

А. Г. САМОЙЛОВИЧ

**ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 1 VII 1944)

Опубликованные до сих пор теории поверхностного натяжения металлов страдают тем недостатком, что в них остаются неучтенными силы неэлектростатического происхождения, обеспечивающие равновесие системы, между тем как напряжения, обусловленные этими силами, составляют существенную часть поверхностного натяжения.

Это относится, в частности, к опубликованной недавно работе Дорфмана (1), в которой поверхностное натяжение определяется как электростатическая энергия двойного слоя металла:

$$\sigma = \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E^2 dx. \quad (1)$$

Ниже будет показано, что это определение противоречит условиям равновесия.

В настоящей работе делается попытка связать общую теорию капиллярных сил, развитую Ван-дер-Ваальсом, Хельшгофом и, в особенности, Баккером (2), с современными представлениями теории металлов. Баккером в общем виде было показано, что поверхностное натяжение может быть представлено в виде

$$\sigma = \int (P_N - P_T) dx, \quad (2)$$

где P_N — внешнее давление, P_T — давление в плоскости, параллельной капиллярному слою (направление оси x перпендикулярно к капиллярному слою).

Величина

$$\sigma_x = P_N - P_T, \quad (3)$$

которую мы будем называть дифференциальным натяжением, имеет следующий смысл: $\sigma_x dx$ есть натяжение, которое испытывает перпендикулярная к капиллярному слою стенка на участке $x, x + dx$.

Рассмотрим следующую грубую модель металла: совокупность ионов будем трактовать как несжимаемую жидкость, в которой непрерывно распределен с постоянной плотностью ρ_0 положительный заряд, а электронный газ будем рассматривать в приближении Томаса — Ферми — Вейцекера. Для такой модели энергия металла может быть написана в виде

$$U = \int \left[\frac{3h^2}{40m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \rho^{5/3} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 \rho^{4/3} + \frac{h^2}{32\pi^2 m} \frac{1}{\rho} (\nabla \rho)^2 + \frac{1}{8\pi} E^2 \right] d\tau. \quad (4)$$

Варьируя это выражение согласно известным правилам, найдем

$$\left. \begin{aligned} P_N &= \Pi + \frac{\hbar^2}{16\pi^2 m} \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 - \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right] - \frac{E^2}{8\pi}, \\ P_T &= \Pi + \frac{E^2}{8\pi}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где вне металла

$$\Pi = \frac{\hbar^2}{20m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \rho^{5/3} - \frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 \rho^{4/3}, \quad (6)$$

внутри металла

$$\Pi = \frac{\hbar^2}{20m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \rho^{5/3} - \frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 \rho^{4/3} - \rho_0 \varphi + u_0.$$

Здесь φ — потенциал, u_0 — плотность энергии при равномерном распределении электронов, причем условие равновесия в этом случае имеет вид

$$P_N = 0. \quad (7)$$

Отсюда согласно (3) и (2) находим

$$\sigma_x = \frac{\hbar^2}{16\pi^2 m} \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 - \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right] - \frac{E^2}{4\pi}, \quad (8)$$

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\hbar^2}{16\pi^2 m} \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 - \frac{E^2}{4\pi} \right] dx. \quad (9)$$

Для численного расчета мы предположили, что распределение плотности электронного газа может быть представлено формулой

$$\rho = \rho_0 \frac{1}{e^{-x/\lambda} + 1}, \quad (10)$$

где λ — вариационный параметр, определяемый из условия обращения в минимум выражения (4). Такое распределение довольно хорошо воспроизводит для натрия распределение, найденное Бардиным (3) путем численного интегрирования уравнения Хартри—Фока. Результаты вычислений и сравнение с экспериментальными данными приведены в таблице. На рисунке изображено распределение натяжений в капиллярном слое.

	σ ДИН/СМ		V eV	E_m eV	Φ eV
	по формуле (9)	эксперимент			
Na	400	294	6,33	3,16	2,25
K	227	411	1,75	2,06	2,24
Cu	1285	1103	6,10	7,10	4,74
Ag	991	800	3,95	5,52	4,82
Hg	700	465—547	5,93		

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Электронная теория металлов позволяет, не пользуясь никакими эмпирическими константами, правильно оценить порядок величины поверхностного натяжения металлов.

2. Для построения правильной теории поверхностного натяжения металлов принципиально необходимо учитывать неэлектростатические силы. При этом существенную роль играет анизотропная часть тензора напряжений. Если бы электростатические силы равнове-

шивались силами, приводящими к изотропному тензору напряжений, то поверхностное натяжение* получилось бы отрицательным. Этот случай встречается в электрокапиллярных явлениях, когда электростатические силы в диффузном двойном слое уравниваются изотропным осмотическим давлением.

3. Из рисунка видно, что капиллярные силы сосредоточены в основном внутри металла. Поэтому утверждение Дорффмана о том, что поверхностное натяжение металлов определяется электронным облаком над поверхностью металла, следует признать неправильным.

4. Из выражения (8) видно, что внешняя работа электростатических сил при увеличении поверхности тела отрицательна. Возрастание электростатической энергии двойного слоя при увеличении поверхности происходит за счет убыли кинетической и обменной энергии электронного газа.

Распределение (10) позволяет оценить скачок потенциала V на границе металл—вакуум и емкость двойного слоя на поверхности металла. Сопоставляя приведенные в таблице значения V с максимальной энергией Ферми электрона E_m и работой вырывания электрона Φ , мы видим, что для всех перечисленных в таблице металлов, за исключением натрия, $V < E_m$ (точный расчет Бардина показывает, что то же справедливо и для натрия). Поэтому приходится признать правильным утверждение Вигнера и Бардина⁽⁴⁾ о том, что работу вырывания электрона нельзя объяснить наличием двойного слоя. Противоречий этому утверждению результат Дорффмана основан на связи между поверхностным натяжением и скачком потенциала, вытекающей из неправильной формулы (1).

Емкость двойного слоя для всех перечисленных в таблице металлов имеет порядок величины $4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Емкость двойного слоя на границе металл—раствор электролита, определяемая из электрокапиллярной кривой, имеет порядок величины $20\text{--}50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Отсюда вытекает, что в электрокапиллярных явлениях основную роль играет двойной слой в электролите.

Изложенная теория допускает обобщения в различных направлениях. В частности, аналогичная теория может быть построена в приближении Хартри—Фока.

Горьковский научно-исследовательский
физико-технический институт

Поступило
14 VI 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Г. Дорффман, ДАН, XLI, № 9 (1943). ² G. Bakker, Handb. d. exp. Physik, VI, 1928. ³ J. Bardeen, Phys. Rev., 49, 653 (1936). ⁴ E. Wigner and J. Bardeen, Phys. Rev., 48, 84 (1935).

