

УДК 532.6:546.22

## **МОЖЕТ ЛИ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ БЫТЬ ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ?**

В.М. Самсонов

*Тверской государственной университет, 170002 Тверь, Садовый переулок, 35  
samsonoff@inbox.ru*

Возможность отрицательности поверхностного натяжения проанализирована с использованием модельного рассмотрения, основывающегося на локально-координационном приближении. Полученные результаты подтверждают также возможную роль отрицательности поверхностного натяжения в объяснении явления барической фрагментации<sup>1</sup>. Вместе с тем, в указанной работе обнаружен ряд неточных и не вполне корректных утверждений, обсуждающихся в данной работе.

В последние десятилетия в связи с ростом интереса к нанотехнологии появился ряд новых результатов, непривычных с точки зрения традиционных представлений физики и химии межфазных явлений. Многие «сенсации» эпохи нанотехнологии оказываются несостоятельными, но, разумеется, далеко не все. Очевидно, к такого рода непривычным и нетрадиционным представлениям относится и возможность отрицательных значений поверхностного натяжения. Если такая возможность подтвердится, то этот факт действительно может играть большую роль в ряде явлений, представляющих интерес для материаловедения и нанотехнологии.

В частности, в работе М.Н. Магомедова [1] отрицательностью поверхностной энергии объясняется так называемая барическая фрагментация, т.е. взрывообразное диспергирование, наблюдавшееся еще П.В. Бриджменом [2, 3]. Этот эффект не имеет до сих пор убедительного и однозначного объяснения. Вместе с тем, он безусловно важен, поскольку имеет прямое отношение к поведению материалов в экстремальных условиях, включая природные катаклизмы и ситуации, которые могут возникать вследствие атомного взрыва. Вместе с тем, барическая фрагментация может использоваться в качестве базового процесса получения наночастиц и наноструктурных материалов.

Непривычность и непринятие возможности отрицательных значений поверхностного натяжения обуславливается, в частности, тем, что термодинамические фазы с такого рода границами раздела должны быть абсолютно неустойчивы. В частности, капля жидкости с отрицательным поверхностным натяжением должна была бы не уменьшать, а увеличивать

---

<sup>1</sup> Магомедов, М.Н. О барической фрагментации кристалла / М.Н. Магомедов // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 907-909

свою поверхность и, в конечном счете, распасться. Однако применительно к барической фрагментации речь как раз и идет о существенно неравновесных системах. По-видимому, каких-то общих принципов, запрещающих отрицательные значения поверхностной энергии и даже поверхностного натяжения, не имеется. Такую точку зрения высказывал ранее Р. Толмен [4], известный американский физик и физико-химик. Ниже мы проанализируем поставленную проблему на основе простых, но надежных модельных оценок поверхностной энергии, более прозрачных и более корректных, на наш взгляд, чем рассмотрение в [1].

В связи с поставленной задачей, отметим, прежде всего, что в возможности отрицательного знака удельной полной поверхностной энергии  $w$  и удельной свободной поверхностной энергии  $\sigma$ , поскольку указанные энергетические характеристики, а также удельная избыточная энтропия  $\eta$  зависят от выбора положения разделяющей поверхности. Варьированием ее положения можно добиться и того, чтобы значения  $w$  и  $\sigma$  стали отрицательными. Напротив, для плоской границы раздела поверхностное натяжение  $\gamma$ , определяемого как работа образования границы раздела в расчете на единицу площади, по определению не зависят от выбора разделяющей поверхности. Поскольку барическая фрагментация может наблюдаться лишь для макроскопических и мезоскопических, т.е. еще не фрагментированных (диспергированных) до нанометровых размеров образцов, то мы не считаем целесообразным усложнять наш анализ рассмотрением нанокристаллов и кластеров, т.е. одновременным рассмотрением размерных эффектов, как это делается в [1]. Однако выбор разделяющей поверхности в глубине массивной фазы или в парогазовой фазе на удалении от реальной границы раздела явно нецелесообразен. При разумном выборе разделяющей поверхности: (граничной, эквимолекулярной или поверхности натяжения [5]), равновесные значения  $w$  и  $\sigma$  всегда будут положительными. Для эквимолекулярной разделяющей поверхности  $\gamma = \sigma$ , что, несомненно, удобно для теоретических оценок и разработки экспериментальных методик. В [6] такой выбор разделяющей поверхности назван “моделью чистой энергии” (“the model of pure energy”), поскольку в противном случае вклад в  $w$  и  $\sigma$  будет вносить автоадсорбция, т.е. избыточное число поверхностных атомов.

