

К поверхностному натяжению между жидкостью и ее паром можно применить качественно закон соответственных состояний (§ 84). В духе этого закона следует ожидать, что безразмерное отношение α к составленной из критических температуры и давления величине с размерностью $\text{эрг}/\text{см}^2$ будет универсальной функцией от приведенной температуры $T/T_{\text{кр}}$:

$$\frac{\alpha}{(T_{\text{кр}} P_{\text{кр}}^2)^{1/3}} = f\left(\frac{T}{T_{\text{кр}}}\right) \quad (154,9)$$

(при температурах, существенно ниже критической, это отношение равно примерно 4).

В критической точке жидкая и газообразная фазы становятся тождественными, поверхность раздела между ними перестает существовать и коэффициент поверхностного натяжения должен обратиться в нуль. Основываясь на представлениях флуктуационной теории критической точки, можно выразить закон этого обращения в нуль в терминах введенных в § 148 критических индексов.

По мере приближения к критической точке ширина переходного слоя между обеими фазами возрастает, приобретая макроскопические размеры. В достаточной близости к критической точке эта ширина должна быть порядка величины корреляционного радиуса флуктуаций r_c . Для того чтобы получить поверхностное натяжение, достаточно умножить теперь ширину r_c на характерную величину плотности термодинамического потенциала, точнее — его сингулярной части, связанной с критическими явлениями. Эта плотность $\propto (-t)^{2-\alpha}$ (см. примечание на стр. 559)¹⁾. Таким образом, коэффициент поверхностного натяжения $\propto r_c (-t)^{2-\alpha}$; заметив, что $r_c \propto (-t)^{-\nu}$ согласно (148,6) и что $2-\alpha = \nu d = 3\nu$ согласно (149,2), находим окончательно

$$\alpha \propto (T_{\text{кр}} - T)^{2\nu} \quad (154,10)$$

(B. Widom, 1965). Фактически $2\nu \approx 1,3^2$).

§ 155. Поверхностное натяжение кристаллов

Поверхностное натяжение анизотропного тела — кристалла — различно для различных его граней; можно сказать, что оно является функцией от направления грани (т. е. ее индексов Миллера). Эта функция имеет довольно своеобразный характер.

¹⁾ Обозначение поверхностного натяжения и критического индекса α одной буквой вряд ли может привести к недоразумениям.

²⁾ Ширина переходного слоя совпадает с корреляционным радиусом также и в ван-дер-ваальсовой теории, и потому закон $\propto (-t)^{2-\alpha-\nu}$ для поверхностного натяжения (без использования соотношения (149,2)) был бы справедлив и в этой теории. С $\alpha=0$, $\nu=1/2$ получилось бы $(-t)^{3/2}$.

С одной стороны, разность значений α для двух кристаллических плоскостей со сколь угодно близкими направлениями тоже сколь угодно мала, т. е. поверхностное натяжение может быть представлено в виде непрерывной функции направления грани. С другой стороны, однако, можно показать, что эта функция ни в одной точке не имеет определенной производной. Так, рассматривая семейство кристаллических плоскостей, пересекающихся вдоль одной прямой (пусть φ — угол поворота вокруг этой прямой, определяющий направление плоскости), мы обнаружим, что функция $\alpha = \alpha(\varphi)$ имеет для каждого значения φ две различные производные — в направлении увеличения и в направлении уменьшения ее аргумента ¹⁾.

Предположим, что нам известно поверхностное натяжение как функция направления граней. Возникает вопрос, как с помощью этой функции определить равновесную форму (огранку) кристалла; подчеркнем, что наблюдаемая в обычных условиях огранка определяется условиями роста кристалла и отнюдь не является равновесной. Равновесная форма определяется условием минимальности потенциала Ω (при заданных T , μ и объеме V кристалла), или, что то же, условием минимальности его поверхностной части. Последняя равна

$$\Omega_s = \oint \alpha d\mathfrak{s},$$

где интеграл берется по всей поверхности кристалла (для изотропного тела $\alpha = \text{const}$, $\Omega_s = \alpha \mathfrak{s}$ и равновесная форма определяется просто условием минимальности полной площади \mathfrak{s} , т. е. является сферой).

Пусть $z = z(x, y)$ — уравнение поверхности кристалла, и введем обозначения

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y}$$

для производных, определяющих направление поверхности в каждой ее точке; α может быть выражено в виде их функции $\alpha = \alpha(p, q)$. Равновесная форма определится условием

$$\int \alpha(p, q) \sqrt{1 + p^2 + q^2} \cdot dx dy = \min \quad (155,1)$$

при дополнительном условии

$$\int z dx dy = \text{const} \quad (155,2)$$

¹⁾ Подробнее — см. Л. Ландау, О равновесной форме кристаллов, Сборник в честь 70-летия А. Ф. Иоффе, 1970 г. (Сборник трудов, том 2, статья 70, «Наука», 1969).

