad (11.33)$$

$$K_k = \frac{1}{2k_B T} \left. \frac{d^2 A_{min}(R)}{dR^2} \right|_{R=R_c}.$$

Время τ_{ind} называется индукционным периодом, оно определяет длительность выхода системы на стационарное значение скорости нуклеации. Для рассмотренной выше модели нуклеации паров получаем

$$\tau_{ind} = \frac{16}{\pi^2} \frac{k_B T}{\gamma} \frac{R_c^2}{\alpha v_m^2 n_v v_T}. \quad (11.34)$$

Оценки показывают, что индукционный период имеет длительность порядка от нескольких миллисекунд до нескольких микросекунд и сильно за-



висит от условий, при которых протекает нуклеация. Со снижением пересыщения время индукционного периода резко увеличивается. Заметим также, что зависимость от времени скорости нуклеации с хорошей степенью точности аппроксимируется выражением:

$$J_{nc}(t) = J^* \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{ind}}\right) \right], \quad (11.35)$$

которое можно использовать для оценочных расчетов.

11.2. СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД

При переходе системы в область абсолютной неустойчивости (под спинодаль) процесс образования новой фазы протекает по иному механизму. В области абсолютной неустойчивости исчезает энергетический барьер на зависимости работы образования зародыша от его размеров (см. рис. 11.2). При исчезновении барьера малые флуктуации плотности частиц усиливаются, а не рассасываются, как это имеет место в области метастабильного состояния. Первые работы по феноменологической теории спинодального распада были опубликованы в начале 1960-х годов [11, 12]. В дальнейшем неоднократно предпринимались попытки обобщить эти модели. В настоящее время общепринятой является теория спинодального распада, разработанная Каном—Хиллардом—Хилертом [13—15].

Перевести газовую (паровую) систему в область абсолютной неустойчивости достаточно сложно. Это можно просто сделать только в области критической точки, где релаксационные процессы протекают достаточно медленно. По этой причине спинодальный распад наблюдают, как правило, в растворах, сплавах или полимерных системах [16—18]. В этих системах нарушение устойчивости наступает по отношению к малым локальным отклонениям концентрации: случайно возникшие неоднородности не рассасываются, а усиливаются.

Данной ситуации соответствует свободная энергия неоднородной системы следующего вида

$$G = \int [g(c) + K(\nabla c)^2] dV, \quad (11.36)$$

где интегрирование проводится по объему системы V , $g(c)$ — плотность свободной энергии однородного раствора с концентрацией c , а второе слагаемое под интегралом, $K(\nabla c)^2$, представляет собой первый исчезающий член разложения локальной свободной энергии $g(c(r))$ в ряд Тейлора по пространственным координатам r . Он описывает вклад от пространственных корреляционных эффектов в свободную энергию. Ограничиться членами разложения второго порядка можно в том случае, когда радиус корреляции межмолекулярных взаимодействий, который фактически совпадает с радиу-

сом действия межмолекулярных сил, много меньше характерных размеров, на которых изменяется концентрация компонента. Параметр K обычно положительная величина, если однородное состояние является устойчивым выше спинодали. Вообще говоря, этот параметр может зависеть от концентрации раствора.

При малом отклонении концентрации от среднего значения c_0 можно разложить локальную свободную энергию в ряд по $c - c_0$, ограничившись квадратичным членом. С учетом условия сохранения вещества

$$\int (c - c_0) dV = 0 \quad (11.37)$$

получаем для разности свободных энергий неоднородной (с флуктуациями концентрации) и однородной систем следующее выражение:

$$\Delta G = G - g(c_0)V = \int \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 g}{\partial c^2} (c - c_0)^2 + K (\nabla c)^2 \right] dV. \quad (11.38)$$

Поскольку величина K положительна, то раствор является неустойчивым только при условии $\partial^2 g / \partial c^2 < 0$. Анализ устойчивости раствора будем проводить стандартными методами, то есть разложим возмущение концентрации в ряд Фурье:

$$c - c_0 = \sum_{\mathbf{k}} C(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (11.39)$$

где \mathbf{r} — вектор пространственных координат.

Подставляя это разложение в выражение (11.38), получаем следующее представление для свободной энергии:

$$\Delta G = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} |C(\mathbf{k})|^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} + 2Kk^2 \right). \quad (11.40)$$

Система будет устойчива относительно малых возмущений, если выражение в круглых скобках будет положительным (тогда положительным и будет приращение свободной энергии). Поскольку параметр $K > 0$, то система будет устойчивой, если

$$\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} > 0.$$

Это условие выполняется вне спинодальной области. Внутри спинодали, где величина

$$\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} < 0,$$

выражение в круглых скобках становится отрицательным, если

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} + 2Kk^2 \right) < 0,$$

то есть если $k < k_c$, где критическое значение волнового вектора

$$k_c = \sqrt{-\frac{1}{2K} \frac{\partial^2 g}{\partial c^2}}. \quad (11.41)$$

Таким образом, внутри спинодали система неустойчива относительно возмущений концентрации с длинами волн $\lambda > \lambda_c = 2\pi/k_c$.

С термодинамической точки зрения при $\lambda > \lambda_c$ можно ожидать появления возмущений любой длины волны. Определяющим фактором здесь будет скорость нарастания возмущений, которая зависит от длины волны. Для определения доминирующих длин волн в развитии неустойчивости необходимо рассмотреть кинетику спинодального распада. Кинетика спинодального распада описывается уравнением диффузионного типа [16]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(\mathbf{J}_c), \quad (11.42)$$

где \mathbf{J}_c — плотность потока растворенного компонента. Для плотности потока можно получить обобщенное выражение [19]:

$$\mathbf{J}_c = -\Lambda \nabla(\mu_c - \mu_s), \quad (11.43)$$

где μ_c и μ_s — химические потенциалы растворенного вещества и растворителя, а Λ — обобщенный кинетический коэффициент подвижности, который пропорционален коэффициенту диффузии D_c :

$$D_c = \frac{\Lambda}{n} \frac{1}{1-c} \frac{\partial \mu_c}{\partial c}, \quad (11.44)$$

где n — число молекул в единице объема. Разность химических потенциалов выражается через функциональную производную $\delta G\{c(\mathbf{r})\}/\delta c(\mathbf{r})$:

$$\mu_c - \mu_s = \frac{1}{V} \frac{\delta G}{\delta c} = \frac{\partial g}{\partial c} - 2K \nabla^2 c - \frac{\partial K}{\partial c} (\nabla c)^2. \quad (11.45)$$

Пренебрегая зависимостью параметра K от состава и предполагая малость флуктуаций на ранней стадии распада, приходим к линеаризованному уравнению диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \Lambda \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \nabla^2 c - 2K \nabla^4 c \right). \quad (11.46)$$

Решение уравнения (11.46) легко находится в представлении Фурье:

$$c - c_0 = \sum_{\mathbf{k}} C(\mathbf{k}, t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (11.47)$$

где

$$C(\mathbf{k}, t) = C(\mathbf{k}, 0) \exp[R_k(\mathbf{k})t], \quad (11.48)$$

$$R_k(\mathbf{k}) = -\Lambda k^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} + 2K k^2 \right).$$

Как видно из формул (11.47), (11.48), нарастание флуктуаций с данной длиной волны полностью определяется величиной коэффициента $R_k(k)$, называемого коэффициентом усиления. Коэффициент $R_k(k)$ отрицателен для всех k в метастабильной области и положителен для $k < k_c$ в области неустойчивых состояний. Следовательно, в области неустойчивости флуктуации будут непрерывно нарастать, а при $k > k_c$ — затухать. Характерный ход коэффициента представлен на рис. 11.4. Видно, что коэффициент имеет максимум при $k_m = k_c / \sqrt{2}$. Этим значением определяется длина волны возмущения, нарастающего наиболее быстро. Поскольку этот максимум достаточно острый, а коэффициент $R_k(k)$ стоит в показателе экспоненты, то через некоторое время после распада можно пренебречь всеми концентрационными волнами, кроме тех, которые имеют волновое число k_m .

В результате в системе формируется неоднородное распределение концентраций с характерным размером $\lambda_m = 2\pi/k_m$. Это распределение может быть представлено как суперпозиция синусоидальных волн с фиксированной длиной волны и со случайными ориентациями, фазами и амплитудами. Поле концентраций, формируемое в таком процессе (на определенном уровне величины локальной концентрации), имеет характерный вид, представленный на рис. 11.5. Такие структуры, называемые лабиринтными, в действительности наблюдаются в системах, подверженных спинодальному распаду.

Как уже говорилось, решение (11.47) относится к начальной стадии спинодального распада. При заметном отклонении концентрации от среднего значения необходимо учитывать нелинейные эффекты. Учет нелинейных эффектов приводит к деформации синусоидальных волн и ограничению роста их амплитуды [16], причем вблизи спинодальной кривой вклад от нелинейных эффектов становится заметным уже на начальной стадии процесса.

Экспериментальные методы исследования спинодального распада основаны на изучении рассеяния света или рентгеновских лучей распадающейся

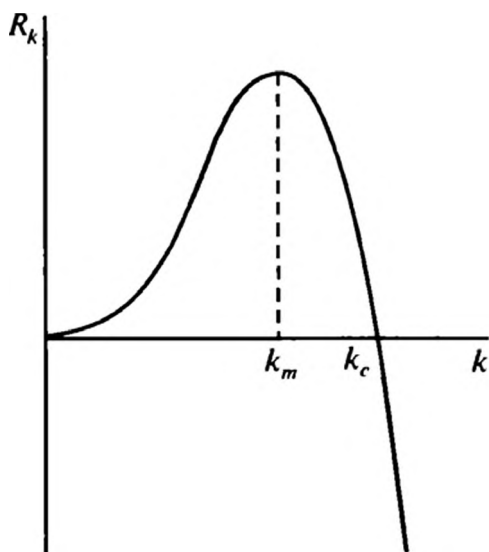


Рис. 11.4. Зависимость коэффициента усиления от волнового числа



Рис. 11.5. Поле уровня концентрации при спинодальном распаде

системой. В экспериментах обычно определяется угловая зависимость интенсивности рассеянного света $I(\mathbf{q}, t)$, где \mathbf{q} — вектор рассеяния;

$$|\mathbf{q}| = \frac{2\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right);$$

λ — длина волны излучения; θ — угол рассеяния. Интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату амплитуды концентрационной волны:

$$I(\mathbf{q}, t) \propto |C(\mathbf{k}, t)|^2 \quad (11.49)$$

при $\mathbf{k} = \mathbf{q}$.

В линейном приближении зависимость от времени амплитуды волн определяется уравнением (11.48), предсказывающим ее экспоненциальный рост. Следовательно, по экспоненциальному закону будет изменяться и интенсивность рассеяния света:

$$I(\mathbf{k}, t) = I(\mathbf{k}, 0) \exp[2R_k(\mathbf{k})t]. \quad (11.50)$$

Эта зависимость может быть положена в основу экспериментальной проверки теории спиnodального распада. Дополнительно теорию спиnodального распада можно проверить по предсказываемой зависимости коэффициента $R_k(\mathbf{k})$ от волнового числа: как видно из соотношения (11.48), график зависимости $R_k(k)/k^2$ от k^2 должен давать прямую линию.

Проведенные эксперименты (см. [16]) показали, что хотя теория Кана—Хилларда—Хиллерта правильно воспроизводит основные черты спиnodального распада, в эксперименте наблюдаются заметные расхождения с теорией: при больших временах и в равновесных системах остается сильное рассеяние света; величина волнового вектора, соответствующего максимальной скорости роста, существенно отличается от предсказываемого теорией и т. д. Кроме того, эта теория не оговаривает механизм, запускающий спиnodальный распад.

Более последовательная теория спиnodального распада была разработана в работах Лангера [20—22]. Он использовал статистический подход к его описанию. В нем рассматриваются не пространственные распределения концентрации, а статистические распределения конфигураций $c(\mathbf{r})$. В результате в теорию автоматически включаются флуктуационные эффекты, и она более корректно учитывает раннюю и более поздние стадии спиnodального распада. Начальные стадии спиnodального распада также подробно обсуждались в работах [23, 24].

Указанные выше теории предполагали равномерность распределения концентрации компонентов в начальный момент времени. В реальных же системах, особенно при закалке металлических расплавов из жидкого состояния, формируются зафиксированные в пространстве случайные вариации состава. Это происходит, например, из-за неравномерности условий охлаждения, наличия конвективных потоков и т. д. Кроме того, в процессе перевода системы в метастабильное состояние происходит частичное рас-

слоение растворов. Поэтому при теоретическом описании необходимо задавать не только начальные концентрацию и температуру, но и вероятностные характеристики начального распределения концентрации. Такие «замороженные» флуктуации достаточно сильно влияют на ход концентрационного расщепления. Этот вопрос подробно обсуждался в работах [25, 26]. В частности, было отмечено, что при наличии «замороженных» флуктуаций в распадающейся системе формируется промежуточная распадная структура, которая характеризуется гораздо меньшим размером неоднородностей по сравнению с исходной неоднородной структурой. Кроме того, флуктуации концентрации на финальной стадии распада определяются величиной исходных концентраций. При малых исходных флуктуациях концентрации эволюция системы следует теории Кана—Хилларда—Хиллерта, которая и определяет размер конечных флуктуаций концентрации. При значительных исходных флуктуациях концентрации на конечном этапе выделяются флуктуации, по размеру превышающие предсказываемые теорией Кана—Хилларда—Хиллерта, амплитуда которых и достигает максимального значения. При больших исходных флуктуациях концентрации спинодальный распад идет в противоположном направлении, в сторону уменьшения амплитуды флуктуаций.

11.3. ЭВОЛЮЦИЯ ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ

Рассмотренные в предыдущих двух параграфах процессы относятся к начальной стадии образования новой фазы. При этом предполагалось, что зарождение новой фазы не сказывается существенным образом на степени метастабильности системы. С течением времени при накоплении зародышей новой фазы в достаточном количестве они начинают «съедать» пересыщение, которое становится настолько малым, что процесс образования новой фазы прекращается. Прекращение образования новой фазы связано с ростом размеров критических зародышей, при которых вероятность их флуктуационного зарождения становится пренебрежимо малой. Однако эволюция системы на этой стадии не прекращается: увеличение размера критических зародышей приводит к тому, что меньшие из зародышей новой фазы становятся подкритическими и они вновь испаряются (растворяются). При этом доминирующим становится процесс «поедания» мелких зародышей более крупными. В физикохимии твердого тела этот процесс носит название коалесценции. В коллоидной химии, где под коалесценцией обычно подразумевают слияние капель, этот процесс часто называют оствальдовским созревaniem дисперсий или переконденсацией. В данном параграфе мы рассмотрим эту стадию эволюции зародышей новой фазы.

Теория процесса была развита в работах Лифшица и Слезова [27, 28] для случая коалесценции твердых растворов. В этих работах лимитирующей ста-



дией был диффузионный перенос молекул между зародышами. Случай, отвечающий другой предельной ситуации, когда лимитирующей является реакция на межфазной поверхности, был описан в [29]. Аналогичные теории были предложены Тодесом и Де Фризом [30, 31] для диффузионного переноса газа в пене, Ленгмюром [32] для изотермической перегонки аэрозолей, а также Хигучи и Мизрой [33] для переконденсации эмульсий.

Мы рассмотрим переконденсацию применительно к каплям, диспергированным в жидкой же среде, то есть фактически для эмульсий, для которых он протекает достаточно быстро и имеет большое практическое значение. Процесс остwaldовского созревания связан с различием радиусов кривизны поверхности малых и больших капель. Как и в случае давления насыщенных паров, равновесная концентрация раствора вещества капли над искривленной поверхностью зависит от ее радиуса кривизны R . Эта зависимость определяется уравнением Кельвина [2]:

$$c_R = c_\infty \exp \left[\frac{2\gamma v_m}{Rk_B T} \right] \approx c_\infty \left(1 + \frac{2\gamma v_m}{Rk_B T} \right), \quad (11.51)$$

где γ — межфазное натяжение; c_∞ — равновесная концентрация для плоской поверхности раздела фаз. Решение задачи о распределении концентрации вещества вблизи растущей (растворяющейся) капли в стационарном случае хорошо известно (см. гл. 13) и имеет вид:

$$c(r) = c_0 - (c_0 - c_R) \frac{R}{r}, \quad (11.52)$$

где r — расстояние от центра капли; c_0 — средняя концентрация раствора.

Полный поток молекул на поверхность капли равен

$$4\pi R^2 Dn \frac{\partial c}{\partial r}.$$

Отсюда находим скорость изменения объема капли во времени

$$\frac{d}{dt} \frac{4\pi R^3}{3} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = v_m 4\pi R^2 Dn \frac{\partial c}{\partial r} \quad (11.53)$$

и получаем достаточно простое уравнение для радиуса капли:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\gamma v_m^2}{k_B T} \frac{Dnc_\infty}{R} \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right), \quad (11.54)$$

где R_c — критический радиус капли, находящейся в равновесии с раствором данной концентрации c_0 .

Вводим функцию распределения капель по размерам $f_d(R, t)$, нормированную таким образом, что

$$\int_0^\infty f_d(R, t) dR = N_d(t) \quad (11.55)$$

есть число капель в единице объема. Рассматривая $v_s = dR/dt$ как скорость перемещения капель в пространстве размеров, можно написать уравнение эволюции для функции распределения $f_d(R, t)$:

$$\frac{\partial f_d}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R}(f_d v_s) = 0. \quad (11.56)$$

Это уравнение необходимо решать при условии сохранения вещества

$$nv_m c_0(t) + \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty R^3 f_d(r, t) dR = nv_m c_0(0), \quad (11.57)$$

где $c_0(0)$ — начальная концентрация.

Решение уравнений (11.54) и (11.56) при условии (11.57) может быть получено точно. Детали решения приведены, например, в [35]. Это решение является автомодельным в переменных $\varphi = R_c f_d$, $u = R/R_c(t)$ и $\tau = 3\ln(R_c(t)/R_c(0))$ и выглядит следующим образом:

$$f_d(u, \tau) = 0,9 \frac{3nv_m c_0(0)}{4\pi R_c^4} e^{-\tau} P(u), \quad (11.58)$$

$$P(u) = \frac{3^4 e}{2^{5/3}} \frac{u^2 \exp[-1/(1 - 2u/3)]}{(u+3)^{7/3} (3/2 - u)^{11/3}},$$

при $u < \frac{3}{2}$;

$$P(u) = 0,$$

при $u > \frac{3}{2}$.

При этом устанавливаются асимптотические соотношения:

$$N_d(t) = 0,5 \frac{k_B T}{\gamma D v_m} \frac{c_0(0)}{c_\infty} \frac{1}{t},$$

$$\frac{R_c(t)}{R_c(0)} = \left(\frac{8}{9} \frac{\gamma v_m^2}{k_B T} D n c_\infty t \right)^{1/3}, \quad (11.59)$$

$$c_0(t) - c_\infty = \frac{1}{nv_m} \left(\frac{9\gamma^2 v_m^2}{D k_B^2 T^2} \frac{1}{t} \right)^{1/3},$$

а средний радиус капель совпадает с критическим. Распределение капель по размерам в каждый момент времени определяется функцией $P(u)$ из соотношений (11.58). Вид этой функции представлен на рис. 11.6.

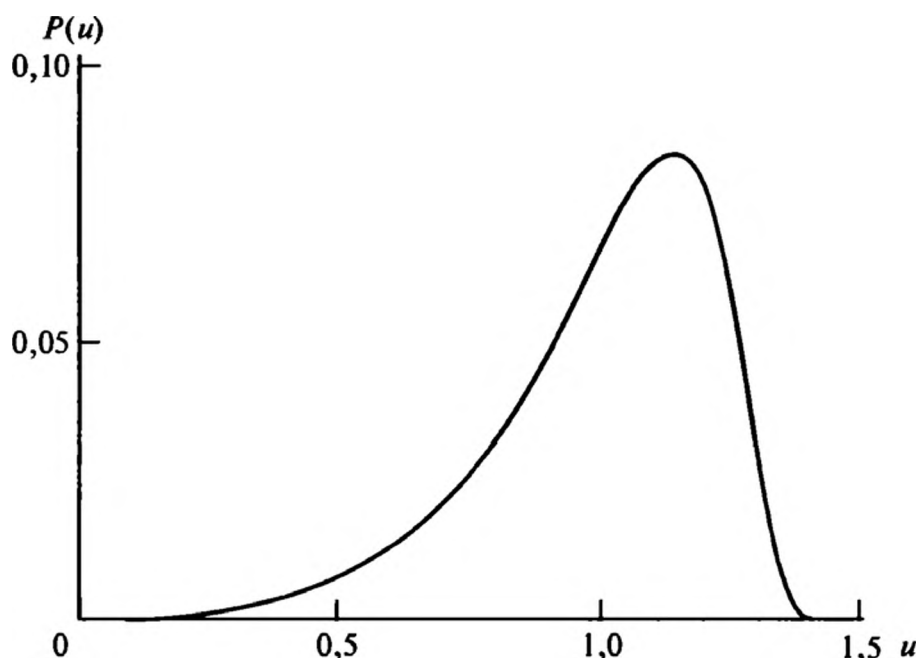
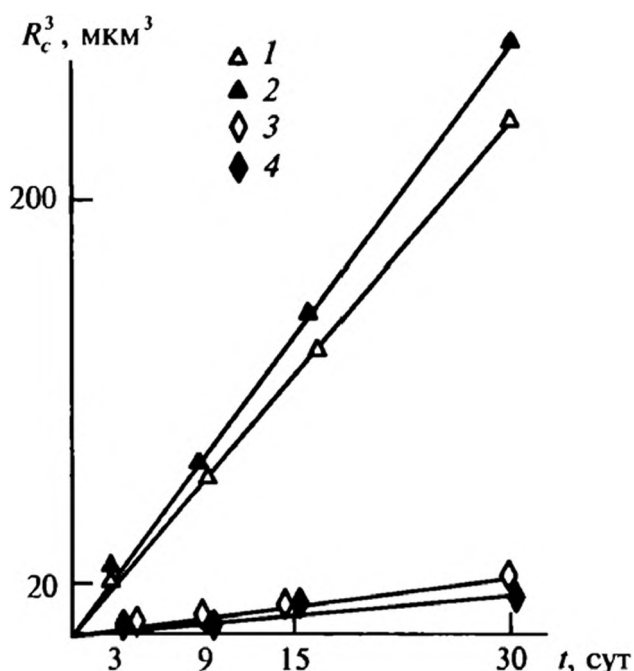


Рис. 11.6. Квазистационарное распределение капель по размерам

Соотношения (11.59) показывают достаточно простые зависимости от времени основных параметров дисперсной (эмульсионной) системы. Эти соотношения были проверены в многочисленных экспериментах и показали справедливость теории Лифшица—Слезова для широкого класса дисперсных систем, причем с хорошей степенью точности подтверждается и распределение капель по размерам. Наиболее часто проверке подвергается зависимость среднего радиуса от времени, поскольку она определяется наиболее просто. В качестве примера на рис. 11.7 приведены зависимости куба среднего радиуса от времени, которые согласно формулам (11.59) должны быть линейными. Как видно из рис. 11.7, линейность этой зависимости хорошо подтверждается в эксперименте для систем, характеризующихся существенно различающимися скоростями переконденсации.



Теория Лифшица—Слезова описывает эволюцию зародышей, сформированных как при гомогенной и гетерогенной нуклеации, так и при спинодальном распаде. Фактически нигде выше ничего не говорилось о механизме формирования зародышей. Единственное ограничение связано с использованием однокомпонентного приближения и диффузионного контроля процесса

Рис. 11.7. Типичные зависимости [35] куба среднего радиуса от времени для эмульсий: 1, 2 — гексана; 3, 4 — октана, стабилизированных додецилсульфатом натрия (1, 3) и проксанолом (2, 4)

переконденсации. Эта теория достаточно хорошо воспроизводит данные по спинодальному распаду в полимерных системах [36], в том числе и пространственно ограниченных [37]. Обобщение теории на случай многокомпонентных систем и экспериментальные данные для сложных по составу эмульсий приведены в работах [38, 39].

11.4. ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Общие закономерности формирования новой фазы и эволюции зародышей, рассмотренные в предыдущих главах на примере фазового перехода жидкость/пар, имеют место и при зарождении кристаллов как из паровой, так и из жидкой фазы. Имеющиеся особенности связаны с наличием у микрокристаллов огранки и анизотропии поверхностной энергии. Анизотропия поверхностной энергии кристаллов обусловлена зависимостью поверхностной энергии от кристаллографической ориентации межфазной границы. Частично этот вопрос мы затронули в гл. 5. Подробно этот вопрос обсуждается, например, в работе [40].

Полученное в гл. 1 условие равновесия фаз, разделенных искривленной поверхностью, не учитывает анизотропии поверхностной энергии. Для нахождения условия равновесия необходимо проследить изменение термодинамического потенциала Гиббса при слабом возмущении поверхности. Пусть на поверхности кристалла, характеризуемой главными радиусами кривизны R_1 и R_2 , имеется выступ, который опишем функцией $\zeta(u, v)$, представляющей собой расстояние от старой до новой поверхности, а u и v — оси криволинейной ортогональной системы координат, ориентированные по главным сечениям поверхности (рис. 11.8). Поскольку возмущение поверхности предпо-

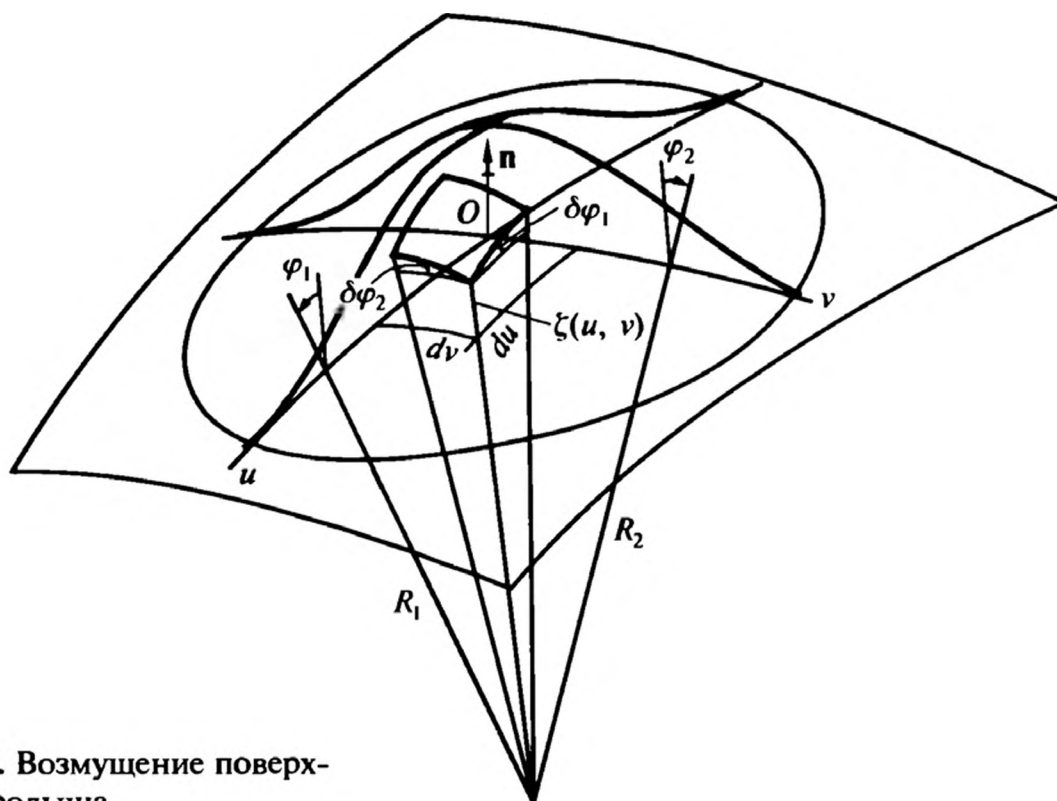


Рис. 11.8. Возмущение поверхности зародыша

лагается малым $\zeta \ll R_1$ и $\zeta \ll R_2$, то ориентации старой и новой поверхности отличаются на малые углы:

$$\delta\varphi_1 = \frac{\partial\zeta}{\partial u}; \quad \delta\varphi_2 = \frac{\partial\zeta}{\partial v}. \quad (11.60)$$

Поскольку для создания выступа на поверхности кристалла на него нужно перенести число атомов

$$\delta N = \frac{1}{v_{cr}} \int \zeta(u, v) dudv, \quad (11.61)$$

где v_{cr} — молекулярный объем в кристалле, а интегрирование идет по всей поверхности кристалла, то изменение термодинамического потенциала равно

$$\delta G = -(\mu_e - \mu_{cr}) \iint \frac{\zeta(u, v)}{v_{cr}} d\Sigma + \iint [\gamma \delta d\Sigma + \delta\gamma d\Sigma], \quad (11.62)$$

где μ_e — химический потенциал окружающей среды (жидкость, пар); μ_{cr} — химический потенциал атомов в кристалле; $d\Sigma = dudv$ — элемент площади поверхности, а поверхностная энергия γ является функцией двух углов φ_1 и φ_2 , определяющих ориентацию поверхности. При этом, как нетрудно видеть,

$$\delta d\Sigma = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \zeta d\Sigma.$$

Первое слагаемое в формуле (11.62) представляет собой изменение потенциала за счет перехода атомов из окружающей среды в кристалл, а второе — за счет изменения поверхностной энергии.

В равновесии термодинамический потенциал должен быть минимален, $\delta G = 0$, что позволяет после несложных преобразований [40] получить следующее условие равновесия:

$$\mu_e - \mu_{cr} = \frac{v_{cr}}{R_1} \left(\gamma + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial^2 \varphi_1} \right) + \frac{v_{cr}}{R_2} \left(\gamma + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial^2 \varphi_2} \right). \quad (11.63)$$

Стоящая в правой части формулы (11.63) величина изменяется от точки к точке из-за изменения кривизны и кристаллографической ориентации поверхности. По этой причине у кристаллической частицы, помещенной в насыщенный раствор, одни участки поверхности будут растворяться, а другие — расти за счет пересыщения над ними. Такое изменение формы кристалла будет продолжаться то тех пор, пока равновесие не установится над всей поверхностью кристаллической частицы. Условие равновесия будет достигнуто тогда, когда правая часть формулы (11.63) примет постоянное для всех точек поверхности значение.

Ландау было показано [2], что постоянство правой части формулы (11.63) обеспечивается семейством плоскостей

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = 2v_{cr} \gamma(\mathbf{n}) / (\mu_e - \mu_{cr}), \quad (11.64)$$

где \mathbf{n} — вектор нормали к поверхности кристалла равновесной формы в точке, определяемой радиусом-вектором \mathbf{r} (рис. 11.9).

Равенство (11.64) представляет собой правило Кюри—Вульфа: кристалл равновесной формы образован такими гранями, расстояние от которых до центра кристалла пропорционально поверхностным энергиям этих граней. Процедура геометрического построения равновесного кристалла выглядит следующим образом. Из некоторого начала координат, помещенного в кристалл, проводим отрезок в направлении \mathbf{n} . На некотором расстоянии от начала координат, пропорциональном поверхностной энергии $\gamma(\mathbf{n})$, откладываем точку. И через эту точку проводим плоскость, перпендикулярную к направлению \mathbf{n} . Повторяем эту процедуру для всех возможных ориентаций \mathbf{n} и получаем семейство плоскостей. Затем проводим внутреннюю огибающую данного семейства плоскостей, которая и задает равновесную форму кристалла. Как видно из рис. 11.9, ориентации, отвечающие резким минимумам зависимости $\gamma(\mathbf{n})$, будут представлены плоскими гранями. Поэтому, если зависимость $\gamma(\mathbf{n})$ имеет небольшое число резких минимумов, равновесию будет отвечать хорошо ограниченный кристалл, для которого будет выполняться равенство, соответствующее правилу Кюри—Вульфа,

$$\gamma_i / h_i = \text{const}, \quad (11.65)$$

где γ_i — поверхностная энергия i -й грани; h_i — расстояние от центра кристалла до этой грани.

Зарождение кристаллов в пересыщенных растворах и парах, так же как и зарождение капель в пересыщенном паре, происходит за счет флуктуационного образования зародышей. Однако поскольку кристаллический зародыш нельзя охарактеризовать одним параметром, работа образования в переменных, определяющих объем и форму кристалла, представляет собой гиперповерхность, имеющую седловую точку. Седловой точке отвечает равновесное состояние кристалла, которое является неустойчивым. Работа образования критического зародыша записывается подобно формуле (11.25):

$$A_{\min} = \frac{V_{cr}}{v_{cr}} (\mu_{cr} - \mu_e) + \int \gamma d\Sigma, \quad (11.66)$$

где V_{cr} — объем кристалла и интегрирование ведется по его поверхности с учетом изменения поверхностной энергии.

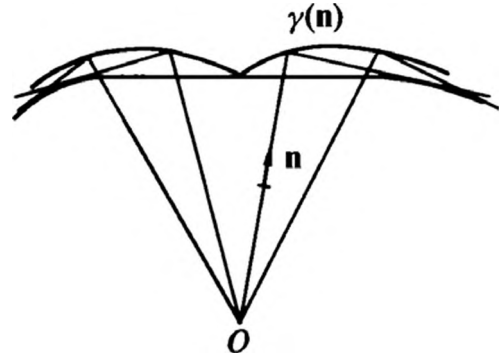


Рис. 11.9. Построение огибающей (равновесной) поверхности кристалла



Соотношение между объемом кристалла и его поверхностью можно установить, проинтегрировав равенство (11.64) по поверхности кристалла, тогда получаем

$$3V_{cr} = \frac{2v_{cr}}{(\mu_e - \mu_{cr})} \int \gamma d\Sigma. \quad (11.67)$$

Подставляя это выражение в формулу (11.66), находим работу образования зародыша

$$A_{\min} = \frac{1}{3} \int \gamma d\Sigma, \quad (11.68)$$

то есть работа образования кристаллического критического зародыша равна одной трети его поверхностной энергии (аналогичное соотношение имеет место для капель, см. формулу (11.25)). Для кристалла с четко определенными гранями имеем

$$A_{\min} = \frac{1}{3} \sum \gamma_i \Sigma_i, \quad (11.69)$$

где Σ_i — площадь i -й грани равновесного зародыша.

Для придания общего сходства между кинетикой зарождения кристаллов и капель иногда вводят эффективное поверхностное натяжение через соотношение:

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{1}{4\pi R^2} \int \gamma d\Sigma, \quad (11.70)$$

где R — радиус сферы, ограничивающей тот же объем, что и равновесная форма кристалла.

Тогда скорость нуклеации сохраняет прежнее выражение (11.29), которое мы запишем в виде:

$$J^* = J_{nc} \exp \left[-\frac{16\pi}{3} \frac{v_{cr}^2 \gamma^3}{k_B T (\mu_{cr} - \mu_e)^2} \right], \quad (11.71)$$

где J_{nc} — так называемый предэкспоненциальный множитель. При зарождении кристаллов из паровой фазы эта формула, естественно, совпадает с выражением (11.29). При зарождении кристаллов в жидкостях следует учесть специфику этого процесса, которая отражается в предэкспоненциальном множителе и в представлении разности химических потенциалов. Предэкспоненциальный множитель (см. формулы (11.16) и (11.27)) включает только одну специфическую переменную — параметр $b_g(R_c)$, который по своему физическому смыслу является частотой присоединения молекул к критическому зародышу. В растворах эта частота определяется скоростью диффузии молекул к растущему зародышу. Для предэкспоненциального мно-

жителя в случае роста кристаллов из расплавов легко получить следующее выражение, при выводе которого было использованы результаты гл. 13 о диффузионном росте частиц:

$$J_{nc} = 2\sqrt{\frac{\gamma}{k_B T}} v_{cr} \frac{D_s}{R_c^2} n_s^2, \quad (11.72)$$

где D_s — коэффициент диффузии молекул в растворителе. Если кристалл растет из чистого расплава, то параметр $b_g(R_c)$ определяется частотой «столкновений» молекул с поверхностью кристалла и вероятностью их пристройки. Последняя связана с разрывом связей с растворителем, то есть с преодолением потенциального барьера. Из простых физических соображений можно записать

$$J_{nc} = 2\sqrt{\frac{\gamma}{k_B T}} v_{cr} \frac{1}{4} v_T n_s^2 \exp \frac{-E_b}{k_B T}, \quad (11.73)$$

где E_b — высота активационного барьера разрыва связей. Здесь снова было принято выражение

$$\frac{1}{4} v_T n_s$$

для числа «столкновений» молекул с поверхностью кристалла. Простые оценки показывают, что для значения $E_b \approx 20$ ккал/моль получаем значение предэкспоненциального множителя $J_{nc} \approx 10^{27}$ см⁻³.

Разность химических потенциалов для переохлажденных растворов можно представить в виде [40]

$$\mu_{cr} - \mu_e \approx \frac{\Delta H \Delta T}{T_0},$$

где ΔH — теплота кристаллизации; $\Delta T = T - T_0$ — разность текущей температуры и температуры кристаллизации.

Как показывают оценки [40], критическое переохлаждение в чистых системах может достигать десятков процентов от абсолютного значения равновесной температуры перехода.

При соответствующем выборе разности химических потенциалов приведенные выше соотношения можно использовать для расчета скорости нуклеации кристаллов из пересыщенных растворов.

Время выхода на стационарную скорость нуклеации кристаллов определяется той же формулой (11.33). Однако в этом случае оно изменяется в более широких пределах. Как показывают оценки и экспериментальные данные [40], это время может изменяться от 10^{-7} с при нуклеации в расплавах до 10^4 с при формировании кристаллов в стеклах. Столь высокое значение времени индукционного периода в стеклах связано с большой вязкостью их расплавов.



Стадия коалесценции при росте кристаллов следует тем же закономерностям, что были описаны в разд. 11, а именно: куб среднего размера кристаллов растет пропорционально времени. Однако реально рост кристаллов протекает более сложно, чем капель в пересыщенном паре. Это усложнение связано с тем, что при изменении степени пересыщения изменяется равновесная форма кристаллов. То есть в процессе роста у кристаллов могут исчезать некоторые и формироваться новые грани. Этот эффект может выразиться в мелкомасштабных осцилляциях средних размеров кристаллов, однако в целом система будет следовать закону Лифшица—Слезова.

11.5. ГЕТЕРОГЕННАЯ НУКЛЕАЦИЯ. КОНДЕНСАЦИЯ НА ИОНАХ

На скорость нуклеации существенное влияние оказывают различного рода примеси в пересыщенных системах. Получение очень чистых веществ представляет собой довольно сложную задачу. По этой причине нуклеация не всегда проходит по гомогенному механизму и следует учитывать взаимодействие пересыщенной системы как с примесями, так и с ограничивающими поверхностями. Нуклеацию, протекающую на посторонних частицах и поверхностях, называют гетерогенной.

Еще Вильсон [4] установил, что при наличии ионов в воздухе для образования водных капель необходимо более низкое пересыщение. Этот факт, как хорошо известно, был в дальнейшем использован для детектирования следов высокоэнергетических элементарных частиц, при прохождении которых через среду остается «след» из ионизованных молекул. Хотя роль ионов в конденсации паров в газовой среде была очевидна из всей практики использования камеры Вильсона, окончательно теория нуклеации на заряженных ядрах все еще далека от завершения из-за сложности протекающих при этом процессов. Ниже мы рассмотрим только основные факторы, влияющие на скорость нуклеации на ионах.

Прежде всего отметим, что если капля содержит заряды, то эти заряды равномерно распределятся по ее поверхности, поскольку одноименные заряды отталкиваются. При этом появляются силы, стремящиеся увеличить поверхность, то есть они действуют против поверхностного натяжения. В результате эффективное поверхностное натяжение уменьшится, а с ним и работа образования критических зародышей.

Связь между изменением поверхностного натяжения и заряда поверхности можно найти с помощью уравнения Липмана (см. гл. 4), из которого легко по стандартным правилам получить термодинамическое соотношение:

$$\left(\frac{\partial \gamma_q}{\partial q} \right)_{A, T} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial A} \right)_{q, T}, \quad (11.74)$$

где φ — электрический потенциал поверхности; γ_q — поверхностное натяжение заряженной поверхности.

Используя это уравнение, легко определить изменение поверхностного натяжения капли, имеющей постоянную температуру и площадь поверхности, при изменении ее заряда

$$d\gamma_q = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial A} \right)_{q, T} dq. \quad (11.75)$$

Воспользовавшись известным выражением для потенциала поверхности диэлектрической сферы

$$\varphi = \frac{q}{\epsilon R},$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, приводим уравнение (11.75) к виду

$$d\gamma_q = -\frac{1}{8\pi\epsilon R^3} dq. \quad (11.76)$$

После интегрирования с учетом того, что при $q = 0$ справедливо равенство $\gamma_q = \gamma$, получаем

$$\gamma_q = \gamma - \frac{q^2}{16\pi\epsilon R^3}. \quad (11.77)$$

Снижение поверхностного натяжения приводит к понижению равновесного давления над искривленной поверхностью капли. Формула (11.77), однако, показывает, что имеет место не только количественное, но и качественное изменение зависимости давления от размера капель. Воспользовавшись формулой (1.103), получаем

$$p = p_\infty \exp \left[\left(\frac{2\gamma}{R} - \frac{q^2}{8\pi\epsilon R^4} \right) \frac{v_m}{k_B T} \right]. \quad (11.78)$$

На рис. 11.10 показан ход зависимостей $p(R)$ для заряженных и незаряженных капель. Видно, что, в отличие от незаряженных капель, для капель, несущих заряд, эта зависимость имеет экстремальный характер. В результате, если в среде создано давление $p > p_{\max}$, то заряженные капли любого размера будут иметь равновесное

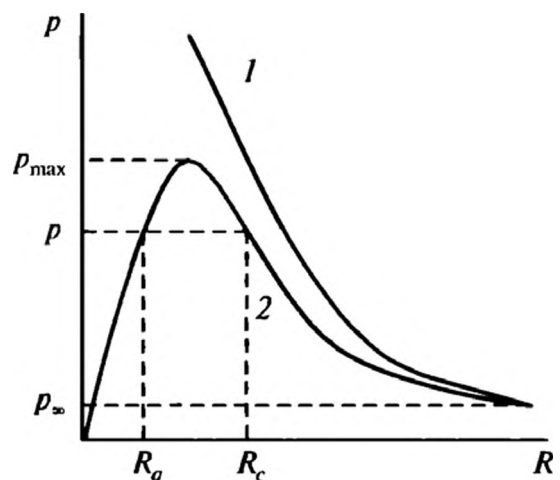


Рис. 11.10. Зависимости равновесного давления для незаряженных (1) и заряженных (2) капель от их размера



давление ниже давления окружающей среды, то есть они всегда будут не испаряться, а расти. И для образования капель в таких условиях нет необходимости преодолевать активационный барьер.

При давлениях $p < p_{\max}$ для роста капель нужно преодолевать активационный барьер, однако при этом в системе всегда будут присутствовать капли размером R_q , который является равновесным и устойчивым для данного пересыщения (см. рис. 11.10). Вторым равновесным радиусом будет критический, при достижении которого капли уже становятся неустойчивыми и будут расти неограниченно. Переход от капель размером R_q до капель размером R_c может происходить только флуктуационным путем.

Достаточно просто определить работу, затрачиваемую на рост капель от размера R_q до размера R_c . Вследствие конденсации паров изменяется энергия на величину

$$(\nu_c - \nu_q)(\mu_g - \mu_v),$$

где ν_q — число молекул в капле размером R_q , причем

$$(\mu_g - \mu_v) = -\frac{2\gamma_q(R_c)\nu_m}{R_c} = -\frac{2\gamma_q(R_q)\nu_m}{R_q}.$$

Далее при увеличении размера капли увеличивается площадь ее поверхности, что связано с работой

$$\int_{R_q}^{R_c} \gamma_q(R) dA,$$

где $A = 4\pi R^2$. В результате получаем

$$A_{q \min} = \frac{4}{3}\pi\gamma(R_c^2 - R_q^2) - \frac{2}{3\epsilon}q^2\left(\frac{1}{R_q} - \frac{1}{R_c}\right). \quad (11.79)$$

При этом следует иметь в виду, что радиусы R_q и R_c находятся из решения уравнения (11.78) при заданном значении пересыщения p/p_∞ . В дальнейшем ход рассуждений при расчете скорости нуклеации остается прежним и для нее можно получить выражение [9]:

$$J^* = \alpha \sqrt{\frac{2[\gamma - q^2/(4\pi\epsilon R_c^3)]}{\pi m}} \nu_m n_v n_q \exp\left[\frac{-\frac{4}{3}\pi\gamma(R_c^2 - R_q^2) + \frac{2}{3\epsilon}q^2\left(\frac{1}{R_q} - \frac{1}{R_c}\right)}{k_B T}\right], \quad (11.80)$$

где n_q — концентрация ионов в паре.

Процесс конденсации на ионах играет большую роль, в частности, в атмосфере он обеспечивает начало нуклеации при сравнительно низких пересыщениях.

11.6. ГЕТЕРОГЕННАЯ НУКЛЕАЦИЯ. КОНДЕНСАЦИЯ НА ПОДЛОЖКАХ

Поскольку размер критических зародышей очень мал, то нуклеацию, протекающую на поверхностях с радиусом кривизны $> 10^{-5}$ см, можно трактовать как формирование зародышей на плоской поверхности. Такими поверхностями могут быть стенки сосудов, поверхности примесных частиц, находящихся в пересыщенном паре или растворе, или поверхности уже сформированных кристаллов.

Начнем с рассмотрения процесса зарождения жидких зародышей на плоской поверхности. Как указывалось ранее, капля жидкости, находящаяся на твердой поверхности, принимает форму шарового сегмента (см. рис. 8.1). Объем шарового сегмента с краевым углом θ и радиусом R равен

$$V_{\text{seg}} = \frac{1}{3} \pi R^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 - \cos \theta). \quad (11.81)$$

Площадь поверхности пересыщенная среда/зародыш равна

$$A_{ge} = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta), \quad (11.82)$$

а площадь контакта зародыш/подложка —

$$A_{sg} = \pi R^2 \sin^2 \theta. \quad (11.83)$$

Работа образования зародыша-сегмента из пересыщенной среды, как нетрудно установить из приведенных выше формул, имеет вид:

$$A_{\text{min}} = \frac{\pi R^3}{3v_m} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) (\mu_g - \mu_e) + \pi R^2 \sin^2 \theta (\gamma_{sg} - \gamma_{se}) + 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \gamma_{ge}, \quad (11.84)$$

где μ_g, μ_e — химические потенциалы молекул в зародыше и в окружающей среде; $\gamma_{sg}, \gamma_{se}, \gamma_{ge}$ — поверхностные энергии для границ раздела подложка/зародыш, подложка/окружающая среда и зародыш/окружающая среда соответственно. Первый член в формуле (11.84) отражает выигрыш в объемной энергии, второй связан с формированием границы подложка/среда, а третий определяет энергию поверхности раздела зародыш/среда.

Поскольку обычно краевой угол не зависит от размера капель, то максимальное значение работы образования критического зародыша находится из условия максимума работы (11.84) как функции только радиуса шарового сегмента. Простой расчет дает

$$A_{\text{max}} = \frac{16\pi v_m^2 \gamma_{ge}^3}{3(\mu_g - \mu_v)^2} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} = \frac{4\pi \gamma_{ge} R_c^2}{3} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4}, \quad (11.85)$$



где была учтена связь между межфазными энергиями и краевым углом

$$\gamma_{ge} \cos\theta = \gamma_{se} - \gamma_{sg},$$

а значение критического радиуса при этом совпадает с полученным для случая гомогенной нуклеации

$$R_c = \frac{2v_m \gamma_{ge}}{\mu_e - \mu_g}. \quad (11.86)$$

Это совпадение является физически понятным, поскольку для зародыша критического размера условие равновесия выполняется для любого участка поверхности.

Как нетрудно установить из формулы (11.85), работа образования зародыша на подложке меньше работы его образования в объеме, если краевой угол отличен от 180° . При нулевом краевом угле, когда конденсирующаяся фаза полностью смачивает подложку, для формирования зародышей новой фазы не требуется затрачивать энергию и конденсация (или кристаллизация) начинается в отсутствие пересыщения или переохлаждения. В общем же случае наличие подложки может снизить высоту барьера нуклеации на порядок, поэтому конденсация на поверхностях гораздо выгоднее гомогенного зародышеобразования.

В случае нуклеации на подложке определенный вклад может внести и линейное натяжение, действующее по периметру капли (см. гл. 8). Учет вклада линейного поверхностного натяжения проводится непосредственно, поэтому мы его рассматривать не будем. Отметим лишь, что учет линейного натяжения необходимо принимать при сильных пересыщениях, когда становится малым критический размер зародышей.

В заключение этого параграфа скажем несколько слов о росте кристаллических зародышей на подложках. Учет кристаллической структуры зародыша существенно усложняет рассмотрение условий формирования критических зародышей, поскольку здесь необходимо учитывать анизотропию поверхностных энергий между кристаллом и подложкой и кристаллом и окружающей средой. Эта анизотропия, в частности, влияет на взаимную ориентацию кристалла и подложки. Далее, при сильных пересыщениях размер критических зародышей может стать настолько малым, что необходимо принимать во внимание атомарную структуру кристаллов. Детально работа образования кристаллических зародышей обсуждается в работах [9, 40—41], здесь мы этот вопрос рассматривать не будем, а отметим только следующие моменты.

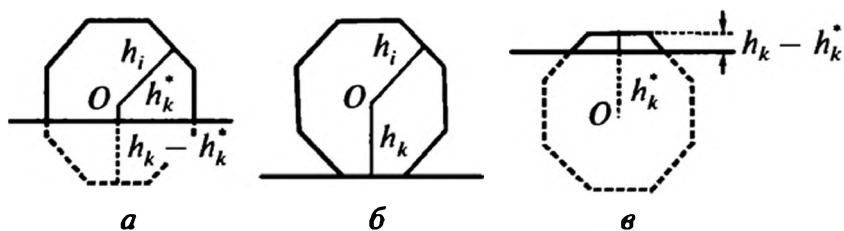
Во-первых, равновесная форма кристалла на подложке отличается от его равновесной формы в объеме. Это связано с изменением межфазной энергии на границе раздела кристалл/подложка. Правило Кюри—Вульфа (11.65) в этом случае принимает вид:

$$\gamma_i/h_i = (\gamma_k - \gamma_k^{ad})/h_k^* = \text{const}, \quad (11.87)$$

Рис. 11.11. Равновесные формы кристалла на подложке для различных значений энергии адгезии:

a — $0 < \gamma_k^{ad} < \gamma_k$; *б* — $\gamma_k^{ad} = 0$;

в — $\gamma_k^{ad} \rightarrow 2\gamma_k$



где индекс *i* относится к граням, не контактирующим с подложкой, а индекс *k* — к грани, находящейся в контакте с подложкой; γ_k^{ad} — удельная энергия адгезии кристалла к подложке. На рис. 11.11 схематически показано, как изменяется равновесная форма кристалла на подложке в зависимости от величины энергии адгезии.

Во-вторых, при анализе роста кристаллов на подложках также можно заменять микрокристаллы каплями эффективного радиуса. При этом краевой угол определяется величиной

$$\cos \theta = -h_k^*/h_k = -(\gamma_k - \gamma_k^{ad})/\gamma_k, \quad (11.88)$$

а радиус сегмента $R = h_i$.

Для сильных пересыщений, когда размер критического зародыша становится малым, опять необходимо принимать во внимание линейное натяжение на периметре кристалла. Вклад от линейного натяжения (или, точнее, энергии линейной границы) является доминирующим в случае, когда поверхностная энергия подложки совпадает с поверхностной энергией внешней грани, а энергия адгезии равна удвоенной поверхностной энергии грани кристалла, обращенной к подложке. Это имеет место, когда природа выращиваемого кристалла и природа подложки совпадают. Тогда зародыш представляет собой плоский (монослойный) многоугольник, работа образования которого определяется только энергией линейных границ

$$A_{\min} = \sum_i \kappa_i l_i, \quad (11.89)$$

где κ_i — линейная энергия стороны *i* многоугольника; l_i — длина этой стороны. Равновесная форма двумерного зародыша при этом определяется из условия, аналогичного правилу Кюри—Вульфа:

$$\frac{\kappa_i}{h_i} = \text{const}, \quad (11.90)$$

где h_i — расстояние от центра многоугольника до его стороны *i*.

Плоские зародыши будут расти и в случае, когда энергия адгезии превышает удвоенную поверхностную энергию подложки. При росте двумерных зародышей нуклеация также протекает по флуктуационному механизму. В этом случае работа образования зародыша

$$\begin{aligned} A_{\min} &= -v(\mu_e - \mu_g) + v s_m (\gamma_{ge} + \gamma_{sg} - \gamma_{se}) + 2(\pi s_g v) \kappa_e = \\ &= -v(\mu_e - \mu_g) + v s_m (2\gamma_{ge} - \gamma_{gs}^{ad}) + 2(\pi s_g v) \kappa_e, \end{aligned} \quad (11.91)$$



где s_m — площадь, занимаемая одной молекулой; γ_{gs}^{ad} — энергия адгезии зародыша к подложке. Здесь мы приняли круговой форму зародыша и воспользовались соотношением Дюпре:

$$\gamma_{ge} + \gamma_{sg} - \gamma_{se} = 2\gamma_{ge} - \gamma_{gs}^{ad}. \quad (11.92)$$

Легко найти критическое значение числа частиц в зародыше, отвечающее равновесию с окружающей средой и максимуму работы образования,

$$v_c = \frac{\pi s_g v \kappa_e^2}{\left[\mu_e - \mu_g - s_m (2\gamma_{ge} - \gamma_{gs}^{ad}) \right]^2}, \quad (11.93)$$

и работы образования критического зародыша:

$$A_{\min} = \frac{\pi s_g v \kappa_e^2}{\left[\mu_e - \mu_g - s_m (2\gamma_{ge} - \gamma_{gs}^{ad}) \right]} \quad (11.94)$$

или при переходе к радиусу критического зародыша, определяемого из уравнения (11.93),

$$A_{\min} = \pi \kappa_e R_c, \quad (11.95)$$

что в точности равно половине линейной энергии зародыша.

Описание кинетики образования новой фазы в данном случае проводится непосредственно по изложенной выше схеме. Единственная серьезная проблема, связанная с нахождением предэкспоненциального множителя в формуле (11.27), обусловлена сложностью механизма присоединения атомов к периметру зародыша. Это присоединение может обеспечиваться диффузионным переносом молекул по поверхности или непосредственным встраиванием из объема раствора. Это усложняет расчет предэкспоненциального множителя, оценки которого, однако, могут быть проведены достаточно просто: надо найти частоту столкновений атомов с периметром зародыша, выбрав тот или иной механизм их присоединения.

11.7. ГЕТЕРОГЕННАЯ НУКЛЕАЦИЯ. ЭПИТАКСИЯ

Под эпитаксией подразумевают наращивание одного кристалла на другом. Явление эпитаксии при осаждении из паровой фазы в последнее время стало широко использоваться для получения монокристаллических тонких пленок, являющихся элементами электронных устройств. При эпитаксии важное значение имеет ориентация выращиваемого кристалла по отношению к подложке, соотношение постоянных решеток подложки и растущего кристалла и ряд других факторов. Эпитаксия — довольно сложный процесс, который не получил до конца однозначного описания. Особенно-

сти эпитаксиального роста рассмотрены в [40, 41], современное состояние теории и экспериментальных исследований дано в [42]. Мы изложим лишь основные особенности эпитаксиального роста.

В эпитаксии важную роль играет величина $2\gamma_{ge} - \gamma_{gs}^{ad}$. Чем меньше эта разность, тем меньше работа образования зародыша и тем меньше нужно пересыщение для начала процесса нуклеации. В зависимости от величины $2\gamma_{ge} - \gamma_{gs}^{ad}$ различают три основных механизма эпитаксиального роста — механизм Франка—ван-де-Мерве

$$2\gamma_{ge} - \gamma_{gs}^{ad} < 0,$$

механизм Фольмера—Вебера

$$2\gamma_{ge} - \gamma_{gs}^{ad} > 0$$

и механизм Странского—Крастанова

$$2\gamma_{ge} - \gamma_{gs}^{ad} \approx 0.$$

При реализации механизма Франка—ван-де-Мерве, когда адгезия является очень сильной, а рассогласованность решеток невысока, адсорбция атомов на подложку происходит даже в отсутствие пересыщения. При этом формируются двумерные кластеры, а при наличии пересыщения идет послойный рост новой фазы (рис. 11.12). Такой рост наблюдается для пар металлов Au/Ag, Fe/Au и изоструктурных полупроводников.

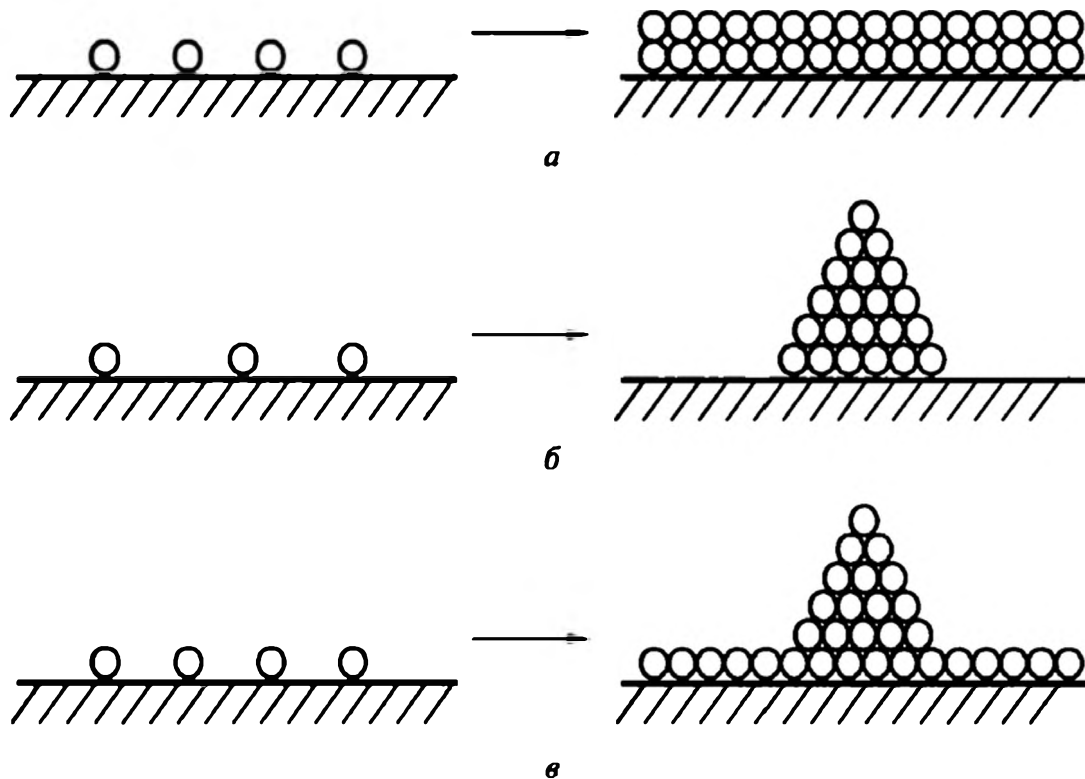


Рис. 11.12. Механизмы эпитаксиального роста:

a — Франка—ван-де-Мерве; *б* — Фольмера—Вебера; *в* — Странского—Крастанова



В случае слабой адгезии реализуется механизм Фольмера—Вебера, по которому на подложке растут только трехмерные зародыши (см. рис. 11.12). В зависимости от степени рассогласованности решеток растущие кластеры более или менее подвержены деформации. При реализации этого механизма важную роль играют дефекты на поверхности, существенно снижающие работу образования зародышей. Здесь возможен рост кристаллов, имеющих существенно различающиеся ориентации на подложке. Механизм Фольмера—Вебера реализуется при осаждении благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd) на поверхности щелочно-галогидных кристаллов (NaCl, KCl) и оксидов (MgO).

Механизм Странского—Крастанова является промежуточным между рассмотренными выше. Этот механизм реализуется, когда условие хорошей адгезии

$$2\gamma_{ge} - \gamma_{gs}^{ad} < 0$$

имеет место только для первого (или нескольких первых) слоев, а для трехмерных кристаллов выполняется обратное условие:

$$2\gamma_{ge} - \gamma_{gs}^{ad} > 0.$$

Такая ситуация возможна при сильной рассогласованности решеток подложки и растущего кристалла. Тогда с ростом числа слоев накапливаемые напряжения превышают энергию адгезии и начинается рост трехмерных кристаллов (см. рис. 11.12). Механизм Странского—Крастанова наблюдался при осаждении Au и Ag на поверхность (111)Si.

Эпитаксиальный рост обычно осуществляют в условиях, далеких от равновесия. Наиболее часто эпитаксия проводится с помощью молекулярных пучков (молекулярно-лучевая эпитаксия). В молекулярных пучках концентрация атомов обычно намного превышает равновесную, характерную для температуры подложки. По этой причине на эпитаксиальный рост сильное влияние оказывают температура подложки, интенсивность молекулярных пучков, дефектность подложки. При низких температурах подложки возможно получение большого числа микрокристаллов, имеющих хаотическую ориентацию относительно подложки, что может в конце концов привести к формированию аморфных пленок. Иногда вводят понятие температуры эпитаксии, под которой подразумевают температуру подложки, выше которой на ней формируется монокристаллическая пленка.

При эпитаксиальном росте следует различать два пересыщения: одно соответствует концентрации атомов в пучке, а второе — концентрации атомов в адсорбционном слое. Это особенно важно при росте двумерных зародышей, формирование которых может быть обусловлено диффузией атомов по поверхности подложки. Высокой степенью подвижности при эпитаксиальном росте могут обладать и малые кластеры, что может существенно изменить кинетику эпитаксиального роста и даже привести к формированию на подложке двумерных фрактальных структур (рис. 11.13).

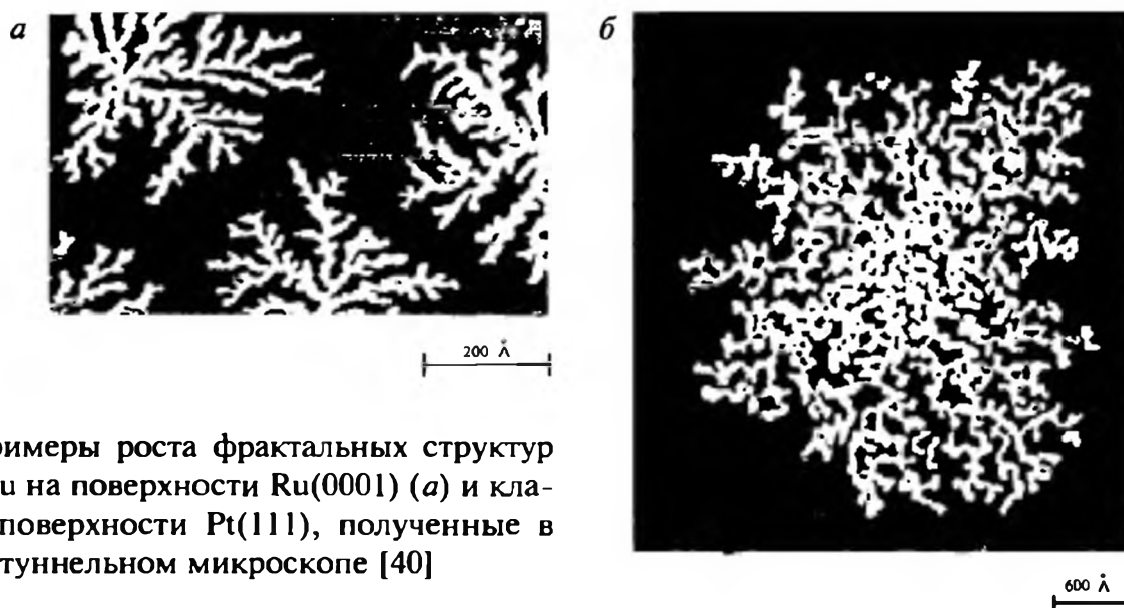


Рис. 11.13. Примеры роста фрактальных структур из кластеров Au на поверхности Ru(0001) (а) и кластеров Ag на поверхности Pt(111), полученные в сканирующем туннельном микроскопе [40]

11.8. РОСТ ФРАКТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

При низкой температуре подложки и высоких плотностях потока в молекулярном пучке, когда степень осаждения достаточно велика для формирования многослойных структур, рост пленок может пойти таким образом, что их поверхность становится сильно шероховатой. Этот процесс получил название кинетического огрубления поверхностей. В определенных режимах при этом могут расти пленки с фрактальной поверхностью.

Кинетическое огрубление поверхностей — это довольно сложное явление. Оно определяется совокупностью процессов осаждения, роста кластеров, диффузии по поверхности атомов и кластеров, десорбцией, спеканием кластеров и т. д. Оно в существенной степени зависит от температуры подложки. В качестве примера на рис. 11.14 приведены профили поверхности,

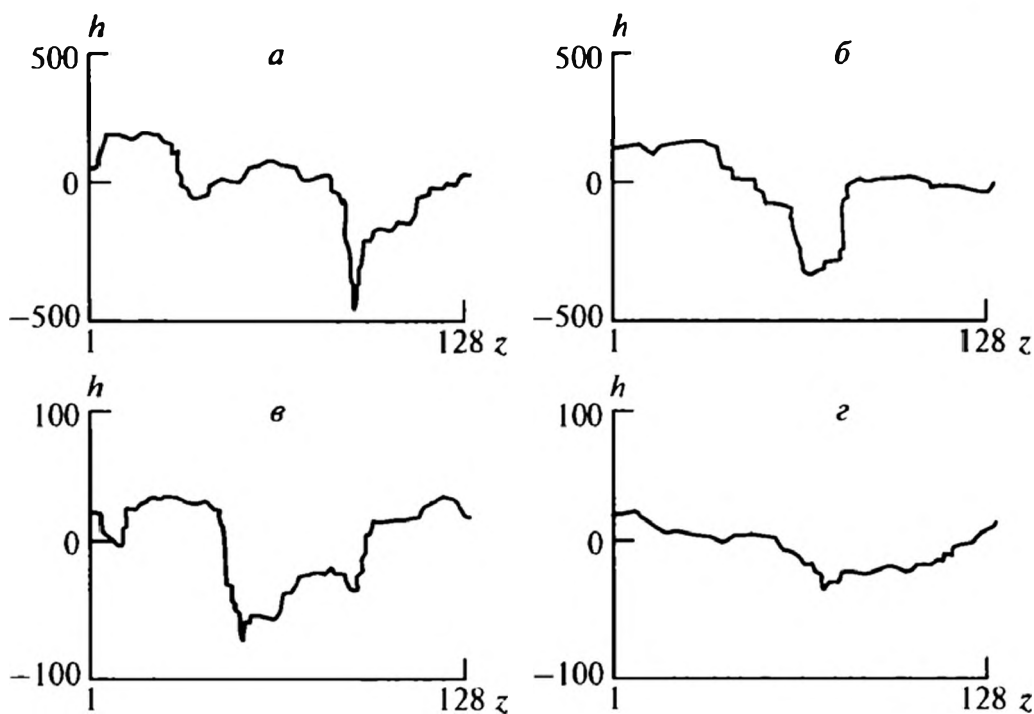


Рис. 11.14. Профили поверхности, формируемые при осаждении на подложке с различной температурой, К:

а — 500; б — 520;
в — 540; г — 560 [44]

Отметим различие масштабов шероховатости поверхности при температурах 500, 520 и 540, 560 К



формируемые при различных температурах подложки. Видно, что даже незначительные изменения температуры способны сильно повлиять на степень шероховатости поверхности. Детально процесс роста фрактальных поверхностей обсуждается в [43]. Здесь мы рассмотрим лишь основные закономерности их роста.

В случае растущих пленок основной характеристикой является «ширина» поверхности, зависящая от размера ее латерального участка L . Напомним, что ширина поверхности при этом определяется как среднеквадратичное отклонение профиля на длине L :

$$w(L) = \sqrt{(1/N_L) \sum_{j=1}^{N_L} [h_{fj} - h_f(L)]^2}, \quad (11.96)$$

где N_L — число точек на профиле длиной L ; h_{fj} — высота в точке j ; $h_f(L)$ — средняя высота профиля длиной L . Поскольку высота h_f зависит от времени, то зависящей от времени оказывается и ширина поверхности $w(L, t)$. Для фрактальных поверхностей $w(L, t)$ изменяется с ростом L по степенному закону:

$$w(L, t) \propto L^\alpha,$$

где α — показатель шероховатости, который связан с фрактальной размерностью поверхности соотношением $d_f = 3 - \alpha$. В целом эволюция ширины поверхности, как было показано в ряде работ [43], подчиняется универсальной зависимости от времени и размера латерального участка, а именно

$$w(h_f) \propto L^\alpha f_f(h_f/L^{\alpha/\beta}), \quad (11.97)$$

где h_f — средняя толщина пленки; L — ее ширина; функция $f_f(x)$ удовлетворяет асимптотикам

$$f_f(x) = \begin{cases} x^\beta, & x \ll 1, \\ \text{const}, & x \gg 1. \end{cases} \quad (11.98)$$

В численном моделировании были получены значения $\alpha = 1/3$ и $\beta = 1/4$.

В случае динамического процесса роста пленок соотношение (11.97) иногда заменяется на более общее:

$$w(h_f) \propto L^\alpha f_f(t/L^{\alpha/\beta}), \quad (11.99)$$

где t — время.

Для аналитического описания процесса роста пленок при осаждении паров и частиц на подложку были предложены различные уравнения. Мы рассмотрим основные из них.

Наиболее простой является модель Эдвардса—Уилкинсона [45], в которой высота поверхности определяется уравнением:

$$\frac{\partial h_f}{\partial t} = \nu \nabla^2 h_f + \chi(x, t), \quad (11.100)$$

где $\chi(x, t)$ обозначает флуктуационный (шумовой) вклад в рост поверхности, удовлетворяющий соотношениям:

$$\begin{aligned} \langle \chi(x, t) \rangle &= 0, \\ \langle \chi(x, t) \chi(x', t') \rangle &= D_f \delta(x - x') \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (11.101)$$

Эта модель отвечает процессу сглаживания поверхности за счет капиллярных сил, величина которых определяется параметром ν . В [46] показано, что эта модель может быть использована для описания движения межфазной поверхности через неупорядоченную среду и изучения ее размытия во времени. В этой модели ширина поверхности увеличивается логарифмически со временем, то есть наблюдается отклонение от закона (11.99).

Более сложная модель роста пленок, называемая моделью Кэдара—Паризи—Занга, была предложена в [47] и представляется уравнением:

$$\frac{\partial h_f}{\partial t} = \nu \nabla^2 h_f + (\lambda/2)(\nabla h_f)^2 + \chi(x, t). \quad (11.102)$$

Дополнительное по сравнению с уравнением (11.100) слагаемое учитывает сглаживание поверхности за счет латерального роста выступов. Эта модель для двумерного пространства дает значения параметров $\alpha = 1/2$, $\beta = 1/3$, что соответствует доказанному в [48] для уравнения (11.102) соотношению:

$$\alpha + \alpha/\beta = 2.$$

Детальный анализ уравнения (11.102) был проведен в работе [49], где была установлена зависимость коэффициентов, определяющих асимптотики ширины поверхности на больших временах и пространственных масштабах

$$\begin{aligned} w(\infty, t) &= C_t t^{1/3}, \\ w(L, \infty) &= C_L L^{1/2} \end{aligned} \quad (11.103)$$

от параметров уравнения (11.102). Было показано, что для коэффициентов C_t , C_L можно получить универсальное соотношение, в которое входит только параметр λ . Аналогичный анализ был выполнен также для предложенной в [50] модели эпитаксиального роста пленок

$$\frac{\partial h_f}{\partial t} = -\nu \nabla^4 h_f + \lambda \nabla^2 \left(\left| \nabla h_f \right| \right)^2 + \chi(x, t), \quad (11.104)$$

которая дает следующие значения параметров $\alpha = 2/3$, $\beta = 1/5$ и согласуется с данными численного моделирования на атомарном уровне осаждения пленок.

В табл. 11.3 приведены значения параметров α и β , полученные в различных экспериментах. Видно, что имеется достаточно большой разброс в величинах этих параметров. Причем, как показывает анализ данных (см. [43]), разброс наблюдается даже для одних и тех же систем. Получаемые значения параметров зависят также от метода измерения свойств поверхности. Вместе с тем можно утверждать, что при осаждении пленок формируются фрактальные поверхности, рост которых подчиняется некоторым универсальным соотношениям.

Таблица 11.3. Значения критических индексов, полученные в различных экспериментах [43]

Система	α	β
Ag на Si	0,70	0,26
Fe на Fe	0,79	0,22
Cu на Cu	0,60	0,56
Au на Si	0,42	0,42

В заключение этого раздела отметим, что установленные выше соотношения выполняются на достаточно больших временных и пространственных масштабах. В качестве иллюстрации на рис. 11.15 приведены экспериментальные данные по зависимости ширины поверхности пленки железа на поверхности Si(111). Из представленной зависимости видно, что при изменении толщины пленки почти на два порядка ширина поверхности следует универсальной зависимости.

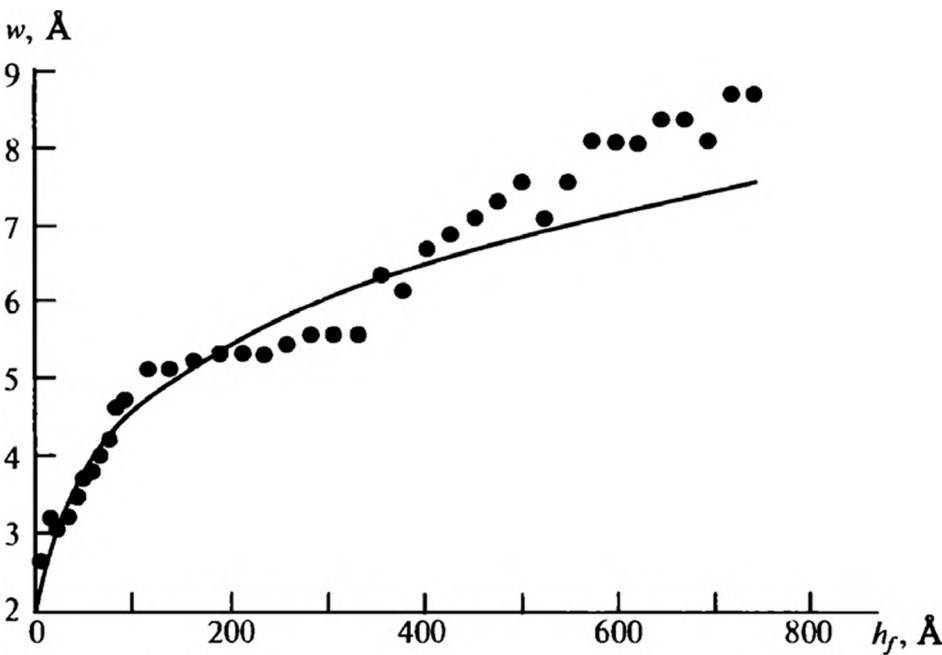


Рис. 11.15. Зависимость ширины поверхности от толщины пленки железа на поверхности кремния [51]. Сплошная линия отвечает зависимости $w = h_f^{0.25}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивухин Д.В. Курс общей физики. Т. 2. М.: Наука, 1975.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
3. Katz J.L., Donohue M. // Adv. Chem. Phys. 1979. V. 40. P. 137.
4. Wilson C.T.R. // Phil. Trans. Roy. Soc. (London). 1987. V. 189. P. 265.
5. Becker R., Döring W. // Ann. Physik. 1935. V. 24. P. 719.
6. Kalikmanov V.I., van Dongen M.E.H. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 4250.
7. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
8. Pruppacher H.R., Klett J.D. *Mirophysics of Clouds and Precipitation*. Boston: Reidel, 1978.
9. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
10. Kashchiev D. // Surf. Sci. 1969. V. 14. P. 209.
11. Hillert M.A. // Acta Met. 1961. V. 9. P. 525.
12. Cahn J.W. // Acta Met. 1961. V. 9. P. 795.
13. Cahn J.W. // Trans. Met. Soc. AIME. 1968. V. 242. P. 166.
14. Hillert M.A. // Acta Met. 1971. V. 9. P. 525.
15. Cahn J.W., Hillard J.E. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 688.
16. Скрипов В.П., Скрипов А.В. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128. С. 193.
17. Чуистов К.В. Старение металлических сплавов. Киев: Наукова думка, 1985.
18. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
19. Де Гроот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
20. Langer J.S. // Ann. Phys. 1971. V. 65. P. 53.
21. Langer J.S., Bar-on M. // Ann. Phys. 1973. V. 78. P. 421.
22. Langer J.S., Bar-on M., Miller H.D. // Phys. Rev. A. 1975. V. 11. P. 1417.
23. Kawasaki K. // Progr. Theor. Phys. 1977. V. 57. P. 826.
24. Паташинский А.З., Якуб И.С. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 1954.
25. Фельдман Э.П., Стефанович Л.И. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. С. 1513.
26. Фельдман Э.П., Стефанович Л.И. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 1695.
27. Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 479.
28. Лифшиц И.М., Слезов В.В. // Физика твердого тела. 1959. Т. 1. С. 1401.
29. Wagner C. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1961. V. 65. S. 581.
30. Тодес О.М. // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. С. 628.
31. DeVries A. // Rec. Trav. Chim. 1958. V. 31. P. 1142.
32. Langmuir J. // O.S.R.O. Report № 940. Washington D.C. 1942.
33. Higuchi W.I., Misra J. // J. Pharm. Sci. 1962. V. 51. P. 459.
34. Лифшиц Е.М., Путаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
35. Кабальнов А.С., Перцов А.В., Анросин Ю.Д., Шукин Е.Д. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 1048.
36. Долинный А.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. С. 801.
37. Долинный А.И. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. С. 175.



