

неосновных электронов. Для образца № 1 время жизни составило 30 нс, для образца № 2 — 10,5 нс. Для этих значений с использованием данных таблицы можно найти время жизни основных носителей заряда (тяжелых дырок): для образца № 1 — 105 нс, для образца № 2 — 190 нс.

Заключение

Обнаружено, что фотопроводимость в геометрии Фарадея (МФП) имеет независимую от магнитного поля составляющую. По величине этой составляющей определены концентрации рекомбинационных центров и соотношение времени жизни основных и неосновных носителей заряда в исследованных образцах.

Показано, что при наличии высокой концентрации рекомбинационных центров пренебрежение вкладом неравновесных тяжелых дырок в стационарную фотопроводимость приводит к завышению определяемого этим методом значения времени жизни электронов. Для исследованных образцов эта ошибка может достигать 20 %.

Работа поддержана комплексным интеграционным проектом СО РАН 3.20

Литература

1. *Рогальский А.* Инфракрасные детекторы. — Новосибирск: Наука, 2003. — 636 с.
2. *Lopes V. C., Syllaios A. S., Chen M. C.* // Sem. Sci. Technol. 1993. V. 8. P. 824.
3. *Fastow R., Nemirovsky Y.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. № 18. P. 1882—1884.
4. *Fastow R., Goren D., Nemirovsky Y.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 7. P. 3405—3411.
5. *Сидоров Ю. Г., Дворецкий С. А., Михайлов Н. Н. и др.* // ФТП. 2001. Т. 35. № 9. С. 1092—1101.
6. *Vasiliev V. V., Ovsyuk V. N., Sidorov Yu. G.* // Proc. SPIE. 2001. V. 5065. P. 39.
7. *Варавин В. С., Дворецкий С. А., Костюченко В. Я., Овсяук В. Н., Протасов Д. Ю.* // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 5. С. 532—537.
8. *Nemirovsky Y., Fastow R., Meyassed M., Unikovsky A.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. V. 9. № 3. P. 1829—1884.
9. *Костюченко В. Я., Студеникин С. А., Варавин В. С., Протасов Д. Ю.* // Автометрия. 1996. № 4. С. 77—81.

Статья поступила в редакцию 15 марта 2007 г.

Determination of majors and minors lifetimes of charge carriers in *p*-HgCdTe via photoconductivity in magnetic field

D. Yu. Protasov, V. N. Ovsyuk

Institute of Semiconductors Physics SB RAS, Novosibirsk, Russia

V. Ya. Kostyuchenko, V. S. Krylov

Siberian State Geodetic Academy, Novosibirsk, Russia

*In this work a majors and minors lifetimes of charge carriers in layers MBE *p*-HgCdTe at low temperatures were determined. It has been found that photoconductivity in magnetic field at Faraday geometry ($E \perp B // k$) have a component, independent from magnetic field. This constant component induced by contribution of major nonequilibrium charge carriers (heavy holes). Was demonstrated that such contribution may make up to 20 % from magnitude of stationary photoconductivity. It overestimate of electrons lifetime, determined by this method.*

УДК 532.614.2.541.1

Контактный скачок давления на границе сред и альтернативы концепции сил поверхностного натяжения

С. И. Иголкин

Балтийский государственный технический университет,
Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрены различия в силовом и энергетическом состояниях молекул в объеме, на контактной и свободной границе конденсированной фазы. Причиной явлений смачивания и

В этом направлении со стороны соседних молекул действуют те же восстанавливающие силы, что и внутри объема частицы. В отсутствие внешних сил все колебания происходят относительно точек равновесия, поэтому в силовых взаимодействиях одних частей объекта с другими интегральный импульс давления полностью компенсируется импульсом растяжения.

Для случая контакта жидкости и твердого тела ситуация аналогична. Разница в параметрах колебаний приводит к скачку давления и, следовательно, к поднятию или опусканию жидкости у границы, т. е. к образованию мениска. Форма последнего определяется законом релаксации параметров колебаний от условий на границе к типичным параметрам внутри объема тела. Принципиальным отличием трактовки приграничных эффектов от классического объяснения является перенос ответственности за них с сил ПН на фундаментальные законы сохранения, которые выполняются в зоне контакта жидкости с твердым телом. Этот же вывод следует из экспериментов [4, 5].