В рамках локально-координационного приближения будем полагать, что основной вклад в поверхностную энергию  $w$  дает первый (наружный) монослой атомов, вследствие отличия первого координационного числа в поверхностном слое  $Z_1^{(s)}$  от его значения  $Z_1^{(\infty)}$  в соответствующей объемной конденсированной фазе (плотность парогазовой фазы считаем

пренебрежимо малой). Тогда удельная (в расчете на атом) потенциальная часть внутренней энергии для поверхностного слоя  $U^{(\infty)}$  запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} U^{(s)} &= Z^{(s)}\Phi(r_1^{(s)})/2, \\ U^{(\infty)} &= Z^{(\infty)}\Phi(r_1^{(\infty)})/2, \end{aligned} \tag{*}$$

где  $\Phi(r_1)$  – значение потенциала парного взаимодействия, отвечающее минимальному расстоянию  $r$ , равному радиусу первой координационной сферы  $r_1$ .

Удельная поверхностная энергия  $w$  по определению может быть найдено по формуле:

$$w = \int_0^\infty [n(x)u(x) - n^{(\infty)}u^{(\infty)}] dx, \tag{1}$$

где ось  $x$  направлена в сторону конденсированной фазы ( $x=0$  отвечает граничной поверхности),  $n(x)$  – локальная плотность числа атомов,  $n^{(\infty)}$  – плотность объемной фазы. Строго говоря, соотношение (2) отвечает граничной поверхности [5]. Однако, как показано в [7], расстояние между граничной и эквимолекулярной поверхностями  $\Delta x$  не превышает половины эффективного атомного диаметра  $a$ . Соответственно, поправочный член  $U^{(\infty)}\Delta x$  будет пренебрежимо малым. В локально-координационном приближении вместо (1) будем иметь

$$w = n_\infty^{2/3} [\Phi(r_1^{(s)})Z^{(s)} - \Phi(r_1^{(\infty)})Z^{(\infty)}]. \tag{2}$$

Мы полагаем, что поверхностная плотность  $n^{(surf)}$  равна  $n_\infty^{2/3}$ , т.е. не учитываем изменение плотности на поверхности, вызванное изменением величины первого координационного числа.

При равновесии поверхности, т.е. при обычных условиях можно полагать, что  $r_1^s = r_1$ . В свою очередь, радиус первой координационной сферы  $r_1$  приблизительно равен межатомному расстоянию  $d$ , отвечающему минимуму потенциала, т.е. глубине потенциальной ямы  $\varepsilon$ . Иными словами,  $\Phi(r_1^{(s)}) \approx \Phi(r_1^{(\infty)}) \approx -\varepsilon$ . Соответственно, соотношение (2) переписется в виде

$$w = \frac{1}{2} n_\infty^{2/3} \varepsilon (Z^{(\infty)} - Z^{(s)}). \tag{3}$$

В соответствии с (3), поверхностная энергия  $w$ , отнесенная к граничной поверхности конденсированного тела, ни коим образом не может быть отрицательной. Действительно, первое координационное число в

поверхностном слое  $Z^{(s)}$  всегда меньше, чем  $Z^{(\infty)}$ . Например, для ГЦК-структуры, в отсутствие дефектов,  $Z^{(\infty)} = 12$ , а  $Z^{(s)} = 8$ .

Полученная нами формула (3) согласуется с соотношением

$$w = \frac{\Delta H - RT}{V} \frac{Z^{(\infty)} - Z^{(s)}}{Z^{(\infty)}} \tau, \quad (4)$$

полученным ранее А.И. Русановым [8] на основе более детального рассмотрения в рамках модели слоя конечной толщины  $\tau$ . Здесь  $\Delta H$  – молярная теплота испарения,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $V$  – молярный объем,  $T$  – абсолютная температура.