38. *Kabal'nov A.S., Shchukin E.D.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 38. P. 69.
39. *Taylor P.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 75. P. 107.
40. *Чернов А.А.* Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. С. 7.
41. *Milchev A.* *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth.* New York: Kluwer, 2002.
42. *Brune H.* // *Surf. Sci. Repots.* 1998. V. 31. P. 121.
43. *Barabasi A.-L., Stanley H.E.* *Fractal Concept in Surface Growth.* Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1995.
44. *Tamborenea P., Das Sarma S.* // *Phys. Rev. E.* 1993. V. 48. P. 2575.
45. *Edwards S.F., Wilkinson D.R.* // *Proc. Royal Soc. London Ser. A.* 1982. V. 381. P. 17.
46. *Kessler D.A., Levine H., Tu Y.* // *Phys. Rev. A.* 1991. V. 43. P. 4551.
47. *Kardar M., Parisi G., Zhang Y.-C.* // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 56. P. 889.
48. *Krug J.* // *Phys. Rev A.* 1987. V. 36. P. 5465.
49. *Amar J.G., Family F.* // *Phys. Rev. A.* 1992. V. 45. P. 5378.
50. *Lai Z.W., Das Sarma S.* // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 2348.
51. *Chevrier J., Le Thanh V., Buys R., Derrien J.* // *Europhys. Lett.* 1991. V. 16. P. 737.

12.1. КАПИЛЛЯРНЫЕ ВОЛНЫ

Избыточная поверхностная энергия (или поверхностное натяжение) предопределяет ряд динамических явлений, которые носят название капиллярных. Наиболее простым из них и хорошо изученным является распространение специфических капиллярных волн по поверхности жидкости. Природа этих волн достаточно проста. При возмущении плоской поверхности раздела жидкость/газ увеличивается суммарная энергия системы из-за увеличения площади межфазной поверхности. В результате возникают капиллярные силы, стремящиеся минимизировать межфазную поверхность, то есть придать ей плоскую форму. За счет эффектов инерции жидкость будет проходить положение равновесия, и снова возникнут силы, возвращающие жидкость к равновесному состоянию. Такой колебательный процесс может длиться достаточно долго или, наоборот, быстро затухнуть в зависимости от природы жидкости, точнее, от ее вязкости.

12.1.1. Идеальная жидкость

Сначала мы рассмотрим простейший случай распространения капиллярных волн на поверхности идеальной жидкости с учетом действия сил гравитации, поверхностного натяжения и инерционных эффектов. Представим плоскую поверхность, которая слабо возмущена относительно равновесного горизонтального положения (см. рис. 1.7). Будем анализировать волны, длина которых мала по сравнению с толщиной жидкого слоя, то есть в процессе распространения волны затрагивается лишь поверхностный слой жидкости. Уравнения движения жидкости в общем случае имеют вид [1]:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\eta}{\rho} \Delta \mathbf{u} + \mathbf{g}, \quad (12.1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{u} = 0, \quad (12.2)$$

где \mathbf{u} — скорость жидкости; p — давление в ней; ρ — плотность жидкости; η — ее вязкость; \mathbf{g} — ускорение свободного падения.

В первом приближении мы пренебрежем вязкостью жидкости. Чуть ниже будет приведен результат, полученный с учетом вязкостных эффек-

тов. Поскольку мы рассматриваем волны малой амплитуды, которым отвечают малые числа Рейнольдса, то можно пренебречь и нелинейным слагаемым в уравнении (12.1). Тогда оно существенно упрощается и принимает вид:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \mathbf{g}. \quad (12.3)$$

Поскольку плотность жидкости постоянна и при малой амплитуде волн можно считать постоянным вектор \mathbf{g} , то решение уравнения (12.3) можно искать в следующей форме:

$$\mathbf{u} = \text{grad } \Phi, \quad (12.4)$$

то есть течение жидкости является потенциальным. Из уравнения (12.2) легко получаем уравнение, определяющее функцию Φ :

$$\Delta \Phi = 0. \quad (12.5)$$

Рассмотрим волну в виде параллельных гребней и впадин, имеющих бесконечную протяженность в направлении y и распространяющихся вдоль оси z . Тогда функция Φ является не зависящей от координаты y и удовлетворяет уравнению:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0. \quad (12.6)$$

Будем искать решение уравнения (12.6) в виде бегущей волны

$$\Phi = F_c(x) \cos(kz - \omega t), \quad (12.7)$$

где ω — частота; k — волновой вектор, направленный вдоль оси z и связанный с длиной волны соотношением

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_c};$$

$F_c(x)$ — амплитуда волны.

Для амплитуды волны из уравнения (12.6) после подстановки в него представления (12.7) получаем

$$\frac{d^2 F_c}{dx^2} - k^2 F_c = 0, \quad (12.8)$$

откуда находим

$$F_c = K_1 \exp(kx) + K_2 \exp(-kx), \quad (12.9)$$

так что

$$\Phi = [K_1 \exp(kx) + K_2 \exp(-kx)] \cos(kz - \omega t) \quad (12.10)$$

и

$$u_x = \frac{\partial \Phi}{\partial x} = [K_1 \exp(kx) - K_2 \exp(-kx)] k \cos(kz - \omega t); \quad (12.11)$$

$$u_z = \frac{\partial \Phi}{\partial z} = [K_1 \exp(kx) K_2 + \exp(-kx)] k \sin(kz - \omega t). \quad (12.12)$$

Давление в жидкости, как нетрудно видеть из уравнений (12.3) и (12.5), можно представить в виде

$$\begin{aligned} p &= -\rho \frac{\partial \Phi}{\partial t} - \rho x g = \\ &= -\rho x g - \rho \omega [K_1 \exp(kx) + K_2 \exp(-kx)] k \sin(kz - \omega t). \end{aligned} \quad (12.13)$$

Постоянные K_1 , K_2 и дисперсионное соотношение, связывающее волновой вектор и частоту, определяются из граничных условий, к рассмотрению которых мы переходим. Для этого нам необходимо найти вертикальное смещение поверхности жидкости ζ , которое будем отсчитывать от координаты $x = 0$, соответствующей равновесному положению поверхности жидкости. Смещение ζ зависит от времени t и координаты z . При фиксированном времени t смещение $\zeta(z)$ задает профиль волны. Для заданного z смещение $\zeta(t)$ определяет зависимость смещения поверхностных молекул от времени. Нормальная к поверхности скорость равна

$$u_x = \frac{d\zeta}{dt} = \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \frac{dz}{dt}. \quad (12.14)$$

Легко видеть, что при малых амплитудах поверхностных волн второе слагаемое в правой части является малым по сравнению с первым:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\partial \zeta}{\partial z} u_z.$$

Это позволяет связать $\frac{\partial \zeta}{\partial t}$ с $\frac{\partial F_c}{\partial x}$:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{\partial F_c}{\partial x}. \quad (12.15)$$

Отсюда легко найти зависимость смещения от координат и времени

$$\zeta = \int \frac{\partial F_c(0, z, t')}{\partial x} dt' = -(K_1 - K_2) \frac{k}{\omega} \sin(kz - \omega t), \quad (12.16)$$

где, как нетрудно догадаться, комбинация

$$(K_1 - K_2) \frac{k}{\omega}$$

представляет собой амплитуду поверхностной волны.

Перейдем к рассмотрению граничных условий. Поскольку скорость жидкости должна убывать при удалении от поверхности, то можно потребовать выполнения асимптотики $u \rightarrow 0$ при $x \rightarrow -\infty$. Отсюда получаем, что $K_2 = 0$. На поверхности жидкости также должно выполняться равенство:

$$p + p_\gamma = p_0, \quad (12.17)$$

где p_0 — давление в газовой фазе; p_γ — капиллярное давление, которое определяется кривизной межфазной поверхности и равно

$$p_\gamma = \gamma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2},$$

где, как нетрудно установить, величина $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2}$ совпадает с кривизной поверхности жидкости.

Поскольку амплитуда волн может быть сколь угодно малой, граничное условие (12.17) допустимо ставить непосредственно при $x = 0$, что дает с учетом представления (12.13)

$$-\rho \frac{\partial \Phi}{\partial t} - \rho g \zeta + \gamma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} = p_0. \quad (12.18)$$

Продифференцировав уравнение (12.18) по времени, имеем

$$-\rho \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} - \rho g \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \gamma \frac{\partial^3 \zeta}{\partial t \partial z^2} = 0 \quad (12.19)$$

и воспользуемся выражениями (12.10) и (12.16) при $x = 0$ для нахождения производных второго и третьего порядка, а производную первого порядка найдем с помощью соотношения (12.15), тогда приходим к следующему дисперсионному соотношению:

$$\rho \omega^2 - (\rho g k + \gamma k^3) = 0 \quad (12.20)$$

или

$$\omega^2 = \frac{\gamma k^3}{\rho} + g k. \quad (12.21)$$

Формула (12.21) устанавливает связь между частотой и волновым вектором (или длиной волны) волн, способных распространяться по поверхности. Фазовая скорость этих волн равна

$$c_c = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\gamma k}{\rho} + \frac{g}{k}}. \quad (12.22)$$

В таких волнах потенциал скоростей, сами скорости, давление и профиль поверхности имеют вид:

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{-a_c \omega \exp(kx)}{k} \cos(kz - \omega t), \\ u_x &= -a_c \exp(kx) \cos(kz - \omega t), \\ u_z &= a_c \exp(kx) \sin(kz - \omega t), \\ p &= \frac{a_c \omega^2 \exp(kx)}{k} \sin(kz - \omega t) - \rho g x, \\ \zeta &= a_c \sin(kz - \omega t),\end{aligned}\tag{12.23}$$

где a_c — амплитуда волны.

Определяя по скоростям из формул (12.23) траекторию жидкой частицы, можно прийти для нее к следующему соотношению [2]:

$$(x - x_0)^2 + (z - z_0)^2 = a_c^2 \exp(2kx_0),\tag{12.24}$$

то есть каждая жидкая частица движется по круговой траектории радиусом $a_c \exp(kx_0)$ с угловой скоростью ω . Как видно, радиус окружности убывает с глубиной экспоненциально.

12.1.2. Вязкая жидкость

Наличие вязкости у жидкости, естественно, должно приводить к затуханию поверхностных волн во времени. Считая, что все величины зависят от времени по закону $\exp(i\omega t)$, приходим к заключению, что частота ω теперь уже будет комплексной величиной вида

$$\omega = \omega_0 + i \frac{1}{\tau_c},$$

где τ_c — характерное время затухания капиллярных волн. Величина

$$\beta_c = \frac{1}{\tau_c}$$

называется коэффициентом затухания капиллярных волн. Приближенный расчет времени затухания капиллярных волн был выполнен еще Кельвином [3], показавшим, что

$$\frac{1}{\tau_c} = 2 \frac{\eta}{\rho} k^2,\tag{12.25}$$

а частота ω_0 задается выражением (12.21).

Полный анализ распространения капиллярных волн по поверхности вязкой жидкости был проведен Левичем [2], получившим следующее дисперсионное уравнение:

$$\left(i\omega - 2\frac{\eta}{\rho}k^2\right)^2 + gk + \gamma\frac{k^3}{\rho} = 4\left(\frac{\eta}{\rho}\right)^2 k^4 \sqrt{1 - \frac{i\omega\rho}{\eta k^2}}, \quad (12.26)$$

из которого, в частности, при малой вязкости, чему отвечает условие

$$\frac{\eta k^2}{\rho\omega} \ll 1,$$

следует результат (12.25). В этом пределе выражения для компонент скорости жидкости, давления и смещения поверхности сохраняют вид, представленный формулами (12.23), в правой части которых появляется дополнительный множитель

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$$

с τ_c из формулы (12.25). Этот результат говорит о том, что поверхностные волны в этом случае распространяются по поверхности, как и в идеальной жидкости, однако их амплитуда медленно затухает во времени.

Уравнение (12.26) не может быть решено аналитически. Численный анализ данного уравнения показывает [4], что закономерности распространения волн определяются в основном отношением:

$$Y = \frac{\gamma\rho}{4\eta^2 k}.$$

Если это отношение больше критического значения $Y_{\text{crit}} = 0,145$, то имеются два сопряженных комплексных корня уравнения (12.26), соответствующие распространению затухающих капиллярных волн. Если параметр Y меньше этой критической величины, то два корня являются чисто мнимыми, что отвечает сверхзатухающему движению поверхности. Такое движение характерно для сильно вязкой жидкости, для которой выполняется условие:

$$\frac{\eta k^2}{\rho\omega} \gg 1.$$

Для сильно вязкой жидкости два корня могут быть найдены непосредственно из уравнения (12.26). Воспользовавшись условием

$$\frac{\eta k^2}{\rho\omega} \gg 1,$$



легко получить приближенно

$$\begin{aligned}\omega_1 &\approx i \frac{\omega_0^2 \rho}{2\eta k^2}; \\ \omega_2 &\approx i \cdot 0,9 \frac{\eta}{\rho} k^2.\end{aligned}\tag{12.27}$$

Эти два корня существенно различаются по величине, причем второй задает настолько быстрое затухание возмущения поверхности, что оно не может быть зафиксировано даже в экспериментах по рассеянию света [4]. По этой причине обычно рассматривают эволюцию поверхности, связанную с первым корнем из формул (12.27). Если смещение поверхности в начальный момент времени задано в виде периодической волны $\zeta(0) = a_c \exp(ikx)$, то в дальнейшем будет происходить уменьшение амплитуды этой «стоящей» волны по закону:

$$\zeta(0) = a_c \exp(ikx) \exp\left(-\frac{\omega_0^2 \rho}{2\eta k^2} t\right).\tag{12.28}$$

12.1.3. Влияние поверхностно-активных веществ на распространение капиллярных волн

Влияние поверхностно-активных веществ или жидких пленок на распространение волн известно давно. Слой поверхностно-активных веществ обладает упругими свойствами и препятствует периодическому сжатию и расширению поверхности. В результате характер движения жидкости при наличии слоя поверхностно-активного вещества существенно изменяется, в частности увеличивается скорость диссипации энергии за счет вязкого трения между жидкостью и монослоем, что приводит к более быстрому затуханию поверхностных волн. Впервые строгое теоретическое рассмотрение влияния поверхностно-активных веществ на распространение капиллярных волн было дано Левичем [2]. Он показал, что в процессе распространения волны концентрация поверхностно-активных веществ на поверхности изменяется от точки к точке, что приводит к возникновению тангенциальных напряжений, отсутствующих в случае чистой жидкости. В результате вместо граничного условия

$$\eta \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) = 0,$$

которое используется при описании распространения волн в вязкой жидкости, вводится граничное условие:

$$\eta \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) = -\frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \nabla \Gamma,\tag{12.29}$$

где Γ — концентрация поверхностно-активного вещества на поверхности.



Уравнения гидродинамики должны быть также дополнены уравнением переноса поверхностно-активного вещества

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(\Gamma u_z) = D_s \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial z^2}, \quad (12.30)$$

где D_s — коэффициент диффузии поверхностно-активного вещества и значение скорости жидкости u_z берется на поверхности $x = 0$. Полагая изменения концентрации поверхностно-активного вещества малыми, можно записать представление $\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma'$, где Γ_0 — равновесная концентрация, а для неравновесной части следует уравнение:

$$\frac{\partial \Gamma'}{\partial t} + \Gamma_0 \frac{\partial u_z}{\partial z} = D_s \frac{\partial^2 \Gamma'}{\partial z^2}. \quad (12.31)$$

Можно показать [2], что на всех частотах поверхностных волн диффузией поверхностно-активного вещества можно пренебречь, тогда из уравнения (12.31) получаем

$$\frac{\partial \Gamma'}{\partial t} = -\Gamma_0 \frac{\partial u_z}{\partial z}. \quad (12.32)$$

Далее, решение для Γ' можно искать в виде

$$\Gamma' = \Gamma_v \exp(ikz - i\omega t), \quad (12.33)$$

что дает для амплитуды изменения концентрации выражение:

$$\Gamma_v = \frac{\Gamma_0}{i\omega} \frac{\partial u_z}{\partial z}. \quad (12.34)$$

Тогда для граничного условия (12.29) получаем

$$\eta \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) = -\frac{1}{i\omega} \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \Gamma_0 \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2}. \quad (12.35)$$

Величина

$$\epsilon_s = -\frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \Gamma_0 = \frac{\partial \gamma}{\partial \ln A_s}, \quad (12.36)$$

где A_s — площадь элемента поверхности, называется дилатационным модулем упругости пленки поверхностно-активного вещества.

Решение гидродинамических уравнений, дополненных граничным условием (12.35), может быть формально проведено до конца [2, 5], так что дисперсионное уравнение получается в виде трансцендентного соотношения между частотой и волновым вектором. Численное решение этого уравнения (или анализ предельных случаев) показывает, что пленка по-

верхностно-активного вещества действительно способствует затуханию капиллярных волн.

Для коэффициента затухания поверхностных волн по длине

$$\beta_d = -\beta_c / (\partial \omega / \partial k),$$

который обычно измеряется в эксперименте, можно получить следующее приближенное выражение [5]:

$$\beta_d = \frac{4\eta\omega k}{3\gamma k^2 + g\rho_l} \frac{\frac{1}{8} \frac{\sqrt{2}k^3 \epsilon_s^2}{\eta^{3/2} \omega^{5/2} \rho^{1/2}} - \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2}k^2 \epsilon_s}{\eta^{1/2} \omega^{3/2} \rho^{1/2}} + 1}{\frac{k^4 \epsilon_s^2}{\eta\omega\rho} - \frac{\sqrt{2}k^2 \epsilon_s}{\eta^{1/2} \omega^{3/2} \rho^{1/2}} + 1}. \quad (12.37)$$

Важно отметить, что при распространении капиллярных волн по поверхности, содержащей слой поверхностно-активного вещества, с ростом дилатационного модуля упругости (или с ростом концентрации поверхностно-активного вещества) коэффициент затухания β_d проходит через максимум. Это иллюстрирует рис. 12.1. Наличие максимума предсказывает и уравнение (12.37). Появление такого максимума связано с особенностями распространения волн при наличии пленки поверхностно-активного вещества.

Рассмотрим эти особенности подробнее. Как уже говорилось, капиллярным волнам на свободной поверхности соответствуют круговые движения жидких частиц. Это означает, что движение по горизонтали и вертикали смещено по фазе на $\pi/2$. Вязкостные эффекты лишь частично искажают эти траектории движения частиц, которые становятся эллипсоидальными. Более сложная картина наблюдается при наличии слоя поверхностно-активного вещества. При малых модулях ϵ_s также происходит лишь частичное искажение траекторий частиц. Однако, когда ϵ_s достигает величины, отвечающей максимуму коэффициента β_d , разность фаз становится равной π , при которой частицы начинают двигаться по прямым линиям, наклоненным к горизонтали под углом 45° . При дальнейшем росте ϵ_s горизонтальное движение становится все более затрудненным и в конце концов при $\epsilon_s \rightarrow \infty$ частицы жидкости начинают совершать только вертикальное движение.

Сказанное, однако, не объясняет причины появления максимума на зависимости коэффициента затухания от модуля упругости. При-

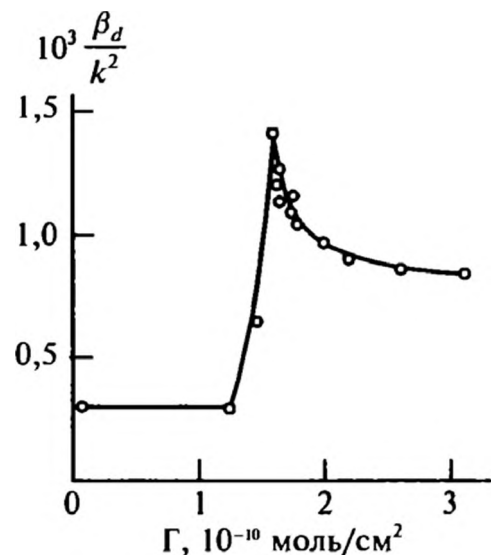


Рис. 12.1. Коэффициент затухания капиллярных волн при различных концентрациях поверхностно-активного вещества (хлорида дистеарилдиметиламмония) на поверхности воды [6]

чина появления максимума была объяснена в [7]. Наличие максимума связано с тем, что в действительности помимо капиллярных волн (являющихся поперечными) по поверхности распространяются также волны, названные в [7] продольными и обусловленные наличием тангенциальных напряжений. Эти напряжения порождают возможность распространения волн, обусловленных только тангенциальными деформациями слоя поверхностно-активного вещества. Длина волны и частота у них отличаются от соответствующих параметров капиллярных волн. Резонансное совпадение двух типов волн и приводит к повышению диссипации энергии и более быстрому затуханию волнового движения. Полный анализ условий резонанса между этими двумя волнами проведен в [8].

Исследованию капиллярных поверхностных волн уделяют большое внимание, поскольку с их помощью удастся не только определять упругие свойства адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ [5, 9, 10], но и изучать кинетику адсорбции поверхностно-активных веществ [11] на малых временах.

12.2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПОТОКИ

Выше мы видели, что при наличии поверхностно-активных веществ поверхность жидкости может характеризоваться собственными напряжениями. Формально мы рассматривали эти напряжения как упругие. Однако, как отмечалось еще в [2], эти напряжения можно равноправно трактовать как проявление поверхностной вязкости. Поэтому формально слой поверхностно-активных веществ можно представлять как особый поверхностный слой жидкости со своей собственной вязкостью. Но и в отсутствие поверхностно-активных веществ у жидкости есть достаточно протяженный граничный слой, в котором свойства жидкости изменены по сравнению с объемными. Слою с измененными характеристиками можно приписать свою плотность, вязкость, свой коэффициент теплопроводности и т. д. Наличие такого слоя изменяет условия баланса массы, импульса и энергии на межфазной поверхности. Покажем, как изменяются граничные условия при наличии поверхностных слоев.

Пусть имеются две граничащие жидкие фазы (или границу раздела жидкость/газ). Вблизи поверхности свойства жидкости и газа изменены: плотность, плотность энергии, неравновесные характеристики — плотности потоков тепла, импульса и энергии изменяются примерно так, как показано на рис. 1.3. Получим уравнения баланса с учетом наличия граничных слоев с измененными свойствами [12].

Рассмотрим стационарное течение двух несмешивающихся флюидов (стационарное условие мы используем для упрощения вывода). Уравнения сохранения массы, импульса и энергии в стационарном случае имеют вид:

$$\operatorname{div} \mathbf{J}^m = 0, \quad \operatorname{div} \Pi = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{J}^e = 0, \quad (12.38)$$

где \mathbf{J}^m — плотность потока массы; $\mathbf{\Pi}$ — тензор плотности потока импульса; \mathbf{J}^e — плотность потока энергии. Заметим, что уравнения сохранения (12.38) имеют место вне зависимости от положения в пространстве (в жидкости, в газе, в граничной области). Различаются лишь явные выражения для плотностей потоков. Введем выражения для плотностей потоков в газе \mathbf{J}_e^m , $\mathbf{\Pi}^e$, \mathbf{J}_e^e и в жидкой фазе \mathbf{J}_i^m , $\mathbf{\Pi}^i$, \mathbf{J}_i^e вне пограничного слоя. Эти потоки также подчиняются уравнениям типа (13.38), например:

$$\operatorname{div} \mathbf{J}_e^m = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{J}_i^m = 0. \quad (12.39)$$

Примем теперь, что уравнения (12.39) для объемных потоков справедливы вплоть до межфазной (разделяющей) поверхности, то есть мы экстраполируем объемные распределения потоков тепла, массы и импульса вплоть до межфазной поверхности. Чтобы учесть отличие истинных потоков от объемных, введем разности между истинными и экстраполированными потоками справа и слева от межфазной поверхности

$$\mathbf{j}^+ = \mathbf{J}^m - \mathbf{J}_e^m, \quad \mathbf{j}^- = \mathbf{J}^m - \mathbf{J}_i^m \quad (12.40)$$

и т. д. Как нетрудно видеть, потоки \mathbf{j}^+ и \mathbf{j}^- отличны от нуля только вблизи поверхности и быстро стремятся к нулю при удалении от нее. Вычитая из уравнений (12.38) уравнения (12.39), легко установить, что для потоков \mathbf{j}^+ и \mathbf{j}^- также справедливо уравнение сохранения вида:

$$\operatorname{div} \mathbf{j}^\pm = 0. \quad (12.41)$$

Воспользуемся этими законами сохранения для нахождения уравнений баланса для объемных потоков.

Введем систему ортогональных криволинейных координат, в которой ось x направлена по нормали к межфазной поверхности, а оси y и z — вдоль нее (положительные x отнесем к газовой фазе). Примем, что элемент длины в этой системе координат выражается равенством:

$$dl^2 = dx^2 + h_y^2 dy^2 + h_z^2 dz^2, \quad (12.42)$$

где h_y , h_z — метрические коэффициенты.

В этих координатах уравнение сохранения (12.41) для потока \mathbf{j}^+ имеет вид:

$$\frac{1}{h_y h_z} \left[\frac{\partial}{\partial x} (h_y h_z j_x^+) + \frac{\partial}{\partial y} (h_z j_y^+) + \frac{\partial}{\partial z} (h_y j_z^+) \right] = 0. \quad (12.43)$$

Умножим уравнение (12.43) на $h_y h_z$ и проинтегрируем по x от положения поверхности ($x = 0$) до ∞ . Получаем

$$h_y(0) h_z(0) j_x^+(0) = \frac{\partial}{\partial y} \int_0^\infty (h_z j_y^+) dx + \frac{\partial}{\partial z} \int_0^\infty (h_y j_z^+) dz, \quad (12.44)$$

при этом мы учли, что вдали от поверхности граничные потоки обращаются в нуль.

Согласно определению двумерная дивергенция в криволинейных координатах имеет представление

$$\operatorname{div}_{\tau} \mathbf{j} = \frac{1}{h_y(0)h_z(0)} \left[\frac{\partial}{\partial y} (h_z(0)j_y) + \frac{\partial}{\partial z} (h_y(0)j_z) \right], \quad (12.45)$$

поэтому равенство (12.44) можно переписать в виде

$$j_x^+(0) = \operatorname{div}_{\tau} \mathbf{j}_{\tau}^+, \quad (12.46)$$

где

$$\mathbf{j}_{\tau}^+ = \frac{\mathbf{e}_y}{h_z(0)} \int_0^{\infty} (h_z j_y^+) dx + \frac{\mathbf{e}_z}{h_y(0)} \int_0^{\infty} (h_y j_z^+) dz; \quad (12.47)$$

$\mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ — единичные векторы введенной выше системы координат.

Аналогичным образом мы можем получить представление для потока $j_x^-(0)$:

$$j_x^-(0) = -\operatorname{div}_{\tau} \mathbf{j}_{\tau}^-, \quad (12.48)$$

где

$$\mathbf{j}_{\tau}^- = \frac{\mathbf{e}_y}{h_z(0)} \int_0^{\infty} (h_z j_y^-) dx + \frac{\mathbf{e}_z}{h_y(0)} \int_0^{\infty} (h_y j_z^-) dz. \quad (12.49)$$

На межфазной поверхности нормальный к ней поток массы непрерывен, то есть

$$J_{ex}^m(0) + j_x^+(0) = J_{ix}^m(0) + j_x^-(0), \quad (12.50)$$

отсюда с учетом соотношений (12.46) и (12.48) получаем уравнение баланса массы для объемных потоков:

$$J_{ex}^m(0) - J_{ix}^m(0) = -\operatorname{div}_{\tau} \mathbf{j}_{\tau}^m, \quad (12.51)$$

где $\mathbf{j}_{\tau}^m = \mathbf{j}_{\tau}^+ + \mathbf{j}_{\tau}^-$.

Аналогичным образом можно получить уравнение баланса для потоков энергии:

$$J_{ex}^e(0) - J_{ix}^e(0) = -\operatorname{div}_{\tau} \mathbf{j}_{\tau}^e. \quad (12.52)$$

Чуть более длительным путем [12] эта процедура приводит к следующим уравнениям баланса для различных компонент тензора потока импульса (напряжений):

$$\begin{aligned} \Pi_{xx}^e(0) - \Pi_{xx}^i(0) &= -\operatorname{div}_{\tau} \Pi_{x\tau}^e + \Pi_{\tau\tau}^e \kappa_{\tau\tau} \delta_{\tau\tau}, \\ \Pi_{x\tau}^e(0) - \Pi_{x\tau}^i(0) &= -\operatorname{div}_{\tau} \Pi_{\tau\tau}^e + \Pi_{x\mu}^e \kappa_{\mu\mu} \delta_{\mu\tau}, \end{aligned} \quad (12.53)$$

где $\delta_{\mu\nu}$ — символ Кронекера; $\kappa_{\tau\tau'}$ — тензор кривизны поверхности. Подразумевается суммирование по $\tau = x, y$ при совпадении двух греческих индексов.

Мы привели достаточно подробно этот вывод, поскольку он пригоден для рассмотрения межфазных слоев произвольной толщины. Иногда подобные соотношения выводятся [13, 14] для бесконечно тонких граничных слоев без выделения в этих слоях объемных и граничных потоков, что делает неопределенным физический смысл последних, хотя некоторые уравнения баланса формально могут совпадать.

Приведенные выше уравнения баланса показывают, что на межфазной поверхности, где присутствуют слои с измененными свойствами, нормальные потоки массы, импульса и энергии терпят разрыв. Это просто означает, что неравновесная межфазная поверхность может переносить массу, энергию и импульс. Разрыв потока импульса (тензора напряжений или давлений) для межфазной поверхности хорошо известен. Фактически уравнение Лапласа характеризует этот разрыв плотностей потока импульса. В нашем случае первое уравнение (12.53) обобщает уравнение Лапласа на неравновесные системы. Действительно, в равновесных системах компоненты Π_{xx}^e и Π_{xx}^i совпадают с давлениями в газе и жидкости, а $\Pi_{\tau\tau'} = -\gamma\delta_{\tau\tau'}$ и уравнение (12.53) сводится к уравнению (1.107). В неравновесном же случае все эти компоненты содержат неравновесные добавки типа вязких напряжений, зависящего, например, от градиента температуры поверхностного натяжения и т. д.

Неравновесные добавки в объемных фазах хорошо известны, вид же граничных потоков $\mathbf{j}_\tau^m, \mathbf{j}_\tau^e, \Pi_{\tau, \tau'}, \Pi_{\tau x}$ не прояснен в полной мере. Строго говоря, эти потоки можно определить лишь на основе микроскопической теории. Хотя попытки микроскопического расчета этих потоков и предпринимаются [15—17], достаточно надежного ясного подхода к их нахождению еще не выработано. Поэтому они определяются либо из феноменологических соображений [13], либо на базе термодинамики необратимых процессов [12, 18].

Термодинамика необратимых процессов дает для поверхностных потоков достаточно громоздкие выражения [12, 18]. Мы их все рассматривать не будем, а ограничимся качественным анализом некоторых вкладов. Прежде всего следует заметить, что в граничном слое потоки энергии и массы взаимосвязаны, так

$$\mathbf{j}_\tau^e = \mathbf{j}_\tau^q + h_i \mathbf{j}_\tau^m + \mathbf{u}_{i\tau} T_i s_s, \quad (12.54)$$

где \mathbf{j}_τ^q — поверхностная плотность потока тепла; h_i — удельная энтальпия жидкости; $\mathbf{u}_{i\tau}$ — тангенциальная компонента скорости поверхности жидкости; s_s — удельная поверхностная энтропия (фактически равенство (12.54) является определением поверхностного потока тепла \mathbf{j}_τ^q). Как показывает анализ, проведенный методами термодинамики необратимых процессов, поверхностные потоки $\mathbf{j}_\tau^q, \mathbf{j}_\tau^m$ и $\Pi_{x\tau}$ пропорциональны градиентам температуры поверхности, скорости испарения жидкости, поверхностного натяже-



ния и нормальных напряжений в газе. Эти потоки оказываются пропорциональными и смешанной компоненте тензора напряжений $\Pi_{\tau\tau}^e$ в газе. Как показывают оценки, наиболее существенным остается вклад в поверхностный тензор напряжений, связанный с неоднородностью поверхностного натяжения. Частный случай этого вклада задается формулой (12.29), в которой неоднородность поверхностного натяжения определяется неоднородностью адсорбционного слоя. Все остальные вклады, как нетрудно видеть, пропорциональны толщине граничного слоя, и при обычных ситуациях ими можно пренебречь. Однако взаимосвязь потоков тепла и массы становится существенной при рассмотрении околоскритических систем [19], для которых толщина граничного слоя, как отмечалось в первой главе, является достаточно большой. Так что в обычных условиях для потока энергии в граничном слое вместо (12.54) с хорошей степенью точности можно написать:

$$\mathbf{j}_{\tau}^e = \mathbf{u}_{i\tau} T_i s_s = -\mathbf{u}_{i\tau} T_i \frac{d\gamma}{dT_i}, \quad (12.55)$$

где мы воспользовались соотношением (1.18) для поверхностной энтропии.

Отметим одно важное обстоятельство, приведшее к формуле (12.55). На первый взгляд поток поверхностной энергии должен содержать слагаемое $\mathbf{u}_{i\tau}\gamma$, поскольку при движении поверхности жидкости переносится полная поверхностная энергия

$$\gamma - T_i \frac{d\gamma}{dT_i}$$

(см. формулу (1.19)). Однако при движении поверхности жидкости совершается также работа $\mathbf{u}_{i\tau} p_s$, связанная с действием поверхностного давления p_s . Поверхностное давление также определяется поверхностным натяжением $p_s = -\gamma$ [20]. Складывая эти два слагаемых, приходим к формуле (12.55).

Еще одно соотношение, следующее из неравновесной термодинамики, имеет вид:

$$\Pi_{\tau\tau} - \frac{1}{2} \text{Sp} \Pi_{\tau\tau} \delta_{\tau\tau} = \frac{l_{00}}{T_i} \nabla_{\tau} \mathbf{u}_{i\tau}, \quad (12.56)$$

где символ Sp означает след тензора. Это уравнение показывает, что напряжения в поверхностном слое возникают при сдвиговом течении поверхностного слоя жидкости. Коэффициент l_{00} при этом как раз и определяется поверхностной вязкостью η_s : можно записать очевидное соотношение $l_{00} = T_i \eta_s$. Из проведенного выше рассмотрения ясно, что если поверхностный слой не содержит никаких особенностей или примесей, то поверхностная вязкость также оказывается пропорциональной толщине поверхностного слоя и вязкости жидкости. Из сказанного следует, что учитывать поверхностную вязкость нужно лишь в тех случаях, когда толщина граничного слоя стано-

вится сопоставимой с характерным размером течения. Это имеет место при течении вблизи твердых поверхностей (данные задачи будут обсуждаться ниже) или при рассмотрении динамики поверхности околокритических жидкостей. Под эту ситуацию попадает и динамика микроскопических капель и пузырьков. При нормальных условиях поверхностную вязкость чистых жидкостей можно в расчет не принимать.

12.3. ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

При неоднородном движении жидкой поверхности происходит ее постоянное обновление или исчезновение. Если мы имеем дело с чистой жидкостью, то эти процессы сопровождаются выделением или поглощением тепла, обсуждавшимся в гл. 1. Одно из проявлений этого теплового эффекта будет рассмотрено чуть ниже. Если же мы имеем дело с растворами поверхностно-активных веществ, то образование новой поверхности или ее исчезновение будет сопровождаться их адсорбцией или десорбцией. Эти процессы играют важную роль в природе и различных химических технологиях, поэтому им уделяется достаточно большое внимание. В связи с тем что в этих процессах происходит изменение величины поверхностного натяжения, вводится понятие динамического поверхностного натяжения.

Необходимость исследования динамического поверхностного натяжения была понята достаточно давно. Еще Дюпре отмечал [21], что поверхностное натяжение свежееобразованной поверхности растворов отличается от равновесной величины. На необходимость учета конечности времени переноса поверхностно-активных веществ к межфазной поверхности указывал Гиббс [22]. Рэлей [23] в своих экспериментах показал, что на очень малых временах поверхностное натяжение растворов приближается к поверхностному натяжению чистой воды. Заметим, что динамическим поверхностным натяжением характеризуются и чистые жидкости, поскольку структура граничного слоя отличается от структуры объемной жидкости. По этой причине при образовании новой поверхности или ее «исчезновении» идет перестройка структуры в граничных слоях. Такая перестройка протекает достаточно быстро для чистых жидкостей, и ее сложно зафиксировать в экспериментах. Однако вполне очевидно, что она занимает конечное время, в течение которого поверхностная энергия жидкости будет изменяться. Если принять, что перестройке подвергается слой толщиной в $h_l = 1$ нм, а коэффициент диффузии D_m молекул жидкости составляет порядка 10^{-5} см²/с, время перестройки будет составлять около $h_l^2 / D_m \approx 10^{-9}$ с, то есть завершится очень быстро. И только на меньших временах необходимо учитывать динамику изменения поверхностного натяжения чистых жидкостей. В случае же растворов время перестройки увеличивается, поскольку существенно возрастает размер области, вовлекаемой в процесс

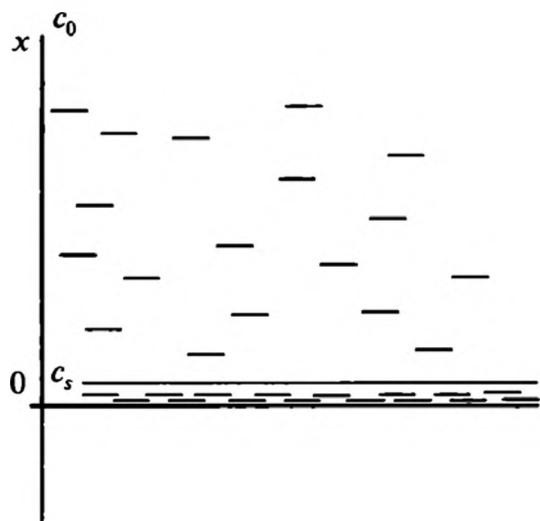


Рис. 12.2. Схема поверхностного слоя раствора поверхностно-активного вещества

перестройки: для обеспечения заданной концентрации вещества на поверхности к ней должны подтянуться молекулы из удаленных от поверхности участков.

Наиболее интенсивно (в силу практической значимости) проводятся исследования динамического поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ. Поэтому ниже мы формально будем

говорить о них, хотя приведенные ниже результаты имеют более широкую область применимости.

Рассмотрим диффузию поверхностно-активного вещества к плоской свежееобразованной поверхности (рис. 12.2). Будем считать, что в начальный момент времени адсорбция равнялась нулю, а концентрация в объемной фазе является постоянной. Такая ситуация имеет место, если поверхность была образована за время много меньше характерного времени адсорбции. Последнее равняется

$$\tau_a = \Gamma_\infty^2 c^{-2} / D_m,$$

где отношение $\Gamma_\infty^2 c^{-2}$ представляет собой квадрат размера области, из которой поверхностно-активное вещество переходит на поверхность.

Перенос вещества к поверхности будем описывать обычным уравнением диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (12.57)$$

которое дополним граничными условиями:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) &= c_0, \\ c(0, t) &= c_s(t), \end{aligned} \quad (12.58)$$

где c_0 — начальная концентрация поверхностно-активного вещества в растворе; $c_s(t)$ — его концентрация в приповерхностном слое, которая формально считается известной. Начальное условие таково:

$$c(x, 0) = c_0. \quad (12.59)$$

Для адсорбции имеем следующее уравнение

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = D_m \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (12.60)$$

и начальное условие

$$\Gamma(0) = 0. \quad (12.61)$$

Проведем решение уравнения (12.57). Для этого введем новую переменную $g(x, t) = c(x, t) - c_s(t)$. Легко видеть, что для $g(x, t)$ выполняются начальные и граничные условия (очевидно, что $c_s(0) = c_0$):

$$\begin{aligned} g(x, 0) &= 0, \\ g(0, t) &= 0. \end{aligned} \quad (12.62)$$

Продолжим функцию $g(x, t)$ антисимметричным образом в область $x < 0$, тогда граничное условие (12.62) будет выполняться автоматически. При этом функция $g(x, t)$ удовлетворяет уравнению:

$$\frac{\partial g}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} - \frac{dc_s}{dt}. \quad (12.63)$$

Решение уравнения (12.63) с граничными и начальными условиями (12.62) хорошо известно [1, 24]:

$$g(x, t) = - \int_0^\infty d\xi \int_0^t \frac{dc_s(\tau)}{d\tau} \frac{1}{2\sqrt{\pi D_m(t-\tau)}} \left\{ \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4D_m(t-\tau)}\right] - \exp\left[-\frac{(x+\xi)^2}{4D_m(t-\tau)}\right] \right\} d\tau. \quad (12.64)$$

Нам необходимо найти

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x \rightarrow 0}.$$

Эта величина равна производной $g(x, t)$, поскольку $c_s(t)$ от x не зависит. В результате несложных преобразований имеем

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x \rightarrow 0} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi D_m t}} + \frac{1}{2\sqrt{\pi D_m}} \int_0^t c_s(\tau) \frac{1}{(t-\tau)^{3/2}} d\tau, \quad (12.65)$$

где мы учли, что $c_s(0) = c_0$.

Для величины адсорбции из уравнения (12.60) с начальным условием (12.61) получаем простым интегрированием правой части соотношения (12.65)

$$\Gamma(t) = 2c_0 \left(\frac{D_m t}{\pi} \right)^{1/2} + \left(\frac{D_m}{\pi} \right) \frac{1}{2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} c_s(\tau) \frac{1}{(t' - \tau)^{3/2}} d\tau. \quad (12.66)$$

В [24] показано, что

$$\int_0^t dt' \int_0^{t'} c_s(\tau) \frac{1}{(t' - \tau)^{3/2}} d\tau = -2 \int_0^t \frac{c_s(\tau)}{(t - \tau)^{1/2}} d\tau,$$

и мы приходим к уравнению Уорда и Тордея [24]:

$$\begin{aligned}\Gamma(t) &= 2c_0 \left(\frac{D_m t}{\pi} \right)^{1/2} - \left(\frac{D_m}{\pi} \right) \int_0^t \frac{c_s(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau = \\ &= 2c_0 \left(\frac{D_m t}{\pi} \right)^{1/2} - 2 \left(\frac{D_m}{\pi} \right) \int_0^t c_s(t-\tau) d\tau^{1/2}.\end{aligned}\quad (12.67)$$

Следует заметить, что при выводе уравнения (12.67) механизм адсорбции (диффузионный или кинетический) в расчет не принимался. Уравнение (12.60) остается справедливым и в случае кинетического механизма адсорбции. Оно просто представляет собой закон сохранения массы.

Уравнение (12.67) не является замкнутым, поскольку оно содержит неизвестную функцию $c_s(t)$. Чтобы определить эту функцию, надо найти связь между $\Gamma(t)$ и $c_s(t)$. В случае, когда лимитирующей стадией является диффузия компонентов к поверхности, можно потребовать, чтобы между $\Gamma(t)$ и $c_s(t)$ выполнялись условия равновесия, то есть эта связь определялась равновесной изотермой адсорбции. В простейшем случае изотермы Генри имеем

$$\Gamma(t) = K_H c_s(t).$$

Для этой изотермы удастся получить точное решение [25]:

$$\Gamma(t) = \Gamma_0 \left[1 - \exp\left(\frac{D_m t}{K_H^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{D_m t}{K_H^2}}\right) \right], \quad (12.68)$$

где

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-z^2) dz$$

и $\Gamma_0 = K_H c_0$ — равновесная адсорбция. Для других изотерм адсорбции точных решений уравнения (12.67) не получено.

Если диффузионный перенос поверхностно-активных веществ не является лимитирующей стадией, то пользоваться изотермой адсорбции нельзя, а нужно решать кинетическое уравнение, связывающее величину адсорбции с концентрацией поверхностно-активного вещества в приповерхностном слое. Одно из таких уравнений было предложено Ленгмюром [26]:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \beta_L c_s(t) \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - \alpha_L \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}, \quad (12.69)$$

где Γ_∞ — предельная величина адсорбции; β_L и α_L — константы скорости адсорбции и десорбции.

Из уравнения (12.67) можно получить ряд асимптотических соотношений, не зависящих от изотермы адсорбции и характера переноса вещества к поверхности.

Рассмотрим сначала асимптотику на больших временах. При больших значениях t приповерхностная концентрация c_s изменяется мало и ее можно вынести из-под знака интеграла в уравнении (12.67), что дает

$$\Gamma = 2 \left(\frac{D_m t}{\pi} \right)^{1/2} (c_0 - c_s). \quad (12.70)$$

Используя уравнение Гиббса для раствора

$$d\gamma = -k_B T \Gamma d \ln c \quad (12.71)$$

и считая разность $c_0 - c_s$ малой, получаем для зависимости поверхностного натяжения от времени

$$\gamma(t) - \gamma_\infty = \frac{k_B \Gamma_0^2}{c_0} \left(\frac{\pi}{4 D_m t} \right)^{1/2}, \quad (12.72)$$

где $\gamma(t)$ — динамическое поверхностное натяжение; γ_∞ — равновесное поверхностное натяжение.

Уравнение (12.72) впервые было получено в [27] и носит название уравнения Йооса. Оно показывает, что на больших временах динамическое поверхностное натяжение является линейной функцией от $t^{-1/2}$. По углу наклона этой зависимости можно определить величину коэффициента диффузии (при известной величине равновесной адсорбции Γ_0).

Эта зависимость справедлива (на больших временах) для любого режима адсорбции (диффузионного или кинетического). Просто при реализации кинетического механизма адсорбции выход на асимптотическую зависимость (12.71) происходит в течение длительного времени. Это проиллюстрировано на рис. 12.3, где приведены зависимости поверхностного натяжения от времени для различных режимов адсорбции поверхностно-активных веществ. Из рис. 12.3 видно, что чем меньше значение параметра β_L (то есть чем выше адсорбционный барьер), тем короче участок, на котором зависимость $\gamma(t^{-1/2})$ является линейной.

Экспериментальные данные для ряда систем показывают, что линейный участок на зависимости $\gamma(t^{-1/2})$ может быть выявлен достаточно четко. В качестве примера на рис. 12.4 приведены типичные экспериментальные данные. Видно, что линейный участок для реальных систем является достаточно протяженным, чтобы с его помощью можно было определять характеристики поверхностно-активных веществ, в частности коэффициент диффузии.

Явные асимптотические зависимости для динамического поверхностного натяжения можно получить и на малых временах как в диффузионном,

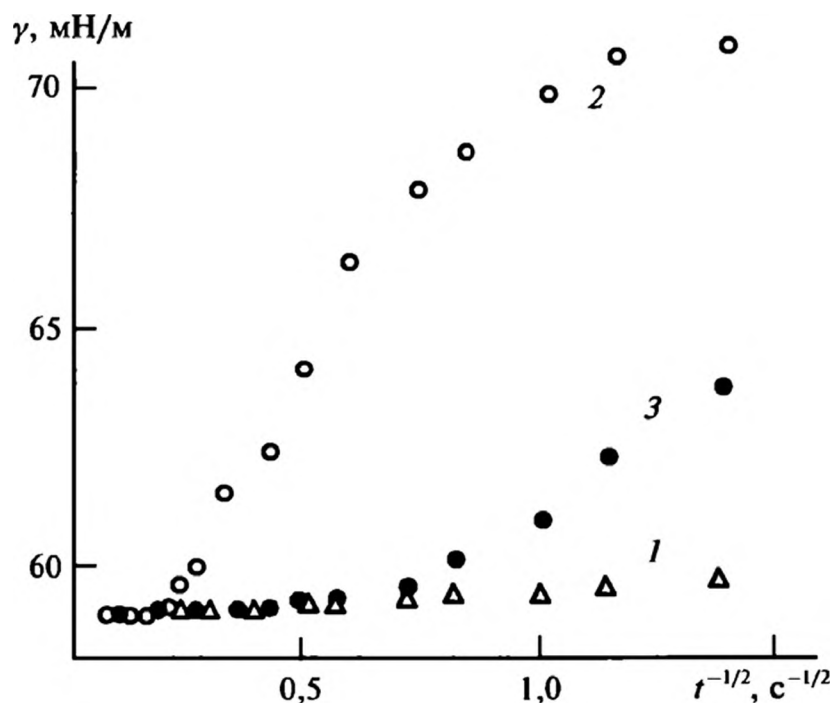


Рис. 12.3. Расчетные зависимости динамического поверхностного натяжения [28]:

1 — диффузионная кинетика;
2, 3 — смешанная кинетика при $\beta_l = 10^{-6}$ (2) и 10^{-5} м/с (3)

так и в кинетическом режиме. Начнем с диффузионного режима. В этом случае при образовании свежей поверхности за счет выноса поверхностно-активных веществ на поверхность из приповерхностного слоя их концентрация в нем резко падает. В результате можно пренебречь вторым слагаемым в выражении (12.67), что дает

$$\Gamma(t) = 2c_0 \left(\frac{D_m t}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (12.73)$$

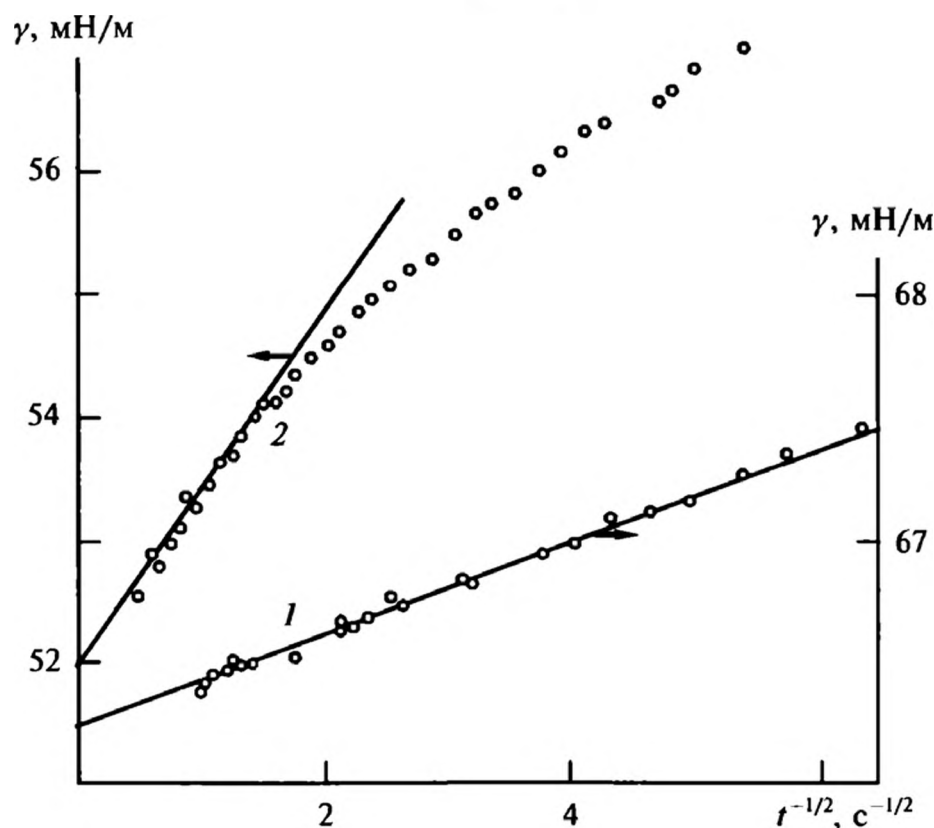


Рис. 12.4. Зависимости динамического поверхностного натяжения растворов децилсульфата натрия (1) и додецилсульфата натрия (2) [29]

Величина адсорбции на начальной стадии еще мала, и для поверхностного натяжения можно написать уравнение:

$$\gamma(t) = \gamma_0 - k_B T \Gamma(t) = \gamma_0 - 2k_B T c_0 \left(\frac{D_m t}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (12.74)$$

то есть на начальном этапе при диффузионном режиме динамическое поверхностное натяжение является линейной функцией $t^{1/2}$.

На рис. 12.5 представлены экспериментальные данные для динамического поверхностного натяжения, отвечающие этому этапу. Наличие линейного участка на зависимости явно указывает на диффузионный режим кинетики адсорбции для исследованных систем.

В случае кинетического режима асимптотика динамического поверхностного натяжения существенно иная. В этом случае в первые моменты времени $c_s \approx c_0$. Из кинетического уравнения Ленгмюра (12.69) на малых временах имеем

$$\Gamma(t) = \beta_L c_0 t. \quad (12.75)$$

Вынося в формуле (12.67) c_s за знак интеграла, получаем уравнение (12.70) и с помощью соотношений (12.74) и (12.73) находим

$$\Gamma(t) = 2c_0 \left(\frac{D_m t}{\pi} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{2}{\beta_L} \left(\frac{D_m}{\pi t} \right)^{1/2} \right]^{-1}, \quad (12.76)$$

откуда

$$\gamma(t) = \gamma_0 - 2k_B T c_0 \left(\frac{D_m t}{\pi} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{2}{\beta_L} \left(\frac{D_m}{\pi t} \right)^{1/2} \right]^{-1}. \quad (12.77)$$

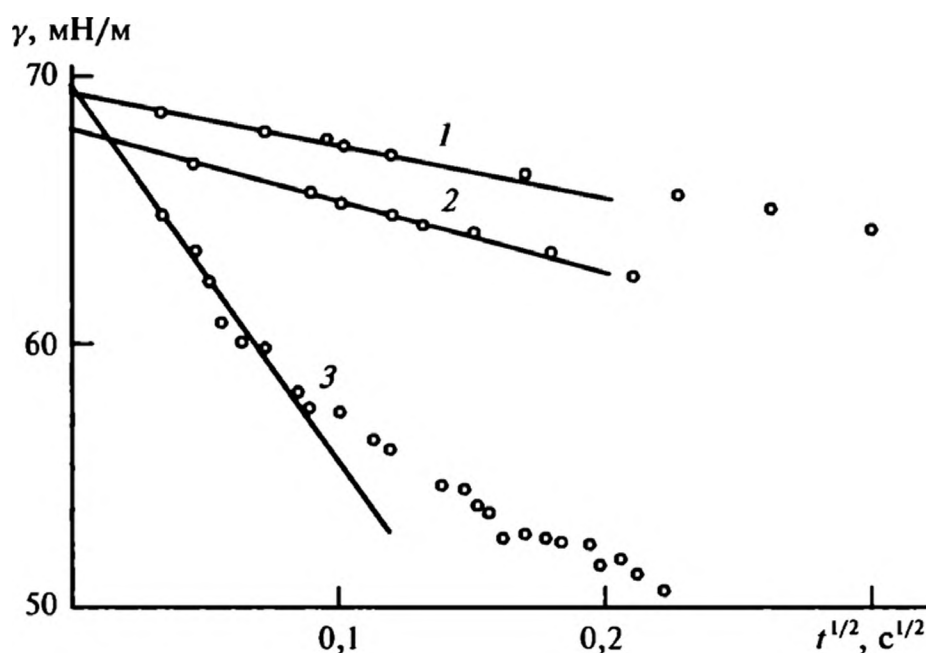


Рис. 12.5. Зависимости динамического поверхностного натяжения на малых временах для растворов гексадецилсульфата натрия (1, 2) и тетрадецилсульфата натрия (3) при различных температурах:

1 — 40 °C; 2 — 50 °C; 3 — 30 °C



Из полученного выражения видно, что на малых временах поверхностное натяжение линейно изменяется со временем, а линейная зависимость от $t^{1/2}$ начинает выполняться по истечении достаточно длительного времени, когда

$$\frac{2}{\beta_L} \left(\frac{D_m}{\pi t} \right)^{1/2} < 1.$$

По начальному участку при очень малых t можно определить величину β_L , по следующему за ним — коэффициент диффузии.

В литературе имеются и более общие модели динамического поверхностного натяжения. В работе [30] на микроскопическом уровне рассмотрено влияние адсорбционного барьера на кинетику адсорбции. Динамическое поверхностное натяжение для ионных поверхностно-активных веществ при учете вклада конвективного движения в динамику адсорбции описано в [31]. Динамика адсорбции ионных поверхностно-активных веществ при сильных отклонениях от равновесия проанализирована в [32]. Динамическое поверхностное натяжение смесей поверхностно-активных веществ рассчитано в [33, 34] с учетом и без учета конвективного переноса. Кинетика адсорбции при расширении поверхности была рассмотрена в [35], а в [36] описаны особенности кинетики адсорбции поверхностно-активных веществ сложного строения.

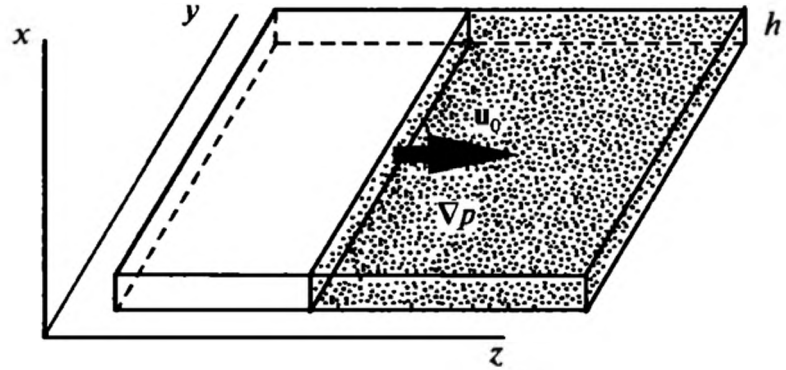
Сопоставление теоретических моделей с многочисленными экспериментальными данными дано в обзорах [37, 38].

12.4. ДВИЖЕНИЕ ПЛОСКОГО ФРОНТА ЖИДКОСТИ

Межфазная поверхность жидкость/жидкость или жидкость/газ в динамических условиях характеризуется очень сложным поведением. Это поведение существенно усложняется в случае неоднородных по температуре сред или при наличии поверхностно-активных веществ, а также в случае протекания поверхностных реакций, при которых образуется вещество, сильно влияющее на межфазную энергию. Помимо конвективного движения, вызываемого поверхностными напряжениями в неоднородных флюидах, которое будет обсуждаться ниже, имеет место развитие неустойчивости на межфазных поверхностях, при котором площадь межфазной поверхности начинает неограниченно возрастать или приобретает макроскопическую структурированность.

Проанализируем следующую практически важную ситуацию: вязкая жидкость из пористой среды под давлением вытесняется менее вязкой жидкостью (воздухом). Такая ситуация типична, например, в нефтедобыче, когда нефть из пластов выдавливается водой. Вместо течения в пористом теле мы рассмотрим модельную задачу о вытеснении жидкости из зазора между двумя плоскими пластинами (рис. 12.6). Это так называемое течение в ячейке Хеле—Шоу. Пластины обычно делают из стекла, что позволяет визуально

Рис. 12.6. Течение в ячейке Хеле—Шоу



наблюдать за процессом вытеснения жидкости. Определим условия, при которых течение жидкости в ячейке Хеле—Шоу становится неустойчивым.

При движении плоского фронта течение жидкости описывается уравнениями Навье—Стокса

$$\eta \frac{d^2 \mathbf{u}}{dx^2} = \nabla p, \quad (12.78)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{u} = 0.$$

где η — вязкость жидкости; ∇p — градиент давления в ней, направленный вдоль канала. Было принято, что ось x направлена по нормали к поверхности. Из уравнений (12.78), взяв дивергенцию от первого уравнения, можно прийти к следующему уравнению для давления:

$$\Delta p = 0. \quad (12.79)$$

Если принять, что фронт движется с постоянной скоростью u_0 , направленной вдоль оси z , то, как легко убедиться [39], решение уравнений (12.78) и (12.79) можно представить в виде:

$$p = -\frac{12\eta}{h^2} u_0 z,$$

$$u = -\frac{1}{2\eta} x(x-h) \nabla p, \quad (12.80)$$

$$u_0 = \frac{1}{h} \int_0^h u(x) dx = -\frac{h^2}{12\eta} \nabla p,$$

где мы приняли, что скорость движения фронта совпадает со средней скоростью жидкости и скорость жидкости на поверхности стенок канала равняется нулю.

Последнее равенство (12.80) фактически представляет собой закон Дарси [39] для течения жидкости в капиллярно-пористых телах. Второе равенство выражает параболический профиль Пуазейля для течения в плоском канале.



Рассмотрим теперь, как ведет себя система, изображенная на рис. 12.6. При этом течении на поверхности жидкости выполняются граничные условия

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_s \cdot \mathbf{n} &= -\frac{h^2}{12\eta} \nabla p \cdot \mathbf{n}, \\ p_a - p &= \gamma \kappa_0, \end{aligned} \quad (12.81)$$

где u_s — скорость межфазной поверхности; \mathbf{n} — нормальный к ней единичный вектор; p_a — давление в газе; κ_0 — кривизна межфазной поверхности. Устойчивость такого течения была подробно исследована Саффманом и Тейлором [40] и Чуоке [41].

Введем слабое возмущение плоской межфазной поверхности вида

$$\zeta(y) = L_0 \exp(\beta_H t + iky). \quad (12.82)$$

Совершенно очевидно, что такой же периодичностью по оси y будет обладать и возмущение давления в жидкости p' , для нахождения зависимости которого от z из формулы (12.79) получаем уравнение

$$\frac{d^2 p'(z)}{dz^2} - k^2 p'(z) = 0, \quad (12.83)$$

откуда сразу же находим

$$p'(y, z) = P_0 \exp[-|k|z + \beta_H t + iky]. \quad (12.84)$$

Поскольку

$$u_{sz} = \frac{d\zeta}{dt},$$

из граничного первого условия (12.60), примененного к точкам максимального возмущения поверхности, имеем

$$L_0 \beta_H = \frac{h^2}{12\eta} |k| P_0. \quad (12.85)$$

Поскольку, как уже упоминалось ранее, кривизна межфазной поверхности равна $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2}$, а давление в газе можно считать постоянным и равным P_0 , из второго уравнения (12.81) получаем

$$P_0 - \frac{12\eta}{h^2} u_0 L_0 = -\gamma k^2 L_0, \quad (12.86)$$

где для определения давления в жидкости использовано распределение (12.80).

Из уравнений (12.85) и (12.86) получаем следующее дисперсионное уравнение

$$\beta_H = u_0 |k| \left(1 - \frac{h^2}{12Ca} k^2 \right), \quad (12.87)$$

где $Ca = \eta u_0 / \gamma$ — капиллярное число.

Поскольку при отличной от нуля скорости движения фронта и больших длинах волн (малые k) параметр $\beta_H > 0$, то это означает, что малые возмущения будут нарастать со временем, что приведет к сильному искажению фронта. Соотношение (12.87) показывает, что движение является дестабилизирующим фактором, а межфазная энергия — стабилизирующим: чем больше межфазная энергия, тем больше второе слагаемое в скобках в формуле (12.87) и тем меньше величина β_H . При малых длинах волн (большие k) движение устойчивое, при больших — неустойчивое. Переход от устойчивого к неустойчивому движению происходит при длине волны

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{k_c} = \frac{\pi h}{\sqrt{3Ca}}. \quad (12.88)$$

Если длина волны превышает это значение, то движение становится неустойчивым и возмущение нарастает со временем. Наибольшей скоростью нарастания обладают возмущения, для которых величина β_H максимальна. Как нетрудно установить, максимум имеет место при длине волны

$$\lambda_m = \frac{2\pi}{k_m} = \frac{\pi h}{\sqrt{Ca}}. \quad (12.89)$$

Эта длина будет характерной в структуре искаженной межфазной поверхности спустя некоторое время после начала процесса вытеснения.

Рассмотрим на качественном уровне, что происходит в ячейке Хеле—Шоу в процессе вытеснения жидкости. Детальное описание этих явлений приведено в [40, 41]. Сначала на поверхности образуются малые возмущения (рис. 12.7). Затем амплитуда возмущений нарастает, наконец, образуются

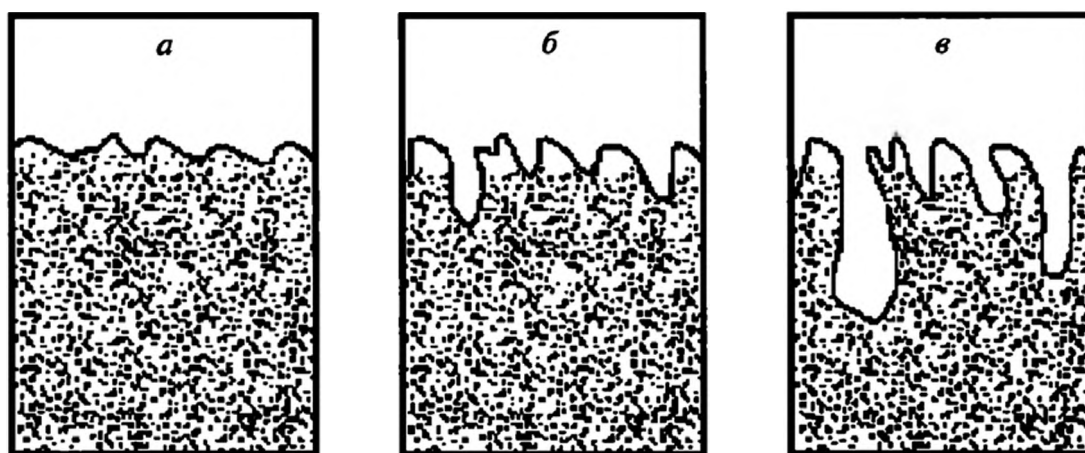


Рис. 12.7. Образование «вязких пальцев» в ячейке Хеле—Шоу:

a — начальное возмущение; $б$ — начало формирования «пальцев»; $в$ — поздняя стадия



ся длинные углубления в вытесняемой жидкости. Такие длинные углубления получили название «вязких пальцев», а процесс их образования — «вязким пальцеобразованием» (viscous fingering).

Образование «вязких пальцев» обычно наблюдают при вытеснении жидкости другой не смешивающейся с первой жидкостью, подобранной так, чтобы межфазное натяжение на их границе было достаточно малым. Проведенные эксперименты показали, что, действительно, расстояние между «пальцами» совпадает с длиной волны, отвечающей максимальной скорости нарастания возмущений межфазной поверхности. По мере увеличения длины «пальцев» происходит их утолщение. В конце концов они могут схлопнуться и вытесняемая жидкость теряет свою сплошность.

Если воздух инжектировать в центре круглой ячейки Хеле—Шоу, то образующийся «пузырь» также будет неустойчив, если длина волны превысит критическое значение. При таком движении «пальцы» постепенно расширяются и начинают ветвиться [42], когда их толщина превысит $2\lambda_m$. В дальнейшем процесс ветвления продолжается.

Более интенсивно процесс ветвления происходит при вытеснении жидкости из мелкопористой среды. В результате такого процесса формируются тонкие «пальцы» с толщиной порядка размера пор, которые интенсивно ветвятся в процессе их роста. В результате образуются так называемые фрактальные структуры [43] из «вязких пальцев».

12.5. ТЕЧЕНИЯ МАРАНГОНИ

Течениями или конвекцией Марангони называют движение жидкости, вызванное неоднородностью поверхностного натяжения на границе раздела газ/жидкость или жидкость/жидкость. Первоначально к конвекции Марангони относили течения, при которых неоднородность поверхностного натяжения была связана с неоднородностью состава поверхностного слоя. Впоследствии этим термином стали называть и течения, связанные с неоднородностью температуры и электростатического потенциала.

Природу течения Марангони понять довольно просто. Если поверхность жидкости неоднородна, то вдоль нее имеется градиент поверхностного натяжения

$$\nabla_{\tau} \gamma = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{c, \varphi} \nabla_{\tau} T + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_{T, \varphi} \nabla_{\tau} c + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{T, c} \nabla_{\tau} \varphi. \quad (12.90)$$

В результате в граничных условиях баланса импульса (второе уравнение (12.53)) появляется отличное от нуля слагаемое, пропорциональное градиенту поверхностного натяжения. Для компенсации этого слагаемого в граничных условиях должно возникнуть течение жидкости или газа, вязкие напряжения в которых уравнивают этот поверхностный вклад в граничные условия.

Некоторые из эффектов, связанные с течениями Марангони, будут рассмотрены в гл. 15. Здесь же мы ограничимся обсуждением эффектов, относящихся к свободной поверхности жидкости и связанных с развитием на ней периодического течения.

12.5.1. Конвекция Бенара—Марангони

В 1900 году Бенар [44] наблюдал установление правильной и устойчивой картины ячеек на поверхности тонкого слоя жидкости, подогреваемого снизу. Эти ячейки имели форму шестиугольников (рис. 12.8), и их совокупность напоминала пчелиные соты. Теоретически проблему формирования структур в описанной Бенаром системе впервые решил Рэлей [45]. Впоследствии многие авторы пытались обобщить это решение, выполненное в линейном приближении (см. [46]). Более поздние исследования основывались уже на нелинейном приближении [47].

Первоначально влияние неоднородности поверхностного натяжения на конвекцию Бенара не учитывалось и эта конвекция называлась конвекцией Рэля—Бенара. Лишь впоследствии стало ясно [49, 50], что для приведения в соответствие теоретических моделей и экспериментальных данных необходимо учитывать влияние капиллярных эффектов на конвекцию, которая стала называться конвекцией Бенара—Марангони.

Сформулируем основные уравнения, описывающие конвекцию Бенара—Марангони. Предполагается, что исходная температура жидкости линейно изменяется с высотой:

$$T_s = T_0 - \beta_T x,$$

где T_0 — температура подложки; β_T — невозмущенный градиент температуры. Плотность жидкости и ее поверхностное натяжение линейно зависят от температуры

$$\begin{aligned} \rho(T) &= \rho_0 - \rho_0 K_\rho (T - T_0), \\ \gamma(T) &= \gamma_0 - \gamma_T (T - T_0), \end{aligned} \tag{12.91}$$

где ρ_0 и γ_0 — плотность и поверхностное натяжение при температуре подложки T_0 .



Рис. 12.8. Ячейки Бенара на поверхности силиконового масла. Темные области отвечают вертикальному движению, светлые — горизонтальному [48]



Затем вводятся возмущения скорости \mathbf{u} , давления p' и температуры

$$T' = T - T_s,$$

для нахождения которых используют уравнения Навье—Стокса:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} &= -\frac{\nabla p'}{\rho_0} - \mathbf{g} K_\rho T' + \frac{\eta}{\rho_0} \Delta \mathbf{u}, \\ \frac{\partial T'}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla (T_s + T') &= \chi_T \Delta T', \\ \operatorname{div} \mathbf{u} &= 0, \end{aligned} \quad (12.92)$$

где \mathbf{g} — ускорение свободного падения; χ_T — коэффициент температуропроводности жидкости.

Уравнения (12.92) дополняются граничными условиями на поверхности подложки

$$u = 0, \quad T' = 0$$

при $x = 0$, и на свободной поверхности жидкости

$$\begin{aligned} p' + \eta \frac{\partial u_n}{\partial x_n} &= p_a + \gamma \kappa_0, \\ \eta \frac{\partial u_\tau}{\partial x_n} &= \nabla_\tau \gamma, \\ -\kappa \frac{\partial T'}{\partial x_n} &= q_T (T' + T_s - T_a) \end{aligned} \quad (12.93)$$

при $x = h(t, y, z)$, где x_n — нормальная к поверхности жидкости координата; κ — коэффициент теплопроводности жидкости; q_T — коэффициент теплообмена между жидкостью и воздухом; T_a и p_a — температура и давление воздуха, которые считаются постоянными; x_n — нормальная к поверхности жидкости координата; индекс n означает нормальную, τ — тангенциальную к поверхности компоненты.

Предполагается, что поверхность жидкости не является горизонтальной, а ее высота h над подложкой определяется кинематическим уравнением:

$$u_x = \frac{\partial h}{\partial t} + u_y \frac{\partial h}{\partial y} + u_z \frac{\partial h}{\partial z}, \quad (12.94)$$

при $x = h(t, y, z)$.

Первое уравнение (12.93) представляет собой равенство нормальных к поверхности напряжений с учетом вязких напряжений и лапласовского давления, третье уравнение характеризует теплообмен между воздухом и жидкостью, а второе — как раз и описывает конвекцию Марангони.

Ситуация, подобная тепловой конвекции, когда нижние слои оказываются легче за счет нагрева снизу, может быть воссоздана и при диффузии легкого компонента снизу вверх через жидкую пленку. При наличии адсорбции легкого компонента, снижающей поверхностное натяжение, ситуация становится полностью аналогичной температурной конвекции. В этом случае вместо уравнения теплопроводности записывается аналогичное по виду уравнение конвективной диффузии, а вместо уравнения баланса энергии на границе фаз используется уравнение баланса массы [51]. Во всем остальном уравнения для тепловой и концентрационной задач практически совпадают.

Решения уравнений (12.92) ищутся в виде периодических функций типа (12.82). Примерно по той же схеме, что была рассмотрена при анализе движения фронта, находятся условия, при которых слой жидкости становится неустойчивым и в нем возникают периодические структуры. С деталями можно ознакомиться в работах [47, 50—52]. Мы остановимся на основных результатах.

Для ячеек, наблюдаемых в реальных условиях, характерны три типа конвективного движения. Они представляют собой валы, шестиугольные и квадратные ячейки. Последние при определенных условиях могут трансформироваться в прямоугольные ячейки.

