

О размерной зависимости поверхностного натяжения

© С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Кишტიкова

Учреждение Российской академии наук Институт прикладной математики и автоматизации Кабардино-Балкарского научного центра РАН,
360000 Нальчик, Россия
e-mail: rsergo@mail.ru

(Поступило в Редакцию 17 марта 2010 г. В окончательной редакции 20 мая 2010 г.)

Получено в общем виде дифференциальное уравнение, определяющее размерную зависимость поверхностного натяжения. Известное уравнение Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа для сферической поверхности является частным случаем полученного уравнения. Найдены в аналитическом виде решения уравнения для сферической, цилиндрической, параболической и конической поверхности.

Введение

Поверхностное (или межфазное) натяжение — важнейшая термодинамическая характеристика, которая определяется через работу обратимого изотермического образования поверхности раздела фаз. Асимметрия сил взаимодействия атомов или молекул вблизи поверхности раздела фаз приводит к появлению тангенциальных и нормальных составляющих этих сил. Под действием нормально направленной к поверхности раздела силы частицы втягиваются в объем более плотной фазы. В результате возрастает тангенциальная составляющая силы между оставшимися на поверхности частицами, которая стремится уменьшить площадь поверхности раздела фаз и обуславливает поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение, по существу, является мерой избытка свободной энергии в поверхностном слое по сравнению с объемами сосуществующих фаз [1].

Поверхностное натяжение входит во многие уравнения физики и определяет, в частности, капиллярное давление, краевой угол смачивания, давление насыщенного пара, адсорбцию, емкость двойного электрического слоя, работу образования критического зародыша, длину капиллярных волн и т.п. В последнее время с развитием физики и химии наноматериалов интерес к поверхностному натяжению значительно возрос [2]. При этом центральное место занимает вопрос о размерной зависимости поверхностного натяжения. Хорошо известно дифференциальное уравнение Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа (Gibbs–Tolman–Koenig–Buff) (ГТКБ), которое определяет размерную зависимость поверхностного натяжения сферической поверхности [3]. Точное аналитическое решение этого уравнения впервые получено в работе [4]. Представляет, однако, интерес вывести более общее уравнение для размерной зависимости поверхностного натяжения, которое было бы применимо и для других поверхностей, например цилиндрической, параболической и конической. Цилиндрическую симметрию поверхности требуется учитывать при рассмотрении адсорбции газов и жидкостей на графитовых волокнах и нанотрубках [5].

Параболическая и коническая поверхности могут образовываться в наноструях при электрогидродинамическом распылении жидкости (конус Тейлора) [6], а также в зондах туннельного и атомно-силового микроскопов [7].

Целью настоящей статьи являются вывод обобщенного дифференциального уравнения для размерной зависимости поверхностного натяжения и его решение для сферической, цилиндрической, параболической и конической поверхности. В качестве базового теоретического подхода используется метод разделяющей поверхности Гиббса [1,3,8].

1. Дифференциальное уравнение для размерной зависимости поверхности натяжения

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух объемных фаз с разными плотностями, а также поверхности раздела между ними. При постоянной температуре и постоянном числе частиц справедливо уравнение

$$pdV = \sigma d\omega, \quad (1)$$

где p — избыточное давление, V — объем более плотной фазы, σ — поверхностное натяжение, ω — площадь поверхности раздела фаз. Выражение (1) представляет собой условие механического равновесия: избыточная энергия, обусловленная разницей давлений в сосуществующих фазах, целиком компенсируется наличием поверхности раздела между этими фазами. Из (1) имеем

$$p = \sigma f, \quad (2)$$

где $f = \omega'(r)/V'(r)$ — функция, зависящая от некоторой вещественной переменной r и геометрии поверхности раздела фаз.