Может показаться, что возможна ситуация, когда  $w > 0$ , а при  $\sigma < 0$  для той же самой разделяющей поверхности. Действительно, согласно термодинамическому соотношению Гиббса-Гельмгольца

$$\sigma = w + T \frac{d\sigma}{dT} = w - T\eta. \quad (5)$$

Тогда поскольку поверхностная энтропия  $\eta$  положительна, то, на первый взгляд, можно ожидать, что возможна и ситуация, отвечающая  $w > 0$  и  $\sigma < 0$ . Однако если проинтегрировать (5), то получаем

$$\sigma = T \int_T^{T_c} \frac{w}{T^2} dT, \quad (6)$$

где  $T_c$  – критическая температура. Мы исходили из вполне разумного на уровне оценок и, тем более, определения лишь знака  $\sigma$  допущения, что скачком  $w$  в точке плавления можно пренебречь. Иными словами, соотношение (6) можно использовать как для жидкой, так и для твердой фазы, в последнем случае – как некоторое приближение. Из (6) видно, что при  $w > 0$   $\sigma$  будет иметь тот же знак.

Однако возможность отрицательных значений  $w$ ,  $\sigma$ , и  $\gamma$  все же имеется, но для заведомо неравновесных состояний, отвечающих высоким давлениям. Действительно, из более общего, чем (3) соотношения (2) вытекает, что  $w < 0$  при условии

$$\Phi(r_1^{(s)})Z^{(s)} < \Phi(r_1^{(\infty)})Z^{(\infty)}, \quad (7)$$

а при  $\Phi(r_1^{(s)})Z^{(s)} = \Phi(r_1^{(\infty)})Z^{(\infty)}$  поверхностная энергия будет равна нулю.

Казалось бы, это противоречит самому понятию поверхностной энергии, но в данном случае речь идет о неравновесных соотношениях, отвечающих быстропротекающим (кинетическим) процессам.

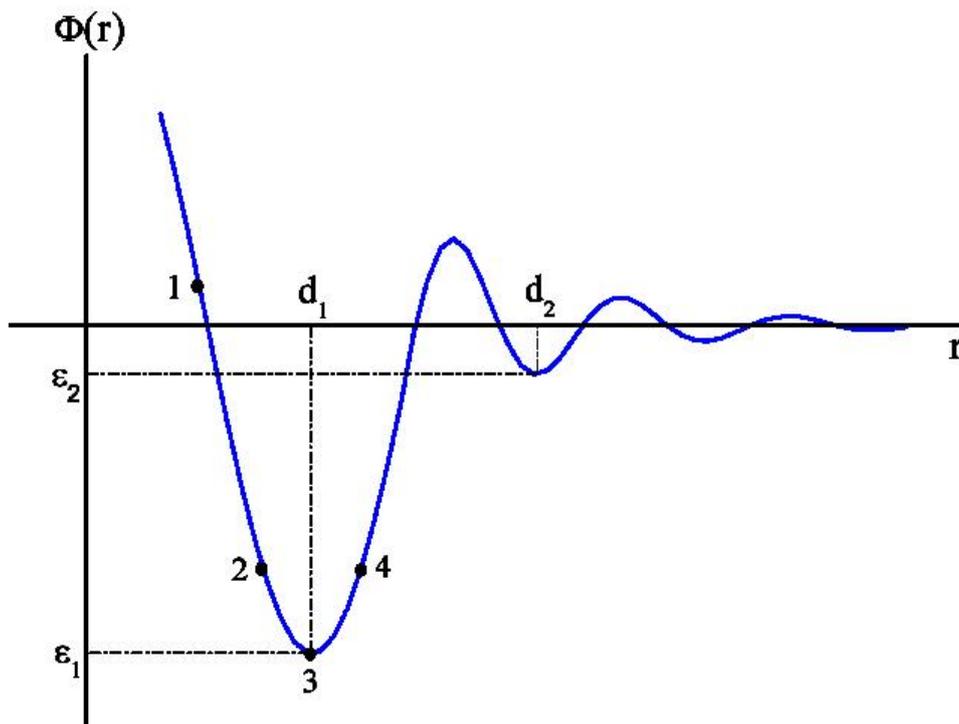


Рис.1. Схематическое представление парного потенциала с осцилляциями. Потенциалы Леннард-Джонса и Ми можно рассматривать как предельный случай, отвечающий отсутствию осцилляций.

