

01;03

## Поверхностное натяжение жидких инертных газов

© С.Ш. Рехвиашвили

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик

E-mail: rsergo@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 июня 2012 г.

Проведен расчет поверхностного натяжения жидких инертных газов, в том числе изотопов гелия  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ . Метод расчета основан на вычислении работы, которую необходимо затратить для удаления атома с поверхности жидкости, и обеспечивает достаточно хорошее согласие с известными экспериментальными данными. В расчетах поверхностного натяжения гелия учитывались квантовые нулевые колебания атома. Обсуждается роль размерного эффекта поверхностного натяжения для нанокпель.

Сжиженные инертные газы широко используются в науке и технике. Их свойства в настоящее время достаточно хорошо изучены экспериментально [1], однако в теории все еще остаются нерешенные вопросы. В частности, отсутствует простой и универсальный способ расчета поверхностного натяжения всех жидких инертных газов, включая гелий и радон. Завершенная внешняя электронная оболочка атомов этих веществ является причиной низкой химической активности и малых значений поверхностного натяжения. Между атомами инертных газов действуют относительно слабые дисперсионные силы притяжения Ван-дер-Ваальса и силы отталкивания. С увеличением числа электронных оболочек поляризуемость атомов растет, поэтому поверхностное натяжение, обусловленное силами притяжения, увеличивается с возрастанием порядкового номера элемента в периодической таблице. Помимо этого, на свойствах жидких гелия и радона сказываются квантовые эффекты и радиоактивность.

Данная статья посвящена расчету поверхностного натяжения всех жидких инертных газов. Поверхностное натяжение определяется как удельная (отнесенная к единице площади) работа, которую необходимо совершить для удаления одного атома с поверхности жидкости.

Рассмотрим жидкость в состоянии термодинамического равновесия. Будем считать, что атомы в объеме жидкости распределены хаотически, поэтому воспользуемся так называемым континуальным приближением. В данном приближении потенциальная энергия поверхностного атома равна

$$U = n_V \int_V \phi(|\mathbf{r}|) dx dy dz, \quad (1)$$

где  $\phi(|\mathbf{r}|)$  — потенциал парного взаимодействия атомов,  $|\mathbf{r}|$  — расстояние между атомом на поверхности и остальными атомами,  $n_V = \text{const}$  — объемная плотность атомов жидкости. Интегрирование в (1) проводится по объему вещества  $V$ . Далее предположим, что поверхностный атом наполовину погружен в жидкость и занимает условную полусферу радиусом  $a$ . В этом случае (1) в сферических координатах переписывается в виде

$$U = n_V \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_a^\infty \phi(|\mathbf{r}|) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 2\pi n_V \int_a^\infty \phi(r) r^2 dr. \quad (2)$$

При записи (2) предполагалось, что парный потенциал не зависит от угловых переменных. Для инертных газов парный потенциал выбирается в форме Леннард-Джонса

$$\phi(r) = D \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (3)$$

где  $D$  и  $r_0$  — глубина потенциальной ямы и равновесное расстояние для взаимодействия между двумя атомами. Подставляя (3) в (2) и производя элементарное интегрирование, получим

$$U(z) = \frac{2}{9} \pi n_V D r_0^3 (z^9 - 6z^3), \quad (4)$$

где  $z = r_0/a$  — безразмерный параметр, введенный для удобства дальнейших преобразований. Равновесное значение  $z_0$  находится из условия минимума потенциальной энергии

$$\left. \frac{dU(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = 0. \quad (5)$$

Сравнение расчетных и экспериментальных значений поверхностного натяжения жидких инертных газов