Валы (рис. 12.9) характеризуются периодичностью, задаваемой функцией

$$w(\tau) = \cos(\mathbf{k} \cdot \tau), \quad (12.95)$$

где τ — двумерный вектор в площади подложки; \mathbf{k} — волновой вектор возмущения, зависящий от параметров жидкости и неравновесных условий. В случае валов жидкости в соседних ячейках циркулируют в противоположных направлениях. Такие структуры характерны в ситуациях, когда поверхностное натяжение практически не участвует в формировании конвективного движения.

Шестиугольные ячейки описываются функцией

$$w(\tau) = 2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} kz\right) \cos\left(\frac{1}{2} ky\right) + \cos(ky). \quad (12.96)$$

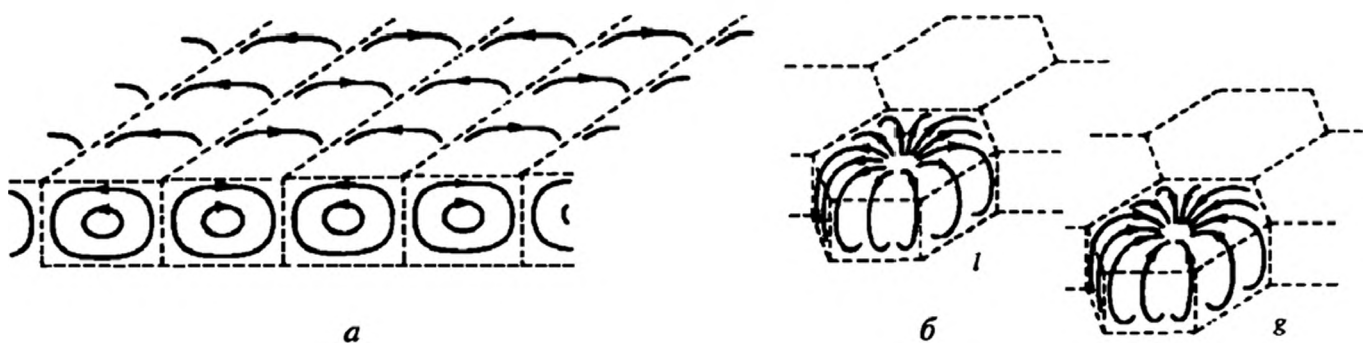


Рис. 12.9. Конвективные ячейки, наблюдаемые в конвекции Бенара:

a — валы; b — шестиугольные ячейки l - и g -типа



Принято считать, что шестиугольные ячейки образуются в том случае, когда капиллярные эффекты являются доминирующими в формировании конвективного движения [49]. Шестиугольные ячейки инвариантны относительно поворота только на угол $2\pi/3$, то есть форма ячеек не является строго гексагональной. Ячейки такого типа явно проглядываются на рис. 12.8. Существует два типа шестиугольных ячеек — *l*-тип и *g*-тип. Для ячеек *l*-типа движение в их центральной части является восходящим, а для ячеек *g*-типа — нисходящим. Направление циркуляции определяется температурной зависимостью вязкости жидкости. Если вязкость жидкости растет с температурой, то формируются ячейки *g*-типа, если падает — то ячейки *l*-типа. Поскольку у большинства жидкостей вязкость с ростом температуры падает, то обычно наблюдается конвективное движение с ячейками *l*-типа.

В заключение данного раздела отметим, что управляющим параметром, определяющим условие развития неустойчивости, связанной с непостоянством поверхностного натяжения, является число Марангони

$$\text{Ma} = \frac{\Delta T (d\gamma/dT) h \rho}{\chi_T \eta}. \quad (12.97)$$

Как показывает детальный анализ [49], критическим для развития неустойчивости является значение числа Марангони, равное 80.

12.5.2. Волновое движение Марангони

В предыдущем разделе конвективное периодическое движение было обусловлено двумя движущими силами — тепловой конвекцией и эффектом Марангони. Возможна реализация эксперимента, при которой конвективная составляющая полностью исключается и периодические движения жидкости обусловлены только зависимостью поверхностного натяжения от температуры.

При нагревании слоя жидкости сверху в нем, как было показано в [53], возбуждается волновое движение поверхности. Подобные же волны могут быть возбуждены при адсорбции на поверхность паров поверхностно-активного вещества [54].

Не вдаваясь в детали вычислений, приведем недавние экспериментальные данные по возбуждению волнового движения за счет температурного [55] и концентрационного [56, 57] эффектов. Отметим, что критические значения числа Марангони в этих случаях существенно увеличиваются. Для температурного эффекта оно составляет величину порядка 10^5 — 10^6 , а для концентрационного (в выражении для числа Марангони вместо температурных входят концентрационные параметры) еще больше — 10^6 — 10^7 .

В экспериментах [55—57] волновое движение возбуждалось в кольцевых каналах либо в слое *n*-октана толщиной 5 мм, который нагревался сверху, либо в слое толуола толщиной 4—18 мм, на который адсорбировались пары пентана. При температурном возбуждении [55] формировались два цуга волн,

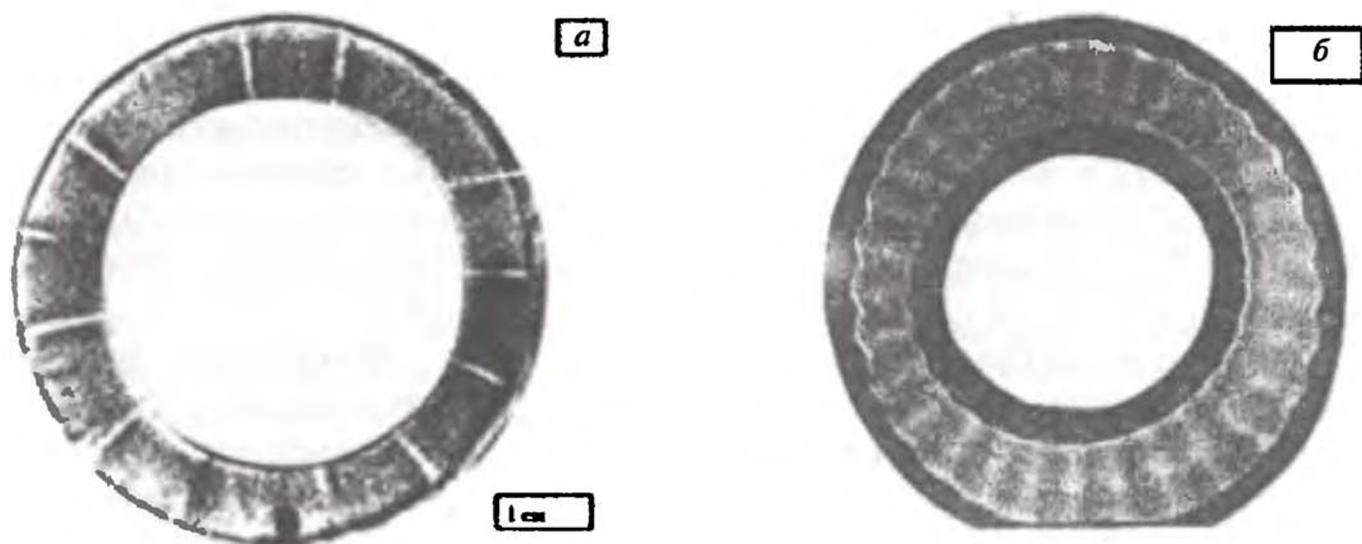


Рис. 12.10. Волны, возбуждаемые в круговых каналах при нагревании жидкости сверху (а) и адсорбции паров (б) [55, 56]

движущихся в противоположных направлениях (по часовой и против часовой стрелки). При столкновении пучностей волн происходило резкое увеличение высоты локального подъема жидкости, что можно было наблюдать визуально (рис. 12.10, а). Скорость движения волн составляла около 20 мм/с.

При концентрационном возбуждении (рис. 12.10, б) на начальном этапе также формировались два цуга волн, движущихся в противоположных направлениях. По мере насыщения толуола пентаном оставался один цуг волн, направление движения которых было случайным. Скорости движения волн также составляли несколько десятков миллиметров в секунду.

Поверхностные осцилляции в условиях, когда поверхностно-активное вещество доставлялось из объема жидкости, описаны в [58, 59]. Здесь наблюдались не поверхностные волны, а осцилляции величины поверхностного натяжения. Периодические движения на поверхности возможны также при протекании поверхностных химических реакций [60—61]. Обзор осцилляционных эффектов, протекающих с участием поверхности, дан в работе [62].

12.5.3. Межфазная турбулентность

Рассмотренные выше эффекты возбуждения поверхностных волн и конвективное движение играют важную роль при межфазном переносе тепла и вещества. За счет увеличения площади межфазной поверхности и интенсификации ее обновления можно существенно ускорить процессы межфазного тепло- и массообмена. Помимо регулярных движений, отмеченных выше, в зоне межфазной поверхности могут протекать и процессы, сходные с турбулентным движением, причем важную роль в этих процессах играет течение Марангони [64].

Описание процессов, связанных с межфазной турбулентностью, представляет собой довольно сложную задачу (см., например, [65]), поэтому мы лишь на качественном уровне коснемся основных ее моментов. Рас-



смотрим жидкий слой, в котором создана объемная турбулентность. В жидкости присутствует вещество с концентрацией c_0 , участвующее в поверхностных реакциях, в результате которых образуется поверхностно-активное вещество, появление которого в конечном итоге порождает поверхностную турбулентность. Саму межфазную поверхность будем предполагать плоской. Будем также считать, что «объемная» турбулентность является заданной.

Поскольку турбулентным движением вещество доставляется к поверхности случайным образом, то на поверхности имеются случайные пульсации концентрации, которые мы обозначим через c' . Пульсации поверхностной концентрации создают неоднородное поверхностное натяжение, которое воздействует на движение жидкости, как предсказывает второе уравнение (12.93):

$$\eta \frac{\partial u_\tau}{\partial x} = -\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = -\frac{\partial \gamma}{\partial c} \frac{\partial c'}{\partial \tau}. \quad (12.98)$$

Умножая уравнение (12.98) на u_τ и усредняя результат, можно получить условие баланса энергии на межфазной поверхности

$$\frac{\eta}{2} \left\langle \frac{\partial u_\tau^2}{\partial x} \right\rangle = - \left\langle u_\tau \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \right\rangle = - \frac{\partial \gamma}{\partial c} \left\langle u_\tau \frac{\partial c'}{\partial \tau} \right\rangle. \quad (12.99)$$

В правой части уравнения (12.99) стоит мощность совершаемой поверхностными силами работы, связанной с неоднородностью поверхностного натяжения. Эта величина отлична от нуля, поскольку имеются корреляции между скоростью движения и градиентом концентрации.

Основная задача — вычисление стоящей в правой части уравнения (12.99) средней величины: нужно каким-то образом связать пульсации концентрации с пульсациями скорости жидкости.

Примем, что диссипация турбулентной энергии происходит в поверхностном слое толщиной l_s , а скорость жидкости u увеличивается за счет действия поверхностных сил на величину u_s . Скорость диссипации энергии в турбулентном на масштабе l потоке ε_l определяется величиной [1, 2]

$$\varepsilon_l \propto \frac{u^3}{l}, \quad (12.100)$$

где u — характерные пульсации скорости на этом масштабе. Будем считать, что получаемая жидкостью дополнительная энергия за счет работы поверхностных сил также диссипирует в слое толщиной l_s . Тогда можно записать следующее соотношение:

$$\frac{\Delta \gamma (u + u_s)}{l_s} l_s^2 \propto \left[\frac{(u + u_s)^3}{l_s} - \frac{u^3}{l_s} \right] l_s^3, \quad (12.101)$$

где мы приняли, что площадь поверхности, на которой совершается работа поверхностных сил, равна l_s^2 , а объем, в котором рассеивается избыточная энергия, равен l_s^3 , $\Delta\gamma$ — перепад поверхностного натяжения на масштабе l_s .

В соотношении (12.101) необходимо еще определить величину $\Delta\gamma$. Чтобы сделать это, оценим характерные пульсации концентрации Δc_s . Предположим, что конвективный унос вещества вдоль поверхности компенсируется диффузионным его притоком по нормали к ней

$$(u + u_s) \frac{\partial c}{\partial \tau} = D_m \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (12.102)$$

а вынос вещества на поверхность компенсируется его исчезновением за счет реакции первого порядка

$$D_m \frac{\partial c}{\partial x} = -K_s c, \quad (12.103)$$

где K_s — константа скорости. Примем также, что при $\tau = 0$, то есть в точке, куда из объема выносятся пульсацией вещество, $c = c_0$. В данной постановке задача может быть решена точно [65] (ср. с решением разд. 12.2), и для перепада концентрации на расстоянии l_s имеем выражение:

$$\Delta c_s = c_0 \left\{ 1 - \exp \left[\frac{K_s^2 l_s}{D_m (u + u_s)} \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{K_s l_s}{D_m (u + u_s)} \right)^{1/2} \right\}. \quad (12.104)$$

В результате с помощью формул (12.101) и (12.104) мы приходим к трансцендентному уравнению, позволяющему определить относительное увеличение скорости течения жидкости (u_s/u) за счет поверхностной реакции

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{u_s}{u} \right)^3 - 1 = \\ = \frac{\partial \gamma}{\partial c} \frac{c_0 (1 + u_s/u)}{u^2 l_s} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{K_s^2 l_s}{D_m u (1 + u_s/u)} \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{K_s l_s}{D_m u (1 + u_s/u)} \right)^{1/2} \right\}. \end{aligned} \quad (12.105)$$

Численное решение уравнения (12.105) дано в [65] и проиллюстрировано на рис. 12.11. Из представленной зависимости видно, что поверхностные реакции могут существенно увеличить скорость движения жидкости в приповерхностном слое, причем с ростом скорости реакции величина (u_s/u) также заметно возрастает, поскольку здесь увеличиваются градиенты поверхностного натяжения.

Полученные выше результаты могут быть использованы для оценки скорости межфазного переноса инертного вещества в условиях протека-

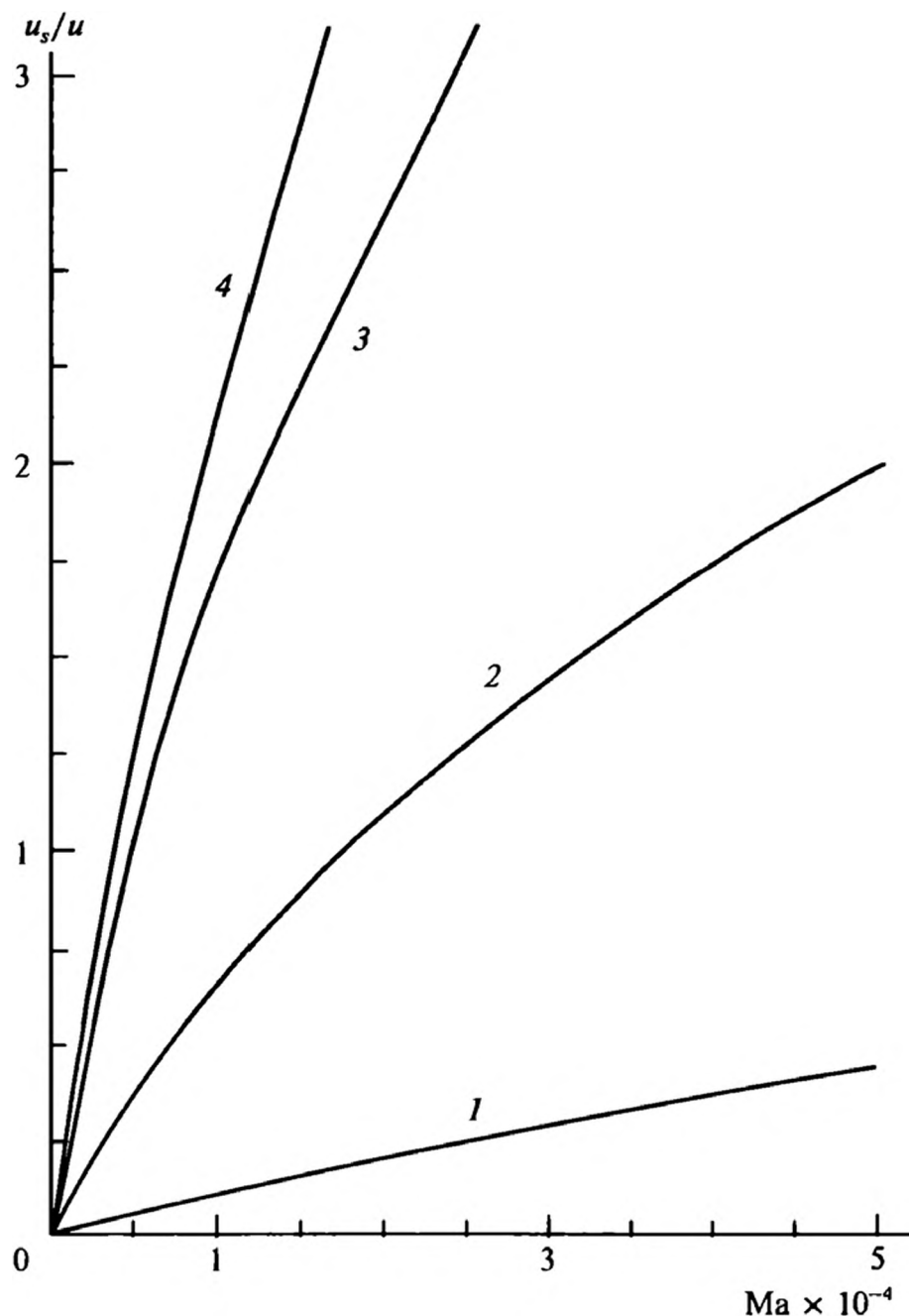


Рис. 12.11. Зависимости u_s/u от числа Марангони при $\frac{\eta}{\rho D_m} = 10^3$ и различных значениях параметра $\frac{K_s l_s}{D_m}$:
1 — 1; 2 — 10; 3 — 100; 4 — 1000

ния поверхностной реакции. Для коэффициента массопереноса при наличии турбулентного движения жидкости в [66] было предложено следующее выражение:

$$K_{tr} = (4D_m/\pi\tau_s)^{1/2}, \quad (12.106)$$

где D_m — коэффициент диффузии этого вещества; τ_s — время пребывания молекул в граничном слое. При наличии поверхностно-активного вещества время нахождения в пограничном слое уменьшается за счет интенсификации турбулентного движения. В первом приближении отношение вре-

мен пребывания при наличии и в отсутствие поверхностно-активного вещества равно

$$\tau_s/\tau_{s0} = [I_s/(u + u_s)]/[I_s/u] = \frac{1}{1 + u_s/u}. \quad (12.107)$$

Отсюда и из выражения (12.106) получаем, что межфазная турбулентность, обусловленная поверхностными реакциями, ускоряет скорость межфазного обмена в $(1 + u_s/u)^{1/2}$ раз. Приведенные на рис. 12.11 данные показывают, что это ускорение может быть существенным.

12.6. РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

Современные методы оптических измерений неупругого рассеяния света на поверхности жидких сред позволяют регистрировать характеристики капиллярных волн и тонкие особенности волнового движения поверхности [4, 66], поэтому рассеянию света на поверхности уделяют значительное внимание. С помощью светорассеяния удастся определить амплитуду поверхностных волн, установить закон их дисперсии. При этом находят характеристики не только чистых поверхностей, но и монослоев поверхностно-активных веществ, а также мембран.

Первые работы по рассеянию света на поверхности жидкости, деформированной из-за наличия капиллярных волн, связаны с именами Рэля [67] и Мандельштама [68]. В дальнейшем эта задача решалась многими авторами в различных приближениях [4, 66, 69]. Наиболее значимый эффект состоит в том, что при рассеянии электромагнитных волн на поверхности, деформированной капиллярными волнами, возможно не только отклонение направления рассеянных волн от зеркального, но и изменение частоты отраженного света. Изменение частоты связано с тем, что поверхностные волны несут и энергию и импульс, поэтому условия сохранения энергии импульса допускают для рассеянной волны сдвиг частоты

$$\omega = \omega_l \pm \omega_s, \quad (12.108)$$

где ω_l — частота падающей электромагнитной волны; ω_s — частота поверхностной волны. На языке квантовой механики соотношение (12.108) просто говорит о том, что при рассеянии электромагнитной волны происходит поглощение или испускание кванта поверхностных колебаний — риплона. Схема рассеяния электромагнитной волны с участием риплона показана на рис. 12.12. Следует заметить, что поскольку поверхностные волны распространяются в разных направлениях, то рассеянный луч может и не лежать в одной плоскости с падающим лучом и нормалью к идеальной поверхности, опущенной в точку падения на нее луча.

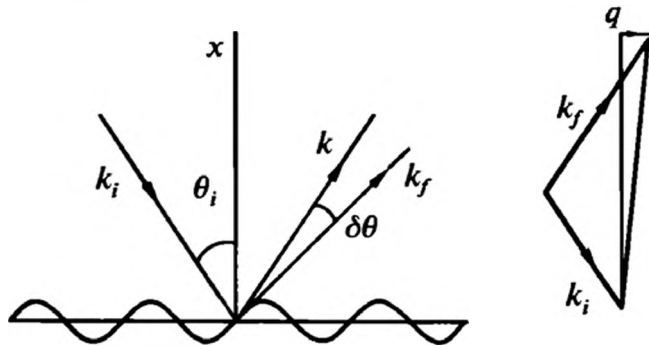


Рис. 12.12. Рассеяние света на поверхности с участием риплона

Если падающий и рассеянный лучи лежат в одной плоскости, то волновой вектор риплона связан с изменением угла рассеяния соотношением:

$$q = 2k_i \sin\left(\frac{\delta\theta}{2}\right) \cos\theta_i, \quad (12.109)$$

где k_i — волновой вектор падающей электромагнитной волны. В общем случае эта связь дается соотношением:

$$q = k_i \left(\sin^2 \theta_i + \sin^2 \theta_f - 2 \sin \theta_i \sin \theta_f \cos \phi_f \right)^{1/2}, \quad (12.110)$$

где θ_f , ϕ_f — полярный и азимутальный углы волнового вектора рассеянной волны. Эти углы определяются направлением волнового вектора риплона, участвующего в рассеянии.

Интенсивность рассеянного света определяется формулой [69]:

$$\frac{1}{I_0} \frac{dI_s}{d\Omega} = \frac{k_i^4}{4\pi^2} \langle |\zeta(q)|^2 \rangle f(n, \theta_i, \theta_f, \phi), \quad (12.111)$$

где I_0 — интенсивность падающего света; функция $f(n, \theta_i, \theta_f, \phi)$ учитывает коэффициенты Френеля [70] для рассеяния на плоской поверхности; комбинация $\langle |\zeta(q)|^2 \rangle$ представляет собой среднее от фурье-образов смещений поверхности, рассчитанное в гл. 1.

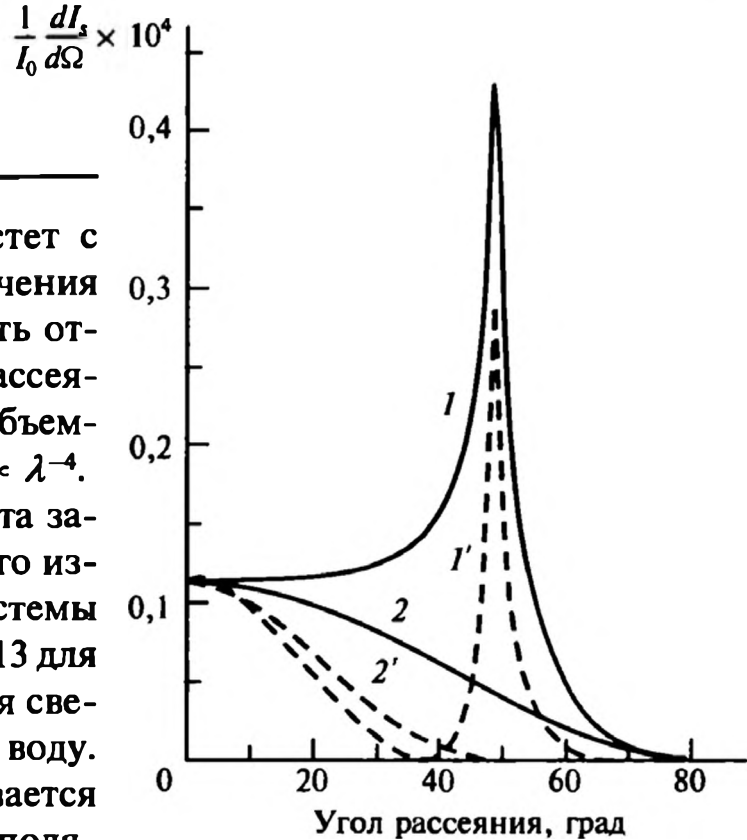
Используя формулу (1.51), получаем для интенсивности рассеянного света следующее выражение:

$$\frac{1}{I_0} \frac{dI_s}{d\Omega} = \frac{k_i^4}{4\pi^2} \frac{1}{2\gamma} \frac{k_B T}{(2/a_c^2 + q^2)} f(n, \theta_i, \theta_f, \phi), \quad (12.112)$$

где функция $f(n, \theta_i, \theta_f, \phi)$ представляет собой коэффициенты Френеля для заданной геометрии рассеивающей среды. Напомним, что капиллярная длина a_c пропорциональна поверхностному натяжению. Это говорит о том, что при не очень малых величинах a_c интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна поверхностному натяжению. При малых значениях поверхностного натяжения интенсивность рассеяния перестает зависеть от γ .

Для достаточно больших значений $q > 1/a_c$ интенсивность рассеяния в силу соотношения (12.109) пропорциональна k_i^2 . Это означает, что интен-

Рис. 12.13. Интенсивности рассеяния света для поверхностей раздела вода/воздух (1, 1') и воздух/вода (2, 2') для s - (1, 2) и p -поляризации (1', 2')



сивность рассеянного света растет с уменьшением длины волны излучения по закону λ^{-2} . Эта закономерность отличается от закона рэлеевского рассеяния на флуктуациях плотности в объемной среде, согласно которому $I_s \propto \lambda^{-4}$.

Интенсивность рассеяния света зависит и от поляризации падающего излучения. Данные расчетов для системы вода/воздух приведены на рис. 12.13 для двух различных ситуаций: падения света из воды в воздух и из воздуха в воду. Отметим, что если свет рассеивается не в плоскость падения, то его поляризация изменяется. Это, с одной стороны, открывает новые возможности в исследовании поверхности жидкостей методом светорассеяния, с другой стороны, осложняет изучение деполаризующего рассеяния на молекулярно неоднородных поверхностях.

Приведем явные выражения для функции $f(n, \theta_i, \theta_r, \phi)$ в различных ситуациях [71]. Пусть свет падает из среды 1 в среду 2, которые характеризуются коэффициентами преломления n_1, n_2 , соответственно. Будем различать рассеяние в среду, из которой падает свет, и в среду, в которую свет преломляется.

1. Пусть электрический вектор линейно поляризованного света перпендикулярен плоскости падения, а угол падения удовлетворяет условию:

$$\sin \theta_i < n = n_2/n_1.$$

Тогда для рассеяния в среду падения

$$f(n, \theta_i, \theta_f, \phi) = \frac{(n^2 - 1)^2}{4} T_{0s}^2 [T_{si}^2 \cos^2 \phi + T_{pi}^2 \cos^2 \theta_r \sin^2 \phi], \quad (12.113)$$

где θ_r — угол преломления. Здесь введены коэффициенты Френеля:

$$\begin{aligned} T_{0s} &= \frac{2 \cos \theta_i}{\cos \theta_i + n \cos \theta_{0r}}, \\ T_{si} &= \frac{2 \cos \theta_f}{\cos \theta_f + n \cos \theta_r}, \\ T_{pi} &= \frac{2 \cos \theta_r}{n \cos \theta_f + \cos \theta_r}, \end{aligned} \quad (12.114)$$

где θ_{0r} — угол преломления для гладкой поверхности. Угол поляризации по отношению к плоскости поверхности жидкости принимает значение

$$\operatorname{tg} \varphi_p = -\frac{T_{pi}}{T_{si}} \cos \theta_r \operatorname{tg} \phi. \quad (12.115)$$

Для рассеяния в среду 2 соответственно получаем

$$f(n, \theta_i, \theta_f, \phi) = n \frac{(n^2 - 1)^2}{4} T_{0s}^2 [T_{sr}^2 \cos^2 \phi + T_{pr}^2 \cos^2 \theta_r \sin^2 \phi], \quad (12.116)$$

где

$$T_{sr} = \frac{2n \cos \theta_f}{\cos \theta_f + n \cos \theta_r}, \quad (12.117)$$

$$T_{pr} = \frac{2n \cos \theta_r}{n \cos \theta_f + \cos \theta_r},$$

а для угла поляризации имеем

$$\operatorname{tg} \varphi_p = -\frac{T_{pr}}{T_{sr}} \cos \theta_r \operatorname{tg} \phi. \quad (12.118)$$

2. Для случая, схожего с первым, но в условиях полного отражения света, $\sin \theta_i > n$, угол θ_{0r} становится мнимым, а с ним и коэффициент T_{0s} . Формулы остаются теми же, но величина T_{0s}^2 заменяется комбинацией:

$$|T_{0s}|^2 = 4 \cos^2 \theta_i / (1 - n^2).$$

Выражения для углов поляризации остаются теми же, а свет также остается линейно поляризованным.

3. Свет поляризован в плоскости падения, и выполняется условие $\sin \theta_i < n$. Для рассеяния в среду падения

$$\begin{aligned} f(n, \theta_i, \theta_f, \phi) = \\ = \frac{(n^2 - 1)^2}{4} T_{0p}^2 [T_{si}^2 \cos^2 \theta_{0r} \sin^2 \phi + T_{pi}^2 (\sin \theta_f \sin \theta_i - \cos \theta_r \cos \theta_{0r} \cos \phi)^2], \end{aligned} \quad (12.119)$$

где

$$T_{0p} = \frac{2 \cos \theta_i}{n \cos \theta_i + \cos \theta_{0r}}. \quad (12.120)$$

Угол поляризации определяется при этом выражением:

$$\operatorname{tg} \varphi_p = -\frac{T_{pi}}{T_{si}} \frac{\cos \theta_r \cos \theta_{0r} \cos \phi - \sin \theta_f \sin \theta_{0r}}{\cos \theta_{0r} \sin \phi}. \quad (12.121)$$

Для рассеяния в среду 2 соответственно имеем

$$f(n, \theta_i, \theta_f, \phi) =$$

$$= n \frac{(n^2 - 1)^2}{4} T_{0p}^2 \left[T_{sr}^2 \cos^2 \theta_{0r} \sin^2 \phi + T_{pr}^2 (\sin \theta_f \sin \theta_{0r} + \cos \theta_r \cos \theta_{0r} \cos \phi)^2 \right], \quad (12.122)$$

$$\operatorname{tg} \varphi_p = - \frac{T_{pr} \cos \theta_f \cos \theta_{0r} \cos \phi - \sin \theta_f \sin \theta_{0r}}{T_{sr} \cos \theta_{0r} \sin \phi}. \quad (12.123)$$

4. Если выполняется условие полного отражения, $\sin \theta_i > n$, то для рассеяния в среду падения

$$f(n, \theta_i, \theta_f, \phi) = \frac{(n^2 - 1)^2}{4} \left(\frac{4 \cos^2 \theta_i}{n^4 \cos^2 \theta_i + \sin^2 \theta_i - n^2} \right) \times$$

$$\times \left\{ T_{si}^2 \sin^2 \phi (\sin^2 \theta_i - n^2) + T_{pi}^2 \left[n^2 \sin^2 \theta_i \sin^2 \theta_f + (\sin^2 \theta_i - n^2) \cos^2 \theta_r \cos^2 \phi \right] \right\} \quad (12.124)$$

и

$$f(n, \theta_i, \theta_f, \phi) = n \frac{(n^2 - 1)^2}{4} \left(\frac{4 \cos^2 \theta_i}{n^4 \cos^2 \theta_i + \sin^2 \theta_i - n^2} \right) \times$$

$$\times \left\{ T_{sr}^2 \sin^2 \phi (\sin^2 \theta_i - n^2) + T_{pr}^2 \left[n^2 \sin^2 \theta_i \sin^2 \theta_f + (\sin^2 \theta_i - n^2) \cos^2 \theta_f \cos^2 \phi \right] \right\} \quad (12.125)$$

для рассеяния в среду преломления.

Углы поляризации в этом случае становятся мнимыми, что говорит об эллиптической поляризации рассеянного света.

5. При падении света на полностью отражающую жидкость (жидкий металл) можно использовать предыдущие формулы, положив в них $n = \infty$ и $\theta_{0r} = \theta_r = 0$. Рассеяние возможно только в среду падения. Для света, поляризованного перпендикулярно плоскости падения, имеем

$$f(n, \theta_i, \theta_f, \phi) = 4 \cos^2 \theta_i (\cos^2 \theta_f \sin^2 \phi + \sin^2 \phi),$$

$$\operatorname{tg} \varphi_p = - \frac{\operatorname{tg} \phi}{\cos \theta_i}. \quad (12.126)$$

Для света, поляризованного параллельно плоскости падения,

$$f(n, \theta_i, \theta_f, \phi) = 4 \left[\cos^2 \theta_f \sin^2 \phi + (\sin \theta_f \sin \theta_i - \cos \phi)^2 \right],$$

$$\operatorname{tg} \varphi_p = - \frac{\cos \phi - \sin \theta_f \sin \theta_i}{\cos \theta_f \sin \phi}. \quad (12.127)$$



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: ГИФМЛ, 1959.
3. Kelvin W. // Phil. Mag. 1871. V. 42. P. 370.
4. Earnshaw J.C. Fluid Interfacial Phenomena. Chichester: John Wiley&Sones, 1986. P. 437.
5. Lucassen-Reynders, Lucassen J. // Adv. Colloid Interface Sci. 1970. V. 2. P. 347.
6. Lucassen J., Hansen R.S. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 22. P. 32.
7. Lucassen J. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 2221.
8. Brown J.S., Triantafyllou M.S., Yue D.K. // Proc. Royal Soc. London A. 2002. V. 458. P. 1167.
9. Акентьев А.В., Носков Б.А. Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 149.
10. Носков Б.А., Кочурова Н.Н. Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Т. 7. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985.
11. Noskov B.A. // Adv. Colloid Interface Sci. 1996. V. 69. P. 63.
12. Ролдугин В.И. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. С. 381.
13. Гудрич Ф.Ч. Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980. С. 39.
14. Kuz V.A. // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 132. P. 269.
15. Sagis L.M.C., Bedeaux D. // Physica A. 1996. V. 230. P. 437
16. Sagis L.M.C., Bedeaux D. // Physica A. 1998. V. 260. P. 261.
17. Veitsman E.V. // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 223. P. 54.
18. Bedeaux D. // Adv. Chem. Phys. 1986. V. 64. P. 47.
19. Turski L.A., Langer J.S. // Phys. Rev. A. 1980. V. 22. P. 2189.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
21. Dupre A. Theorie mecanique de la Chaleur. Paris: Gauthier Villars, 1869.
22. Gibbs J.W. The Collected Works. V. 1. New York: Longmans-Green, 1928. P. 237.
23. Lord Rayleigh. // Proc. Roy. Soc. 1890. V. 47. P. 281
24. Ward A.F.H., Tordai L. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 453
25. Sutherland K.L. // Aus. J. Sci. Res. A. 1952. V. 5. P. 683.
26. Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361.
27. Rillaets E., Joos P. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 88. P. 1.
28. Muller R., Lunkenheimer K. // Colloid Polymer Sci. 1982. V. 260. P. 1148.
29. Файнерман В.Б., Макиевский А.В., Миллер Р. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1631.
30. Diamant H., Andelman D. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13732.
31. Filippov L.K. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 182. P. 330.
32. Danov K.D., Kolev V.L., Kralchevsky P.A. et al. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 2942.
33. Filippov L.K. // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 167. P. 320.
34. Filippova N.L. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 213. P. 572.
35. Van Uffelen M., Joos P. // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 158. P. 452.
36. Datwani S.S., Stebe K. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 219. P. 282.



37. *Ferri J.K., Stebe K.J.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 85. P. 61.
38. *Eastoe J., Dalton J.S.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 85. P. 103.
39. *Ханпель Дж., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1978.
40. *Saffman P.J., Taylor G.I.* // *Proc. Royal Soc. London.* 1958. V. 245. P. 312.
41. *Chuoque R.L., van Meurs P., van der Poel C.* // *Trans. AIME.* 1959. V. 216. P. 188.
42. *Paterson L.* // *J. Fluid Mech.* 1981. V. 113. P. 513.
43. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991.
44. *Benard H.* // *Rev. Gen Sciences Pure Appl.* 1900. V. 11. P. 1309.
45. *Rayleigh Lord.* // *Phil. Mag.* 1916. V. 32. P. 529.
46. *Chandrasekhar S.* Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability. Oxford: Clarendon Press, 1961.
47. *Гетлинг А.В.* Конвекция Рэлея—Бенара. М.: Эдиториал УРСС, 1999.
48. *Koschmieder E.L.* // *Adv. Chem. Phys.* 1974. V. 26. P. 177.
49. *Cross M.C., Hoenberg P.C.* // *Rev. Mod. Phys.* 1993. V. 65. P. 851.
50. *Зейтунян Р.Х.* // *Успехи физ. наук.* 1998. Т. 168. С. 259.
51. *Reichenbach J., Linder H.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1981. V. 84. P. 433.
52. *Pearson J.R.A.* // *J. Fluid Mech.* 1958. V. 4. P. 489.
53. *Linde H., Loeschcke K.* // *Chem. Ing. Techni.* 1966. V. 39. P. 65.
54. *Linde H., Chu X.-L., Velarde M.G.* // *Phys. Fluids. A.* 1992. V. 4. P. 921.
55. *Wen L., Linder H.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 187. P. 159.
56. *Linder H., Velarde M.G., Wierschem A. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 188. P. 16.
57. *Wierschem A., Velarde M.G., Linder H., Waldhelm W.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 212. P. 36516.
58. *Kovalchuk N.M., Vollhardt D.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 7987.
59. *Kovalchuk N.M., Vollhardt D.* // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 4709.
60. *Buyevich Yu.A., Rabinovich L.M., Vyazmin A.V.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1993. V. 157. P. 202.
61. *Вязьмин А.В., Рабинович Л.М.* // *Журн. физ. химии.* 1991. Т. 65. С. 2405.
62. *Galles D., De Wit A., Kaufman M.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 180. P. 524.
63. *Rastogi R.P., Srivastava R.C.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 93. P. 1.
64. *Linde H., Schwaryz P., Wilke H.* *Lecture Notes in Physics.* V. 105. New York: Springer, 1979. P. 75.
65. *Каминский В.А., Вязьмин А.В.* // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. С. 1449.
66. *Earnshaw J.C.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 68. P. 1.
67. *Rayleigh Lord.* *Scientific papers.* V. 5. London: Cambridge Univ. Press. 1912. P. 388.
68. *Mandelstam L.* // *Ann. Phys.* 1913. B. 41. S. 609.
69. *Kramer L.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. P. 2097.
70. *Сивухин Д.В.* Курс общей физики. Т. 4. М.: Наука, 1981.
71. *Vrij A.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1968. V. 2. P. 39.

ГЛАВА **13** | **ИСПАРЕНИЕ С ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ**

13.1. КИНЕТИКА ИСПАРЕНИЯ. КОЭФФИЦИЕНТ КОНДЕНСАЦИИ

Процессы испарения жидкости имеют важное значение для атмосферных явлений и технологических процессов. С ними связаны динамика облаков, формирование тумана, насыщение атмосферы парами воды и т. д. Они играют доминирующую роль в двигателях внутреннего сгорания, работе паровых турбин, сопел реактивных двигателей. С процессами испарения связана сушка пористых тел и получение порошковых пищевых продуктов. Испарению подвергается обшивка космических кораблей, входящих в плотные слои атмосферы. В последние годы интерес к процессам испарения возрос в связи с изучением воздействия мощного лазерного излучения на вещество. При таком воздействии происходит нагрев твердых тел и идет интенсивное их испарение, что позволяет придавать поверхности новые свойства и формировать на ней различного рода структуры.

Процессы испарения и конденсации можно считать наиболее известными поверхностными явлениями, исследование которых началось достаточно давно. Несмотря на значимость этих явлений, кажущуюся их простоту и достаточно интенсивное исследование, многие аспекты механизмов испарения/конденсации остались не проясненными до сих пор. В последние годы значительное внимание стали уделять численному моделированию процессов испарения. С этими исследованиями связываются надежды на прояснение ряда нерешенных вопросов, которые мы постараемся отметить в дальнейшем изложении.

Сложность процессов испарения/конденсации определяется следующими факторами. Они представляют собой гетерогенную реакцию на межфазной поверхности, осложненную фазовыми превращениями. Для их протекания необходимо, чтобы система находилась в неравновесном состоянии. При этом следует отметить, что создание неравновесных условий по отношению к паровой фазе ведет к неравновесному изменению температуры системы, поэтому процессы испарения/конденсации являются неравновесными сразу по нескольким параметрам. Далее, испарение/конденсация реализуются в тонком кинетическом граничном слое, поэтому для их описания в принципе необходимо применять ки-

нетическую теорию. Функции распределения молекул пара и газа в граничном слое являются неравновесными, поэтому строгое описание испарения и конденсации может быть проведено только путем решения кинетического уравнения Больцмана, что зачастую порождает чисто технические трудности.

Первое элементарное кинетическое рассмотрение процессов испарения/конденсации было проведено в работах Герца и Кнудсена [1—3]. В этих работах предполагалось, что падающие на поверхность жидкости молекулы обязательно конденсируются. Скорость же испарения (число молекул, вылетающих с единицы поверхности) авторы определяли из условия равновесия жидкости с насыщенным паром, то есть считалось, что в равновесии число молекул, падающих на единицу поверхности из насыщенного пара, равно числу молекул, вылетающих с этой поверхности. Число молекул газа, сталкивающихся с поверхностью в единицу времени, задается формулой (11.8), откуда легко получить следующее выражение для скорости испарения (конденсации):

$$I_{vc} = \frac{P_{\infty}}{\sqrt{2\pi m k_B T_{\infty}}} - \frac{P_s}{\sqrt{2\pi m k_B T_s}}, \quad (13.1)$$

где T_s , P_s — температура поверхности жидкости и равновесное (при этой температуре) давление насыщенного пара; T_{∞} , P_{∞} — температура и давление пара, находящегося над поверхностью жидкости.

Формула (13.1) является приближенной в двух отношениях. Во-первых, строгий кинетический анализ дает несколько иной результат. Его мы обсудим ниже. Во-вторых, при выводе этой формулы предполагалось, что каждое столкновение молекулы с поверхностью приводит к ее захвату жидкостью. Многочисленные эксперименты показали (см., например, [3]), что поверхностью может захватываться лишь незначительная часть молекул α_c . Величина α_c называется коэффициентом конденсации. При учете отличия коэффициента конденсации от единицы формула (13.1) должна быть переписана в виде

$$I_{vc} = \alpha_c \left(\frac{P_{\infty}}{\sqrt{2\pi m k_B T_{\infty}}} - \frac{P_s}{\sqrt{2\pi m k_B T_s}} \right). \quad (13.2)$$

При этом иногда полагают, что параметр α_c может иметь разные значения для процессов конденсации и испарения (в последнем случае он иногда называется коэффициентом испарения).

Имеются определенные трудности в измерении коэффициента конденсации, поэтому наблюдается [3] заметный разброс в его значениях, полученных разными авторами различными методами. Так, для воды найденные в экспериментах значения α_c изменялись от 0,01 до 1. На величину коэффициента конденсации сильное влияние оказывают состав жидкости и наличие различного рода примесей и загрязнений. По этой причине к имею-



щимся экспериментальным данным следует относиться с определенной долей осторожности.

При выводе выражения (13.1) предполагалось, что распределение молекул пара является максвелловским. Однако вблизи поверхности жидкости существует кинетический граничный слой, толщина которого примерно равна длине свободного пробега, где распределение молекул по скоростям не является максвелловским (более подробно см. гл. 14). Строгое кинетическое описание процесса испарения привело к обнаружению ряда эффектов, одни из которых являются достаточно очевидными, а другие — несколько неожиданными. Этот факт говорит о том, что кнудсеновский граничный слой играет важную роль в процессах испарения и теплообмена между паром и жидкостью. Его вклад становится особо заметным при исследовании испарения и роста капель.

13.2. СКАЧКИ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ У ПОВЕРХНОСТИ ИСПАРЕНИЯ

Мы начнем с рассмотрения простейшей ситуации испарения жидкости в собственный пар, давление которого отличается от давления насыщенного пара. Примем, что на некотором расстоянии от жидкой поверхности поддерживаются постоянными температура и концентрация молекул пара, при этом они отличны от равновесных значений. Два возможных распределения полей температуры и концентрации показаны на рис. 13.1. Первое распределение (рис. 13.1, а) соответствует приближению, использованному при выводе соотношения (13.1), а второе (рис. 13.1, б) отвечает реальному ходу температуры и концентрации в граничном слое.

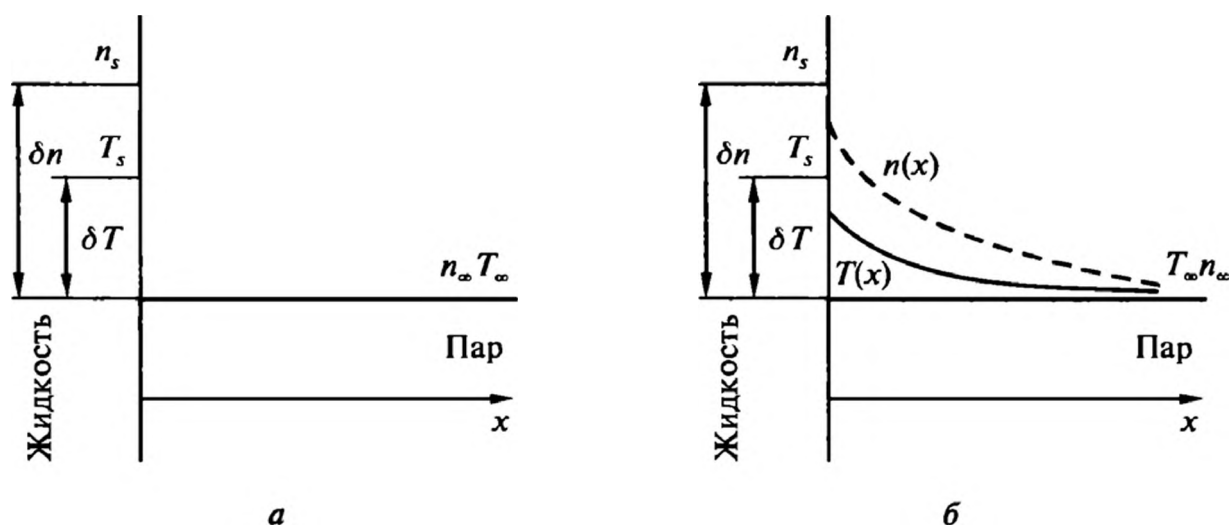


Рис. 13.1. Профили концентрации и температуры вблизи поверхности испарения для идеализированного (а) приближения и полученные при кинетических расчетах (б). В последнем случае учтено, что в неравновесных условиях температура и концентрация пара не достигают равновесных с поверхностью жидкости значений. Формально значения температуры и концентрации в объеме пара показаны на одном уровне

Рассчитать профили, показанные на рис. 13.1, можно только на основе кинетического уравнения Больцмана. Это довольно сложная задача, которую здесь мы решать не будем. Первые расчеты были проведены в работах [4—7], где рассматривались случаи слабого отклонения от равновесия. В дальнейшем эта задача решалась разными авторами, в том числе и для сильного отклонения системы от равновесия. Эти данные приведены, например, в монографии [8].

Помимо уточнения кинетического коэффициента в формуле (13.1) точный расчет приводит к принципиально важному результату: испарение жидкости будет идти не только при отличии давления пара от давления насыщенного пара, но при равенстве этих давлений, если отличаются температуры пара и поверхности жидкости. Этот эффект определяется чисто кинетическими причинами, по которым согласовать профили концентрации и температуры типа представленных на рис. 13.1 в таких условиях (равенства давлений и различия температур) удастся лишь при наличии испарения жидкости. Мы обоснуем этот факт, воспользовавшись принципами термодинамики необратимых процессов.

Производство энтропии при испарении жидкости имеет вид [9]:

$$\Delta S_v = \frac{J_q (T_\infty - T_s)}{T_s^2} + \frac{I_{vc} (p_\infty - p_s)}{n_\infty T_s}, \quad (13.3)$$

где n_∞ — концентрация молекул пара над поверхностью; J_q — плотность потока тепла. Фактически отношение I_{vc}/n_∞ — средняя скорость движения пара, поэтому производство энтропии (13.3) подобно найденному в гл. 15 при течении флюида через пористое тело.

Из производства энтропии (13.3) могут быть получены следующие феноменологические уравнения:

$$\begin{aligned} J_q &= \tilde{\lambda}_{11} \frac{(T_\infty - T_s)}{T_s^2} + \tilde{\lambda}_{12} \frac{(p_\infty - p_s)}{T_s}, \\ \frac{I_{vc}}{n_\infty} &= \tilde{\lambda}_{21} \frac{(T_\infty - T_s)}{T_s^2} + \tilde{\lambda}_{22} \frac{(p_\infty - p_s)}{T_s}, \end{aligned} \quad (13.4)$$

где коэффициенты $\tilde{\lambda}_{ij}$ удовлетворяют соотношениям симметрии Онзагера $\tilde{\lambda}_{12} = \tilde{\lambda}_{21}$. Это равенство было подтверждено с помощью прямых кинетических расчетов [10]. Все входящие в уравнения (13.4) кинетические коэффициенты отличны от нуля. Так что уравнения (13.4) ясно показывают, что испарение жидкости может происходить при равенстве давления пара и давления насыщенных паров при нарушенном температурном балансе. Перекрестный эффект говорит о том, что теплообмен между жидкостью и паром может иметь место и при равенстве их температур и отличии давления пара от p_s .

Соотношения неравновесной термодинамики (13.4) принято записывать в другой форме, которая более удобна при анализе испарения в инертный газ:

$$\begin{aligned} (T_\infty - T_s) &= -\lambda_{11} J_q - \lambda_{12} I_{vc}, \\ \frac{T_s (p_\infty - p_s)}{n_\infty} &= -\lambda_{21} J_q - \lambda_{22} I_{vc}. \end{aligned} \quad (13.5)$$

Здесь знаки выбраны таким образом, чтобы кинетические коэффициенты были положительными, если положительное значение имеют потоки тепла и вещества, направленные от поверхности. Эти уравнения показывают, что когда идет процесс испарения (конденсации) или перенос тепла через межфазную поверхность, то температура пара «отрывается» от температуры поверхности жидкости и давление пара отличается от давления насыщенного пара. Или, как принято говорить в кинетической теории газов, имеются скачки давления и температуры у испаряющей поверхности. Причина этих скачков — неравновесные процессы, протекающие в кинетическом граничном слое, и конечность длины свободного пробега молекул пара.

Кинетические коэффициенты λ_{ij} (а значит, и $\tilde{\lambda}_{ij}$) были рассчитаны в [10] для произвольного значения коэффициента конденсации. Результат расчета таков:

$$\begin{aligned} \lambda_{11} &= \frac{1}{n_s k_B} \sqrt{\frac{m}{2k_B T_s}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} (1 + 104/25\pi), \\ \lambda_{21} = \lambda_{12} &= \frac{T_s}{n_s} \sqrt{\frac{m}{2k_B T_s}} \frac{\sqrt{\pi}}{8} (1 + 16/5\pi), \\ \lambda_{22} &= \frac{k_B T_s^2}{n_s} \sqrt{\frac{m}{2k_B T_s}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (9/8 + 4/\pi + 4(1 - \alpha_c)/\alpha_c). \end{aligned} \quad (13.6)$$

Здесь кинетические коэффициенты также удовлетворяют соотношениям симметрии Онзагера $\lambda_{12} = \lambda_{21}$. Видно, что коэффициент конденсации влияет только на скорость испарения, вызванную перепадом давления. Скорость испарения, связанная с разностью температур или потоком тепла, от коэффициента конденсации не зависит.

Приведенные выше коэффициенты, определяющие скачки, не зависят от длины свободного пробега молекул газа, хотя они и имеют кинетическую природу. Это обусловлено спецификой данной задачи — испарением жидкости в собственный пар (отсутствует второй компонент) и практически мгновенным выравниванием давления в паре. В дальнейшем мы увидим, что при испарении в инертный (неконденсирующийся) газ скачки давления и температуры будут определяться длиной свободного пробега молекул.

Поскольку имеется профиль плотности пара вблизи поверхности испарения, то при постоянной скорости испарения будет переменным и профиль скорости течения пара в кинетическом граничном слое. Это тоже кинетический эффект: при выходе за граничный слой скорость течения принимает постоянное значение.

13.3. ЭФФЕКТ ИНВЕРСИИ ПРОФИЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Скачок температуры на поверхности испарения приводит к одному интересному и на первый взгляд физически невозможному эффекту. Он был предсказан в [4] и назван инверсией температурного профиля. Представим себе следующую ситуацию. Пусть пространство между двумя жидкими объемами (1 и 2) заполнено паром (рис. 13.2). Примем, что жидкости имеют температуры T_1 и T_2 . Очевидно, что эти температуры можно зафиксировать на некотором расстоянии от поверхностей испарения/конденсации, поскольку при этих процессах поглощается/выделяется тепло. Примем для определенности, что $T_1 > T_2$. Тогда поверхности жидкости будут находиться при температурах T_{s1} и T_{s2} , которые можно определить из самосогласованного решения проблемы испарения/конденсации. При этом, поскольку на первой поверхности происходит испарение, а на второй — конденсация, можно с очевидностью утверждать, что $T_1 > T_{s1}$, $T_2 < T_{s2}$. Рассмотрим условия, при которых длина свободного пробега газовых молекул меньше расстояния между поверхностями h_l , а процесс испарения — достаточно медленный, так что можно ограничиться линейным приближением.

Введем некоторую температуру T_p , соответствующую равновесной температуре жидкости, давление насыщенного пара над которой равно p_∞ . Используя уравнение Клапейрона—Клаузиуса [11] и малость разностей температур и давлений, мы можем записать

$$\frac{T_s(p_\infty - p_s)}{n_\infty} = (T_p - T_s)L_v, \quad (13.7)$$

где L_v — скрытая теплота испарения на одну частицу. Можно считать, что вне пределов слоя Кнудсена давление в паре в первом приближении является постоянным, поскольку перепад давления мгновенно (со скоростью звука) выравнивал-

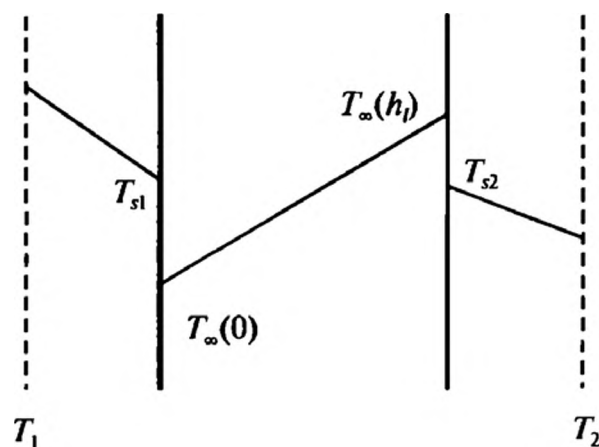


Рис. 13.2. Температурный профиль в задаче об испарении



ся бы из-за неограниченной длины зазора. По этой причине постоянной является и температура T_p , а тепловой поток равен нулю.

Используя уравнения (13.5) и (13.7), мы можем написать следующие выражения для температур поверхности жидкостей:

$$T_{s1} = T_p + \frac{\lambda_{22}}{L_v} I_{vc}; \quad T_{s2} = T_p - \frac{\lambda_{22}}{L_v} I_{vc}, \quad (13.8)$$

где мы учли, что для одной поверхности поток пара направлен от поверхности, а для другой — к поверхности. Воспользовавшись теперь первым уравнением (13.5) применительно к поверхностям при $x = 0$ и $x = h_l$, получаем для асимптотических температур пара вблизи этих поверхностей

$$\begin{aligned} T_{\infty}(0) &= -[\lambda_{12} - \lambda_{22}/L_v] I_{vc} + T_p, \\ T_{\infty}(h_l) &= [\lambda_{12} - \lambda_{22}/L_v] I_{vc} + T_p. \end{aligned} \quad (13.9)$$

Из уравнений (13.9) видно, что во втором приближении температура пара в зазоре между поверхностями уже не является постоянной, причем при $L_v > \lambda_{22}/\lambda_{12}$ профиль температуры будет иметь наклон, противоположный задаваемому условию $T_1 > T_2$.

Инверсный профиль будет формироваться при $L_v > 4,73k_B T$. Для большинства жидкостей $L_v > 10k_B T$, поэтому инверсный профиль должен наблюдаться практически всегда (при выполнении всех других условий). Из сказанного выше также ясно, что инверсный профиль должен формироваться и у одиночной поверхности испарения.

На первый взгляд наличие инверсного профиля противоречит второму закону термодинамики: поток тепла направлен от более холодного тела к более горячему. В действительности никакого противоречия в данном случае нет. Полное производство энтропии в системе остается положительным. Это легко показать, рассчитав производство энтропии как разность потоков тепла через поверхности, непосредственно примыкающие к жидким фазам. Производство энтропии будет равно разности потоков тепла через эти поверхности

$$\Delta S_v = \int \left(\frac{J_q}{T_{s2}} - \frac{J_q}{T_{s1}} \right) d\Sigma, \quad (13.10)$$

где интегрирование ведется по поверхностям жидкостей. Поскольку $T_{s1} > T_{s2}$, то производство энтропии положительно. Это означает, что инверсный профиль не сказывается на положительном знаке производства энтропии, тем самым его наличие не приходит в противоречие с общими принципами термодинамики.

Присутствие инертного компонента в газовой фазе, а также увеличение числа Кнудсена Kn (отношение длины свободного пробега молекул к расстоянию между поверхностями) подавляет эффект инверсии температуры.

Такое действие этих факторов имеет вполне ясную физическую природу: при больших числах Кнудсена температура должна быть постоянной, поскольку молекулы пролетают пространство без столкновений, а инертный компонент замедляет процессы переноса летучего компонента и способствует обмену энергией, то есть действует в противоположном направлении.

Мацушидой [12] с помощью модельного кинетического уравнения были рассчитаны профили температуры при различных значениях $L_v/k_B T_0$, где T_0 — средняя температура, и различных значениях числа Кнудсена. Соответствующие профили температуры показаны на рис. 13.3. Для $L_v/k_B T = 2$ и 11 и для чисел Кнудсена 0,1 и 1 при $(T_1 - T_2)/T_0 = 0,02$. Видно, что инверсный профиль формируется только при достаточно больших значениях теплоты испарения и с ростом числа Кнудсена становится менее ярко выраженным.

Ониши [13] рассмотрел поведение смеси пара с инертным газом, заключенной между плоскими поверхностями. Путем решения модельного кинетического уравнения были получены профили температуры, концентрации и давления при малых числах Кнудсена. Показано, что инверсный профиль наблюдается только при малых числах Кнудсена, а критическое значение теплоты испарения зависит и от числа Кнудсена, и от концентрации летучего компонента. Эта зависимость может быть выражена формулой:

$$\left(\frac{L_v}{k_B T} \right)_{\text{crit}} = \left[C^M - \frac{1}{2\text{Kn}\Lambda^M} \right] / D^M, \quad (13.11)$$

где C^M — параметр, слабо зависящий от состава смеси и отношения масс компонентов и равный примерно -2 . Величина D^M является отрицательной, и ее абсолютное значение уменьшается с ростом отношения n_2/n_1 (n_2 —

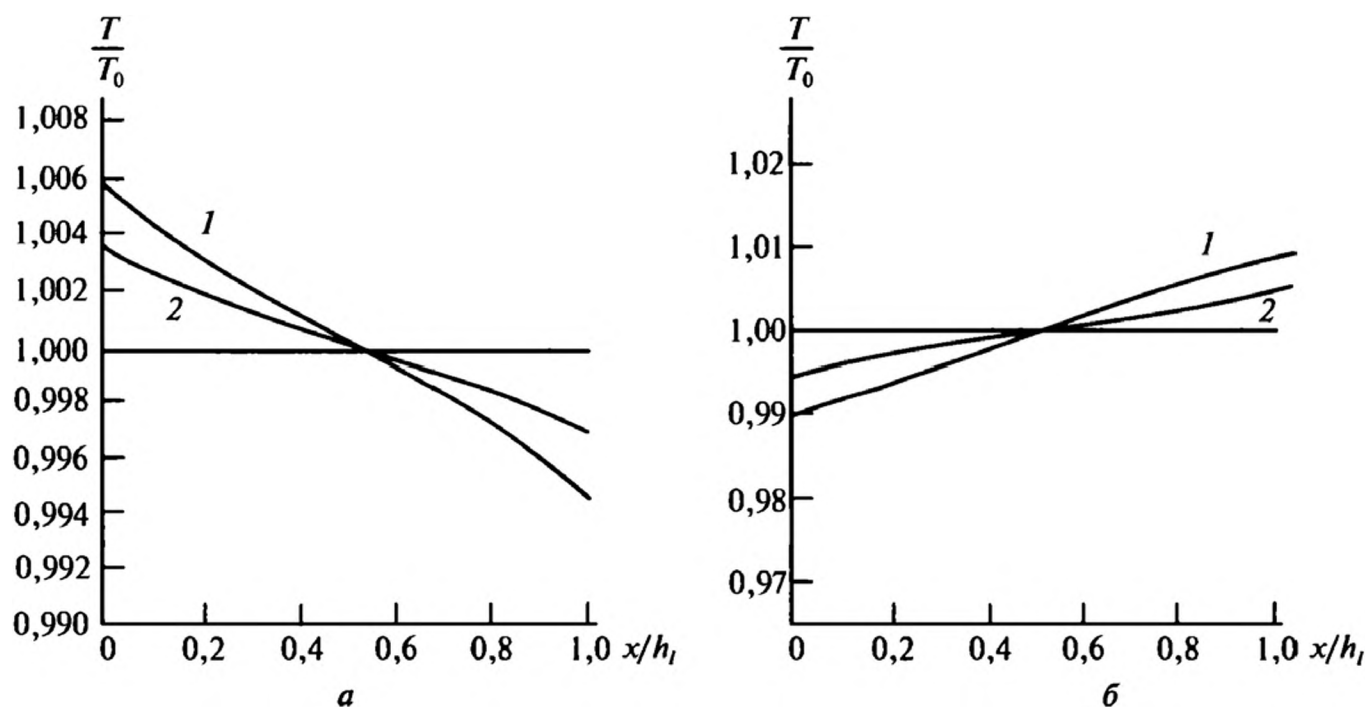


Рис. 13.3. Распределения температуры в задаче об испарении/конденсации при $L_v/k_B T = 2$ (а) и 11 (б) для чисел Кнудсена 0,1 (1) и 1 (2)

концентрация инертного компонента), так, при изменении n_2/n_1 от 0,1 до 10 D^M изменяется от $-0,38$ до $-0,024$. Параметр $\Lambda^M \approx (1 + an_2/n_1)/(bn_2/n_1)$, где числа a и b порядка единицы.

Соотношение (13.11) показывает, что в смесях инверсный профиль возможен только при низких концентрациях инертного компонента. В противном случае критическое значение $\left(\frac{L_v}{k_B T}\right)_{\text{crit}}$ становится слишком большим и не может быть достигнуто в реальных системах.

Одновременно соотношение (13.11) демонстрирует интересный факт: малые добавки инертного компонента существенно влияют на процессы испарения/конденсации. Именно в отсутствие инертного компонента, как указывалось выше, в плоской щели формируется инверсный профиль температуры. Добавки инертного компонента в количестве $n_2/n_1 \approx \text{Kn}$ делает критическое значение $\left(\frac{L_v}{k_B T}\right)_{\text{crit}}$ слишком большим, чтобы инверсный температурный профиль мог проявиться в реальных системах. То есть поведение системы качественно изменяется при введении малых добавок инертного компонента.

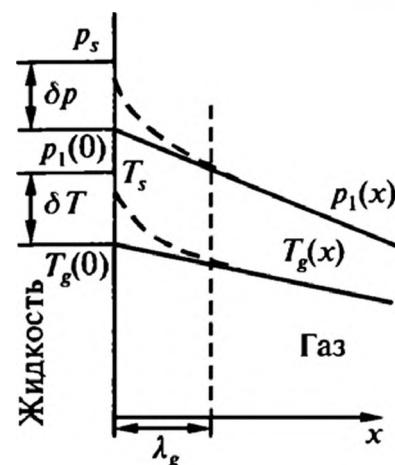
Детально влияние инертного компонента на процессы испарения/конденсации было исследовано в [14]. В этой работе расчеты были проведены с учетом нелинейных эффектов. Было показано, что при малых числах Кнудсена малые добавки инертного компонента $n_2/n_1 \approx \text{Kn}$ значительно изменяют не только температурный профиль, но и скорость течения смеси как целого. Когда концентрация инертного компонента начинает превосходить величину $n_2/n_1 \approx \text{Kn}$, происходит резкое падение скорости испарения/конденсации. Это сильное изменение скорости испарения/конденсации связано с тем, что инертный газ локализуется под действием потока пара в слое Кнудсена у поверхности конденсации и процесс переноса пара начинает лимитироваться диффузией через этот граничный слой.

13.4. ИСПАРЕНИЕ В «ИНЕРТНЫЙ» ГАЗ

Перейдем к рассмотрению ситуации, которая наиболее часто встречается в реальных системах. Речь идет об испарении жидкости в инертный газ, то есть в газ, не взаимодействующий с жидкой фазой. Первое кинетическое исследование этой проблемы было дано Ленгмюром [15], который показал, что у поверхности испарения существует скачок концентрации пара.

Проблема испарения в бинарную газовую смесь с учетом кинетических эффектов начала обсуждаться в семидесятые годы прошлого века. Для бинарной смеси проблема переcondенсации (то есть переноса пара от горячей поверхности к холодной) с использованием различных вариантов кинетичес-

Рис. 13.4. Поле температур и концентраций вблизи поверхности испарения для паро-газовой смеси



кой теории газов рассматривалась в работах [16—18]. Задача об испарении в полупространство, заполненное неконденсирующимся газом, обсуждалась в [13, 19—24], где основное внимание было уделено расчетам скачков температуры и концентрации в рамках примитивной [19] и достаточно строгой кинетической теории [13, 20—24]. Кинетический подход является достаточно сложным, и его изложение требует большого объема предварительных данных, поэтому мы рассмотрим проблему испарения в полупространство, опять воспользовавшись методами неравновесной термодинамики [25].

Пусть имеется жидкость, граничащая с бинарной парогазовой смесью, в которой вдали от поверхности испарения (конденсации) поддерживаются линейные профили температуры и концентрации летучего компонента c_1 (рис. 13.4). Локальное производство энтропии (на единицу поверхности) можно определить, рассчитав разность нормальных плотностей потоков энтропии в конденсированной фазе J_l^s и в газе J_g^s , причем в газе надо брать поток энтропии, отвечающий состоянию газа, в котором параметры получены экстраполяцией объемного распределения через слой Кнудсена вплоть до поверхности испарения [9].

Плотность потока энтропии в жидкости равна

$$J_l^s = \frac{J_{ql}}{T_l} + \mathbf{u}_l S_l, \quad (13.12)$$

где J_{ql} — плотность потока тепла в жидкости; T_l — ее температура; \mathbf{u}_l — скорость; S_l — энтропия единицы объема. Плотность потока энтропии в неоднородной бинарной смеси в первом приближении теории Чепмена—Энскога дается выражением [9, 26]:

$$J_g^s = \frac{J_{qg}}{T_g} - k_B (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \frac{n_1}{\rho_g} \times \left[m_2 \ln \frac{n_1^4 e}{(2\pi\rho_1 p_1)^{3/2}} - m_1 \ln \frac{n_2^4 e}{(2\pi\rho_2 p_2)^{3/2}} \right] - \mathbf{u}_g \sum_{i=1}^2 \frac{p_i}{T_g} \left[\ln \frac{n_i^4 e}{(2\pi\rho_i p_i)^{3/2}} - \frac{3}{2} \right], \quad (13.13)$$

где n_i — число частиц сорта i в единице объема; m_i — их масса; p_i — парциальное давление; \mathbf{u}_i — средняя скорость; ρ_i — плотность; J_{qg} — плотность потока тела в газе; T_g — его температура; ρ_g — плотность; \mathbf{u}_g — среднемассовая скорость.

Энтропия жидкой фазы S_l может быть выражена через энтропию насыщенного пара S_s с помощью соотношений:

$$\frac{S_l}{n_l} = \frac{H_l - \mu_l}{T_l} = \frac{H_s - \mu_s}{T_l} - \frac{L_v}{T_l} = \frac{S_s}{n_s} - \frac{L_v}{T_l}, \quad (13.14)$$

где H_l — энтальпия на одну частицу; n_l , n_s и μ_l , μ_s — числа молекул в единице объема и химические потенциалы жидкости и насыщенного пара соответственно. Здесь мы воспользовались равенствами $H_s = H_l + L_v$, $\mu_s = \mu_l$.

Для энтропии насыщенного пара можно использовать кинетическое выражение:

$$S_s = -k_B n_s \left[\ln \frac{n_s^4 e}{(2\pi\rho_s p_s)^{3/2}} - \frac{3}{2} \right], \quad (13.15)$$

где p_s — давление насыщенного пара.

Локальное производство энтропии

$$\Delta S_v = J_{gx}^s - J_{lx}^s$$

вычисляется легко, результат таков:

$$\Delta S_v = \frac{J_{qx} (T_s - T_g(0))}{T_0^2} + \frac{I_{vc} (p_s - p_l(0))}{n_l(0) T_0}, \quad (13.16)$$

где $T_g(0)$ и $p_l(0)$ — значения температуры газа и парциального давления летучего компонента, экстраполированные до поверхности (см. рис. 13.4); J_{qx} — нормальная к поверхности плотность потока тепла.

Феноменологические уравнения неравновесной термодинамики принимают вид:

$$\begin{aligned} T_s - T_g(0) &= \Lambda_{11} J_{qx} + \Lambda_{12} I_{vc}, \\ \frac{T_0 (p_s - p_l(0))}{n_l(0)} &= \Lambda_{21} J_{qx} + \Lambda_{22} I_{vc}, \end{aligned} \quad (13.17)$$

где кинетические коэффициенты удовлетворяют соотношению симметрии Онзагера $\Lambda_{12} = \Lambda_{21}$.

Отметим, что поскольку мы рассматриваем стационарное состояние системы, инертный газ является неподвижным, то есть его скорость равна нулю, $u_2 = 0$, поэтому скорость испарения можно отождествлять с $I_{vc} = n_1 u_1 = n_1(u_1 - u_2)$, где значения скорости и концентрации можно брать в любой точке газа. Мы используем это соотношение чуть позже.

Из уравнений (13.17) видно, что и в случае испарения в инертный газ на поверхности имеются скачки давления пара и температуры. Несмотря на схожесть уравнений (13.5) и (13.17), между ними имеется существенная разница.

В отличие от уравнений (13.5), при выводе уравнений (13.17) предполагалось, что давление пара вдали от поверхности не является постоянным, а может изменяться. В уравнениях (13.17) процесс лимитируется переносом пара через инертный газ, а в уравнениях (13.5) — скоростью испарения. В значениях кинетических коэффициентов особого различия нет (см. ниже). Но смена лимитирующей стадии существенно изменяет величину эффектов.

Расчет кинетических коэффициентов Λ_{ij} проводился разными авторами [20—24] с использованием разнообразных моделей кинетической теории. Мы приведем выражения, полученные в [24], поскольку здесь использовался тот же метод, что и при расчете коэффициентов (13.6). При этом мы ограничимся первым приближением, когда термодиффузионные эффекты в расчет не принимаются:

$$\begin{aligned}\Lambda_{11} &= \frac{1}{k_B n} \left(\frac{m_1}{2k_B T} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{1}{\sqrt{m_1} \Delta_{-1/2}} \left[\frac{25\pi + 104}{50\pi} + \frac{104}{25\pi} \frac{(\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})^2}{\sqrt{m_1 m_2}} \right], \\ \Lambda_{12} &= \Lambda_{21} = \frac{T_s}{n_s} \left(\frac{m_1}{2k_B T} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{8} \left(\frac{16}{5\pi} + \frac{1}{\sqrt{m_1} \Delta_{-1/2}} \right), \\ \Lambda_{22} &= \frac{k_B T_s^2}{n_s} \left(\frac{m_1}{2k_B T} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{10\sqrt{m_1} \Delta_{-1/2} - c_1}{8\sqrt{m_1} \Delta_{-1/2}} + \frac{4}{\pi} + 4 \frac{1 - \alpha_c}{\alpha_c} \right),\end{aligned}\quad (13.18)$$

где $\Delta_{-1/2} = c_1 m_1^{-1/2} + c_2 m_2^{-1/2}$; $c_1 = n_1/n$; $c_2 = n_2/n$; $n = n_1 + n_2$.

Когда инертный компонент отсутствует, $n_2 \rightarrow 0$, кинетические коэффициенты (13.18) переходят в коэффициенты (13.6) для чистого пара. Как уже говорилось, кинетические коэффициенты из (13.6) и (13.8) сопоставимы по величине, однако величины эффектов в случае испарения в инертный газ существенно различаются. Особенно это касается коэффициента скачка давления, связанного с испарением. В данном случае скорость испарения

$$I_{vc} = n_1 (u_1 - u_2) = -\frac{n^2}{n_2} D_{12} \frac{dc_1}{dx}. \quad (13.19)$$

Если учесть, что коэффициент диффузии

$$D_{12} \approx \lambda_f \sqrt{\frac{2k_B T}{m_1}},$$

где λ_f — длина свободного пробега, то мы получаем, что разность $p_s - p_1(0) \propto \lambda_f$, то есть при прочих равных параметрах прямо пропорциональна длине пробега и поэтому мала при высоких давлениях парогазовой смеси. В случае чистого пара, как уже говорилось, эффект практически не зависит от давления пара.



13.5. ВЛИЯНИЕ МОНОСЛОЕВ НА СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ

Естественно предположить, что нанесенные на поверхность жидкости монослои поверхностно-активных веществ будут оказывать влияние на скорость испарения. Физически это довольно легко понять, поскольку достаточно очевидно, что для прохождения через монослой молекулам требуется некоторое время. Экспериментально замедление скорости испарения жидкости через конденсированные растянутые монослои наблюдал Райдл [27]. Позднее [28, 29] Ленгмюр теоретически обосновал этот эффект и подтвердил в независимых экспериментах. Ниже мы покажем, что замедление скорости испарения не так уж очевидно и во многом определяется режимом проведения испарения и параметрами системы.

Прежде всего заметим, что наличие пленки нерастворимых поверхностно-активных веществ (или другой проницаемой для паров пленки) не сказывается на давлении насыщенного пара. Если бы такое различие действительно имело место, то можно было бы создать вечный двигатель по схеме, показанной на рис. 13.5. При пониженном давлении паров над пленкой осуществлялся бы непрерывный их перенос из сосуда А в сосуд Б. Поставив турбинку на пути потока пара, можно было бы извлекать энергию из жидкости.

Теперь обратимся к неравновесной ситуации, когда с плоской поверхности жидкости идет испарение в парогазовую смесь в условиях, когда на некотором расстоянии от поверхности поддерживается не постоянный градиент концентрации пара $\frac{dc_1}{dx}$, а концентрация летучего компонента c_∞ . Если задавать градиент концентрации, то скорость испарения будет определяться этим градиентом

$$\left(I_{\text{в}} = -\frac{n^2}{n_2} D_{12} \frac{dc_1}{dx} \right)$$

вне зависимости от наличия или отсутствия пленки на поверхности жидкости, поскольку при нормальном давлении лимитирующей стадией является диффузионный перенос пара.