Тепловое равновесие не означает равенства энергии и импульса тепловых колебаний на границе разнородных объектов. Напротив, только обязательно существующий контактный скачок давления, следующий из природы законов сохранения энергии и импульса на границе тел, является необходимой и достаточной причиной образования мениска, установления угла смачивания, формы свободной поверхности и всех напряжений, действующих в зоне соприкосновения жидких и твердых веществ. В сочетании с различиями в характере парной потенциальной функции взаимодействия рассогласование в энергиях и импульсах колебаний обеспечивает положительный или отрицательный скачок давления. И уже он в свою очередь также обеспечивает определенную степень смачивания или несмачивания поверхности твердого тела жидкостью. Величина "угла смачивания" в такой формулировке действительно никак не является константой, а зависит от скачка давления и суперпозиции большого числа иных силовых факторов, задаваемых условиями каждой конкретной задачи.

Релаксация скачка давления от границы, очевидно, определяется законами затухания возмущений. Они связаны со скоростью восстановления (или с расстоянием восстановления) стандартной формы тепловых колебаний по мере удаления от границы, где форма, энергия и частота осцилляций существенно нарушены. Именно этот закон затухания, т. е. закон релаксации давления, а не "поверхностное натяжение" определяет форму жидкости у стенки и в капиллярах.

Представленные рассуждения, естественно, не являются исчерпывающим доказательством единственности и бесспорности данного объяснения природы образования мениска. Их следует рассматривать как непротиворечивую рабочую гипотезу, успешно разрешающую имеющиеся противоречия и вопросы, а также как основу для углубленного исследования напряженных состояний жидкости вблизи контактных поверхностей. Однако следует заметить, что классическое объяснение сводится всего лишь к аксиоме об ответственности за все "силы ПН".

Итоговый анализ эффектов на молекулярном уровне

Перечисленные выше экспериментальные факты и результаты анализа трактовок опытов [1, 4, 5] позволяют перейти к первопричинам возникновения данной ситуации.

Вопрос представления межмолекулярных сил в кристаллических и жидких частицах предельно наглядно разрешается при рассмотрении в терминах дискретной модели связанного состояния [8]. Однако в настоящем анализе для частного случая натяжения в жидкостях оказывается достаточно очевидной и более простая, традиционная, физическая модель конденсированной фазы. В ней можно не учитывать весь ряд действующих разрешенных дискретных связей каждой молекулы и опираться на общепринятый вид парной функции взаимодействия, например в виде потенциала Леннарда—Джонса.

Последовательное рассмотрение возможности появления "нескомпенсированных сил ПН" методически логично провести от предельно малых частиц, а именно от момента образования двухатомной молекулы или двухмолекулярного кластера — димера.

Вполне очевидно, что нескомпенсированных сил в таком объекте нет, и способом его существования являются колебания около положения равновесия r_0 , что наглядно понятно в терминах парной потенциальной $\psi(a)$ и силовой $F(b)$ функций (рис. 4).

Если рассматривать малые структуры, кластеры, состоящие из нескольких молекул или атомов, то для каждой пары атомов существует свое равновесное расстояние, вокруг которого совершаются тепловые колебания. На рис. 5, б, в показано, что во внешнем "поверхностном" слое таких кластеров, состоящих из нескольких атомов, возможен как недостаток, так и избыток молекул по сравнению с "совершенной" структурой (см. рис. 5, а).