Элемент	$r_0$ , pm [2]	$D$ , К [2]	$n_V$ , $10^{28} \text{ m}^{-3}$ [3,4]	$c_s$ , m/s [3]	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup> Расчет	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup> [2,5,6]
<sup>3</sup> He	298.6	9.9	1.24	183.4	0.151	0.152
<sup>4</sup> He	294.1	10.1	2.183	273	0.366	0.35
Ne	301.735	45	3.721	—	5.522	5.519
Ar	369.79	150.4	2.137	—	12.99	13.39
Kr	396.19	209	1.754	—	15.87	16.29
Xe	436	278	1.411	—	18.69	18.71
Rn	468	355.44	1.193	—	21.4	23

Из (4) и (5) находим  $z_0 = \sqrt[6]{2} \approx 1.122$ . Работа, которую нужно затратить для отрыва атома от поверхности, без учета тепловых эффектов равна  $A = -U(z_0)$ . Таким образом, для поверхностного натяжения имеем

$$\sigma = \frac{A}{S} = \frac{A}{2\pi} \left( \frac{z_0}{r_0} \right)^2, \quad (6)$$

где  $S$  — площадь полусферы, которую занимает поверхностный атом.

В таблице представлены результаты расчетов поверхностного натяжения жидких газов Ne, Ar, Kr, Xe и Rn по формуле (6), которая для этих газов записывается в компактном виде:  $\sigma \approx 0.792n_V D r_0$ . Все необходимые для расчетов численные данные были взяты из [2–6]. Плотность атомов  $n_V$  относится к жидкости при температуре плавления. Необходимо подчеркнуть, что поверхностное натяжение очень чувствительно к экспериментальным условиям, поэтому измерения разных авторов часто отличаются друг от друга. Анализ данных из монографии [2] показывает, что параметры потенциалов также имеют некоторый разброс. Это связано с различием способов их идентификации. Поскольку определение параметров парных потенциалов всегда в той или иной мере имеет эмпирический характер, в расчетах из всех параметров были выбраны те, которые обеспечили наилучшее согласие с данными по поверхностному натяжению. В целом отклонение между расчетными и экспериментальными значениями для различных сочетаний данных по параметрам потенциалов и поверхностному натяжению

не превышает 9–10%, что можно считать удовлетворительным. Что касается жидкого радона, то его поверхностное натяжение, по-видимому, может изменяться вследствие альфа-распада, приводящего к изменению атомного состава вещества.

Поверхностное натяжение изотопов жидкого гелия  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  изучалось в ряде работ, среди которых можно выделить [7,8]. В этих работах предпринимались попытки теоретически вычислить поверхностное натяжение при температуре абсолютного нуля. Экспериментально эти значения оцениваются путем экстраполяции температурной зависимости к нулевой температуре. В настоящей работе поверхностное натяжение изотопов жидкого гелия рассчитывается с применением формул (4) и (6).

Для поверхностного атома в жидком гелии параметр де Бюра оказывается меньше ( $\Lambda \approx 0.3$ ), чем для твердого гелия ( $\Lambda = 0.43-0.49$  [9]), но значительно выше, чем у остальных жидких инертных газов. В связи с этим при расчете поверхностного натяжения требуется учитывать нулевые квантовые колебания атома, которые компенсируют часть энергии  $U$ . Энергия этих колебаний в случае трехмерного осциллятора равна

$$E(z) = \frac{3\hbar\omega}{2} = \frac{3\hbar c_s}{2r_0} z, \quad (7)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $\omega$  — частота колебаний,  $c_s$  — скорость обычного звука в жидком гелии. Равновесное значение  $z_0$  здесь находится из условия минимума суммы потенциальной энергии и энергии нулевых квантовых колебаний атома

$$\left. \frac{d[U(z) + E(z)]}{dz} \right|_{z=z_0} = 0. \quad (8)$$

В результате подстановки (4) и (7) в (8) и дальнейших преобразований получается алгебраическое уравнение

$$z_0^8 - 2z_0^2 + p = 0,$$

где  $p = 3\hbar c_s / (4\pi n_V D r_0^4)$ . Решения данного уравнения с учетом табличных значений физических параметров для  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  есть  $z_0 \approx 1.094$  и  $z_0 \approx 1.101$ . Работа, которую требуется затратить, чтобы удалить атом с поверхности, теперь равна  $A = -U(z_0) - E(z_0)$ . Как и для других

инертных газов, поверхностное натяжение гелия рассчитывается по формуле (6). Результаты расчетов приведены в таблице. Можно видеть, что расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными, что свидетельствует в пользу предлагаемой теоретической модели. Для более тяжелых инертных газов параметр  $p$  мал и квантовая поправка (7) роли не играет.