Задача состоит в том, чтобы описать систему при вариации одной выбранной переменной r . Для сферической и цилиндрической поверхностей в качестве r выступают радиусы сферы и цилиндра (рис. 1, *a, b*). Для параболической поверхности под r понимается радиус кривизны вершинной части параболоида вращения

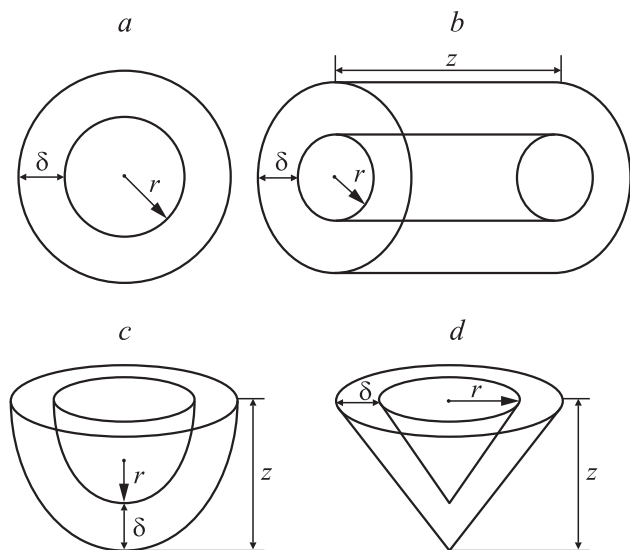


Рис. 1. Модели поверхностей.

(рис. 1, c). Для конической поверхности r означает радиус основания конуса (рис. 1, d). Дифференциал избыточного давления

$$dp = f d\sigma + \sigma f' dr. \quad (3)$$

Ниже функции f и f' будем называть характеристическими. На основе адсорбционного уравнения Гиббса [3,8] и выражения (3) можно написать

$$d\sigma = -\frac{\Gamma}{\Delta\rho} dp = -g(f d\sigma + \sigma f' dr), \quad (4)$$

$$g = \frac{\Gamma}{\Delta\rho} = \frac{\Delta V}{\omega},$$

где Γ — адсорбция, $\Delta\rho$ — разность плотностей сосуществующих фаз, ΔV — объем межфазного слоя толщиной δ (см. рис. 1). Из (4) находим

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln r} = -\frac{rgf'}{1 + gf}. \quad (5)$$

Уравнение (5) представляет собой дифференциальное уравнение первого порядка для функции $\sigma = \sigma(r)$, которая и определяет размерный эффект поверхностного натяжения. Конкретный вид правой части этого уравнения зависит от формы рассматриваемой поверхности, что определяется функциями f и g . Если правая часть уравнения (5) не содержит поверхностного натяжения, то его решением будет

$$\sigma = \sigma^{(\infty)} \exp\left(\int_r^{\infty} \frac{gf'}{1 + gf} dr\right), \quad (6)$$

где $\sigma^{(\infty)}$ — поверхностное натяжение плоской поверхности. Важно подчеркнуть, что уравнение (5) и его решение (6) справедливы как для выпуклых ($r > 0$), так и для вогнутых поверхностей ($r < 0$).

2. Анализ поверхностей

Получим теперь дифференциальные уравнения и их решения для поверхностей раздела фаз различной геометрической формы.

Сферическая поверхность

Площадь поверхности и объем сферы равны соответственно $\omega = 4\pi r^2$ и $V = 4\pi r^3/3$, где r — радиус сферы. Следовательно, характеристические функции будут равны

$$f = \frac{2}{r}, \quad f' = -\frac{2}{r^2}. \quad (7)$$

Из геометрических соображений для функции, определяющей адсорбцию, несложно получить

$$g = \delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r}\right)^2\right), \quad (8)$$

где $\delta = \text{const} > 0$ — параметр, характеризующий толщину межфазной области (так называемая длина Толмена). Длина Толмена, как правило, является возрастающей функцией температуры; ее типичные значения лежат в интервале от 0.1 до 10 nm. Подставив (7) и (8) в (5), приходим к уравнению ГТКБ:

