

Визначення поверхневої енергії твердих тіл

Ольга Грицина

К. ф.-м. н., с. н. с., ІППММ ім. Я. С. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3б, Львів, 79060;
Центр математичного моделювання ІППММ ім. Я. С. Підстригача НАН України, вул. Дж. Дудаєва, 15, Львів,
79005, e-mail: gryt@cmm.lviv.ua

Грунтуючись на співвідношеннях нелокальної (градієнтного типу) теорії пружності, що у модельному описі враховує процеси деформування та локального зміщення маси, одержано вираз для поверхневої енергії деформівних тіл. Визначено поверхневу енергію півбезмежного кристалу кубічної симетрії, плоского шару та безмежного суцільного циліндра. Показано, що одержані співвідношення описують масштабний ефект поверхневої енергії у тонких плівках. Проаналізовано вплив кривизни поверхні на поверхневу енергію. З'ясовано зв'язок одержаних результатів із формулами Толмена та Русанова.

Ключові слова: градієнтна теорія, взаємозв'язані процеси, локальне зміщення маси, поверхнева енергія, масштабний ефект.

Вступ. Поверхневі енергія та натяг — важливі характеристики кількісного опису поведінки нанооб'єктів. У зв'язку з інтенсивним розвитком нанотехнологій, проектуванням наноматеріалів із заздалегідь заданими властивостями тощо останні десятиріччя характеризуються підвищеною зацікавленістю до методів вимірювання згаданих характеристик у деформівних твердих тілах [1-6]. Однак усі відомі методи вимірювання поверхневих енергії та натягу у твердих тілах є наближені, а тому значення цих характеристик, визначені на основі різних експериментальних методів, суттєво відрізняються. Далеко не завжди дають задовільні результати і теоретичні розрахунки, які проводять з використанням підходів і методів термодинаміки поверхні Гіббса, молекулярної фізики, комп'ютерного моделювання, нелокальних теорій [7-11] і т. ін. Так, Толмен [7] та Русанов [8] отримали теоретичні вирази, що описують залежність поверхневої енергії сферичної частинки від кривизни поверхні. Однак записані ними формули не можна використати для всього інтервалу зміни кривизни поверхні (від мінус до плюс безмежності). Співвідношення, отримане для поверхневої енергії деформації та поляризації у межах градієнтної теорії діелектриків Міндліна [9], уникає цього недоліку, однак застосовне лише до поляризованих тіл. Таким чином, не зважаючи на вагомий здобутки у вивченні поверхневих явищ, проблему поширення термодинаміки поверхні на малі об'єкти далеко не вирішено.

У праці [12] одержано повну систему співвідношень градієнтного типу теорії термопружності, що ґрунтується на врахуванні у модельному описі процесів

деформування, теплоперенесення та локального зміщення маси. Завдяки врахуванню останнього вдалося описати особливий стан приповерхневих областей тіла, властивості та закономірності протікання процесів у яких значно відрізняються від глибинних (віддалених від поверхні) областей [13]. Використаємо співвідношення цієї теорії для визначення поверхневої енергії деформації твердих тіл. При цьому для спрощення викладок і прозорості приймемо ізотермічне наближення. Одержані вирази застосуємо для вивчення залежності поверхневої енергії від масштабного чинника й кривизни поверхні, а також проаналізуємо зв'язок отриманих результатів із деякими відомими з літератури.

1. Поверхнева енергія деформації

У разі ізотермічного наближення стаціонарна лінійна система рівнянь градієнтного типу теорії пружності, що ґрунтується на врахуванні процесів деформування та локального зміщення маси, охоплює [12]:

рівняння рівноваги та балансу наведеної маси

$$\nabla \cdot \hat{\sigma} + \rho_0 \mathbf{F}_* = 0, \quad \rho_m = -\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_m, \quad (1)$$

нелокальні рівняння стану

$$\hat{\sigma} = \rho_0 \left. \frac{\partial f}{\partial \hat{e}} \right|_{\rho_m, \nabla \mu'_\pi}, \quad \mu'_\pi = \left. \frac{\partial f}{\partial \rho_m} \right|_{\hat{e}, \nabla \mu'_\pi}, \quad \boldsymbol{\pi}_m = \left. \frac{\partial f}{\partial (\nabla \mu'_\pi)} \right|_{\hat{e}, \rho_m} \quad (2)$$

та співвідношення Коші, що пов'язує тензор деформації \hat{e} та вектор переміщень \mathbf{u}

$$\hat{e} = [(\nabla \mathbf{u}) + (\nabla \mathbf{u})^T] / 2. \quad (3)$$

Тут $\hat{\sigma}$ — тензор напружень; ρ_0 — густина маси у відліковий момент часу; ρ_m — питома густина наведеної маси; $\mu'_\pi = \mu_\pi - \mu$, μ_π — міра зміни внутрішньої енергії системи, зумовленої локальним зміщенням маси; μ — хімічний потенціал; \mathbf{F}_* і $\boldsymbol{\pi}_m$ — питомі вектори масових сил і локального зміщення маси; f — вільна енергія Гельмгольца; ∇ — оператор Гамільтона.