Определим скорость испарения в этих условиях. Рассмотрим схему, показанную на рис. 13.6. Пусть в изотермических условиях на некотором расстоянии l_v от поверхности пленки поддерживается постоянная концентрация пара c_∞ . Примем, что испаряющаяся жидкость диффундирует через монослойную пленку толщиной l_p , при этом в неравновесных условиях над поверхностью пленки имеется давление пара p_f и концентрация летучего компонента c_f . Экстраполированную до поверхности из объема парогазовой смеси концентрацию летучего компонента обозначим $c(0)$. Тогда можно за-

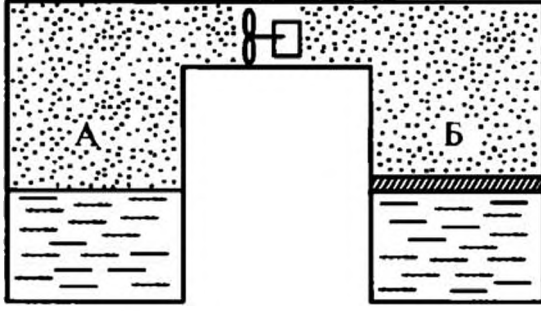


Рис. 13.5. К обоснованию равенства давлений насыщенного пара над чистой поверхностью и над поверхностью, покрытой монослоем

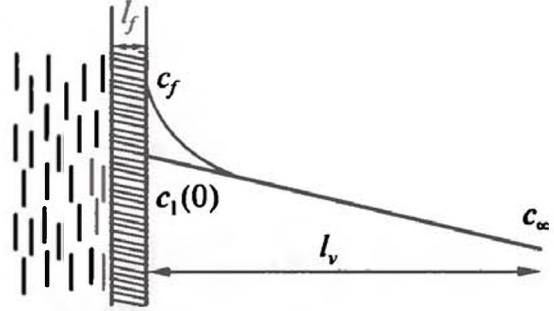


Рис. 13.6. К кинетике испарения жидкости через монослой

писать следующую систему уравнений, определяющих скорость испарения и концентрации c_f , $c(0)$:

$$\begin{aligned} D_f \frac{c_s - c_f}{l_f} n &= I_{vc}, \\ \frac{n^2}{n_2} D_{12} \frac{c_1(0) - c_\infty}{l_v} &= I_{vc}, \\ c_f - c_1(0) &= \frac{\Lambda_{22}^*}{n} I_{vc}, \end{aligned} \quad (13.20)$$

где D_f — коэффициент диффузии молекул летучего компонента в пленке, а

$$\Lambda_{22}^* = \left(\frac{m_1}{2k_B T} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{10\sqrt{m_1} \Delta_{-1/2} - c_1}{8\sqrt{m_1} \Delta_{-1/2}} + \frac{4}{\pi} + 4 \frac{1 - \alpha_c}{\alpha_c} \right).$$

Первое уравнение показывает, что скорость испарения равна скорости диффузионного переноса летучего компонента в пленке, второе говорит о равенстве скорости испарения скорости переноса летучего компонента в газе, а третье уравнение представляет собой второе уравнение (3.17), записанное для изотермических условий в терминах концентраций компонентов с учетом того, что давление пара над пленкой равно c_f .

Решая систему уравнений (13.20), приходим к следующему выражению для скорости испарения:

$$I_{vc} = \frac{I_{vc}^0 \left(1 + D_{12} \frac{n}{n_2} \frac{\Lambda_{22}^*}{l_v} \right)}{1 + D_{12} \frac{n}{n_2} \frac{\Lambda_{22}^*}{l_v} + \frac{D_{12} l_f}{D_f} \frac{n}{l_v n_2}}, \quad (13.21)$$

где мы выделили скорость испарения в отсутствие пленки

$$I_{vc}^0 = D_{12} \frac{n^2}{n_2} \frac{c_s - c_\infty}{l_v \left(1 + D_{12} \frac{n}{n_2} \frac{\Lambda_{22}^*}{l_v} \right)}, \quad (13.22)$$

полученную с учетом скачка давления над поверхностью жидкости.



Посмотрим теперь, как влияет пленка на процесс испарения. Примем приближенно, что

$$\frac{n}{n_2} \approx 1,$$

коэффициент диффузии водяных паров в воздухе $D_{12} = 0,23 \text{ см}^2/\text{с}$. Толщина монослоев типичных поверхностно-активных веществ равна 2—3 нм, коэффициент диффузии молекул воды в монослое оценим величиной $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Если принять, что постоянная концентрация паров воды c_∞ поддерживается на расстоянии $l_v = 1 \text{ см}$, то для вклада пленки в процесс испарения получаем

$$\frac{D_{12}}{D_f} \frac{l_f}{l_v} \frac{n}{n_2} \approx 2 \times 10^{-3},$$

то есть очень малую по сравнению с единицей добавку. Можно сказать, что в таких условиях наличие диффузионного переноса через монослой практически не сказывается на скорости испарения. Чтобы получить заметный вклад в скорость испарения, необходимо либо на два порядка увеличить толщину пленок, либо на два порядка уменьшить коэффициент диффузии.

На первый взгляд этот факт противоречит экспериментам, в которых наблюдалось заметное замедление скорости испарения при нанесении пленок поверхностно-активных веществ на поверхность жидкостей. Объяснение данного противоречия состоит в следующем. При нанесении монослоя существенно изменяется коэффициент конденсации α_c , входящий в кинетический коэффициент Λ_{22}^* . Как показывают эксперименты [30, 31], при наличии монослоя поверхностно-активных веществ коэффициент конденсации может уменьшиться на несколько порядков. Так, для монослоя цетилового спирта в [30] получен коэффициент конденсации, равный $\alpha_c = 4 \times 10^{-5}$, тогда как для чистой воды он считается равным $\alpha_c = 4 \times 10^{-2}$.

Посмотрим, как при этом изменится скорость испарения при тех же условиях, что были указаны выше. Принимая для коэффициента диффузии значение

$$D_{12} \approx \lambda_f \sqrt{\frac{2k_B T}{m}},$$

где λ_f — длина свободного пробега молекул, находим, что поправочный коэффициент в скорости испарения имеет вид (при $\alpha_c \ll 1$):

$$D_{12} \frac{n}{n_2} \frac{\Lambda_{22}^*}{l_v} \approx 2\sqrt{\pi} \frac{\lambda_f}{l_v} \frac{1}{\alpha_c}. \quad (13.23)$$

Длина свободного пробега в воздухе при атмосферном давлении примерно равна $0,5 \times 10^{-4} \text{ см}$, поэтому для чистой воды эта комбинация примерно равна $0,5 \times 10^{-3}$. При наличии же монослоя цетилового спирта этот

поправочный коэффициент достигает значения 0,5, что означает уменьшение скорости испарения в полтора раза.

Таким образом, монослой поверхностно-активных веществ действительно способны замедлить скорость испарения с поверхности жидкости, однако это снижение определяется не диффузионным сопротивлением монослоя, а резким падением коэффициента конденсации на поверхности, покрытой монослоем. Тем не менее диффузионное сопротивление может играть заметную роль при испарении малых капель, к обсуждению которого мы переходим.

13.6. ИСПАРЕНИЕ И РОСТ КАПЕЛЬ

13.6.1. Стационарное испарение крупных капель

Задачу об испарении капель впервые рассмотрел Максвелл [32]. Максвелл описал стационарное испарение капель, для которого решение получается очень просто. Возьмем достаточно крупную каплю, погруженную в парогазовую смесь. Пусть концентрация пара над поверхностью капли равна c_s , а вдали от капли — c_∞ . При $c_s > c_\infty$ идет испарение капли, в противном случае — ее конденсационный рост.

В стационарном случае число частиц, пересекающих в единицу времени сферу радиусом r , центр которой совпадает с центром капли (рис. 13.7), не зависит от r :

$$I_r = 4\pi r^2 I_{vc} = -4\pi r^2 \frac{n^2}{n_2} D_{12} \frac{dc_1}{dr} = \text{const}, \quad (13.24)$$

где мы использовали выражение (13.19) для локальной скорости испарения и приняли, что концентрация пара зависит только от расстояния r до центра капли. Простое интегрирование уравнения (13.24) приводит к следующему распределению концентрации пара (при этом мы считаем, что комбинация

$\frac{n^2}{n_2} D_{12}$ не зависит от r):

$$c_1 = \frac{I_r}{4\pi r \frac{n^2}{n_2} D_{12}} + C_{\text{int}}, \quad (13.25)$$

где C_{int} — постоянная интегрирования.

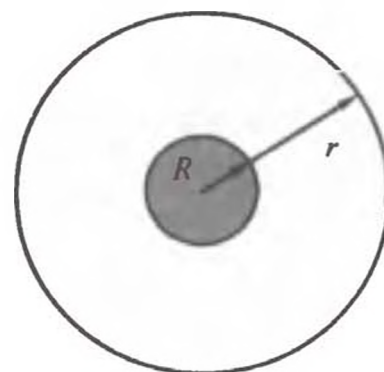


Рис. 13.7. К нахождению распределения концентрации вблизи растущей капли

Используя граничные условия

$$\begin{aligned} c_1(R) &= c_s, \\ c_1(r) \Big|_{r \rightarrow \infty} &= c_\infty, \end{aligned} \quad (13.26)$$

где R — радиус капли, находим постоянные I_r и C_{int} , что приводит к следующему распределению концентрации и скорости испарения (конденсации):

$$c_1(r) = c_\infty + (c_s - c_\infty) \frac{R}{r}, \quad (13.27)$$

$$I_r = 4\pi R D_{12} (c_s - c_\infty). \quad (13.28)$$

Если в выражении (13.28) перейти от концентрации к давлению (в изотермических условиях), то получим формулу Максвелла:

$$I_r = 4\pi R D_{12} \frac{n}{n_2} \frac{p_s - p_\infty}{k_B T}, \quad (13.29)$$

где можно принять $n/n_2 \approx 1$.

Типичное распределение концентрации приведено на рис. 13.8. Отметим, что данное распределение пригодно не только для описания роста капель в парогазовой смеси, но и для других схожих по постановке задач. К ним относятся растворение и рост частиц в растворах, рост и растворение капель и газовых пузырьков в жидких средах, реакции на поверхности частиц и т.д. Для всех этих задач можно использовать приведенную выше схему расчета поля концентрации.

Поскольку с течением времени размер капель изменяется, то, вообще говоря, испарение капель нельзя рассматривать как стационарный процесс. Однако, как мы увидим ниже, с хорошей степенью точности его можно считать квазистационарным, то есть в любой момент времени можно использовать выражения (13.27) и (13.28), считая радиус капель функцией времени $R(t)$. Отметим, что существует ситуация, когда распределение концентрации в действительности является стационарным. Речь идет об испарении капель в насыщенном паре ($c_\infty = c_s$), которое протекает за счет повышения давления пара над искривленной поверхностью (см. гл. 1):

$$p_s(R) \approx p_s \left(1 + \frac{2\gamma_{lv} v_m}{R k_B T} \right) = p_\infty \left(1 + \frac{2\gamma_{lv} v_m}{R k_B T} \right). \quad (13.30)$$

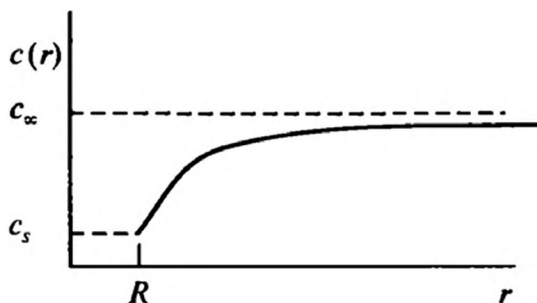


Рис. 13.8. Распределение концентрации вблизи растущей капли

В этом случае поле концентрации (13.27) принимает вид:

$$c_1(r) = c_\infty + (c_s(R) - c_\infty) \frac{R}{r} = c_\infty \left(1 + \frac{2\gamma_{lv} v_m}{rk_b T} \right), \quad (13.31)$$

то есть не связано с зависящим от времени радиусом капли и остается постоянным во времени. Постоянной остается и скорость испарения

$$I_t = -4\pi D_{12} \frac{n}{n_2} \frac{dc_1}{dr} \Big|_{r=R} = \frac{8\pi c_\infty \gamma_{lv} v_m D_{12}}{k_B T} \frac{n}{n_2}. \quad (13.32)$$

13.6.2. Времена роста и жизни капель

Отметим одно важно обстоятельство, следующее из выражения (13.28) для скорости испарения. Поскольку число частиц в капле

$$N_d = \frac{4\pi R^3 \rho_l}{m_1},$$

где ρ_l — плотность жидкости, а

$$\frac{dN_d}{dt} = I_t, \quad (13.33)$$

то для скорости изменения площади поверхности капли $\Sigma_d = 4\pi R^2$ получаем следующее уравнение:

$$\frac{d\Sigma_d}{dt} = -\frac{8\pi m_1 D_{12}}{\rho_l} \frac{n}{n_2} (c_s - c_\infty), \quad (13.34)$$

из которого видно, что скорость изменения поверхности капли не зависит от времени.

После интегрирования этого уравнения находим

$$\Sigma_d(t) - \Sigma_d(0) = -\frac{8\pi m_1 D_{12}}{\rho_l} \frac{n}{n_2} (c_s - c_\infty) t, \quad (13.35)$$

$$R^2(t) - R^2(0) = -\frac{2m_1 D_{12}}{\rho_l} \frac{n}{n_2} (c_s - c_\infty) t, \quad (13.36)$$

где $R(0)$ и $\Sigma_d(0)$ — радиус и поверхность капли в начальный момент времени.

Из соотношения (13.36) легко найти время, необходимое для изменения размера капли от R_1 до R_2 . Непосредственная подстановка этих значений в формулу (13.36) дает

$$t = -\frac{\rho_l}{2m_1 D_{12}} \frac{n_2}{n} \frac{(R_2^2 - R_1^2)}{(c_s - c_\infty)}. \quad (13.37)$$

Большое число экспериментальных данных [33] хорошо подтверждает эту зависимость. Для времени жизни капле размером R из уравнения (13.37) легко находится следующее выражение:

$$t_l = \frac{\rho_l}{2m_1 D_{12}} \frac{n_2}{n} \frac{R^2}{(c_s - c_\infty)}, \quad (13.38)$$

которое показывает, что более мелкие капли исчезают гораздо быстрее крупных.

Уравнение (13.37), естественно, пригодно и в случае роста капель в пересыщенном паре. При наличии полидисперсного ансамбля капель скорость роста более мелких капель оказывается выше, что приводит к сужению распределения капель по размерам. Если во внимание принимается различие давления пара над поверхностью капель разного размера, то эволюция их ансамбля будет следовать зависимостям, приведенным в гл. 11 для остwaldовского созревания дисперсий, для которого также характерно сужение распределения капель по размерам.

13.6.3. Нестационарное испарение капель

Задачу об испарении капель можно решить и в нестационарных условиях. Нестационарное уравнение диффузии имеет, как известно [34], вид:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D^* \Delta c_1, \quad (13.39)$$

где

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

есть оператор Лапласа. Здесь мы ввели обозначение

$$D^* = D_{12} \frac{n}{n_2}$$

для перенормированного коэффициента диффузии. При испарении капли в неограниченное пространство концентрация пара будет зависеть только от расстояния до капли, поэтому удобно записать уравнение (13.39) в сферических координатах

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D^*}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r c_1). \quad (13.39a)$$

Граничные и начальные условия запишем следующим образом:

$$c_1(r)|_{r=0} = c_\infty, \quad c_1(r)|_{r=R} = c_s, \quad c_1(r)|_{r \rightarrow \infty} = c_\infty. \quad (13.40)$$

Введем новую функцию $rc_1(r, t) = C_r(r, t) + Rc_s$, тогда для нее уравнение и граничные условия принимают вид:

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2}{\partial r^2} C_r, \quad (13.41)$$

$$\begin{aligned} C_r(r) \Big|_{t=0} &= rc_\infty - Rc_s, \\ C_r(t) \Big|_{r=R} &= 0, \\ C_r(t) \Big|_{r \rightarrow \infty} &= rc_\infty - Rc_s. \end{aligned} \quad (13.42)$$

Формально продолжим распределение $C_r(r, t)$ антисимметричным относительно точки $r = R$ образом в область $r < R$. Тогда второе граничное условие удовлетворяется автоматически. И мы будем решать уравнение (13.41) в неограниченном пространстве $-\infty < r < +\infty$ с начальным условием (рис. 13.9)

$$C_r(r) \Big|_{t=0} = (rc_\infty - Rc_s)\theta(r - R) + [(r - 2R)c_\infty + Rc_s]\theta(R - r), \quad (13.43)$$

где $\theta(x)$ — ступенчатая функция Хевисайда.

Решение уравнения (13.41) в неограниченном пространстве с произвольным начальным условием хорошо известно [34]. Для нашего случая оно записывается в виде

$$\begin{aligned} C_r(r, t) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi D^* t}} \int_{-\infty}^{\infty} (r'c_\infty - Rc_s)\theta(r' - R) + \\ &+ [(r' - 2R)c_\infty + Rc_s]\theta(R - r') \exp\left(-\frac{(r - r')^2}{4D^* t}\right) dr'. \end{aligned} \quad (13.44)$$

С помощью несложных преобразований после возвращения к концентрации $c_1(r, t)$ получаем для нее выражение:

$$c_1(r, t) = c_\infty + (c_s - c_\infty) \left(\frac{R}{r} - \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int_{(R-r)/\sqrt{4D^* t}}^0 e^{-z^2} dz \right). \quad (13.45)$$

Нестационарная скорость испарения равна

$$I_{ns} = -4\pi R^2 D_{12} \frac{n^2}{n_2} \frac{\partial c_1}{\partial r} \Big|_{r=R} = I_t \left(1 + \frac{r}{\sqrt{\pi D^* t}} \right), \quad (13.46)$$

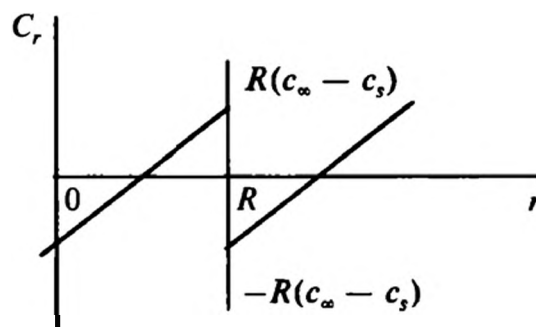


Рис. 13.9. Начальное распределение для функции $C_r(r, t)$



где I_s — стационарная скорость испарения, даваемая формулой (13.32). Отсюда можно оценить время, требуемое для выхода на стационарное значение скорости испарения. Это время, как нетрудно видеть, определяется неравенством

$$t > \frac{R^2}{\pi D^*}. \quad (13.47)$$

Для капель микронного размера получаем (напомним, что $D^* \approx 1 \text{ см}^2/\text{с}$) в качестве нижнего предела для времени значение $\approx 10^{-8} \text{ с}$. То есть для малых капель процесс испарения практически всегда можно рассматривать в квазистационарном приближении. То же относится и к росту и растворению частиц и пузырьков. Приняв для жидкости $D^* \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, находим в качестве нижнего предела значение 10^{-3} с , что является достаточно малой величиной.

Из приведенных оценок можно заключить, что нестационарные эффекты для капель, взвешенных в газе, становятся существенными, если их размер превышает 0,1 см, а для частиц в жидкости — если их размер больше 10 мкм. Для капель и частиц меньших размеров расчет кинетики роста и растворения (испарения) можно проводить в квазистационарном приближении.

13.6.4. Испарение умеренно крупных и мелких капель

При уменьшении размера капель, когда их радиус становится сопоставимым с длиной свободного пробега молекул, необходимо принимать во внимание скачок давления пара над поверхностью. Как уже говорилось, учет скачка давления над поверхностью испарения был впервые произведен Ленгмюром. Соответствующий поправочный коэффициент в скорости испарения имеет вид:

$$1 + a_L \frac{\lambda_f}{R},$$

где a_L — числовой коэффициент порядка единицы. Мы не будем приводить полученную с учетом ленгмюровской поправки формулу для испарения капель по следующим причинам. Во-первых, произведенное Ленгмюром уточнение носит поправочный характер и при условиях, когда оно корректно,

$$\frac{\lambda_f}{R} \ll 1,$$

дает поправку порядка 10 %. Если же условие

$$\frac{\lambda_f}{R} \ll 1$$

не выполняется, то для расчета скорости следует использовать кинетическую теорию. Расчеты в рамках кинетической теории достаточно сложны, к

полученным с ее помощью результатам мы возвратимся чуть позже, а сейчас рассмотрим подход, предложенный Фуксом [35] и позволяющий найти приближенное выражение для скорости испарения в широком диапазоне

изменения отношения $\frac{\lambda_f}{R}$.

В подходе Фукса испарение капель описывается тремя стадиями — испарение с поверхности жидкости, перенос молекул пара в кинетическом слое толщиной l_k и диффузия молекул в газовой среде (рис. 13.10). При этом считается, что кинетический слой молекулы пролетают без столкновений, а концентрация $c_\infty = 0$. Для концентрации пара вне кинетического слоя используется решение (13.27). Тогда для нахождения скорости испарения получаем систему уравнений, подобную (13.20):

$$I_{Kn} = 4\pi R^2 \alpha_c \frac{1}{4} v_T (n_s - n_k) = \pi R^2 \alpha_c v_T n (c_s - c_k),$$

$$I_{Kn} = -4\pi r^2 D_{12} \frac{n}{n_2} \frac{dc_1}{dr}, \quad (13.48)$$

$$c_1(R + l_k) = c_k,$$

где $c_k = n_k/n$, n_k — число молекул пара в единице объема на границе кинетического слоя. Решая систему (13.7), приходим к простому выражению для скорости испарения:

$$I_{Kn} = \frac{I_l}{1 - l_k/(R + l_k) + 4D_{12}n/(n_2 R v_T \alpha_c)}. \quad (13.49)$$

При этом обычно полагается, что толщина кинетического слоя примерно равна длине свободного пробега молекул $l_k = \lambda_f$.

Формула (13.49) обладает следующими преимуществами: при малых и больших числах Кнудсена $Kn = \lambda_f/R$ она дает правильные выражения. При малых числах Кнудсена получаем формулу (13.28), а при больших — формулу Герца—Кнудсена:

$$I_{Kn} = \pi R^2 v_f \alpha_c (n_s - n_\infty). \quad (13.50)$$

Но еще более важно хорошее совпадение скорости испарения, найденное по формуле (13.49), с аккуратными расчетами, выполненными в рамках кинетической теории, для промежуточных чисел Кнудсена. То есть формула (13.49) дает достаточно надежные значения скорости испарения во

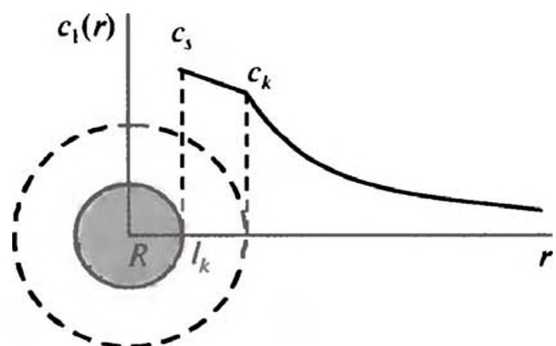


Рис. 13.10. Распределение концентрации вблизи капли в модели Фукса

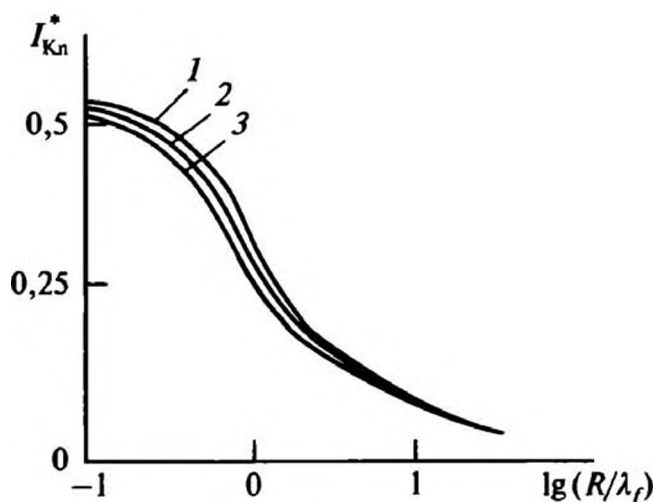


Рис. 13.11. Зависимости нормированной скорости испарения от числа Кнудсена:

1 — расчет [36]; 2 — [37]; 3 — формула Фукса

всем диапазоне чисел Кнудсена. Это иллюстрирует рис. 3.11, где проведено сопоставление различных зависимостей скорости испарения от числа Кнудсена. Видно, что формула Фукса по точности не уступает результатам, полученным с привлечением строгой кинетической теории.

13.6.5. Влияние монослоев на скорость испарения капель

В отличие от случая плоской поверхности, наличие пленок на поверхности малых капель может существенно изменить скорость испарения, причем в данном случае работают два механизма влияния пленки — и изменение коэффициента конденсации, и наличие дополнительного сопротивления испарению. В рамках модели, предложенной Фуксом, данная задача была решена в [38]. В этом решении учитывается дополнительный перенос молекул пара через пленку (рис. 13.12) и вместо первого уравнения (13.50) появляются два дополнительных уравнения:

$$I_{\text{Кл}} = 4\pi R^2 \alpha_c \frac{1}{4} v_T (n_f - n_k) = \pi R^2 \alpha_c v_T n (c_f - c_k); \quad (13.50a)$$

$$D_f n \frac{c_s - c_f}{l_f} = I_{\text{Кл}},$$

где мы ограничились приближением $l_f \ll R$.

Решение уравнений (13.50) и (13.50a) приводит к следующему выражению для скорости испарения:

$$I_{\text{Кл}} = \frac{I_t}{1 - l_k / (R + l_k) + 4D_{12}n / (n_2 R v_T \alpha_c) + D_{12}n l_f / (n_2 D_d R)}. \quad (13.51)$$

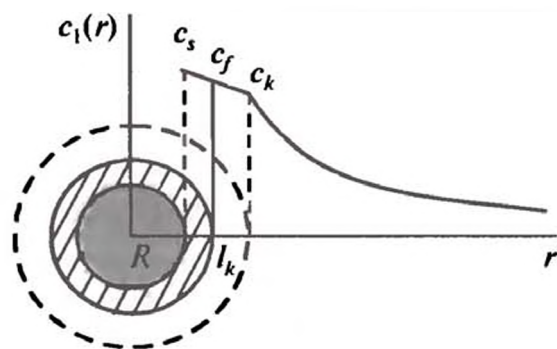


Рис. 13.12. Распределение концентрации для случая испарения капли с пленкой поверхностно-активных веществ

При тех же условиях, что были рассмотрены выше, для капель микронного размера мы получаем, что

$$\frac{D_{12}}{D_f} \frac{l_f}{R} \frac{n}{n_2} \approx 20,$$

то есть перенос через монослой сильно влияет на скорость испарения капель. Несущественным вклад от монослоя становится для капель размером > 200 мкм, то есть для достаточно крупных капель. Во всех других случаях наличие монослоев значительно влияет на кинетику испарения капель, даже если монослои не изменяют коэффициент конденсации на поверхности капель.

13.6.6. Неравновесная термодинамика испарения капель

При испарении капель их температура понижается за счет поглощения скрытой теплоты испарения. Поэтому, строго говоря, при расчете скорости испарения и времени жизни капель необходимо принимать во внимание различие температур газа и капель. Различие температур капли и газа проявляется двояким образом: с одной стороны, изменяется давление насыщенных паров над каплей, а с другой — через кинетические эффекты на поверхности испарения. Выявить такие эффекты достаточно просто, воспользовавшись методами неравновесной термодинамики. Производство энтропии, связанное с испарением капли, равно

$$\Delta S_d = \oint_{\Sigma_\infty} \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_g^s d\Sigma_\infty - \oint_{\Sigma_d} \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_l^s d\Sigma_d, \quad (13.52)$$

где интегрирование ведется по поверхности капли и по удаленной от капли сферической поверхности соответственно; \mathbf{n} — единичный вектор нормали к поверхности.

Используя для плотностей потоков энтропии в газе и жидкости выражения (13.12) и (13.13), после несложных преобразований, подобных проведенным в разд. 13.4, получаем следующее выражение для производства энтропии:

$$\Delta S_d = \frac{Q_t (T_d - T_\infty)}{T_0^2} + \frac{I_t (p_s - p_\infty)}{n_{1\infty} T_0}, \quad (13.53)$$

где Q_t — полный поток тепла с поверхности капли; T_d — ее температура, T_∞ , p_∞ , $n_{1\infty}$ — температура, давление паров и концентрация молекул пара на большом удалении от капли.

Феноменологические уравнения принимают вид:

$$\begin{aligned} Q_t &= \hat{\Lambda}_{11} \frac{T_d - T_\infty}{T_0} + \hat{\Lambda}_{12} \frac{p_s - p_\infty}{n_{1\infty}}; \\ I_t &= \hat{\Lambda}_{21} \frac{T_d - T_\infty}{T_0} + \hat{\Lambda}_{22} \frac{p_s - p_\infty}{n_{1\infty}}, \end{aligned} \quad (13.54)$$



где между кинетическими коэффициентами выполняются соотношения Онзагера:

$$\hat{\Lambda}_{12} = \hat{\Lambda}_{21}.$$

Видно, что на скорость испарения может оказывать влияние различие температур газа и капли вне зависимости от значения давления насыщенных паров, которое также может определяться температурой. Такое влияние температуры газа на скорость испарения было исследовано в [36], где также доказана симметрия кинетических коэффициентов, входящих в уравнения (13.54).

Влияние изменения температуры капли на скорость испарения обсуждалось в [35] и более детально в [39] в рамках простой диффузионной модели испарения капель. На скорости испарения сказывается и движение капель относительно газа. Оценки такого влияния даны в [35].

В заключение данного раздела остановимся на одном принципиальном вопросе, связанном с применением методов неравновесной термодинамики к процессу испарения. При выводе соотношений неравновесной термодинамики обычно предполагается выполнения условия локального равновесия. В частности, используется ряд соотношений равновесной термодинамики, например (13.13). Наиболее это важно для поверхностей, на которых происходит фазовый переход. Особенность этого случая связана с тем, что в литературе поднимался вопрос о возможности «отрыва» температуры поверхности от температуры прилегающей к ней объемной жидкости. Допустимость использования приближения локального равновесия для объемных фаз была обоснована в численном моделировании методом молекулярной динамики в [40]. Для поверхности фазового перехода справедливость приближения локального равновесия подтверждена в [41], при этом было показано, что для расчета зависимости поверхностного натяжения от температуры в неравновесных системах можно использовать данные, найденные в равновесных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hertz H.* // *Ann. Phys.* 1882. В. 17. S. 177.
2. *Knudsen M.* // *Ann. Phys.* 1909. В. 29. S. 179.
3. *Амелин А.Г.* Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1972.
4. *Pao Y.P.* // *Phys. Fluids.* 1971. V. 14. P. 306.
5. *Pao Y.P.* // *Phys. Fluids.* 1971. V. 14. P. 1340.
6. *Siewert C.E., Thomas J.R.* // *Phys. Fluids.* 1973. V. 16. P. 1557.
7. *Sone Y., Onishi Y.* // *J. Phys. Soc. Japan* 1973. V. 35. P. 1773.
8. *Sone Y.* *Kinetic Theory and Fluid Dynamics.* Boston: Birkhauser, 2002.
9. *Roldughin V.I., Zhdanov V.M.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 98. P. 121.
10. *Cipolla J.W., Lang H., Loyalka S.K.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. P. 69.



11. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 2. М.: Наука, 1975.
12. Matsushita T. Phys. Fluids. 1976. V. 19. P. 1712.
13. Onishi Y. // Rarefied Gas Dynamics/ Ed. by Oguchi H. Tokio: Tokio Univ. Press, 1984. P. 875.
14. Aoki K., Takata S., Kosuge S. // Phys. Fluids A. 1998. V. 10. P. 1519.
15. Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc. 1915. V. 37. P. 426.
16. Макашев Н.К. // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1972. № 5. С. 27.
17. Mouratova T.M. // Int. J. Heat Mass Transfer. 1973. V. 16. P. 643.
18. Жданов В.М., Шулепов Л.Н. // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1975. № 4. С. 150.
19. Brok J.R. // J. Catalyses. 1963. V. 2. P. 248.
20. Гайдуков М.Н., Ивченко И.Н., Яламов Ю.И. // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1972. № 2. С. 199.
21. Метелкин Е.В., Яламов Ю.И. // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1973. № 5. С. 143.
22. Rao Y.P. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 6688.
23. Matsushita T. Rarefied Gas Dynamic / Ed. Potter J.L. New York, AIAA, 1977.
24. Яламов Ю.И., Гайдуков М.Н. Физика аэродисперсных систем и физическая кинетика. Калинин: КГУ, 1975. С. 49.
25. Баканов С.П., Ролдугин В.И. // Прикладная математика и механика. 1996. Т. 60. С. 761.
26. Силин В.П. Введение в кинетическую теорию газов. М.: Наука, 1971.
27. Rideal E.K. // J. Phys. Chem. 1925. V. 29. P. 1585.
28. Langmuir I., Langmuir D.B. // J. Phys. Chem. 1927. V. 31. P. 1719.
29. Langmuir I., Shaeffer V.J. // J. Franklin Inst. 1943. V. 235. P. 119.
30. Дерягин Б.В., Леонов Л.Ф., Могилат С.В., Борисова В.М. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. С. 877.
31. Rubel G.O., Gentry J.W. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 3142.
32. Maxwell J.C. Collected Scientific Papers. V. 2. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1890. P. 625.
33. Davies C.N. Fundamentals of Aerosol Science /Ed. by Shaw D.T. New York: Wiley, 1978.
34. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1971.
35. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
36. Chernyak V.G. // J. Aerosol Science. 1995. V. 28. P. 873.
37. Loyalka S.K. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 87. P. 216.
38. Дерягин Б.В., Баканов С.П., Кургин Ю.С. // Коллоид. журн. 1961. Т. 23. С. 262.
39. Козырев А.В., Ситников А.Г. // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. С. 765.
40. Hafskjold B., Ratkje S.K. J. Stat. Phys. 1995. V. 78. P. 463.
41. Rosjorde A., Fossmo D.W., Bedeaux D. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 232. P. 178.

14.1. РАССЕЯНИЕ ГАЗА НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ. КОЭФФИЦИЕНТЫ АККОМОДАЦИИ

Закономерности рассеяния молекул газа на поверхности определяют характер протекания многих неравновесных физико-химических процессов: им подчиняется и рост кристаллов из газовой фазы, и движение космических тел. Исследование рассеяния молекул было начато довольно давно, и к настоящему времени разработаны достаточно мощные экспериментальные и теоретические методы, нашедшие отражение в монографической литературе [1].

Трудности экспериментального и теоретического изучения взаимодействия молекул с поверхностями обусловлены сложностью строения поверхностных слоев твердых тел, на которое оказывают влияние температура, степень шероховатости поверхности, присутствие посторонних газов. Проведение экспериментов в вакууме, которое является типичным в настоящее время, также сталкивается с рядом проблем: при вакуумировании идет обезгаживание поверхности и ее перестройка. В условиях высокого вакуума, как мы видели в гл. 7, на состояние поверхности могут оказывать сильное влияние даже примесные количества посторонних газов.

Сложным является и сам процесс взаимодействия молекул с твердыми поверхностями. Молекулы могут адсорбироваться на поверхности, вступать в химические связи с активными центрами, диссоциировать, получать заряд. При высокой энергии падающих на поверхность молекул возможно разрушение поверхностного слоя: выбивание не только отдельных атомов, но и целых групп. Это обстоятельство, в частности, используется для очистки поверхностей с помощью высокоэнергетических пучков слабо адсорбирующихся атомов.

Мы начнем наше рассмотрение с феноменологического описания процесса рассеяния молекул на поверхности. Оно основывается на введении так называемого оператора рассеяния $R_s(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$. Выражение $R_s(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$ определяет вероятность того, что молекула с начальной скоростью \mathbf{v}' после столкновения с поверхностью будет иметь скорость, отвечающую элементу объема пространства скоростей $d^3\mathbf{v}$, связанного со скоростью \mathbf{v} . Если $f^-(\mathbf{v}')$ — функция распределения по скоростям \mathbf{v}' падающих на поверхность моле-

кул, то распределение отраженных молекул $f^+(\mathbf{v}')$ находится из соотношения [2, 3]

$$v_x f^+(\mathbf{v}) = \int_{v'_x < 0} |v'_x| f^-(\mathbf{v}') R_s(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) d\mathbf{v}', \quad (14.1)$$

где интегрирование ведется по полупространству скоростей падающих на поверхность молекул, v_x — нормальная к поверхности компонента скорости молекул (ось x направлена по нормали к поверхности, рис. 14.1).

Оператор рассеяния $R_s(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$ зависит от природы атомов газа и поверхности, температуры и т. д. В феноменологическом подходе этот оператор обычно считается некоторой (строго положительной) функцией скоростей падающих и отраженных молекул. Все операторы рассеяния должны удовлетворять определенным соотношениям, которые могут быть получены на основе фундаментальных законов. Так, если при рассеянии на поверхности не происходит потери атомов за счет их поглощения рассеивающим телом, то оператор рассеяния удовлетворяет условию нормировки

$$\int_{v_x > 0} R_s(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = 1, \quad (14.2)$$

просто означающему, что после рассеяния атом обязательно вылетит с поверхности с какой-либо скоростью.

Другое универсальное соотношение для ядра рассеяния вытекает из условия микроскопической обратимости уравнений движения атомов и молекул и предположения о локальном термодинамическом равновесии рассеивающей поверхности [3—6]:

$$|v'_x| e^{-\frac{mv'^2}{k_B T}} R_s(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = |v_x| e^{-\frac{mv^2}{k_B T}} R_s(-\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}'). \quad (14.3)$$

Это соотношение, называемое соотношением взаимности, отражает принцип детального баланса в процессах рассеяния молекул на поверхности и является следствием соотношений симметрии Онзагера в неравновесной термодинамике [5, 6].

Три основных ограничения, накладываемые на оператор рассеяния $R_s(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$: условие неотрицательности, условие нормировки и соотношение взаимности, резко ограничивают набор функций, которые могут быть приняты в качестве моделей рассеяния газа поверхностью. До последнего времени практически всеми исследователями все еще

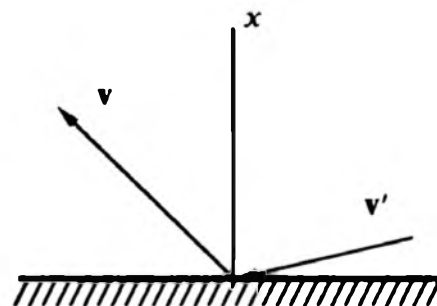


Рис. 14.1. Схема рассеяния молекул газа на твердой поверхности

используются только четыре тривиальные модели, которые отвечают основным соотношениям (14.1) и (14.3) Эти модели таковы:

- зеркальное отражение

$$R_{S0}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}'_R), \quad (14.4)$$

где \mathbf{v}'_R — вектор, получающийся зеркальным отражением относительно поверхности вектора \mathbf{v}' (см. рис. 14.1):

$$\mathbf{v}'_R = (-v'_x, v'_y, v'_z),$$

если $\mathbf{v}' = (v'_x, v'_y, v'_z)$ — скорость падающих молекул; $\delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}'_R)$ — дельта-функция Дирака;

- полное обратное рассеяние

$$R_{Sb}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = \delta(\mathbf{v} + \mathbf{v}'); \quad (14.5)$$

- полная аккомодация

$$R_{Sa}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = \frac{2}{\pi} v_x e^{-\frac{mv^2}{k_B T}}; \quad (14.6)$$

- упругое диффузное рассеяние по закону косинусов

$$R_{Sd}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = \frac{v_x}{\pi v^3} \delta(v - v'). \quad (14.7)$$

Максвелл [7] объединил выражения (14.4)—(14.6) в однопараметрическое семейство моделей диффузно-зеркального рассеяния

$$R_S(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = (1 - \epsilon) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}'_R) + \epsilon \frac{2}{\pi} v_x e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}, \quad (14.8)$$

где параметр ϵ называется коэффициентом аккомодации. В зависимости от рассматриваемой проблемы, коэффициент ϵ может характеризовать различные физические процессы. Более гибкие модели были предложены в работах [8, 9].

Остановимся подробнее на физическом смысле коэффициента аккомодации. Рассмотрим аккомодацию динамической величины $\phi(\mathbf{v})$ для некоторого распределения падающих на поверхность молекул. Количество величины $\phi(\mathbf{v})$, переносимое падающими на поверхность молекулами, равно

$$I_\phi^- = \int_{v'_x < 0} \phi(\mathbf{v}') |v'_x| f^-(\mathbf{v}') d^3 \mathbf{v}'. \quad (14.9)$$

Молекулы, вылетающие с поверхности, очевидно, уносят количество величины $\phi(\mathbf{v})$, равное

$$I_\phi^+ = \int_{v_x > 0} \phi(\mathbf{v}) |v_x| f^+(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = \int_{v_x > 0} \phi(\mathbf{v}) \int_{v'_x < 0} |v'_x| f^-(\mathbf{v}') R_s(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) d^3 \mathbf{v}' d^3 \mathbf{v}. \quad (14.10)$$

Если бы сталкивающиеся с поверхностью молекулы приходили в полное равновесие с ней, то вылетающие с поверхности молекулы имели бы максвелловское распределение по скоростям

$$f^0(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T_s} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T_s}} \quad (14.11)$$

с температурой поверхности твердого тела T_s (здесь n — плотность газа) и уносили бы количество динамической величины $\phi(\mathbf{v})$, равное

$$I_\phi^0 = \int_{v_x > 0} \phi(\mathbf{v}) |v_x| f^0(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}. \quad (14.12)$$

Коэффициент аккомодации величины $\phi(\mathbf{v})$ определяется равенством:

$$\varepsilon_\phi = \frac{I_\phi^- - I_\phi^+}{I_\phi^- - I_\phi^0}. \quad (14.13)$$

Очевидно, что коэффициент ε_ϕ характеризует относительную долю величины $\phi(\mathbf{v})$, передаваемую в среднем падающими молекулами рассеивающей поверхности. При $\phi = 0$ передачи величины $\phi(\mathbf{v})$ не происходит, а при $\varepsilon_\phi = 1$, наоборот, величина $\phi(\mathbf{v})$ полностью передается рассеивающей поверхности.

Наиболее часто на практике используются три коэффициента аккомодации — коэффициент аккомодации энергии ε_α , когда

$$\phi(\mathbf{v}) = \frac{mv^2}{2},$$

коэффициент аккомодации нормального импульса ε_n ($\phi(\mathbf{v}) = mv_x$) и коэффициент аккомодации тангенциального импульса ε_τ ($\phi(\mathbf{v}) = mv_\tau$), где v_τ — тангенциальная к поверхности составляющая скорости молекул. Возможно и иногда практически полезно введение более широкого набора коэффициентов аккомодации [10], в частности, можно ввести коэффициент аккомодации внутренней энергии молекул, вращательного момента и т. д.

На первый взгляд формула (11.8) позволяет ввести только один коэффициент аккомодации. В действительности же она задает достаточно широкий спектр коэффициентов аккомодации. Дело в том, что оператор рассеяния входит в граничные условия для функции распределения молекул, а в зависимости от конкретно решаемой задачи в граничных условиях в конечном итоге появляется свой, характерный именно для данной задачи коэффициент аккомодации, выражаемый через универсальный параметр ε из формулы (14.8). Этот факт неявно проявился и в развитии динамики разреженных газов.

Максвелл ввел коэффициент ε , основываясь на экспериментах [11] и выдвинув гипотезу, что взаимодействие между газовыми молекулами и твер-



дым телом может быть «неполным» в том смысле, что средняя тангенциальная компонента скорости отраженных молекул может быть отличной от нуля (то есть Максвелл неявно определил коэффициент аккомодации тангенциального импульса). Собственно термин «коэффициент аккомодации» был введен Кнудсеном [12], который рассматривал его как меру эффективности энергообмена между газом и твердым телом (то есть речь шла фактически о коэффициенте аккомодации энергии, хотя в действительности в экспериментах Кнудсена измерялся коэффициент аккомодации тангенциального импульса). Первые измерения коэффициента аккомодации (коэффициента ϵ_r) были выполнены Кнудсеном [12] и Смолуховским [13]. Кнудсен [14] также провел наблюдение углового распределения потока молекул, рассеянных поверхностью в том случае, когда набегающий поток газа и твердое тело не находятся в термическом равновесии друг с другом. В условиях термического равновесия закон косинусов был доказан [15] на основе второго закона термодинамики.

Закон косинусов был подтвержден позднее [16] в экспериментах по рассеянию атомных струй паров металлов на поверхности стекла. Этот закон пытался обосновать и Ленгмюр [17], поскольку он удачно вписывался в его гипотезу о том, что молекулы рассеиваются поверхностью лишь после того, как они адсорбируются на ней. В результате закон косинусов был принят в качестве универсального для рассеяния молекул на твердых поверхностях. Однако уже в 1928 году появились работы [18], в которых наблюдалось зеркальное отражение молекул от твердой поверхности. Чуть позже были опубликованы работы [19, 20], в которых была замечена дифракция атомов при рассеянии на поверхности, что послужило подтверждением волновой природы атомных пучков и явилось основой для создания квантово-механической теории рассеяния атомов и молекул твердыми телами [21]. В дальнейшем начался достаточно бурный рост числа теоретических и экспериментальных исследований рассеяния газа поверхностями. Обзоры этих исследований можно найти в монографиях [1, 22], где подведен итог примерно сорокалетнего периода изучения рассеяния газа на твердых поверхностях.

Наиболее полная информация о характере рассеяния молекул газом, очевидно, может быть получена в экспериментах с молекулярными пучками, рассеиваемыми на чистых поверхностях. В этих экспериментах обычно используются атомы и молекулы с энергией до 40 кэВ, поскольку при более высоких энергиях начинается разрушение поверхности. В экспериментах задаются скорость молекул и угол падения на поверхность, а измеряемыми величинами являются угловое распределение интенсивности пучка отраженных молекул и их распределение по скоростям. Эти эксперименты требуют хорошо охарактеризованных и тщательно подготовленных поверхностей; в противном случае будет отсутствовать воспроизводимость результатов. Ясно, что эти эксперименты необходимы главным образом для выяснения фундаментальных закономерностей рассеяния газа на твердых поверхностях и проверки соответствующих теорий. Они могут также служить основой для постановки экспериментов по выращиванию пленок на подложках.

Эксперименты, более приземленные и решающие практические проблемы, нацелены на непосредственное измерение коэффициентов аккомодации. Так, при определении коэффициента аккомодации энергии, как правило, измеряется скорость отвода тепла от нагретого тела (обычно от нагреваемой током тонкой проволоочки) [23]. Коэффициент аккомодации тангенциального импульса определяются по скорости торможения вращающихся в разреженном газе объектов [24] или, как это было сделано еще Кнудсенom [12], по измерению расхода газа через тонкие капилляры. Коэффициент аккомодации нормального импульса находят в экспериментах, где проводится измерение вращательных моментов или сил, действующих на мишени, подвешенные на крутильные весы [25].

Потенциалы взаимодействия газ/твердое тело мы обсуждали в гл. 7. Если для описания равновесной адсорбции структура твердого тела является второстепенным фактором, то при рассмотрении эффектов, проявляющихся при рассеянии, она в некоторых случаях играет определяющую роль. По этой причине потенциал взаимодействия газ/твердое тело обычно представляется в виде

$$U(\mathbf{r}) = \sum_j u(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (14.14)$$

где \mathbf{r} характеризует положение атома газа, а \mathbf{r}_j — положение j -го атома твердого тела; $u(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ — потенциал атом-атомного взаимодействия, для которого может быть использована одна из рассмотренных ранее (гл. 7) моделей. Предположение о парности взаимодействия, заложенное в виде потенциала (14.14), является некоторым приближением, в определенных случаях достаточно грубым. Однако оно используется практически во всех теоретических моделях рассеяния газа поверхностью, даже при рассмотрении рассеяния на металлических поверхностях, когда необходимо принимать во внимание электронную компоненту взаимодействия.

В рассеянии газа твердыми поверхностями различают два режима — тепловой и структурный. Эти режимы обычно разделяют [26] на основе параметра, определяемого через два радиуса:

$$R_{st} = R_{eff}/R_{cs}, \quad (14.15)$$

где R_{eff} — расстояние минимального сближения атома газа и атома поверхности; R_{cs} — критическое значение этого расстояния. Величина радиуса R_{eff} определяется энергией падающего атома и легко находится через потенциал взаимодействия атом газа/атом твердого тела. Критическое значение R_{cs} отвечает такому сближению, при котором падающий атом начинает проникать (между атомами) через плоскость, на которой расположены центры поверхностных атомов. Тепловой режим отвечает большим значениям R_{st} , когда поверхность твердого тела может эффективно рассматриваться как плоская. Для структурного рассеяния параметр R_{st} , наоборот, мал, поверхность рассеяния выглядит неровной на атомарном масштабе, и эта шерохо-



ватость является доминирующим фактором. В [26], в частности, установлено, что для системы Ag—W(001) при $R_{st} > 1,5$ преобладает тепловое рассеяние, а при $R_{st} < 1,5$ доминирующим становится структурное рассеяние.

Квантовые эффекты в рассеянии атомов на поверхности могут играть как доминирующую, так и незначительную роль. При теоретическом описании классический подход используется, когда доминирующими являются многофононные процессы, а квантовая механика привлекается для описания однофононных или дифракционных процессов.

Области применимости классического и квантово-механического описаний определяются двумя параметрами:

$$\begin{aligned} Q_{\Theta} &= \frac{mv^2}{2k_B\Theta}; \\ Q_s &= \frac{T_s}{\Theta}, \end{aligned} \tag{14.16}$$

где Θ — характеристическая температура колебаний твердого тела. При $Q_{\Theta} \gg 1$, то есть когда кинетическая энергия падающих атомов много больше характеристической энергии колебаний, можно считать, что рассеяние происходит за счет многофононных процессов. В противном случае при $Q_{\Theta} \ll 1$, наоборот, неупругие процессы заморожены и возможны только однофононные или дифракционные процессы. Параметр Q_s изменяется в гораздо более узком диапазоне, чем параметр Q_{Θ} , поскольку имеется верхний предел температуры существования твердого тела (температура плавления). Области применимости квантово-механического и классического описаний отвечают, очевидно, соответственно следующим неравенствам для этого параметра: $Q_s \ll 1$ и $Q_s \gg 1$.

Важную роль в процессах рассеяния играет и отношение масс атомов газа твердого тела

$$\mu_{sa} = m/m_s, \tag{14.17}$$

где m_s — масса атомов твердого тела. При $\mu_{sa} \ll 1$ идет столкновение легких атомов газа с тяжелыми атомами поверхности, когда импульс падающих атомов заметно изменяется уже при одном столкновении. В этом случае обмен энергией между газом и твердым телом мал и происходит практически упругое столкновение. Очевидно, что при $\mu_{sa} \gg 1$ для изменения импульса падающего атома требуется большое число столкновений, а рассеяние является в существенной мере неупругим.

При теоретическом описании рассеяния газа на поверхности используют два подхода — классический и квантовый [1]. В классическом подходе проводится интегрирование уравнений движения (уравнений Ньютона) рассеиваемого атома и атомов, моделирующих твердое тело. При этом обычно отдельно рассматривается и в дальнейшем считается заданным тепловое движение атомов решетки. Потенциал взаимодействия рассеиваемого атома

с атомами решетки также обычно считается заданным и выбирается из дополнительных соображений. При решении уравнений движения отдельно анализируется случай, когда происходит захват атома поверхностью. Эта ситуация возникает, когда полная энергия атома в результате взаимодействия становится отрицательной.

Квантово-механическая теория рассеяния атомов на поверхности является более сложной, чем классическая. Существуют несколько альтернативных квантово-механических описаний данного процесса. Мы их не будем здесь обсуждать, поскольку для этого необходимо ввести множество новых понятий, что потребовало бы слишком много времени и места. Ниже будет дано лишь качественное квантово-механическое описание процесса рассеяния. Более детально с этими подходами можно ознакомиться в книге [1].

В соответствии с общими принципами квантовой механики атому может быть приписан волновой вектор \mathbf{k} , обратно пропорциональный дебройлевской длине волны и связанный с импульсом \mathbf{p} соотношением:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}. \quad (14.18)$$

Именно с волновой природой атомов и их волновым вектором связаны квантовые эффекты в рассеянии атомов на поверхности. Один из основных и заранее предсказуемых эффектов — дифракция атомов на решетке твердого тела, обусловленная ее периодичностью. Продемонстрируем эффект дифракции для случая рассеяния атомов на стационарной поверхности, предполагающей наличие усредненного по тепловому движению периодического потенциала взаимодействия атом/твердое тело $V(\mathbf{r})$. Если обозначить через $\psi(\mathbf{r})$ волновую функцию атома газа, то для нее можно записать следующее уравнение Шредингера:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (14.19)$$

Поскольку потенциал взаимодействия атомов поверхности является периодическим в плоскости поверхности, его можно разложить в ряд Фурье:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}}(x) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_\tau), \quad (14.20)$$

где \mathbf{G} — векторы обратной решетки для поверхности [27]; \mathbf{r}_τ — двумерный вектор в плоскости поверхности. В силу той же периодичности потенциала волновая функция может быть представлена [28] в виде разложения Фурье, аналогичного (14.20):

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \psi_{\mathbf{G}}(x) \exp[i(\mathbf{k}_\tau + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_\tau], \quad (14.21)$$

где \mathbf{k}_τ — тангенциальная к поверхности компонента волнового вектора.

Подстановка разложений (14.20) и (14.21) в уравнение (14.19) дает

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + k_{\mathbf{G}x}^2 \right) \psi_{\mathbf{G}} - \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \psi_{\mathbf{G}'} \right] \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_\tau) = 0, \quad (14.22)$$

где квадрат волнового вектора $k_{\mathbf{G}x}^2$ равен

$$k_{\mathbf{G}x}^2 = k^2 - (\mathbf{k}_\tau + \mathbf{G})^2. \quad (14.23)$$

В соответствии с физическим смыслом $k_{\mathbf{G}x}^2$ представляет собой квадрат нормальной компоненты волнового вектора атома газа, находящегося в состоянии, обозначаемом вектором обратной решетки \mathbf{G} .

Уравнение (14.22) представляет собой уравнение на собственные значения для величины $k_{\mathbf{G}x}^2$. Из соотношения (14.23) видно, что допустимые значения для волнового вектора рассеянных атомов задаются волновым вектором обратной решетки \mathbf{G} . Поскольку этот вектор может принимать только дискретные значения, то $k_{\mathbf{G}x}$ также изменяется дискретным образом, то есть разрешается движение рассеянных атомов только по направлениям, определяемым векторами \mathbf{G} , что, собственно, и представляет собой эффект дифракции на поверхности твердого тела. Отметим, что значению $\mathbf{G} = 0$ соответствует, как это нетрудно видеть из соотношения (14.23), упругое рассеяние атома на поверхности. В силу стационарности потенциала взаимодействия атом/твердое тело процесс рассеяния в общем случае происходит, очевидно, без изменения кинетической энергии атомов, которая одинакова для начального (падение) и конечного (рассеяние) состояний [1]. Изменяется только угол вылета атомов с поверхности. Для учета неупругих процессов необходимо принять во внимание тепловое движение атомов твердого тела и возможность возбуждения падающим атомом квантов колебаний твердого тела — фононов [28].

14.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЗА С ФОНОНАМИ

Если при столкновении атома газа с твердым телом могут рождаться или исчезать колебательные кванты (фононы), то законы сохранения импульса и энергии заметным образом видоизменяются: следует принять во внимание перенос энергии и импульса фононами твердого тела. Сразу же оговоримся, что для случая рассеяния атома на поверхности необходимо, вообще говоря, учитывать наличие фононов двух типов — объемных и поверхностных. Для упрощения изложения мы не будем делать различия между поверхностными и объемными фононами. Тогда в случае комбинации эффектов N -фононного рассеяния и дифракции атомов на поверхности имеем [1] закон сохранения энергии:

$$\frac{\hbar k_i^2}{2m} = \frac{\hbar k_f^2}{2m} - \sum_{n=1}^N (\pm \hbar \omega_n), \quad (14.24)$$

где индексы i и f означают соответственно начальное и конечное состояния; $\hbar\omega_n$ — энергия n -го фонона, и закон сохранения тангенциального импульса

$$\mathbf{k}_{\tau f} = \mathbf{k}_{\tau i} + \mathbf{G} - \sum_{n=1}^N (\pm \mathbf{k}_{pn}), \quad (14.25)$$

где \mathbf{k}_{pn} — волновой вектор n -го фонона, знаки «+» и «−» для n -го фонона относятся к процессам рождения и уничтожения соответственно. При этом закон сохранения энергии следует из рассмотрения инвариантности системы относительно временных сдвигов, а закон сохранения тангенциального импульса — из инвариантности относительно пространственных сдвигов параллельно плоскости решетки на любой из периодов.

Для однофононного процесса (рис. 14.2) законы сохранения (14.24) и (14.25) существенно упрощаются

$$\frac{\hbar k_i^2}{2m} = \frac{\hbar k_f^2}{2m} \pm \hbar\omega, \quad (14.26)$$

$$\mathbf{k}_{\tau f} = \mathbf{k}_{\tau i} + \mathbf{G} \pm \mathbf{k}_p. \quad (14.27)$$

При запрете рождения и уничтожения фононов получаем обычные для упругого дифракционного рассеяния соотношения:

$$\frac{\hbar k_i^2}{2m} = \frac{\hbar k_f^2}{2m}, \quad (14.28)$$

$$\mathbf{k}_{\tau f} = \mathbf{k}_{\tau i} + \mathbf{G}. \quad (14.29)$$

При учете обмена энергией между атомами и твердым телом (при рождении или уничтожении фононов) возможна ситуация, когда конечная энергия атома становится равной энергии одного из связанных состояний. Эта ситуация отвечает так называемому резонансному рассеянию. При таком рассеянии происходит резкое увеличение или уменьшение интенсивности рассеянных пучков, а само оно обычно сопровождается дополнительными побочными физическим процессами, не сводящимися к простому обмену фононами. По этой причине изучение закономерностей резонансного рассеяния представляет собой сложную многопараметрическую задачу, позволяющую получить важную информацию о связанных состояниях атомов на поверхности.

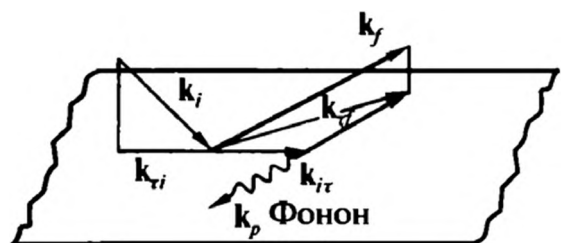


Рис. 14.2. Однофононное рассеяние на поверхности твердого тела с рождением поверхностного фонона



Изменение интенсивности дифракционных пиков происходит и в отсутствие резонансного рассеяния. Оно связано с появлением каналов неупругого рассеяния через рождение (уничтожение) фононов. Этот эффект, называемый эффектом Дебая—Уоллера, состоит в существенном уменьшении интенсивности дифракционных пучков атомов, обусловленном неупругим рассеянием [29, 30]. Он описывается выражением:

$$I_f(T_s) = I_0 \exp \left[- \langle (\mathbf{u} \cdot \Delta \mathbf{k})^2 \rangle \right], \quad (14.30)$$

где $I_f(T_s)$ — интенсивность дифракционного пика с учетом дебай-уоллеровского ослабления; T_s — температура поверхности; I_0 — интенсивность без учета взаимодействия с фононами; \mathbf{u} — тепловое смещение атомов поверхности; \mathbf{k} — изменение волнового вектора атома газа при рассеянии, скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по тепловым колебаниям атомов твердого тела. Величину $\exp [-\langle (\mathbf{u} \cdot \Delta \mathbf{k})^2 \rangle]$ называют фактором Дебая—Уоллера.

В случае зеркально рассеянного пучка, когда $\mathbf{G} = 0$, выражение (14.30), очевидно, превращается в следующее:

$$I_{ph}(T_s) = I_0 \exp \left[-4k_x^2 \langle u_x^2 \rangle \right], \quad (14.31)$$

где учтено, что при зеркальном рассеянии волновой вектор изменяется на величину $2k_x$. Расчет величины k_x связан с определенными трудностями, поскольку при наличии потенциала взаимодействия атома с поверхностью этот параметр изменяется при приближении атома к поверхности. Один из возможных способов нахождения величины $2k_x$ приведен в работе [31], результат таков:

$$\hbar^2 k_x^2 = 2m(E_i \cos^2 \theta_i + U_{\min}), \quad (14.32)$$

где θ_i — угол падения; E_i — энергия падающего атома; U_{\min} — глубина потенциальной ямы.

Для расчета величины $\langle u_x^2 \rangle$ можно использовать модель Дебая с характерной колебательной температурой поверхности Θ_s . Это приводит к следующему выражению:

$$\langle u_x^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{2mk_B \Theta_s} J_{sc}(\Theta_s/T_s), \quad (14.33)$$

где

$$J_{sc}(\xi) = \frac{2}{\xi^2} \int_0^\xi \zeta \operatorname{cth} \zeta d\zeta. \quad (14.34)$$

Приведенные выше соотношения используются для обработки экспериментальных данных по рассеянию атомов на поверхности и извлечения информации о взаимодействии атомов с твердым телом по дебай-уоллеровскому ослаблению дифракционных пучков.

14.3. ИНДИКАТРИСЫ РАССЕЯНИЯ

В законах (14.4) и (14.5) интенсивность рассеянных частиц пропорциональна $\cos \theta_f$. Эта зависимость устанавливается из условия равновесия: число молекул, покидающих поверхность в данном направлении, должно быть равно числу молекул, падающих на поверхность под этим углом. Вид соответствующей индикатрисы рассеяния показан на рис. 14.3. Она представляет собой симметричную относительно нормали к поверхности окружность.

Индикатрисы такого типа дают мало информации о свойствах поверхности и о законах рассеяния атомов молекул на них. Они отвечают ситуации, когда молекулы захватываются поверхностью, приходят с ней в тепловое равновесие, а затем «испаряются». Этот же закон характерен для сильно загрязненных и шероховатых поверхностей, когда молекулы по каким-то причинам «забывают» свое состояние, предшествующее попаданию на поверхность. Такому «забыванию» способствует и многократное рассеяние молекул на поверхности.

В случае, когда молекулы не успевают прийти в равновесие с поверхностью, наблюдается так называемое лепестковое рассеяние (рис. 14.4). Эта индикатриса наиболее легко интерпретируется, когда направление максимальной интенсивности соответствует углу зеркального рассеяния: здесь можно говорить о практически зеркальном рассеянии, осложненном неупругими процессами слабого обмена энергией и импульсом с поверхностью.

Отклонения от зеркального угла в обе стороны говорят о достаточно сложном механизме изменения импульса молекул: нормальная компонента может как уменьшаться, так и увеличиваться по абсолютному значению, то есть возможно как возбуждение фононов в твердом теле, так и их поглощение. Ясно, что чем уже индикатриса рассеяния, тем менее значительную роль играют неупругие процессы в рассеянии атомов на поверхности. Структура твердого тела также играет незначительную роль в формировании индикатрис лепесткового типа.

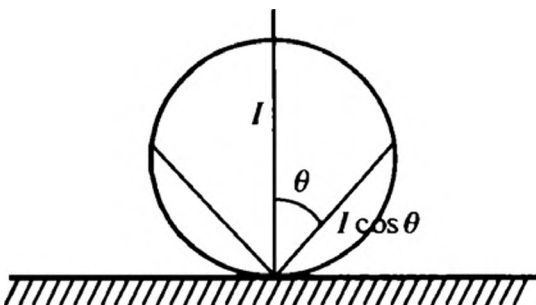


Рис. 14.3. Вид индикатрисы рассеяния для закона косинуса

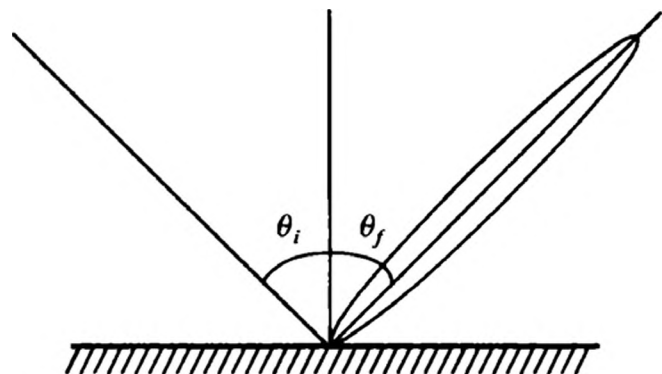


Рис. 14.4. Типичная индикатриса лепесткового рассеяния

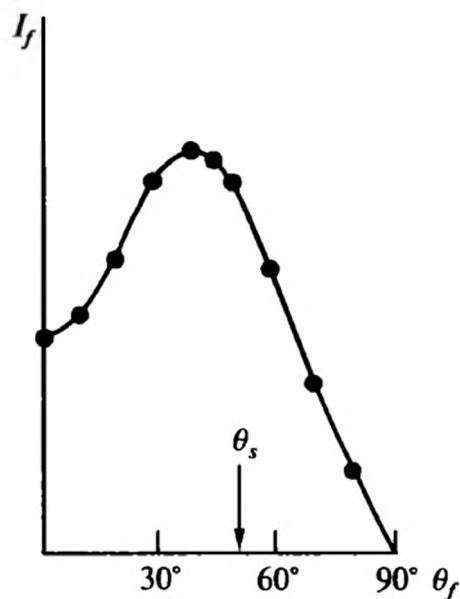
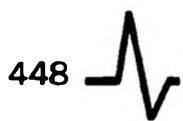


Рис. 14.5. Индикатриса рассеяния пучка Ar с энергией 0,17 эВ на поверхности Ag(111), $\theta_i = 50^\circ$ [32]

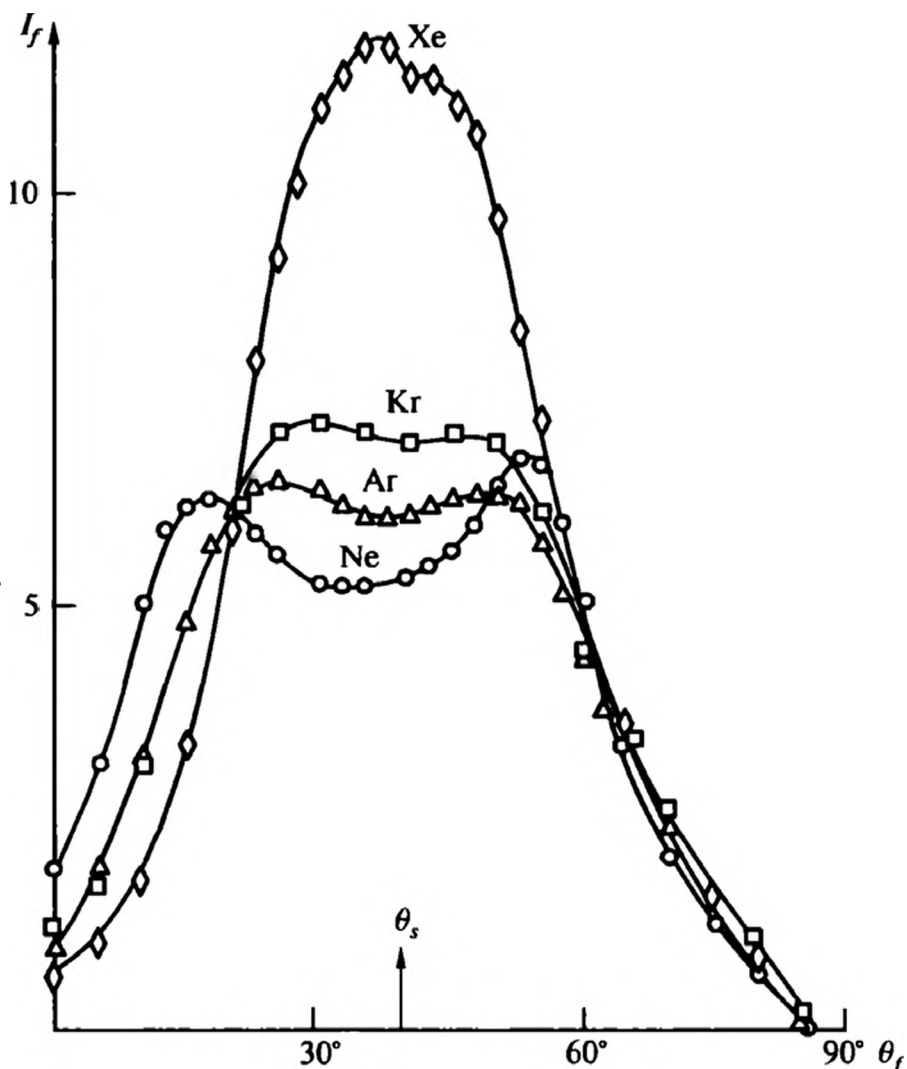


Рис. 14.6. Рассеяние Ne, Ar, Kr и Xe на поверхности LiF(001), $\theta_i = 40^\circ$ [33]

Один из возможных путей искажения индикатрис лепесткового типа связан с появлением у них второй, более широкой компоненты (рис. 14.5). Из приведенного рисунка видно, что помимо строго выделенной компоненты под углом рассеяния $\theta_f \approx 40^\circ$ на индикатрисе рассеяния проявляется вторая компонента, на существование которой указывает ненулевая интенсивность при $\theta_f = 0$, то есть в направлении, нормальном к поверхности.

Более тщательный анализ этой компоненты показывает [32], что распределение интенсивности во второй компоненте близко к косинусному. То есть ее появление можно связать с захватом молекул поверхностью и последующим их «испарением». Вполне очевидно, что по соотношению интенсивностей рассеянных по разным компонентам молекул можно судить об их доле, отвечающей захвату (полной аккомодации) на поверхности.

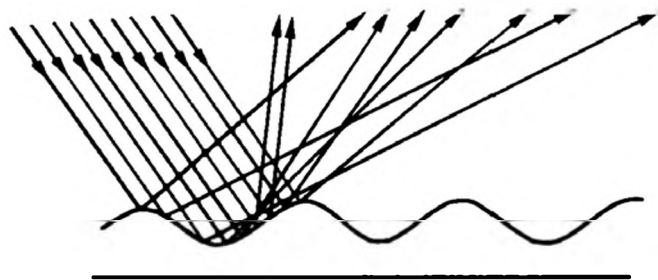


Рис. 14.7. Схема расщепления рассеянного пучка (радужное рассеяние)

Следует, однако, отметить, что такая интерпретация является в некотором смысле сильно упрощенной и однозначная трактовка вида сложных индикатрис рассеяния всегда требует проведения дополнительных экспериментов и теоретических оценок.

Более сложные индикатрисы рассеяния наблюдаются на поверхности кристаллов при структурном рассеянии. Усложнение вида индикатрис происходит как в классическом, так и квантовом режимах рассеяния. Общим для двух режимов является так называемое радужное рассеяние, связанное с периодичностью потенциала поверхности кристаллов. В классическом случае радужное рассеяние проявляется через расщепление индикатрисы на два пика, лежащие по разные стороны от зеркального направления (рис. 14.6). Расщепление индикатрисы становится очевидным из представленной на рис. 14.7 схемы.

Видно, что значительная часть атомов отражается от зон подъема и спуска периодического потенциала и именно на этих зонах формируются два новых пика индикатрисы рассеяния, расщепляющих зеркальный пик. Учет квантовых эффектов в рассеянии показывает, что классические индикатрисы представляют собой огибающие индикатрис, формируемых дифракционными эффектами (рис. 14.8).

В целом же квантовые эффекты существенно усложняют вид индикатрис рассеяния (рис. 14.9). Они начинают зависеть от энергии падающего пучка, температуры поверхности, направления рассеяния, которое не обязательно лежит в плоскости падения, и т.д. Обширные данные по теории и эксперименту представлены в книге [1]. Техника современного эксперимента позволяет работать практически с моноэнергетическими пучками атомов, на идеальных кристаллических подложках при высокой степени разрешения интенсивности рассеянных пучков по углам.

