

## КАПИЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В УЛЬТРАТОНКИХ КАНАЛАХ

В. Н. Богомолов

Приведены результаты экспериментальных исследований капиллярных явлений в каналах диаметром 6—12 Å цеолитов. Дается анализ межфазных взаимодействий типа жидкий металл—диэлектрик и оценена длина Толмена  $\delta_c < +1.5$  Å, которая соответствует уменьшению межфазной энергии с ростом межфазного давления. Приведена оценка энергоёмкости капиллярных аккумуляторов механической энергии и рассмотрен ряд других аналогичных устройств.

Природа капиллярных эффектов, несмотря на внешнюю простоту самих явлений, изучаемых с начала прошлого века, только сейчас начинает становиться понятной, как отмечается, например, в обзоре [1]. Причина этого в экспериментальной труднодоступности микроскопических межфазных взаимодействий в слоях 1—3 Å. К числу нерешенных вопросов, в частности, относятся такие, как локальная структура межфазных взаимодействий [1], величина и знак длины Толмена [2].

Поведение плохо смачивающих жидкостей в капиллярах диаметром  $D$  до 1000—100 Å изучено хорошо, однако при переходе к капиллярам с диаметрами 10—6 Å необходимо учитывать ряд обстоятельств, связанных с тем, что межфазные переходные слои  $h$  становятся сравнимыми с диаметрами капилляров и диаметр столбика жидкости в канале будет  $d = D - 2h$ . При этом лапласово давление в жидкости достигает таких величин, при которых изменяется межфазное взаимодействие и становится необходимым учитывать влияние изменения межатомных расстояний на параметры жидкости, например на поверхностное натяжение [2]. Исследование капиллярных явлений в этой области диаметров представляет интерес не только для молекулярной теории капиллярности, межфазных равновесий, физики гетерогенных композитов и т.п., но и для ряда других областей. Система жидкость—капиллярный поглотитель интересна, например, для некоторых энергетических устройств. При введении несмачивающей жидкости под давлением  $P$  в капилляр объемом  $v$  затрачивается энергия  $w = Pv$ , которая аккумулируется в виде энергии разорванных химических связей вновь образованной поверхности и может быть возвращена обратно в виде механической работы выходящей под давлением жидкости (гидрокапиллярный или механохимический аккумулятор). При  $d \cong a$  энергоёмкость таких аккумуляторов приближается к энергоёмкости электрохимических аккумуляторов, имеющих около 200 кДж/л. Так, при использовании ртути или галлия и капиллярного поглотителя — цеолита  $X$  было реализовано аккумулирование механической энергии также до 200 кДж на литр смеси (без учета объема сосуда высокого давления) [3, 4]. На рис. 1 приведена реальная зависимость  $P-v$  системы цеолит  $X$ —ртуть (за вычетом эффектов от сжимаемостей камеры и жидкости), из которой следует приведенная выше оценка при  $P_k = 10^4$  атм. Достоинствами ГК аккумуляторов являются постоянство давления, полнота и высокая скорость заряда и разряда, отсутствие необходимости в электродвигателях и генераторах, а также очевидная и простая возможность превращения их в ГК машины при использовании хорошо известных зависимостей поверхностного натяжения  $\sigma$  от температуры или от межфазной разности потенциалов  $E$  (электрокапиллярные явления). Такие системы могут оказаться перспективными для решения ряда задач энергосбережения

