

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Л. КУНИН

**О ФОРМУЛАХ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО
НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 11 V 1951)

За последние годы советскими физиками проделана большая работа по созданию теории поверхностного натяжения металлов (¹⁻¹⁴). Однако до сих пор в вопросе о природе поверхностного натяжения металлов существует еще много неясностей и расхождений. Одна группа авторов (^{1-5, 9, 10}) утверждает, что определяющую роль в величине поверхностного натяжения металлов играет избыточная потенциальная энергия наружных атомов. Вторая группа авторов (⁶⁻¹⁴) считает, что основную и решающую роль в величине поверхностного натяжения металлов играет кинетическая энергия электронов.

По нашему мнению, обе эти теории страдают двумя существенными недостатками, а именно:

1. При рассмотрении вопроса о поверхностном натяжении мало использовались экспериментальные данные по другим физическим константам металлов, техника определения которых легче и обеспечивает большую точность, чем определение поверхностного натяжения.

2. Предложенные теории не обеспечивают возможности более или менее точного вычисления поверхностного натяжения и потому не могут быть использованы для получения ориентировочных данных для металлов, измерение поверхностного натяжения которых представляет большие трудности.

Нам представляется, что эмпирическое отыскание взаимосвязей окажет помощь созданию теории поверхностного натяжения металлов и даст возможность иметь суждение о металлах, поверхностное натяжение которых весьма трудно измерить.

В табл. 1 приводятся результаты вычисления поверхностного натяжения по теоретическим формулам разных авторов.

Формулы:

$$\sigma = 0,30 \rho_0^{2/3} - 0,76 \rho_0^{1/3} \quad (\text{Самойлович}); \quad (1)$$

$$\sigma = 56\,400 \left(\frac{\gamma}{A} \right)^{4/3} \quad (\text{Брегер и Жуховицкий}); \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{(Ze)^2}{2d^3} \frac{0,0074}{\left[1 - \frac{2\pi}{3} \left(\frac{R_i}{d} \right)^3 \right]^2} \quad (\text{Глауберман}); \quad (3)$$

Расчетная величина поверхностного натяжения металлов

Элемент	Вычислено по формуле					Определено опытным путем
	(1)	(3, 4, 5)	(2)	(6)*	(7)	
Na	400	208,00	777	50—60	750	206,4
K	224	114,60	333			411 (200)
Cu	1128	1168,16	3720	500—600	4650	1103
Ag	748	810,56	2170	300—400	2700	923
Hg	644		1550	500—650	580	455—547
Zn	1397	1100	2330	300—400	1350	770 ÷ (820)
Cd	1156	880	1670			628
Al		829,28				502
Feγ		1427,40	2480			412 ÷ (914)
Pt		1150,28	2120			1210**
Au		813,52	2170			1819
Ga			1330			1128
Sn			1040			358
Pb			1150			527 (622)
Sb			980			452
Bi				36,3	39,5	350
Ar				15,2	15,6	376
Ne						11,9
Mg		204				5,90
						552, 987

* Вычислено без учета второго члена уравнения (6).

** Собственный эксперимент.

$$\sigma = \frac{(Ze)^2}{2d^3} \frac{0,0087}{\left[1 - \frac{\pi}{3} \left(\frac{R_i}{d}\right)^3\right]^2} \quad (\text{Глауберман}); \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{e^2 \cdot 0,0021}{a_1^3 \left[1 - \frac{8\pi}{3\sqrt{2}} \left(\frac{R_i}{a_1}\right)^3\right]^2} \quad (\text{Спитковский}); \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{8,7 \cdot 10^{10} Z_i^{1/2} \chi_{\partial i}^{3/2}}{A_v^2} + 4,22 (\Phi_0)^{1/2} \quad (\text{Дорфман}); \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{Q_{\text{исп}}}{2A_v^{2/3} N^{1/3}}, \quad (7)$$

где σ — поверхностное натяжение, ρ — плотность электронного газа, Z — число валентных электронов, e — заряд электрона, d — постоянная решетки, a_1 — базис гексагональной ячейки, R_i — радиус иона, γ — плотность, A — атомный вес, A_v — атомный объем, $\chi_{\partial i}$ — диамагнитная восприимчивость атома, $Q_{\text{исп}}$ — скрытая теплота испарения, Φ_0 — электрический потенциал.

Как видно из табл. 1, результаты вычислений по формулам разных авторов расходятся и во многих случаях значительно отличаются от опытных данных. Относительно хорошее совпадение опытных и вычисленных данных для одновалентных металлов имеет место в теории А. Г. Самойловича. Автор считает, что высокое поверхностное натяжение металлов обусловлено увеличением кинетической энергии эле-

ктронов, связанным с наличием больших градиентов плотности электронного газа в поверхностном слое. Как видно из табл. 1, по формуле (1) получаются завышенные результаты вычисления поверхностного натяжения. Это можно было бы объяснить тем, что автор не учел реального числа свободных электронов. В некоторых случаях такого рода поправку весьма несложно внести.