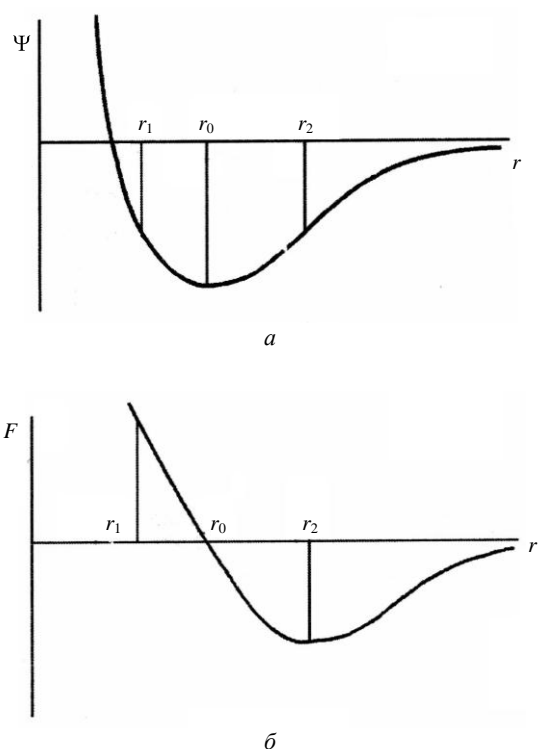


Рис. 4. Потенциальная и силовая функция взаимодействия молекул

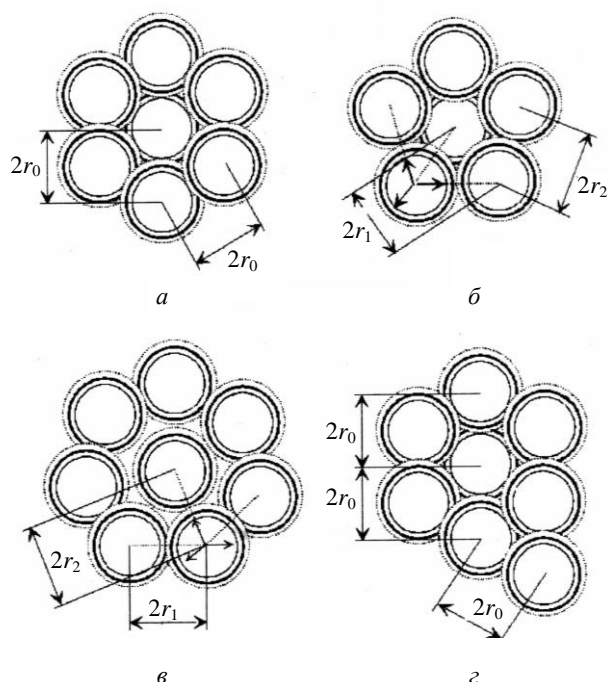


Рис. 5. Равновесные положения молекул в кластерах

Соответственно, сдвиг от равновесного расстояния r_0 может приводить и к напряжениям сжатия, и к напряжениям растяжения. Однако всегда находится конфигурация, при которой все молекулы могут быть на равновесном расстоянии друг от друга (см. рис. 5, ϵ).

Подобную картину можно нарисовать для любого числа атомов или молекул. Естественно, возникающий вопрос заключается в определении момента возникновения "нескомпенсированных" "поверхностных" сил и очень большого (для подобных размеров объекта) избыточного давления Лапласа.

Вся серия представленных выше опытов [4, 5] показывает, что необходимость решения данного вопроса полностью отпадает, если согласиться с обоснованным всеми экспериментами тезисом об отсутствии особых сил ПН. Тогда благополучно разрешаются и иные парадоксы классической теории.

Демонстрационные опыты иллюстрации явления поверхностного натяжения жидкостей легко и без противоречий интерпретируются в терминах парной потенциальной функции взаимодействия молекул. Эта функция одинакова для всех пар молекул независимо от положения, в котором они находятся. С такой точки зрения сама поверхность не имеет каких-либо особенных преимуществ. Межмолекулярные силы действуют во всем объеме жидкости. В состоянии равновесия каждая молекула и ее ближайшее окружение совершают симметричные тепловые колебания относительно среднего положения. Переходы между разрешенными положениями допускаются при наличии более выгодного энергетического положения. Смещения относительно равновесия на время, большее периода тепловых колебаний, происходят только при появлении постоянной внешней нагрузки. Тогда в объеме жидкости и на ее поверхности имеют место напряжения сжатия, растяжения и сдвига.