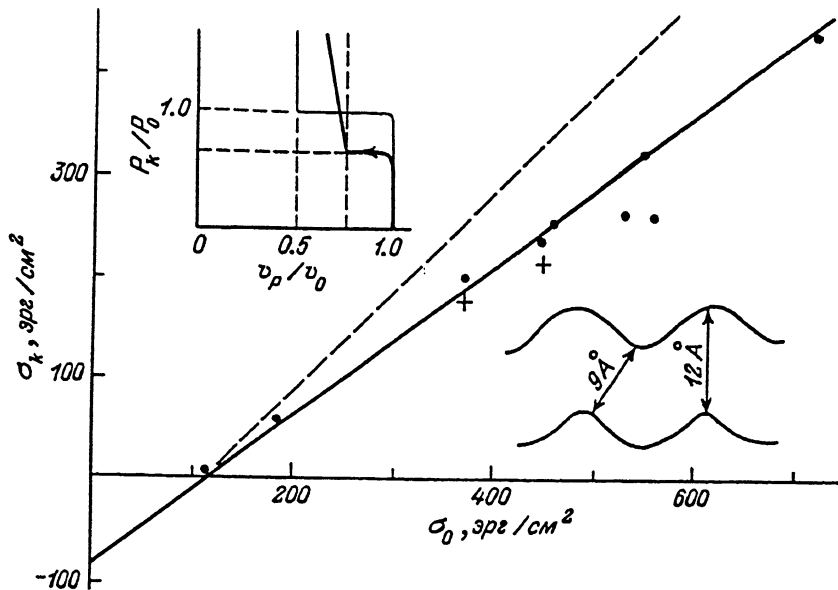


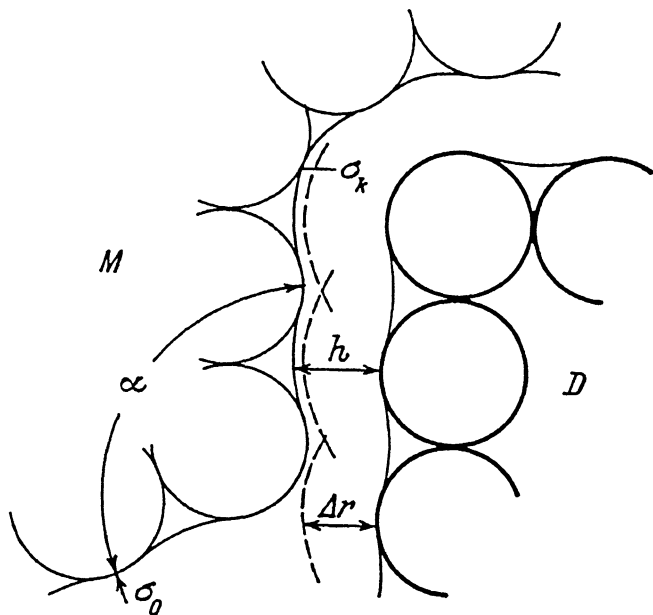
Рис. 1.

и экологии.

Оценка параметров ГК устройств требует знания поведения несмачивающих жидкостей при предельно малых радиусах кривизны в контакте со стенками каналов из различных материалов (диэлектриков, полупроводников, металлов, магнетиков, сегнетоэлектриков), т. е. их собственных поверхностных свойств и особенно межфазных взаимодействий. Наиболее простым является случай контакта металл—диэлектрик.

Возможность прямого определения толщины межфазного слоя и зависимости поверхностной энергии от кривизны появляется при использовании каналов в монокристаллах цеолитов. К благоприятным обстоятельствам относятся кристаллографическая точность определения диаметров каналов ( $6.2 \times 7.1 \text{ \AA}$  в мордените и  $12 \text{ \AA}$  в цеолите X), их монодисперсность и высокая плотность (объем каналов до 50% объема кристалла X) [5]. Однако в таких капиллярах присутствуют одновременно два типа межфазных границ: жидкость—пар и жидкость—твердый диэлектрик, а также два типа кривизны: сферическая и цилиндрическая. На рис. 1 показано сечение каналов в цеолите X. Из-за атомного масштаба диаметров внутренний рельеф каналов также атомного масштаба и может играть определенную роль в капиллярных эффектах (например, способствовать захвату жидкости в каналах). Ось канала представляет собой ломаную линию, поскольку полости диаметром  $12 \text{ \AA}$  образуют решетку алмаза и соединяются между собой окнами диаметром  $9 \text{ \AA}$ . В области этих диафрагм реализуются еще два типа кривизны стенки: положительная и отрицательная, так что суммарная кривизна уменьшается и лапласово давление определяется диаметром полости.