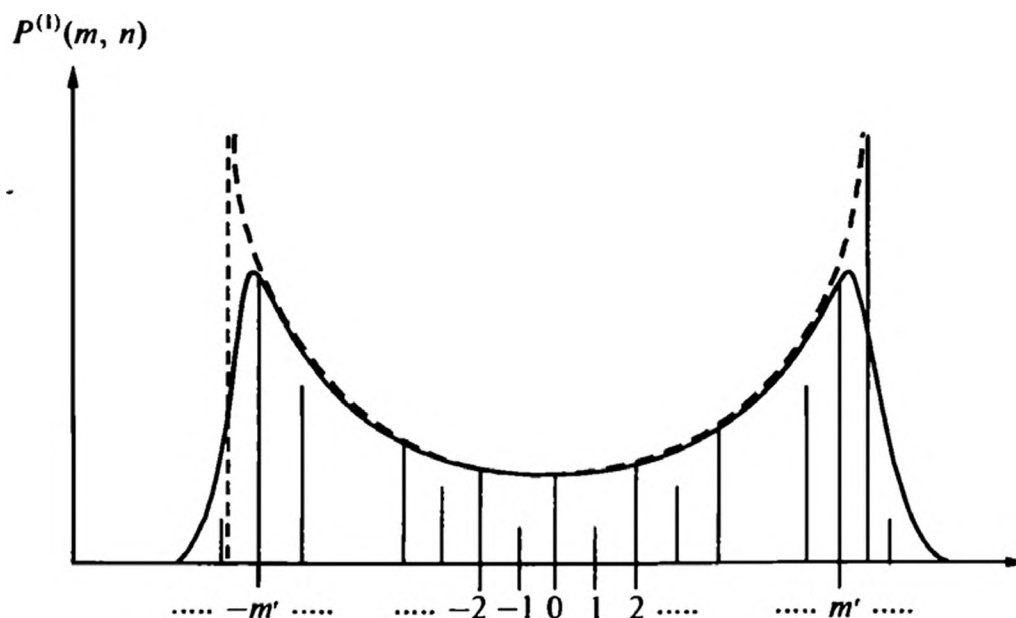


Рис. 14.8. Интенсивность дифрагированного пучка в различных направлениях, задаваемых показателями обратной решетки (n , m), при фиксированном n

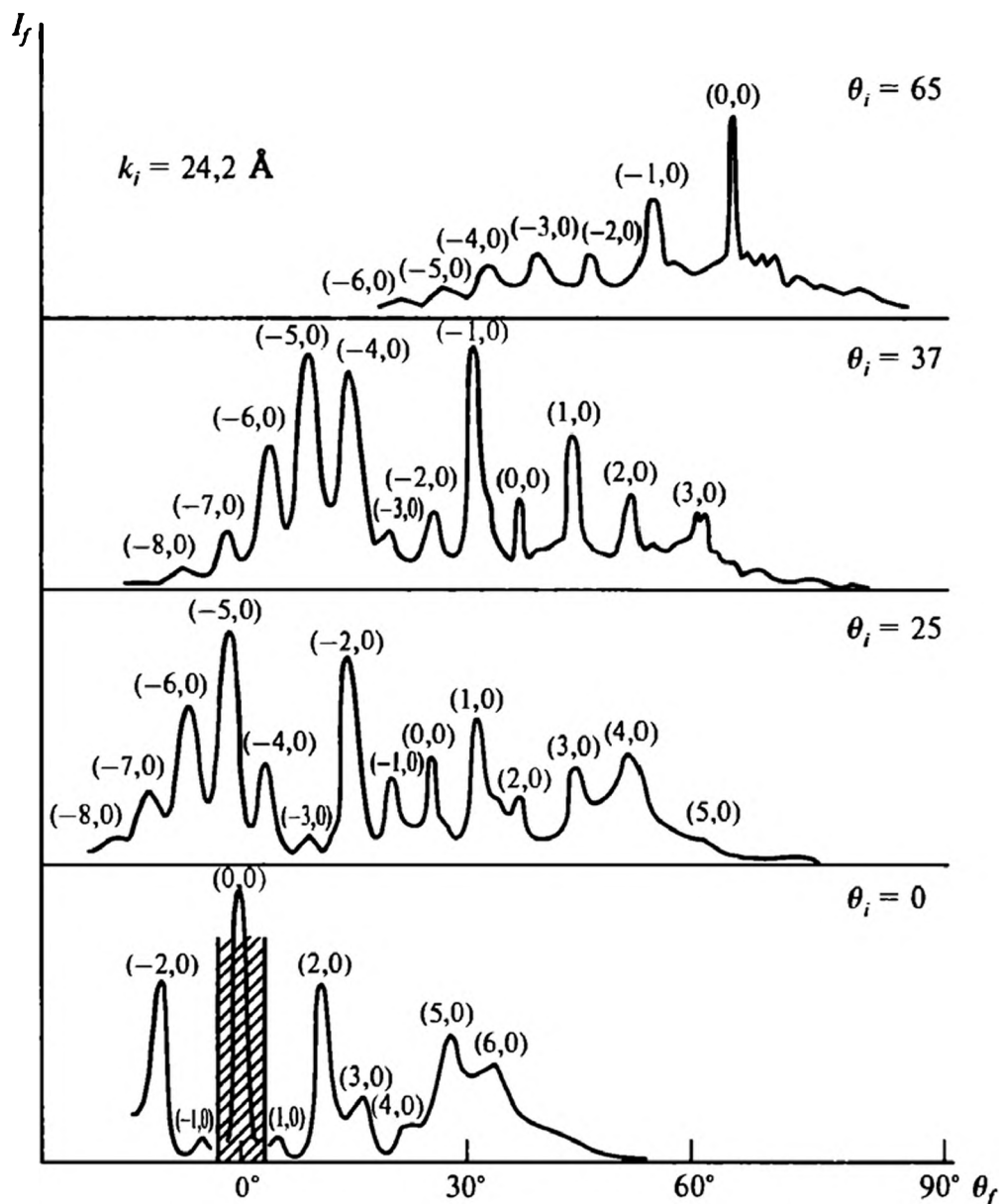


Рис. 14.9. Экспериментальные данные по рассеянию Ne на поверхности LiF(001) для различных углов падения [34]

14.4. СКОЛЬЖЕНИЕ ГАЗА ПО ПОВЕРХНОСТИ

При течении газов около твердой поверхности наблюдается ряд явлений, которые принято называть «скольжением» или «скачками». Эти явления связаны с конечностью длины свободного пробега молекул газа λ_f . Длина свободного пробега, как известно [27], определяется выражением:

$$\lambda_f = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_{sc}}, \quad (14.35)$$

где n — число молекул газа в единице объема; σ_{sc} — сечение рассеяния молекул друг на друге (для модели твердых шаров $\sigma_{sc} = \pi d^2$, где d — диаметр шара).

14.4.1. Вязкое скольжение

Поясним физическую природу этих эффектов на примере так называемого изотермического скольжения газа. Представим себе, что газ течет вдоль плоской поверхности под действием сдвиговых напряжений (рис. 14.10), когда скорость газа $u(x)$ вдали от стенки линейно увеличивается с расстоянием

$$u(x) = \frac{du}{dx} x + u_\eta. \quad (14.36)$$

Здесь $\frac{du}{dx}$ заданный постоянный градиент скорости; смысл параметра u_η будет ясен из дальнейшего.

Значение скорости газа на стенке не может обратиться в нуль даже при полной аккомодации молекул на поверхности. Это ясно хотя бы из того, что формирующийся при сдвиговом течении поток импульса (напряжения), равный [27] согласно закону Ньютона

$$\eta \frac{du(x)}{dx},$$

где η — вязкость газа, должен передаваться от газа к стенке, что возможно лишь при отличной от нуля средней скорости газа на стенке. Кроме того, очевидно, что средняя скорость молекул газа непосредственно у стенки определяется молекулами из двух потоков, один из которых летит от стенки, а другой — на стенку. Даже если принять, что вылетающие со стенки молекулы имеют (при полной аккомодации) среднюю нулевую скорость, то падающие на стенку молекулы перед непосредственным контактом со стенкой проходят расстояние порядка длины свободного пробега без столкновений, то есть перед столкновением со стенкой они имеют среднюю скорость, равную скорости газа на некотором расстоянии от стенки. Поскольку средняя скорость газа увеличивается с расстоянием от стенки по закону (14.36), то скорость (средняя) падающих молекул и соответственно скорость газа на стенке можно оценить величиной

$$u^- = \lambda_f \frac{du(x)}{dx}. \quad (14.37)$$

В результате наложения двух потоков молекул, летящих от стенки и к стенке, вблизи нее на расстояниях

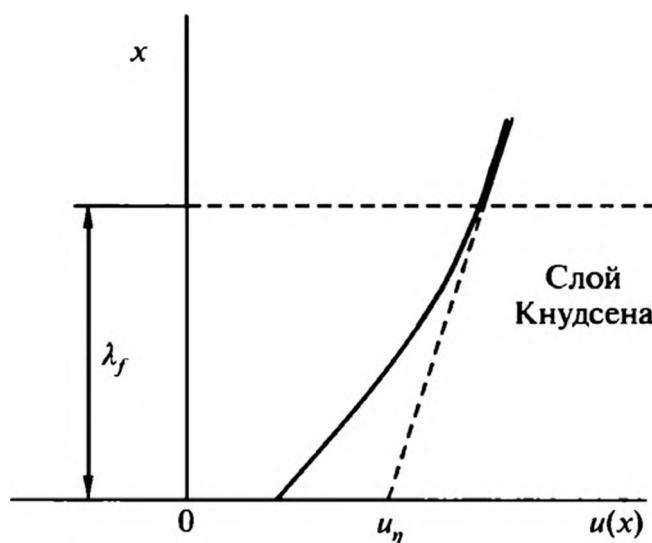


Рис. 14.10. Профиль скорости при сдвиговом течении газа

порядка длины свободного пробега молекул газа формирующийся профиль скорости течения имеет довольно сложный вид (см. рис. 14.10). Зона вблизи поверхности, где наблюдаются заметные отклонения профиля скорости от линейного из (14.36), называется граничным слоем Кнудсена. Рассчитать профиль в граничном слое можно, только решив кинетическое уравнение Больцмана [2, 3], что не входит в предмет данной книги.

Чтобы учесть отличную от нуля скорость газа непосредственно на стенке и наличие профиля, вводят понятие об «изотермическом» скольжении газа. То есть вместо сложного профиля используют линейную зависимость (14.36), которую экстраполируют непосредственно до твердой поверхности (пунктирная линия на рис. 14.10), а значение скорости, соответствующее точке пересечения пунктирной линии с осью абсцисс, u_η , добавляют к линейному профилю. Такая процедура как бы предполагает, что визуально течение газа выглядит как простое сдвиговое течение с линейным профилем, но с отличной от нуля скоростью непосредственно на стенке. Величина u_η , называемая скоростью изотермического скольжения, при этом записывается в виде

$$u_\eta = C_m \lambda_f \left. \frac{du(x)}{dx} \right|_{x=0}, \quad (14.38)$$

где параметр C_m называется коэффициентом вязкого (изотермического) скольжения. Коэффициент C_m достаточно сложным образом зависит от характера взаимодействия молекул газа между собой и с поверхностью твердого тела [2, 3]. В случае так называемых максвелловских молекул¹ и модели диффузно-зеркального рассеяния (14.8) он может быть представлен в виде [35]

$$C_m = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{2 - \epsilon}{\epsilon} \left(1 + \frac{4 - \pi}{2\pi} \epsilon \right), \quad (14.39)$$

где ϵ в данном случае имеет смысл коэффициента аккомодации тангенциального импульса, а длина свободного пробега выражается через вязкость газа η формулой:

$$\lambda_f = \sqrt{\frac{2k_B}{m}} \frac{\eta}{p}.$$

Соотношение (14.39) показывает, что скорость скольжения увеличивается с уменьшением коэффициента аккомодации импульса, что физически является вполне очевидным: при заданном значении градиента скорости поток импульса имеет вполне конкретное значение и для передачи этого потока

¹ Максвелловскими называются молекулы, потенциал взаимодействия которых равен

$$U_{mm}(r) = \frac{C_m}{r^4}.$$

на поверхность с уменьшением коэффициента аккомодации импульса нужно увеличить скорость скольжения газа на поверхности.

Введение понятия скорости скольжения имеет вполне определенный смысл. Дело в том, что для описания течения газа у твердых поверхностей необходимо, вообще говоря, решать кинетическое уравнение Больцмана, что обычно представляет собой довольно сложную задачу. Если же длина свободного пробега молекул газа меньше характерных размеров обтекаемых тел, то можно применить следующий прием, заметно упрощающий процедуру решения ряда задач. Вместо уравнения Больцмана решают уравнения гидрогазодинамики, а для скорости используют граничные условия, учитывающие эффекты скольжения газа. Как указывалось выше, скорость скольжения подбирается таким образом, чтобы гидродинамический и кинетический профили скорости вдали от поверхности совпадали. Это позволяет, воспользовавшись гидродинамическим решением, получить корректную структуру течения вдали (вне граничного слоя Кнудсена) от обтекаемых поверхностей. Этого во многих случаях оказывается вполне достаточно для тех задач, основную роль в которых играют граничные кинетические эффекты.

14.4.2. Скачок температуры

При наличии вблизи твердой поверхности неоднородного по температуре газа имеют место еще два кинетических эффекта — скачок температуры и тепловое скольжение газа. Начнем с рассмотрения скачка температуры. Представим себе типичную для теплопередачи ситуацию, когда в газе имеется нормальный к поверхности постоянный градиент температуры (рис. 14. 11):

$$T(x) = T_s + x \frac{dT}{dx}. \quad (14.40)$$

Такой градиент формируется, например, в пространстве между двумя плоскими поверхностями, поддерживаемыми при разных температурах. Постоянство градиента температуры просто означает, что плотность потока тепла не зависит от расстояния до пластин. Если рассматриваем ситуацию, когда необходимо принять во внимание конечность длины свободного пробега молекул газа, то мы уже не можем считать профиль температуры постоянным: вблизи по-

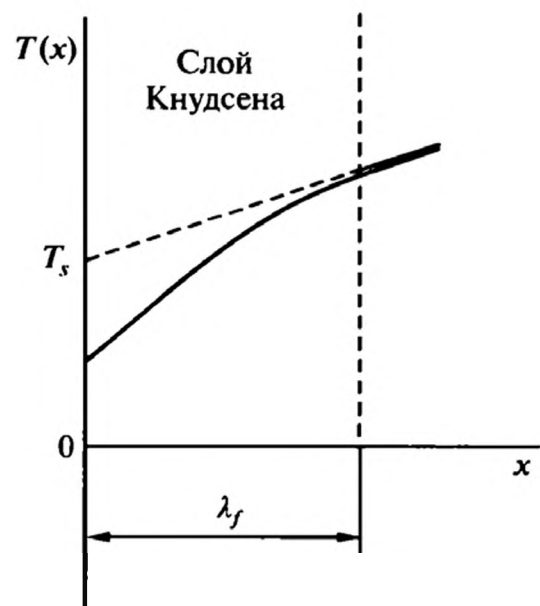


Рис. 14.11. Профиль температуры вблизи стенки



верхности режим переноса тепла изменяется. В системе имеются молекулы, падающие на поверхность и вылетающие с нее.

Для того чтобы мог осуществляться теплообмен между газом и твердым телом, температуры поверхности твердого тела, T_0 , и молекул газа непосредственно вблизи стенки должны различаться. Для нахождения профиля и температуры газа у стенки необходимо решать кинетическое уравнение Больцмана. Решение снова, как и в задаче о скольжении, приводит к достаточно сложному профилю температуры в слое Кнудсена. Учет этого профиля и различия температур стенки и газа в данном случае осуществляется через введение «скачка» температуры. Скачок температуры определяется по аналогии со скоростью скольжения, и его физический смысл ясен из рис. 14.11. По аналогии с коэффициентом скольжения вводится и коэффициент скачка температуры через соотношение:

$$T_s - T_0 = C_t \lambda_f \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0}. \quad (14.41)$$

Параметр C_t , называемый коэффициентом скачка температуры, также достаточно сложным образом зависит от характера взаимодействия молекул между собой и со стенкой. Для максвелловских молекул и диффузно-зеркального рассеяния на поверхности

$$C_t = \frac{15\sqrt{\pi}}{16} \frac{2 - \alpha}{\alpha} (1 + 0,162\alpha), \quad (14.42)$$

где мы ввели общепринятое обозначение α (вместо ϵ) для коэффициента аккомодации энергии, который, как это следует из физических соображений, характеризует скачок температуры.

14.4.3. Тепловое скольжение

Если градиент температуры направлен не по нормали, а вдоль поверхности, то возникает еще один нетривиальный эффект — скольжение газа вдоль поверхности. Появление этого эффекта также связано с наличием кинетического граничного слоя, однако его объяснение оказывается несколько более сложным. Для объяснения этого эффекта принципиально важным является факт формирования неравновесного распределения молекул газа по скоростям. Так, если в газе имеется тангенциальный к поверхности градиент температуры (примем для определенности, что он направлен вдоль оси z), то функция распределения принимает вид:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f^0(z, \mathbf{v}) \left(1 + \Phi_T(v) v_z \frac{d}{dz} \ln T \right), \quad (14.43)$$

где $f^0(z, \mathbf{v})$ — локальное максвелловское распределение (см. выражение (14.11)), в котором температура T является функцией z , а $\Phi_T(v)v_z$ — так

называемое решение Чепмена—Энскога (см. [2, 3, 35, 36]) задачи о теплопроводности, которое представляет собой неравновесную добавку к максвелловской функции распределения. Эта добавка пропорциональна длине свободного пробега молекул газа и определяет его коэффициент теплопроводности κ_g через соотношение:

$$\kappa_g = \int \left(\frac{mv^2}{2T} - \frac{5}{2} k_B \right) v_z^2 \Phi_T(v) f^0(v) dv. \quad (14.44)$$

Газ, обладающий функцией распределения (14.43), при наличии твердой поверхности оказывает на нее направленное воздействие: поток импульса молекул mv_z , передаваемый на стенку падающими молекулами, становится отличным от нуля и равным

$$\int_{v_x < 0} mv_x v_z f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{v} = \int_{v_x < 0} mv_x v_z f^0(z, \mathbf{v}) \Phi_T(v) v_z \frac{d \ln T}{dz} d\mathbf{v}. \quad (14.45)$$

Слагаемое, содержащее только максвелловскую функцию, зануляется из-за нечетности по v_z соответствующего подынтегрального выражения. Наличие нескомпенсированного потока импульса означает, что на твердую поверхность со стороны газа действует некоторая сила. Согласно третьему закону Ньютона и со стороны твердого тела на газ будет действовать такая же по величине сила. В результате (если твердое тело удерживается внешними силами) газ должен прийти в движение относительно стенки или (если твердое тело не удерживается внешними силами, а газ покоится) в движение придет твердое тело. Будем считать неподвижным твердое тело. Тогда в стационарном случае газ как целое придет в движение с некоторой постоянной скоростью u_T , которую можно оценить, записав функцию распределения для неоднородного движущегося газа в виде

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f^0(z, \mathbf{v}) \left(1 + \frac{mu_{Tz} v_z}{k_B T} + \Phi_T(v) v_z \frac{d \ln T}{dz} \right), \quad (14.46)$$

где связанная со скоростью u_{Tz} поправка возникает из разложения максвелловского распределения для движущегося со скоростью u газа, которое имеет вид:

$$f^0(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T_s} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{u})^2}{2k_B T}}, \quad (14.47)$$

в ряд по u . Тогда скорость движения газа находится из условия равенства нулю потока импульса со стороны газа на стенку

$$\begin{aligned} & \int_{v_x < 0} mv_x v_z f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{v} = \\ & = \int_{v_x < 0} mv_x v_z f^0(z, \mathbf{v}) \left[\frac{mu_{Tz} v_z}{k_B T} + \Phi_T(v) v_z \frac{d \ln T}{dz} \right] d\mathbf{v} = 0. \end{aligned} \quad (14.48)$$



Оценочную величину скорости теплового скольжения можно даже предугадать, если вспомнить, что этот эффект связан с конечностью длины свободного пробега, то есть

$$u_{Tz} \approx \lambda_f v_T \frac{d \ln T}{dz}, \quad (14.49)$$

где v_T — средняя тепловая скорость молекул.

Как и в случае задач об изотермическом скольжении и скачке температуры, при тепловом скольжении газа профиль скорости является достаточно сложным (рис. 14.12) и определяется совокупностью процессов, протекающих в кнудсеновском слое. При этом под скоростью теплового скольжения здесь также понимают экстраполированную из объема газа величину (напомним, что именно в этом случае при решении гидродинамических задач с граничными условиями скольжения получаются асимптотически правильные поля скорости). Аккуратный расчет скорости теплового скольжения дает для максвелловских молекул и диффузно-зеркальной модели рассеяния молекул следующее выражение:

$$u_T = K_{TS} \frac{\eta}{\rho} \nabla \ln T, \quad (14.50)$$

где η — вязкость газа; ρ — его плотность; K_{TS} — коэффициент теплового скольжения газа, равный

$$K_{TS} = \frac{3}{4}(1 + 0,5\epsilon), \quad (14.51)$$

где ϵ в данном случае снова коэффициент аккомодации тангенциального импульса.

Видно, что скорость движения газа направлена в сторону более высоких температур. Наоборот, при неподвижном газе, твердые тела (частицы) будут двигаться в холодную сторону (см. ниже). Этот эффект имеет важное прак-

тическое значение. Он, в частности, показывает, что если два сосуда, соединенные тонким капилляром, поддерживаются при разных температурах, то в них со временем установится различное давление (так называемая термомолекулярная разность давлений). Этот факт не согласуется с законом Паскаля о равенстве давлений

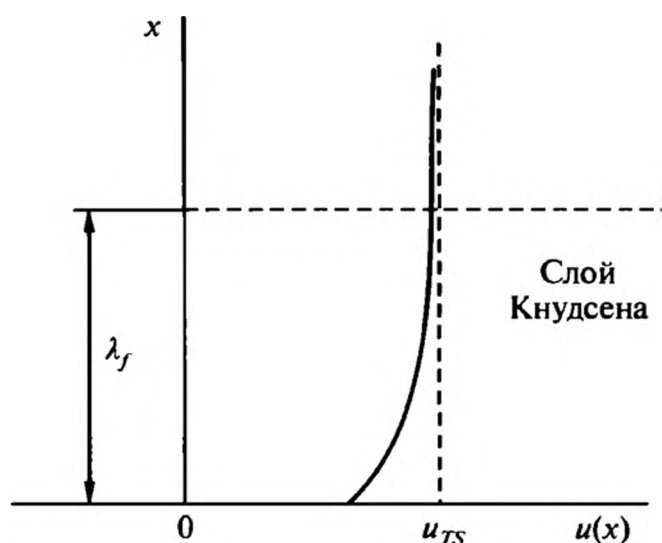


Рис. 14.12. Профиль скорости газа при тепловом скольжении

в сообщающихся сосудах, поскольку последний получен для равновесных систем и неявно предполагает равенство температур сосудов. Эффект темомолекулярной разности давлений используется, в частности, для создания молекулярных насосов. Как показывает практика, с его помощью можно достичь высокой степени разрежения, при этом требуется лишь поддерживать сообщающиеся сосуды при различных температурах.

Обратим внимание на одно важное обстоятельство. При стремлении коэффициента аккомодации к нулю скорость теплового скольжения не обращается в нуль, а выходит на конечное значение. Это обусловлено следующими причинами. Хотя при $\varepsilon \rightarrow 0$ передаваемый от неравновесного газа стенке импульс стремится к нулю, тем не менее стационарное значение скорости скольжения остается конечным из-за стремления к нулю коэффициента трения газа о стенку. При малом коэффициенте аккомодации стенка практически не искажает объемную функцию распределения молекул по скоростям, то есть кинетический граничный слой фактически исчезает. Это приводит к тому, что точно рассчитанный коэффициент скольжения (14.51) при $\varepsilon \rightarrow 0$ совпадает с коэффициентом, рассчитанным по оценочной формуле (14.48).

14.4.4. Диффузионное скольжение

При течении газовой смеси возможен еще один эффект скольжения, называемый диффузионным. Он проявляется, когда имеется тангенциальный к поверхности градиент концентраций компонентов смеси. Само собой разумеется, что в газовой смеси проявляются и все описанные выше кинетические эффекты, которые выражаются теми же соотношениями, но с более сложными кинетическими коэффициентами, зависящими от характеристик смеси. Механизм диффузионного скольжения во многом подобен механизму теплового скольжения. Здесь тоже при наличии тангенциального к поверхности градиента концентрации формируются неравновесные по скоростям функции распределения компонентов смеси

$$\begin{aligned} f_1(z, \mathbf{v}_1) &= f_1^0(z, \mathbf{v}_1) \left(1 + \Phi_{d1}(\mathbf{v}_1) v_{1z} \frac{dc}{dz} \right), \\ f_2(z, \mathbf{v}_2) &= f_2^0(z, \mathbf{v}_2) \left(1 + \Phi_{d2}(\mathbf{v}_2) v_{2z} \frac{dc}{dz} \right), \end{aligned} \quad (14.52)$$

где $f_1(z, \mathbf{v}_1)$, $f_2(z, \mathbf{v}_2)$ — функции распределения по скоростям молекул первого и второго сорта; $f_1^0(z, \mathbf{v}_1)$, $f_2^0(z, \mathbf{v}_2)$ — соответствующие локальные максвелловские функции распределения; $c = n_1/(n_1 + n_2)$; n_1 , n_2 — числа молекул первого и второго сорта в единице объема; $\Phi_{d1}(\mathbf{v}_1)$, $\Phi_{d2}(\mathbf{v}_2)$ — решения Чепмена—Энскога [36] задачи о диффузии. Здесь мы приняли, что градиент концентрации направлен вдоль оси z .



Из-за наличия неравновесных добавок к максвелловским функциям распределения возникает нескомпенсированный поток импульса со стороны диффундирующего газа на стенку. В результате при неподвижной стенке газовая смесь как целое приходит в движение со среднемассовой скоростью

$$\mathbf{u}_{DS} = K_{DS} D_{12} \nabla c, \quad (14.53)$$

где D_{12} — коэффициент взаимной диффузии компонентов смеси; K_{DS} — коэффициент диффузионного скольжения. Коэффициент диффузионного скольжения достаточно сложным образом зависит от характеристик компонентов смеси и параметров их взаимодействия с обтекаемой поверхностью. Один из результатов расчета (см. [37]) для максвелловских молекул и диффузно-зеркальной модели их рассеяния поверхностью (для близких значений масс m_i , диаметров d_i и коэффициентов аккомодации ε_i) таков:

$$K_{DS} = 0,949(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - 0,725 \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} - 0,596 \frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2}. \quad (14.54)$$

Как видно из выражения (14.54), направление скорости диффузионного скольжения сложным образом зависит от соотношения параметров компонентов смеси. Возможно движение как по градиенту, так и против градиента концентрации. Величины скорости диффузионного скольжения, как правило, существенно превосходят скорость теплового скольжения. Это связано в первую очередь с возможностью создания высоких градиентов концентрации компонентов смеси. Так же как и тепловое скольжение, диффузионное скольжение может вызывать разность давлений в сообщающихся сосудах, заполненных разными газами (диффузионный бароэффект), и вызывать движение частиц, погруженных в диффундирующую смесь (см. ниже). Оба эти эффекта находят разнообразное применение на практике.

Впервые задачу о течении неравновесного газа вблизи твердых поверхностей рассматривал Максвелл [7]. Он отметил разрывную природу функции распределения молекул вблизи обтекаемых поверхностей. При расчете коэффициентов он предполагал, что падающие на поверхность молекулы имеют функцию распределения, совпадающую с объемной. Этому приближению соответствует слой Кнудсена нулевой толщины. Тем не менее даже в такой грубой модели Максвелл получил довольно хорошую оценку для коэффициентов теплового и вязкого скольжений. Максвелловские значения коэффициентов скольжения следуют из точных выражений при стремлении коэффициента аккомодации к нулю, когда влияние кнудсеновского слоя на течение газа становится ничтожным. В дальнейшем эти расчеты были уточнены многими авторами [2, 3, 35, 37]. Современные методы позволяют не только измерять коэффициенты скольжения, но и определять структуру слоя Кнудсена [38]. Эффект скачка температуры был теоретически предсказан Смолуховским [39]. Первые экспериментальные исследования были выпол-

нены Лазаревым [40]. В [23, 41] дана подробная историческая справка и описаны основные экспериментальные методы определения скачка температуры. Экспериментальному исследованию скачка температуры уделяется наибольшее внимание, поскольку он играет важную роль в процессах теплообмена, которые встречаются в большом числе практических систем от бытовых термосов до космических аппаратов.

Диффузионное скольжение было открыто существенно позже, чем вязкое и тепловое скольжения и скачок температуры. Лишь в 1943 году в работе Крамерса и Кистемакера [42] было теоретически предсказано в рамках элементарного кинетического рассмотрения и затем экспериментально подтверждено наличие этого эффекта. В дальнейшем [3, 37] для его изучения были использованы те же теоретические приемы, что и для расчета эффектов скольжения простого газа.

14.5. ТЕРМО- И ДИФФУЗИОФОРЕЗ ЧАСТИЦ В ГАЗЕ

14.5.1. Формула Стокса

Эффекты скольжения играют важную роль в динамике коллоидных частиц. Прежде всего следует отметить, что эффект вязкого скольжения видоизменяет формулу Стокса для силы вязкого сопротивления движению сферы с постоянной скоростью. Поле течения и в случае наличия эффектов скольжения определяется из уравнений Стокса [43]:

$$\begin{aligned}\eta \Delta \mathbf{u} - \text{grad } p &= 0, \\ \text{div } \mathbf{u} &= 0,\end{aligned}\tag{14.55}$$

где Δ — лапласиан.

В системе сферических координат r, θ, φ с началом в центре сферы поле скоростей можно записать следующим образом [43]:

$$\begin{aligned}u_r &= U \cos \theta \left[1 - 2a \frac{R}{r} + 2b \frac{R^3}{r^3} \right]; \\ u_\theta &= U \sin \theta \left[1 - a \frac{R}{r} - b \frac{R^3}{r^3} \right],\end{aligned}\tag{14.56}$$

где R — радиус сферы; U — скорость ее движения. При этом сила, действующая на сферу, определяется выражением:

$$F_s = 8\pi a \eta R U.\tag{14.57}$$



Постоянные a и b находятся из граничных условий на поверхности сферы. Для непроницаемой сферы с учетом эффекта вязкого скольжения эти граничные условия принимают вид:

$$\begin{aligned} u_r|_{r=R} &= 0, \\ u_\theta|_{r=R} &= C_m \lambda_f \frac{\partial u_\theta}{\partial r}. \end{aligned} \quad (14.58)$$

Расчет силы сопротивления с этими граничными условиями приводит к следующему выражению для силы [43]:

$$F_S = -6\pi\eta R U \frac{1 + 2C_m \text{Kn}}{1 + 3C_m \text{Kn}}, \quad (14.59)$$

где $\text{Kn} = \lambda_f/R$ — число Кнудсена. Видно, что поправки на скольжение являются заметными, когда длина свободного пробега становится сопоставимой с размером сферы. Обычно эти поправки необходимо учитывать при описании движения аэрозольных частиц размером в несколько микрон. Для малых чисел Кнудсена выражение (14.55), как нетрудно видеть, переходит в хорошо известную формулу Стокса [27].

14.5.2. Термофорез частиц

Если эффект вязкого скольжения вносит лишь поправку в формулу Стокса, то тепловое и диффузионное скольжения порождают принципиально новые эффекты — термофорез и диффузиофорез частиц. Остановимся подробно на термофорезе частиц. Суть его состоит в следующем. Если в газ, где с помощью внешних источников поддерживается малый градиент температуры, поместить постороннее тело (сферу), то, несмотря на отсутствие внешних сил, тело придет в движение с установившейся скоростью, пропорциональной градиенту температуры и направленной в ту же сторону, что и поток тепла, обусловленный теплопроводностью газа. В рамках классической гидродинамики скорость движения тела, помещенного в неравномерно нагретый газ, будет отличной от нуля только при наличии внешних сил. Впервые ненулевой результат был получен в работе Эпштейна [44], который при постановке граничных условий на поверхности тела принял во внимание эффект теплового скольжения. С учетом эффекта теплового скольжения граничное условие (14.58) для тангенциальной скорости выглядит теперь таким образом (вязкое скольжение вносит поправки к полученному ниже выражению для скорости термофореза):

$$u_\theta|_{r=R} = K_{TS} \frac{\eta}{\rho T} \frac{\partial T}{R \partial \theta}. \quad (14.60)$$

Если воспользоваться известным [45] полем температуры для шара, помещенного в неоднородную среду, в которой поддерживается постоянный градиент температуры $\nabla_\infty T$:

$$T_i = \frac{3\kappa}{\kappa_i + 2\kappa} \nabla_\infty T \cdot \mathbf{r},$$

$$T = T_0 + \nabla_\infty T \cdot \mathbf{r} + \frac{\kappa - \kappa_i}{\kappa_i + 2\kappa} \frac{R^3}{r^3} \nabla_\infty T \cdot \mathbf{r},$$
(14.61)

где T_i — температура шара; T — температура газа; κ — теплопроводность газа; κ_i — теплопроводность шара; T_0 — средняя температура, граничными условиями (14.58), (14.60), то в отсутствие внешней силы ($a = 0$) легко найти установившуюся скорость, с которой шар будет двигаться в поле градиента температуры (скорость термофореза):

$$U_T = -K_{TS} \frac{\eta}{\rho T} \frac{2\kappa}{\kappa_i + 2\kappa} \nabla_\infty T.$$
(14.62)

Как видно из формулы (14.62), взвешенные в газе частицы движутся противоположно направлению градиента температуры в газе.

Формула (14.62) получена для случая, когда длина свободного пробега молекул газа существенно меньше радиуса шара (крупные частицы). Если выполняется противоположное условие ($R \ll \lambda$), то на тело, помещенное в неоднородный по температуре газ, также действует термофоретическая сила. Ее появление связано с упоминавшимся выше формированием неравновесного распределения молекул газа по скоростям. Если воспользоваться неравновесной функцией распределения (14.43) и подсчитать импульс, передаваемый сфере со стороны неоднородно нагретого газа, то можно прийти к следующему выражению [45] для скорости термофореза мелких частиц:

$$U_T = -\frac{3}{4(1 + \pi\epsilon/8)} \frac{\eta}{\rho} \frac{\nabla_\infty T}{T_0},$$
(14.63)

где ϵ — коэффициент аккомодации тангенциального импульса.

Мелкие частицы, как и крупные, за счет термофоретического движения смещаются в более холодную область. Этот эффект позволяет, пропуская частицы в плоском канале, стенки которого поддерживаются при разных температурах, осаждать их на холодную стенку, то есть очищать газ от взвешенных частиц. Можно применить этот эффект и противоположным образом: если нагретое тело поместить в холодный газ, то частицы термофоретической силой будут отталкиваться от него, то есть можно предотвратить осаждение частиц (пыли) на твердые поверхности. Это явление иногда используется при создании микроэлектронных устройств, когда осаждение пылевых частиц может привести к нарушению работоспособности элементов микроэлектроники: сборка микроэлементов производится при



повышенных температурах, обеспечивающих эффективное отталкивание от них частиц.

Следует отметить, что, как показывает сравнение формул (14.62) и (14.63), скорость термофореза крупных частиц существенно меньше скорости термофореза мелких частиц. Она меньше примерно в κ/κ_i раз. Поскольку теплопроводность конденсированной фазы заметно выше теплопроводности газа, различие скоростей оказывается очень сильным. На практике, однако, такого резкого различия для частиц микронного и субмикронного размеров не наблюдается. Это связано с тем, что формула (14.62) представляет собой первое приближение по числу Кнудсена. При очень малых значениях отношения κ/κ_i необходимо учитывать поправки следующего приближения по числу Кнудсена, которые вносят значительный вклад. И существенное различие скоростей мелких и крупных частиц наблюдается только при очень малых значениях числа Кнудсена (для крупных частиц). Числом Кнудсена фактически и определяется отношение скоростей крупных и мелких частиц.

На рис. 14.13 в качестве иллюстрации к сказанному приведены зависимости скорости термофореза от числа Кнудсена. По оси ординат для удобства здесь отложена величина

$$U_T^* = -U_T / \left[\frac{\eta}{\rho T} \frac{2\kappa}{\kappa_i + 2\kappa} \nabla_\infty T \right],$$

которая в качестве предела при числе Кнудсена, стремящемся к нулю, имеет величину K_{TS} . Поскольку при малых числах Кнудсена скорость термофореза определяется формулой (14.62), то этот предел является обязательным для всех теоретических моделей. К этому же пределу должны в принципе стремиться и экспериментальные данные. Как видно из рисунка, выход на предельное выражение (14.62) действительно происходит при очень малых значениях числа Кнудсена, если не предполагать наличия систематических ошибок в эксперименте. Фактически приведенные экспериментальные данные скорее всего относятся к области промежуточных, а не малых чисел Кнудсена.

Современное состояние теории термофореза и имеющиеся экспериментальные данные представлены в обзоре [50].

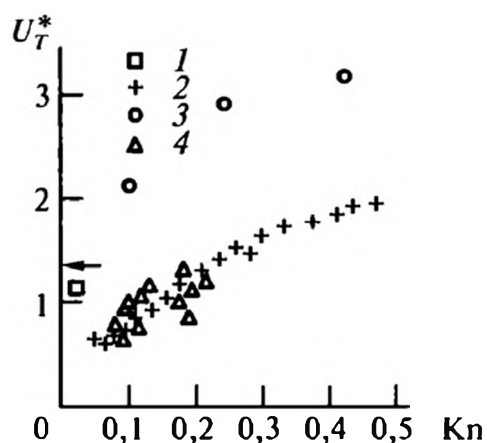


Рис. 14.13. Зависимость приведенной скорости термофореза от числа Кнудсена для капель масла (1 — [46]; 2 — [47]; 3 — [48]; 4 — [49]) в воздухе (1, 3, 4) и в азоте (2). Стрелкой указано предельное значение для $K_{TS} = 1,18$

14.5.3. Диффузиофорез частиц

Диффузиофорез — движение частиц в неоднородной по концентрации газовой смеси в отсутствие внешней силы — был теоретически предсказан и открыт экспериментально значительно позже явления термофореза. Причем первоначально этот эффект был предсказан [51] для мелких частиц, размер которых меньше длины свободного пробега, и спустя несколько лет — для крупных частиц [52]. Эффект диффузиофореза во многом подобен эффекту термофореза. В случае мелких частиц движение в поле градиента концентрации связано с неравновесной природой функции распределения (14.52). Прямой подсчет потока импульса на частицу показывает, что при неравновесной функции распределения (14.52) он отличен от нуля. В результате частица приходит в движение, установившаяся скорость которого определяется в первом приближении выражением:

$$U_D = \frac{\sqrt{m_1 m_2}}{\rho} \frac{\sqrt{m_1} (1 + \pi \epsilon_1 / 8) - \sqrt{m_2} (1 + \pi \epsilon_2 / 8)}{c \sqrt{m_1} (1 + \pi \epsilon_1 / 8) + (1 - c) \sqrt{m_2} (1 + \pi \epsilon_2 / 8)} D_{12} \nabla_{\infty} c, \quad (14.64)$$

где $\nabla_{\infty} c$ — заданный градиент концентрации смеси вдали от частицы; m_1 и m_2 — массы молекул первого и второго компонентов; ϵ_1, ϵ_2 — их коэффициенты аккомодации импульса; ρ — плотность смеси. Более точное выражение для скорости диффузиофореза в пределе больших чисел Кнудсена приведено в [51].

В случае крупных частиц диффузиофорез связан с эффектом диффузионного скольжения. Предварительно решив задачу о диффузии в смеси при наличии непроницаемой сферической частицы, можно получить распределение концентрации в газе:

$$c = c_0 + \nabla_{\infty} c \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2} R^3 \frac{\nabla_{\infty} c \cdot \mathbf{r}}{r^3}. \quad (14.65)$$

Далее решение задачи о диффузиофорезе аналогично решению задачи о термофорезе крупных частиц: надо заменить граничное условие (14.60) на условие скольжения для среднemasсовой скорости газовой смеси:

$$u_{\theta}|_{r=R} = K_{DS} D_{12} \frac{\partial c}{R \partial \theta}. \quad (14.66)$$

Тогда несложный расчет приводит к следующему выражению для скорости диффузиофореза крупных аэрозольных частиц:

$$U_D = -K_{DS} D_{12} \nabla_{\infty} c. \quad (14.67)$$

И коэффициент диффузионного скольжения, и комбинация, входящая в формулу (14.64) для скорости диффузиофореза мелких частиц, достаточно сложным образом зависят от параметров газовой смеси и характера взаимодействия молекул с поверхностью. В отличие от скорости термофореза, на-

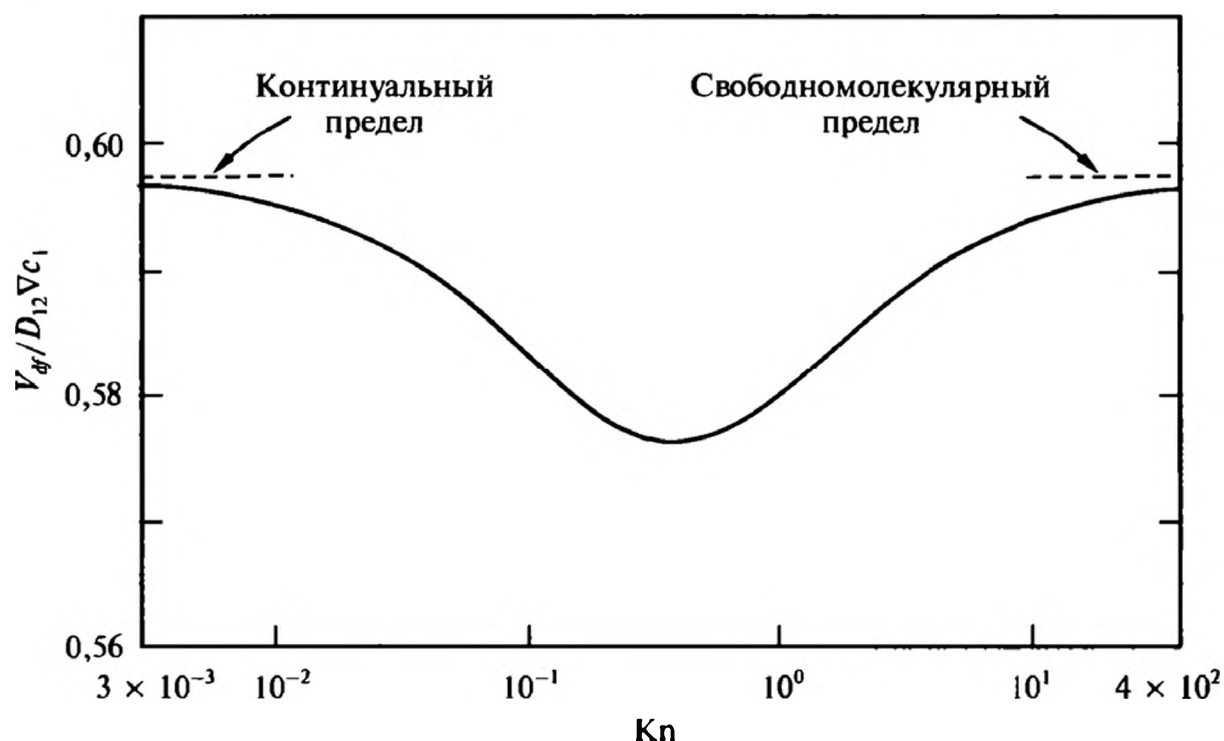


Рис. 14.14. Типичная зависимость скорости диффузиофореза от числа Кнудсена [53]

правление скорости диффузиофореза без знания конкретных значений указанных параметров заранее предсказать нельзя. Оценки показывают, что коэффициент диффузионного скольжения может составлять несколько десятых для типичных газовых смесей. По абсолютной величине скорости диффузиофореза крупных и мелких частиц имеют один и тот же порядок величины, который определяется и градиентом концентрации, и коэффициентом диффузии. На рис. 14.14 показан типичный ход скорости диффузиофореза как функции числа Кнудсена, полученный при расчете скорости диффузиофореза по описанной в [53] методике. При смене компонентов смеси зависимость скорости диффузиофореза от числа Кнудсена радикальных изменений не претерпевает. Возможны лишь слабые отклонения от представленной на рис. 14.14 зависимости.

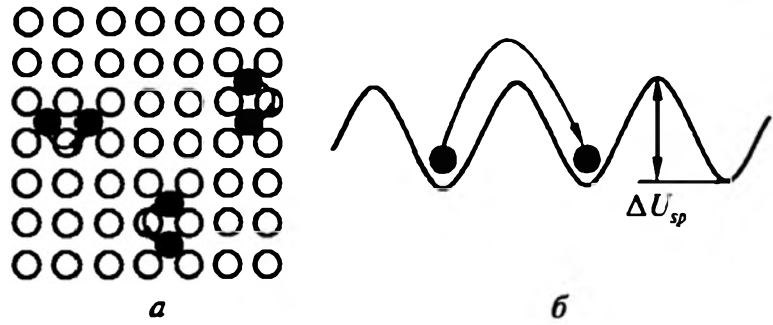
Так же как явление термофореза, диффузиофорез можно использовать для очистки газа от взвешенных частиц. Для этого необходимо создать градиент концентрации, направленный поперек газового потока, что приведет к выносу частиц из потока за счет диффузиофоретической силы.

14.6. ДИФФУЗИЯ ПО ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

14.6.1. Самодиффузия адатомов

Самодиффузией называют тепловое движение одиночных атомов. Самодиффузия определяет и диффузионный перенос при наличии градиента концентрации атомов. При перемещении одиночных атомов, осажденных на поверхность кристалла, обычно предполагается, что они движутся в периодическом потенциале (рис. 14.15). При этом принимается, что в

Рис. 14.15. Модель диффузии атомов по поверхности (а) и профиль поверхностного потенциала (б)



течение достаточно длительного (по микроскопическим масштабам) времени адатомы колеблются вблизи дна локального потенциального минимума. Переход в соседнюю потенциальную яму происходит после того, как адатом за счет обмена энергией с кристаллом приобретет кинетическую энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера. Такое движение адатомов может быть описано в терминах теории переходных состояний, согласно которой [54] частота прыжков определяется выражением:

$$\nu = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{\Delta F_p}{k_B T}\right), \quad (14.68)$$

где ΔF_p — разность свободных энергий для состояний на вершине потенциального барьера и в области минимума. Разбивая свободную энергию стандартным образом на энергетический и энтропийный вклады, представляем частоту прыжков в виде

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right), \quad (14.69)$$

где

$$\nu_0 = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{\Delta S_p}{k_B T}\right)$$

есть величина порядка частоты колебаний адатома в потенциальной яме; E_b — высота энергетического барьера или энергия активации диффузии. Типичное значение частоты составляет 10^{12} – 10^{13} с⁻¹.

Принимая длину прыжка адатома равной периоду поверхностного потенциала, l_p , можно записать для коэффициента поверхностной диффузии следующее выражение:

$$D_s = l_p^2 \nu = l_p^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) = D_s^0 \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right), \quad (14.70)$$

где параметр D_s^0 обычно называют предэкспоненциальным множителем коэффициента диффузии.

Для практических целей важную роль играет температурная зависимость коэффициента диффузии. Эта же зависимость позволяет из экспериментов



определить и предэкспоненциальный множитель, и энергию активации диффузии. Для однозначного нахождения этих величин необходимо, чтобы они сами были независимыми от температуры. Остановимся на этом вопросе чуть более подробно.

Высота потенциального барьера E_p равна разности между энергиями частиц в точках максимума и минимума потенциальной энергии. Эта разность не равна просто высоте потенциального барьера. При конечной температуре адатом не располагается на дне потенциальной ямы, поскольку у частицы имеется конечная кинетическая энергия, представляющая собой энергию малых колебаний. По этой причине

$$E_p = \Delta U_{sp} + E_{vib},$$

где ΔU_{sp} — высота потенциального барьера; E_{vib} — разность колебательных энергий в максимуме и минимуме потенциала. Последняя величина может зависеть от температуры, поскольку от температуры зависит энергия колебаний адатомов. Определенный вклад здесь вносят и собственные колебания кристаллической решетки твердого тела. Однако, как показывают экспериментальные данные и данные численного моделирования поверхностной диффузии, обычно $\Delta U_{sp} \gg E_{vib}$, что позволяет пренебречь температурной зависимостью E_p , особенно если измерения проводятся при низких температурах.

Строго говоря, от температуры может зависеть и длина прыжка молекул l_p . Эта зависимость определяется двумя факторами. Во-первых, с ростом температуры увеличивается вероятность перескока молекул через один из минимумов, то есть в процессе диффузии адатом может перескочить через ближайший минимум и попасть сразу в следующий за ближайшим минимумом. Во-вторых, вследствие теплового расширения кристалла расстояние между минимумами увеличивается. Таким образом, с ростом температуры параметр l_p увеличивается. Однако, как показывают оценки, эта температурная зависимость является достаточно слабой на фоне зависимости, предсказываемой формулой (14.70), поэтому при не очень высоких температурах ее также можно пренебречь.

Наконец, рассмотрим температурную зависимость величины ν_0 . Для энтропийного фактора можно написать [55]

$$\exp\left(-\frac{\Delta S_p}{k_B T}\right) = \frac{Z_{tr}}{Z_{min}}, \quad (14.71)$$

где Z_{tr} и Z_{min} — статистические суммы для адатомов, находящихся в области максимума и минимума поверхностной потенциальной энергии. В свою очередь [55]

$$\frac{Z_{tr}}{Z_{min}} = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi\nu_{vib}\hbar}{k_B T}\right) \approx \frac{2\pi\nu_{vib}\hbar}{k_B T}, \quad (14.72)$$

где ν_{vb} — частота колебаний адатома в потенциальной яме. Отсюда сразу получаем, что $\nu_0 \approx \nu_{vb}$. Это означает, что в пренебрежении температурного искажения поверхностного потенциала параметр ν_0 можно считать не зависящим от температуры.

Таким образом, исследование температурной зависимости коэффициента самодиффузии адатомов позволяет с хорошей степенью точности определять энергию активации диффузии и предэкспоненциальный множитель.

14.6.2. Анизотропия диффузии

Как уже неоднократно отмечалось выше, поверхность кристалла может быть анизотропной. Это означает, что коэффициенты диффузии по разным направлениям могут быть различны. Различие коэффициентов определяется двумя факторами — различием длин прыжков по разным направлениям и различием энергий активации диффузии. Если первый фактор не очень сильно влияет на коэффициент диффузии, то второй фактор может привести к существенному различию коэффициентов диффузии для перемещения по разным направлениям. Особенно существенен этот фактор для низких температур, поскольку коэффициент диффузии экспоненциальным образом зависит от энергии активации. Сказанное говорит о том, что в общем случае коэффициент диффузии по поверхности кристаллов является двумерным тензором.

Различие значений коэффициентов диффузии на поверхности кристалла приводит к ряду эффектов, обнаруженных в эксперименте. Очевидным является различие в скорости переноса адатомов по разным направлениям. Более тонкие эффекты связаны, например, с анизотропией роста кластеров при гетерогенной нуклеации. Другие, более тонкие проявления анизотропии диффузии обсуждаются в [56]. Мы их не будем рассматривать здесь, а обратим внимание на следующее важное обстоятельство.

Анизотропия поверхности может быть обусловлена не только анизотропией кристаллической решетки. Она может быть связана и с ориентацией поверхности относительно кристаллической решетки. Уже отмечалось, что при определенной ориентации поверхности на ней может формироваться система террас (рис. 14.16). Тогда поверхность становится также анизотропной, и скорости переноса вдоль террас или по нормали к ним могут существенно различаться, поскольку в последнем случае адатомам приходится «забираться» на террасы, что может увеличить эффективную энергию активации диффузии. При этом следует отметить, что скорость диффузии в противоположных на-

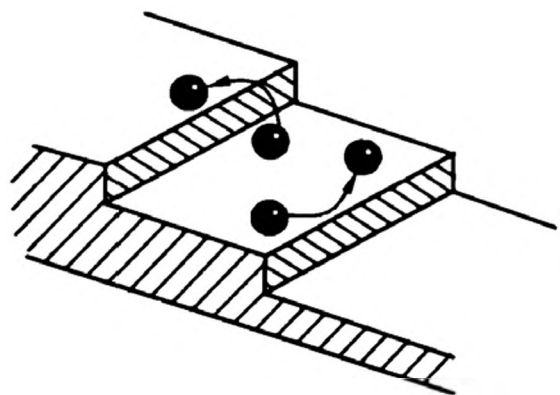


Рис. 14.16. Диффузия по поверхности с террасами



правлениях по нормали к террасам, естественно, будет одной и той же: здесь адатомам просто приходится «забираться» на одну и ту же высоту по «склонам» разной крутизны, поэтому, в частности, одинаковой будет эффективная энергия активации диффузии. Легко понять, что одинаковыми будут и другие эффективные параметры, определяющие величину коэффициента диффузии.

14.6.3. Диффузия при высоких степенях заполнения поверхности

Выше мы предполагали, что при диффузии по поверхности взаимодействием между адсорбированными атомами можно пренебречь. Это справедливо при низких степенях заполнения поверхности. Когда же степень заполнения оказывается высокой, взаимодействие между адатомами начинает оказывать существенное влияние на диффузионный процесс. Здесь проявляются несколько факторов. Во-первых, увеличивается частота столкновений между адатомами, во-вторых, из-за наличия градиента концентрации адатомов на поверхности поверхность как бы становится анизотропной для них. Кроме того, на коэффициент диффузии может оказать влияние на изменение высоты активационного барьера, связанное со взаимодействием адатомов между собой. Все эти факторы следует учитывать при рассмотрении диффузии адатомов в плотных адсорбционных слоях. Нужно также отметить, что для адсорбционных слоев с высокой степенью заполнения необходимо учитывать различие в коэффициентах самодиффузии и диффузии адатомов. Это различие будет пояснено чуть ниже.

Начнем с рассмотрения коэффициента самодиффузии. При самодиффузии в системе отсутствуют градиенты концентрации, поэтому ряд влияющих на диффузию факторов не появляется. Наиболее существенное влияние на коэффициент самодиффузии оказывают межатомные столкновения. Учесть влияние межатомных столкновений на коэффициент самодиффузии можно в рамках кинетической теории, что было сделано в [57, 58]. Не вдаваясь в детали вычислений, приведем окончательный результат

$$D_s = D_0 \frac{1 - \theta}{1 + (\tau_a - 1)\theta}, \quad (14.73)$$

где θ — степень заполнения поверхности;

$$\tau_a = v_T \tau_r / d_m,$$

а τ_r — время релаксации адатомов за счет их взаимодействия с твердой подложкой.

Выражение (14.73) показывает, что с увеличением степени заполнения поверхности коэффициент самодиффузии падает, что является достаточно

очевидным, поскольку увеличение числа межатомных столкновений способствует замедлению скорости миграции частиц по поверхности.

Теперь перейдем к рассмотрению диффузии при наличии градиента концентрации адатомов. Заметим прежде всего, что коэффициент самодиффузии связан через соотношение Эйнштейна с подвижностью частиц

$$\mu_{ad} = D_s / k_B T.$$

Подвижность частиц задает скорость их перемещения при наличии внешней силы. Если у нас есть градиент концентрации адатомов или градиент их двумерного давления, то коэффициент самодиффузии будет определять скорость перемещения под действием градиента (поверхностного) давления, который фактически совпадает со средней силой, действующей на частицы, то есть диффузионный поток можно записать в виде

$$J_D = - \frac{D_s}{k_B T} \frac{dp_s}{dz}, \quad (14.74)$$

где z — некоторое выделенное направление.

Обычный коэффициент диффузии характеризует скорость переноса молекул под действием градиента концентрации частиц, в данном случае поверхностной,

$$J_D = -D_p \frac{dc_s}{dz}. \quad (14.75)$$

При высоких степенях заполнения поверхностное давление и концентрацию можно связать соотношением (аналог уравнения Ван-дер-Ваальса):

$$p_s = \frac{c_s k_B T}{1 - \sigma_m c_s}, \quad (14.76)$$

где σ_m — площадь сечения адатомов.

Сравнивая выражения (14.74) и (14.75) с учетом соотношения (14.76), получаем связь между коэффициентом диффузии и самодиффузии ($\theta = \sigma_m c_s$)

$$D_p = D_s \frac{1}{(1 - \theta)^2}. \quad (14.77)$$

Комбинируя выражения (14.73) и (14.74), получаем следующую зависимость коэффициента диффузии частиц от степени заполнения при высоких ее значениях:

$$D_p = D_0 \frac{1}{(1 - \theta)}. \quad (14.78)$$

Из этого выражения видно, что с ростом степени заполнения скорость диффузионного переноса возрастает, несмотря на увеличение частоты столк-

новений между адатомами. Увеличение скорости переноса обусловлено тем, что адатомы «выталкивают» друг друга из области повышенной концентрации в область пониженной концентрации за счет силового взаимодействия между ними. То есть появляется как бы некоторая эффективная сила, обусловленная коллективным взаимодействием адатомов и способствующая их переносу в область пониженной концентрации. Такое увеличение скорости переноса адатомов действительно наблюдалось в эксперименте [59].

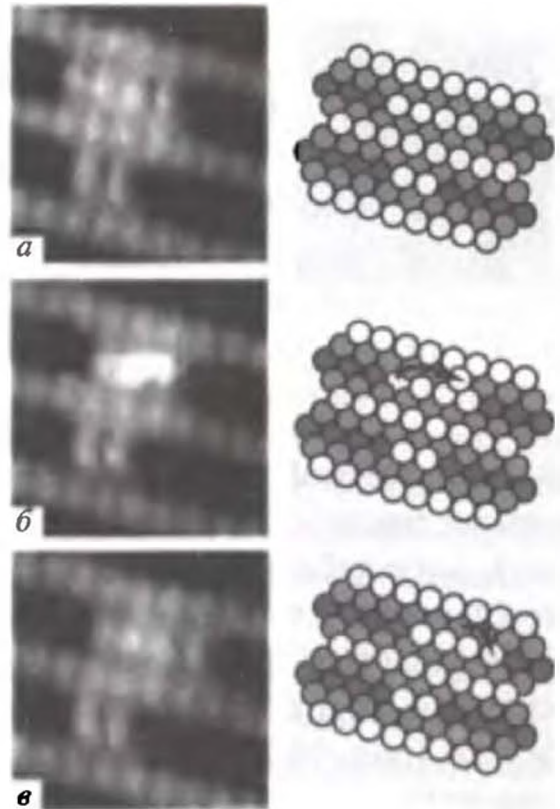
14.7. МИГРАЦИЯ КЛАСТЕРОВ ПО ПОВЕРХНОСТИ

Наибольший интерес при исследовании миграции кластеров по поверхности представляют металлические системы. Это связано с необходимостью понимания этих процессов при росте металлических пленок и в процессах спекания. Уже достаточно давно (см. [60]) было установлено, что по подложкам могут диффундировать и довольно крупные двумерные металлические кластеры. Это заставляет радикально пересмотреть механизм роста пленок, поскольку традиционные модели обычно предполагают, что кластеры из нескольких атомов неподвижны на подложках. Движение кластеров в некоторых случаях является лимитирующим фактором синтеза наноструктурированных элементов и материалов. С развитием методов сканирующей туннельной микроскопии и особенно полевой ионной микроскопии удалось достичь значительного прогресса в изучении миграции малых кластеров по подложкам. Оказалось, что движение по поверхности металла характеризуется большим разнообразием механизмов, определяемых структурой подложки, размером кластера, температурой и типом металла. Ниже мы приведем некоторые примеры, наиболее ярко иллюстрирующие наблюдаемые в эксперименте особенности миграции кластеров по подложкам. Детальное теоретическое описание кинетики миграции кластеров потребовало бы слишком много времени и места, поэтому мы ограничимся лишь качественным рассмотрением механизмов их движения. Следует также отметить, что во многих случаях механизм движения кластеров все еще не выяснен окончательно.

14.7.1. Одномерные кластеры

Одномерные кластеры могут быть получены осаждением паров на сильно анизотропные подложки. Типичным примером такой подложки является поверхность Pt(110)—(1 × 2), которая представляет собой плотную упаковку атомов платины с отсутствующим каждым вторым рядом. В результате на этой поверхности имеются одномерные бороздки, разделенные плотными рядами атомов Pt. При осаждении на эту поверхность атомов платины они группируются в линейные кластеры, содержащие 3—6 атомов,

Рис. 14.17. Восстановление изображения сканирующего туннельного микроскопа, полученного при исследовании одномерной диффузии кластеров [61]



локализованных в бороздках. Миграция таких кластеров была исследована, например, в работе [61] методом сканирующей туннельной микроскопии. Анализ температурной зависимости коэффициента диффузии кластеров показал, что их миграция протекает по необычному механизму. Он отличается от наблюдаемой для двумерных кластеров миграции атомов по периметру (см. ниже), поскольку выход на «периметр» в данном случае блокируется атомами подложки. Прямое наблюдение и полученные значения энергии активации диффузии говорят о том, что перемещение кластера идет таким образом. Крайний атом кластера переходит на позицию, соответствующую следующей кристаллической плоскости (рис. 14.17), «забираясь» на остаток кластера, проходит вдоль него до второго края и там опускается в бороздку. Этот механизм подтверждается более высоким (примерно на 0,1 эВ) значением энергии активации диффузии для одномерных кластеров по сравнению с энергией активации диффузии одиночных атомов.

14.7.2. Малые двумерные кластеры

Необычным является и поведение двумерных кластеров. Наиболее неожиданные результаты были получены [62, 63] при исследовании миграции кластеров Ir на поверхности $\text{Ir}(111)$. Мы рассмотрим эти результаты как основу для анализа движения двумерных кластеров вообще. Использование полевой ионной микроскопии в [62, 63] позволило практически визуализировать движение двумерных кластеров.

Прежде всего следует отметить, что механизм диффузии кластеров оказался существенным образом зависящим от числа атомов в нем. В особую категорию попадают кластеры с числом атомов, полученным из соотношения:

$$n_c = 1 + 3x(x - 1), \quad x = 2, 3, \dots \quad (14.79)$$

Кластеры с таким числом атомов формируют плотную гексагональную структуру (рис. 14.18) и обладают повышенной устойчивостью (такие кластеры будем условно называть компактными). Форма кластеров с числом атомов, не удовлетворяющим соотношению (14.79), является достаточно произвольной и зависящей от времени.

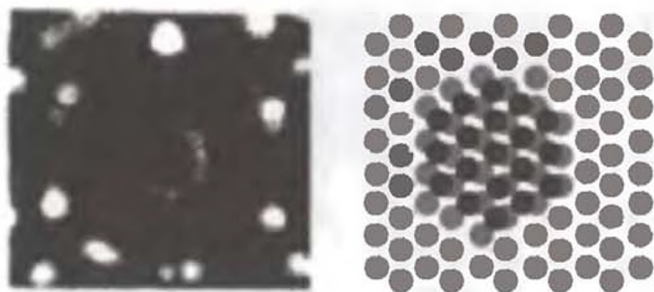


Рис. 14.18. Гексагональный кластер Ir_{19} на поверхности $\text{Ir}(111)$ [62]

Во всех случаях движение кластеров подчиняется соотношению Эйнштейна с коэффициентом диффузии, зависящим от температуры стандартным образом:

$$D = D_0 \exp(-E_D/k_B T).$$

В процессе диффузии кластеры не теряют атомов (если температура не достигает некоторого критического значения, при котором кластер «испаряется»), хотя наблюдается интенсивное движение атомов внутри него. Для некомпактных кластеров перемещение связано с движением атомов по периметру кластера (рис. 14.19). Совершенно по-другому ведут себя компактные кластеры. В процессе движения по поверхности они не изменяют своей формы (рис. 14.20). Но что еще более удивительно, характеристики диффузионного процесса для компактных и некомпактных кластеров существенно различаются.

Рис. 14.19. Перемещение кластера Ir_{36} по поверхности $\text{Ir}(111)$ [62]

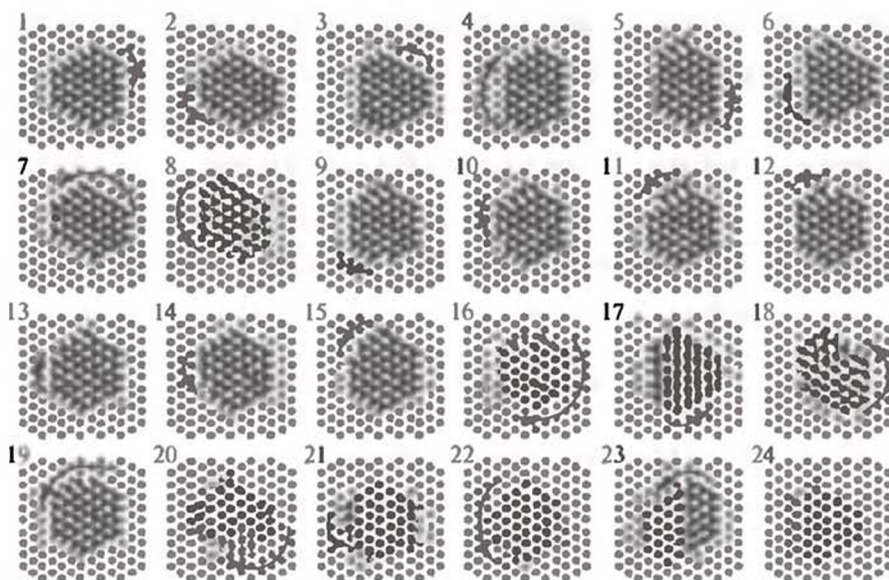
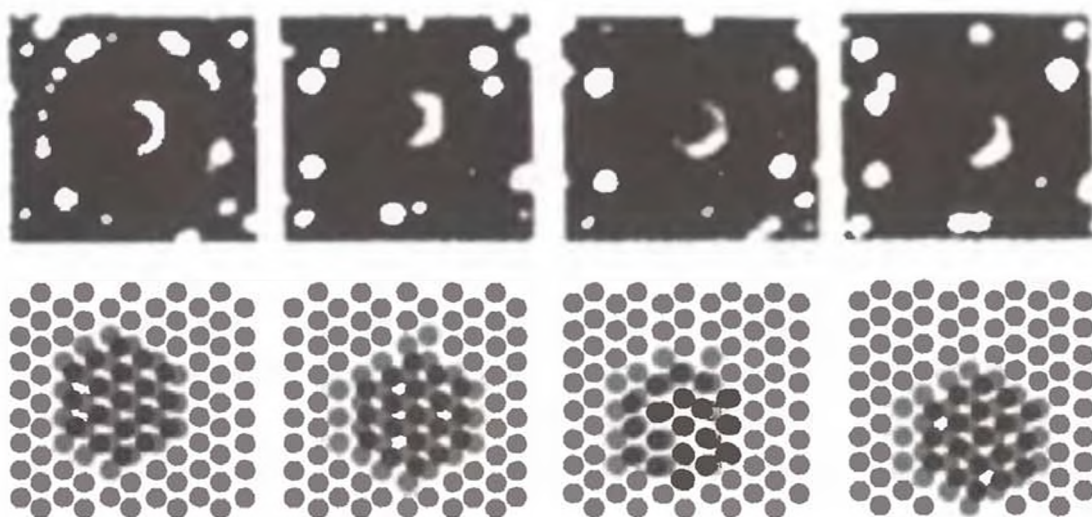


Рис. 14.20. Компактный кластер Ir_{19} , движущийся по поверхности $\text{Ir}(111)$ [62]



В экспериментах [62, 63] было показано, что предэкспоненциальный фактор D_0 для кластеров, содержащих 18 и 19 атомов, различается на величину порядка 10^3 , причем у большего кластера он оказывается выше. Для компактных кластеров, содержащих 19 атомов, значительный вклад в диффузионный процесс вносят «длинные» прыжки, и это при том, что длинные прыжки практически не наблюдаются при диффузии даже одиночных атомов. Такое движение компактных кластеров названо «планированием». Более того, было установлено, что большое значение предэкспоненциального фактора не коррелирует с наличием длинных прыжков: для компактных кластеров I_7 , предэкспоненциальный фактор является большим, однако длинные прыжки у этих кластеров практически не наблюдаются. Данные «аномалии» в диффузии компактных кластеров все еще обсуждаются в научной литературе, мы приведем одно из возможных объяснений, предложенное в работе [64].

Поскольку компактный кластер движется как целое, его можно рассматривать как жесткую частицу, обладающую внутренними степенями свободы. Центр масс такого кластера также движется в периодическом потенциале, высота которого зависит от внутреннего состояния кластера и потому осциллирует во времени. При усреднении по внутренним степеням свободы кластера высота потенциального барьера во взаимодействии кластер/подложка может быть сведена к виду

$$V_{cl} = NV_{at} - \delta V_{stat} - \delta V_{din}^* (N) k_B T, \quad (14.80)$$

где N — число атомов в кластере; V_{at} — высота барьера для одиночного атома; δV_{stat} — изменение высоты, связанное со взаимодействием атомов в кластере между собой и с различием постоянных решетки кластера и подложки. Третье слагаемое обусловлено тепловым движением атомов в кластере, за счет которого кластер как бы «приподнимается» в потенциальной яме, — это своего рода энтропийный эффект. Третье слагаемое не дает вклада в энергию активации, поскольку оно пропорционально температуре и влияет лишь на предэкспоненциальный множитель

$$D_{0cl} \propto \exp(\delta V_{din}^*).$$

Наличие этого фактора объясняет резкое увеличение предэкспоненциального множителя для компактных кластеров.

Появление же длинных прыжков трактуется следующим образом. Кластер, получивший энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера, в процессе движения испытывает «трение» о подложку, то есть теряет эту энергию. Потеря энергии кластером может произойти только за счет возбуждения фононов в подложке. Для одиночных атомов все фононные моды могут внести вклад в релаксацию кинетической энергии. Для крупных кластеров это уже не так. Наиболее «энергоемкие» коротковолновые фононы могут взаимодействовать только с внутренними степенями клас-

тера, но не с кластером как целым. Кластер как целое интенсивно взаимодействует только с длинноволновыми фононами, и граничная длина волны фононов для этого взаимодействия увеличивается с размером кластера. В результате время релаксации кинетической энергии кластера существенно увеличивается и он может «перелететь» по инерции ближайшую потенциальную яму, увеличивая эффективную длину прыжка. Приведенные в [64] оценки показывают, что для кластеров I_7 и I_{19} значения времен релаксации различаются примерно в два раза, что соответствует приблизительно такому же изменению геометрических размеров кластеров и соответствующих длин прыжков.

14.7.3. Большие двумерные кластеры

Способность к миграции по подложкам проявляют и достаточно большие кластеры, содержащие до 1000 атомов. Впервые способность мигрировать для больших кластеров была продемонстрирована в [65]. В этой работе методом сканирующей туннельной микроскопии исследовалась миграция кластеров серебра по поверхности $Ag(100)$. Число атомов в кластерах варьировалось от 100 до 720. Исследования показали, что среднеквадратичное смещение кластеров следует закону Эйнштейна, с помощью которого находился их коэффициент диффузии. На рис. 14.21 представлена зависимость коэффициента диффузии от числа атомов в кластере. Видна достаточно слабая его зависимость от размера кластера. Она примерно следует соотношению $D \propto N^{-0.5}$.

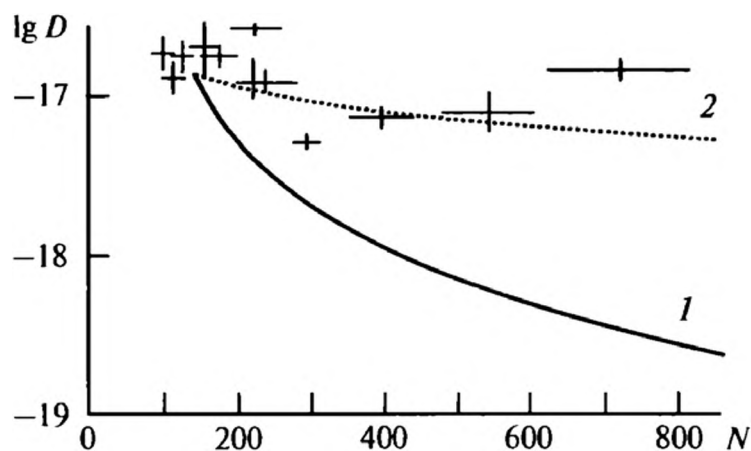


Рис. 14.21. Зависимость коэффициента диффузии от числа частиц при комнатной температуре. Символы — экспериментальные данные с указанием ошибки эксперимента:

1 — зависимость $D \propto N^{-1.75}$; 2 — $D \propto N^{-0.5}$ [65]

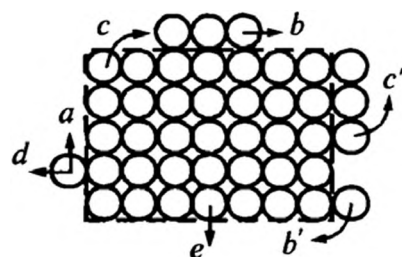


Рис. 14.22. Схематическое представление диффузии больших кластеров на атомном уровне

Миграцию крупных кластеров по подложке можно объяснить двумя механизмами, которые не исключают друг друга. Первый механизм обусловлен миграцией атомов по периферии кластера, что схематически изображено на рис. 14.22. Вторым механизмом связан с процессами испарения (то есть отрыва атома от кластера) и последующей конденсации в другой точке периметра кластера. Эти механизмы приводят к существенно различным зависимостям коэффициента диффузии от числа атомов в кластере.

Действительно, для коэффициента диффузии (в обоих механизмах) можно получить простую оценку:

$$D \propto \dot{N}_p \Delta_{cm}^2, \quad (14.81)$$

где \dot{N}_p — числа атомов, покидающих свои места на периметре кластера в единицу времени (в частности, скорость испарения); Δ_{cm} — вызываемое этим процессом смещение центра масс. Число атомов в кластере связано с его геометрическим размером соотношением:

$$L_{cl} \propto N^{0.5}, \quad (14.82)$$

а число атомов на периферии следует этой же зависимости: $N_p \propto N^{0.5}$. Последнее соотношение показывает, что $\dot{N}_p \propto N^{0.5}$ для обоих механизмов. Величина же Δ_{cm} в этих процессах изменяется по-разному. Для процесса «испарения» $\Delta_{cm} = 1/N^{0.5}$, поскольку на такую величину, как видно из формулы (14.82), изменяется геометрический размер кластера при уменьшении (увеличении) числа частиц в нем на единицу: $(N \pm 1)^{0.5} \approx N^{0.5} \pm 0,5N^{-0.5}$. Для механизма диффузии по периферии сдвиг центра масс при смещении атома на постоянную решетки можно оценить величиной $\Delta_{cm} = 1/N$, поскольку когда один атом смещается на постоянную решетки, центр масс всего кластера перемещается на величину, в N раз меньшую.

Проведенные оценки показывают, что для механизма диффузии по периферии $D \propto N^{-1.5}$, а для механизма испарения/конденсации $D \propto N^{-0.5}$. Заметим, что данные численного моделирования методом Монте-Карло миграции кластеров по подложке за счет механизма диффузии по периметру дают близкий к установленному из оценочных соображений результат $D \propto N^{-1.75}$ (см. [65]). Сравнение приведенных зависимостей с экспериментальными данными показывает, что очень большие кластеры серебра мигрируют за счет механизма испарения/конденсации. Отметим, что полученный результат нельзя однозначно перенести на любые кластеры, поскольку с изменением силовых постоянных во взаимодействии атомов, типа подложки и т. д. механизм миграции кластеров также может измениться.

В заключение отметим два принципиально важных вывода, следующих из работы [65]. Во-первых, металлические кластеры на подложках могут испаряться. Это означает, что при наличии на подложке ансамбля кластеров в нем могут протекать процессы оствальдовского созревания, сопровождающиеся исчезновением малых кластеров и ростом более крупных. Во-вторых, при рассмотрении процессов оствальдовского созревания следует принимать во внимание движение кластеров по подложке, которое может приводить к их столкновению и слиянию. Здесь открывается дополнительный к переконденсации механизм укрупнения двумерных кластеров. Только при учете этих двух механизмов эволюции кластеров по размерам можно корректно описать динамику их двумерных ансамблей.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудман Ф., Вахман Г. Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир, 1980.
2. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967.
3. Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978.
4. Kuscer I. // Surf. Sci. 1971. V. 25. P. 225.
5. Ролдугин В.И. // Изв. АН СССР. Механика жидкости газа. 1983. № 6. С. 157.
6. Roldughin V.I. // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1994. V. 19. P. 349.
7. Maxwell J.C. // Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B. 1879. V. 170. P. 231.
8. Cercignani C., Lampis M. // Transport Theory Stat. Phys. 1971. V. 1. P. 101.
9. Kuscer I., Mozina J., Krizanic F. Rarefied Gas Dynamics / Ed. F. Dini. 1974. V. 1. P. 97.
10. Кучер И. Динамика разреженных газов. М.: Мир, 1976. С. 60.
11. Kundt A., Warburg E. // Phil. Mag. V. 50. P. 53.
12. Knudsen M. The kinetic theory of gases. London: Mathuen, 1934.
13. Smoluchowski M.S. // Phil. Mag. 1898. V. 46. P. 192.
14. Knudsen M. // Ann. Phys. 1915. B. 48. S. 1113.
15. Gaede W. // Ann. Phys. 1913. B. 41. S. 331.
16. Taylor J.B. // Phys. Rev. 1930. V. 35. P. 375.
17. Langmuir I. // Trans. Faraday Soc. 1921. V. 17. P. 111.
18. Ellett A., Olson H.F. // Phys. Rev. 1928. V. 31. P. 643.
19. Esterman I., Stern O. // Zeit. Physik. 1930. B. 61. S. 95.
20. Esterman I., Frisch R., Stern O. // Zeit. Physik. 1931. B. 73. S. 348.
21. Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F. // Nature. 1936. V. 137. P. 1069.
22. Баранцев Р.Г. Взаимодействие газов с обтекаемыми поверхностями. М.: Наука, 1975.
23. Коленциц О.А. Тепловая аккомодация систем газ – твердое тело. Минск: Наука и техника, 1977.
24. Stickney R.E. Rarefied Gas Dynamics. New York: Academic Press, 1963. P. 454.
25. McGinn J.H. Rarefied Gas Dynamics. New York: Academic Press, 1967. P. 1455.
26. Goodman F.O. // Surf. Sci. 1968. V. 11. P. 283.
27. Сивухин Д.В. Курс общей физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1975.
28. Сивухин Д.В. Курс общей физики. Т. 5. Ч. 1. Атомная и ядерная физика. М.: Наука, 1986.
29. Марадудин А., Монтролл Э., Вейс Дж. Динамическая теория решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965.
30. Goodman F.O. // Surf. Sci. 1974. V. 46. P. 118.
31. Beeby J.L. // J. Phys. 1971. V. C4. P. L359.
32. Bishara M.N., Fisher S.S. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 5661.
33. O'Keefe D.R., Palmer R.L., Smith J.N. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 4572.