Для формулювання рівнянь стану в явному вигляді слід сконкретизувати подання для вільної енергії. У межах лінійної теорії розвинемо функцію f у ряд Тейлора відносно малих збурень параметрів стану щодо природного стану безмежного анізотропного однорідного середовища, в якому $\hat{e} = 0$, $\hat{\sigma} = 0$, $\boldsymbol{\pi}_m = 0$, $\rho_m = 0$, $\mu'_\pi = \mu_{\pi 0}$. Обмежившись у розвиненні доданками не вище квадратичних, запишемо:

$$f = \mu'_{\pi 0} \rho_m + \frac{1}{2\rho_0} (\hat{\mathbf{C}}^{(4)} : \hat{e}) : \hat{e} + \frac{1}{2} d_\rho \rho_m^2 - \frac{1}{2} [\hat{\boldsymbol{\chi}}^m \cdot (\nabla \mu'_\pi)] \cdot (\nabla \mu'_\pi) - \frac{1}{\rho_0} (\hat{\boldsymbol{\alpha}}^\rho : \hat{e}) \rho_m - \frac{1}{\rho_0} (\hat{\mathbf{g}}^{(3)} : \hat{e}) \cdot \nabla \mu'_\pi - (\boldsymbol{\gamma}^\rho \cdot \nabla \mu'_\pi) \rho_m, \quad (4)$$

де $\hat{\mathbf{C}}^{(4)}$, $\hat{\boldsymbol{\alpha}}^\rho$, $\hat{\mathbf{g}}^{(3)}$, $\hat{\boldsymbol{\chi}}^m$, $\boldsymbol{\gamma}^\rho$, d_ρ — характеристики матеріалу [13].

Відтак, на основі співвідношень (2) та (4) отримаємо лінійні рівняння стану

$$\hat{\sigma} = \hat{C}^{(4)} : \hat{e} - \hat{\alpha}^p \rho_m - \nabla \mu'_\pi \cdot \hat{g}^{(3)}, \quad (5)$$

$$\mu'_\pi = \mu'_{\pi 0} + d_\rho \rho_m - \gamma^p \cdot \nabla \mu'_\pi - \frac{1}{\rho_0} \hat{\alpha}^p : \hat{e}, \quad (6)$$

$$\pi_m = -\hat{\chi}^m \cdot (\nabla \mu'_\pi) - \gamma^p \rho_m - \frac{1}{\rho_0} \hat{g}^{(3)} : \hat{e}. \quad (7)$$

Якщо у поданні (4) врахувати рівняння стану (5)-(7), то вільній енергії Гельмгольца надамо вигляду

$$f = \frac{1}{2\rho_0} \hat{\sigma} : \hat{e} + \frac{1}{2} \mu'_{\pi 0} \rho_m + \frac{1}{2} \mu'_\pi \rho_m + \frac{1}{2} \pi_m \cdot \nabla \mu'_\pi. \quad (8)$$

Відповідно для питомої внутрішньої енергії $u = f - \pi_m \cdot \nabla \mu'_\pi$ маємо

$$u = \frac{1}{2\rho_0} \hat{\sigma} : \hat{e} + \frac{1}{2} \mu'_{\pi 0} \rho_m + \frac{1}{2} \mu'_\pi \rho_m - \frac{1}{2} \pi_m \cdot \nabla \mu'_\pi. \quad (9)$$

У співвідношенні (9) врахуємо формулу Коші (3), симетрію тензора напружень $\hat{\sigma}$ [13], а також рівняння рівноваги й балансу наведеної маси (1). Тоді у результаті низки перетворень запишемо співвідношення (9) таким чином

$$U = \frac{1}{2} \nabla \cdot (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{u}) + \frac{1}{2} \rho_0 \mathbf{F}_* \cdot \mathbf{u} - \frac{1}{2} \rho_0 \mu'_{\pi 0} \nabla \cdot \pi_m - \frac{1}{2} \rho_0 \nabla \cdot (\pi_m \mu'_\pi). \quad (10)$$

Тут $U = \rho_0 u$. Проінтегруємо обидві частини одержаної рівності по області тіла (V) . У підсумку за врахування теорема Остроградського-Гаусса одержимо

$$\begin{aligned} \int_{(V)} U dV &= \frac{1}{2} \int_{(\Sigma)} \sigma_n \cdot \mathbf{u} d\Sigma + \frac{1}{2} \rho_0 \int_{(V)} \mathbf{F}_* \cdot \mathbf{u} dV - \\ &- \frac{1}{2} \rho_0 \mu'_{\pi 0} \int_{(\Sigma)} \mathbf{n} \cdot \pi_m d\Sigma - \frac{1}{2} \rho_0 \int_{(\Sigma)} \mathbf{n} \cdot \pi_m \mu'_\pi d\Sigma, \end{aligned} \quad (11)$$

де \mathbf{n} — зовнішня нормаль до поверхні тіла (Σ) .