На рис. 1 точками показаны значения эффективного поверхностного натяжения  $\sigma_k = P_k d/4$ , полученные в опытах по введению жидких металлов (K, Na, Bi, Pb, Hg, Sn, In, Cd, Ga) с различным поверхностным натяжением  $\sigma_0$  в каналы цеолита X и определенные по критическому давлению  $P_k$  и диаметру столбика металла  $d$ . Этот диаметр оказался меньше  $12 \text{ \AA}$  на величину  $2h \text{ \AA}$  ( $h = 1.35, 1.35, 1.18, 1.70, 1.22, 1.35, 1.45, 1.25, 1.57$ ) и получен из сопоставления хорошо измеримых экспериментальных скачков объема  $\Delta v_k$  при  $P_k$  с объемом каналов  $0.5v_0$ . Как видно из вставки к рис. 1,  $\Delta v_k < 0.5v_0$ . Жирной линией показана



реальная зависимость  $P-v$  системы, а тонкой — расчетная при  $\sigma_k = \sigma_0$  и  $h = 0$ . Эффекты от сжимаемостей камеры, цеолита и жидкого металла вычтены из экспериментальных кривых. Хорошо смачивающие жидкости заполняют каналы полностью и  $\Delta v_k = 0.5 v_0$ .

Наличие межфазного зазора  $h$  общим объемом  $0.25$  на  $1 \text{ см}^3$  кристалла объясняет и дальнейшее уменьшение объема при увеличении давления выше  $P_k$ , т. е. появление дополнительной сжимаемости  $\varkappa$  после заполнения каналов металлом. По порядку величины  $\varkappa \approx 40 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$ , если под объемом понимать “вакуумный” слой толщиной  $h$  (рис. 2).

Особенность данных рис. 1 состоит в том, что реальная зависимость  $\sigma_k(\sigma_0)$  указывает, с одной стороны, на наличие начального (при  $P = 0$ ) смачивания  $\sigma_{c0} = 110 \text{ эрг/см}^2$ , а с другой — на зависимость угла смачивания от величины  $\sigma_0$ , поскольку экспериментальная прямая  $\sigma_k = (\sigma_0 - \sigma_{c0})/\varphi$  отличается наклоном от штриховой прямой  $\sigma_k = \sigma_0 - \sigma_{c0}$  (при угле смачивания, не зависящем от  $\sigma_0$ ); величина  $\varphi = 1.33$ . Так как чем больше  $\sigma_0$ , тем больше лапласово давление  $P_k/2$ , прижимающее жидкость к стенке капилляра (межфазное давление), то энергию этого дополнительного смачивания, пропорционального давлению, можно записать как  $\sigma_c = \delta_c \cdot P_k/2$ . Тогда  $\sigma_k = \sigma_0 - \sigma_{c0} - \delta_c P_k/2$ . Поскольку  $P_k = 4\sigma_k/d$ , то  $\sigma_k = (\sigma_0 - \sigma_{c0})/(1 + 2\delta_c/d)$ , а функция  $\varphi = 1 + 2\delta_c/d = 1.33$ . Величина  $\delta_c \approx \approx 1.5 \text{ \AA} \approx h$ . В формуле Лапласа  $P_k = 4(\sigma_0 - \sigma_{c0})/d(1 + 2\delta_c/d)$  появляется эффективный диаметр  $D' = d + 2\delta_c$ , близкий к диаметру капилляра  $d + 2h$ .

Поверхностное натяжение и межфазные эффекты зависят от свойств тонкого переходного слоя около поверхности или между фазами. Толменом введена эффективная длина  $\delta_0$ , которая связана с дискретностью среды и служит важным параметром при описании ряда свойств искривленных поверхностей объектов, размеры которых сравнимы с атомными. Известная формула Гиббса—Толмена—Кенига—Баффа, описывающая зависимость поверхностного натяжения от диаметра свободной сферической капли, имеет вид  $\sigma \approx \sigma/(1 + 4\delta_0/d)$  при  $\delta_0 < d$  и