(постоянство объема). Эта вариационная задача приводит к дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial q} = 2\lambda, \quad (155,3)$$

где введено обозначение

$$f(p, q) = \alpha(p, q) \sqrt{1 + p^2 + q^2}, \quad (155,4)$$

а λ — постоянная.

Далее имеем по определению $dz = p dx + q dy$; вводя вспомогательную функцию

$$\zeta = px + qy - z, \quad (155,5)$$

имеем для нее $d\zeta = x dp + y dq$ или

$$x = \frac{\partial \zeta}{\partial p}, \quad y = \frac{\partial \zeta}{\partial q}, \quad (155,6)$$

причем ζ рассматривается здесь как функция от p и q . Переписав производные по x и y в (155,3) в виде якобианов, умножив обе стороны равенства на $\partial(x, y)/\partial(p, q)$ и воспользовавшись (155,6), получим уравнение

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q} \right)}{\partial(p, q)} + \frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial f}{\partial q} \right)}{\partial(p, q)} = 2\lambda \frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q} \right)}{\partial(p, q)}.$$

Это уравнение имеет интеграл

$$f = \lambda \zeta = \lambda (px + qy - z),$$

или

$$z = \frac{1}{\lambda} \left(p \frac{\partial f}{\partial p} + q \frac{\partial f}{\partial q} - f \right). \quad (155,7)$$

Но это есть не что иное, как уравнение огибающей поверхности семейства плоскостей

$$px + qy - z = \frac{1}{\lambda} \alpha(p, q) \sqrt{1 + p^2 + q^2} \quad (155,8)$$

(где p, q играют роль параметров).

Полученный результат может быть сформулирован в виде следующего геометрического построения. На каждом радиусе-векторе, проведенном из начала координат, откладываем отрезок, длина которого пропорциональна $\alpha(p, q)$, где p, q определяют направление радиуса-вектора¹⁾. Через концы отрезков проводятся перпендикулярные к ним плоскости; огибающая этих плоскостей и дает равновесную форму кристалла (Г. В. Вульф).

¹⁾ Три направляющих косинуса радиуса-вектора пропорциональны соответственно $p, q, -1$.

Можно показать (см. цитированную на стр. 565 статью), что своеобразный характер функции α , упомянутой в начале параграфа, может привести к тому, что определяемая этим правилом равновесная форма кристалла будет содержать ряд плоских участков, соответствующих кристаллическим плоскостям с небольшими значениями Миллера. Величина плоских участков быстро уменьшается с увеличением индексов Миллера. Практически это должно привести к тому, что равновесная форма будет состоять из небольшого числа плоских участков, которые, однако, не пересекаются под углами, а соединены закругленными участками.

§ 156. Поверхностное давление

Условие равенства давлений двух соприкасающихся фаз мы обосновывали (§ 12) равенством сил, действующих на поверхности раздела со стороны обеих фаз. При этом, как и везде, пренебрегались поверхностные эффекты. Между тем ясно, что если поверхность раздела не плоская, то при ее смещении меняется, вообще говоря, ее площадь, а потому и поверхностная энергия. Другими словами, наличие искривленной поверхности раздела между фазами приводит к появлению дополнительных сил, и в результате давления обеих фаз уже не будут одинаковыми; их разность называют *поверхностным давлением*.

Таким образом, условия равновесия требуют теперь постоянства вдоль системы лишь температуры и химического потенциала. При заданных значениях этих величин, а также и полного объема системы должен быть минимальным (по отношению к смещению поверхности раздела) термодинамический потенциал Ω .

Рассмотрим две изотропные фазы (две жидкости или жидкость и пар). Имея в виду лишь термодинамические аспекты вопроса, будем считать, что одна из фаз (фаза 1) представляет собой шар, погруженный в другую фазу. Тогда давления постоянны вдоль каждой из фаз и полный термодинамический потенциал Ω системы дается формулой

$$\Omega = -P_1 V_1 - P_2 V_2 + \alpha \delta, \quad (156,1)$$

где первые два члена составляют объемную часть потенциала, а индексы 1 и 2 относятся к двум фазам.

Давления двух фаз, находящихся в равновесии друг с другом, удовлетворяют уравнениям $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) \equiv \mu$, где μ — общее значение обоих химических потенциалов. Поэтому при постоянных μ и T надо считать постоянными также и P_1, P_2 (а также коэффициент поверхностного натяжения α). Учитывая постоянство суммы $V_1 + V_2$, находим условие минимальности Ω в виде

$$d\Omega = -(P_1 - P_2) dV_1 + \alpha d\delta = 0.$$