Для дальнейшего анализа проблемы перепишем условие (7) в виде

$$\Phi(r_1^{(s)}) / \Phi(r_1^{(\infty)}) < Z^{(\infty)} / Z^{(s)} \geq 1. \quad (8)$$

В соответствии с рис.1, при анализе (8) следует выделить четыре случая:

1.  $\Phi(r_1^{(s)}) < 0$  и  $\Phi(r_1^{(\infty)}) < 0$ . Это случай высоких, но не сверхвысоких давлений. Неравенство (8) при этом примет вид:

$$\left| \Phi(r_1^{(s)}) \right| / \left| \Phi(r_1^{(\infty)}) \right| < Z^{(\infty)} / Z^{(s)} \quad (9)$$

Последнее условие будет выполняться, если поверхностный слой сжат или растянут сильнее, чем массивная фаза, т.е.  $r_1^{(s)} < r_1^{(\infty)} \approx d_1$ ;

2.  $\Phi(r_1^{(s)}) > 0$  и  $\Phi(r_1^{(\infty)}) < 0$ , т.е.  $r_1^{(s)} < a$ , где  $a$  – эффективный диаметр атома, определенный условием  $\Phi(a) = 0$ . Такая ситуация возможна в условиях сильного и неоднородного сжатия тела;

3.  $\Phi(r_1^{(s)}) < 0$  и  $\Phi(r_1^{(\infty)}) > 0$ , т.е. состояние поверхностного слоя близко к «нормальному», а объемная фаза сильно сжата;

4.  $\Phi(r_1^{(s)}) > 0$  и  $\Phi(r_1^{(\infty)}) > 0$ , в частности, в допущении, что  $\Phi(r_1^{(s)}) = \Phi(r_1^{(\infty)})$  условие (8) сводится к тривиальному и всегда выполняющемуся условию.  $Z^{(\infty)} > Z^{(s)}$

Очевидно, случай 1, которому на рис. 1 отвечают области 2,3,4 более вероятен, чем остальные, которые могут реализовываться только в особых условиях.

Таким образом, мы согласны в целом с концепцией автора работы [1], хотя он не сформулировал ее достаточно четко, допустив ряд неточных и неверных утверждений. В частности, в [1] не различается понятие границы раздела и разделяющей поверхности. Некорректно также введение «граничного давления  $p_0$ », при котором потенциал Ми становится равным нулю. Парный потенциал вообще не зависит от давления. Корректнее было бы говорить о такой величине давления при которой радиус первой координационной сферы отвечает определенные области потенциальной кривой, которые мы обозначили цифрами на рис. 1. В [1] предполагается, что при  $p > p_0$  будет иметь место барическая фрагментация, а при  $p < p_0$  нет. Сам по себе парный потенциал, тем более потенциал леннард-джонсовского типа, от давления не зависит. Следовало бы вести речь о таком давлении  $p_0$ , при котором  $r_1 = a$ . Кроме того, как мы видели, знак  $w$  определяется различием в напряженных соотношениях поверхностного слоя и объемной фазы, т.е. взаимосвязь между внешним давлением  $p$  и знаком  $w$  гораздо сложнее. Наконец, в [1] вывод о возможности отрицательности значений  $\gamma$  и ее роли как фактора неустойчивости был сделан “на пальцах” и только для случая 4 на основе следующих вполне резонных соображений: при переходе от отрицательной энергии тела  $U^{(\infty)}$  к положительной избыточная энергия также должна изменить свой знак. Тогда энергетически выгодным будет не уменьшение, а увеличение площади границы раздела, которое, в свою очередь, должно приводить к эффекту барической фрагментации.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России, 2009-2013 гг.»*

#### Библиографический список

1. Магомедов, М.Н. О барической фрагментации кристаллов / М.Н. Магомедов // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 907-909.
2. Bridgmen, P.W. Recent Work in the Field of High Pressures / P.W. Bridgmen // Reviews of Modern Physics. – 1946. – V.18. – № 1. – P. 1-123.

3. Бриджмен, П.В. Новейшие работы в области высоких давлений / П.В. Бриджмен. – М.: ИЛ, 1948. – 300 с.
4. Tolman, R.C. Colloids and negative surface tension / R.C. Tolman // Science. – 1916. – V. 44. – №1138. – P. 565-567.
5. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1966. – 388 с.
6. Lubkin, E. Negative entropy, energy, and heat capacity in connection with surface tension: artifact of model or real? / E. Lubkin // International Journal of Theoretical Physics. – 1987. – V. 26. – № 5. – P. 455-481.
7. Роулинсон, Дж. Молекулярная теория капиллярности / Дж. Роулинсон, Б. Уидом. – М.: Мир, 1986. – 376 с.
8. Русанов, А.И. О связи между теплотой испарения и поверхностной энергией / А.И. Русанов // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 261. – № 3. – С. 700-703.