тоже приводится к виду  $\sigma_k \approx \sigma_0 - \delta_0 P_k$ . Длина  $\delta_0 = -d\sigma/dP$  (уравнение Хилла). Таким образом, уравнение ГТКБ тоже описывает зависимость поверхностной энергии от лапласова давления или межфазного, когда вторая фаза — вакуум. Для металлов давление пара при умеренных температурах мало. При  $4\delta_0/d = 1$  приближенная формула ГТКБ отличается от точной на 10%. Существенным является различие между  $\delta_c$  и  $\delta_0$ . С ростом межфазного давления (уменьшением диаметра) межфазное поверхностное натяжение падает за счет роста энергии смачивания, как это следует из данных рис. 1, поскольку  $-d\sigma_k/dP_k = \delta_c/2$  положительна. В то же время при отсутствии второй материальной фазы собственная длина Толмена  $\delta_0$ , согласно теоретическим расчетам [2], отрицательна и поверхностное натяжение растет с уменьшением диаметра капли (с ростом лапласова давления). Этот эффект не обнаруживается в данных рис. 1, это может означать, что  $\delta_0$  заметно меньше  $\delta_c$ . В пользу этого свидетельствуют и опыты с капиллярами в мордените, в которые входят только одноатомные цепочки атомов [4]. Уменьшение  $d$  в 3 раза приводит к росту  $P_k$  тоже в 3 раза, однако величина  $\sigma_k$  для  $\text{Vi}$  и  $\text{Hg}$  (крестики на рис. 1) осталась практически такой же, как и для  $d = 9 \text{ \AA}$ . В этом случае вызываемые давлением дополнительное смачивание и снижение  $\sigma_k$  отсутствуют или малы, так как в одноатомной цепочке поперечное давление близко к нулю. Если  $\delta_{c0}$  зависит от  $\delta_0$ , то межфазная  $\delta_c$  меньше  $1.5 \text{ \AA}$ . В модели Джирифалко—Гуда  $\delta_{c0} = 2\sqrt{\delta_0 \delta_T}$ , где  $\delta_T$  — энергия стенки. Опытные значения  $\delta_{c0} = \delta_0 - \delta_K$  при  $\delta_T = 25 \text{ эрг/см}^2$  в пределах 10% близки к этой зависимости, что говорит в пользу малости  $\delta_c$  и близости ее к  $\delta_0$ . Величину и знак  $\delta_0$  легко оценить. Если  $\delta \sim a^{-n}$ , то  $d\delta/dP = n\delta\alpha/3$ ;  $d\delta/dT = -n\delta\beta/3$ , где  $\beta$  — объемный коэффициент теплового расширения. Поэтому  $d\delta/dP = -(\alpha/\beta) d\delta/dT = -(d\delta/dT)/\gamma c_v$ , где  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена, а  $c_v$  — объемная теплоемкость. В отличие от длины Толмена  $\delta_0$  величины  $\delta_{T0}$  и  $\beta$  хорошо известны из опытных данных. Для большинства металлов при температурах плавления  $\delta_{T0} \approx -(0.1-0.3) \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{град}$ , что хорошо соответствует  $n \approx 6$ . Это дает  $\delta_{T0} \approx -2\beta\sigma_0$ ;  $\delta_{P0} \approx 2\alpha\sigma_0$ . Поэтому для  $\text{K}$  и  $\text{Na}$   $\delta_0 \approx -0.7 \text{ \AA}$ , а для остальных исследованных металлов  $\delta_0 \approx -(0.2-0.3) \text{ \AA}$ . Знак эффекта в этом случае соответствует росту  $\sigma$  с ростом  $P$  (уменьшением диаметра) в соответствии с расчетными результатами [2]. Очевидно, что также ведет себя и энергия смачивания  $\sigma_c$ .