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln r} = \frac{\frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r}\right)^2\right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r}\right)^2\right)}. \quad (9)$$

До недавнего времени считалось, что решение уравнения (9) не может быть выражено аналитически через элементарные функции. Такое положение связано, по-видимому, с тем, что в оригинальной работе [9] Толменом было получено лишь асимптотическое решение, а интегрирование уравнения ГТКБ в неизменном виде проводилось численно. Для приближенного решения уравнения (9) в теории принимается условие $r \gg \delta$, что позволяет в числителе и знаменателе правой части (9) избавиться от выражений в скобках [3,8]. В этом случае элементарное интегрирование дает формулу Толмена

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \frac{2\delta}{r}}. \quad (10)$$

Можно, однако, показать, что общее решение уравнения (9), когда δ не зависит от r , представимо в аналитическом виде. Введем безразмерную переменную $s = r/\delta$. После разделения переменных в уравнении (9) получаем

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma^{(\infty)}} = -2 \int_{r/\delta}^{\infty} \left(\frac{3s^2 + 3s + 1}{3s^3 + 6s^2 + 6s + 2} \right) \frac{ds}{s}. \quad (11)$$

Интеграл в (11) вычисляется путем разложения подынтегральной функции на элементарные дроби. Окончательный результат записывается в виде [4]:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)} r}{\delta} \exp\left(-\sum_{k=1}^3 \frac{s_k^2 \ln(r/\delta - s_k)}{3s_k^2 + 4s_k + 2}\right), \quad (12)$$

где $s_k = \{-0.558; -0.721 + i0.822; -0.721 - i0.822\}$ — корни кубического уравнения

$$3s^3 + 6s^2 + 6s + 2 = 0.$$

Численные оценки показывают, что по сравнению с (12) приближенная формула (10) при малых радиусах дает завышенные значения. В выражение (12) входят комплексные корни s_k . Но ввиду того, что эти корни являются сопряженными при суммировании в (12), получается действительная функция. В силу положительности поверхностного натяжения, знак постоянной δ в (12) должен совпадать со знаком радиуса кривизны r поверхности. Обратим внимание, что при $s = s_1 = -0.558$ в решении (12) возникает особенность $\sigma \rightarrow -\infty$, которая, очевидно, не имеет никакого физического смысла.

Цилиндрическая поверхность

Площадь боковой поверхности и объем цилиндра равны соответственно $\omega = 2\pi r z$ и $V = \pi r^2 z$, где r — радиус цилиндра, $z = \text{const}$ — высота цилиндра ($z \gg r$). Характеристические функции равны

$$f = \frac{1}{r}, \quad f' = -\frac{1}{r^2}. \quad (13)$$

Для функции, определяющей адсорбцию, имеем

$$g = \frac{\delta}{3} \left(2 + \frac{\delta}{r}\right). \quad (14)$$

После подстановки (13) и (14) в (5) получаем уравнение

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln r} = \frac{\frac{2\delta}{r} + \left(\frac{\delta}{r}\right)^2}{2 + \frac{2\delta}{r} + \left(\frac{\delta}{r}\right)^2}. \quad (15)$$

Для решения уравнения (15) введем безразмерную переменную $s = r/\delta$. После разделения переменных в (15) получаем

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma^{(\infty)}} = -\int_{r/\delta}^{\infty} \left(\frac{2s+1}{2s^3+2s^2+s}\right) ds. \quad (16)$$

Как и в (11), интеграл в (16) находится точно методом интегрирования рациональных функций путем разложения подынтегральной функции на элементарные дроби. Окончательный результат записывается в виде

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)} r}{\delta} \sqrt{\frac{2}{2(r/\delta)^2 + 2r/\delta + 1}} \times \exp\left(-\arctg\left(\frac{1}{1+2r/\delta}\right)\right). \quad (17)$$

При $r \gg \delta$ из (17) получаем аналог формулы Толмена $\sigma = \sigma^{(\infty)}/(1 + \delta/r)$. Поскольку поверхностное натяжение всегда положительно, то знак постоянной δ здесь должен совпадать со знаком радиуса кривизны r поверхности.