Розглянемо тепер рівноважний стан тіла, поверхні якого вільні від дії зовнішніх зусиль ($\sigma_n = 0, \forall \mathbf{r} \in (\Sigma)$), масові сили відсутні ($\mathbf{F}_* = 0, \forall \mathbf{r} \in (V)$).

Вважаємо, що тіло контактує з вакуумом, тому: $\mu'_\pi = 0, \forall \mathbf{r} \in (\Sigma)$. Тоді з виразу (11) за відсутності зовнішньої дії на тіло отримаємо таке інтегральне співвідношення для внутрішньої енергії

$$\int_{(V)} U dV = -\frac{1}{2} \rho_0 \mu'_{\pi 0} \int_{(\Sigma)} \mathbf{n} \cdot \pi_m d\Sigma. \quad (12)$$

Права частина цієї рівності визначає поверхневу енергію U_Σ [Дж/м²], під якою розуміємо роботу [Дж], необхідну для утворення одиниці площі поверхні [м²], шляхом поділу середовища вздовж поверхні (Σ) на дві частини. Зазначимо, що у кристалічних тілах поверхнева енергія відрізняється від поверхневого натягу, під яким розуміють роботу, необхідну для розширення існуючої поверхні на таку ж величину [14, 15]. Поверхневий натяг іноді означають як тангенціальні зусилля [Н] у приповерхневому шарі, віднесені до одиниці довжини [м]. Фізично відмінність між поверхневою енергією та натягом пояснюють тим, що умови взаємодії атомів у приповерхневих областях відрізняються від таких в об'ємі [15].

Отож, у межах градієнтної теорії пружності, що ґрунтується на врахуванні у модельному описі процесів деформування та локального зміщення маси, поверхнева енергія деформації U_Σ визначається співвідношенням

$$U_\Sigma = -\frac{1}{2}\rho_0\mu'_{\pi_0}\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\pi}_m\Big|_{\mathbf{r}\in(\Sigma)} = -\frac{1}{2}\mu'_{\pi_0}\mathbf{n}\cdot\mathbf{\Pi}_m\Big|_{\mathbf{r}\in(\Sigma)}. \quad (13)$$

Згідно формули (13) поверхневу енергію деформації визначає потенціал μ'_{π_0} безмежного середовища та поверхнєве значення проекції вектора локального зміщення маси $\mathbf{\Pi}_m = \rho_0\boldsymbol{\pi}_m$ на нормаль до поверхні (Σ). Зазначимо, що у межах градієнтної теорії діелектриків [9] Міндлін для обчислення поверхневої енергії деформації та поляризації твердих діелектричних тіл отримав формулу

$$U_\Sigma = \frac{1}{2}\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{b}}^0\cdot\mathbf{P}\Big|_{\mathbf{r}\in(\Sigma)}. \quad (14)$$

Тут $\hat{\mathbf{b}}^0$ — тензорна характеристика матеріалу, пов'язана з градієнтом вектора поляризації \mathbf{P} , яким розширено простір параметрів стану у межах градієнтної теорії діелектриків [9]. Однак формула (13) загальніша, оскільки область застосовності формули (14) — поляризовані тіла, тоді як співвідношення (13) визначає поверхневу енергію у довільних пружнодеформованих тілах, у тому числі й поляризованих.

2. Поверхнева енергія півпростору

Обчислимо поверхневу енергію у кристалі кубічної симетрії. З цією метою розглянемо рівноважний стан півбезмежного кристалічного тіла (область $x \geq 0$), вільна поверхня $x = 0$ якого співпадає з кристалографічною гранню (100).

У рівняннях стану (5)-(7) для кубічно-симетричних кристалів слід покласти

$$C_{ijkl} = (C_{11} - C_{12} - 2C_{44})\delta_{ijkl} + C_{12}\delta_{ij}\delta_{kl} + C_{44}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}), \\ \hat{\mathbf{g}}^{(3)} = 0, \quad \boldsymbol{\gamma}^p = 0, \quad \alpha_{ij}^p = \gamma_p\delta_{ij}, \quad \chi_{ij}^m = \chi_m\delta_{ij}, \quad (15)$$

де C_{11} , C_{12} , C_{44} — сталі; δ_{ij} — символ Кронеккера; δ_{ijkl} дорівнюють одиниці, якщо всі індекси однакові, та нулеві — в інших випадках.

Якщо у рівняння рівноваги та балансу наведеної маси (1) підставити фізичні (5)-(7) і геометричні (3) співвідношення та врахувати формули (15), то для знаходження функцій $\mathbf{u} = (u(x), 0, 0)$ та $\tilde{\mu}'_{\pi} = \tilde{\mu}'_{\pi}(x)$ одержимо систему рівнянь

$$\tilde{K} \frac{d^2 u}{dx^2} - K \frac{\alpha_p}{d_p} \frac{d \tilde{\mu}'_{\pi}}{dx} = 0, \quad \frac{d^2 \tilde{\mu}'_{\pi}}{dx^2} - \lambda_{\mu}^2 \tilde{\mu}'_{\pi} = \lambda_{\mu}^2 \frac{K \alpha_p}{\rho_0} \frac{du}{dx}. \quad (16)$$

Тут $\lambda_{\mu}^2 = \frac{1}{d_p \chi_m}$, $\tilde{K} = K + \frac{4}{3} G - \frac{K^2 \alpha_p^2}{\rho_0 d_p}$, $K = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$, $G = C_{44}$, $\alpha_p = \gamma_p / K$.