Сжимаемости межфазного зазора  $h$  в капиллярах по величине близки к сжимаемостям конденсированных инертных газов, у которых роль  $h$  играют равновесные расстояния, близкие к удвоенным разностям радиусов возбужденного и основного состояний атомов  $2\Delta r$  ( $\Delta r \approx 1.3-1.5 \text{ \AA}$ ). Эти величины близки к значениям  $h$  для цеолитных капилляров, стенки которых состоят из окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  с насыщенной валентностью.<sup>1</sup> Качественно появление равновесного расстояния  $h$  при взаимодействии металл—диэлектрик можно понять из следующих соображений (рис. 2). Известно, что равновесные расстояния  $a_0$  простых металлов при взаимодействии атомов по заполненным орбиталам близки к средним диаметрам этих же атомных орбиталей  $a_1$ . В случае полностью заполненных оболочек между атомами действуют дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) силы притяжения, а равновесные расстояния оказываются близки к диаметрам возбужденных состояний атомов  $a_0 = a_1 + 2\Delta r$ . Поэтому связь в случае атомов инертных газов можно приближенно трактовать как металлическую, но реализуемую через орбитали возбужденного состояния, заполнение которых  $X \ll 1$ . Случай  $X = 1$  соответствует эксимерной связи. Заполнение  $X$  зависит от разницы энергий возбужденного и основного состояний  $\Delta E$  и от величины кулоновского возмущения оболочек друг другом  $\sim e^2/2\Delta r$  и пропорционально  $\exp(-\Delta E 2\Delta r/e^2)$ . Поскольку для

<sup>1</sup> Нет оборванных связей.

простых металлов хорошо выполняется соотношение между энергией связи  $Q$  и равновесным расстоянием  $a_0$  типа  $Q \sim a_0^{-1}$ , то в этом случае  $Q \sim (a_1 + 2\Delta r)^{-1} \exp(-\Delta E 4\Delta r/e^2)$ . Это выражение дает энергии связи, близкие к экспериментальным ( $\pm 20\%$ ), хотя последние изменяются по ряду Ne—Xe более чем на порядок. Конечно, при этом используются известные значения  $a_0$  и  $\Delta E$ .

При контакте металл—диэлектрик взаимодействуют заполненные орбитали металла с частично заполненными орбиталями возбужденного состояния поверхности диэлектрика. Поэтому удельная энергия взаимодействия металл—диэлектрик, или энергия смачивания, может быть записана как  $\sigma_{c0} \sim (a_1 + 2h)^{-1} \exp(-2\Delta E h/e^2)$  (рис. 2). Вычисление длины Толмена дает  $\delta_k = 2d\sigma_{c0}/dP_k = [2h/(a_1 + h)] \cdot [1 + 2\Delta E(a_1 + h)/e^2] \sigma_{c0}$ . Выражение для энергии смачивания  $\delta_{c0}$  совпадает с использованной выше формулой Джирифалко—Гуда. Численная оценка дает  $\Delta E \approx 15$  эВ, что также близко к параметрам инертных газов.

Таким образом, от давления металла на диэлектрик через зазор  $h$  будет зависеть и энергия дополнительного смачивания  $\sigma_c$ , которая при  $P \rightarrow \infty$  должна приближаться к энергии металлической связи (реакция под давлением). На поверхности диэлектрика возникает плоская сетка электронных состояний, возбуждаемых внешним возмущением (в отличие от поверхностных состояний, связанных с обрывами связей).

Малость длин Толмена обуславливает возможность использования капиллярных эффектов для энергетики.

Кроме давления и температуры на величину поверхностного натяжения влияет электрическое поле. Поэтому к упомянутым выше соотношениям  $d\sigma/dP = -\delta_0$  (уравнение Хилла),  $d\sigma/dT = -\delta_{T0}$  — энтропия, можно добавить уравнение Липпмана  $d\sigma/dE = -q$ , где  $q$  — поверхностная плотность заряда,  $E$  — межфазная разность потенциалов. Электрокапиллярные явления хорошо изучены в случае контакта жидких электролитов, обладающих ионной проводимостью, с металлами [6]. Снижение  $\phi$  под действием разности потенциалов  $E$  вызывается накоплением заряда  $q$  на двойном слое и пропорционально энергии заряда межфазной емкости  $\sigma_e = \sigma_0 - C \dot{E}/2$  (аналог приведенного уравнения ГТКБ). Величина емкости  $C \approx 10-30$  мкФ/см<sup>2</sup>, а экспериментальные значения межфазных толщин около 1.5 Å. Снижение межфазного поверхностного натяжения в несколько раз происходит при  $E = 1-5$  В.

