РАЗДЕЛ IX. ФИЗИКА

Юров В.М.

Поверхностная энергия и автоадсорбция

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)*

doi: 10.18411/lj-09-2020-39

idsp: ljournal-09-2020-39

Аннотация

В работе показано, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента, который можно определить для всей таблицы Д.И. Менделеева. На этой основе сделаны расчеты поверхностного натяжения и автоадсорбции на поверхности жидкий металл – насыщенный пар.

Ключевые слова: поверхностная энергия, толщина поверхностного слоя, автоадсорбция.

Abstract

The paper shows that the thickness of the surface layer $d(I)$ is determined by one fundamental parameter - the molar (atomic) volume of an element, which can be determined for the entire table of D.I. Mendeleev. On this basis, calculations of surface tension and auto-adsorption on the surface of liquid metal - saturated vapor are made.

Key words: surface energy, thickness of the surface layer, auto-adsorption.

Введение. Определение поверхностной энергии до сих пор является трудоемкой задачей. Прямые экспериментальные данные, полученные за более чем 90 лет, ограничены разбавленными твердыми растворами (не более десятка систем) и узкими температурными интервалами (до 50 °C) [1].

Изучение поверхностных свойств наноструктурированных пленок также является актуальной задачей, так как тонкопленочные системы широко используются в современных технологиях, устройствах элементной базы микро- и нанoeлектроники, особенно, в электронно-оптических приборах, в частности, в современных приборах ночного видения, основными элементами которых являются фотокатод и микроканальная пластина [2]. В диссертациях [1, 2] приведена обширная библиография по поверхностной энергии.

Теории адсорбции являются самыми трудными задачами физики и химии газов, жидкостей и твердых тел [3, 4]. В ней до сих пор остается много неясностей, существуют противоречия между разными подходами, основанными на молекулярных моделях [5], методе модельных гамильтонианов [6], теории капиллярной конденсации [7], модели электронного газа и теории обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции [8], автоматизированное проектирование блока адсорбции [9] и ряд других.

В настоящей работе мы рассмотрим только вопрос о поверхностном натяжении и автоадсорбции твердых тел.

Поверхностная энергия и автоадсорбция. Приближенно автоадсорбция на поверхности однокомпонентной жидкости [10]:

$$\tilde{A}_\lambda = \rho \cdot \delta \cdot (\Delta V/V), \quad (1)$$

где ρ - плотность поверхностного слоя, δ – толщина поверхностного слоя, $\Delta V/V$ – изменение объема при плавлении.

По определению автоадсорбция Γ_A представляет прирост массы поверхностного слоя, а поверхностное натяжение σ – прирост его энергии по сравнению с соответствующими объемными величинами (в расчете на единицу площади поверхностного слоя). Тогда [11], для описания связи между величинами σ и Γ_A можно использовать принцип Эйнштейна об эквивалентности массы и энергии: $\sigma = \Gamma_A v_c^2$, v_c – предельная скорость переноса энергии. В работе [11] предполагают, что $v_c = v_s$, где v_s – скорость распространения звука в жидкости (высказанное предположение можно аргументировать тем, что предельная скорость распространения капиллярных волн на поверхности жидкости близка к скорости звука, а максимальная скорость распространения упругих волн в конденсированной фазе – это скорость звука). Таким образом, применение принципа эквивалентности к поверхностным явлениям дает корреляцию [11]:

$$\sigma = \tilde{\Gamma}_A \cdot v_s^2 \dots \quad (2)$$

Уравнение (1) содержит величину δ – толщину поверхностного слоя, которая не определяется экспериментально.

Толщина поверхностного слоя. Толщина поверхностного слоя металлов. В работах [12, 13] обобщена, предложенная нами, модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов. Схематически эта модель представлена на рис. 1.

Рисунок 1 - Схематическое изображение поверхностного слоя [12]

Поверхностный слой атомарно-гладкого металла состоит из двух слоев – $d(I)$ и $d(II)$. Слой толщиной $h=d$ назван слоем (I), а слой при $h \approx 10d$ – слоем (II) атомарно-гладкого кристалла (рис. 1). При $h \approx 10d$ начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала. При $h=d$ в поверхностном слое происходит фазовый переход.

Для определения толщины поверхностного слоя различных соединений нами использовалась размерная зависимость физического свойства $A(r)$ [12]:

$$\begin{aligned} A(r) &= A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), & r \gg d \\ A(r) &= A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{d+r}\right), & r \leq d. \end{aligned} \quad (3)$$

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой [12]:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (4)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение массивного образца; v – объем одного моля; R – газовая постоянная; T – температура.