До цієї системи слід долучити умову обмеженості розв'язку у разі $x \rightarrow +\infty$ і такі крайові умови

$$\tilde{K} \frac{du}{dx} - K \frac{\alpha_p}{d_p} \tilde{\mu}'_{\pi} = 0, \quad \tilde{\mu}'_{\pi} = -\mu'_{\pi 0} \quad \text{на поверхні } x = 0. \quad (17)$$

Перше із співвідношень системи (17) відповідає відсутності на поверхні тіла нормальних напружень, а друге — рівності нулю абсолютного значення потенціалу μ'_{π} (вважаємо, що тіло контактує з вакуумом). Розв'язок задачі (16), (17), що задовольняє умові обмеженості на безмежності, має вигляд

$$u(x) = \mu'_{\pi 0} \frac{K \alpha_p}{\tilde{K} d_p \lambda} e^{-\tilde{\lambda} x}, \quad \tilde{\mu}'_{\pi}(x) = -\mu'_{\pi 0} e^{-\tilde{\lambda} x}, \quad (18)$$

де $\tilde{\lambda}^2 = \lambda_{\mu}^2 (1 + \mathfrak{M})$, $\mathfrak{M} = K^2 \alpha_p^2 / (\tilde{K} \rho_0 d_p)$.

Відповідно для єдиної ненульової компоненти тензора деформації маємо

$$e_{xx}(x) = -\mu'_{\pi 0} \frac{K \alpha_p}{\tilde{K} d_p} e^{-\tilde{\lambda} x}. \quad (19)$$

Наслідком розриву зв'язків між атомами у результаті формування поверхні тіла є її деформування: $e_{xx}(0) = -\mu'_{\pi 0} K \alpha_p / \tilde{K} d_p$. Із віддаленням від поверхні $x = 0$ тіла деформація спадає згідно експоненціального закону зі сталою зникання $\tilde{\lambda}$. Для ненульових компонент σ_{yy} , σ_{zz} , π_m тензора напружень $\hat{\sigma}$ та вектора π_m на основі рівнянь стану (5), (7) і формул (18), (19) отримаємо

$$\sigma(x) \equiv \sigma_{yy}(x) = \sigma_{zz}(x) = \sigma_* e^{-\tilde{\lambda} x}, \quad \pi_m(x) = -\mu'_{\pi 0} \tilde{\lambda} \chi_m e^{-\tilde{\lambda} x}. \quad (20)$$

Тут $\sigma_* = 2GK\alpha_p \mu'_{\pi 0} / \tilde{K} d_p$ — поверхневі напруження.

Напруження σ_{yy} і σ_{zz} досягають максимальних значень σ_* на поверхні $x = 0$ півпростору, далі, з віддаленням від неї, у вузькій приповерхневій області

$0 < x < d$ вони стрімко спадають, прямуючи до нуля. Величина $l_* = \tilde{\lambda}^{-1}$ — характеристна віддаль задачі: на віддалі $x = \tilde{\lambda}^{-1}$ від поверхні деформація та напруження зменшуються в e раз. Для кристалів хлористого калію з використанням експериментально встановленої залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів зерен люмінофора [16] встановлено, що $d \approx 9 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 9 \text{ Нм}$ [17]. Параметр ґратки для хлористого калію є $6,292 \text{ \AA}$, таким чином область приповерхневої неоднорідності охоплює порядку 14-15 періодів незбуреної ґратки.

Виходячи зі співвідношень (13) і (20), для обчислення макроскопічного значення поверхневої енергії маємо формулу

$$U_{\Sigma}^{\infty} = -\frac{\rho_0}{2l_*} \mu'_{\pi 0}{}^2 \chi_m. \quad (21)$$

Отже, питома поверхнева енергія масивного взірця обернено пропорційна подвоєній характерній віддалі l_* , прямо пропорційна густині ρ_0 матеріалу, параметру χ_m і квадрату потенціалу $\mu'_{\pi 0}$ (значенню потенціалу μ'_{π} у безмежному середовищі).