Использование зависимостей  $\sigma = \sigma_0(P, T, E)$  позволяет превращать такие системы в машины (механоаккумуляторы, управляемые теплом или электрическим полем). При использовании проводящей матрицы с пористостью, близкой к пористости цеолита  $X$ , емкость такой системы будет достигать 400 Ф/см<sup>3</sup> и она сама по себе станет электроаккумулятором с энергией около 200 кДж/л. Разряд такого аккумулятора будет сопровождаться выходом жидкости из каналов под давлением  $P_k$ , что позволяет использовать его и как гидромотор (капиллярный электродвигатель). Мощность 1 кВт/л может быть достигнута уже при диаметре капилляров 0.1 мк и частоте циклов 1 Гц. Такие электродвигатели по существу уже реализованы в экспериментальных приборах для исследования электрокапиллярных эффектов, хотя мощности их ничтожны.

Если для управления величиной  $\sigma$  использовать тепло, то очевидна возможность получать работу за счет разности температур. В таком тепловом двигателе полезная работа, совершаемая при выходе объема  $v$  жидкости из каналов за цикл,  $w = (4v/d)(T_1 - T_2)d(\sigma_0 \cos \alpha)/dT$ . Расход теплоты за счет изменения энтропии при образовании поверхности будет  $(4v/d)T_1 d(\sigma_0 \cos \alpha)/dT$ , а за счет теплоемкости жидкости (опустив другие тепловые потери) будет  $c_v(T_1 - T_2)$ . Поэтому КПД  $\eta < \eta_k / [1 + \eta_{kc} d/4\delta_{T0}(1 - \sigma_0 \delta_\alpha \tan \alpha / \delta_{T0}) \cos \alpha]$ , где  $\eta_k = (T_1 - T_2)/T_1$ , а  $\delta_\alpha = d\alpha/dT$ . В случае контакта металл—диэлектрик  $\delta_\alpha < \delta_{T0}$ , как показали результаты введения ртути в цеолит  $X$  при 20°C и при 400°C и как следует из представлений об этом контакте как о взаимодействии через энергетический

барьер  $\Delta E \approx 15$  эВ при тепловых энергиях около 0.1 эВ. В этом случае КПД весьма мал даже при  $d = 10 \text{ \AA}$ :  $\eta < \eta_k / (1 + \eta_k d / \delta_{p0} \cos \alpha)$ . Повысить КПД тепловых ГК машин возможно, по-видимому, путем использования матриц с фазовым переходом типа металл—диэлектрик или полупроводник. При этом в тепловые потери войдут и теплоты фазовых переходов. Однако физика статистики и динамики смачивания, которой посвящен обзор [1], до сих пор содержит много неисследованных вопросов.

Образование поверхности с высокой энергией либо за счет вдавливания жидкости в каналы, либо за счет снятия межфазной разности потенциалов или перехода металл—диэлектрик при изменении температуры или давления связано с изменением энтропии системы и эффектами поглощения или выделения теплоты, что может быть положено в основу холодильных циклов, альтернативных традиционным.

Изучение капиллярных эффектов в системах с предельной дисперсностью представляет, по-видимому, как научный, так и сугубо практический интерес применительно к задачам химической технологии, электроники, энергетики и экологии [7].

#### Список литературы

- [1] Де Жен П. Ж. // УФН. 1980. Т. 10. Вып. 4. С. 619—681.
- [2] Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 395 с.
- [3] Богомолов В. Н. // ФТТ. 1972. Т. 14. Вып. 2. С. 1228—1229.
- [4] Богомолов В. Н., Задорожний А. И. // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 2. С. 1652—1654.
- [5] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 420 с.
- [6] Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. Л.: Госхимиздат. 1959. 252 с.
- [7] Богомолов В. Н. Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе. № 1468. Л., 1990. 11 с.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе  
С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
15 декабря 1990 г.