Переходя в формуле (1) от атомных единиц к системе CGS, получаем:

$$\sigma = \frac{27,08 \cdot 1,60203 \cdot 10^{-12}}{(0,528 \cdot 10^{-8})^2} \left\{ 0,30 \left[\frac{6,02 \cdot 10^{23} (0,528 \cdot 10^{-8})^3 \cdot Z}{A} \right]^{7/6} - 0,76 \left[\frac{6,02 \cdot 10^{23} (0,528 \cdot 10^{-8})^3 \cdot \gamma Z}{A} \right]^{7/6} \right\}, \quad (8)$$

что после соответствующих выкладок дает:

$$\sigma = 1,556 \cdot 10^6 \left[0,30 \left(\frac{0,089 \gamma Z}{A} \right)^{7/6} - 0,76 \left(\frac{0,089 \gamma Z}{A} \right)^{7/6} \right]. \quad (9)$$

Для металлов с нормальным эффектом Холла число электронов на атом может быть вычислено через постоянную Холла $K_{эм}$

$$K_{эм} = - \frac{1}{9650} \frac{2}{3} \frac{A}{\gamma Z}. \quad (10)$$

Подставляя величину Z в (9) и производя соответствующие преобразования, получаем:

$$\sigma = 0,01805 \left[21,517 \left(\frac{1}{K_{эм}} \right)^{7/6} - \left(\frac{1}{K_{эм}} \right)^{7/6} \right]. \quad (11)$$

Результаты вычисления поверхностного натяжения металлов с нормальным эффектом Холла по формуле (11) приведены в табл. 2. Данные по $K_{эм}$ заимствованы из (15).

Таблица 2

Результаты вычисления поверхностного натяжения металлов по формуле (11)

Металл	$K_{эм} \cdot 10^3$	A	γ	Z	$\sigma_{выч}$	$\sigma_{эксп}$
Ag	-0,944	108	10,5	0,75	769	923
Cu	-0,609	63,6	8,9	0,8	1008	1103
Al	-0,343	27	2,7	2,0	1438	502, 412, 914
Au	-0,736	197	19,3	0,9	852	1128
Pt	-0,230	195	21,4	2,7	1647	1819
Li	-1,70	7	0,53	0,53	403,8	—
Na	-2,50	23	0,97	0,65	277,3	206,4

Как видно из табл. 2, вычисленные и опытные данные для всех металлов, кроме алюминия, совпадают.

Интересно отметить, что величина поверхностного натяжения по формуле (11) изменяется только в зависимости от $K_{эм}$. Видимо, для определенной группы металлов теоретические предположения А. Г. Самойловича подтверждаются.

Однако применение формулы (11) ограничено. Более общую взаимосвязь можно установить, пользуясь полученной нами эмпирической формулой, применимой почти ко всем металлам:

$$\sigma = 444,5 \frac{\psi}{R^2} - 110 \text{ эрг/см}^2, \quad (12)$$

где ψ — минимальная работа выхода электрона в вольтах, R — радиус атома в Å.

Формула (12) дает отклонения только для олова и ртути. Эти отклонения можно объяснить тем, что у ртути электроны как бы закреплены на дискретных уровнях или имеется менее одного свободного электрона на атом, что подтверждается вычислением σ_{Hg} по формуле (1), а именно, принимая 1 свободный электрон на атом, А. Г. Самойлович получил завышенное значение поверхностного натяжения ртути. Во всех остальных случаях предлагаемая нами формула (12) находится в хорошем согласии с опытыми данными, что видно из табл. 3. Значения ψ заимствованы из (16).

Таблица 3

Результаты вычисления поверхностного натяжения по формуле (12)

Металл	ψ	R_a	$\frac{\psi}{R^2}$	$\sigma_{\text{выч}}$	$\sigma_{\text{оп}}$
Li	2,26	1,56	0,929	302,9	—
Na	2,46	1,86	0,711	206,04	206,4
K	2,25	2,23	0,452	90,9	(200)
Rb	2,20	—	—	—	—
Cs	1,9	—	—	—	—
Sn- β	4,50	1,40	2,29	907,9	} 527
Sn- γ	4,38	~1,40	2,23	881,2	
Sn жидкий	4,21	~1,40	2,15	845,7	} 770
Zn поликрст.	3,32	1,33	1,88	725,7	
Zn монокрист.	3,57	1,33	2,02	787,9	} 923
Ag	4,73	1,44	2,28	903,5	
Hg	4,53	1,49	2,04	796,8	455,4
Au	4,82	1,44	2,33	925,7	1128
Fe	4,72	1,26	2,97	1210,2	1210
Ni	5,01	1,24	3,25	1334	—
W	4,58	1,37	2,43	970,1	—
Cu	4,6	1,27	2,85	1156,8	1103
Pb	3,9	1,74	1,29	463,4	452
Al	3,57	1,43	1,75	667,9	412, 502, 914
Mo	3,3	1,36	1,78	681,2	—
Pt	6,30	1,38	3,31	1361,3	(1819)

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность проф. Ю. А. Клячко за систематическую консультацию при выполнении данной работы.

Поступило
26 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1948. ² Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945. ³ Я. Г. Дорфман, ДАН, 41, 386 (1943). ⁴ А. Е. Глауберман, ЖФХ, 23, 2, 115 (1949). ⁵ И. М. Спитковский, ЖФХ, 24, 9, 1090 (1950). ⁶ А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий, ЖФХ, 20, 4—5 (1946). ⁷ А. Х. Брегер, ЖФХ, 22, 8 (1948). ⁸ А. Х. Брегер, ЖФХ, 21, 9 (1947); 21, 4 (1947); 21, 5 (1947). ⁹ Дискуссия, ЖФХ, 22, 6, 753 (1948). ¹⁰ Дискуссия, ЖФХ, 23, 9, 1127 (1949). ¹¹ А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий, ЖФХ, 20, 1459 (1946). ¹² А. Г. Самойлович, ДАН, 46, 403 (1945). ¹³ А. Г. Самойлович, ЖЭТФ, 16, 2 (1946). ¹⁴ А. Г. Самойлович, ЖФХ, 21, 2 (1947). ¹⁵ Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, 1949, стр. 20. ¹⁶ Я. Г. Дорфман и И. К. Кикоин, Физика металлов, 1933, стр. 47.