

В. Р. БЕЛОСЛУДОВ, В. М. НАБУТОВСКИЙ

**ЗАВИСЯЩИЕ ОТ РАЗМЕРА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ ДОБАВКИ
К КОЭФФИЦИЕНТУ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ**

(Представлено академиком А. В. Николаевым 19 VIII 1974)

Термодинамика малых частиц определяется ван-дер-ваальсовыми силами, подобно тому, как это имеет место для тонких пленок ⁽¹⁾. В результате должны возникнуть сильные зависимости от размеров частиц в области размеров, сравнимых с характерной для спектра поглощения данного вещества длиной волны λ_0 .

1. На основании общей теории ван-дер-ваальсовых сил, развитой в работе ⁽¹⁾, вычислим термодинамические величины сферической частицы радиуса R с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_2(\omega)$, погруженной в среду с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_1(\omega)$. Химический потенциал и тензор натяжения в среде $\mu(\rho, T)$, σ_{ij} представим в виде *

$$\mu(\rho, T) = \mu_0(\rho, T) + \sigma/\rho, \quad \sigma_{ij} = -\delta_{ij}[p_0(\rho, T) + \sigma] + \sigma'_{ij}, \quad (1)$$

где $\mu_0(\rho, T)$, $p_0(\rho, T)$ — химический потенциал и давление, как функции плотности ρ и температуры T , без учета ван-дер-ваальсовых сил, σ'_{ij} , σ — члены, связанные с флуктуационным полем и выражаемые через температурную функцию Грина электромагнитного поля в среде $D_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \xi_n)$ (точнее через разность функций Грина неоднородной и однородной сред ⁽¹⁾):

$$\sigma'_{ij} = -\frac{T}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \epsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) \left[D_{ij}^E - \frac{1}{2} \delta_{ij} D_{ll}^E \right] + D_{ij}^H - \frac{1}{2} \delta_{ij} D_{ll}^H \right\}; \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \rho \frac{\partial \epsilon(\mathbf{r}, i\xi_n)}{\partial r} D_{ll}^E, \quad (3)$$

где

$$D_{ij}^E = -\xi_n^2 D_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \xi_n), \quad D_{ij}^H = \text{rot}_i \text{rot}_{jm}' D_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \xi_n), \quad \xi_n = 2\pi n T.$$

На границе раздела шарика и среды должны выполняться условия механического и термодинамического равновесия

$$p_{01}(\rho_1, T) + \sigma_1 - \sigma'_{rr1} = p_{02}(\rho_2, T) + \sigma_2 - \sigma'_{rr2} - \frac{2\alpha_0}{R}; \quad (4)$$

$$\mu_{01}(\rho_1, T) + \sigma/\rho = \mu_{02}(\rho_2, T) + \sigma/\rho; \quad (5)$$

здесь α_0 — коэффициент поверхностного натяжения без учета ван-дер-ваальсовых сил, индексы 1 и 2 относятся к среде и шарiku соответственно.

Из уравнений (4) и (5) найдем ван-дер-ваальсову добавку к химическому потенциалу шарика

$$\Delta\mu = \frac{2\alpha}{(\rho_2 - \rho_1)R}, \quad \alpha = \alpha_0 + \frac{R}{2}(\sigma'_{rr2} - \sigma'_{rr1}). \quad (6)$$

* Всюду, кроме окончательных формул, положим $\hbar=c=1$, температура измеряется в энергетических единицах.

Таким образом, учет флуктуационного электромагнитного поля сводится к изменению коэффициента поверхностного натяжения и для вычисления добавки нужно найти $D_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \xi_n)$.

2. Уравнение, определяющее функцию Грина, имеет вид

$$\{\varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) \xi_n^2 \delta_{ij} + \text{rot}_{im} \text{rot}_{mj}\} D_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \xi_n) = -4\pi\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \delta_{ij}. \quad (7)$$

Граничные условия на сферической границе раздела: непрерывность компонент $D_{\theta j}$, $D_{\varphi j}$ и $\text{rot}_{\theta i} D_{ij}$, $\text{rot}_{\varphi i} D_{ij}$ (r, θ, φ — сферические координаты).