В пределах прочности отдельных связей допустима анизотропия сил реакции на внешние воздействия, т. е. смещение средних положений молекул относительно равновесия, а также изменение параметров колебаний. За пределами прочности проявляется текучесть, т. е. свобода релаксации молекул по разрешенным пространственным положениям. Однако в любом случае повода для возникновения отдельных, собственных нескомпенсированных поверхностных сил быть не может. Поверхность передает те же напряжения, что и остальной объем жидкости. Нет никаких предпосылок и даже способа геометрического выделения поверхностного слоя, а также физических причин для сжатия слоев, под ним находящихся.

Классическое понимание вопроса об устойчивости формы свободной капли сводится к модели, изображенной на рис. 6, a , в которой среда со свойствами массивного тяжелого газа удерживается от разлета прочной поверхностной пленкой. Анализ реальных экспериментов по определению

природы прочности и устойчивости жидких объектов, представленных в [9—11] и многих других источниках, говорит о серьезных проблемах в обосновании этой модели. Более логична близость свойств жидкости к свойствам твердого тела, где молекулы достаточно прочно связаны друг с другом. Эти связи подвижны, но неразрывны во всем объеме объекта (см. рис. 6, б).

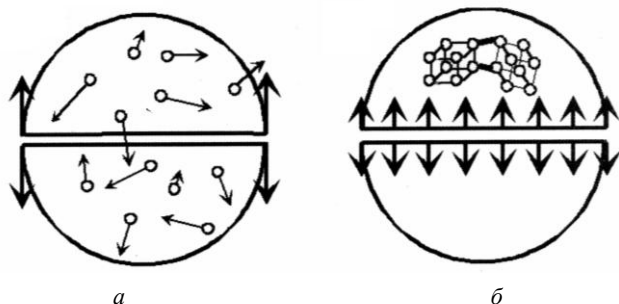


Рис. 6. Альтернативные концентрации устойчивости капле

Модель равноправных объемных межмолекулярных связей в жидкой частице (см. вариант б) на рис. б) полностью разрешает все поставленные вопросы и позволяет объяснить все результаты известных экспериментов в данной области. В свободной капле устойчивость формы обеспечивается объемными силами, которые без какой-либо тангенциальной составляющей в полной мере гарантируют минимум энергии объекта и полностью восстанавливают равновесную форму в случае ее нарушения внешними силами.

Энергетические определения поверхностной энергии тел как работы образования новой поверхности справедливы в полной мере. При делении капли на части рост поверхностной энергии обеспечивается работой разрыва нормальных, а не тангенциальных сил, так как только разрыв нормальных связей обеспечивает рост поверхностей.

Иная, т. е. общепринятая, модель тяжелого жидкого газа из несвязанных молекул, удерживаемых от разлета прочной поверхностной оболочкой из тех же молекул, не представляется логичной. Особые затруднения вызывает анализ баланса сил и напряжений, которые должны обеспечивать молекулы, находящиеся в точках контакта трех сред. В классическом случае они должны быть наделены особыми свойствами в части способности передавать значительные по величине и пространственно сложные напряжения растяжения, сжатия и сдвига. При этом остальные молекулы в объеме жидкости, согласно классическим представлениям, должны быть совершенно инертны.

Следствия проведенного анализа

Форма капилляров

Отличия, вытекающие из предлагаемого подхода к описанию явлений на границе твердых тел с жидкостями, принципиально по-разному влияют на решение задач в областях техники, где используются термины поверхностного натяжения. В частности, точное знание формы мениска жидкости у стенки и в капилляре не только с трудом поддается прямому измерению, но и практически ничего не изменяет ввиду малости поправок и отсутствия заметных научных или инженерных приложений.

Прочность капле

Несколько большее значение имеет вывод о природе прочности капле на разрыв под действием внешних напряжений. Проблемам устойчивости, условиям деления капле на части посвящено довольно большое число работ [9—11 и др.]. Рассмотрение конкретных задач в них, естественно, проводится в терминах концепции поверхностного натяжения (КПН). На каплях рассматриваемых размеров имеющиеся погрешности невелики и, как правило, укладываются в пределы экспериментальных ошибок (50—200 %). Это, кстати, является одной из причин популярности и "надежности" существующих методов. Тем не менее в этой области возможно значительное сокращение ошибок при переходе к терминам объемной прочности жидкости. В частности, известный критерий прочности Вебера для капле в потоках газа, выраженный через σ -коэффициент ПН

$$We = \frac{2rpV^2}{\sigma},$$

более корректно определяется следующим образом:

$$We = \frac{\rho V^2}{\sigma_{fl}},$$

где σ_{fl} — предел текучести жидкости (для воды $\sigma_{fl} \approx 40 \text{ Н/м}^2$);

$\rho V^2/2$ — скоростной напор газового потока, который воздействует на каплю радиуса r .