В работе [12], а также [13], было показано, что с большой точностью выполняется соотношение:

$$\sigma = 0,7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m, \quad (5)$$

где T_m – температура плавления твердого тела (К). Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. Если его подставить в (4), то при $T = T_m$ получим:

$$d(I) = 0,17 \cdot 10^{-3} v. \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента ($v = M/\rho$, M – молярная масса (г/моль), ρ – плотность (г/см³)), который периодически изменяется в соответствие с таблицей Д.И. Менделеева.

В табл. 1 приведена толщина поверхностного слоя d – металлов, рассчитанная по уравнению (6) около температуры плавления.

Таблица 1

Толщина поверхностного слоя d – металлов (Me-металл)

Me	$d(I)$, нм	Me	$d(I)$, нм	Me	$d(I)$, нм	Me	$d(I)$, нм
Sc	2.6	Ta	1.8	Fe	1.2	Pd	1.5
Y	3.4	Cr	1.2	Ru	1.4	Pt	1.6
Ti	1.7	Mo	1.6	Os	1.4	Cu	1.6
Zr	2.2	W	1.6	Co	0.7	Ag	1.7
Hf	2.3	Mn	1.3	Rh	1.4	Au	1.8
V	1.7	Tc	1.4	Ir	1.4	Zn	2.0
Nb	1.8	Re	1.3	Ni	1.1	Cd	2.2

Все размеры $d(I)$ имеют значения около 2 нм (исключая иттрий и скандий).

Расчет поверхностной энергии и автоадсорбции. В уравнении (1) толщину поверхностного слоя δ мы заменяем на $d(I)$ из уравнения (6). В табл. 2 приведены поверхностное натяжение σ и автоадсорбция Γ_A (кг/м²) на поверхности жидкий металл – насыщенный пар при температуре плавления T_m . Из уравнения (5) мы определяем σ , а из уравнения (1) – Γ_A .

Таблица 2

Поверхностное натяжение и автоадсорбция на поверхности жидкий металл – насыщенный пар

Металл	σ , Дж/м ²	$-\Delta V/V \cdot 10^2$	$d(I)$, 10^{-9} м	Γ_A , 10^9 кг/м ²
Cu	0,950	4,1	1,6	585
Ag	0,865	4,4	1,7	785
Al	0,654	6,4	1,6	276
Zn	0,485	6,5	2,0	927
Sn	0,354	2,7	2,8	553

Таблица 2 иллюстрирует методику расчета поверхностного натяжения и автоадсорбции для всех металлов, используя небольшое число экспериментальных данных, которые отражены в большом числе справочников.

Заключение.

В рамках настоящей работы мы хотели показать, что поверхностное натяжение играет большую роль в вопросе автоадсорбции на поверхности жидкий металл – насыщенный пар

Благодарность

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки Республики Казахстан. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0781.

1. Жевненко С.Н. Поверхностная энергия и фазовые переходы на поверхностях в двухкомпонентных системах на основе металлов подгруппы меди. - Диссертация доктора физ.-мат. наук, Москва, 2018. – 231 с.
2. Гудиева О.В. Поверхностные свойства и ионный перенос в металлических и диэлектрических наноструктурах. - Диссертация кандидата физ.-мат. наук, Нальчик, 2018. – 130 с.
3. Толмачев А.М. Термодинамика адсорбции газов, паров и растворов. – М.: МГУ, 2012. – 240 с.
4. Макаревич Н.А., Богданович Н.И. Теоретические основы адсорбции. - Архангельск: САФУ, 2015. - 362 с.
5. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. - 624 с.
6. Давыдов С.Ю. Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2013. – 235 с.
7. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. - Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. - 470 с.
8. Долгоносков А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 176 с.
9. Борзенко Е.И., Зайцев А.В. Автоматизированное проектирование блока адсорбции. - СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2014. - 57 с.
10. Семенченко В.К. Поверхностные свойства металлов и сплавов. - М.: 1957. – 491 с.
11. Сумм Б.Д. Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкостей // Вестн. Моск. ун-та., сер. 2. Химия, 1999, Т. 40, №6. – С. 400-405.
12. Юров В.М. Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких кристаллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2019, Вып. 11. - С. 389-397.
13. Юров В.М. Толщина поверхностного слоя фторидов щелочноземельных металлов и магния и фторидов природных минералов // Нано- и микросистемная техника, 2020, Т. 22, №2. - С. 75-78.