3. Масштабний ефект поверхневої енергії

Розв'язок системи рівнянь (16) для шару $-l \leq x \leq l$ із вільними межами ($\mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}|_{x=\pm l} = 0$, $\tilde{\mu}'_{\pi}(\pm l) = -\mu'_{\pi 0}$) має вигляд

$$u(x) = -\mu'_{\pi 0} \frac{K \alpha_{\rho}}{\tilde{K} d_{\rho} \tilde{\lambda}} \frac{\text{sh}(\tilde{\lambda} x)}{\text{ch}(\tilde{\lambda} l)}, \quad \tilde{\mu}'_{\pi}(x) = -\mu'_{\pi 0} \frac{\text{ch}(\tilde{\lambda} x)}{\text{ch}(\tilde{\lambda} l)}. \quad (22)$$

Згідно формул (3), (22) поверхні $x = \pm l$ шару є деформовані $e_{xx}(\pm l) = -\mu'_{\pi 0} K \alpha_{\rho} / \tilde{K} d_{\rho}$. Відповідно тангенціальні напруження σ_{yy} , σ_{zz} і проекція π_m вектора локального зміщення маси на вісь Ox визначаються співвідношеннями

$$\sigma(x) \equiv \sigma_{yy}(x) = \sigma_{zz}(x) = \sigma_* \frac{\text{ch}(\tilde{\lambda} x)}{\text{ch}(\tilde{\lambda} l)}, \quad \pi_m = \mu'_{\pi 0} \tilde{\lambda} \chi_m \frac{\text{sh}(\tilde{\lambda} x)}{\text{ch}(\tilde{\lambda} l)}. \quad (23)$$

На рис. 1 показано розподіл напружень σ/σ_* у шарах різної товщини ($l = 3l_*$; $5l_*$; $10l_*$; $30l_*$ криві 1-4 відповідно). Бачимо, що товщина шару не впливає на величину поверхневих напружень $\sigma(\pm l) = \sigma_*$, але впливає на характер розподілу напружень всередині тіла. У товстих тілах (криві 3 та 4 на рис. 1) глибинні області ненавантажені ($\sigma(0) = 0$), однак, із наближенням до поверхонь $x = \pm l$ тіла у вузькій приповерхневій області напруження стрімко зростають, досягаючи значення σ_* . Натомість у півках, півтовщини яких не перевищують

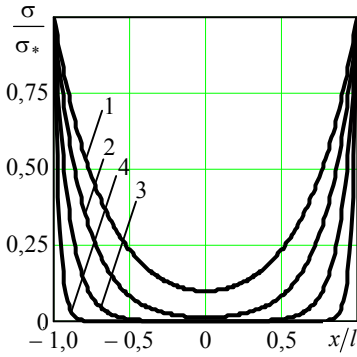


Рис. 1. Розподіл напружень у шарах різної товщини

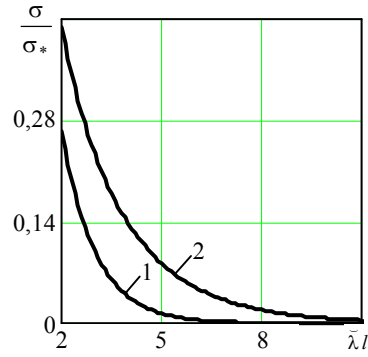


Рис. 2. Залежність напружень у перерізах $x = 0, x = l^*/2$ від товщини шару

область приповерхневої неоднорідності: $l < d$ (l порядку кількох характерних віддалей матеріалу), реалізується неоднорідний розподіл напружень у всій плівці (криві 1, 2 на рис. 1). Такі плівки далі називатимемо тонкими. У тонких плівках відсутня об'ємна (материнська) фаза. Серединні області плівок, півтовщини яких $l < 7l_*$, є напружені: $\sigma(0) = \sigma_*/ch(l/l_*)$. Зменшення товщини таких шарів призводить до збільшення рівня напружень у поперечному перерізі плівки (див. рис. 2, де криві 1, 2 ілюструють вплив товщини шару на величину напружень σ/σ_* у перерізах $x = 0$ та $x = 0,5l_*$ відповідно).

На основі співвідношень (13), (23) для поверхневої енергії U_Σ^{uu} у шарі маємо

$$U_\Sigma^{uu} = -\frac{\rho_0}{2l_*} \chi_m \mu_{\pi 0}'^2 \operatorname{th}\left(\frac{l}{l_*}\right) = U_\Sigma^\infty \operatorname{th}(\tilde{\lambda}l). \quad (24)$$

Поверхнева енергія у шарах, півтовщини яких $l \gg 4l_*$, співпадає із макроскопічним значенням поверхневої енергії U_Σ^∞ . Поверхнева енергія у шарах, товщина яких не перевищує $8l_*$ (тонкі плівки), залежить від товщини плівки: з її зменшенням абсолютне значення U_Σ^{uu} теж зменшується пропорційно функції $\operatorname{th}(l/l_*)$ (див. рис. 3). Залежність поверхневої енергії від товщини можна вважати лінійною для плівок завтовшки у дві-три характерні віддалі. Отже, співвідношення (24) описує масштабний ефект поверхневої енергії у тонких плівках.

Зазначимо, що виходячи із формули (24) можна запропонувати таку схему для визначення параметра $\tilde{\lambda}$: знаючи відношення поверхневої

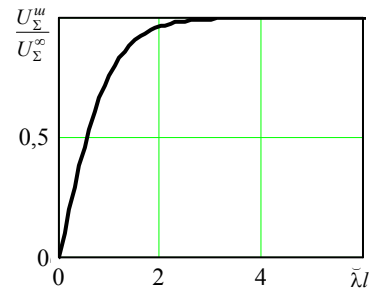


Рис. 3. Залежність поверхневої енергії від товщини плівки

енергії U_{Σ}^n у тонкій плівці, завтовшки $2l_0$, до поверхневої енергії U_{Σ}^{∞} у масивному взірці з цього ж матеріалу, на основі формули

$$\tilde{\lambda} = \frac{1}{l_0} \operatorname{arcth} \left(\frac{U_{\Sigma}^n}{U_{\Sigma}^{\infty}} \right) \quad (25)$$

обчислюємо значення параметра $\tilde{\lambda}$ та характерну віддаль $l_* = \tilde{\lambda}^{-1}$.