34. *Boato G., Gantini P.* // Proc. Int. Sch. Phys. Enrico Fermi, Course LVIII, 1974. P. 685.
35. *Жданов В.М., Ролдугин В.И.* // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 4. С. 407.
36. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: ИИЛ, 1960.
37. *Roldughin V.I., Zhdanov V.M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2002.
38. *Рейнольдс М., Смолдерен Дж., Вендт Дж.* Динамика разреженных газов. М.: Мир, 1967. С. 240.
39. *Smoluchowski M.S.* // Ann. Phys. 1898. B. 64. S. 101.
40. *Лазарев П.П.* Сочинения. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1950. С. 363.
41. *McCourt F.R.W., Beenakker J.J.M., Köhler W.F., Kušćer I.* Nonequilibrium Phenomena in Polyatomic Gases. V. 1, 2. Oxford: Clarendon Press, 1991.
42. *Kramers H.A., Kistemaker J.* // Physica. 1943. V. 10. P. 699.
43. *Ханпель Дж., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
44. *Epstein P.S.* // Zs. Phys. 1929. V. 54. P. 529.
45. *Баканов С.П., Дерягин Б.В., Ролдугин В.И.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 129. № 2, С. 255.
46. *Сторожилова А.И., Щербина Г.И.* // Доклады АН СССР. 1974. Т. 217. С. 386.
47. *Scmitt K.H.* // Zeitsch. Naturforsch. 1959. B. 14a. S. 870.
48. *Дерягин Б.В., Рабинович Я.И.* // Доклады АН СССР. 1974. Т. 217. С. 1041.
49. *Saxton R.L., Ranz W.E.* // J. Appl. Phys. 1952. V. 23. P. 919.
50. *Zheng F.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2002. V. 97. P. 255.
51. *Дерягин Б.В., Баканов С.П.* // Доклады АН СССР. 1957. Т. 117. С. 959.
52. *Waldmann L.* Rarefied Gas Dynamics. New York: Acad. Press, 1961. V. 1. P. 323.
53. *Мэйсон Е.А., Малинаускас А.П.* Перенос в пористых средах. Модель запыленного газа. М.: Мир, 1985.
54. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
55. *Gomer R.* Surface Mobilities on Solid Materials. V. 86. New York: Plenum Press, 1981.
56. *Brune H.* // Surf. Sci. Reports. 1998. V. 31. P. 121.
57. *Beenakker J.J.M., Krylov S.Yu.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 4015.
58. *Krylov S.Yu., Prosyantov A.V., Beenakker J.J.M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 6970.
59. *Kärger J., Ruthven D.M.* Diffusion in Zeolites. New York: Wiley, 1992.
60. *Besenbacher F.* // Rep. Progr. Phys. 1996. V. 59. P. 1737.
61. *Linderoth T.R., Horch S., Petersen L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1494.
62. *Wang S.C., Ehrlich G.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 4234.
63. *Wang S.C., Kürpik U., Ehrlich G.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 4923.
64. *Krylov S.Yu.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V.83. P. 4602.
65. *Wen J.-M., Chang S.L., Burnett J.W. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 2591.

15.1. КИНЕТИКА РАСТЕКАНИЯ КАПЕЛЬ

При нанесении капель на твердые поверхности для достижения равновесного состояния требуется определенное время, при этом взаимодействие капли с подложкой, как нетрудно догадаться, начинается при практически нулевой площади контакта, чему соответствует краевой угол $\theta = 180^\circ$. И если равновесный угол $\theta < 180^\circ$, то постепенно будет происходить увеличение площади контакта, обеспечивающее уменьшение свободной энергии системы. Процесс самопроизвольного течения жидкости, сопровождаемый увеличением площади контакта жидкость/подложка, называется растеканием.

Чтобы жидкость могла растекаться по твердой поверхности, необходимо нарушение условий баланса, определяемых уравнением Юнга—Дюпре (8.4), то есть краевой угол должен отличаться от равновесного, иначе в системе будут отсутствовать силы, вызывающие движение жидкости. Ясно, что в процессе растекания краевой угол будет изменяться, стремясь к своему равновесному значению. Краевые углы, формируемые в неравновесных условиях, называют динамическими краевыми углами, θ_d .

Процесс растекания жидкости характеризуют двумя основными величинами, выбор которых предопределяется равновесным состоянием системы. Если равновесному состоянию отвечает конечный краевой угол (неполное смачивание), то в качестве характеристики процесса растекания берут скорость изменения краевого угла $\frac{d\theta_d}{dt}$. При полном смачивании, когда равновесный краевой угол равен нулю, в качестве такой характеристики используют скорость перемещения периметра смачивания или скорость изменения площади смоченной поверхности.

Движущей силой растекания принято считать [1] величину

$$\Delta\gamma = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \cos \theta_d = \gamma_{lv} (\cos \theta_0 - \cos \theta_d), \quad (15.1)$$

которая явно показывает, что растекание возможно при отличии динамического краевого угла от равновесного. В случае полного растекания, когда равновесный краевой угол равен нулю, а динамический краевой угол доста-

точно быстро становится очень малой величиной, в качестве движущей силы рассматривают комбинацию

$$\Delta\gamma = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv}. \quad (15.2)$$

Введенные движущие силы являются основными в простейшем случае, когда всеми другими факторами (внешние силы, химические реакции и т. д.), способными оказывать влияние на процесс растекания, можно пренебречь.

На процесс растекания могут оказывать влияние многие факторы, поэтому его теоретическое описание в общем случае является достаточно сложным. Здесь мы изложим лишь основные представления о механизме и режимах растекания. Интересующийся читатель может найти детальный анализ этого процесса в работах [1—3].

В растекании выделяют два основных режима — кинетический и гидродинамический. В первом случае лимитирующими являются процессы, развивающиеся на границе смачивания, во втором — явления, происходящие в объеме капли. Второй режим иногда также подразделяют на два типа — инерционный и вязкий. Все эти режимы, как правило, в той или иной степени реализуются во всех системах и обычно последовательно переходят один в другой.

Кинетический режим обычно характерен для начальной стадии растекания, когда еще только идет процесс формирования мениска. Структура мениска при растекании выглядит достаточно сложно (рис. 15.1). Так, при контакте капель воды со стеклом перед мениском сначала формируется тонкий слой (1), появление которого связано с действием поверхностных сил. За этим слоем следует более толстый слой (2), толщина которого составляет уже несколько микрометров, по завершении процесса формирования слоя (2) в течение вовлекается основная масса жидкости. Слой, опережающий течение основной массы жидкости, называется первичной пленкой или прекурсором, пленка, сформированная при течении основной массы жидкости, — вторичной пленкой. Отметим, что тонкому слою (1) может предшествовать и адсорбционный слой, в котором величина адсорбции плавно убывает по мере удаления от линии трехфазного контакта. И перенос молекул в адсорбционном слое также может лимитировать процесс растекания капель, однако экспериментально обнаружить наличие этого слоя достаточно трудно в силу его малой толщины и протяженности. Динамический краевой угол при этом определяется экстраполяцией мениска объемной жидкости до поверхности подложки. Детально процессы, протекающие в прекурсионной пленке, проанализированы в [3].

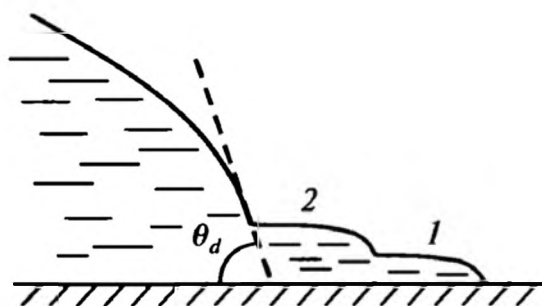


Рис. 15.1. Структура неравновесного мениска

Кинетический режим длится недолго. Он заканчивается за время порядка 10^{-3} с, в течение которого происходит формирование мениска. В табл. 15.1 даны значения краевых углов при кинетическом режиме растекания жидкого железа по поверхности оксида алюминия. Из таблицы видно, что в течение очень короткого периода времени происходит резкое уменьшение величины краевого угла.

Таблица 15.1. Зависимость динамического краевого угла от времени при растекании расплава железа по Al_2O_3

Время контакта, 10^{-4} с	0	3	6	9	12	15	20
Краевой угол θ_d , град	180	160	145	134	128	125	120

Предполагается, что кинетический режим сопровождается перераспределением молекул в граничном слое, которое может рассматриваться как некоторое преодоление потенциального барьера, связанного с переносом молекул из объема жидкости на твердую подложку. Тогда скорость движения должна быть пропорциональна вероятности преодоления потенциального барьера, то есть иметь вид:

$$v_{s,p} \propto \exp(-\Delta E/k_B T).$$

(15.3)

Экспериментальные данные [1] действительно дают для скорости растекания такую зависимость от температуры с энергией активации около 100 кДж/моль. Нужно, однако, отметить, что четкого представления о процессах, отвечающих кинетическому режиму растекания, до сих пор не сформировано, поэтому пока предлагаются достаточно противоречивые модели для этого этапа растекания.

За кинетическим режимом следует инерционный, когда капиллярные движущие силы стремятся вовлечь в движение объем жидкости. Скорости перемещения жидкости еще малы, и потери на вязкое трение роли не играют. Обычно длительность инерционного режима составляет доли секунды. При инерционном режиме первоначально в движение вовлекается не весь объем жидкости, а только тонкий ее слой. Решение гидродинамической задачи для этого этапа является очень сложным, однако установить закон растекания для инерционного периода можно из следующих соображений. На жидкость в капле по периметру площади контакта действует движущая сила растекания $2\pi R_{sl}\Delta\gamma$, где R_{sl} — радиус круговой площади контакта. Работа этой силы, связанная с увеличением радиуса контакта от 0 до данного значения $R_{sl}(t)$, очевидно равна $\pi R_{sl}^2\Delta\gamma$. Предположив, что эта работа пошла на увеличение кинетической энергии жидкости (инерционный режим), получаем соотношение:

$$\pi R_{sl}^2\Delta\gamma \approx \frac{\rho_l V_l}{2} \left(\frac{dR_{sl}}{dt} \right)^2,$$

где V_l — объем жидкости, вовлеченной в движение. Здесь мы приняли, что скорость движения жидкости примерно равна скорости перемещения линии трехфазного контакта. Естественно предположить, что объем вовлекаемой жидкости пропорционален площади контакта и толщине текущего слоя

$$V_l \approx R_{sl}^2 h_{fl}.$$

Толщина вовлекаемого в течение слоя, как нетрудно понять из геометрических соображений,

$$h_{fl} \approx R_{sl}^2 / (2R_0),$$

где R_0 — радиус кривизны капли в начальный момент. В результате получаем уравнение:

$$\pi R_{sl}^2 \Delta\gamma \approx \frac{\rho_l R_{sl}^4}{4R_0} \left(\frac{dR_{sl}}{dt} \right)^2, \quad (15.4)$$

откуда легко найти, что

$$R_{sl} \frac{dR_{sl}}{dt} = \left(\frac{\pi \Delta\gamma R_0}{4\rho_l} \right)^{1/2},$$

и после интегрирования приходим к следующей зависимости:

$$R_{sl}^2 \approx \left(\frac{\pi \Delta\gamma R_0}{\rho_l} \right)^{1/2} t. \quad (15.5)$$

Это уравнение удовлетворительно описывает многие экспериментальные данные [1].

Инерционный режим сменяется с течением времени вязким, когда силы растекания действует в основном против сил вязкого трения в объеме жидкости. Вязкий режим может наблюдаться в условиях ограниченного и полного смачивания. Наиболее интенсивно он исследуется в последнем случае, поскольку здесь капля растекается в виде тонкой пленки, что облегчает контроль за скоростью передвижения границы смачивания и размером смоченной области. Для тонких пленок упрощается и теоретическое описание процесса динамического смачивания.

Полное смачивание наблюдается для многих систем — капель жидких металлов на металлических подложках и графите, капель воды на поверхности золота, капель различных смазочных масел на поверхности полимеров и металлов, капель полярных жидкостей на платине и т. д.

Для точного описания кинетики растекания капель и в инерционном, и в вязком режимах необходимо решать гидродинамическую задачу. Хотя имеются примеры решения подобных задач для ряда моделей [1—3], эти решения достаточно сложны, поэтому мы их рассматривать не будем, а получим

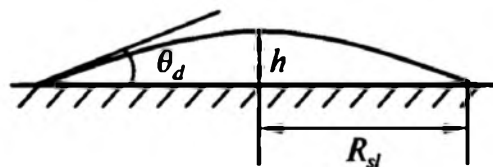


Рис. 15.2. Почти полностью растекшаяся капля

искомое условие кинетики растекания из других соображений, воспользовавшись полуфеноменологическим подходом [3]. При этом мы проанализируем случай полного смачивания.

Рассмотрим тонкий сегмент сферической капли, растекающейся по подложке (рис. 15.2). Для довольно тонкого сегмента гравитационными эффектами уже можно пренебречь, тогда динамический краевой угол, который в этих условиях является малым, радиус контактного пятна и толщина капли h связаны очевидными соотношениями:

$$h = \frac{1}{2} R_{sl} \theta_d, \quad (15.6)$$

$$\frac{\pi}{2} h R_{sl}^2 = V_l.$$

В большой серии экспериментов было показано [4], что скорость движения мениска (при малых ее значениях) выражается через динамический краевой угол на смачиваемой поверхности следующим образом:

$$\frac{dR_{sl}}{dt} \approx v^* \theta_d^m, \quad (15.7)$$

где показатель степени $m = 3 \pm 0,5$, а v^* — некоторая характерная скорость.

Используя соотношения (15.6), приходим к уравнению для радиуса пятна контакта:

$$\frac{dR_{sl}}{dt} \approx v^* \left(\frac{V_l}{R_{sl}^3} \right)^m. \quad (15.8)$$

Простое интегрирование этого уравнения дает закон растекания вида

$$R_{sl}^2 \approx (v^*)^{\frac{2}{3m+1}} t^{\frac{2}{3m+1}} V_l^{\frac{2m}{3m+1}}. \quad (15.9)$$

В экспериментах в основном определялся показатель степени m у времени растекания. Подстановка значения $m = 3$ дает для этого показателя величину 0,2. Имеются эксперименты [1–3], подтверждающие это значение. Впрочем, в ряде экспериментов были получены и более высокие значения этого показателя. По этому поводу можно сказать лишь следующее. Растекание капель — довольно сложный процесс, на течение которого оказывают влияние многие факторы: шероховатость подложки, ее химический состав, испарение капель, неоднородность температуры, гетерогенность подложки

и т. д. Полученная же закономерность (15.9) относится к достаточно идеализированному случаю. Впрочем, имеется большое число теоретических оснований [3] для выполнения зависимости (15.9), поэтому она в настоящее время считается общепринятой.

15.2. ДИНАМИЧЕСКИЙ КРАЕВОЙ УГОЛ

Выше мы показали необходимость появления динамического краевого угла в нестационарных условиях, когда профиль мениска только устанавливается. Но отличие динамического краевого угла от равновесного наблюдается и при стационарном течении и сформировавшемся мениске. Чисто формально это можно обосновать, воспользовавшись принципами термодинамики необратимых процессов.

Естественно предположить, что формирование динамического краевого угла связано с неравновесными процессами, происходящими в окрестности линии трехфазного контакта. При движении мениска со скоростью v_m производство энтропии, обусловленное процессами, происходящими в окрестности линии трехфазного контакта, может быть представлено в виде

$$\frac{dS}{dt} = \frac{F_m v_m}{k_B T}, \quad (15.10)$$

где F_m — сила, действующая на линию трехфазного контакта. Величина этой силы рассчитывается просто, если принять, что движение жидкости не влияет на величину межфазной энергии системы жидкость/твердое тело. Используя условия равновесия на линии трехфазного контакта (8.5), легко определить силу, действующую на нее в неравновесных условиях,

$$F_m = \gamma_{lv}(\cos \theta_d - \cos \theta_0). \quad (15.11)$$

Из соотношений (5.10) и (5.11), воспользовавшись общими принципами неравновесной термодинамики (см. прил. 3), можно записать феноменологическое уравнение:

$$F_m = \gamma_{lv}(\cos \theta_d - \cos \theta_0) = \lambda_{00} v_m, \quad (15.12)$$

где λ_{00} — феноменологический кинетический коэффициент.

Выражение (15.12) показывает, что разность косинусов динамического и равновесного краевых углов должна быть пропорциональна скорости перемещения мениска. Естественно, что это уравнение справедливо в условиях, когда применимы законы линейной неравновесной термодинамики, то есть при достаточно малых скоростях перемещения мениска. Кроме того, вывод соотношения (15.12) предполагал, что основные диссипативные процессы развиваются непосредственно на линии трехфазного контакта, то есть вязкость жидкости не должна быть слишком высокой. К тому же, как уже отмечалось, на краевой угол сильное влияние оказывает состояние поверх-



ности — толщина адсорбционной пленки, шероховатость, химическая гетерогенность. Наличие гистерезиса также должно проявиться в зависимости (15.12). Так, можно заранее сказать, что вместо равновесного угла в выражении (15.12), в силу явления гистерезиса, должен входить краевой угол, при котором только начинается движение мениска. Все это осложняет сопоставление экспериментальных зависимостей и теоретических расчетов.

Как показывают эксперименты (см. [5]), заметные отклонения динамических краевых углов от статических наблюдаются при скорости движения мениска 10^{-3} — 10^{-2} см/с. Собственно, при таких скоростях скорее всего и оказывается справедливым линейное соотношение (15.12). При больших скоростях уже начинают проявляться нелинейные эффекты, связанные в основном с гидродинамикой процесса течения мениска. Это обстоятельство затрудняет построение теоретических моделей, адекватно воспроизводящих экспериментальные данные.

Нелинейность связи между динамически краевым углом и скоростью движения мениска иллюстрирует рис. 15.3, где представлены данные, полученные в экспериментах по течению воды в кварцевых капиллярах [5]. На этом же рисунке приведены теоретические зависимости, найденные в [6, 7].

Как видно из рисунка, имеется заметное различие между экспериментом и теорией: последняя дает лишь качественное описание экспериментальных зависимостей. Здесь следует отметить, что теоретические расчеты были проведены для предельного случая нулевых краевых углов, что позволило заметно упростить расчеты. Учет конечной величины краевого угла, несомненно, улучшит согласие теории с экспериментом, однако гидродинамика таких течений является слишком сложной.

Проведем качественный анализ проблемы, следуя работе [7]. В системе координат, движущейся с мениском, с постоянной скоростью вязкое течение описывается уравнением (при условии $dh_m/dz \ll 1$):

$$-\frac{h_m^3}{3\eta_l} \frac{dp}{dz} = v_m (h_m - h_0), \quad (15.13)$$

где p — давление; h_m — текущая высота мениска; h_0 — равновесная толщина смазывающей пленки; η_l — вязкость жидкости; z — координата, направленная по скорости движения мениска. В предположе-

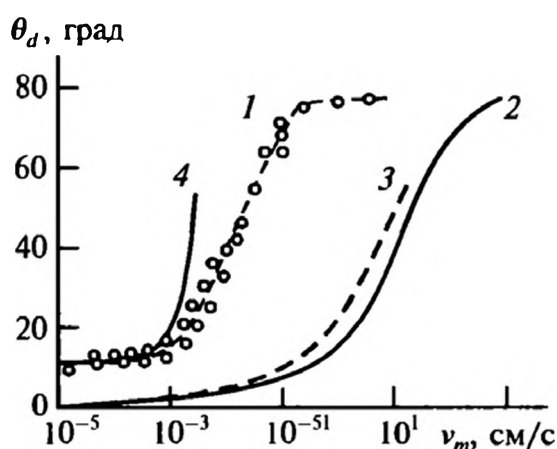


Рис. 15.3. Зависимости краевого угла от скорости движения мениска:

1 — эксперимент [5]; 2, 3 — теория [6, 7]; 4 — расчет по формуле (15.12) соответственно

нии, что давление в жидкости обусловлено кривизной поверхности мениска и расклинивающим давлением, можно написать

$$\frac{dp}{dz} = -\gamma \frac{d^3 h_m}{dz^3} - \frac{d\Pi}{dh_m} \frac{dh_m}{dz}, \quad (15.14)$$

где Π — расклинивающее давление. Тогда уравнение для скорости движения мениска принимает вид:

$$\frac{d^3 h_m}{dz^3} + \frac{1}{\gamma} \frac{d\Pi}{dh_m} \frac{dh_m}{dz} = \frac{3\eta_l v_m (h_m - h_0)}{\gamma h_m^3}. \quad (15.15)$$

Решение уравнения (15.15) даже при простейшем виде расклинивающего давления как функции высоты может быть получено лишь численным методом. Аналитическое выражение можно найти только при малых значениях величины $\frac{v_m \eta_l}{\gamma}$:

$$\operatorname{tg} \theta_d = 3,4 \left(\frac{v_m \eta_l}{\gamma} \right)^{1/3} \quad (15.16)$$

Это решение отвечает не очень малым значениям скорости движения мениска, поскольку при малых скоростях должна выполняться линейная зависимость (5.12).

Следует отметить, что скорее всего некоторой универсальной зависимости динамического краевого угла от скорости движения мениска вообще не существует, поскольку характер движения мениска определяется величиной расклинивающего давления, а оно варьируется в широких пределах при переходе от смачивающих к адсорбционным пленкам, радикально влияя на профиль равновесного мениска (рис. 15.4).

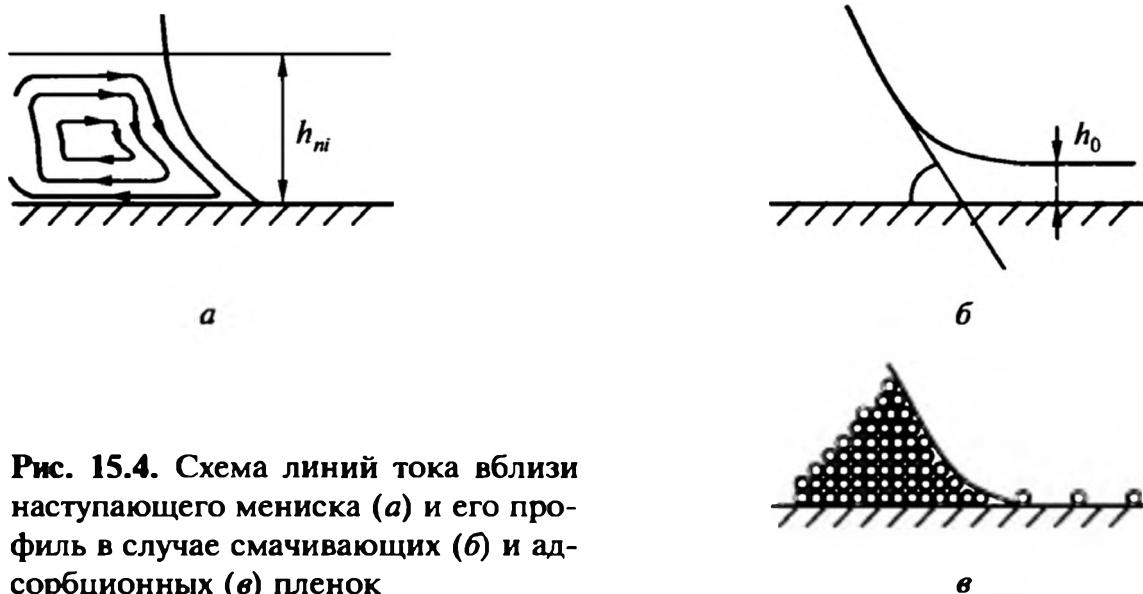


Рис. 15.4. Схема линий тока вблизи наступающего мениска (а) и его профиль в случае смачивающих (б) и адсорбционных (в) пленок



15.3. КИНЕТИКА КАПИЛЛЯРНОГО ПОДНЯТИЯ (ПРОПИТКИ)

Хорошо известно, что смачивающие жидкости самопроизвольно втекают в тонкие капилляры. Впитывание жидкостей в узкие капилляры и каналы связано с действием поверхностных сил. Рассмотрим цилиндрический капилляр, частично заполненный жидкостью (рис. 15.5). Тогда принимается, что в области мениска создается пониженное давление за счет искривления межфазной поверхности, радиус кривизны этой поверхности при заданном краевом угле θ равен $R_{cr}/\cos \theta$. В соответствии с формулой Лапласа можно считать, что на длине столбика жидкости существует перепад давления

$$\Delta p_c = \frac{2\gamma \cos \theta}{R_{cr}}. \quad (15.17)$$

За счет этого перепада давления жидкость будет втягиваться в капилляр со скоростью

$$v_{cf} = \frac{Q_P}{\pi R_{cr}^2}, \quad (15.18)$$

где расход Q_P определяется известной формулой Пуазейля [8]:

$$Q_P = \frac{\pi \rho_l \Delta p_c}{8\eta_l l} R_{cr}^4. \quad (15.19)$$

Здесь η_l — вязкость жидкости; ρ_l — ее плотность.

Комбинируя формулы (15.17)–(15.19), получаем известное [9] уравнение капиллярной пропитки:

$$v_{cf} = R_{cr} \gamma \cos \theta_d / 4\eta_l l, \quad (15.20)$$

куда мы подставили динамический краевой угол.

Для малых скоростей пропитки динамический угол можно считать постоянным и практически равным равновесному краевому углу. Тогда из уравнения

$$\frac{dl}{dt} = v_{cf}$$

легко получить зависимость длины столбика впитавшейся жидкости от времени:

$$l(t) = (R_{cr} \gamma t \cos \theta_0 / 2\eta_l)^{1/2}, \quad (15.21)$$

то есть длина растет как квадратный корень от времени пропитки.

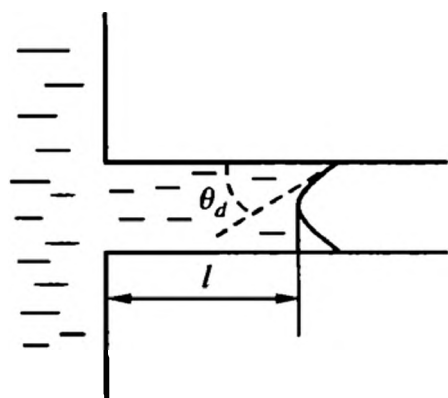


Рис. 15.5. Впитывание жидкости в капилляр

Если капилляр расположен под некоторым углом α_a к горизонтальной поверхности, то формула (15.21) остается справедливой, когда высота поднятия жидкости h еще достаточно мала $h \ll 2\gamma \cos \theta_0 / \rho_l g R_{cr}$, то есть можно пренебречь весом столбика жидкости. В противном случае необходимо учесть влияние силы тяжести на скорость движения жидкости в капилляре. Этот учет производится очевидным образом — надо добавить объемную силу, действующую на столбик жидкости, что дает для скорости капиллярного подъема следующее выражение:

$$v_{cf} = \left(R_{cr}^2 \sin \alpha_a / 8\eta_l h \right) \left[(2\gamma \cos \theta_0 / R_{cr}) - \rho_l g h \right]. \quad (15.22)$$

Поскольку для наклонного капилляра

$$v_{cf} = \frac{1}{\sin \alpha_a} \frac{dh}{dt},$$

можно проинтегрировать уравнение (15.22), что позволяет получить явное выражение для времени подъема жидкости на высоту h :

$$t = \frac{8\eta_l}{R_{cr}^2 \sin^2(\alpha_a) \rho_l g} \left\{ h_\infty \ln [h_\infty / (h_\infty - h)] - h \right\}, \quad (15.23)$$

где

$$h_\infty = \frac{2\gamma \cos \theta_0}{R_{cr} g \rho_l} \quad (15.24)$$

есть предельная высота капиллярного поднятия. Заметим, что предельная высота не зависит от угла наклона капилляра.

Полученные выше формулы легко обобщаются на более сложные случаи. Если к жидкости приложено избыточное давление p_{ex} , нагнетающее ее в капилляр, то формула (15.21), как нетрудно понять, должна быть записана в виде

$$l(t) = \left(R_{cr}^2 t (\Delta p_c + p_{ex}) / 4\eta_l \right)^{1/2}. \quad (15.21a)$$

Это уравнение пригодно и в том случае, когда жидкость самопроизвольно не впитывается в капилляр при $\cos \theta_0 < 0$. Тогда для пропитки капилляра жидкостью необходимо приложить избыточное давление

$$p_{ex} \geq - \frac{2\gamma \cos \theta_0}{R_{cr}}. \quad (15.25)$$

Другой важный фактор, который следует принять во внимание, — вязкое сопротивление вытесняемого воздуха. В этом случае скорость движения мениска легко находится, если капилляр имеет конечную длину $l = l_1 + l_2$, в котором отрезок длиной l_1 приходится на жидкость, а отрезок длиной l_2 —

на воздух. Приняв пуазейлевский закон и для течения воздуха, легко получить следующее выражение для скорости перемещения мениска:

$$v_{cf} = R_{cr} \gamma \cos \theta_d / 4 (\eta_l l_1 + \eta_a l_2), \quad (15.26)$$

где η_a — вязкость воздуха. Это уравнение впервые было получено Уошборном [10]. Если происходит вытеснение не воздуха, а другой вязкой жидкости, то под γ в формуле (15.26) следует понимать межфазное поверхностное натяжение, а под η_a — вязкость вытесняемой жидкости. При наложении перепада давления на капилляр уравнение (15.26) преобразуется так:

$$v_{cf} = R_{cr}^2 [p_{ex} + 2\gamma \cos \theta_d / R_{cr}] / 8 (\eta_l l_1 + \eta_a l_2). \quad (15.27)$$

При большом внешнем перепаде давления $p_{ex} \gg \Delta p_c$ выражение (15.27) переходит в формулу, описывающую пуазейлевское течение двух несмешивающихся жидкостей в капилляре:

$$v_{cf} = R_{cr}^2 p_{ex} / 8 (\eta_l l_1 + \eta_a l_2). \quad (15.28)$$

Теория капиллярного поднятия неоднократно проверялась в эксперименте [9]. Основные трудности при проведении экспериментов связаны с получением капилляров, имеющих постоянный внутренний радиус. В тех случаях, когда радиус капилляров непостоянен, можно получить выражения, подобные приведенным выше, однако их сравнение с экспериментом будет затруднено из-за наличия неопределенных параметров.

В качестве примера на рис. 15.6 приведены временные зависимости высоты поднятия воды в кварцевых капиллярах радиусом 15—20 мкм. Видно хорошее согласие между теорией и экспериментом. Расхождение теоретических и экспериментальных кривых связано с различием равновесного θ_0 и динамического θ_d краевых углов (теоретические зависимости, естественно, могут быть получены лишь для постоянного угла, в качестве которого был выбран равновесный угол θ_0). Поскольку на начальной стадии процесса динамический угол существенно превышает равновесный, теоретические кривые идут выше экспериментальных данных.

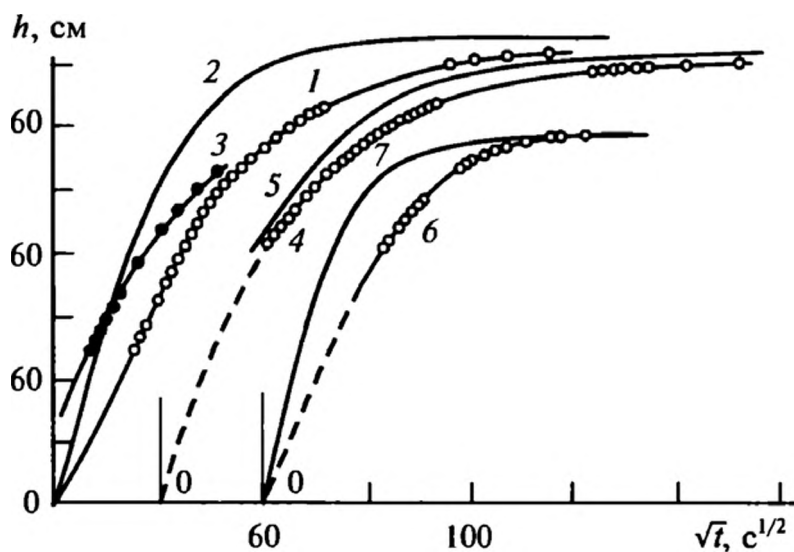


Рис. 15.6. Зависимости от времени высоты поднятия воды в кварцевых капиллярах различного радиуса:

1, 3 — $R_{cr} = 20$; 4 — 17,5; 6 — 25 мкм; 2, 5, 7 — соответствующие теоретические зависимости [5]; 3 — вторичный подъем

15.4. ГРАНИЧНАЯ ВЯЗКОСТЬ И СКОЛЬЖЕНИЕ ЖИДКОСТИ

Всюду выше мы предполагали, что свойства жидкости остаются неизменными вплоть до поверхности твердого тела, а непосредственно на поверхности скорость жидкости обращается в нуль (совпадает со скоростью твердой подложки). Оба эти предположения являются некоторыми приближениями. В действительности, как мы уже видели выше, свойства жидкости сильно изменяются вблизи граничных поверхностей, что не может не сказаться на закономерностях ее течения. А приближенность условия равенства скоростей жидкости и твердого тела очевидна из физических соображений: при равенстве скоростей жидкости и твердого тела невозможен обмен импульса между ними, то есть скорость жидкости должна отличаться от скорости твердого тела и вопрос стоит лишь о величине этого различия.

В гл. 14 эффекты скольжения газа по поверхности твердого тела связывались с конечностью длины свободного пробега молекул газа. В жидкости нельзя ввести понятие длины пробега молекул, поэтому механизм скольжения является принципиально другим. Здесь следует различать два случая смачивающих и не смачивающих твердое тело жидкостей.

В случае несмачивающих жидкостей скольжение может иметь достаточно большую величину [9]. При этом действительно имеет место проскальзывание жидкости по поверхности твердого тела, подобное скольжению твердых тел. Увеличению скорости скольжения может способствовать наличие газовых прослоек между несмачивающей жидкостью и твердым телом. Так, по данным работы [11], между ртутью и лиофобными стенками остается зазор толщиной около 0,15 нм, что резко ослабляет сцепление ртути с поверхностью стекла. И скорость скольжения в этом случае будет определяться толщиной такого зазора.

Величину скорости скольжения для несмачивающих жидкостей можно принять равной

$$u_{sl} = C_{sl} \eta_l \frac{du_\tau(x)}{dx} = C_{sl} \Pi_{\pi}^h, \quad (15.29)$$

где C_{sl} — коэффициент скольжения; x — нормальная к поверхности координата; u_τ — тангенциальная к поверхности скорость жидкости; Π_{π}^h — компонента тензора вязких тангенциальных напряжений. Явные выражения для коэффициента скольжения отсутствуют. Его величину можно определить лишь из эксперимента.

Для смачивающих жидкостей ситуация с введением скольжения несколько сложнее. Если считать поверхность твердого тела молекулярно гладкой, то на поверхности можно принять значение скорости скольжения, подобное написанному в формуле (15.29), однако со своим, существенно меньшим коэффициентом скольжения. Наличие шероховатостей сильно усложняет характер течения смачивающей жидкости, и их наличие, а также малость



коэффициента C_{sl} фактически позволяют считать, что жидкость не скользит по поверхности твердого тела.

В случае смачивающих жидкостей пренебрежение истинным скольжением оправдывается наличием еще одного эффекта. Как правило, у них вязкость в граничных слоях оказывается выше, чем в объеме жидкости. Наличие микроскопического слоя с измененной вязкостью на макроскопическом уровне проявляется как своеобразный эффект скольжения с отрицательным коэффициентом. Действительно, при сдвиговом течении жидкости остается постоянным поток импульса, равный

$$\eta_l(x) \frac{du_\tau(x)}{dx} = \text{const} = K_m. \quad (15.30)$$

Если принять, что вдали от поверхности скорость жидкости изменяется линейно с расстоянием до поверхности, а непосредственно на поверхности скорость равняется нулю, то решение уравнения (15.30) легко представить в виде

$$u_\tau(x) = \frac{K_m}{\eta_l(\infty)} x + \int_0^x K_m \left(\frac{1}{\eta_l(x')} - \frac{1}{\eta_l(\infty)} \right) dx', \quad (15.31)$$

где мы ввели обозначение $\eta_l(\infty)$ для вязкости жидкости вдали от стенки. Вдали от поверхности скорость течения жидкости можно записать в соответствии с понятием скорости скольжения следующим образом:

$$u_\tau(x) = \frac{K_m}{\eta_l(\infty)} x + u_{sl},$$

и для коэффициента скольжения получаем простое выражение:

$$C_{sl} = \int_0^\infty \left(\frac{1}{\eta_l(x)} - \frac{1}{\eta_l(\infty)} \right) dx, \quad (15.32)$$

где мы распространили область интегрирования до бесконечности, поскольку подынтегральное выражение отлично от нуля только в граничном слое. Если у поверхности $\eta_l(x) > \eta_l(\infty)$, то стоящее под интегралом выражение будет отрицательным и мы получаем отрицательное значение коэффициента скольжения. Заметим, кстати, что у несмачивающих жидкостей вязкость в граничном слое, наоборот, может быть понижена, что приводит к положительной величине эффективного скольжения. Так что у несмачивающих жидкостей истинное скольжение и эффективное скольжение, связанное с изменением вязкости в граничном слое, действуют в одном направлении.

Эффект скольжения изменяет, в частности, формулу Пуазейля. При наличии скольжения расход жидкости через цилиндрическую трубу будет определяться выражением:

$$Q_P = \frac{\pi \rho_l \Delta p_c}{8 \eta_l l} \left(1 + \frac{4 \eta_l C_{sl}}{R_{cr}} \right) R_{cr}^4. \quad (15.33)$$

Из этой формулы видно, что эффект скольжения проявляется тем заметнее, чем меньше радиус капилляра.

Оценки коэффициентов скольжения были получены в [12], где исследовалось течение воды в гидрофобизованных кварцевых капиллярах размером меньше 1 мкм и ртути в кварцевых капиллярах, внутренняя поверхность которых является лиофобной по отношению к ртути, то есть не смачивается ею.

В результате измерений для воды были получены значения коэффициента скольжения $C_{sl} = (3 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{Н} \cdot \text{с}$. Такое значение коэффициента скольжения приводит к тому, что для капилляра радиусом 0,1 мкм расход при заданном перепаде увеличивается в два раза, а для капилляра радиусом 0,01 мкм — практически на порядок. При улучшении смачивания коэффициент скольжения уменьшается, и при краевом угле $< 70^\circ$ эффективный коэффициент скольжения становится отрицательным, что приводит к уменьшению расхода воды.

Для ртути в лиофобных капиллярах получено несколько более высокое значение коэффициента скольжения $C_{sl} = (5 \pm 3) \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{Н} \cdot \text{с}$. В случае стеклянных капилляров значение коэффициента скольжения заметно возрастает [9].

Есть еще одна ситуация, когда можно ввести понятие эффективного скольжения жидкости на твердой поверхности. Это течение жидкости над поверхностью пористого слоя. Отметим, что это не обязательно должно быть исходно пористое тело. Так, известно [9], что при длительном контакте с водой на поверхности химически стойкого стекла и кварца образуется тонкопористый слой (гель-слой) толщиной в несколько нанометров. Проницаемость этого слоя мала, но для капилляров малого радиуса его наличие может внести существенные изменения в среднюю скорость течения жидкости.

Скорость скольжения в этом случае — скорость жидкости на границе жидкость/гель-слой (рис. 15.7), которая отлична от нуля из-за проницаемости гель-слоя.

Если задать эффективную вязкость жидкости в гель-слое η_g , эффективный коэффициент скольжения легко находится из предположения о непрерывности скорости жидкости и тангенциальных напряжений на внешней границе гель-слоя. Поле скоростей в этом случае, очевидно, имеет вид:

$$u(x) = \begin{cases} \frac{\eta_l}{\eta_g} \left(\frac{du_\tau}{dx} \right)_\infty x, & x < h_0, \\ \left(\frac{du_\tau}{dx} \right)_\infty (x - h_0) + \frac{\eta_l}{\eta_g} \left(\frac{du_\tau}{dx} \right)_\infty h_0, & x > h_0, \end{cases} \quad (15.34)$$

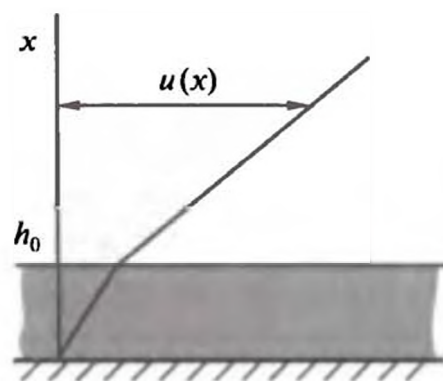


Рис. 15.7. Распределение скорости течения жидкости у поверхности с гель-слоем

где h_0 — толщина гель-слоя; $\left(\frac{du_\tau}{dx}\right)_\infty$ — градиент тангенциальной скорости вдали от поверхности. Из сопоставления формул (15.31) и (15.34) легко получить значение коэффициента скольжения в данном случае

$$C_{sl} = \frac{h_0}{\eta_g}. \quad (15.35)$$

Как видно из формул (15.35) и (15.33), наличие гель-слоя приводит к увеличению проницаемости капилляров, причем эта проницаемость тем выше, чем меньше эффективная вязкость жидкости в гель-слое.

15.5. ТЕРМОКАПИЛЛЯРНЫЕ ТЕЧЕНИЯ

Из практики хорошо известно, что при наличии неоднородности температуры в капиллярно-пористых телах, заполненных жидкостью, последняя приходит в движение, перемещаясь, как правило, в более холодную область. Такое течение называется термокапиллярным и определяется зависимостью поверхностной энергии от температуры. Мы обсудим два течения такого типа.

15.5.1. Термокапиллярное пленочное течение

Рассмотрим тонкую пленку, находящуюся на твердой подложке (рис. 15.8), вдоль которой температура изменяется по линейному закону $T = T_0 + z \nabla_z T$, где градиент температуры $\nabla_z T$ направлен вдоль оси z и поддерживается постоянным. Известно, что поверхностное натяжение падает с ростом температуры. Поэтому на поверхности жидкости, неоднородной по температуре, действуют нескомпенсированные напряжения

$$\Pi_T = \frac{\partial \gamma}{\partial z},$$

которые вызовут движение поверхностного слоя жидкости в более холодную область. Движение поверхностных слоев за счет сил вязкого трения будет увлекать нижние слои. С течением времени установится стационарное состояние, при котором силы вязкого трения в жидкости полностью скомпенсируют напряжения, вызванные неоднородностью температуры.

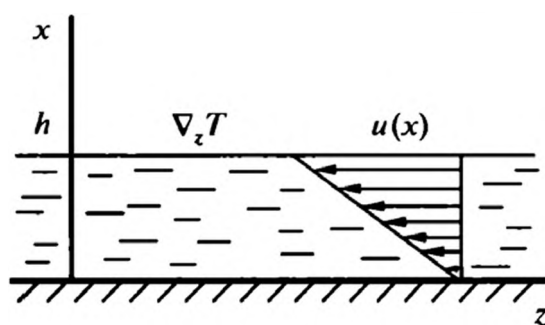


Рис. 15.8. Термокапиллярное течение пленок

Предположим, что свойства жидкости не изменяются по толщине слоя. Тогда уравнения движения (14.55) в данном случае одномерного течения в отсутствие градиента давления имеют вид:

$$\eta_l \frac{d^2 u(x)}{dx^2} = 0 \quad (15.36)$$

или

$$\frac{du(x)}{dx} = \text{const} = K_{\pi}. \quad (15.37)$$

Значения постоянной находим из условия равенства вязких и температурных напряжений

$$\eta_l \frac{du(x)}{dx} = \frac{\partial \gamma}{\partial z} = \frac{\partial \gamma}{\partial T} \nabla_z T, \quad (15.38)$$

что дает

$$K_{\pi} = \frac{1}{\eta_l} \frac{\partial \gamma}{\partial T} \nabla_z T.$$

Интегрирование уравнения (15.37) в предположении равенства нулю скорости жидкости на поверхности твердой подложки дает

$$u(x) = \frac{1}{\eta_l} \frac{\partial \gamma}{\partial T} \nabla_z T x. \quad (15.39)$$

Средняя скорость течения жидкости в пленке равна

$$\langle u(x) \rangle = \frac{1}{\eta_l} \frac{\partial \gamma}{\partial T} \nabla_z T \frac{h}{2}. \quad (15.40)$$

Поскольку

$$\frac{\partial \gamma}{\partial T} < 0,$$

то термокапиллярное движение направлено против градиента температуры, то есть в холодную область.

Термокапиллярные течения пленок подробно проанализированы в книге [9], где приведены соответствующие экспериментальные данные. Для устойчивых смачивающих пленок толщиной около 10 нм скорость течения составляет порядка 10^{-6} см/с при градиенте температуры 10 град/см. Для макроскопических пленок миллиметровой толщины скорость будет уже порядка 1 мм/с. Несмотря на кажущуюся малость, термокапиллярное движение играет важную роль во многих процессах [9], связанных с сушкой пористых тел, переносом влаги в почве, капиллярной пропиткой и т. д.



15.5.2. Термоосмотическое течение

Течение жидкости в капиллярно-пористых телах наблюдается и в отсутствие свободной поверхности жидкости. Появление этого течения обусловлено отличием свойств тонких слоев жидкости, подверженных действию поверхностных сил, от свойств объемной жидкости. Это явление, названное термоосмосом, было теоретически обосновано и исследовано экспериментально Дерягиным и Сидоренковым [13]. Выше при обсуждении термокапиллярного течения пленок мы не учитывали наличия граничных слоев. Покажем, что слои с измененными свойствами также способны вызывать движение жидкости при наложении градиента температуры.

Рассмотрим жидкость, контактирующую с твердой подложкой, вдоль поверхности которой по оси z направлен градиент температуры. В тонком граничном слое, примыкающем к поверхности подложки, свойства жидкости изменены вследствие действия поверхностных сил. Это изменение свойств жидкости зависит от температуры, поскольку последняя в соответствии с законами статистической механики влияет на распределение молекул в граничном слое. В граничном слое, в частности, давление в жидкости отличается от давления в объеме жидкости. Обозначим это изменение давления через $\delta p(x, T)$, где мы учли зависимость давления от расстояния x до подложки и температуры.

В случае однородной жидкости изменение давления компенсируется действием поверхностных сил, и жидкость остается в покое. При наличии тангенциального градиента температуры и постоянном давлении в объеме жидкости возмущение давления в граничном слое $\delta p(x, T)$ будет изменяться вдоль поверхности. Вследствие этого изменения возникнет течение, которое будет увлекать объемную жидкость силами вязкого трения. В результате жидкость в объеме придет в движение с некоторой скоростью. Определим величину скорости, которая установится при достижении стационарного состояния.

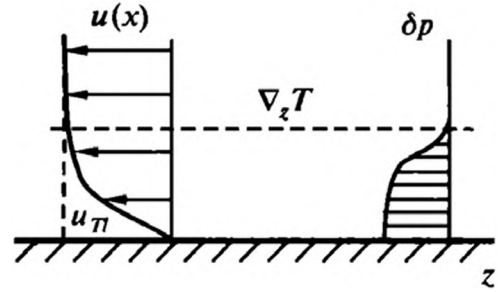
В стационарном состоянии скорость течения зависит только от расстояния до поверхности x и находится из уравнений Стокса (14.55), первое из которых в данном случае принимает вид

$$\eta_l \frac{d^2 u(x)}{dx^2} = \nabla \delta p(x, T). \quad (15.41)$$

Для упрощения расчетов будем считать вязкость жидкости постоянной и примем, что непосредственно на подложке скорость жидкости равна нулю. Очевидно, что вдали от поверхности в стационарном состоянии скорость жидкости будет постоянной (рис. 15.9), поскольку там возмущение давления $\delta p(x, T)$ обращается в нуль. Дважды формально интегрируя уравнение (15.41), получаем выражение для скорости течения, удовлетворяющее указанным граничным условиям:

$$u(x) = -\frac{1}{\eta_l} \int_0^x \int_{x'}^\infty \nabla \delta p(x'') dx'' dx'. \quad (15.42)$$

Рис. 15.9. Профили скорости термоосмотического течения и избыточного давления. Пунктиром обозначены условная граница поверхностного слоя и скорость скольжения



После интегрирования по частям в формуле (15.42) приходим к следующему выражению для скорости:

$$u(x) = -\frac{1}{\eta_l} x \int_x^\infty \nabla \delta p(x') dx' - \frac{1}{\eta_l} \int_0^x x' \nabla \delta p(x') dx'. \quad (15.43)$$

Вне пределов тонкого граничного слоя возмущение $\delta p(x, T)$ быстро обращается в нуль, и скорость принимает постоянное значение (см. рис. 15.9)

$$u_\pi = -\frac{1}{\eta_l} \int_0^\infty x' \nabla \delta p(x') dx' = -\frac{1}{\eta_l} \int_0^\infty x' \frac{\partial \delta p(x')}{\partial T} dx' \nabla_z T. \quad (15.44)$$

Это значение скорости можно рассматривать как некоторую эффективную скорость теплового скольжения жидкости, когда масштаб наблюдаемых эффектов превосходит толщину граничного слоя. То есть из-за малости толщины граничного слоя движение жидкости вдоль твердой подложки под действием градиента температуры будет выглядеть как скольжение. По аналогии с определением (14.50) величину

$$K_{TS} = -\frac{T \rho_l}{\eta_l^2} \int_0^\infty x' \frac{\partial \delta p(x')}{\partial T} dx' \quad (15.45)$$

можно назвать коэффициентом теплового скольжения для жидкости.

Проведем полезное преобразование величины, стоящей под интегралом. Воспользуемся известным термодинамическим соотношением:

$$d\mu_l = v_l dp - s_l dT, \quad (15.46)$$

где v_l , s_l — удельные объем и энтропия жидкости. Обозначая символом δ избыточные величины в граничном слое, имеем (для несжимаемой жидкости, которую мы и рассматриваем здесь)

$$d\delta\mu_l = v_l d\delta p - \delta s_l dT = 0, \quad (15.47)$$

поскольку химический потенциал в граничном слое и в объеме совпадают. В результате для производной избыточного давления по температуре имеем

$$\frac{\partial \delta p}{\partial T} = \frac{\delta s_l}{v_l} = \rho_l \delta s_l. \quad (15.48)$$

Используя известное термодинамическое выражение для избыточной энтропии

$$h_l = \mu_l + Ts_l \quad (15.49)$$

и условие постоянства химического потенциала, получаем для производной избыточного давления по температуре

$$\frac{\partial \delta p}{\partial T} = \frac{\rho_l \delta h_l}{T}. \quad (15.50)$$

Окончательно для скорости термоосмотического течения можно записать следующее выражение:

$$u_{\pi} = -\frac{\rho_l}{T\eta_l} \int_0^{\infty} x \delta h_l(x) dx \nabla_z T. \quad (15.51)$$

Это выражение для скорости термоосмотического течения жидкости было впервые получено (см. [9]) с привлечением методов неравновесной термодинамики (см. разд. 15.11). Оно связывает скорость течения с избыточной энтальпией жидкости в граничном слое и дает более наглядную физическую трактовку этой величины.

15.6. ДИФфуЗИОННО-КАПИЛЛЯРНЫЕ ТЕЧЕНИЯ

Вызвать течение жидкости вдоль твердой поверхности можно также, создав в ней градиент концентрации растворенного вещества. Как и в случае термокапиллярного течения, здесь возможны два механизма, один из которых обусловлен изменением поверхностного натяжения, а второй — особыми свойствами граничных слоев.

15.6.1. Течение пленок под действием градиента концентрации

При наличии в пленке градиента концентрации, направленного вдоль оси z , $c = c_0 + z \nabla_z c$, возникающие на поверхности пленки нескомпенсированные напряжения обусловлены концентрационной зависимостью поверхностного натяжения

$$\Pi_T = \frac{\partial \gamma}{\partial z} = \frac{\partial \gamma}{\partial c} \nabla_z c. \quad (15.52)$$

Дальнейшие рассуждения подобны приведенным выше при рассмотрении термокапиллярного движения. В результате для профиля скорости

течения пленки и ее среднего значения можно получить следующие выражения:

$$u(x) = \frac{1}{\eta_l} \frac{\partial \gamma}{\partial c} \nabla_z c x, \quad (15.53)$$

$$\langle u(x) \rangle = \frac{1}{\eta_l} \frac{\partial \gamma}{\partial c} \nabla_z c \frac{h}{2}.$$

Производная поверхностного натяжения по концентрации может быть выражена с помощью уравнения Гиббса через величину адсорбции

$$\Gamma = -\frac{c}{k_B T} \frac{\partial \gamma}{\partial c}, \quad (15.54)$$

где адсорбция Γ выражается в числе частиц на см^2 . Использование этого соотношения позволяет переписать равенства (15.53) в виде

$$u(x) = -\frac{\Gamma k_B T}{\eta_l} \nabla_z \ln(c) x; \quad (15.55)$$

$$\langle u(x) \rangle = -\frac{\Gamma k_B T}{\eta_l} \nabla_z \ln(c) \frac{h}{2}.$$

Из приведенных соотношений ясно, что при положительной величине адсорбции течение пленок направлено против градиента концентрации раствора.

Легко понять, что наиболее сильным будет влияние поверхностно-активных веществ, для которых величина адсорбции и производная $\frac{\partial \gamma}{\partial c}$ велики. Как правило, большинство веществ характеризуется положительной величиной адсорбции. Однако имеются растворы, для которых величина адсорбции является отрицательной. К их числу относятся растворы электролитов в воде. Для этих растворов течение пленок будет направлено в сторону увеличения концентрации.

Течение пленок (и не только их) под действием градиента концентрации поверхностно-активных веществ, связанное с концентрационным изменением поверхностного натяжения, носит название эффекта Марангони—Гиббса. Этот эффект играет важную роль при пропитке пористых тел растворами поверхностно-активных веществ, в динамике пен и эмульсий.

15.6.2. Диффузионно-осмотическое течение (капиллярный осмос)

Как и в случае термоосмотического течения, при наличии градиента концентрации в растворе, направленного вдоль твердой поверхности, имеется еще один механизм течения, связанный с измененными свой-



ствами граничных слоев. Этот эффект проявляется в так называемом капиллярном осмосе — течении раствора в капилляре под действием градиента концентрации в отсутствие градиента давления. Явление капиллярного осмоса было впервые открыто и исследовано Дерягиным с сотрудниками [14—16]. Здесь также выражение для скорости диффузионно-осмотического течения было впервые получено методами неравновесной термодинамики. Мы дадим прямой вывод этого выражения, а в разд. 15.11 результат, получающийся методами неравновесной термодинамики.

Рассмотрим раствор, контактирующий с твердой подложкой, вдоль поверхности которой по оси z направлен градиент концентрации растворенного вещества, $\nabla_z c_1$, при этом формируется граничное распределение концентрации растворенного вещества и растворителя, связанное с действием поверхностных сил. Концентрация в граничном слое, естественно, определяется концентрацией в объеме раствора в соответствии с распределением Больцмана:

$$\begin{aligned} c_1(x) &= c_{1b} \exp(-U_{s1}/k_B T), \\ c_2(x) &= c_{2b} \exp(-U_{s2}/k_B T), \end{aligned} \quad (15.56)$$

где c_{1b} , c_{2b} — объемные концентрации растворенного вещества и растворителя соответственно; U_{s1} , U_{s2} — эффективные поверхностные потенциалы для молекул растворенного вещества и растворителя.

Возмущение давления в граничном слое находится из условия равновесия жидкости

$$\nabla \delta p(x) = \frac{\partial \delta p(x)}{\partial x} = n_1(x) F_{s1} + n_2(x) F_{s2} = n(c_1(x) F_{s1} + c_2(x) F_{s2}), \quad (15.57)$$

где $n_1(x)$, $n_2(x)$ — числа частиц растворенного вещества и растворителя в единице объема;

$$\begin{aligned} n &= n_1 + n_2, \\ F_{s1} &= -\frac{\partial U_{s1}}{\partial x}, \\ F_{s2} &= -\frac{\partial U_{s2}}{\partial x} \end{aligned}$$

есть поверхностные силы, действующие на молекулы растворенного вещества и растворителя. Используя эти выражения для сил и соотношения (15.56) и считая величину n приближенно постоянной, можно проинтегрировать уравнение (15.57), что дает

$$\delta p(x) = nk_B T [c_{1b} \exp(-U_{s1}/k_B T) + c_{2b} \exp(-U_{s2}/k_B T) - c_{1b} - c_{2b}]. \quad (15.58)$$

Дальнейшие рассуждения повторяют вывод, данный при расчете скорости термоосмотического течения, с той лишь разницей, что вместо градиента температуры следует говорить о градиенте концентрации. Если учесть, что $\nabla_z c_1 = -\nabla_z c_2$, поскольку $c_1 + c_2 = 1$, то прямое повторение выкладок дает для скорости диффузионного скольжения

$$\begin{aligned}
 u_{DI} &= -\frac{nk_b T}{\eta_l} \int_0^\infty x \left[\exp(-U_{s1}(x)/k_B T) - \exp(-U_{s2}(x)/k_B T) \right] dx \nabla_z c_1 = \\
 &= \frac{nk_b T}{\eta_l c_{1b}} \int_0^\infty x \left[c_1(x) - \frac{c_{1b}}{c_{2b}} c_2(x) \right] dx \nabla_z c_1.
 \end{aligned} \tag{15.59}$$

Реальный профиль скорости легко установить из этого выражения и формулы (15.44).

В отсутствие адсорбции, когда $c_1(x) = c_1 b$, скорость диффузионно-осмотического скольжения равна нулю. При положительной адсорбции растворенного вещества скорость движения раствора направлена в сторону меньшей концентрации. В случае относительно малых концентраций растворенного вещества второе слагаемое в квадратных скобках в формуле (15.59) практически постоянно и равно $c_1 b$. Такое допущение обычно делалось ранее (см. [9]), что не совсем верно для высоких концентраций растворенного вещества.

Скорости термоосмотического и диффузионно-осмотического скольжения практически совпадают со скоростями движения жидкости в капиллярах, радиус которых больше радиуса действия поверхностных сил. Скорость термоосмоса лежит в пределах

$$(10^{-6} - 10^{-8}) \frac{\nabla T}{T} \text{ см/с}$$

(предполагается, что относительный градиент имеет размерность см^{-1}). Скорость диффузионного осмоса заметно выше: она составляет примерно

$$10^{-4} \frac{\nabla c_1}{c_1} \text{ см/с}.$$

Поскольку относительный градиент концентрации обычно выше относительного градиента температуры, скорость диффузионного осмоса на несколько порядков выше скорости термоосмоса. Диффузионный осмос играет важную роль в биологических системах, где он обеспечивает массообмен через стенки клеток и транспорт влаги в растениях.

15.7. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОЕ ТЕЧЕНИЕ

В главах 3 и 9 было показано, что в растворах электролитов у межфазных поверхностей формируются двойные электрические слои. Та часть двойного слоя, что приходится на раствор, является подвижной, поэтому



при наложении электрического поля, направленного вдоль поверхности, она придет в движение и потянет за собой остальные слои жидкости, вызывая ее движение как целого. Движение жидкости относительно твердого тела под действием тангенциального электрического поля называется электроосмосом.

Явление электроосмоса было открыто Рейссом и детально исследовано Видеманом и Квинке, теория электроосмоса была разработана Гельмгольцем, Лембом, Перреном и Смолуховским [17].

Определим скорость электроосмотического течения жидкости вдоль плоской подложки при наличии тангенциального электрического поля напряженностью E . Пусть вблизи поверхности имеется некоторое распределение плотности заряда $q(x)$. Тогда уравнение движения жидкости принимает вид:

$$\eta_l \frac{d^2 u(x)}{dx^2} = q(x) E, \quad (15.60)$$

где стоящая справа величина представляет собой силу, действующую на единицу объема жидкости.

Плотность заряда связана с потенциалом уравнением Пуассона (1.60), которое в данном случае сводится к следующему:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi q(x)}{\epsilon_l}, \quad (15.61)$$

где ϵ_l — диэлектрическая проницаемость жидкости.

В результате для уравнения движения жидкости имеем

$$\eta_l \frac{d^2 u(x)}{dx^2} = -\frac{E \epsilon_l}{4\pi} \frac{d^2 \Psi}{dx^2}. \quad (15.62)$$

Примем, как это обычно делается, что вдали от поверхности потенциал равняется нулю $\Psi(\infty) = 0$. Можно также считать, что вдали от поверхности равными нулю будут производные потенциала и скорости, поскольку плотность заряда обращается в нуль и нет сил, вызывающих движение жидкости:

$$\frac{d\Psi}{dx} = 0, \quad \frac{du}{dx} = 0$$

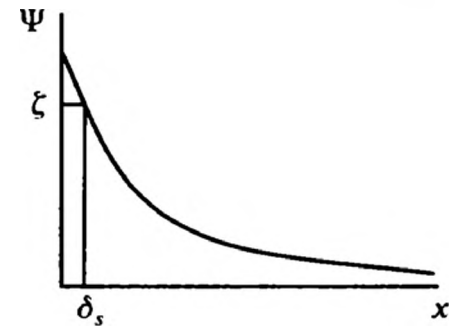
при $x \rightarrow \infty$. Тогда можно проинтегрировать уравнение (15.62), что дает

$$u(x) = -\frac{E \epsilon_l}{4\pi \eta_l} (\Psi(\delta_s) - \Psi(x)), \quad (15.63)$$

где δ_s — расстояние от поверхности, на котором скорость жидкости обращается в нуль (положение плоскости скольжения).

Расстояние δ_s по величине соответствует атомным размерам. Для потенциала $\Psi(\delta_s)$ используется специальное обозначение $\Psi(\delta_s) = \zeta$ (рис. 15.10), и

Рис. 15.10. Распределение потенциала в двойном слое, положение плоскости скольжения и дзета-потенциал



он называется электрокинетическим потенциалом или дзета-потенциалом. Этот потенциал определяет скорость электроосмотического скольжения, которую имеет жидкость вдали от поверхности $x \rightarrow \infty$:

$$u_{Es} = -\frac{\epsilon_1 \zeta E}{4\pi\eta_1}. \quad (15.64)$$

Как в случае термоосмотического и диффузионно-осмотического скольжения, скорость электроосмотического скольжения устанавливается вне пределов двойного электрического слоя.

Дзета-потенциал является основной электрокинетической характеристикой. Он несет информацию не только о распределении потенциала, но и о структуре и реологических характеристиках граничных слоев. Эта информация является косвенной, поскольку в формулу (15.61) входят эффективные вязкость и диэлектрическая проницаемость среды. Измерения дзета-потенциала позволяют судить о процессах, протекающих на поверхности раздела твердое тело/электролит. Значения дзета-потенциала составляют от нескольких десятков до нескольких сотен милливольт. Это говорит о том, что скорости электроосмотического движения достаточно велики. Они на несколько порядков превосходят скорости термоосмотического и диффузионно-осмотического течения.

Значения дзета-потенциала определяются не только типом пары твердое тело/электролит, но и концентрацией электролита. Даже для одной и той же пары при варьировании концентрации электролита могут наблюдаться сильные изменения величины дзета-потенциала и даже смена его знака.

В заключение отметим, что приведенные выше выражения для скоростей скольжения фактически совпадают со значениями средних скоростей течения жидкости в капиллярах и капиллярно-пористых телах, размер пор которых превосходит толщину граничного слоя.

15.8. ТЕРМОФОРЕЗ В ЖИДКОСТЯХ

15.8.1. Термофорез твердых частиц

Так же как и в газах, твердые частицы, помещенные в неоднородную жидкость, приобретают направленное движение вдоль градиента температуры. Механизм движения твердых частиц связан со скольжением неоднородной по температуре жидкости вдоль поверхности твердого тела. Еще один механизм проявляется в случае капель инородной жидкости или

пузырьков, находящихся в неоднородно нагретой жидкости. В этом случае движение связано с термокапиллярным движением.

Расчет скорости термофореза твердых частиц проводится точно так же, как и термофореза в газе. Результат для сферической частицы таков:

$$U_T = -K_{TS} \frac{\eta}{\rho T} \frac{2\kappa}{\kappa_i + 2\kappa} \nabla_{\infty} T, \quad (15.65)$$

где κ — теплопроводность жидкости; κ_i — теплопроводность материала твердой частицы, а коэффициент теплового скольжения в данном случае равен

$$K_{TS} = -\frac{\rho_l^2}{T\eta_l^2} \int_0^{\infty} x \delta h_l(x) dx, \quad (15.66)$$

где мы предположили, что размер частицы много больше радиуса сферической частицы.

Оценки скорости термофореза показывают, что в случае чистых жидкостей скорость термофоретического движения невелика. Так, для частиц латекса размером около 1 мкм в воде были получены [18] значения скорости от 3 до 8 мкм/с при изменении градиента температуры от 100 до 300 град/см. Частицы двигались в холодную область. В случае растворов или при наличии заряда на поверхности частиц скорость термофореза может быть резко увеличена [19, 20], что связано с ростом протяженности граничных слоев и с проявлением смешанных термоэлектрических и термодиффузионных эффектов. Отметим также, что в жидкостях возможен еще один механизм термофоретического движения, связанный с флуктуационными явлениями [21], который мы рассматривать не будем из-за его сложности. Для него скорость термофореза

$$U_T \sim R^{1/2} \nabla_{\infty} T, \quad (15.67)$$

то есть зависит от размера частиц.

15.8.2. Термокапиллярное движение капель и пузырьков

Обсудим теперь движение капель или пузырьков радиусом R в неоднородной жидкости. Уравнения движения для жидкости или газа внутри капли (пузырька) имеют тот же вид, что и уравнения движения несущей жидкости (14.55). Общее решение этих уравнений для капли таково [22]:

$$\begin{aligned} u_{ir} &= -2 \cos \theta \left(a_i + \frac{b_i r^2}{10} \right), \\ u_{i\theta} &= 2 \sin \theta \left(a_i + \frac{b_i r^2}{5} \right), \end{aligned} \quad (15.68)$$

где a_i , b_i — постоянные.

Давления внутри (p_i) и вне (p_e) пузырька также легко находятся с помощью решений уравнений Стокса и задаются выражениями:

$$p = p_0 + \eta_l \frac{aR^2 \cos \theta}{r^2},$$

$$p_i = p_0 - 2\eta_{li} b_i r \cos \theta, \quad (15.69)$$

где p_0 — равновесное давление в системе. Мы в дальнейшем не будем учитывать различие между равновесными давлениями в газе и пузырьке, обусловленное капиллярными силами, поскольку оно практически не влияет на обсуждаемые эффекты.

Приведем явные выражения для компонент тензоров сдвигового вязкого напряжения, которые нам понадобятся в дальнейшем:

$$\Pi'_{r\theta} = 6\eta_l \frac{bUR^3}{r^4} \sin \theta,$$

$$\Pi^i_{r\theta} = \frac{3}{5} \eta_{li} b_i r \sin \theta. \quad (15.70)$$

Движение капли (пузырька) определяется температурной зависимостью поверхностного натяжения, которую представим в виде

$$\gamma(T) = \gamma_0 + \frac{\partial \gamma}{\partial T} (T(R) - T_0), \quad (15.71)$$

где γ_0 — поверхностное натяжение жидкости при температуре T_0 .

Для нахождения параметров, входящих в выражения для компонент скорости, используем следующие граничные условия (при $r = R$ в системе координат, связанной с каплей):

$$u_r = u_{ir} = 0,$$

$$u_\theta = u_{i\theta}, \quad (15.72)$$

$$\Pi'_{r\theta} = \Pi^i_{r\theta} - \frac{\partial \gamma}{\partial T} \nabla_\theta T,$$

где второе слагаемое в правой части последнего уравнения определяет напряжения, развивающиеся на поверхности пузырька вследствие ее температурной неоднородности. Следует также учесть, что полная сила, действующая на пузырек, равна нулю, что сразу же задает значение параметра $a = 0$.

Подстановка распределений (14.56) и (15.68) в систему граничных условий приводит к известной формуле Юнга для скорости термокапиллярного движения капли (пузырька):

$$\mathbf{U}_{Tc} = - \frac{2R}{2\eta_l + 3\eta_{li}} \frac{\kappa}{\kappa_i + 2\kappa} \frac{\partial \gamma}{\partial T} \nabla_\infty T. \quad (15.73)$$



Это уравнение показывает, что капли (газовые пузырьки) в жидкости, в которой имеется градиент температуры, начинают двигаться в более теплую область.

Явление термокапиллярного движения газовых пузырьков впервые было исследовано теоретически и экспериментально в работе [23], где рассматривалось движение одиночного пузырька в объемной жидкости под действием постоянного градиента температуры. Достаточно подробный анализ разных подходов к описанию термокапиллярного движения пузырьков приведен в работах [24, 25]. Неравновесная термодинамика движения пузырьков в неоднородных средах, в том числе и в поле градиента температуры, была построена в работах [26, 27], где был предсказан перекрестный термокапиллярному движению тепловой эффект, связанный с движением пузырька или ансамбля пузырьков в однородной жидкости (см. разд. 15.11). Несмотря на достаточную простоту явления, интерес к изучению термокапиллярного движения пузырьков и капель не ослабевает. Этот интерес обусловлен развитием так называемой микрофлюидики — нового, имеющего большие перспективы практического применения направления в гидродинамике микрокапель и микропузырьков, в котором исследуются капиллярные явления в жидких средах, подвергаемых, в частности, действию лазерного излучения [28—29]. В микрофлюидике используются и летучие жидкости, а также рассматривается движение достаточно малых пузырьков при повышенных температурах, когда уже нельзя пренебрегать влиянием процессов испарения на их движение. Анализ влияния летучести на движение пузырьков произведен в [30].

15.9. ДИФфуЗИОФОРЕЗ В ЖИДКОСТЯХ

15.9.1. Диффузиофорез твердых частиц

Механизм диффузиофоретического движения твердых частиц в жидкости подобен рассмотренному выше для газов. То есть основную роль здесь играет эффект скольжения. Расчет скорости движения твердых частиц проводится непосредственно, что приводит к следующему выражению для скорости диффузиофореза:

$$U_D = -K_{DS} D_{12} \nabla_\infty c. \quad (15.74)$$

Коэффициент диффузионного скольжения находится из формулы (15.59):

$$K_{DS} = \frac{nk_B T}{\eta_l c_{1b} D_{12}} \int_0^\infty x \left[c_1(x) - \frac{c_{1b}}{c_{2b}} c_2(x) \right] dx. \quad (15.75)$$

Это выражение для коэффициента диффузионного скольжения пригодно для неэлектролитов. В случае электролитов и наличия двойного электрического слоя у поверхности частиц заметный вклад в диффузиофоретическое

движение вносит поляризация двойного слоя [17], так что диффузиофорез в электролитах можно рассматривать как электрофорез, вызванный микро-градиентами электростатического потенциала.

Поляризация двойного слоя приводит к существенному усложнению выражения для скорости диффузиофореза, которое читатель может найти, например, в [17].

Так же как и диффузионный осмос, величина скорости диффузиофореза на несколько порядков превышает величину скорости термофореза. Явление диффузиофореза (особенно в растворах электролитов) используется для нанесения покрытий на различных твердых поверхностях [31].

Диффузиофорез ответственен за эффект отталкивания мелких частиц живыми клетками [32], вокруг которых формируется неоднородное поле концентрации веществ, которыми клетка обменивается с окружающей средой. Радиус действия этих сил может достигать нескольких микронов.

15.9.2. Диффузиофорез капель и пузырьков

Если в неоднородную по концентрации смесь поместить каплю несмешивающейся жидкости или газовый пузырек, то они тоже придут в движение вдоль градиента концентрации. Это движение будет вызвано эффектом Марангони—Гиббса. То есть неоднородное поле концентрации приведет к неоднородности величины адсорбции одного из компонентов и непостоянству поверхностного натяжения капель (для определенности будем говорить о каплях). Непостоянство поверхностного натяжения вызовет перемещение поверхностного слоя, который будет увлекать за собой объемную жидкость за счет вязкого трения. В результате капля придет в движение. Направление движения капли будет определяться поверхностно-активными свойствами компонентов жидкой смеси. Если под $\nabla_{\text{с}}$ подразумевать градиент концентрации более поверхностно-активного компонента, то движение капли будет направлено в сторону более низкой его концентрации. При более низкой активности (по сравнению с растворителем) этого компонента направление движения капли будет противоположным.

Хотя между термокапиллярным движением капель и их движением, связанным с эффектом Марангони—Гиббса, имеется определенная аналогия, есть и заметное различие между ними. Дело в том, что адсорбционный слой обладает собственными гидродинамическими характеристиками, которые необходимо принимать во внимание при рассмотрении движения капель и пузырьков. Кроме того, в определенных случаях следует учитывать и кинетику обмена веществом между адсорбционным слоем и объемными фазами и диффузию поверхностно-активного вещества по межфазной поверхности. Все это делает достаточно сложной даже задачу о движении капель в однородном растворе (см., например, [33]). Такие эффекты проявляются более ярко при диффузиофоретическом движении капель в поле градиента концентрации поверхностно-активных веществ, наиболее сильно влияющих на величину поверхностного натяжения.



Рассмотрим упрощенный случай, когда диффундирующее поверхностно-активное вещество не растворяется в капле. Тогда нам необходимо найти распределение концентрации вне капли и в адсорбционном слое. Вне капли имеем

$$c_1 = c_0 + \nabla_{\infty} c_1 \cdot \mathbf{r} + Q_c \frac{\nabla_{\infty} c \cdot \mathbf{r}}{r^3}. \quad (15.76)$$

Примем, что величина адсорбции пропорциональна концентрации

$$\Gamma = K_D c_1. \quad (15.77)$$

Граничное условие на поверхности представляет собой условие баланса для переноса вещества вдоль поверхности и его обмена с объемными фазами. Приняв, что основным является диффузионный перенос вдоль поверхности, получаем в данном случае следующее уравнение баланса:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\text{div}_s (-D_s \text{grad}_s \Gamma) + J_n, \quad (15.78)$$

где

$$\text{div}_s = \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta), \quad \text{grad}_s = \frac{\partial}{R \partial \theta}$$

есть двумерные (поверхностные) дивергенция и градиент; D_s — коэффициент поверхностной диффузии; J_n — нормальная к поверхности объемная плотность потока растворенного вещества, равная

$$J_n = -D_{12} \frac{\partial c_1}{\partial r}. \quad (15.79)$$

Рассматривая стационарное состояние системы

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = 0,$$

используя выражения (15.76) и (15.77), находим, что

$$Q_c = \frac{1}{2} \frac{(D_{12} - 2D_s K_D / R) R^3}{D_{12} + D_s K_D / R}. \quad (15.80)$$

Дальнейший расчет скорости движения капель подобен расчету скорости термокапиллярного движения, изменяются только условия для зависимости поверхностного натяжения

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \Gamma \quad (15.81)$$

и тангенциальных напряжений

$$\Pi'_{r\theta} = \Pi^i_{r\theta} - \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \nabla_{\theta} \Gamma. \quad (15.82)$$

Простые выкладки приводят к окончательному результату:

$$U_{Dc} = -\frac{R}{2\eta_l + 3\eta_{li}} \frac{D_{12}K_D}{D_{12} + D_s K_D/R} \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \nabla_{\infty} c_1. \quad (15.83)$$

Это уравнение показывает, что скорость направления движения пузырьков определяется знаками величин K_D и $\partial \gamma / \partial \Gamma$. Если вторая величина, как правило, отрицательна, то знак первой константы может быть произвольным. Соотношение этих величин и определяет направление движения капель и пузырьков. Поскольку величина $\partial \gamma / \partial \Gamma$ может быть достаточно большой, особенно для поверхностно-активных веществ, то скорость диффузиофоретического движения капель и пузырьков также может быть достаточно большой. Можно сказать, что она существенно превосходит скорость термокапиллярного движения капель.

