Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Н. ЗАДУМКИН

К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 X 1954)

В ([1–4]) были установлены эмпирические и полуэмпирические формулы, связывающие поверхностное натяжение металлов с другими их физическими константами. Вычисленные по этим формулам коэффициенты поверхностного натяжения σ металлов находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными.

Однако ввиду отсутствия для многих металлов теоретических и экспериментальных данных о температурных коэффициентах $d\sigma/dT$ поверхностного натяжения, не представлялось возможным привести вычисленные значения σ к той температуре, при которой производилось измерение σ, что, естественно, затрудняло сравнение вычисленных значений σ с экспериментальными.

Эмпирические соотношения между поверхностным натяжением и температурой, найденные для жидкостей ([5,6]), повидимому, неприменимы в случае расплавленных металлов ([7]).

В ([9,10]) теоретические расчеты коэффициентов поверхностного натяжения металлов на основе идей Я. И. Френкеля ([8]) прозводились для абсолютного нуля и не дали никаких указаний относительно $d\sigma/dT$. Между тем измерения температурных коэффициентов поверхностного натяжения металлов весьма трудны. Более или менее точные значения $d\sigma/dT$ известны в настоящее время для немногих металлов (ртуть, висмут, олово, свинец, кадмий и др.) ([11,12]).

С теоретической точки зрения вопрос о температурной зависимости поверхностного натяжения металлов рассматривался Я. И. Френкелем ([14]) и А. Г. Самойловичем ([15]). По их мнению, температурная зависимость поверхностного натяжения металлов обусловлена разной кинетической энергией ионов на поверхности и внутри металла. Эти авторы считают, что энергия нормальных к поверхности металла колебаний ионов может быть рассчитана как энергия капиллярных волн; тангенциальную составляющую кинетической энергии ионов Я. И. Френкель совсем не учитывает, А. Г. Самойлович принимает ее значение на одну степень свободы таким же, как и внутри металла.

Полученная А. Г. Самойловичем уточненная формула Я. И. Френкеля для температурного коэффициента поверхностного натяжения металлов имеет вид

$$\frac{d\sigma}{dT} = -n_S k \ln\left(\frac{\nu_L}{\nu_k}\right). \qquad (1)$$

Вычисленные по формуле (1) температурные коэффициенты поверхностного натяжения металлов находятся в удовлетворительном согласии с полученными из опыта лишь для некоторых металлов гранецентрированной кубической структуры (свинец, серебро и др.). Теорети-

ческие же значения $d\sigma/dT$ для металлов с гексагональной структурой (например, Zn и Cd) в несколько раз меньше экспериментальных.

В настоящей работе предлагается простой способ вычисления температурных коэффициентов поверхностного натяжения металлов, который дает результаты, удовлетворительно совпадающие с опытными данными для всех основных металлических структур.

Определяя коэффициент поверхностного натяжения как избыточную свободную энергию единицы поверхности металла на границе с вакуумом, будем иметь

$$\sigma = n_S(F_S - F_V), \tag{2}$$

где n_S — число частиц на единице поверхности металла; F_V и F_S — свободная энергия одной частицы внутри и на поверхности металла.

Обозначая через f_S число частиц в плоской ячейке на поверхности металла, через S — площадь ячейки, имеем:

$$n_S = f_S/S, \quad S = \varepsilon a^2,$$

где ε — число, зависящее от геометрии решетки. Так как объем элементарной ячейки кристалла

$$v = \varepsilon a^2 c = \frac{Af_v}{DN}$$

(где A — атомный вес; f_v — число частиц в объемной элементарной ячейке высотой c; D — плотность металла и N — постоянная Авогадро), то, полагая $c = \gamma a$, получим для площади плоской ячейки значение

$$S = \left(\frac{\varepsilon}{\gamma^2}\right)^{1/3}\left(\frac{Af_v}{DN}\right)^{2/3},$$

и, следовательно,

$$n_S = f_S\left(\frac{\gamma^2}{\varepsilon}\right)^{1/3}\left(\frac{DN}{Af_v}\right)^{2/3}. \tag{3}$$

Для эйнштейновской модели твердого тела ([16]) при $kT \gg h\nu$ свободная энергия одной частицы внутри металла, как известно,

$$F_v = -3kT \ln \frac{kT}{h\nu} + E_0. \tag{4}$$

Свободную энергию F_S колебаний частицы на поверхности металла мы рассчитываем следующим образом. Колебание иона внутри металла мы представляем себе как $f_{kv}/2$ парциальных линейных колебаний со средней частотой ν, полная свободная энергия которых равна F_v, где f_{kv} — координационное число объема. Тогда, очевидно, частица на поверхности металла будет иметь $f_{kS}/2$ тангенциальных колебаний с частотой ν и Δf парциальных колебаний с наполовину оборванной связью и, следовательно, со средней частотой $\nu/\sqrt{2}$, где f_{kS} — координационное число плоской сетки, а Δf — число недостающих ближайших соседей у частицы на поверхности металла.