Параболическая поверхность

Будем считать, что параболическая поверхность образуется вращением параболы, которая задается уравнением $y = x^2/(2r)$, где r — радиус кривизны вершинной части параболоида. Площадь поверхности и объем параболоида вращения равны

$$\begin{aligned} \omega &= 2\pi \int_0^z \sqrt{2ry} \left(1 + \frac{r}{2y}\right) dy \\ &= \frac{2\pi}{3} \left(\sqrt{r(r+2z)^3} - r^2\right) \approx \frac{4\pi}{3} \sqrt{2rz^3}, \end{aligned}$$

$$V = 2\pi r \int_0^z y dy = \pi r z^2,$$

где $z = \text{const}$ — высота параболоида ($z \gg r$). Для характеристических функций имеем

$$f = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{zr}}, \quad f' = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{zr^3}}. \quad (18)$$

Функция, определяющая адсорбцию, равна

$$g = \frac{3}{4} \delta \sqrt{\frac{z}{2r}}. \quad (19)$$

В результате подстановки (18) и (19) в (5) получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln r} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{2r + \delta}\right). \quad (20)$$

Разделив переменные в (20) и производя элементарное интегрирование, получим

$$\sigma = \sigma^{(\infty)} \sqrt{\frac{2r/\delta}{2r/\delta + 1}}. \quad (21)$$

Из решения (21) следует, что в случае параболической поверхности при $r > 0$ длина Толмена может быть как положительной, так и отрицательной ($\delta > 0$ или $\delta < -2r$). Физически это означает, что при $\delta = \text{const}$ уменьшение радиуса кривизны r может сопровождаться уменьшением или увеличением поверхностного натяжения. В отличие от этого для сферической и цилиндрической поверхности $\delta, r > 0$ и поверхностное натяжение при $\delta = \text{const}$ всегда уменьшается с уменьшением r .

Коническая поверхность

Площадь боковой поверхности и объем конуса равны соответственно $\omega = \pi r z$ и $V = \pi r^2 z / 3$, r — радиус основания, $z = \text{const}$ — высота конуса ($z \gg r$). Характеристические функции есть

$$f = \frac{3}{2r}, \quad f' = -\frac{3}{2r^2}. \quad (22)$$

Функция, определяющая адсорбцию, равна

$$g = \frac{1}{3} \delta \left(2 + \frac{\delta}{r} \right). \quad (23)$$

Подставив (22) и (23) в (5), в точности получим уравнение (15), которое было выведено нами для цилиндрической поверхности. Таким образом, при выполнении условия $z \gg r$ размерные зависимости поверхностного натяжения для цилиндрической и конической поверхностей одинаковы.

Первый член разложения выражений (12) и (17) в ряд по степеням r представляет собой линейную формулу Русанова [10, с. 190]:

$$\sigma = \nu \sigma^{(\infty)} \frac{r}{\delta}, \quad (24)$$

где $\nu = 0.304$ — для сферической поверхности и $\nu = 0.645$ — для цилиндрической поверхности. Коэффициент ν может быть вычислен с любой точностью. По нашему мнению, высокая точность здесь не требуется, так как точность экспериментального определения величин $\sigma^{(\infty)}$ и δ , как правило, невысока. Численные оценки показывают, что линейная формула Русанова для сферической и цилиндрической поверхности удовлетворительно выполняется при $r \leq \delta$. Необходимо также заметить, что эта формула вовсе не имеет места для параболической поверхности.