15.10. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ЧАСТИЦ

Движение жидкости под действием электрического поля вдоль твердых поверхностей порождает в известной степени обратное явление в случае коллоидных частиц: будучи помещенной в жидкость, частица, несущая на поверхности заряд, приходит в движение относительно покоящейся жидкости. Такое движение частиц носит название электрофореза. Закономерности движения частиц определяются их размером, свойствами поверхности, характеристиками материала частиц и рядом других факторов [17]. Мы ограничимся рассмотрением электрофореза крупных частиц, радиус которых превышает толщину двойного слоя. Тогда скорость движения частицы будет задаваться скоростью скольжения жидкости на ее поверхности.

Общее решение гидродинамической задачи определяется формулами (14.56). Распределение электростатического потенциала находится из уравнений Пуассона:

$$\begin{aligned} \Delta \varphi_e &= 0, \\ \Delta \varphi_i &= 0, \end{aligned} \quad (15.84)$$

где φ_e , φ_i — электростатические потенциалы вне и внутри частицы. В правой части уравнений (15.84) — нули, т. к. мы считаем толщину двойного слоя малой.

Решение задачи о распределении электростатического потенциала в окрестности проводящей сферической частицы радиусом R , погруженной в проводящую среду и находящейся во внешнем электрическом поле напряженностью E , хорошо известно [34]. Это решение имеет вид:

$$\varphi_e = -\frac{\sigma_e - \sigma_i}{2\sigma_e + \sigma_i} R^3 \frac{E \cdot r}{r^3} - E \cdot r + \varphi_0, \quad (15.85)$$

$$\varphi_i = -\frac{3\sigma_e}{2\sigma_e + \sigma_i} E \cdot r + \varphi_0, \quad (15.86)$$



где σ_e , σ_i — проводимости жидкости и частицы; φ_0 — потенциал в центре частицы.

В результате для компонент скорости на поверхности частицы имеем следующие граничные условия:

$$u_r|_{r=R} = 0, \quad (15.87)$$

$$u_\theta|_{r=R} = -\frac{\varepsilon_l \zeta E_0}{4\pi\eta_l} = -\frac{\varepsilon_l \zeta}{4\pi\eta_l} \frac{3\sigma_e E}{2\sigma_e + \sigma_i}. \quad (15.88)$$

Решение этих уравнений наряду с условием равенства нулю полной силы, действующей на частицу,

$$F_S = 8\pi a \eta R U = 0 \quad (15.89)$$

дает следующее выражение для скорости электрофоретического движения:

$$U_{ef} = \frac{\varepsilon_l \zeta}{4\pi\eta_l} \frac{2\sigma_e E}{2\sigma_e + \sigma_i}. \quad (15.90)$$

Из приведенного соотношения видно, что для частиц, обладающих высокой проводимостью, $\sigma_i \gg \sigma_e$, скорость электрофореза стремится к нулю.

Для частиц малого размера, радиус которых много меньше толщины двойного электрического слоя, зависимость скорости электрофореза от проводимости среды и частиц исчезает и она приобретает значение

$$U_{ef} = \frac{\varepsilon_l \zeta E}{6\pi\eta_l}. \quad (15.91)$$

Для частиц промежуточных размеров скорость электрофореза может быть представлена в виде

$$U_{ef} = \frac{\varepsilon_l \zeta E}{6\pi\eta_l} \left[1 + \frac{\sigma_e - \sigma_i}{2\sigma_e + \sigma_i} (2f_1(R/r_D) - 2) \right], \quad (15.92)$$

где функция $f_1(R/r_D)$ стремится к единице при $R/r_D \ll 1$ и к $3/2$ при $R/r_D \gg 1$. В целом эта функция выглядит достаточно сложно [17], однако между этими крайними точками она изменяется довольно плавно.

Скорость электрофореза зависит и от геометрии частиц, однако переход к несферическим частицам сказывается в основном на численных коэффициентах, причем изменение численных коэффициентов составляет величину около 2—3.

Скорости электрофореза достаточно велики. Типичные значения составляют единицы и десятки (иногда сотни) микрометров в секунду при напряженности поля порядка 1 В/см.

Электрофорез используется в медицине для выделения белков, липопротеинов, нуклеиновых кислот, исследования поведения эритроцитов и лимфоцитов, бактерий, вирусов и других биологических клеток.

С помощью электрофореза наносят покрытия на металлические поверхности. Этот метод является высокопроизводительным и обладает высокой эффективностью, обеспечивает хорошую однородность покрытий. С помощью электрофореза проводят также очистку жидкостей от взвешенных в них частиц. Практически этот метод позволяет полностью удалять примесные частицы из жидкой среды.

Изучение электрофореза используется и в научных целях: он позволяет определить электрические поверхностные характеристики коллоидных частиц и их изменение под влиянием внешних факторов.

15.11. НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОСТЯХ

Рассмотренные выше капиллярные и осмотические течения, а также форетические движения частиц не исчерпывают всей совокупности неравновесных процессов, протекающих в неравновесной системе жидкость/твердое тело. В данном разделе мы обсудим явления, которые можно условно назвать перекрестными описанным выше течениям и движениям. Смысл слова «перекрестный» будет ясен чуть ниже.

Всю совокупность процессов переноса можно установить с помощью термодинамики необратимых процессов [35, 36]. Здесь можно выделить течения в капиллярно-пористых телах и внешнее обтекание частиц, для каждого из которых можно получить свои феноменологические уравнения неравновесной термодинамики.

15.11.1. Прерывные системы

Феноменологические уравнения, описывающие течения в капиллярно-пористых телах, строятся следующим образом. Рассмотрим два резервуара, соединенные пористой перегородкой (капиллярами, пористым телом), показанные на рис. 15.11. Представим, что система, изображенная на рисунке, выведена из равновесия, то есть между сосудами существует перепад давления Δp , перепад концентра-

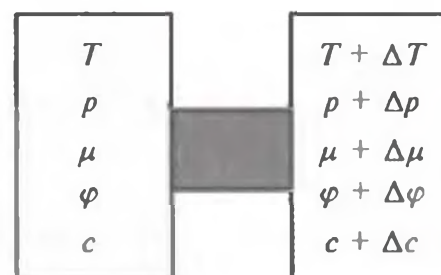


Рис. 15.11. Система, моделирующая процессы переноса в капиллярно-пористых телах



ций компонентов смеси Δc_i , перепады температуры ΔT и электростатического потенциала $\Delta \varphi$. Тогда если система будет релаксировать к равновесному состоянию, то производство энтропии на единицу площади сечения канала, отвечающее этому релаксационному процессу, может быть записано в виде [35, 36]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{J_v \Delta p}{T} + \frac{J_q \Delta T}{T^2} + \frac{I_e \Delta \varphi}{T} + \sum_{i=1}^{K-1} J_i \frac{\Delta(\mu_i - \mu_K)}{T}, \quad (15.93)$$

где $J_i = n_i(u_i - J_v)$ — диффузионный поток числа частиц; компонента i , u_i , n_i — его средняя скорость и числовая плотность соответственно;

$$J_v = \frac{1}{n} \sum_i n_i u_i = \sum_i c_i u_i$$

есть средняя объемная (молярная) скорость течения смеси через капилляры;

$$n = \sum_i n_i$$

есть полная числовая концентрация частиц (молекул); K — число компонентов в системе; J_q — поток тепла; I_e — электрический ток. Изменение химических потенциалов в формуле (15.93) берется при постоянных температуре и давлении. Было также учтено, что

$$\sum_i J_i = 0$$

и поток J_K исключен. Все потоки в формуле (15.93) усреднены по сечению капилляра или канала, соединяющего резервуары.

Выбирая в качестве термодинамических потоков J_v , J_e , J_i , а в качестве термодинамических сил перепады Δp , $\Delta \varphi$, $\Delta(\mu_i - \mu_K)$, мы можем записать общую систему уравнений переноса (см. прил. 3), полностью описывающую совокупность всех неравновесных процессов, сопровождающих течение неравновесной смеси через капиллярно-пористые тела:

$$\begin{aligned} J_v &= \tilde{\Lambda}_{00} \frac{\Delta p}{T} + \sum_{j=1}^{K-1} \tilde{\Lambda}_{0j} \frac{\Delta(\mu_j - \mu_K)}{T} + \tilde{\Lambda}_{0K} \frac{\Delta T}{T^2} + \tilde{\Lambda}_{0, K+1} \frac{\Delta \varphi}{T}, \\ J_i &= \tilde{\Lambda}_{i0} \frac{\Delta p}{T} + \sum_{j=1}^{K-1} \tilde{\Lambda}_{ij} \frac{\Delta(\mu_j - \mu_K)}{T} + \tilde{\Lambda}_{iK} \frac{\Delta T}{T^2} + \tilde{\Lambda}_{i, K+1} \frac{\Delta \varphi}{T}, \\ J_q &= \tilde{\Lambda}_{K0} \frac{\Delta p}{T} + \sum_{j=1}^{K-1} \tilde{\Lambda}_{Kj} \frac{\Delta(\mu_j - \mu_K)}{T} + \tilde{\Lambda}_{KK} \frac{\Delta T}{T^2} + \tilde{\Lambda}_{K, K+1} \frac{\Delta \varphi}{T}, \\ I_e &= \tilde{\Lambda}_{K+1,0} \frac{\Delta p}{T} + \sum_{j=1}^{K-1} \tilde{\Lambda}_{K+1,j} \frac{\Delta(\mu_j - \mu_K)}{T} + \tilde{\Lambda}_{K+1,K} \frac{\Delta T}{T^2} + \tilde{\Lambda}_{K+1, K+1} \frac{\Delta \varphi}{T}, \end{aligned} \quad (15.94)$$

где между кинетическими коэффициентами выполняются соотношения симметрии Онзагера $\tilde{\Lambda}_{ij} = \tilde{\Lambda}_{ji}$. Мы не будем анализировать всю совокупность процессов переноса, описываемых системой (15.94), а рассмотрим некоторые наиболее интересные частные случаи.

15.11.2. Термоосмос и механокалорический эффект

Пусть мы имеем дело с однокомпонентным флюидом или с многокомпонентным флюидом, у которого поддерживаются постоянными концентрации компонентов смеси, в отсутствие электрических явлений. Тогда система (15.94) упрощается до двух уравнений

$$\begin{aligned} J_v &= \Lambda_{00} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{01} \frac{\Delta T}{T^2}, \\ J_q &= \Lambda_{10} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{11} \frac{\Delta T}{T^2}. \end{aligned} \quad (15.95)$$

Коэффициент Λ_{00} характеризует перенос жидкости (газа) через капилляр под действием перепада давления. Это обычное пуазейлевское течение, для которого величина коэффициента Λ_{00} определяется в основном геометрией каналов, соединяющих резервуары.

Коэффициент Λ_{11} связан с переносом тепла через капиллярно-пористое тело и теплопроводностью жидкости.

Коэффициент Λ_{01} описывает движение жидкости в капиллярно-пористом теле под действием перепада температуры, то есть термоосмотическое течение. Этот коэффициент был вычислен нами ранее в разд. 15.5 для двух механизмов течения жидкости под действием перепада температуры. Рассмотренным механизмам течения соответствуют и два механизма теплового эффекта (механокалорического эффекта), описываемого коэффициентом Λ_{10} и проявляющегося при течении жидкости (или газа) под действием перепада давления. Этот эффект обусловлен переносом тепла при течении однородной по температуре жидкости или газа в тонких капиллярах. Появление потока тепла в изотермической системе связано с наличием граничных слоев, в которых термодинамические характеристики отличаются от объемных. Мы покажем справедливость соотношения симметрии Онзагера на примере термоосмотического течения, скорость которого определяется выражением (15.52), и механокалорического эффекта в капилляре радиусом R_c .

Поле скоростей при течении жидкости в цилиндрическом капилляре дается выражением [8]:

$$u(r) = -\frac{\Delta p}{4l\eta_l} (R_c^2 - r^2), \quad (15.96)$$



где l — длина капилляра; r — расстояние от его центра. Поток тепла при изотермическом (при постоянной температуре) течении можно представить следующим образом [35, 36]:

$$J_q = \frac{1}{\pi R_c^2} \int_0^{R_c} \rho_l (h_l(r) - h_{lb}) u(r) 2\pi r dr = \frac{1}{\pi R_c^2} \int_0^{R_c} \rho_l \delta h_l(r) u(r) 2\pi r dr, \quad (15.97)$$

где $h_l(r)$ — локальная удельная энтальпия жидкости; $h_{lb}(r)$ — ее объемное значение.

Поскольку локальная энтальпия отличается от объемного значения только в тонком слое вблизи поверхности капилляра, вклад в интеграл в формуле (15.97) дает только интегрирование по области $r \approx R_c$. Это позволяет использовать для скорости (15.96) приближенное выражение:

$$u(r) = -\frac{\Delta p}{2l\eta_l} R_c x, \quad (15.98)$$

где $x = R_c - r$ — расстояние от поверхности капилляра, и получить для потока тепла представление:

$$J_q = -\frac{\Delta p \rho_l}{l\eta_l} \int_0^\infty \delta h_l(x) x dx. \quad (15.99)$$

Сравнивая выражения (15.49), (15.91) и (15.95), находим с учетом равенства $\nabla T = \Delta T/l$, что

$$\Lambda_{01} = \Lambda_{10} = -\frac{T \rho_l}{l\eta_l} \int_0^\infty \delta h_l(x) x dx, \quad (15.100)$$

то есть симметрия Онзагера выполняется.

Рассмотрим еще один эффект, определяемый термоосмотическим течением. Так, если между сосудах (см. рис. 15.11) поддерживается постоянный перепад температур ΔT , то с течением времени в системе установится стационарное состояние, при котором скорость течения жидкости через капилляр будет равной нулю, но между сосудах будет существовать перепад давления, компенсирующий термоосмотическое течение. Величина перепада давления находится из первого уравнения (15.95) и условия равенства нулю средней скорости жидкости в капилляре:

$$\Delta p = -\frac{\Lambda_{01}}{\Lambda_{00}} \frac{\Delta T}{T}. \quad (15.101)$$

Возникновение перепада давления называется термомеханическим эффектом (или термомолекулярной разностью давлений). Для жидкостей этот эффект не очень велик, хотя и может быть измерен в эксперименте [9]. Наиболее ярко он проявляется в жидком гелии [35], где с ним связано явление

ние фонтанирования сверхтекучего гелия в тонких капиллярах, концы которых поддерживаются при разных температурах. Этот эффект также ощутим в газах, где он уже становится настолько существенным, что перепад давления совпадает по порядку величины с самим давлением [37—39].

15.11.3. Диффузионный осмос и обратный осмос

Рассмотрим теперь двухкомпонентную смесь (растворенное вещество и растворитель) в изотермических условиях и при постоянном потенциале в отсутствие электрических зарядов. Прежде всего заметим, что изменения химического потенциала (при постоянных давлении и температуре) связаны уравнением Гиббса—Дюгема:

$$\sum_i c_i \Delta\mu_i = 0. \quad (15.102)$$

Тогда производство энтропии для данной системы может быть записано в виде

$$\frac{dS}{dt} = \frac{J_v \Delta p}{T} + (u_1 - u_2) \frac{\Delta c_1 n k_B T}{T}, \quad (15.103)$$

а феноменологические уравнения неравновесной термодинамики принимают вид:

$$J_v = \Lambda_{00} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{01} \frac{\Delta c_1}{T}, \quad (15.104)$$

$$(u_1 - u_2) n k_B T = \Lambda_{10} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{11} \frac{\Delta c_1}{T}.$$

В уравнениях (15.104) коэффициент Λ_{00} описывает течение смеси как целого под действием перепада давления, коэффициент Λ_{11} — взаимную диффузию компонентов смеси при наличии перепада (градиента) концентрации компонентов (напомним, что для бинарной смеси $\nabla c_1 = -\nabla c_2$, поскольку $c_1 + c_2 = 1$). Коэффициент Λ_{01} характеризует течение смеси как целого под действием перепада концентрации, то есть диффузионный осмос. Перекрестный же коэффициент $\Lambda_{10} = \Lambda_{01}$ описывает эффект обратного осмоса, то есть относительное движение компонентов под действием перепада давления. В случае газовой смеси этот эффект называется обычно бародиффузией.

Эффект обратного осмоса играет принципиально важную роль в современных мембранных технологиях. За счет этого эффекта производят разделение компонентов смеси, очистку жидкостей от примесей, обессоливание растворов и т. д. И одна из основных целей мембранных технологий — создание систем с повышенной величиной коэффициента Λ_{10} .

Если мы рассмотрим два сосуда, в которых первоначально задан перепад концентраций, то с течением времени в системе установится квазистационарное состояние, отвечающее условию $J_v = 0$, при котором между сосудами возникнет перепад давления, величина которого определяется равенством:

$$\Delta p = -\frac{\Lambda_{01}}{\Lambda_{11}} \Delta c_1. \quad (15.105)$$

Этот эффект называется диффузионным барозэффектом. Он легко измеряется в случае газовых смесей [38, 39].

Покажем теперь, что соотношение симметрии $\Lambda_{10} = \Lambda_{01}$ действительно выполняется. Рассмотрим течение бинарной смеси в цилиндрическом капилляре. Будем предполагать, что толщина граничных слоев много меньше радиуса капилляра. Тогда средняя скорость диффузионно-осмотического течения, очевидно, совпадает со скоростью диффузионно-осмотического скольжения (15.59). В результате для коэффициента Λ_{10} получаем следующее выражение:

$$\Lambda_{01} = \frac{nk_b T^2}{l\eta_l c_{1b}} \int_0^\infty x \left[c_1(x) - \frac{c_{1b}}{c_{2b}} c_2(x) \right] dx. \quad (15.106)$$

Определим теперь величину коэффициента Λ_{10} . Разность средних скоростей компонентов смеси, очевидно, равна

$$\begin{aligned} u_1 - u_2 &= \frac{1}{\pi R_c^2 c_{1b}} \int_0^{R_c} c_1(r) u(r) 2\pi r dr - \frac{1}{\pi R_c^2 c_{2b}} \int_0^{R_c} c_2(r) u(r) 2\pi r dr = \\ &= \frac{1}{\pi R_c^2} \int_0^{R_c} \left(\frac{c_1(r)}{c_{1b}} - \frac{c_2(r)}{c_{2b}} \right) u(r) 2\pi r dr, \end{aligned} \quad (15.107)$$

где скорость течения $u(r)$ задается формулой (15.96). Поскольку разность в скобках под интегралом отлична от нуля только в граничном слое вблизи поверхности капилляра, мы можем для скорости $u(r)$ воспользоваться разложением (15.98). В результате получаем

$$u_1 - u_2 = \frac{\Delta p}{l\eta_l c_{1b}} \int_0^{R_c} \left(c_1(x) - \frac{c_{1b}}{c_{2b}} c_2(x) \right) x dx, \quad (15.108)$$

Сопоставляя это уравнение со вторым равенством в (15.104), находим, что коэффициент Λ_{10} совпадает с выражением (15.106), то есть с коэффициентом Λ_{01} . Таким образом, симметрия коэффициентов действительно имеет место.

15.11.4. Электроосмос и ток течения

Ограничимся теперь приближением, когда можно отвлечься от многокомпонентности жидкой среды, но учтем возможные электрические явления. Примем, что наша жидкая среда является электролитом, в котором поддерживаются постоянные химические потенциалы компонентов смеси и температура. Допустим также, что между сосуда́ми имеются перепады давления и электростатического потенциала. Тогда производство энтропии сводится к достаточно простому выражению, а система (15.86) принимает вид:

$$\begin{aligned} J_v &= \Lambda_{00} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{02} \frac{\Delta \varphi}{T}, \\ I &= \Lambda_{20} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{22} \frac{\Delta \varphi}{T}. \end{aligned} \quad (15.109)$$

Данная система описывает следующие эффекты в дополнение к уже обсуждавшимся выше. Коэффициент Λ_{02} характеризует течение, вызванное перепадом электростатического потенциала, то есть электроосмос. Величина этого коэффициента в случае, когда толщина двойного электрического слоя является малой по сравнению с радиусом капилляра, находится по скорости электроосмотического скольжения (15.64) и равна

$$\Lambda_{02} = \frac{\epsilon_l \zeta T}{4\pi l \eta_l}. \quad (15.110)$$

Второе уравнение (15.109) показывает, что в отсутствие перепада потенциала в системе может появиться ток, связанный с перепадом давления. Поскольку перепад давления вызывает течение электролита в капиллярно-пористых телах, то этот ток называется током течения. Ток течения порожден переносом ионов в диффузной части двойного электрического слоя гидродинамическим потоком. Величина тока течения определяется коэффициентом Λ_{20} , который также дается правой частью выражения (15.110). Равенство $\Lambda_{20} = \Lambda_{02}$ может быть подтверждено непосредственным расчетом тока течения, чего мы не будем делать, поскольку схема расчета полностью совпадает с рассмотренной выше для других коэффициентов.

Если в системе двух сосудов поддерживается заданный перепад давления и отсутствует перенос заряда через капиллярно-пористое тело, $I = 0$, то в стационарных условиях между сосуда́ми должен возникнуть перепад потенциала, называемый потенциалом течения. Величина потенциала течения, очевидно, равна

$$\Delta \varphi = -\frac{\Lambda_{20}}{\Lambda_{22}} \Delta p. \quad (15.111)$$



Коэффициент Λ_{22} определяется проводимостью σ_i жидкости и длиной капилляра. В результате для достаточно широких капилляров в отсутствие поверхностной проводимости и проводимости через твердую фазу можно получить

$$\Delta\varphi = -\frac{\epsilon_i \zeta T}{4\pi l \eta_i \sigma_i} \Delta p. \quad (15.112)$$

Это соотношение показывает, что потенциал течения не зависит от площади сечения капилляра, а задается только величиной перепада давления. Этот результат подтвержден в многочисленных экспериментах для самых разнообразных мембран.

На рис. 15.12 приведена зависимость потенциала течения от перепада давления для кварцевого капилляра радиусом 10 мкм при течении через него 1—1 электролита с концентрацией 10^{-2} моль/л [9]. Видно, что величина потенциала течения может иметь достаточно большое значение.

Мы не будем рассматривать другие перекрестные эффекты, которые описываются системой уравнений (15.94). Это не значит, что эти эффекты не играют заметной роли в транспортных процессах в капиллярно-пористых телах. Просто анализ всевозможных перекрестных явлений занял бы слишком много времени. Некоторые из этих эффектов в некоторых ситуациях являются доминирующими. Мы уже упоминали, что скорость диффузиофореза в электролитах в некоторых случаях в конечном итоге определяется электроосмотическим скольжением, то есть связана с возникновением перепада потенциала при наличии перепада концентрации. Этот эффект описывается системой (15.94). Механизм других перекрестных эффектов легко установить на основе рассмотренных выше основных капиллярно-кинетических эффектов. Это можно сделать, воспользовавшись изложенными выше подходами.

Описанные явления имеют место при течении в капиллярно-пористых телах, то есть, как иногда говорят, при внутренних течениях. Ряд родственных рассмотренным выше эффектов наблюдается и при внешних течениях, когда жидкая среда обтекает твердые частицы. Взаимосвязь эффектов, на-

блюдающихся при внешних течениях, также можно установить с привлечением методов неравновесной термодинамики [40—42].

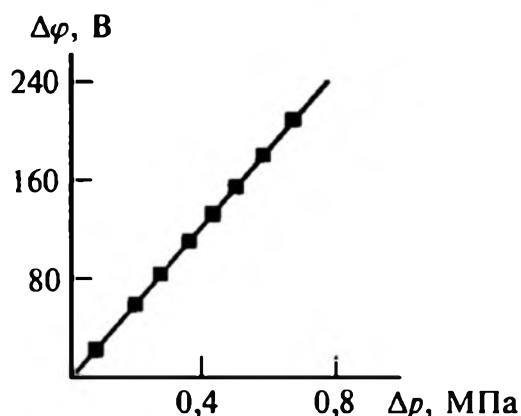


Рис. 15.12. Зависимость потенциала течения от перепада давления

15.11.5. Внешние течения

Рассмотрим неоднородную многокомпонентную среду, в которой заданы постоянные градиенты температуры $\nabla_\infty T$, концентрации компонентов смеси $\nabla_\infty c_i$, электрическое поле \mathbf{E}_∞ , и пусть эта среда обтекает частицу произвольной геометрической формы с некоторой средней молярной скоростью \mathbf{u}_0 . Тогда вблизи частицы поля температуры и концентрации и электростатический потенциал искажаются, их пространственное распределение для стационарного течения можно представить в виде [40—42]:

$$\begin{aligned} T &= T_0 + \sum_{k=-2}^{\infty} T_k + (\nabla_\infty T \cdot \mathbf{r}), \\ c_i &= c_{i0} + \sum_{k=-2}^{\infty} C_{ik} + (\nabla_\infty c_i \cdot \mathbf{r}), \\ \varphi &= \varphi_0 + \sum_{k=-2}^{\infty} \varphi_k - (\mathbf{E}_\infty \cdot \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (15.113)$$

где T_k , C_k , φ_k — так называемые сферические гармоники порядка k , значения $k < -2$ выбраны из условия, чтобы возмущение, вносимое частицей, исчезало при удалении от нее. Введем специальные обозначения для сферических гармоник при $k = -2$:

$$T_{-2} = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{r})/r^3, \quad C_{i-2} = (\mathbf{B}_i \cdot \mathbf{r})/r^3, \quad \varphi_{-2} = (\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})/r^3. \quad (15.114)$$

Распределение температуры, концентрации и электростатического потенциала (15.114) имеют вид, характерный для потенциала диполя. Поэтому величины \mathbf{A} , \mathbf{B}_i , \mathbf{d} можно рассматривать соответственно как температурный, концентрационный и электростатический дипольные моменты частицы.

Производство энтропии, связанное с внесением частицы в неоднородную среду, можно выразить следующим образом:

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_p = \frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{u}_0}{T} + \frac{\nabla_\infty T \cdot \mathbf{P}}{T} + \sum_{i=1}^{K-1} \frac{\nabla_\infty c_i \cdot \mathbf{Q}_i}{T} + \frac{\sigma_e \mathbf{E}_\infty \cdot \mathbf{D}}{T}, \quad (15.115)$$

где \mathbf{F} — сила, действующая на частицу, а параметры \mathbf{P} , \mathbf{Q}_i , \mathbf{D} имеют вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= 4\pi \left[\frac{\kappa \mathbf{A}}{T_0} - \eta^T \sigma_e \mathbf{d} + \sum_{k=1}^{K-1} \sum_{j=1}^{K-1} \frac{\partial(\mu_k - \mu_K)}{\partial c_j} \mathbf{B}_j \frac{n_k D_k^T}{T_0} \right], \\ \mathbf{Q}_i &= 4\pi \left[-n \sum_{k=1}^{K-1} \sum_{j=1}^{K-1} D_{kj} \frac{\partial(\mu_k - \mu_K)}{\partial c_j} \mathbf{B}_j + T \kappa_i^c \mathbf{A} - \eta_i^c \sigma_e \mathbf{d} \right], \\ \mathbf{D} &= 4\pi \sigma_e \left[-\mathbf{d} - \eta^T T \mathbf{A} + \frac{1}{\sigma_e} \sum_{k=1}^{K-1} \sum_{j=1}^{K-1} \xi_k z_k n_k \frac{\partial(\mu_k - \mu_K)}{\partial c_j} \mathbf{B}_j \right], \end{aligned} \quad (15.116)$$



где D_{ij} — коэффициенты взаимной диффузии; D_k^T — коэффициенты термодиффузии; κ_j^c — коэффициенты эффекта Дюфора [36]; η^T — термоЭДС; η_j^c — парциальная диффузионная ЭДС; ξ_i — парциальная подвижность ионов сорта i ; z_i — их заряд.

Феноменологические уравнения неравновесной термодинамики принимают вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_0 &= \tilde{\lambda}_{00} \mathbf{F} + \sum_{j=1}^{K-1} \tilde{\lambda}_{0j} \nabla_{\infty} c_j + \tilde{\lambda}_{0K} \nabla_{\infty} T + \tilde{\lambda}_{0, K+1} \mathbf{E}_{\infty}, \\ \mathbf{Q}_i &= \tilde{\lambda}_{i0} \mathbf{F} + \sum_{j=1}^{K-1} \tilde{\lambda}_{ij} \nabla_{\infty} c_j + \tilde{\lambda}_{iK} \nabla_{\infty} T + \tilde{\lambda}_{i, K+1} \mathbf{E}_{\infty}, \\ \mathbf{P} &= \tilde{\lambda}_{K0} \mathbf{F} + \sum_{j=1}^{K-1} \tilde{\lambda}_{Kj} \nabla_{\infty} c_j + \tilde{\lambda}_{KK} \nabla_{\infty} T + \tilde{\lambda}_{K, K+1} \mathbf{E}_{\infty}, \\ \mathbf{D} &= \tilde{\lambda}_{K+1,0} \mathbf{F} + \sum_{j=1}^{K-1} \tilde{\lambda}_{K+1,j} \nabla_{\infty} c_j + \tilde{\lambda}_{K+1,K} \nabla_{\infty} T + \tilde{\lambda}_{K+1, K+1} \mathbf{E}_{\infty}, \end{aligned} \quad (15.117)$$

где кинетические коэффициенты должны удовлетворять соотношениям симметрии $\tilde{\lambda}_{ij} = \tilde{\lambda}_{ji}$. Эта симметрия была подтверждена непосредственным расчетом этих коэффициентов для ряда систем для частиц, взвешенных как в газах, так и в конденсированной фазе.

Мы не будем анализировать всю систему (15.117), а для наглядности рассмотрим некоторые частные случаи.

15.11.6. Термофорез и тепловая поляризация

Пусть частица взвешена в однокомпонентной среде. Тогда феноменологические уравнения (15.117) сводятся только к паре уравнений:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_0 &= \lambda_{00} \mathbf{F} + \lambda_{0T} \nabla_{\infty} T, \\ \frac{4\pi\mathbf{A}}{T_0} &= \lambda_{T0} \mathbf{F} + \lambda_{TT} \nabla_{\infty} T. \end{aligned} \quad (15.118)$$

Коэффициент λ_{00} определяет скорость движения частицы в жидкости под действием внешней силы. Этот коэффициент для сферической частицы радиусом R находится из закона Стокса и равен

$$\lambda_{00} = \frac{1}{6\pi\eta_l R}.$$

Коэффициент λ_{0T} связывает скорость движения частицы с градиентом температуры, то есть характеризует скорость термофоретического движения час-

тицы. Он может быть найден из формул (14.62), (14.63), (15.65) или (15.73) в зависимости от природы несущей среды (жидкость, газ) и механизма термодиффузионного движения. То есть коэффициенты первого уравнения системы (15.118) хорошо известны. Известен и коэффициент λ_{TT} , определяющий величину температурного дипольного момента, возникающего на частице, помещенной в неоднородную по температуре среду. Этот коэффициент вычисляется по распределению (14.61). Как нетрудно установить, в этом случае для сферической частицы

$$\lambda_{TT} = 4\pi \frac{\kappa - \kappa_i}{\kappa_i + 2\kappa} \frac{R^3}{T_0}. \quad (15.119)$$

Менее известен эффект, характеризуемый коэффициентом λ_{10} . Этот коэффициент задает величину температурного дипольного момента, возникающего на частице движущейся под действием внешней силы в однородной жидкости. Этот эффект был теоретически предсказан в работе [43] и экспериментально обнаружен для случая движения частиц в газах в [44]. Его появление связано с наличием изотермических потоков тела в граничных слоях. В случае газов имеет место и объемный изотермический поток тепла, пропорциональный градиенту давления (см. [37]). Поскольку при обтекании частицы газом возникает неоднородное поле давлений, появляются и изотермические потоки тепла. Величина температурного дипольного момента при этом оказывается равной (при малых числах Кнудсена)

$$A = -3\eta R \frac{\eta}{\rho \kappa_i + 2\kappa} \frac{K_{TS}}{u_0}. \quad (15.120)$$

Расчеты температурного дипольного момента с учетом поправок по числу Кнудсена приведены в [45].

На рис. 15.13 представлена экспериментальная зависимость перепада температур, возникающего на полой стеклянной сфере [44], при обтекании ее потоком газа в зависимости от его скорости. Видно, что перепад темпера-

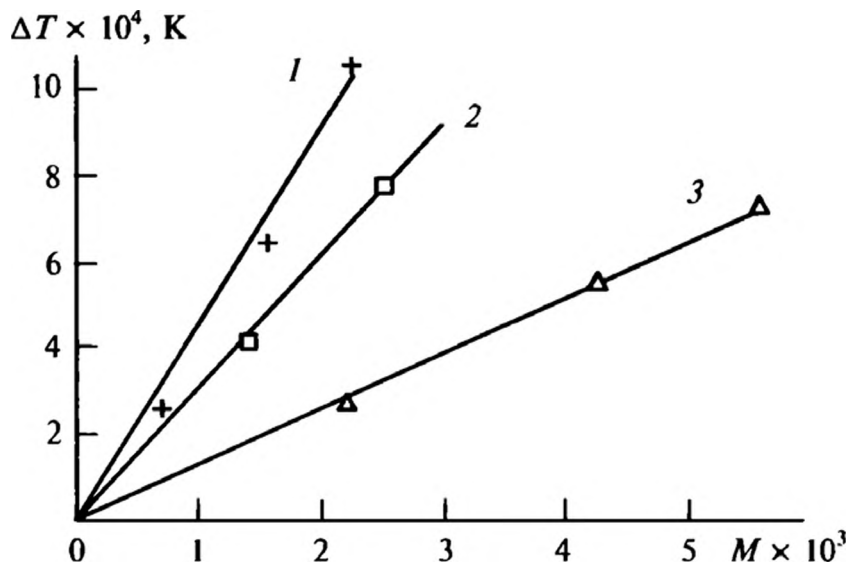


Рис. 15.13. Зависимость перепада температур на полюсах сферы, обтекаемой аргонном, от отношения $M = u_0/v$, при различных значениях числа Кнудсена: 1 — $Kn = 0,081$; 2 — $0,037$; 3 — $0,137$



тур пропорционален скорости потока, то есть не связан с диссипативными процессами, вклад от которых должен быть пропорционален квадрату скорости газового потока.

Заметный линейный по скорости перепад температур возникает и в случае движения пузырька в однородной жидкости.

15.11.7. Диффузиофорез и диффузионная поляризация

Рассмотрим теперь обтекание частицы (твердая частица, капля, пузырек) бинарной смесью при постоянной температуре и в отсутствие электрических эффектов. В этом случае система (15.113) упрощается и сводится к паре уравнений

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_0 &= \lambda_{00} \mathbf{F} + \lambda_{01} \nabla_{\infty} c_1, \\ \frac{4\pi n k_B T D_{12} \mathbf{B}_1}{c_1 c_2} &= \lambda_{10} \mathbf{F} + \lambda_{11} \nabla_{\infty} c_1. \end{aligned} \quad (15.121)$$

Здесь мы воспользовались соотношением $D_{11} = -D_{12}$ (см. [35]), которое должно выполняться между кинетическими коэффициентами, входящими в феноменологические транспортные уравнения диффузии.

Первое уравнение описывает движение частицы в бинарной смеси под действием внешней силы и градиента концентрации. Движение под действием градиента концентрации — это обсуждавшийся выше диффузиофорез частиц. Поэтому можно сразу сказать, что коэффициент λ_{01} отличен от нуля. Его величина легко находится из выражений (15.74) или (15.83). Коэффициент λ_{11} характеризует поле концентрации, формирующееся вокруг инородной частицы, помещенной в диффундирующую бинарную смесь. Его можно найти по приведенным выше выражениям (14.65), (15.76) или (15.80). Этот коэффициент часто встречается при решении диффузионных задач. Менее предсказуем коэффициент λ_{10} , определяющий диффузионную поляризацию частиц, поскольку он возникает только при рассмотрении поверхностных явлений. А описываемый этим коэффициентом эффект стал достаточно хорошо известен, поскольку он влияет на многие, в том числе и электрокинетические, эффекты и мембранные процессы.

Диффузионная поляризация частиц будет определять эффект обратного осмоса при моделировании пористого тела или мембран ансамблем частиц (так называемая ячеечная модель), что делается довольно часто [9, 17].

15.11.8. Электрофорез и эффект Дорна

Теперь, отвлекаясь от сложного состава раствора электролита, рассмотрим чисто электрокинетические эффекты. Для этого в системе (15.117) оставим только слагаемые и уравнения, определяющие движение частицы

относительно жидкости как целого и электрокинетические явления. Тогда система (15.117) может быть также сведена только к двум уравнениям:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_0 &= \lambda_{00} \mathbf{F} + \lambda_{0E} \mathbf{E}_\infty, \\ -4\pi\sigma_e \mathbf{d} &= \lambda_{E0} \mathbf{F} + \lambda_{EE} \mathbf{E}_\infty. \end{aligned} \quad (15.122)$$

Коэффициент λ_{0E} , как легко догадаться, определяет величину скорости электрофореза. Коэффициент λ_{EE} характеризует обычную поляризуемость частицы, то есть связывает величину дипольного момента, индуцируемого на частице внешним полем. Из формулы (15.85) легко найти, что

$$\lambda_{EE} = 4\pi \frac{\sigma_e - \sigma_i}{\sigma_i + 2\sigma_e} \sigma_e R^3. \quad (15.123)$$

Коэффициент λ_{E0} также достаточно хорошо известен: он задает величину дипольного момента, формирующегося на частице, движущейся в однородном электролите.

Возникновение дипольного момента на движущейся частице в отсутствие внешнего поля называется эффектом Дорна [17]. Этот эффект через соотношения Онзагера связан с электрофорезом частиц. Этот эффект известен достаточно давно. Родственны с ним и другие явления, наблюдаемые в коллоидных системах. Так, эффект Дорна определяет так называемый потенциал оседания: при седиментации ансамбля (слоя) частиц за счет возникновения дипольного момента на каждой частице возникает перепад потенциала между верхней и нижней границами слоя (рис. 15.14). К эффекту Дорна имеет отношение и потенциал течения в пористом теле, моделируемом ансамблем частиц: потенциал течения появляется как следствие возникновения дипольного момента на каждой частице (здесь только жидкость движется через слой частиц). Такой подход к расчету потенциала течения подробно проанализирован, в частности, в [17].

Пары уравнений (15.118), (15.121) и (15.122) определяют «основные» перекрестные эффекты, описываемые системой (15.117). В некоторых ситуациях эти перекрестные явления могут быть осложнены другими эффектами. В частности, при рассмотрении электрофореза и эффекта Дорна существенный вклад вносит диффузионная поляризация, а при рассмотрении диффузиофореза в электролитах, как уже отмечалось, — электрическая поляризация частиц. Электрические явления наблюдаются и при неоднородной температуре (термоэлектричество). Вся совокупность и взаимосвязь различных эффектов описывается уравнениями (15.117), и выделить главные и существенные эффекты можно, только задав

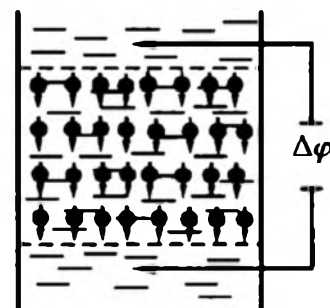


Рис. 15.14. К возникновению седиментационного потенциала



характеристики исследуемой системы. По этой причине уравнения (15.118), (15.121) и (15.122) следует рассматривать лишь как некоторое приближение к описанию явлений переноса в дисперсных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976.
2. Быховский А.И. Растекание. Киев: Наукова Думка, 1983.
3. Де Жен П. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. С. 619.
4. Hoffman R. // J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 50. P. 228.
5. Березкин В.В., Чураев Н.В. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. С. 417.
6. Friz G.Z. // Angew. Phys. 1965. V. 19. S. 374.
7. Старов В.М., Чураев Н.В., Хворостянов А.Г. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. С. 201.
8. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 2. М.: Наука, 1975.
9. Чураев Н.В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990.
10. Washburn E.W. // Phys. Rev. 1921. V. 17. P. 273.
11. Межфазная граница газ—твердое тело / Под ред. Е. Фалда. М.: Мир, 1970.
12. Churaev N.V., Sobolev V.D., Somov A.N. // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 97. P. 574.
13. Дерягин Б.В., Сидоренков Г.П. // Доклады АН СССР. 1941. Т. 32. С. 622.
14. Дерягин Б.В., Сидоренков Г.П., Зубащенко Е.А., Киселева Е.В. // Коллоид. журн. 1947. Т. 9. С. 335.
15. Дерягин Б.В., Духин С.С., Короткова А.А. // Коллоид. журн. 1961. Т. 23. С. 53.
16. Духин С.С., Дерягин Б.В. // Доклады АН СССР. 1964. Т. 159. С. 401.
17. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976.
18. McNab G.S., Meisen A. // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 44. P. 339.
19. Семенов С.Н. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. С. 526.
20. Giddings J.C., Shindau P.M., Semenov S.N. // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 176. P. 454.
21. Андреев А.Ф. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 210.
22. Ханпель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
23. Young N.O., Goldstein J.S., Block M.J. // J. Fluid Mech. 1959. V. 6. P. 350.
24. Wozniak G., Siekmann J., Srulijes J. // Z. Flugwiss. Weltraumforsch. 1988. V. 12. S. 137.
25. Subramanian R.S. Transport Processes in Bubbles, Drops and Particles. New York: Hemisphere, 1992.
26. Ролдугин В.И. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. С. 839.

27. *Roldughin V.I.* // Colloids Surf. A. 2004. V. 239. P. 101.
28. *Тарасов О.А.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 259.
29. *Яровая Р.Г., Макаровский Н.А., Лупашко Н.А.* // Журн. техн. физики. 1988. Т. 58. С. 1375.
30. *Ролдугин В.И.* // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 86.
31. *Дерягин Б.В., Духин С.С., Ульберг З.Р., Кузнецова Т.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 8. С. 1729.
32. *Голованов М.В., Дерягин Б.В.* // Доклады АН СССР. 1983. Т. 272. С. 479.
33. *Духин С.С.* Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980. С. 126.
34. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
35. *Де Гроот С.Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: ГИТТЛ, 1956.
36. *Де Гроот С.Р., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
37. *Жданов В.М., Ролдугин В.И.* // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. С. 407.
38. *Roldughin V.I., Zhdanov V.M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2002. V. 98. P. 121.
39. *Жданов В.М., Ролдугин В.И.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 5.
40. *Ролдугин В.И.* // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. С. 927.
41. *Roldughin V.I.* // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1991. V. 16. P. 241.
42. *Roldughin V.I.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1996. V. 65. P. 1.
43. *Баканов С.П., Дерягин Б.В., Ролдугин В.И.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 129. С. 428.
44. *Bakanov S.P., Vysotskii V.V., Derjaguin B.B., Roldughin V.I.* // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1983. V. 8. P. 75.
45. *Roldughin V.I.* // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1991. V. 16. P. 241.

16.1. ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

Явление термоэлектронной эмиссии было впервые обнаружено Эдисоном примерно в 1881 году, который установил, что в системе типа «горячий электрод/холодный электрод» ток течет, если катодом служит горячий электрод. Это явление было названо эффектом Эдисона. Электронная природа эмиссии была выявлена в 1897 году Томсоном [1]. В дальнейшем явление испускания электронов раскаленными металлами было названо термоэлектронной эмиссией.

Физическая природа термоэлектронной эмиссии довольно проста. Фактически мы ее рассмотрели в гл. 6 для равновесных условий. На поверхности металла для электронов существует энергетический барьер, совпадающий с работой выхода и составляющий величину в несколько электроновольтов. Этот барьер затрудняет выход электронов, однако при любой ненулевой температуре часть электронов способна преодолеть этот барьер. Если приложено внешнее напряжение, то электроны оттягиваются от поверхности и возникает термоэмиссионный ток. Доля электронов, способных преодолеть барьер и удалиться от поверхности, резко возрастает с повышением температуры. Заметной эта доля становится при температурах более 1000 К.

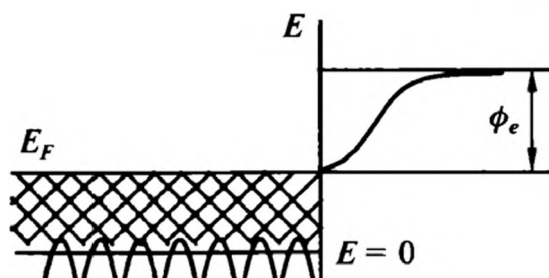
Зависимость тока термоэлектронной эмиссии от температуры теоретически установил и экспериментально подтвердил Ричардсон [2]. Существуют две формулы для термоэмиссионного тока, связанные с именем Ричардсона. Поскольку обе эти формулы часто упоминаются в литературе, мы дадим вывод обеих этих формул.

16.1.1. Первая формула Ричардсона

При первоначальном выводе выражения для тока термоэлектронной эмиссии Ричардсон предположил, что свободные электроны в металле находятся в потенциальной яме (рис. 16.1) и их распределение по скоростям является максвелловским. Тогда число электронов, падающих из объема металла на поверхность и имеющих скорость в нормальном к повер-

Рис. 16.1. Энергетическая структура поверхности металла

хности направлении, достаточную для преодоления потенциального барьера (работы выхода), равно



$$N_I = n_e \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{v_\phi}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z v_x \exp \left[-\frac{m_e (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right], \quad (16.1)$$

где

$$v_\phi = \sqrt{\frac{2\phi_e}{m_e}}$$

есть минимальная скорость электронов в направлении нормали к поверхности, при которой они способны покинуть металл. Интегрирование в формуле (16.1) проводится достаточно легко, что дает

$$N_I = n_e \left(\frac{k_B T}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\phi_e}{k_B T} \right). \quad (16.2)$$

Умножив это выражение на заряд электрона, получаем эмиссионный ток

$$I_T = en_e \left(\frac{k_B T}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\phi_e}{k_B T} \right). \quad (16.3)$$

Выражение (16.3) представляет собой первую формулу Ричардсона. Эта формула достаточно хорошо описывает зависимость силы тока электронной эмиссии от температуры катода T . Однако данный вывод нельзя признать в полной мере правильным, поскольку он основывается на предположении о

максвелловском распределении электронов по скоростям. Как хорошо известно, распределение электронов металла по энергиям подчиняется статистике Ферми—Дирака [3]. Типичное распределение электронов по энергиям в металле дано на рис. 16.2, из которого видно, что оно существенным об-

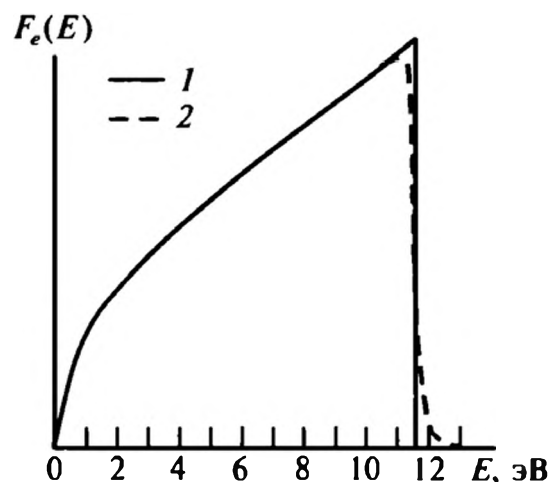


Рис. 16.2. Кривые плотности распределения электронов по энергиям в никеле:

1 — при 0 К; 2 — при 1500 К



разом отличается от распределения Максвелла. Учет этого обстоятельства приводит к несколько иной формуле для тока эмиссии.

16.1.2. Вторая формула Ричардсона

Вторую формулу для тока термоэлектронной эмиссии Ричардсон получил [4], основываясь на термодинамическом анализе. Здесь предполагалось, что над поверхностью металла имеется электронный «пар». Затем к данной системе применяются термодинамические соотношения, соответствующие выводу известной формулы Клапейрона—Клаузиуса [5], из которых определяется равновесное давление «пара» электронов над поверхностью металла. В предположении идеальности электронного газа рассчитывается число электронов, падающих на поверхность металла со стороны «пара». Получающееся выражение отождествляют с максимальным током эмиссии при данной температуре. Более строгий вывод второй формулы Ричардсона дал Дэшман [5], который показал, что термодинамический анализ позволяет получить как первую, так и вторую формулу Ричардсона, если для теплоемкости электронного газа в металле использовать классическое и квантовое выражения соответственно. По этой причине вторую формулу Ричардсона обычно называют формулой Ричардсона—Дэшмана. Мы дадим ее вывод, основываясь на квантовой статистике электронов металлов.

Снова подсчитываем число электронов, способных покинуть металл, то есть преодолеть потенциальный барьер. С учетом известного распределения Ферми—Дирака [3] для электронов металла находим

$$N_I = 2 \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar} \right)^3 \int_{v_\phi}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z v_x \left\{ \exp \left[\left(\frac{m_e (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} - E_F \right) / k_B T \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (16.4)$$

где двойка учитывает двойное вырождение по спину электронов, а пороговое значение скорости равно

$$v_\phi = \sqrt{\frac{2(\phi_e + E_f)}{m_e}},$$

где учтено, что работа выхода металлов отсчитывается от энергии Ферми.

Переходя от интегрирования по v_y и v_z к полярным координатам

$$dv_y dv_z = v_\tau dv_\tau d\phi$$

и от интегрирования по v_x к интегрированию по E_x :

$$m_e v_x dv_x = dE_x,$$

приходим к следующему выражению:

$$N_I = 2 \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar} \right)^3 \frac{1}{m_e} \int_{E_F + \phi_e}^{\infty} dE_x \int_0^{\infty} v_{\tau} dv_{\tau} \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ \exp \left[\left(E_x + \frac{m_e v_{\tau}^2}{2} - E_F \right) / k_B T \right] + 1 \right\}^{-1}. \quad (16.5)$$

После интегрирования по φ и v_{τ} получаем

$$N_I = \frac{4\pi m_e k_B T}{(2\pi\hbar)^3} \int_{E_F + \phi_e}^{\infty} dE_x \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) \right). \quad (16.6)$$

Из квантовой механики известно [7], что даже если энергия квантовой частицы выше энергетического барьера, то возможно ее отражение от барьера за счет квантовых эффектов. Возможно также и прохождение частицы под барьером. Поэтому формулу (10.6) иногда записывают в виде

$$N_I = \frac{4\pi m_e k_B T}{(2\pi\hbar)^3} \int_{E_F + \phi_e}^{\infty} P_b(E_x) dE_x \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) \right), \quad (16.7)$$

где $P_b(E_x)$ — вероятность прохождения барьера.

Поскольку вплоть до температуры плавления выполняется неравенство $\phi_e/k_B T \gg 1$, то стоящая под знаком логарифма экспонента

$$\exp \left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) \ll 1.$$

Разлагая логарифм в ряд и удерживая первый член ($\ln(1+x) \approx x$ при $x \ll 1$), находим

$$N_I = \frac{4\pi m_e k_B T}{(2\pi\hbar)^3} \int_{E_F + \phi_e}^{\infty} P_b(E_x) \exp \left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) dE_x. \quad (16.8)$$

Приняв для упрощения расчетов вероятность прохождения барьера равной единице, получаем окончательно для тока эмиссии

$$I_T = eN_I = \frac{4\pi e m_e (k_B T)^2}{(2\pi\hbar)^3} \exp \left(-\frac{\phi_e}{k_B T} \right) = A_0 T^2 \exp \left(-\frac{\phi_e}{k_B T} \right). \quad (16.9)$$

Это и есть формула термоэлектронной эмиссии Ричардсона—Дэшмана.

Формула (16.9) показывает, что ток термоэлектронной эмиссии определяется главным образом работой выхода электронов. Другие характеристики металлов в формулу (16.9) не входят, а величина коэффициента A_0 связана только с характеристиками электронов и постоянной Планка. Из этой формулы также видно, что зависимость $\ln(I_T/T^2)$ от $1/T$ должна быть ли-

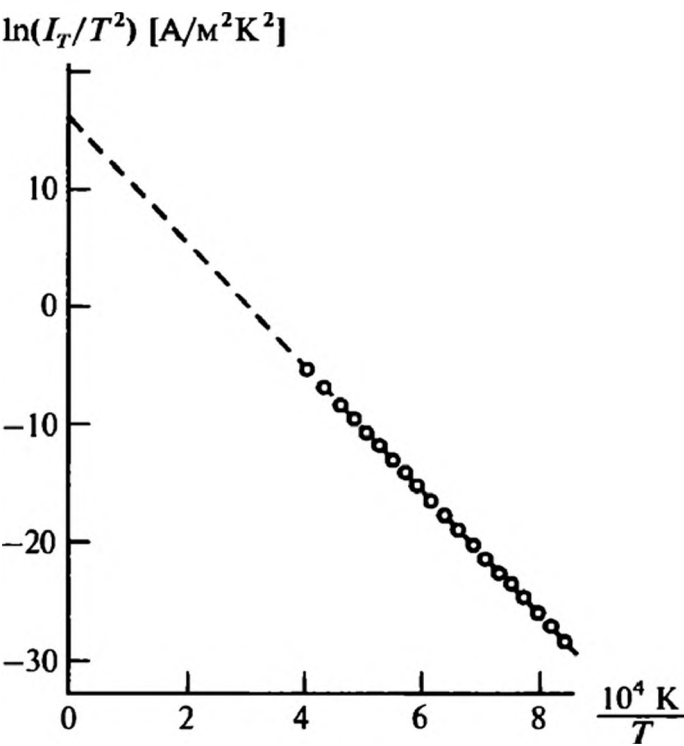


Рис. 16.3. Прямая Ричардсона для вольфрама

нейной. Рис. 16.3 показывает, что такая линейная зависимость действительно наблюдается на практике. Из этой линейной зависимости можно определить и работу выхода электронов, и постоянную A_0 . В табл. 16.1 приведены значения работ выхода и постоянных A_0 , определенных из экспериментов для ряда металлов.

Таблица 16.1. Постоянные термоэлектронной эмиссии ряда металлов

Металл	Cr	Fe	Mo	Ni	Pt	Ta	W
$A_0, 10^6 \text{ A/m}^2$	0,48	0,26	0,55	0,30	0,32	0,55	0,60
$\phi, \text{ эВ}$	4,60	4,48	4,20	4,61	5,32	4,19	4,52

Из приведенной таблицы видно, что постоянная A_0 зависит от типа металла, что не соответствует формуле (16.9), которая говорит об универсальности этой постоянной. Укажем основные причины данного расхождения. Во-первых, от температуры может зависеть работа выхода электронов, поскольку при нагревании кристаллическая решетка расширяется, что должно сказаться на определяемой величине параметра A_0 . Во-вторых, при выводе поверхность предполагалась однородной, а она может быть неоднородной в случае поликристаллов, с которыми обычно проводятся эксперименты, а также огрубляться при повышенных температурах, о чем шла речь в гл. 5. Далее, выше предполагалось, что коэффициент прохождения барьера равен единице, а он в действительности может зависеть от типа металла. Более тонкие эффекты, влияющие на термоэлектронную эмиссию, рассмотрены в [8].

Обсудим связь формул (16.3) и (16.9). На первый взгляд имеется некоторое противоречие между этими формулами. В частности, переходя к пределу $\hbar \rightarrow 0$, мы из квантовой формулы (16.9) не получаем классическое выражение (16.3). Более того, в этом пределе ток стремится к бесконечности. Эти недоразумения легко проясняются, если рассмотреть физический смысл

величины $\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}$. Эта комбинация представляет собой предельную плотность состояний для электронов в фазовом пространстве. Поскольку зара-

нее предполагалось, что в вырожденном электронном газе в металле заняты все состояния от основного до уровня Ферми, а энергия Ферми считается заданной, то величина $\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}$ пропорциональна плотности электронов в металле. Поэтому предел $\hbar \rightarrow 0$ при заданной энергии Ферми просто означает (чисто формально) неограниченный рост плотности электронов в системе и, как следствие, неограниченный рост тока эмиссии. По этой причине в пределе $\hbar \rightarrow 0$ квантовая формула (16.9) не должна переходить в классическую формулу (16.3).

Переход от одной формулы к другой осуществляется следующим образом. Эмитированными могут быть только электроны, термически возбужденные по отношению к уровню Ферми (пунктир на рис. 16.2). Число таких электронов определяется их импульсом

$$p_T \approx \sqrt{m_e k_B T}.$$

Плотность таких электронов

$$n_{eT} \approx \frac{p_T^3}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{(m_e k_B T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Обращаясь к формуле (16.9), легко увидеть, что она может быть представлена в виде

$$I_T \approx e n_{eT} \sqrt{\frac{k_B T}{m_e}} \exp\left(-\frac{\phi_e}{k_B T}\right), \quad (16.10)$$

то есть в виде, подобном классической формуле (16.3). Таким образом, при правильной реализации перехода от квантовой формулы к классической вторая следует из первой.

16.1.3. Зависимость тока эмиссии от напряжения

Выражение (16.9) определяет максимальную величину термоэмиссионного тока, который может быть обеспечен катодом при заданной температуре, или тока насыщения. Для того чтобы ток потек от катода к аноду, нужно приложить определенную разность потенциалов. Тогда часть электронов будет оттягиваться от катода и под действием внешнего поля перемещаться к аноду. Рассмотрим, как зависит величина тока в условиях, далеких от насыщения, от напряжения на аноде. Будем считать катод и анод плоскими пластинами, тогда все параметры зависят только от расстояния x до поверхности катода. Значение $x = 0$ выберем из следующих соображений.

Эмиссия электронов из металла приводит к зарядению поверхности. Создаваемое положительными зарядами поверхности электрическое поле

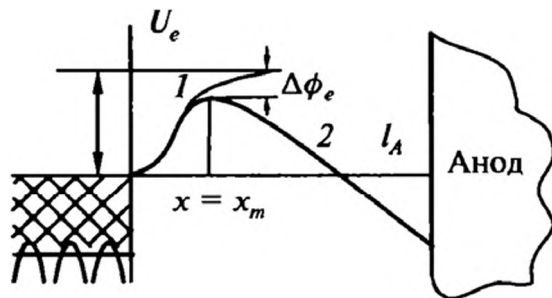


Рис. 16.4. Ход потенциальной энергии электронов $U_e = -eU_{se}$ в пространстве между катодом и анодом: 1 — в отсутствие внешнего потенциала; 2 — при наличии положительного потенциала на аноде

втягивает их обратно, так что уход электронов от поверхности за счет теплового движения подавляется действием этого поля и ток в равновесии равен нулю. При наложении внешнего поля этот баланс нарушается и появляется электрический ток. Ход потенциала при этом имеет вид, представленный на рис. 16.4. Этот рисунок показывает, что вблизи поверхности имеется максимум потенциала, положение максимума примем для упрощения расчетов за значение $x = 0$, а само значение потенциала в этой точке также будем считать нулевым.

Поскольку между катодом и анодом находятся только электроны (мы рассматриваем вакуумный зазор между катодом и анодом), то их пространственный заряд будет влиять на распределение потенциала, который определяется уравнением Пуассона:

$$\frac{d^2 U_{se}}{dx^2} = 4\pi e n_e(x). \quad (16.11)$$

Будем считать, что электроны в точке $x = 0$ обладают нулевой скоростью, тогда их скорость в точке x связана только с величиной потенциала в этой точке:

$$\frac{m_e v_e^2}{2} = e U_{se}(x). \quad (16.12)$$

Плотность электрического тока, очевидно, равна

$$j_e = e n_e(x) v_e(x). \quad (16.13)$$

В стационарных условиях плотность тока есть величина постоянная, поскольку в противном случае в определенных точках накапливался бы заряд. Воспользовавшись соотношениями (16.12) и (16.13), можно переписать уравнение (16.11) следующим образом:

$$\frac{d^2 U_{se}}{dx^2} = 4\pi j U_{se}^{-1/2} \sqrt{\frac{m_e}{2e}}. \quad (16.14)$$

Введем обозначение

$$B_I = 9\pi \sqrt{\frac{m_e}{2e}},$$

тогда уравнение (16.14) принимает вид:

$$\frac{d^2 U_{se}}{dx^2} = \frac{4}{9} B_I j_e U_{se}^{-1/2}. \quad (16.15)$$

Легко убедиться простой подстановкой, что решением этого уравнения, удовлетворяющим граничному условию $U_{se}(x_m) = 0$, является функция

$$U_{se}(x) = (B_I j_e)^{2/3} (x - x_m)^{4/3}. \quad (16.16)$$

Если анод, расположенный на расстоянии $l_A \gg x_m$ от катода, поддерживается при напряжении U_{eA} , то из уравнения (16.6) несложно найти связь между током и напряжением на аноде

$$j_e = \frac{1}{B_I} \frac{U_{eA}^{3/2}}{l_A^2} = \frac{1}{9\pi} \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \frac{U_{eA}^{3/2}}{l_A^2}. \quad (16.17)$$

Видно, что эмиссионный ток пропорционален напряжению в степени $3/2$, то есть в данном случае закон Ома не выполняется. «Нарушение» закона Ома связано с тем, что на распределение потенциала между электродами влияет пространственный заряд электронов. В отличие от объема металла, в данном случае отсутствует положительный фон из ионов и нет столкновений электронов с ионами.

Зависимость тока от напряжения из (16.17) оказывается справедливой при не очень высоких напряжениях и небольших плотностях тока. С ростом напряжения наступает момент, когда все электроны, способные покинуть металл, увлекаются внешним полем, и повышение потенциала не приводит к увеличению плотности тока; система выходит на режим насыщения. Это происходит тогда, когда внешнее поле достаточно сильно, чтобы компенсировать поле, создаваемое заряженной поверхностью металла. Следует, однако, заметить, что и в режиме насыщения плотность тока все же слабо увеличивается с ростом напряжения. Это увеличение тока связано с проявлением эффекта Шоттки.

16.1.4. Эффект Шоттки

Причину увеличения тока после выхода на режим насыщения легко понять из рис. 16.4. При высоких потенциалах анода внешнее поле не только компенсирует поле, создаваемое заряженной поверхностью, но и начинает влиять на работу выхода электронов.

Влияние внешнего поля на работу выхода электронов было теоретически предсказано и описано Шоттки [9], с именем которого и связывают этот эффект.

Определим величину эффекта Шоттки, предположив, что вершина потенциального барьера находится в области сил изображения. Тогда в вершине имеет место равенство сил изображения и внешнего электрического поля E_e , которое при большой его величине приближенно можно считать постоянным в области действия сил изображения из-за малости расстояния x_m :

$$eE_e = \frac{e^2}{4x_m^2}, \quad (16.18)$$



откуда находим положение максимума

$$x_m = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e}{E_e}}. \quad (16.19)$$

Определим теперь уменьшение работы выхода электронов. Оно связано с исключением работы, совершаемой против сил изображения в области $x > x_m$, поскольку здесь уже электроны вытягиваются внешним полем. В результате для уменьшения работы выхода имеем

$$\Delta\phi_e^1 = \int_{x_m}^{\infty} \frac{e^2}{4x^2} dx = \frac{e^2}{4x_m}. \quad (16.20)$$

Кроме того, на участке от поверхности катода до x_m внешнее поле совершает положительную работу, вследствие чего работа выхода уменьшается на величину

$$\Delta\phi_e^2 = eE_e x_m = \frac{e^2}{4x_m}. \quad (16.21)$$

Таким образом, работа выхода во внешнем поле становится равной

$$\phi_e^E = \phi_e - \Delta\phi_e^1 - \Delta\phi_e^2 = \phi_e - \frac{e^2}{2x_m} = \phi_e - e^{3/2} E_e^{1/2}. \quad (16.22)$$

Из формулы (16.9) с учетом изменения работы выхода находим зависимость тока насыщения от напряженности внешнего поля

$$I_{TE} = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{\phi_e - e^{3/2} E_e^{1/2}}{k_B T}\right). \quad (16.23)$$

Как видно из зависимости (16.23), логарифм тока насыщения должен быть линейной функцией от корня квадратного от напряженности внешнего поля. Реальные эксперименты действительно в определенном диапазоне напряженности поля показывают наличие такой зависимости. Типичный пример приведен на рис. 16.5, где представлена зависимость тока насыщения для вольфрама при температуре 2100 К. Линейность проявляется в широком диа-

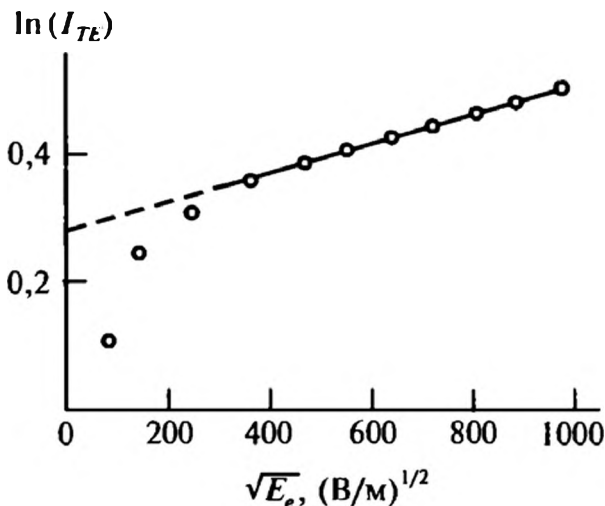


Рис. 16.5. Зависимость тока насыщения от напряженности внешнего поля

пазоне изменения напряженности внешнего поля. Отклонения от линейности в области малых значений напряженности связаны с проявлением влияния пространственного заряда, обсуждавшегося в предыдущем разделе.

16.1.5. Автоэлектронная (холодная) эмиссия

Формулы (16.9) и (16.23) показывают, что при понижении температуры ток эмиссии стремится к нулю. Реальный эксперимент, однако, говорит о том, что при высоких значениях напряженности внешнего поля (порядка 10^6 — 10^7 В/см) ток эмиссии заметно отличен от нуля даже при очень низких температурах, резко возрастает с увеличением напряженности внешнего поля и перестает зависеть от температуры.

Появление тока эмиссии при низких температурах и высоких напряжениях связано с квантовым туннелированием электронов через потенциальный барьер. Схематически (без учета более тонких эффектов, в том числе и обсуждавшихся выше) потенциальная энергия электронов при наличии внешнего поля представлена на рис. 16.6. Видно, что с ростом напряженности поля ширина и высота потенциального барьера уменьшаются. В результате при указанных выше напряженностях вероятность туннелирования электронов становится конечной величиной.

Вероятность туннелирования частицы с энергией E_p через потенциальный барьер треугольной формы для приведенных на рис. 16.6 характеристик равна [7]:

$$P_t = \frac{4\sqrt{E_p(E_F + \phi_e - E_p)}}{E_F + \phi_e} \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m_e}}{3e\hbar}(E_F + \phi_e - E_p)^{3/2} \frac{1}{E_e}\right]. \quad (16.24)$$

Чтобы найти ток эмиссии, надо подсчитать число столкновений электронов с поверхностью v_{ex} и умножить его на вероятность туннелирования. При нулевой температуре число электронов N_{vx} , имеющих скорость в интервале от v_x до $v_x + dv_x$, может быть найдено интегрированием плотности состояний по компонентам v_y и v_z с условием, что максимальная энергия электронов равна E_F :

$$N_{vx} dv_x = \frac{2m_e^3 dv_x}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\sqrt{E_F - \frac{m_e v_x^2}{2}}} v_\tau dv_\tau \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{4\pi m_e^3}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2E_F}{m_e} - v_x^2\right) dv_x, \quad (16.25)$$

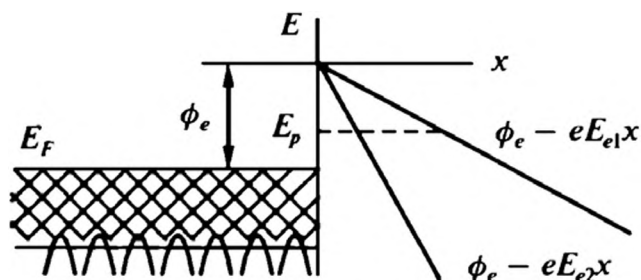


Рис. 16.6. Форма потенциального барьера для электронов в сильных полях при $E_{e2} > E_{e1}$



где мы перешли к полярным координатам, как при получении формулы (16.5). Отсюда ток холодной эмиссии

$$I_{ae} = \int_0^{\sqrt{2E_F/m_e}} e N_{vx} v_x P_t(v_x) dv_x, \quad (16.26)$$

где $P_t(v_x)$ определяется формулой (16.23), в которой энергия частиц равна $\frac{m_e v_x^2}{2}$.

Интегрирование в формуле (16.25) проводится непосредственно, что дает [10] следующее выражение для тока эмиссии, называемое формулой Фаулера—Нордгейма:

$$I_{ae} = \frac{e}{4\pi^2 \hbar} \frac{E_F^{1/2}}{(E_F + \phi_e) \phi_e} E_e^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e} \phi_e^{3/2}}{3\hbar E_e}\right). \quad (16.27)$$

Автоэлектронная эмиссия играет важную роль наравне с термоэлектронной эмиссией. С ней связан пробой высокого вакуума. На ее наступление оказывает влияние шероховатость поверхности. Известно, что вблизи острых предметов напряженность поля существенно увеличивается. Тщательные эксперименты, учитывающие все побочные эффекты, достаточно хорошо подтверждают задаваемые формулой (16.27) зависимости тока автоэлектронной эмиссии. И именно на зависимости тока автоэлектронной эмиссии от напряженности внешнего поля базируются современные методы определения работы выхода электронов [8]. Анализ более тонких явлений, влияющих на автоэлектронную эмиссию, приведен в [8].

16.2. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

Фотоэлектронной эмиссией называют испускание электронов поверхностью тела под действием падающего электромагнитного излучения. Фотоэлектронную эмиссию называют также внешним фотоэффектом. При действии света на тела наблюдается также внутренний фотоэффект, заключающийся в появлении дополнительных электронов проводимости в полупроводнике, облучаемом светом. Мы рассмотрим только внешний фотоэффект в металлах.

Фотоэлектронная эмиссия была обнаружена в 1887 году Герцем, который установил, что искровой разряд между электродами возникает легче при облучении катода светом. Систематическое исследование фотоэффекта было затем проведено Столетовым, установившим прямую пропорциональность между величиной фототока и интенсивностью падающего излучения. Закон Столетова объяснялся в рамках классической физики, так же считалось, что энергия поглощаемого света пропорциональна интенсивности падающего излучения, а электроны освобождаются за счет поглощенной энергии.

Однако в работе [11] было показано, что максимальная энергия вылетающих под действием света электронов не зависит от интенсивности излучения. Объяснение этого факта было дано Эйнштейном [12], который привлек для этой цели представления о квантах света (фотонах). Согласно Эйнштейну электрон, поглотивший фотон, затрачивает часть энергии на выход из металла, а часть энергии фотона переходит в его кинетическую энергию. В результате скорость электронов v_e при фотоэффекте определяется равенством:

$$\hbar\omega = \phi_e + \frac{m_e v_e^2}{2}, \quad (16.28)$$

где ω — частота монохроматического электромагнитного излучения.

Соотношение (16.28) показывает, что имеется пороговая частота излучения ω_0 , только при превышении которой могут появиться фотозэлектроны:

$$\hbar\omega_0 = \phi_e. \quad (16.29)$$

Теория фотозлектронной эмиссии, основанная на предположении о постоянстве вероятности поглощения фотонов электронами вблизи $\omega = \omega_0$, была разработана Фаулером [13]. Фактически в теории Фаулера считается, что электрон вылетит с поверхности металла, если его кинетическая энергия, связанная с движением по нормали к поверхности, исходно больше, чем $E_F + \phi_e - \hbar\omega$. Тогда, поглотив фотон, электрон приобретает энергию, достаточную для выхода из металла. Следовательно, число электронов, вылетающих с поверхности при попадании на нее одного фотона, определяется формулой типа (16.6)

$$N_f = \alpha_f \frac{4\pi m_e k_B T}{(2\pi\hbar)^3} \int_{E_F + \phi_e - \hbar\omega}^{\infty} dE_x \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) \right), \quad (16.30)$$

где α_f — вероятность поглощения фотона электронами, которая полагается постоянной. Расчет тока фотоэмиссии сводится теперь просто к вычислению интеграла в формуле (16.30). В отличие от случая термоэлектронной эмиссии, комбинация, стоящая в экспоненте, в выражении (16.30) может быть и малой, что затрудняет расчеты.

Введем новые обозначения:

$$\exp \left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) = z, \quad dE_x = -k_B T \frac{dz}{z}, \quad \exp \left(-\frac{\phi_{ex} - \hbar\omega}{k_B T} \right) = z_0, \quad (16.31)$$

тогда выражение (16.30) преобразуется к виду

$$N_f = \alpha_f \frac{4\pi m_e k_B^2 T^2}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{z_0} \ln(1+z) \frac{dz}{z}. \quad (16.32)$$



Этот интеграл аналитически не вычисляется, однако его можно представить при $z_0 < 1$ в виде ряда [4]

$$\int_0^{z_0} \ln(1+z) \frac{dz}{z} = \frac{z_0^2}{1^2} - \frac{z_0^2}{2^2} + \frac{z_0^2}{3^2} - \dots \quad (16.33)$$

При $z_0 = 1$ этот интеграл равен

$$\int_0^1 \ln(1+z) \frac{dz}{z} = \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \dots = \frac{\pi^2}{12}. \quad (16.34)$$

При $z_0 > 1$ имеем

$$\int_0^{z_0} \ln(1+z) \frac{dz}{z} = \frac{\pi^2}{6} + \frac{1}{2}(\ln z_0)^2 - \frac{z_0^{-1}}{1^2} + \frac{z_0^{-2}}{2^2} - \dots \quad (16.35)$$

Таким образом, для тока фотоэмиссии $I_f = eN_f$ получаем при $\phi_e > \hbar\omega$

$$I_f = \alpha_f e \frac{4\pi m_e k_B^2 T^2}{(2\pi\hbar)^3} \left[e^{-\frac{\phi_e - \hbar\omega}{k_B T}} - \frac{e^{-\frac{2\phi_e - \hbar\omega}{k_B T}}}{2^2} + \frac{e^{-\frac{3\phi_e - \hbar\omega}{k_B T}}}{3^2} - \dots \right] \quad (16.36)$$

и при $\phi_e < \hbar\omega$

$$I_f = \alpha_f e \frac{4\pi m_e k_B^2 T^2}{(2\pi\hbar)^3} \left[\frac{(\phi_e - \hbar\omega)^2}{2(k_B T)^2} + \frac{\pi^2}{6} - \left(e^{\frac{\phi_e - \hbar\omega}{k_B T}} - \frac{e^{\frac{2\phi_e - \hbar\omega}{k_B T}}}{2^2} + \frac{e^{\frac{3\phi_e - \hbar\omega}{k_B T}}}{3^2} - \dots \right) \right]. \quad (16.37)$$

Обозначая комбинации в квадратных скобках одним символом

$$Y\left(\frac{\phi_e - \hbar\omega}{k_B T}\right),$$

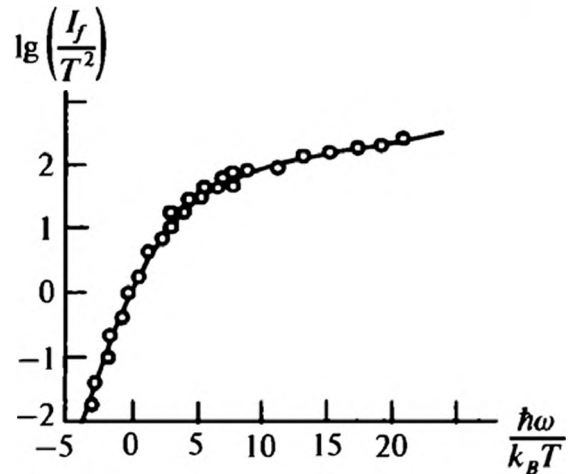
можно записать для тока фотоэмиссии выражение:

$$I_f = \alpha_f e \frac{4\pi m_e k_B^2 T^2}{(2\pi\hbar)^3} Y\left(\frac{\phi_e - \hbar\omega}{k_B T}\right) = \alpha_f e \frac{4\pi m_e k_B^2 T^2}{(2\pi\hbar)^3} Y\left(\frac{\hbar\omega_0 - \hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (16.38)$$

В пределе $T \rightarrow 0$ для фототока находим из выражения (16.38) значения

$$I_f = \begin{cases} 0 & \text{при } \phi_e > \hbar\omega, \\ \alpha_f e \frac{4\pi m_e (\phi_e - \hbar\omega)^2}{(2\pi\hbar)^3} & \text{при } \phi_e < \hbar\omega. \end{cases} \quad (16.39)$$

Рис. 16.7. Зависимость логарифма тока фотоэмиссии от частоты излучения для палладия



На рис. 16.7 проведено сопоставление зависимости (16.38) с экспериментальными данными, полученными при разных температурах. Видно, что имеется хорошее согласие между теоретической и экспериментальной зависимостями. Следует, однако, отметить, что при удалении от пороговой области начинаются заметные отклонения от теории Фаулера [8]. Современные теории (см. [8]) позволяют достичь согласия с экспериментом в широком диапазоне изменения температуры, частоты излучения и параметров окружающей среды.