Принимая во внимание эти замечания, находим:

$$F_S = \frac{F_v}{f_{kv}} f_{kS} + \frac{2F_V}{f_{kv}} \Delta f,$$

где F'_V — свободная энергия колебаний, которую имела бы частица внутри металла, если бы ее средняя частота колебаний равнялась $\nu/\sqrt{2}$, т. е.

$$F'_V = -3kT \ln \frac{\sqrt{2}\,kT}{h\nu} + E'_0. \qquad (5)$$

Согласно определению ([4]) коэффициента поверхностного натяжения и на основании формул (4) и (6) находим:

$$\sigma = -n_S \frac{\Delta f}{f_{k\nu}} [3kT \ln 2 - 2(E'_0 - E_0)], \qquad (6)$$

где $2n_S \frac{\Delta f}{f_{k\nu}} (E_0' - E_0)$ представляет собой значение σ при $T = 0$.

Из формулы (6), пренебрегая зависимость n_S и $\Delta f/f_{k\nu}$ от температуры, имеем:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -3k \ln 2 \frac{\Delta f}{f_{k\nu}} n_S. \qquad (7)$$

В табл. 1 мы приводим значения $d\sigma/dT$, вычисленные по формуле (7), в сопоставлении с экспериментальными данными. Наши вычисления $d\sigma/dT$ рассчитаны для плоскостей (001) кубической решетки и (0001) гексагональной. Из таблицы видно, что вычисленные по формуле (7) значения $d\sigma/dT$ находятся в удовлетворительном согласии с опытными для всех основных типов металлических решеток.

Таблица 1

Результаты вычисления $d\sigma/dT$ по формуле (7)

Металл	$\left(\frac{DN}{Af_v}\right)^{2/3} \times 10^{-14}$	$d\sigma/dT$ эрг/см²·град	
		по формуле (7)	экспер. знач.
Na	5,28	—0,075	—0,049 ([19])
K	3,54	—0,051	—0,06 ([19])
Au	5,52	—0,105	—0,1 ([12])
Ag	5,56	—0,108	—0,125 ([12])
Pb	3,82	—0,074	—0,077 ([12])
Pt	5,99	—0,115	
Al	5,75	—0,111	
Cd	7,71	—0,081	—0,065 ([12])
Zn	10,3	—0,107	—0,090 ([12])
Mg	7,25	—0,076	
Se	6,15	—0,063	—0,057 ([18])

Интересно отметить, что если для ромбоэдрических структур (Hg, Bi, Sb, As) в жидком состоянии принять плотную упаковку, то найденные по формуле (7) значения $d\sigma/dT$ находятся также в удовлетворительном согласии с опытными (например, для ртути $d\sigma/dT = -0{,}17$ эрг/см² · град, экспериментальное значение 0,20 эрг/см²·град). Действительно, рентгеноструктурные исследования ([17]) жидкого висмута показали, что хотя координация атомов после плавления в значительной мере сохраняет свой характер, однако максимумы кривой атомного распределения висмута все же сдвинуты в сторону плотной упаковки.

Кабардинский государственный
педагогический институт
г. Нальчик

Поступило
10 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Н. Задумкин, ЖЭТФ, 24, № 2, 1615 (1953). [2] С. Н. Задумкин, ЖФХ, 27, 502 (1953). [3] С. Н. Задумкин, ДАН, 92, № 1, 115 (1953). [4] Л. Л. Кунин, ДАН, 79, 93 (1951). [5] А. И. Бачинский, Изв. Инст. физ. и биофиз. при Моск. институте, 2, 60 (1922). [6] Van der Waals, Zs. phys. Chem., 13, 716 (1894). [7] L. L. Bircumschaw, Phil. Mag., 2, 350 (1926). [8] Я. И. Френкель, ЖРФХО, 49, 100 (1917); 50, 5 (1919). [9] А. Е. Глауберман, ЖФХ, 23, № 2, 121 (1949). [10] И. М. Спитковский, ЖФХ, 24, № 9, 1091 (1950). [11] А. М. Диденко, Уч. зап. МГПИ им. Потемкина, 16, в 3, 261 (1951). [12] В. К. Семенченко, Н. Л. Покровский, Усп. хим., 6, в. 6, 677 (1937). [13] П. П. Пугачевич, И. П. Алтынов, ДАН, 86, № 1 (1952). [14] Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 1109 (1940). [15] А. Г. Самойлович, Уч. зап. Горьковск. гос. унив., в. 3, 243 (1947). [16] В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, 1950. [17] А. И. Данилова, В. И. Данилов, Е. З. Спектор, ДАН, 82, 561 (1952). [18] К. Астаков, Н. Пенин, Э. Добкина, ЖФХ, 20, 4, 5, 403 (1946). [19] В. Г. Живов, Тр. Всес. алюминиево-магниев. инст., № 14, 99 (1937).