Значення U_{Σ}^{∞} та U_{Σ}^n для твердих тіл доступні з наукової літератури, зокрема, їх можна знайти в роботах [11, 17] та ін. Для кристалів NaCl, кристалічна структура яких відповідає простій кубічній ґратці, згідно праці [11] поверхневий натяг масивного взірця та взірця завтовшки $2l_0 = 0,564 \cdot 10^{-9}$ м відповідно ϵ : 0,147 Н/м та 0,095 Н/м. Відтак, на основі формули (25) встановлюємо, що $\tilde{\lambda}^{NaCl} = 0,273 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$, а $l_*^{NaCl} = 0,367 \cdot 10^{-9}$ м. Для кристалів KCl поверхневий натяг масивного взірця та взірця завтовшки $2l_0 = 0,629 \cdot 10^{-9}$ м ϵ : 0,117 Н/м та 0,058 Н/м. Таким чином, для хлористого калію маємо: $\tilde{\lambda}^{KCl} = 0,173 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$, $l_*^{KCl} = 0,578 \cdot 10^{-9}$ м.

4. Вплив кривизни поверхні на поверхневу енергію

Вивчимо вплив геометрії поверхні на поверхневу енергію. З цієї метою розглянемо рівноважний стан вільного від зовнішньої дії безмежного циліндра, який у циліндричній системі координат (r, φ, z) займає область $r \leq R$ (вісь z співпадає з віссю циліндра). Вважаємо, що поверхня $r = R$ вільна від зовнішнього навантаження. Область $r > R$ описуємо у наближенні вакууму.

Задача характеризується центральною симетрією, тому $\mathbf{u} = (u_r(r), 0, 0)$, $\tilde{\mu}'_{\pi} = \tilde{\mu}'_{\pi}(r)$, $e_{rr} = du_r/dr$, $e_{\varphi\varphi} = u_r/r$. Решта компонент тензора деформації дорівнюють нулеві. Для знаходження компоненти переміщення u_r і потенціалу $\tilde{\mu}'_{\pi}$ у центрально-симетричних кубічних кристалах маємо рівняння

$$\frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{d(ru_r)}{dr} - \frac{K\alpha_{\rho}}{\tilde{K}d_{\rho}} \tilde{\mu}'_{\pi} \right] = 0, \quad \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\tilde{\mu}'_{\pi}}{dr} \right) - \lambda_{\mu}^2 \tilde{\mu}'_{\pi} = \lambda_{\mu}^2 \frac{K\alpha_{\rho}}{r\rho_0} \frac{d(ru_r)}{dr}. \quad (26)$$

Крайові умови задачі запишемо так:

$$\sigma_{rr}(R) = \sigma_{r\varphi}(R) = \sigma_{rz}(R) = 0, \quad \tilde{\mu}'_{\pi}(R) = -\mu'_{\pi 0}. \quad (27)$$

Розв'язок задачі (26), (27), що задовольняє умові обмеженості шуканих полів у разі $r = 0$, має вигляд

$$\begin{aligned}
 u_r(r) &= \mu'_{\pi 0} \frac{K \alpha_\rho}{\tilde{\lambda} \tilde{K} d_\rho} \left[(\mathfrak{M}Q - 1) \frac{I_1(\tilde{\lambda}r)}{I_0(\tilde{\lambda}R)} + \frac{Q}{2} \tilde{\lambda}r \right], \\
 \tilde{\mu}'_\pi(r) &= \mu'_{\pi 0} \left[(\mathfrak{M}Q - 1) \frac{I_0(\tilde{\lambda}r)}{I_0(\tilde{\lambda}R)} - \mathfrak{M}Q \right].
 \end{aligned}
 \tag{28}$$

Тут $I_0(r)$ та $I_1(r)$ — модифіковані функції Бесселя першого роду нульового та першого порядків відповідно (функції Макдональда),

$$Q = \frac{2GI_1(\tilde{\lambda}R)}{(K + G/3)\tilde{\lambda}RI_0(\tilde{\lambda}R) + 2G\mathfrak{M}I_1(\tilde{\lambda}R)}.$$

Для вектора локального зміщення маси на основі (7), (15), (28) запишемо

$$\pi_m = -\mu'_{\pi 0} \tilde{\lambda} \chi_m (\mathfrak{M}Q - 1) \frac{I_1(\tilde{\lambda}R)}{I_0(\tilde{\lambda}R)}.
 \tag{29}$$