16.3. ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

Вторичная электронная эмиссия была открыта в 1902 году Остином и Штарке (см. [15]), которые изучали процесс бомбардировки поверхности металла электронами. Первоначально вторичной электронной эмиссии уделяли мало внимания, поскольку она считалась побочным явлением. Лишь с интенсивным развитием ядерной физики этому явлению стали уделять значительное внимание и на его основе были разработаны электронные умножители, детекторы ионов высокой энергии. Интерес к вторичной электронной эмиссии возродился после того, как были продемонстрированы ее уникальные возможности в исследовании поверхности твердых тел [16, 17]. Проблемы вторичной электронной эмиссии возникают при взаимодействии плазмы с поверхностью твердых тел, в электронной микроскопии, в экспериментах с заряженными пучками на ускорителях. Все это поддерживает повышенный интерес к исследованию вторичной электронной эмиссии для самых разнообразных систем.

Теория вторичной электронной эмиссии очень сложна вследствие сложности самого явления. В ней участвуют и электроны проводимости, и электроны из валентной зоны. В экспериментах по вторичной электронной эмиссии изучается энергетический спектр и иногда угловое распределение электронов, вылетающих с поверхности под действием первичного пучка, имеющего заданные угол падения и энергию электронов. Мы рассмотрим феноменологическую модель вторичной электронной эмиссии. В ней предполагается, что число вторичных электронов N_{se} , созданных одним первичным электроном, можно записать в виде

$$N_{se} = \int n_{se}(x) P_e(x) dx, \quad (16.40)$$

где $n_{se}(x)$ — число вторичных электронов, появившихся на расстоянии x от поверхности; $P_e(x)$ — вероятность их выхода к поверхности.



Для вероятности выхода принимается зависимость, отвечающая модели свободных электронов, движущихся в рассеивающей среде,

$$P_e(x) = P_0 \exp(-x/\lambda_e), \quad (16.41)$$

где λ_e — длина свободного пробега электронов, которая достаточно сложным образом может быть связана с энергией электронов и параметрами твердого тела [17, 18].

Обычно считается, что число вторичных электронов, генерируемых в данной точке, пропорционально потерям энергии первичных электронов E_{pe}

$$n_{se}(x) = -\frac{1}{E_{s1}} \frac{dE_{pe}}{dx}, \quad (16.42)$$

где E_{s1} — энергия, затрачиваемая на рождение одного вторичного электрона.

Потери энергии первичных электронов $\frac{dE_{pe}}{dx}$ — основная характеристика процесса эмиссии вторичных электронов. Она связана с механизмом передачи энергии от первичных электронов вторичным. Фактически только эта величина характеризует конденсированную фазу и источник вторичных электронов. Именно этой величине уделяется особое внимание в современных теориях вторичной электронной эмиссии [17, 18]. В настоящее время не существует достаточно полно развитых теорий, позволяющих определять величину $\frac{dE_{pe}}{dx}$ из первых принципов. По этой причине для нее обычно используются различные полуэмпирические модельные зависимости. Наиболее часто используется степенная зависимость:

$$\frac{dE_{pe}}{dx} = -\frac{A_{pe}}{E_{pe}^{n-1}}, \quad (16.43)$$

где показатель степени n , вообще говоря, определяется природой конденсированной фазы и обычно находится из сопоставления теории и эксперимента или независимых экспериментов по измерению потерь энергии электронов.

Из выражения (16.43) легко установить зависимость энергии первичных электронов от глубины их проникновения:

$$E_{pe}^n(x) = E_{p0}^n - A_{pe} n x, \quad (16.44)$$

где E_{p0} — начальная энергия первичных электронов.

Подставив зависимость (16.44) в формулу (16.40), можно привести ее после несложных преобразований к виду

$$N_{se} = \frac{P_0}{E_{p1}} (n A_{pe} \lambda_e)^{1/n} Z_n(g), \quad (16.45)$$

где

$$Z_n(g) = \exp(-g^n) \int_0^g \exp(z^n) dz,$$

$$g = E_{p0} \sqrt[n]{\frac{1}{nA_{pe} \lambda_e}},$$

$$z = \sqrt[n]{\frac{E_{p0} - nA_{pe} x}{nA_{pe} \lambda_e}}.$$
(16.46)

Если ввести начальную энергию первичных электронов E_{pm} , при которой выход вторичных электронов достигает максимума N_{sm} , то легко найти, что максимальное значение функции Z_n и выход вторичных электронов имеют вид:

$$Z_n(g_m) = \frac{1}{ng_m^{n-1}},$$

$$g_m = E_{pm} \sqrt[n]{\frac{1}{nA_{pe} \lambda_e}},$$

$$N_{sm} = \frac{P_0}{E_{p1}} (nA_{pe} \lambda_e)^{1/n} \frac{1}{ng_m^{n-1}}.$$
(16.47)

Эти соотношения позволяют получить универсальную кривую

$$\frac{N_{se}}{N_{sm}} = \frac{Z_n(g)}{Z_n(g_m)} = \frac{1}{ng_m^{n-1}} Z_n\left(g_m \frac{E_{p0}}{E_{pm}}\right),$$
(16.48)

в которую не входят явно характеристики среды, а включена только энергия первичных электронов.

Вид универсальной кривой для двух различных значений показателя n представлен на рис. 16.8, а значения параметров N_{sm} и E_{pm} приведены в табл. 16.2. Как показывает эксперимент [15], данные по выходу вторичных электронов действительно ложатся на универсальную кривую с некоторым вполне допустимым разбросом. При этом очевидно, что добиться согласия теоретической и эксперименталь-

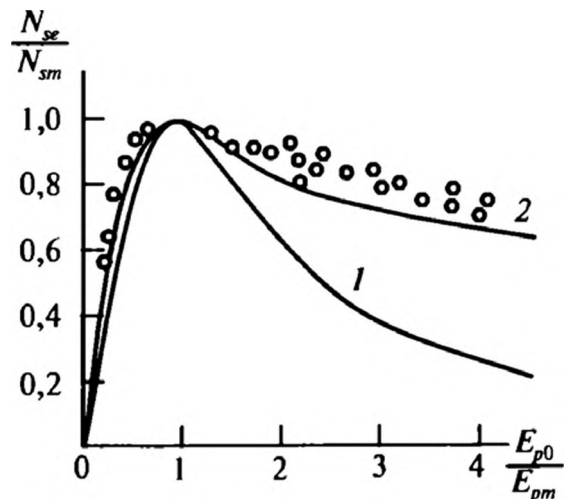


Рис. 16.8. Универсальные кривые зависимости выхода вторичных электронов от энергии первичных электронов для показателя $n = 2$ (1) и 1,3 (2). Точки — экспериментальные данные для металлов и полупроводников

ной зависимостей можно только при дробных значениях показателя n , лежащих в интервале $1 < n < 1,5$.

Таблица 16.2. Максимальные значения выхода вторичных электронов и соответствующие энергии первичных электронов для ряда веществ

Материал	Al	Mo	Cu	W	Ag	Ge	MgO	Al ₂ O ₃
N_{em}	1,0	1,25	1,3	1,4	1,5	1,1	2,4	4,8
E_{pm} , эВ	300	550	600	700	800	400	1500	1300

Несмотря на возможность удовлетворительного описания экспериментальных данных, следует все же отметить достаточную примитивность приведенной выше формулы. Фактически в ней все характеристики среды определяются только показателем n . Как следует из проведенных в последние годы исследований, при сопоставлении теории и эксперимента необходимо принимать во внимание рассеяние первичных и вторичных электронов на межфазной поверхности, зависимость длины свободного пробега электронов от концентрации рассеивающих центров и возможность затраты энергии электронами на возбуждение квазичастиц — плазмонов (см. разд. 16.4), наличие тормозного мягкого рентгеновского излучения, генерируемого при входе электронов в материал, зависимость вероятности выхода вторичных электронов от угла их падения на поверхность и множество других эффектов. В настоящее время разработан ряд подходов [17,18], позволяющих учитывать более тонкие эффекты, что сделало вторичную электронную эмиссию достаточно мощным аналитическим инструментом.

16.4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОНЫ

Поверхностные плазмоны — кванты колебаний плотности электронного газа вблизи поверхности в настоящее время стали объектом пристального внимания, поскольку они являются одной из основных характеристик металлических наночастиц и тонких пленок и превратились в важный инструмент исследования процессов, протекающих на межфазных поверхностях [19, 20]. Прежде чем переходить к рассмотрению поверхностных плазмонов, обсудим природу объемных плазменных колебаний.

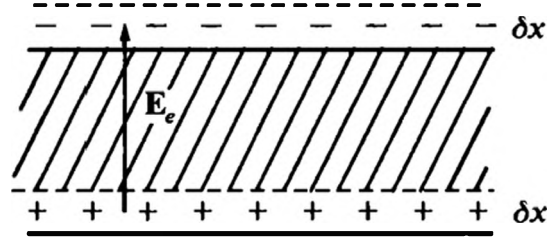
16.4.1. Объемные плазменные колебания

Представим себе тонкую пленку металла (рис. 16.9), в которой все электроны сдвинуты на расстояние δx . Тогда в системе возникает двойной электрический слой, напряженность поля в котором равна

$$E_e = -4\pi en_e \delta x,$$

(16.49)

Рис. 16.9. К механизму возникновения плазменных колебаний



где n_e — концентрация электронов в пленке, а $en_e \delta x$ представляет собой поверхностную плотность заряда. Это поле будет стремиться возвратить электроны внутрь пленки, так что уравнение их движения можно записать в виде

$$m_e \frac{d^2 \delta x}{dt^2} = eE_e = -4\pi e^2 n_e \delta x, \quad (16.50)$$

где m_e — масса электронов.

Уравнение (16.50) по сути является уравнением гармонического осциллятора [21], частота колебаний которого равна

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_e}{m_e}}. \quad (16.51)$$

То есть описанная выше система электронов будет колебаться с частотой (16.51) около положения равновесия в пленке. Такие колебания называются плазменными.

Перейдем теперь от наглядной модельной системы к достаточно общему рассмотрению плазменных колебаний в металле. При отклонении концентрации электронов от равновесного значения на величину $\delta n_e(\mathbf{r})$ в металле возникнет электрическое поле, определяемое уравнением Максвелла [22]:

$$\nabla E_e = \frac{4\pi}{\epsilon_m} \delta n_e, \quad (16.52)$$

где мы ввели диэлектрическую проницаемость среды ϵ_m , которую считаем постоянной. Индуцированное поле будет воздействовать на электроны, стремясь возвратить их в положение равновесия. В результате в системе появится ток с плотностью \mathbf{j}_e , связанной с изменением концентрации электронов уравнением непрерывности:

$$\nabla \mathbf{j}_e = -\frac{d\delta n_e}{dt}. \quad (16.53)$$

Применим теперь модель Друде—Лоренца для описания движения электронов в металле. Согласно этой модели электроны испытывают «трение» о кристаллическую решетку, так что уравнение их движения во внешнем поле имеет вид:

$$m_e \frac{d\mathbf{v}_e}{dt} = -\frac{m_e \mathbf{v}_e}{\tau_e} - e\mathbf{E}_e, \quad (16.54)$$



где сила трения $\frac{m_e \mathbf{v}_e}{\tau_e}$ принята пропорциональной скорости электронов \mathbf{v}_e , а параметр τ_e фактически равен среднему времени между столкновениями электронов или времени свободного пробега.

Переносимая электронами плотность тока $\mathbf{j}_e = e(n_e + \delta n_e)\mathbf{v}_e$. Умножая уравнение (16.54) на $e(n_e + \delta n_e)$ и беря дивергенцию от него, получаем с учетом уравнений (16.52) и (16.53) и неравенства $\delta n_e \ll n_e$ следующее уравнение для возмущения плотности электронов:

$$-\frac{d^2}{dt^2} \delta n_e - \frac{1}{\tau_e} \frac{d\delta n_e}{dt} = \frac{4\pi e^2}{m_e \epsilon_m} \delta n_e, \quad (16.55)$$

которое также представляет собой уравнение колебаний при наличии трения [21]. Записывая решение этого уравнения в виде $\delta n_e = \delta n_0 \exp(-i\omega t)$, получаем собственные частоты осциллятора

$$\omega_{1,2} = -i \frac{1}{2\tau_e} \pm \left(\frac{\omega_p^2}{\epsilon_m} - \frac{1}{4\tau_e^2} \right)^{1/2} \quad (16.56)$$

Мнимая часть собственных частот характеризует затухание осцилляций, которое происходит за время $2\tau_e$, а частота затухающих колебаний в данном случае равна

$$\omega = \left(\frac{\omega_p^2}{\epsilon_m} - \frac{1}{4\tau_e^2} \right)^{1/2} \quad (16.57)$$

и в отсутствие затухания совпадает с введенной выше плазменной частотой (16.51). Наличие затухания приводит к некоторому сдвигу резонансной частоты. Поскольку говорить о периодических колебаниях можно лишь в случае больших значений времени затухания, то есть при условии

$$\omega_p \gg \frac{1}{\tau_e},$$

то резонансная частота (16.57), как правило, близка к частоте (16.51).

Хорошо известно, что квантование движения осциллятора приводит к дискретности его уровней, когда возбуждение колебаний происходит порциями или квантами [3]. Применение квантово-механического подхода к колебаниям произвольной природы приводит к введению понятий квантов элементарных возбуждений или квазичастиц в таких системах. Наиболее известный пример связан с квантованием осцилляций электромагнитного поля и введением понятия фотона. Квантование колебаний электронного газа проводится точно так же, как и квантование уравнений электромагнитного поля или колебаний решетки кристалла [23]. В принципе эта процедура достаточно проста, однако требует введения ряда предварительных

понятий, что может увести достаточно далеко от обсуждаемой темы, поэтому мы на ней останавливаться не будем. В результате квантования плазменных колебаний появляются элементарные возбуждения — квазичастицы, называемые плазмонами. Энергия плазмонов равна $\hbar\omega_p$, и они представляют собой некоторое коллективное движение электронов, обладающее помимо энергии и импульсом. Их наличие следует учитывать в различных процессах, в которых принимают участие электроны металла. Плазмоны могут возбуждаться (генерироваться) под действием внешних электромагнитных волн (поглощение фотона металлом может привести к появлению плазмона) или движущихся высокоэнергетических электронов. Следует заметить, что энергия одного плазмона достаточно высока: при типичной плотности электронов 10^{23} см^{-3} она составляет около 12 эВ. Из-за большой энергии плазмонов они не могут возбуждаться за счет теплового движения электронов.

Энергия плазмонов оказывается столь высокой, поскольку они представляют собой скоррелированное движение очень большого числа электронов, хотя каждый электрон при этом не испытывает сильного возмущения. Но так как число участвующих в этом колебании электронов велико, энергия этих колебаний оказывается большой.

16.4.2. Поверхностные плазмоны

Теперь можно легко перейти к рассмотрению собственно поверхностных плазмонов. Поверхностными называются плазмоны, локализованные в поверхностном слое металла. Как видно из проведенного выше анализа, частота плазменных колебаний в металле представляет собой собственную частоту колебаний электронной плотности. Для нахождения собственной частоты поверхностных плазмонов нужно изучить колебания электронной плотности в ограниченных системах. Такие колебания электронной плотности исследовались в ряде работ (см., например, [24—26]), где были в разных приближениях найдены характеристики поверхностных плазмонов. Однако для определения частоты поверхностных плазмонов можно воспользоваться другим подходом. Этот подход основан на очевидном факте: колебания электронной плотности сопровождаются колебаниями электромагнитного поля. Поэтому распространение поверхностных плазмонов эквивалентно распространению поверхностных электромагнитных волн, локализованных в поверхностном слое. Рассмотрим условия, при которых возможно распространение поверхностных электромагнитных волн.

Для того чтобы поверхностные волны были локализованы в поверхностном слое, одна из граничащих сред должна иметь отрицательную диэлектрическую проницаемость. Такому условию отвечает металл, диэлектрическая проницаемость которого в определенном диапазоне частот имеет вид [22]

$$\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2 \quad (16.58)$$

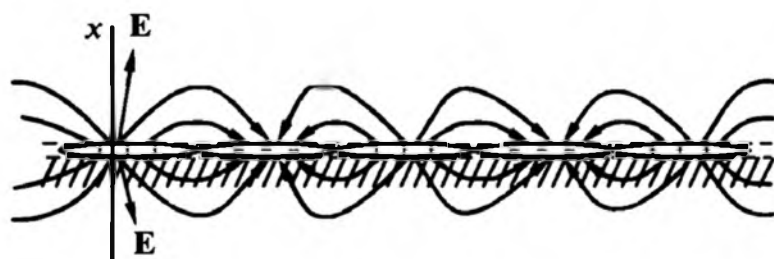


Рис. 16.10. Схема распространения поверхностного плазмона

и является отрицательной при частотах меньше плазменной, что говорит о возможности распространения поверхностных волн.

Представим себе теперь, что в поверхностном слое металла, занимающего полупространство $x < 0$, имеется волна зарядовой плотности $q(\tau)$ (рис. 16.10). Тогда нормальные компоненты векторов электрического поля определяются этой поверхностной плотностью зарядов и равны (мы опускаем временную зависимость электрического поля)

$$E_x(0^+, \tau) = -E_x(0^-, \tau) = 2\pi q(\tau), \quad (16.59)$$

где мы предполагаем толщину поверхностного слоя достаточно малой по сравнению с длиной волны. Поскольку на межфазной поверхности нормальная компонента вектора электрической индукции должна быть непрерывной $D_x(0^+, \tau) = D_x(0^-, \tau)$ и $D_x(0^-, \tau) = E_x(0^-, \tau)$, $D_x(0^-, \tau) = \epsilon(\omega) E_x(0^-, \tau)$, то из равенства (16.59) получаем условие распространения поверхностной волны

$$\epsilon(\omega) = -1. \quad (16.60)$$

Из этого условия находим следующее значение частоты поверхностного плазмона

$$\omega_{ps} = \omega_p / \sqrt{2}. \quad (16.61)$$

Это выражение также задает частоту плазмонного резонанса лишь в первом приближении. Более аккуратные расчеты приводят к зависимости резонансной частоты и от времени релаксации электронов, и от длины волны плазмонов (пространственная дисперсия).

Поверхностные плазмоны возбуждаются с помощью либо пучка электронов, либо электромагнитного излучения. В последнем случае довольно часто используется схема, изображенная на рис. 16.11, отвечающая так называемому методу нарушенного полного внутреннего отражения. При наличии небольшого зазора (порядка длины волны излучения) между призмой и металлической подложкой происходит эффективное возбуждение поверхностных плазмонов, что наблюдается по резкому уменьшению коэффициента отражения при определенных углах падения (рис. 16.12). Следует отметить, что

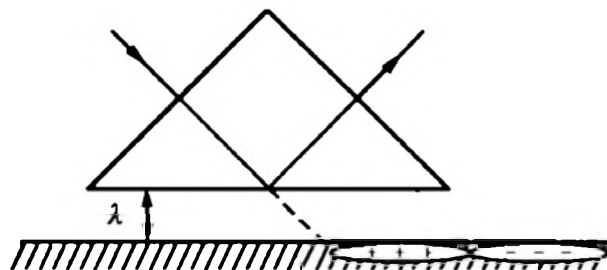
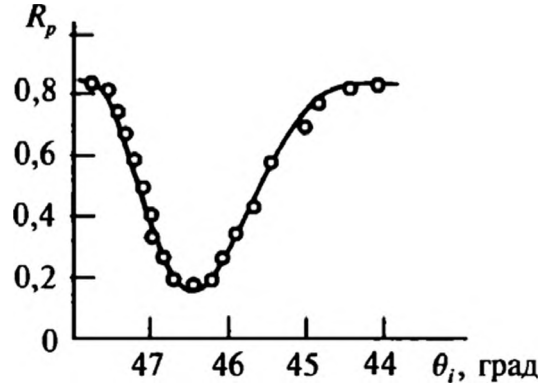


Рис. 16.11. Возбуждение поверхностных плазмонов по схеме нарушенного полного внутреннего отражения

Рис. 16.12. Типичная зависимость коэффициента отражения от угла падения при возбуждении поверхностного плазмона на поверхности золота [27]



возбуждать поверхностные плазмоны удается только с помощью p -поляризованного света; s -волна не способна возбудить поверхностные плазмоны. Это связано, очевидно, с тем, что p -волна имеет компоненты электрического поля вдоль поверхности металла и по нормали к ней.

В заключение этого раздела отметим, что метод возбуждения поверхностного плазмонного резонанса стал [19] важным инструментом в изучении процессов, происходящих на поверхности металлов. При внесении в зазор между призмой и металлом какого либо вещества происходит сдвиг положения плазмонного резонанса, по величине сдвига можно судить о характере взаимодействия этого вещества с металлом и с его электронной компонентой.

16.5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ МАГНОНЫ

В кристаллической решетке ферромагнетика или антиферромагнетика, каждому узлу которой приписывается определенный спиновый момент, возможно распространение спиновых волн [28, 29]. Спиновую волну легко представить как когерентную прецессию поперечной составляющей намагниченности кристалла вокруг направления внешнего постоянного магнитного поля. Квантование спиновых волн приводит к понятию элементарного возбуждения, называемого магноном, аналогичного фонону и плазмону.

Рассмотрим, следуя [29], простейшую одномерную решетку спинов. Тогда уравнение движения спина \mathbf{S}_n в n -м узле имеет вид:

$$\frac{d\mathbf{S}_n}{dt} = A_s (\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1} - \mathbf{S}_{n-1} \times \mathbf{S}_n), \quad (16.62)$$

где A_s — постоянная обменного взаимодействия между спинами. Здесь мы учли взаимодействие только между ближайшими соседями. В квазиклассическом приближении спины \mathbf{S}_n допустимо рассматривать как обычные векторы. Уравнение (16.62) — нелинейное, но его можно линеаризовать, предположив, что компонента S_{nx} есть величина постоянная $S_{nx} = S_s$, а остальные компоненты малы. Тогда в линеаризованном приближении уравнение (16.62) распадается на пару уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{ny}}{dt} &= A_s S_s (2S_{nz} - S_{n+1, z} - S_{n-1, z}), \\ \frac{dS_{nz}}{dt} &= A_s S_s (2S_{ny} - S_{n+1, y} - S_{n-1, y}). \end{aligned} \quad (16.63)$$



Поскольку спиновые волны представляют собой вращение спина вдоль оси z , то решение уравнения (16.63) можно искать в виде

$$\begin{aligned} S_{ny} &= K_s \sin \omega_s t \exp(ina k); \\ S_{nz} &= K_s \cos \omega_s t \exp(ina k), \end{aligned} \quad (16.64)$$

где a — постоянная решетки; k — волновой вектор. Для частоты спиновых волн получаем следующее выражение:

$$\omega_s = A_s S_s [1 - \cos(ak)]. \quad (16.65)$$

Видно, что при больших длинах волн (малые k) энергия спиновых волн $\hbar\omega_s$ пропорциональна квадрату волнового вектора.

На рис. 16.13 схематически представлена спиновая волна в одномерной решетке. Там же изображена поверхностная спиновая волна, амплитуда которой убывает по мере удаления от поверхности. Рассмотрен случай акустической ветви спиновых волн, отвечающей длинноволновому приближению, при котором на достаточно большом расстоянии ориентация спинов в разных узлах совпадает.

Одномерная модель, естественно, не позволяет выделить поверхностную спиновую волну. Для нахождения поверхностных волн необходимо моделировать трехмерную решетку. Уравнения для трехмерной решетки получаются как результат обобщения одномерной модели [30]:

$$i \frac{dL_s(r)}{dt} = \sum_{\Delta_n} A_s(r, r + \Delta_n) [\langle S_x(r) \rangle L_s(r + \Delta_n) - \langle S_x(r + \Delta_n) \rangle L_s(r)], \quad (16.66)$$

где скобки $\langle \dots \rangle$ означают среднее значение спинового момента, $L_s = S_y + iS_z$ и суммирование ведется по узлам решетки. В одномерном случае уравнения (16.66) и (16.63) совпадают.

При учете взаимодействия только между ближайшими соседями можно получить точное решение уравнений (16.66) и выделить поверхностные спиновые волны. Детальные расчеты показывают [30], что имеется два типа поверхностных волн. В акустической волне прецессирующие проекции спи-

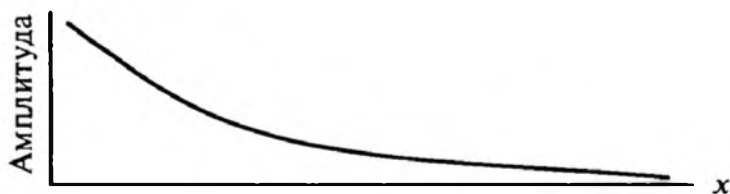
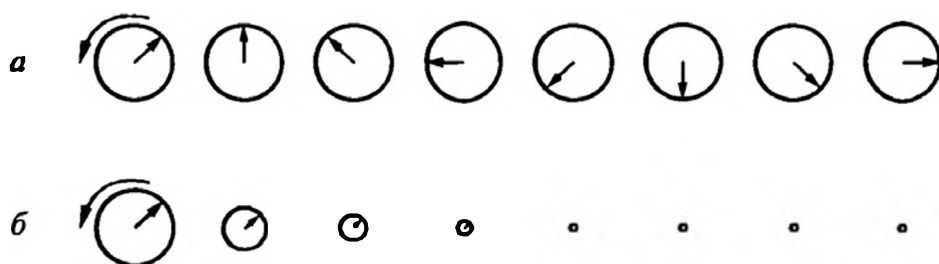


Рис. 16.13. Представление спиновой волны как прецессии вокруг оси (а) и поверхностная спиновая волна (б)

нов имеют одно направление (рис. 16.13, б) на протяжении всей длины волны, а в оптической спиновой волне эти проекции в соседних узлах направлены противоположно.

Дисперсионные кривые для акустической $\omega_{sa}(\mathbf{k}_\tau)$ и оптической $\omega_{so}(\mathbf{k}_\tau)$ ветвей поверхностных спиновых волн выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}\omega_{sa} &= \omega_{sb}(\mathbf{k}_\tau) - 2A_s S_s (\operatorname{ch} \beta - 1), \\ \omega_{so} &= \omega_{sb}(\mathbf{k}_\tau) + 2A_s S_s (\operatorname{ch} \beta + 1),\end{aligned}\quad (16.67)$$

где A_s — постоянная, определяемая обменным взаимодействием в объеме кристалла (мы использовали то же обозначение, что и в уравнении (16.63)); \mathbf{k}_τ — тангенциальный к поверхности волновой вектор; $\omega_{sb}(\mathbf{k}_\tau)$ — объемная дисперсионная зависимость для магнонов, распространяющихся вдоль поверхности, которая имеет вид:

$$\omega_{sb}(\mathbf{k}_\tau) = 2A_s S_s (1 - \cos k_y a) + 2A_s S_s (1 - \cos k_z a). \quad (16.68)$$

Параметр β характеризует затухание амплитуды поверхностных магнонов при удалении от поверхности, которое следует закону $\exp(-\beta n)$, где n — номер узла, отсчитываемый по нормали к поверхности.

Поскольку поверхностные спиновые волны должны затухать в глубь кристалла, то параметр $\beta > 0$, поэтому частота (и энергия) акустических магнонов ниже, чем у соответствующих объемных магнонов, а частоты оптических — выше. Схематически это представлено на рис. 16.14, где показана качественная дисперсионная диаграмма магнонов. Более тонкая структура дисперсионной диаграммы проанализирована в [30], где описаны и особенности спиновых волн для магнитных материалов различной природы.

Типичные значения волнового вектора для спиновых волн обычно превосходят величину 10^6 см^{-1} . Возможно, однако, возбуждение спиновых волн с существенно меньшими волновыми векторами. В [30] отмечается, что в микроэлектронных устройствах часто используются спиновые волны с волновым вектором меньше 10^3 см^{-1} . Типичная частота для спиновых волн составляет величину 10^9 – 10^{10} Гц, что говорит о достаточно низкой энергии магнонов: они легко возбуждаются за счет теплового движения даже при пониженных температурах. Существуют различные методы детектирования магнитных спиновых волн. Последние проявляются, например, при бриллюэновском рассеянии света [31] на поверхности магнитного материала: в этом случае частота рассеянных поверхностью волн

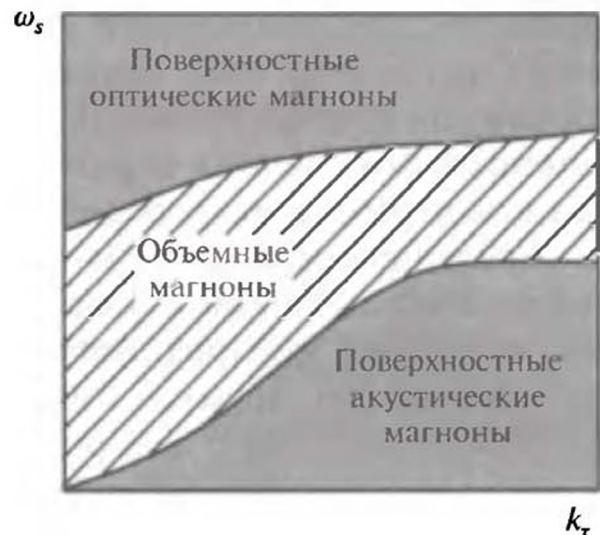


Рис. 16.14. Три зоны спиновых волн

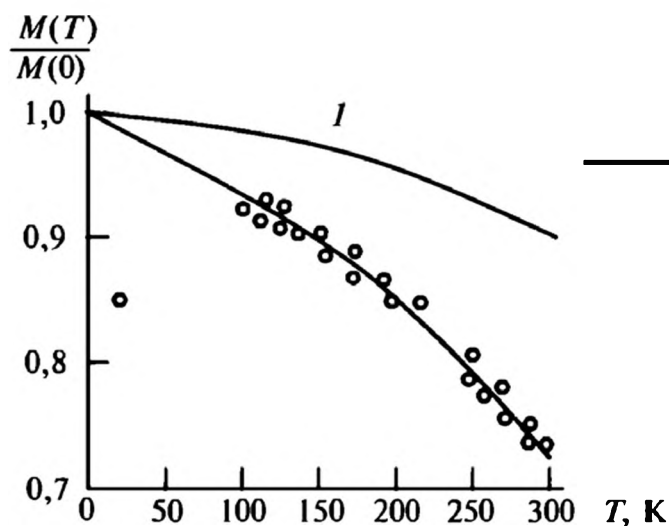


Рис. 16.15. Температурные зависимости объемной (1) и поверхностной (2) намагниченностей сплава $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ [32]

изменяется на величину $\pm\omega_s$ за счет поглощения или возбуждения падающим светом магнона с энергией $\hbar\omega_s$. Другой метод состоит в измерении поверхностной намагниченности материала. Поскольку возбуждение магнов приводит к снижению намагниченности, то можно связать изменение намагниченности с числом возбуждаемых магнов.

Так как акустические поверхностные магны имеют меньшую энергию, чем объемные магны, то поверхностная намагниченность будет убывать более быстро, чем объемная, при повышении температуры. Такое различие в скорости убывания поверхностной и объемной намагниченностей действительно наблюдается в реальных экспериментах (рис. 16.15).

16.6. УСИЛЕННОЕ ПОВЕРХНОСТЬЮ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ

Комбинационное рассеяние (в зарубежной литературе оно называется рамановским рассеянием) представляет важный инструмент в исследовании спектроскопическими методами конденсированных сред и межфазных поверхностей. При комбинационном рассеянии [33] в первоначально монохроматическом пучке света с частотой ω_0 появляются фотоны с частотами $\omega_0 \pm \omega_{vib}$, где ω_{vib} — частоты колебаний молекул. Таким образом, исследование комбинационного рассеяния позволяет получать информацию о колебательных характеристиках молекул и их изменении под воздействием различных факторов. Фактически единственным ограничением для спектроскопии комбинационного рассеяния является необходимость использования прозрачных сред. Других требований к реализации этого метода нет, поэтому он получил достаточно широкое распространение. Кроме того, возможность фокусировки лазерного излучения позволяет применять этот метод при изучении микрообразцов.

Усиленное поверхностью комбинационное рассеяние (УПКР) впервые наблюдалось в [34], где изучались спектры молекул пиридина, осажденного на серебряный электрод. Авторами работы [34] для увеличения вклада от адсорбированных молекул было специально осуществлено огрубление поверхности электрода с целью увеличения ее площади. Проведенные исследования показали, что интенсивность ряда полос комбинационного рассеяния возросла в 10^5 — 10^6 раз по сравнению с ожидаемой на основе простых

оценок. Такое сильное увеличение интенсивности было приписано авторами [34] простому увеличению числа адсорбированных молекул. В дальнейшем в специальных экспериментах [35, 36] было показано, что усиление полос комбинационного рассеяния не может быть объяснено только увеличением поверхности раздела металл/раствор. Иллюстрацией данных экспериментов может служить рис. 16.16, где приведены спектры комбинационного рассеяния жидкого пиридина, пиридина в коллоидном растворе наночастиц серебра и на пленке осажденного при низких температурах серебра, характеризующейся сильно шероховатой поверхностью и фактически образованной из наночастиц серебра. Этот рисунок ясно показывает, что причиной УПКР большая межфазная поверхность не является. Необходимо наличие сильно агрегированных наночастиц, что в дальнейшем было подтверждено в большом числе экспериментов [37].

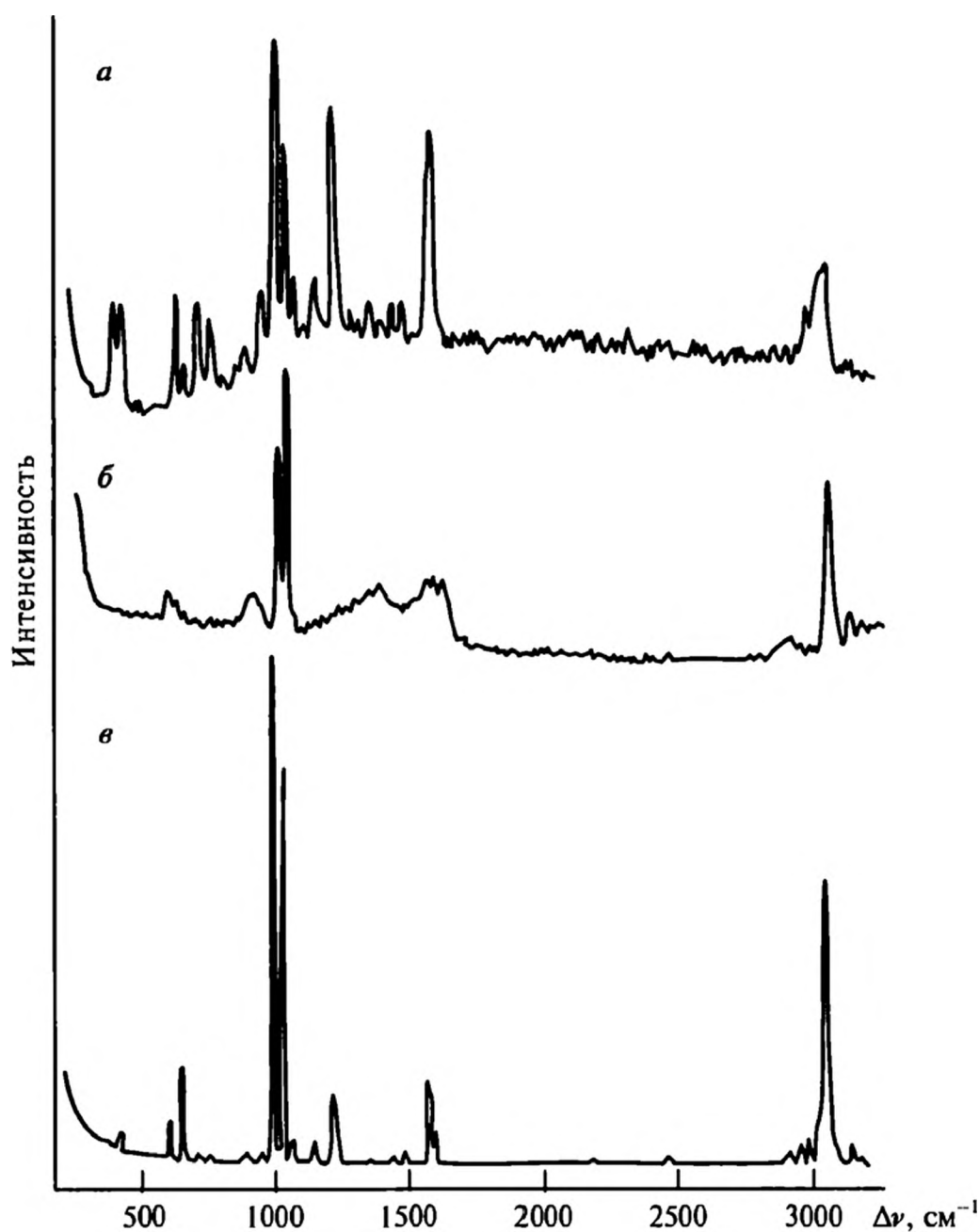


Рис. 16.16. Спектры комбинационного рассеяния для пиридина на пленке осажденного серебра (*a*), в коллоидном растворе наночастиц серебра (*б*) и жидкого пиридина (*в*) [37]



УПКР до сих пор не получило однозначного объяснения. Предлагались разные модели [37], связанные с переносом заряда между молекулами и поверхностью, хемосорбцией молекул, возбуждением поверхностных плазмонов и т. д. Все эти модели критически проанализированы в [37], где показано, что ни одна из них не позволяет описать всю совокупность имеющихся экспериментальных данных. И основной недостаток большинства моделей — отсутствие четкого указания, почему УПКР наблюдается именно на сильно шероховатых поверхностях и сильно агрегированных коллоидных частицах.

В последние годы были предложены подходы, которые дают объяснение этому факту. Так, было показано (см. [38, 39]), что во фрактальных структурах (агрегатах металлических частиц, рис. 16.17, сильно шероховатых поверхностях) наблюдается эффект локального усиления поля при падении на них электромагнитного поля, частота которого близка к частоте плазмонного резонанса образующих агрегаты частиц. Усиление интенсивности поля может превосходить величину порядка 10^4 .

Детальное исследование эффекта усиления поля во фрактальных структурах показало [40], что этот эффект может быть использован для объяснения УПКР. Поскольку аналитическое описание таких структур является достаточно сложным, мы дадим только конспективное изложение основных положений теории, объясняющей УПКР.

Основная идея состоит в том, что при распространении электромагнитной волны во фрактальной структуре возбуждаются собственные колебания, которые оказываются локализованными в областях, размер которых может быть много меньше длины волны излучения. Локализация возбуждения способствует созданию сильных локальных полей. Такая картина была подтверждена численными расчетами [40], показавшими, что при распространении электромагнитной волны в среде, образованной металлическими частицами с отрицательной действительной частью диэлектрической проницаемости, локальное поле в пике резонанса имеет амплитуду

$$E_{\max} \propto E_0 \kappa^{-1} (a/\xi_A)^2, \quad (16.69)$$

при частоте, близкой к резонансной, и вдали от резонанса

$$E_{\max} \propto E_0 \kappa^{-1} (a/\xi_A)^2 (|\epsilon_m|/\epsilon_d)^{\alpha_r}, \quad (16.69a)$$

где κ — отношение мнимой части к действительной части диэлектрической проницаемости частиц; a — их радиус; ϵ_m — их ди-



Рис. 16.17. Пример агрегата частиц с фрактальной структурой

электрическая проницаемость; ϵ_d — диэлектрическая проницаемость окружающей среды; ξ_A — размер области локализации поля, показатель $\alpha_i \approx 0,33$. Средние же квадраты напряженности поля в области локализации для двух рассмотренных выше случаев таковы:

$$\frac{\langle |E|^2 \rangle}{E_0^2} \propto \rho_m \kappa^{-1} (a/\xi_A),$$

$$\frac{\langle |E|^2 \rangle}{E_0^2} \propto \rho_m \kappa^{-1} (a/\xi_A) (|\epsilon_m|/\epsilon_d)^{\alpha_i},$$
(16.70)

где ρ_m — объемная доля металлических частиц, а показатель $\alpha_i \approx 0,26$.

Как было отмечено в [40], размер области локализации $\xi_A \approx 2a$, объемная доля частиц во фрактальных агрегатах или в осажденной пленке близка к единице. Мнимая же часть диэлектрической проницаемости металлических частиц по абсолютной величине существенно меньше действительной части, поэтому $\kappa \ll 1$. В результате, как видно из формул (16.69) и (16.70), локальное поле может на несколько порядков превосходить исходное электромагнитное поле. При этом поле локализуется преимущественно в зазорах между металлическими частицами.

Интенсивность комбинационного рассеяния света в среде, содержащей частицы, определяется выражением [40]:

$$I_{cs} = \frac{|\alpha_s|^2}{|E_0|^2} \int |\sigma_{nu}(\mathbf{r})|^2 |E(\mathbf{r})|^4 d\mathbf{r},$$
(16.71)

где α_s — поляризуемости молекул, отвечающие комбинационному рассеянию; $\sigma_{nu}(\mathbf{r})$ — локальная проводимость неоднородной среды. Если частицы отсутствуют, то соответствующая интенсивность равна

$$I_{cs}^0 = \int |\sigma_d| |\alpha_s|^2 |E_0|^2 d\mathbf{r},$$
(16.72)

где σ_d — проводимость среды, содержащей молекулы, на которых происходит комбинационное рассеяние.

Из выражений (16.71) и (16.72) можно получить следующее значение коэффициента усиления комбинационного рассеяния:

$$G_{cs} = \frac{I_{cs}}{I_{cs}^0} = \frac{\langle |\sigma_{nu}(\mathbf{r})|^2 |E(\mathbf{r})|^4 \rangle}{|\sigma_d|^2 |E_0|^4} = \frac{\langle |\epsilon_{nu}(\mathbf{r})|^2 |E(\mathbf{r})|^4 \rangle}{|\epsilon_d|^2 |E_0|^4},$$
(16.73)

где скобками обозначено усреднение, возникающее при интегрировании в выражении (16.71), после деления интеграла на объем, появляющийся при интегрировании в однородной среде в выражении (16.72), и использовано соотношение $\epsilon(\mathbf{r}) = 4\pi i\sigma(\mathbf{r})/\omega$, справедливое в высокочастотном приближении.



Из соотношения (16.73) видно, что поскольку эффект усиления определяется напряженностью локального поля в четвертой степени, то он действительно может стать гигантским. Простые оценки коэффициента усиления дают следующее выражение:

$$G_{cs} \propto \rho_m \kappa^{-3} (a/\xi_A)^5 (|\epsilon_m|/\epsilon_d)^{\alpha_f}, \quad (16.74)$$

где $\alpha_f \approx 0,91$. Это выражение позволяет описать имеющиеся экспериментальные данные. При этом следует заметить, что формула (16.74) фактически представляет собой усредненное значения коэффициента усиления. В областях локализации поля коэффициент усиления, естественно, на много порядков превосходит величину, задаваемую соотношением (16.74).

На рис. 16.18 дано сравнение расчетных и экспериментальных данных для коэффициента усиления, полученных для фрактальных агрегатов наночастиц серебра. Видно хорошее соответствие теоретической зависимости и эксперимента. Данный факт говорит о том, что наблюдаемое в экспериментах усиление комбинационного рассеяния действительно обусловлено фрактальной структурой поверхности металлических пленок и агрегатов наночастиц.

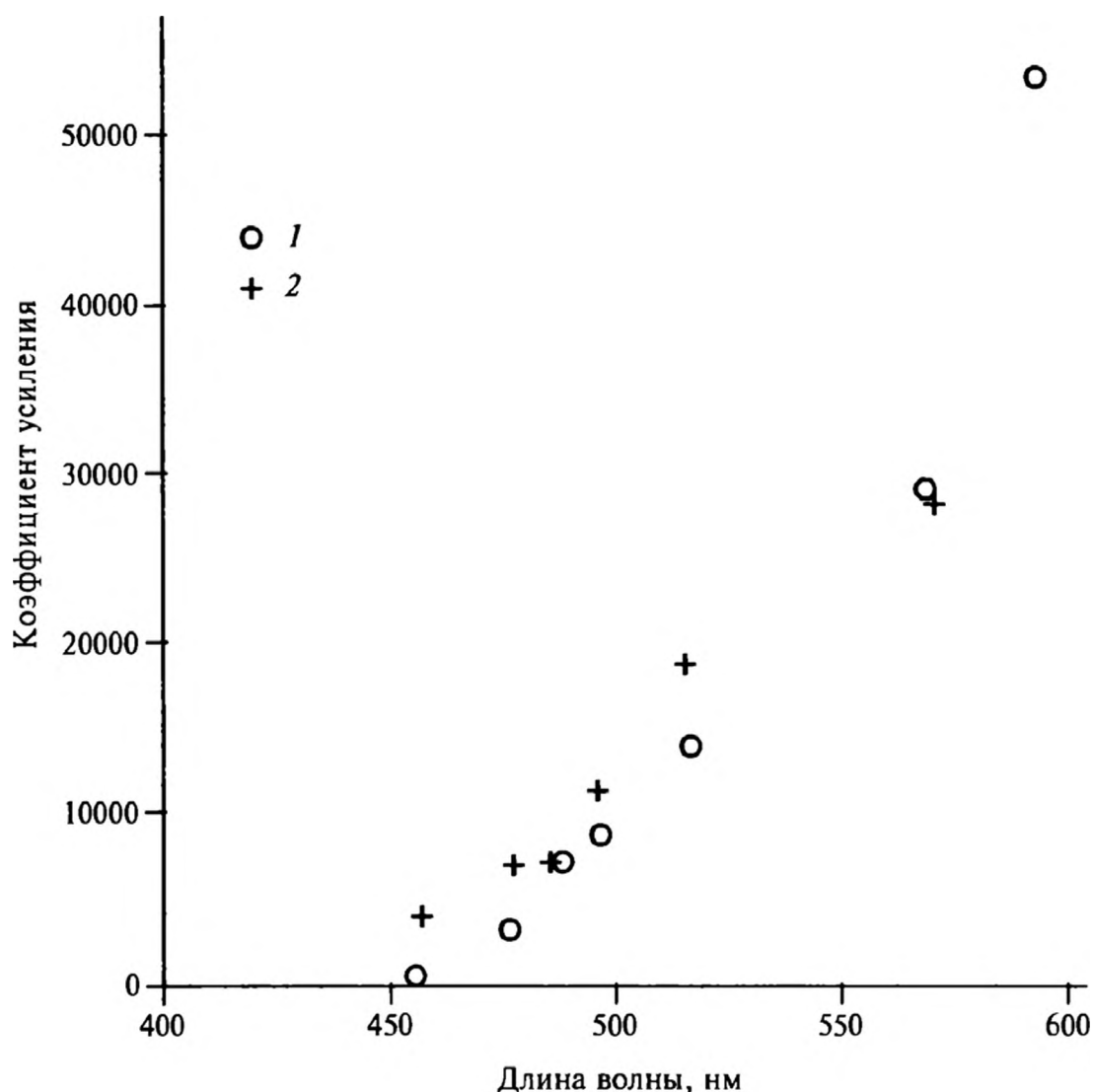


Рис. 16.18. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости коэффициента усиления от длины волны излучения для агрегатов наночастиц серебра [38]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thomson J.J.* // *Phyl. Mag.* 1984. V. 44. P. 293.
2. *Richardson O.W.* Emission of Electricity from Hot Bodies. London, 1927.
3. *Сивухин Д.В.* Курс общей физики. Т. 5. М.: Наука, 1981.
4. *Richardson O.W.* // *Proc. Royal Soc. London A.* 1924. V. 105. P. 387.
5. *Сивухин Д.В.* Курс общей физики. Т. 2. М.: Наука, 1975.
6. *Dushman S.* // *Phys. Rev.* 1923. V. 21. P. 623.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1973.
8. *Бродский А.М., Гуревич Ю.Я.* Теория электронной эмиссии металлов. М.: Наука, 1973.
9. *Schottky W.* // *Phys. Z.* 1914. B. 15. S. 872.
10. *Fowler R.H., Nordheim L.* // *Proc. Royal Soc. London A.* 1928. V. 119. P. 173.
11. *Lenard P.* // *Ann. Phys.* 1902. B. 8. S. 149.
12. *Einstein A.* // *Ann. Phys.* 1905. B. 17. S. 132; 1906. B. 20. S. 199.
13. *Fowler R.H.* // *Phys. Rev.* 1931. V. 38. P. 45.
14. *Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И.* Интегралы и ряды. М.: Наука, 1981.
15. *Бронштейн И.М., Фрайман Б.С.* Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1968.
16. *Ibach H.* Electron Spectroscopy for Surface Analysis // Ed. by Ibach H. Berlin: Springer, 1971. P. 1.
17. *Томашпольский Ю.Я.* Аналитическая вторично-электронная эмиссионметрия. М.: Научный мир, 2006.
18. *Ковалев В.П.* Вторичные электроны. М.: Энергоатомиздат, 1987.
19. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела фаз / Под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. М.: Наука, 1985.
20. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 1995.
21. *Сивухин Д.В.* Курс общей физики. Т. 1. М.: Наука, 1974.
22. *Сивухин Д.В.* Курс общей физики. Т. 3. М.: Наука, 1977.
23. *Д. Пайнс.* Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965.
24. *Fujimoto F., Komaki K.* // *J. Phys. Soc. Japan.* 1968. V. 25. P. 1679.
25. *Maksimenko V.V., Simonov A.S., Lushnikov A.A.* // *Phys. Stat. Sol.* 1977. V. 82, P. 685.
26. *Inaoka T.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. P. 10241.
27. *Gordon J.G., Swallen J.D.* // *Opt. Commun.* 1977. V. 22. P. 374.
28. *Силин В.П.* // *Физика металлов и металловедение.* 1970. Т. 29 С. 681.
29. *Фейнман Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1975.
30. *Wolfram T., Dewames R.E.* // *Progr. Surf. Sci.* 1972. V. 2. P. 233.
31. *Зенгуил Э.* Физика поверхности. М.: Мир, 1990.
32. *Pierce D.T., Celotta R.J., Unguris J., Siegmann H.C.* // *Phys. Rev. B.* 1982. P. 2566.



33. *Сивухин Д.В.* Курс общей физики. Т. 4. М.: Наука, 1979.
34. *Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. P. 163.
35. *Jeanmaire D.L., Van Duyne R.P.* // J. Electroanal. Chem. 1977. V. 84. P. 1.
36. *Albrecht M.G., Creighton J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5215.
37. *Moskovits M.* // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 783.
38. *Shalaev V.M.* // Phys. Reports. 1996. V. 272. P. 61.
39. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 1027.
40. *Sarychev A.K., Shalaev V.M.* // Phys. Reports. 2000. V. 335. P. 275.

МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ

Для расчета поверхностных свойств металлов и полупроводников, а также структуры частиц и больших молекул используется метод функционала плотности. Этот метод хорошо работает при большом числе электронов в системе, при этом время, затрачиваемое на вычисления, невелико. В методе функционала плотности имеется два подхода — интегральный и локальный. Первый ведет начало от оригинальной работы Хоэнберга и Кона [1], а второй соответствует модификации теории, принадлежащей Кону и Шэму [2]. Рассмотрим эти подходы на примере системы N нерелятивистских электронов, описываемой гамильтонианом

$$H_e = E_{ke} + V_e + U_{ee}. \quad (\text{П1.1})$$

Здесь E_{ke} — оператор кинетической энергии электронов

$$E_{ke} = -\frac{1}{2m_e} \hbar^2 \sum_i \Delta_i, \quad (\text{П1.2})$$

где Δ_i — оператор Лапласа для i -й частицы; V_e — оператор потенциальной энергии системы электронов во внешнем поле; U_{ee} — оператор энергии электростатического отталкивания электронов.

В работе [1] было показано, что распределение электронной плотности $n_e(\mathbf{r})$ однозначно определяет все основные свойства многоэлектронной системы, в том числе и ее волновые функции. При этом энергия многоэлектронной системы во внешнем поле $U_e(\mathbf{r})$ является функционалом плотности от $n_e(\mathbf{r})$:

$$E_e[n_e(\mathbf{r})] = \int U_e(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + G_e[n_e(\mathbf{r})]. \quad (\text{П1.3})$$

Последнее слагаемое зависит от волновой функции $\Psi_e(\mathbf{r})$ системы электронов, определяемой распределением их плотности:

$$G_e[n_e(\mathbf{r})] = \int \Psi_e^*[n_e(\mathbf{r})] (E_{ke} + U_{ee}) \Psi_e[n_e(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (\text{П1.4})$$

где звездочка означает комплексное сопряжение.



Энергия минимальна для основного состояния системы

$$E_e[n_e(\mathbf{r})] \geq E_e[n_g(\mathbf{r})], \quad (\text{П1.5})$$

где $n_g(\mathbf{r})$ — распределение электронной плотности в основном состоянии.

Фундаментальность и простота теоремы Хоэнберга и Кона, сформулированной в [1], таят в себе скрытые трудности. Для нахождения электронной плотности и других характеристик электронной системы требуется знать вид функционала (П1.3). Вместе с тем явный вид этого функционала неизвестен, и возникает необходимость привлечения дополнительных положений и предположений для нахождения $E_e[n_e(\mathbf{r})]$. Формально функционал (П1.3) можно представить в виде

$$E_e[n_e(\mathbf{r})] = \int U_e(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_k[n_e(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n_e(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{ex}[n_e(\mathbf{r})], \quad (\text{П1.6})$$

где e — заряд электрона; \mathbf{r}, \mathbf{r}' — пространственные координаты.

Второе слагаемое в формуле (П1.6) — кинетическая энергия невзаимодействующих электронов, а третье — энергия электростатического взаимодействия между ними. Последнее слагаемое, $E_{ex}[n_e(\mathbf{r})]$, представляет собой некоторый функционал электронной плотности, неявно зависящий от $U_e(\mathbf{r})$. Его принято называть обменно-корреляционной энергией электронного газа. Фактически равенство (П1.6) является определением этого функционала, поскольку все остальные слагаемые имеют достаточно четкую физическую интерпретацию. Собственно одна из основных проблем метода функционала плотности состоит в определении функционала $E_{ex}[n_e(\mathbf{r})]$. Имеется ряд приближенных способов его расчета [3].

Прежде чем обсуждать вид этого функционала, рассмотрим реализацию метода функционала плотности, предложенную Коном и Шэмом. Минимизация функционала (П1.1) в одноэлектронном приближении приводит к системе самосогласованных уравнений (уравнений Кона—Шэма):

$$\left(-\frac{1}{2m_e} \hbar^2 \Delta_i + U_e(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + U_{ex}(\mathbf{r}) - E_j \right) \psi_j(\mathbf{r}) = 0. \quad (\text{П1.7})$$

Здесь плотность электронов

$$n_e(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{П1.8})$$

определяется одноэлектронными волновыми функциями $\psi_j(\mathbf{r})$; E_j — одноэлектронные уровни энергии; $U_{ex}(\mathbf{r})$ — обменно-корреляционный потенциал

$$U_{ex}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{ex}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})}. \quad (\text{П1.9})$$

Энергия основного состояния многоэлектронной системы в этом приближении дается соотношением:

$$E = \sum_{j=1}^N E_j - \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n_e(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int U_{ex}(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{ex}[n_e(\mathbf{r})]. \quad (\text{П1.10})$$

Формально уравнения Кона—Шэма являются точными, однако существует проблема установления связи между $U_{ex}(\mathbf{r})$ и электронной плотностью, то есть все та же проблема нахождения функционала $E_{ex}[n_e(\mathbf{r})]$. В настоящее время можно считать строго доказанным, что потенциал $U_{ex}(\mathbf{r})$ может быть определен однозначно, причем использование одноэлектронного приближения не играет принципиальной роли [4]. Доказано также, что при использовании потенциала $U_{ex}(\mathbf{r})$ удастся точно воспроизвести распределение электронной плотности в системе [5].

И все же для применения метода функционала плотности нужно иметь хотя бы приближенный способ нахождения $E_{ex}[n_e(\mathbf{r})]$. Формально для однородного электронного газа в приближении локальной плотности можно записать

$$E_{ex}(n_e(\mathbf{r})) = \int n_e(\mathbf{r}) \epsilon_{ex} d\mathbf{r}, \quad (\text{П1.11})$$

где ϵ_{ex} — локальная обменно-корреляционная энергия, равная сумме

$$\epsilon_{ex} = g_{0e} + g_{0c}$$

обменной энергии [6]

$$g_{0e} = -\frac{3e^2}{4} \left[\left(\frac{3}{4\pi} \right) n_e \right]^{1/3} \quad (\text{П1.12})$$

и корреляционной энергии [7]

$$g_{0c} = -\frac{m_e e^4}{\hbar^2} \frac{0,44}{r_s(n_e)/a_B + 7,8}, \quad (\text{П1.13})$$

а

$$r_s(n_e) = \left[(4/3) \pi n_e \right]^{-1/3}$$

есть так называемый радиус ячейки Вигнера—Зейтца;

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

есть боровский радиус.

Для неоднородных систем вводится градиентное разложение локальной энергии

$$\epsilon_{ex} = g(n_e(\mathbf{r}), \nabla n_e(\mathbf{r}), \nabla^2 n_e(\mathbf{r})) = g_0[n_e(\mathbf{r})] + g_2[n_e(\mathbf{r})] |\nabla n_e(\mathbf{r})|^2 + \dots, \quad (\text{П1.14})$$



при этом в расчетах обычно ограничиваются только членами, приведенными в разложении (П1.14). Для коэффициента $g_2[n_e(\mathbf{r})]$ обычно используется выражение [8, 9]:

$$g_2[n_e(\mathbf{r})] = \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \frac{a_B^2}{72 n_e^2(\mathbf{r})}. \quad (\text{П1.15})$$

Кинетическая энергия из функционала (П1.6) также представляется в интегральной форме:

$$E_k[n_e(\mathbf{r})] = \int n_e(\mathbf{r}) \varepsilon_F[n_e(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (\text{П1.16})$$

где ε_F легко находится через локальную энергию Ферми электронного газа

$$\varepsilon_F(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m_e} n_e^{2/3}(\mathbf{r}). \quad (\text{П1.17})$$

В результате функционал (П1.6) принимает окончательный вид:

$$\begin{aligned} E_e[n_e(\mathbf{r})] = & \int U_e(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n_e(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \\ & + \int n_e(\mathbf{r}) \left\{ \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m_e} n_e^{2/3}(\mathbf{r}) - \frac{3e^2}{4} \left[\left(\frac{3}{4\pi} \right) n_e \right]^{1/3} - \right. \\ & \left. - \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \frac{0,44}{r_s(n_e)/a_B + 7,8} + \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \frac{a_B^2}{72 n_e^2(\mathbf{r})} |\nabla n_e(\mathbf{r})|^2 \right\} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{П1.18})$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864.
2. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. P. 1133.
3. Достижения электронной теории металлов. Т. 1 / Под ред. П. Цише, Г. Лемана. М.: Мир, 1984.
4. English H., English R. // Phys. Status Solidi. 1983. V. 124. P. 373.
5. Jones R.O., Gunnarsson O. // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. P. 689.
6. Куммель Ч. Квантовая теория твердых тел. М.: Наука, 1967.
7. Wigner E.P. // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 1002.
8. Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. С. 3.
9. Weizsacker O.F. // Z. Phys. 1935. B. 96. S. 431.

МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ПЛОТНЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Рассмотрим систему N частиц, заключенных в объеме V и взаимодействующих посредством парных потенциалов $u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, где $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ — координаты i -й и j -й частицы. Для такой системы, как показано в [1], существует функционал плотности системы $\rho(\mathbf{r})$, $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$, минимальное значение которого достигается при равновесном распределении плотности флюида и совпадает с его большим термодинамическим потенциалом при фиксированных температуре T и химическом потенциале μ .

Большой термодинамический потенциал связан с функционалом свободной энергии Гельмгольца соотношением:

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] - \frac{\mu}{m} \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{П2.1})$$

Поскольку термодинамический потенциал минимален при заданных температуре и химическом потенциале, то равновесное распределение плотности находится из уравнения, получаемого из условия минимума $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$:

$$\frac{\delta \Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \frac{\mu}{m} = 0. \quad (\text{П2.2})$$

Для нахождения распределения плотности из уравнения (П2.2) необходимо определить вид свободной энергии системы. Обычно свободную энергию системы записывают в виде двух слагаемых

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{id}[\rho(\mathbf{r})] + F_{int}[\rho(\mathbf{r})], \quad (\text{П2.3})$$

где первое слагаемое представляет свободную энергию идеального газа, а второе определяется потенциалом межчастичного взаимодействия. Для свободной энергии идеального газа используется стандартное выражение, учитывающее изменение плотности:

$$F_{id}[\rho(\mathbf{r})] = k_B T \int \rho(\mathbf{r}) \left\{ \ln [\lambda^3 \rho(\mathbf{r})] - 1 \right\} d\mathbf{r}, \quad (\text{П2.4})$$

где λ — тепловая дебройлевская длина волны частиц.



При расчете свободной энергии, связанной со взаимодействием частиц, используют различного рода приближения. Наиболее часто потенциал взаимодействия между частицами разбивается на две части — потенциал отталкивания $u_{rep}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ и потенциал притяжения $u_{att}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Если формально представить потенциал взаимодействия между частицами в виде

$$u(\lambda, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = u_{rep}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \lambda u_{att}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (\text{П2.5})$$

то для свободной энергии, связанной со взаимодействием частиц, можно получить выражение:

$$F_{int}[\rho(\mathbf{r})] = F_0[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 C^{(2)}(\lambda, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_{att}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (\text{П2.6})$$

где $C^{(2)}(\lambda, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — двухчастичная корреляционная функция для флюида частиц, взаимодействующих через потенциал $u(\lambda, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, представляющая собой плотность вероятности найти вторую частицу в точке \mathbf{r}_2 при условии, что первая находится в точке \mathbf{r}_1 , а $F_0[\rho(\mathbf{r})]$ — свободная энергия системы с плотностью $\rho(\mathbf{r})$ для частиц, взаимодействующих через потенциал $u_{rep}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$.

Даже с учетом проведенных преобразований получающееся из выражения (П2.2) уравнение для плотности формально остается неопределенным, поскольку вид функционала $F_{int}[\rho(\mathbf{r})]$ остается неизвестным.

Для решения конкретных задач часто используются следующие приближения. Прежде всего рассматривается приближение среднего поля, когда реальная структура жидкости вблизи выделенной частицы в расчет не принимается и парная корреляционная функция заменяется единицей. Это приводит к простому выражению для свободной энергии, отвечающей взаимодействию частиц:

$$F_{int}[\rho(\mathbf{r})] = F_0[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2m^2} \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) u_{att}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (\text{П2.7})$$

Далее по специальной процедуре [2] можно ввести вместо истинного потенциала отталкивания $u_{rep}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ эффективный потенциал частиц — твердых сфер диаметром

$$d_{HS} = d_r \int_0^{d_r} \left(1 - \exp[-u_{rep}(r)/k_B T]\right) dr, \quad (\text{П2.8})$$

где d_r — радиус действия потенциала отталкивания, и использовать для функционала свободной энергии $F_0[\rho(\mathbf{r})]$ соответствующее выражение, найденное для твердых сфер. При этом обычно $F_0[\rho(\mathbf{r})]$ записывается в приближении локальной плотности

$$F_0[\rho(\mathbf{r})] = F_{HS}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{m} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f_{HS}[\rho(\mathbf{r})], \quad (\text{П2.9})$$

где $f_{HS}[\rho(\mathbf{r})]$ — плотность свободной энергии однородного флюида твердых сфер. Для нее часто используется выражение, полученное Карнаганом и Старлингом (см. [3]):

$$f_{HS}(\rho) = k_B T \frac{4 \frac{\rho d_{HS}^3}{m} - 3 \left(\frac{\rho d_{HS}^3}{m} \right)^2}{\left(1 - \frac{\rho d_{HS}^3}{m} \right)^2}. \quad (\text{П2.10})$$

С учетом приведенных выше приближений из выражения (П2.2) получаем следующее уравнение для нахождения распределения плотности в неоднородном флюиде:

$$\mu = \mu_{id}[\rho(\mathbf{r}_1)] + \mu_{HS}[\rho(\mathbf{r}_1)] + \frac{1}{m} \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) u_{ан}[\rho(\mathbf{r}_1)], \quad (\text{П2.11})$$

где $\mu_{id}[\rho(\mathbf{r}_1)]$, $\mu_{HS}[\rho(\mathbf{r}_1)]$ — химические потенциалы идеального газа и газа твердых сфер соответственно (они находятся варьированием выражений (П2.4) и (П2.9)).

Уравнение (П2.11) из-за принятых приближений не позволяет получить профиль плотности для межфазной поверхности жидкость/пар, в котором бы наблюдались осцилляции плотности флюида. Вместе с тем это уравнение достаточно хорошо предсказывает толщину переходной зоны в широком интервале температур. По этой причине оно довольно часто используется в конкретных расчетах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davis H.T.* Statistical Mechanics of Phases, Interfaces and Thin Films. New York: VCH Publishers, 1996.
2. *Verlet L., Weiss J.* // Phys. Rev. A. 1972. V. 5. P. 939.
3. *Martynov G.A.* Fundamental Theory of Liquids. Bristol: Adam Hilger, 1992.

ОСНОВЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Для описания любых физико-химических систем можно использовать два основных подхода — молекулярно-кинетический и термодинамический. Наиболее полным является молекулярно-кинетический подход, однако для его применения необходимо решать кинетическое уравнение, которое пока получено только для газов. Для конденсированных сред чаще используются модельные системы, точность которых не всегда удастся заранее предсказать. Термодинамический подход является более универсальным, но с его помощью можно получить лишь ограниченную информацию, причем этот подход непригоден для описания неравновесных процессов. Своеобразным мостиком между этими двумя подходами считается неравновесная термодинамика.

Суть метода неравновесной термодинамики состоит в следующем. Любая физическая величина подсистемы из-за неконтролируемого ее взаимодействия с остальными частями системы изменяется во времени: имеют место случайные колебания около среднего значения. Об этих колебаниях говорят как о флуктуациях соответствующих физических величин. Для определения величины флуктуации, а также для нахождения закономерностей ее изменения во времени требуется на микроскопическом уровне описать поведение неравновесной системы. Эта задача все еще остается нерешенной, поэтому закономерности флуктуаций термодинамических величин, а также их эволюция во времени находятся из другого подхода, развитого Гиббсом. Для этой цели используется соотношение, связывающее энтропию системы S как функцию физических характеристик $\mathbf{W} = (w_1, w_2, \dots, w_n)$ подсистемы и вероятность нахождения подсистемы в заданном состоянии:

$$P_r(\mathbf{W}) \propto \exp [S(\mathbf{A})]. \quad (\text{П3.1})$$

Эта формула, в частности, показывает, что наиболее вероятным является состояние системы с наибольшим значением энтропии S_0 . Это состояние обычно связывают с состоянием термодинамического равновесия, в котором физические характеристики принимают значения \mathbf{W}_0 , обеспечивающие максимальное значение S_0 при заданных начальных условиях. Соотношение

(ПЗ.1) является также отражением второго закона термодинамики, согласно которому эволюция неравновесной системы развивается в направлении, отвечающем возрастанию энтропии замкнутой системы.

Формула (ПЗ.1) позволяет найти вероятность отклонения физической характеристики W от ее равновесного значения на заданную величину. Эта вероятность находится следующим образом. Допустим, что наша система характеризуется некоторым набором термодинамических величин w_i . Будем считать энтропию системы функцией отклонений этих величин от своих равновесных значений $a_i = w_i - w_{i0}$, где w_{i0} — значение физической величины w_i в состоянии термодинамического равновесия. Разлагая энтропию S в ряд по отклонениям a_i , находим с учетом условия максимальности энтропии в состоянии термодинамического равновесия:

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n g_{ij} a_i a_j, \quad (\text{ПЗ.2})$$

где g_{ij} — положительно полуопределенная матрица вторых производных, при этом, очевидно, $g_{ij} = g_{ji}$.

Подставляя разложение (ПЗ.2) в формулу (ПЗ.1), получаем следующее представление для вероятности флуктуации термодинамических величин:

$$P_r = P_{r0} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n g_{ij} a_i a_j \right), \quad (\text{ПЗ.3})$$

где P_{r0} — нормировочная постоянная, обеспечивающая выполнение очевидного равенства

$$\int P_r da_1 da_2 \dots da_n = 1.$$

Нормировочная постоянная находится достаточно просто, так что окончательное выражение для вероятности флуктуаций принимает вид

$$P_r = \frac{\sqrt{g}}{(2\pi)^{n/2}} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n g_{ij} a_i a_j \right), \quad (\text{ПЗ.4})$$

где g — определитель матрицы с элементами g_{ij} .

Особенности флуктуаций основных термодинамических величин достаточно подробно рассмотрены в ряде монографий [1—3], поэтому мы на них останавливаться не будем. А перейдем к интересующей нас проблеме описания закономерностей релаксации флуктуаций термодинамических величин. Обычно принимается, что релаксация флуктуаций протекает по тем же законам, что и релаксация макроскопических величин. То есть предполагается (и это подтверждается в эксперименте), что при слабом отклонении системы от равновесия изменение во времени этих величин можно описать линейными уравнениями:

$$\frac{da_i}{dt} = \sum_j M_{ij} a_j. \quad (\text{ПЗ.5})$$



Онзагер (см. [3]) предложил записывать эти уравнения в несколько иной форме. Так, через соотношения

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial a_i} = \sum_j g_{ij} a_j \quad (\text{П3.6})$$

вводятся новые переменные, называемые термодинамическими силами, и производные $\frac{da_i}{dt}$, являющиеся термодинамическими потоками, выражаются через термодинамические силы

$$\frac{da_i}{dt} = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (\text{П3.7})$$

Эти уравнения называются феноменологическими уравнениями неравновесной термодинамики. Их преимущество по сравнению с уравнениями (П3.5) состоит в том, что кинетические коэффициенты L_{ij} , входящие в уравнения (П3.7), как показано Онзагером, удовлетворяют соотношениям симметрии

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (\text{П3.8})$$

Уравнения релаксации (П3.7) и соотношения симметрии (П3.8) фактически полностью исчерпывают основы термодинамики необратимых процессов. Исследователям надо лишь правильно определить энтропию (П3.2) системы, находящейся в неравновесном состоянии. В дальнейшем можно автоматически записать уравнения (П3.7) и требовать выполнения соотношений симметрии (П3.8).

На основе этих уравнений и соотношений можно предсказывать новые эффекты и устанавливать связь между неравновесными процессами. Многочисленные примеры использования уравнений (П3.7) и соотношений (П3.8) приведены в [3].

Для придания большей универсальности в описании неравновесных процессов используется несколько иная схема определения феноменологических уравнений неравновесной термодинамики, а именно: рассматривается не неравновесная энтропия (П3.2), а так называемое производство энтропии

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{d}{dt} \sum_{i,j} \frac{1}{2} g_{ij} a_i a_j = -\sum_i \frac{da_i}{dt} \sum_j g_{ij} a_j = -\sum_i \frac{da_i}{dt} X_i = -\sum_i J_i X_i \quad (\text{П3.9})$$

или, как говорят, производство энтропии представляется в виде билинейной комбинации термодинамических сил X_i и потоков

$$J_i = \frac{da_i}{dt}.$$

Важно отметить, что в общем случае в производство энтропии (П3.9) в качестве термодинамических потоков и сил могут входить не только производная по времени термодинамической переменной и отклонение переменной от равновесного значения, но и другие физические величины — потоки тепла, вещества, градиенты температуры, концентрации и т. д. Необходимо

лишь представить производство энтропии в виде билинейной комбинации параметров, характеризующих неравновесное состояние системы. Дальнейшая схема построения феноменологических уравнений является универсальной: на основе производства энтропии (ПЗ.9) сразу же записываем уравнения

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (\text{ПЗ.10})$$

в которых кинетические коэффициенты удовлетворяют соотношениям симметрии Онзагера.

Обобщение теории Онзагера было дано Казимиром (см. [3]), который показал, что если термодинамические переменные можно разбить на две группы — четные функции скоростей молекул, a_1, a_2, \dots, a_n , и нечетные функции скоростей молекул, b_1, b_2, \dots, b_m , а

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n g_{ij}^a a_i a_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m g_{ij}^b b_i b_j, \quad (\text{ПЗ.11})$$

то соотношения симметрии несколько видоизменяются. Так, введя обычным образом термодинамические силы

$$X_i^a = -\frac{\partial S}{\partial a_i}, \quad X_i^b = -\frac{\partial S}{\partial b_i}, \quad (\text{ПЗ.12})$$

записываем феноменологические уравнения следующим образом:

$$\begin{aligned} J_i^a &= \sum_j L_{ij}^{aa} X_j^a + \sum_j L_{ij}^{ab} X_j^b, \\ J_i^b &= \sum_j L_{ij}^{ba} X_j^a + \sum_j L_{ij}^{bb} X_j^b. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.13})$$

Тогда соотношения симметрии Онзагера—Казимира принимают вид:

$$L_{ij}^{aa} = L_{ji}^{aa}, \quad L_{ij}^{bb} = L_{ji}^{bb}, \quad L_{ij}^{ab} = -L_{ji}^{ba}, \quad (\text{ПЗ.14})$$

то есть кинетические коэффициенты, относящиеся к переменным одной четности, удовлетворяют условиям симметрии, а кинетические коэффициенты, связывающие переменные разной четности, — условиям антисимметрии. Конкретные примеры применения этих соотношений даны, в частности, в [3] и в основном тексте книги.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
2. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990.
3. Де Гроот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.