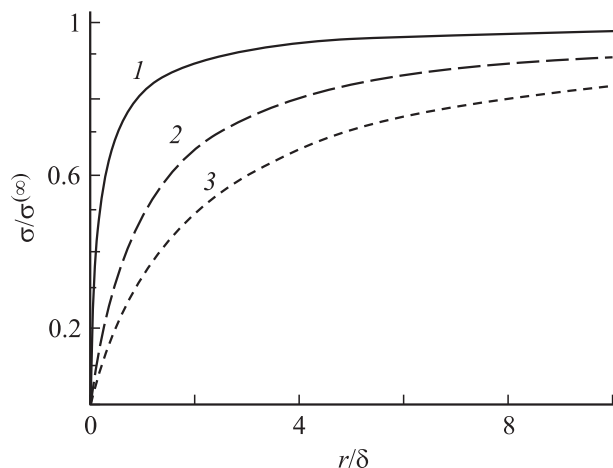


Рис. 2. Размерные зависимости поверхностного натяжения для параболической (1), цилиндрической / конической (2) и сферической (3) поверхностей.

На рис. 2 показаны графики функций, построенные по формулам (12), (17) и (21). Видно, что размерная зависимость поверхностного натяжения наиболее сильно сказывается для сферы. Это связано с тем, что площадь поверхности сферы минимальна при заданном объеме. В целом размерная зависимость поверхностного натяжения должна заметно проявляться только при наличии протяженного межфазного слоя. При $\delta \rightarrow 0$ из (12), (17) и (21) имеем $\sigma = \sigma^{(\infty)}$ и размерный эффект поверхностного натяжения отсутствует.

Заключение

При уменьшении размеров конденсированной среды увеличивается доля поверхностных атомов, поэтому возрастает влияние поверхностных и межфазных границ. С физической точки зрения размерную зависимость поверхностного натяжения проще всего понять на основе экспериментальной размерной зависимости температуры плавления наночастиц. Как правило, при уменьшении размера изолированной наночастицы межатомные взаимодействия ослабевают, поэтому ее температуры плавления и поверхностное натяжение симбатно уменьшаются. Как показано в данной статье, размерная зависимость поверхностного натяжения существенно зависит от геометрической формы поверхности раздела сосуществующих фаз. Причем чем меньше площадь поверхности раздела, тем сильнее проявляется размерная зависимость. Размерная зависимость поверхностного натяжения обусловлена существованием межфазной области, которая определяется параметром δ . Можно ожидать, что с возрастанием температуры во многих случаях размерный эффект поверхностного натяжения будет усиливаться за счет увеличения толщины межфазной области. Наконец укажем, что любой равновесной системе присущи флуктуации термодинамических величин, в том числе и поверхностного натяжения. В расчетах флуктуаций поверхностного натяжения размерная зависимость, по всей видимости, должна играть ключевую роль.

Авторы искренне признательны рецензенту за указанные неточности, которые были исправлены. Им также совершенно справедливо было отмечено, что знаменатель дроби под интегралом в (11) может быть представлен в следующем виде: $3s^3 + 6s^2 + 6s + 2 \approx 3(s + 0.558)[(s + 0.721)^2 + 0.822^2]$. В этом случае после интегрирования (11) конечное выражение для поверхностного натяжения будет содержать только вещественные числа.

Список литературы

- [1] Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
- [2] Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурированные материалы. М.: Издательский центр „Академия“, 2005. 192 с.

- [3] Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: ИЛ, 1963. 284 с.
- [4] Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 10. С. 50–55.
- [5] Елецкий А.В. // УФН. 2004.Т. 174.№ 11. С. 1191–1231.
- [6] Габович М.Д. // УФН. 1983. Т. 140. № 1. С. 137–151.
- [7] Scanning probe microscopy: electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale. S. Kalinin, A. Gruverman. NY: Springer, 2007. 980 p.
- [8] Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности, М.: Мир, 1986. 376 с.
- [9] Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. N 3. P. 333–337.
- [10] Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 386 с.