Грунтуючись на співвідношеннях (13) і (29), одержимо вираз для визначення поверхневої енергії U_Σ^u у безмежному циліндрі

$$U_\Sigma^u = \frac{1}{2} \rho_0 \mu_{\pi 0}'^2 \tilde{\lambda} \chi_m (\mathfrak{M}Q - 1) \frac{I_1(\tilde{\lambda}R)}{I_0(\tilde{\lambda}R)}.
 \tag{30}$$

Бачимо, що поверхнева енергія у тілі циліндричної геометрії залежить від кривизни поверхні. Врахувавши формулу, що визначає макроскопічне значення (21) поверхневої енергії у тілі з плоскими межами, надамо співвідношенню (30) вигляду

$$U_\Sigma^u = U_\Sigma^\infty \frac{(K + G/3)\tilde{\lambda}RI_1(\tilde{\lambda}R)}{(K + G/3)\tilde{\lambda}RI_0(\tilde{\lambda}R) + 2G\mathfrak{M}I_1(\tilde{\lambda}R)}
 \tag{31}$$

Якщо у вираз (31) підставити асимптотичні подання $I_0(\tilde{\lambda}R) \approx e^{\tilde{\lambda}R}/\sqrt{2\pi\tilde{\lambda}R}$, $I_1(\tilde{\lambda}R) \approx e^{\tilde{\lambda}R}/\sqrt{2\pi\tilde{\lambda}R}$ функцій Макдональда для великих значень їх аргументу [18], то отримаємо

$$U_\Sigma^u \approx U_\Sigma^\infty \left(1 + \frac{2G\mathfrak{M}}{(K + G/3)\tilde{\lambda}R} \right)^{-1} \approx U_\Sigma^\infty \left(1 - \frac{2G\mathfrak{M}}{(K + G/3)\tilde{\lambda}R} \right).
 \tag{32}$$

Згідно цієї формули зі зменшенням кривизни поверхні поверхнева енергія теж зменшується. Зазначимо, що співвідношення (32) співпадає з формулою Толмена [7]:

$$U_{\Sigma} = U_{\Sigma}^{\infty} \left(1 + \frac{2\delta}{R}\right)^{-1} \approx U_{\Sigma}^{\infty} \left(1 - \frac{2\delta}{R}\right), \quad (R \gg \delta), \quad (33)$$

що враховує поправку на кривизну поверхні до макроскопічного значення поверхневої енергії U_{Σ}^{∞} у тілі з плоскими межами (δ — стала Толмена). Порівнюючи формули (32) та (33), бачимо, що сталій Толмена відповідає такий комплекс характеристик теорії градієнтної пружності, що враховує локальне зміщення маси:

$$\delta = \frac{\mathfrak{M}Gl_*}{(K + G/3)}. \quad (34)$$

Формулу (34) можна використати для оцінки знаку та значення сталої Толмена на основі відомих значень модулів стиску та зсуву K , G , характерної віддалі l_* та параметра \mathfrak{M} .

У наближенні малих значень $\tilde{\lambda}R$, для яких справджуються такі асимптотичні подання функцій Макдональда: $I_0(\tilde{\lambda}R) \approx 1$, $I_1(\tilde{\lambda}R) \approx \frac{1}{2}\tilde{\lambda}R$ [18], формула (31) набуває вигляду

$$U_{\Sigma}^u \approx U_{\Sigma}^{\infty} \frac{\tilde{\lambda}R}{2} \left(1 - \frac{G\mathfrak{M}}{K + G/3}\right). \quad (35)$$

Отже, для малих значень $\tilde{\lambda}R$ залежність поверхневої енергії від радіуса є лінійна. Відтак, співвідношення (35) узгоджується з іншою відомою формулою — формулою Русанова [8]: $U_{\Sigma} = U_{\Sigma}^0 R$, яка постулює лінійну (з коефіцієнтом пропорційності U_{Σ}^0) залежність поверхневої енергії малої частинки від її радіуса. У нашому випадку $U_{\Sigma}^0 = \frac{1}{2}U_{\Sigma}^{\infty}\tilde{\lambda} \left(1 - \frac{G\mathfrak{M}}{K + G/3}\right)$.

Таким чином, співвідношення (31) у граничних випадках узгоджується з формулами Толмена та Русанова, однак є загальнішим від них, оскільки дозволяє аналізувати залежність поверхневої енергії від кривизни поверхні для довільних значень R , тоді як формула Толмена стосується об'єктів із $R \gg \delta$, а формулу Русанова можна використовувати лише до малих (нано)об'єктів.

Висновки. У межах градієнтного типу теорії пружності, яка ґрунтується на врахуванні в модельному описі процесів деформування та локального зміщення маси, показано, що наслідком руйнування зв'язків між сусідніми атомами по інший бік поверхні є «збурений» рівноважний стан атомів (молекул) щодо стану таких в об'ємній фазі. За певної товщини наноплівки об'ємна фаза у них відсутня. Тоді на згаданий рівноважний «збурений» стан приповерхневих атомів впливають не атоми об'ємної фази, як у масивних взірцях, а атоми сусідніх приповерхневих областей, стан яких теж збурений. Наслідком цього є специфічні характеристики та властивості нанооб'єктів, зокрема масштабний ефект поверхневої енергії.