Для решения уравнения (7) разложим $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \delta_{ij}$, $D_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \xi_n)$ по фундаментальным векторным функциям шара $M_{lm}(kr)$, $N_{lm}(kr)$ и $L_{lm}(kr)$ (2), которые являются собственными функциями оператора в правой части (7). При выполнении интегрирования по k коэффициенты в разложении D_{ij} при L обращаются в 0. Учитывая граничные условия, найдем функцию Грина в виде разложения по векторным функциям M, N . Имея в виду, что нас будет интересовать лишь функция Грина при $r=r'$, выпишем $D_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \xi_n)$ при $r, r' < R$.

$$D_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \xi_n) = \sum_{l,m} \frac{4\pi i k_2 h(z_2)}{\gamma_{lm} j(z_2)} \{Q_2(\xi) M_{ilm}(k_2 r) M_{jlm}(k_2 r') + Q_2(\xi^{-1}) N_{ilm}(k_2 r) N_{jlm}(k_2 r')\}, \quad (8)$$

где

$$Q_2(\xi) = -\frac{\xi\varphi(z_1) - \varphi(z_2)}{\xi\varphi(z_1) - \psi(z_2)}, \quad z_{1,2} = k_{1,2}R, \quad k_{1,2} = -i\xi_n \varepsilon_{1,2}^{1/2}(i\xi_n),$$

$$\xi = \frac{k_1}{k_2}, \quad \gamma_{lm} = \frac{4\pi l(l+1)(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!}, \quad \varphi(z) = \frac{d \ln(zh(z))}{dz},$$

$$\psi(z) = \frac{d \ln(zj(z))}{dz}, \quad h(z) = \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{1/2} H_{l+1/2}^{(2)}(z), \quad j(z) = \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{1/2} J_{l+1/2}(z),$$

$J_{l+1/2}(z)$, $H_{l+1/2}^{(2)}(z)$ — функция Бесселя и функция Ханкеля 2 рода от мнимого аргумента.

При $r, r' > R$ выражения для D_{ij} получаются из (8) путем замены во всех выражениях функций $j(z) \rightarrow h(z)$, $h(z) \rightarrow j(z)$ и индексов $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$.

2. Воспользовавшись (8), (2) и (3), получаем для коэффициента поверхностного натяжения

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{iTR}{8\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left\{ k_1^3 j(z_2) h(z_1) \frac{d\varphi(z_1)}{dz_1} [Q_1(\xi) + Q_1(\xi^{-1})] - k_2^3 j(z_2) h(z_2) \frac{d\psi(z_2)}{dz_2} [Q_2(\xi) + Q_2(\xi^{-1})] \right\}, \quad (9)$$

где Q_1 получается из Q_2 описанной выше заменой.

Выражение (9) логарифмически расходится при суммировании по l . Эта расходимость связана со ступенчатой аппроксимацией диэлектрической постоянной и приводит к перенормировке константы α_0 в α_∞ путем вычитания из (9) ван-дер-ваальсовой части при $R \rightarrow \infty$.

При $R \leq 10^{-4}$ см влиянием температуры можно пренебречь, т.е. в (9) вместо суммирования по n перейти к интегрированию (см. (1)) и в случае $R \ll \lambda_0$ выражение (9) представимо в виде

$$\frac{\alpha}{\alpha_\infty} = 1 + A \ln \frac{R_1}{R}, \quad (10)$$

где

$$A = \int_0^{\infty} f(\xi) d\xi, \quad f(\xi) = \frac{\hbar \xi^2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 \alpha_{\infty}^{-1}}{16\pi^2 c^2 (\varepsilon_2 + \varepsilon_1)},$$

$$\ln R_1 = A^{-1} \int_0^{\infty} \frac{d\xi f(\xi)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \left[\varepsilon_1 \ln \frac{\varepsilon_1^{1/2} \xi}{c} - \varepsilon_2 \ln \frac{\varepsilon_2^{1/2} \xi}{c} \right], \quad \varepsilon_{1,2} \equiv \varepsilon_{1,2}(i\xi).$$

Приведем некоторые численные оценки. При $\alpha_{\infty} = 30$ эрг/см², $\lambda_0 = 10^{-5}$ см получим $A \sim 10^{-2}$, $R_1 \sim 10^{-5}$ см и, если $R = 10^{-7}$ см, второй член (10) дает поправку $\sim 10\%$.

В случае $R \gg \lambda_0$, разложение для α имеет вид

$$\frac{\alpha}{\alpha_{\infty}} = 1 + \frac{R_0'}{R} + \frac{B}{R^2} + \dots \quad (11)$$

Константы R_0' , B представляют собой интегралы от некоторых функций, зависящих от ε_1 , ε_2 и не зависящих от R . Эти функции без труда находят-ся из (9), однако из-за громоздкости мы их здесь не выписываем.

Формулы (10) и (11) показывают, что обычное феноменологическое разложение коэффициента поверхностного натяжения по степеням R^{-1} справедливо лишь при $R \gg \lambda_0$.

Вычисленные нами добавки выражаются через экспериментально измеримые спектры поглощения веществ и важны для понимания многих свойств мелкодисперсных систем (зародышеобразование, энергия диспергирования, теплоемкость) в зависимости от степени дисперсии.

Авторы благодарят проф. Л. П. Питаевского за внимание к работе и указание на возможность устранения расходимости в α путем перенормировки.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
12 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, УФН, т. 73, в. 3, 381 (1964). ² Дж. Д. Стреттон, Теория электромагнетизма, М., 1948.