Самопроизвольному испарению атома гелия с поверхности и, по существу, нарушению устойчивости жидкой фазы соответствует условие  $A = 0$ . Из этого условия оценивается критическая плотность атомов изотопов жидкого гелия при нулевой температуре. Для  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$  получаются значения  $0.74 \cdot 10^{28}$  и  $1 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ . Критическое значение параметра, определяющего размер атомной лунки на поверхности в момент испарения, для обоих изотопов составляет  $z_0 \approx 1.07$ .

Сейчас уже успешно отделяют и исследуют гелиевые капли нанометрового размера [10]. В связи с этим уместно отметить, что потенциальная энергия  $U$  (т.е. фактически поверхностное натяжение  $\sigma$ ) обнаруживает размерную зависимость. Рассмотрим малую каплю радиусом  $R$  при выполнении условия  $R \gg a$ . Для потенциальной энергии поверхностного атома имеем

$$U = \frac{\pi n_V}{R} \int_a^{2R} \int_a^\xi \phi(r) r^2 dr d\xi = \frac{\pi n_V}{R} \int_a^{2R} (2Rr^2 - r^3) \phi(r) dr. \quad (9)$$

Без поправки (7) формула для  $z_0$ , получаемая из (5) и (9), совпадает с аналогичной формулой для плоской поверхности. В результате вычисления интеграла (9) с учетом (3) в конечном выражении возникают слагаемые вида  $(a/2R)^2$  и  $(a/2R)^8$ , которые малы по сравнению с другими слагаемыми. Если их отбросить, то приходим к известной по виду формуле

$$U = U^{(\infty)} \left( 1 - \frac{2\delta}{R} \right), \quad (10)$$

где  $U^{(\infty)}$  — потенциальная энергия атома на плоской поверхности, соответствующая формуле (4) при  $z = z_0$ ,  $\delta = 27r_0/(64z_0) \approx 0.376r_0$  — положительный параметр, близкий по смыслу к длине Толмена в теории поверхностного натяжения [11,12].

Итак, в статье проведен расчет поверхностного натяжения всех жидких инертных газов; результаты расчета согласуются с эксперимен-

тальными данными [2,4–6]. Метод может быть применен для расчета поверхностного натяжения других бесструктурных жидкостей, если межатомный потенциал правомерно задавать в форме (3).

## Список литературы

- [1] *Фастовский В.Г., Ровинский А.Е., Петровский Ю.В.* Инертные газы. М.: Атомиздат, 1972. 352 с.
- [2] *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [3] Краткая химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 1–4 / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1961.
- [4] *Смирнов Б.М.* // УФН. 1992. Т. 162. № 12. С. 97–150.
- [5] *Пешков В.П.* // УФН. 1968. Т. 94. № 4. С. 607–640.
- [6] *Смирнов Б.М.* // УФН. 2001. Т. 171. № 12. С. 1291–1315.
- [7] *Brouwer W., Pathria R.K.* // Phys. Rev. 1967. V. 163. P. 200.
- [8] *Lam M.* // Z. für Phys. B. Condens. Matter. 1983. V. 53. P. 245.
- [9] *Андреев А.Ф.* // УФН. 1976. Т. 118. № 2. С. 251–271.
- [10] *Loginov E., Drabfels M.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 083 401.
- [11] *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 284 с.
- [12] *Iwamatsu M.* // J. Phys.: Condens. Materr. 1994. V. 6. P. L173.