Показано, що поверхнева енергія деформівних тіл визначається поверхневим значенням проекції на нормаль до поверхні вектора локального зміщення маси. Записано формулу для поверхневої енергії, що дозволяє визначити вплив на неї товщини плівки, а також аналізувати вплив кривизни поверхні для довільних значень зміни кривизни. З отриманих результатів, як частковий випадок, для поверхневої енергії одержано формули Толмена та Русанова. З використанням експериментальних даних оцінено значення характерної віддалі l^* для кристалів хлористого натрію та хлористого калію.

Література

- [1] Хоконов Х. Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Кишинев: Штиинца, 1974. — С. 190-261.
- [2] Kumikov V. K., Khokonov Kh. B. On the measurement of surface free energy and surface tension of solid // J. Appl. Phys. — 1983. — Vol. 54, Issue 3. — P. I346-I350.
- [3] Кармоков А. М., Шебзухов А. А. Межфазная энергия и межфазное натяжение на границе раздела твердых фаз (эксперимент). Методические указания. — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2001. — 38 с.
- [4] Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках: под ред. Н. Т. Гладких / Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь и др. — Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. — 276 с.
- [5] Чуїко М. М., Витвицька Л. А., Витвицький З. Я. Аналіз особливостей вимірювання поверхневого натягу твердих тіл // Методи та прилади контролю якості. — 2008. — № 20. — С. 36-40.
- [6] Юров В. М., Ибраев Н. Х., Гученко С. А. Экспериментальное определение поверхностного натяжения наночастиц и нанопленок // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2011. — № 1/3. — С. 334-338.
- [7] Tolman R. C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. — 1949. — Vol. 17, Issue 3. — P. 333-337.
- [8] Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Ленинград: Химия, 1967. — 346 с.
- [9] Mindlin R. D. Polarization gradient in elastic dielectrics // Int. J. Solids and Struct. — 1968. — Vol. 4. — P. 637-642.
- [10] Askar A., Lee P. C. Y., Cakmak A. S. The effect of surface curvature and discontinuity on the surface energy density and other induced fields in elastic dielectrics with polarization gradient // Int. J. Solids and Struct. — 1971. — Vol. 7, Issue 5. — P. 523-537.
- [11] О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы / Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, А. Н. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2007. — Т. 9, № 3, — С. 255-260.
- [12] Математичне моделювання термомеханічних процесів у пружних тілах із врахуванням локального зміщення маси / Я. Й. Бурак, С. Я. Чапля, В. Ф. Кондрат, О. Р. Грицина // Доповіді НАН України. — 2007. — № 6. — С. 45-49.
- [13] Бурак Я., Кондрат В., Грицина О. Основи локально градієнтної теорії діелектриків. — Ужгород: Поліграфцентр «Ліра», 2011. — 208 с.
- [14] Shuttleworth R. The surface tension of solids // Proc. Phys. Soc. A. — 1950. — Vol. 63. — P. 444-457.
- [15] Гегузин Я. Е., Гончаренко Н. Н. Поверхностная энергия и процессы на поверхности твердых тел // Успехи физически наук. — 1962. — Т. LXXVI, вып. 2. — С. 283-328.
- [16] Введение в радиационную физико-химию поверхности щелочно-галлоидных кристаллов / А. Б. Александров, Э. Д. Алукер, И. А. Васильев и др. — Рига: Зинатне, 1989. — 244 с.
- [17] Поверхностное натяжение твердых тел, малых частиц и тонких пленок / В. М. Юров, В. С. Портнов, Н. Х. Ибраев, С. А. Гученко // Успехи современного естествознания. Физико-математические науки. — 2011. — № 11. — С. 55-58.
- [18] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). — Москва: Наука, 1974. — 832 с.

Determination of solids surface energy

Olha Hrytsyna

The formula for the calculation of the solids surface energy have been obtained using the relations of unlocal (gradient type) theory of elasticity which takes into account the processes of deformation and local displacement of mass. The surface energy of the semi-infinite centro-symmetric cubic crystal, the plate and an infinite solid cylinder has been calculated. It is shown that the obtained relations describe the size effect of the surface energy in thin films. The effect of a surface curvature on surface energy has been analyzed. The relationship of obtained results and Tolmen's and Rusanov's formulas has been studied.

Определение поверхностной энергии твердых тел

Ольга Грицина

Исходя из соотношений нелокальной (градиентного типа) теории упругости, учитывающей в модельном описании процессы деформирования и локального смещения массы, получено выражение для вычисления поверхностной энергии деформируемых тел. Определена поверхностная энергия полуограниченного кристалла кубической симметрии, плоского слоя и безграничного сплошного цилиндра. Показано, что полученные соотношения описывают масштабный эффект поверхностной энергии в тонких пленках. Проанализировано влияние кривизны поверхности на поверхностную энергию. Установлена связь полученных результатов с формулами Толмена и Русанова.

Представлено професором В. Чекуріним

Отримано 14.05.13