Подчеркнем еще раз, что количественные отличия как данной, так и тому подобных замен для капле технически интересных размеров, не особенно велики. Они укладываются в пределы погрешностей и поправок, которые необходимо учитывать в эталонных опытах по определению σ согласно [1]. К сожалению, сам факт существования в этой области значительных погрешностей

эталонных опытов в научно-технических кругах практически не известен.

Теория нуклеации

Наиболее существенное значение имеет корректировка подхода в областях, где искомые величины натяжений и напряжений реально не измеряются, а выбираются экстраполяцией.

Прежде всего это касается области малых и сверхмалых размеров частиц. Очень большие значения теоретического давления Лапласа под искривленной поверхностью таких объектов приводят к необходимости поиска поправок или, например, к введению фактора гетерогенности в расчетах по классической теории нуклеации [1, 12]. Иначе не удастся достичь соответствия результатам экспериментов. Отказ от концепции поверхностного натяжения практически разрешает все известные противоречия теории образования новой фазы и в терминах дискретной модели конденсации [8] позволяет проводить вычисления без использования поправок.

Связь поверхностных и объемных теплофизических свойств веществ

Поверхностный слой любого вещества образуют такие же молекулы, какие находятся в его объеме. Поскольку их природа одинакова, то различия в положениях, т. е. на границе тела или под его границей, означают всего лишь различия в числе разрешенных реализованных связей каждой молекулы. Поэтому энергия положений неодинакова, но корреляция поверхностных и объемных свойств, согласно, например, [13], несомненно существует и допускает вполне однозначное определение. Более того, различия и общности в энергетическом состоянии каждой молекулы, находящейся в объеме, на поверхности, на ребре, вершине или в дефекте кристалла также допускают достаточно четкое количественное определение по числу и параметрам разрешенных связей. Зависимости энергетики и свойств молекул во всех названных положениях, а также в малых кластерных частицах удобно получить с использованием той же дискретной модели [8], в которой все значения искомых энергетических потенциалов восстанавливаются из полного набора известных теплофизических параметров вещества.

Заключение

Классические представления о силах ПН не выдерживают достаточно простой проверки на корректность постановки эксперимента и обработки его результатов. Аккуратный анализ не обна-

ружил никаких реальных доказательств существования сил ПН. Все результаты опытов показывают ошибочность общепринятой концепции и существование альтернативы, которая успешно разрешает многочисленные противоречия.

Силы ПН не обнаруживаются ни в одном из опытов. За все эффекты, приписываемые силам ПН, отвечают межмолекулярные объемные силы, одинаково действующие как во всем объеме, так и на поверхности жидкости в соответствии с парной потенциальной функцией, которая едина и неизменна для всех одинаковых пар молекул.

При наличии внешних сил жидкость ведет себя как непрочное твердое тело, в котором возникают деформации и стационарно существуют небольшие разнонаправленные напряжения сжатия, растяжения и сдвига. В рамках предела упругости вещества эти напряжения уравнивают внешние воздействия и сохраняют форму объекта, сложившуюся в результате пластических и упругих деформаций.

Классическое выражение для давления Лапласа под искривленной поверхностью жидкости ошибочно. Атомы и молекулы жидкой капли любого размера в отсутствие внешних сил находятся в среднем на равновесном расстоянии друг от друга, не создавая ни избыточного давления, ни растяжения. Наблюдение "свода" со сжимающими напряжениями на поверхности жидкости в опыте с несмачиваемым дном сосуда указывает на принципиально иную схему напряженного состояния жидкости, не связанную с поверхностным натяжением.

Фундаментальной причиной явлений смачивания и капиллярных эффектов является не ПН жидкости, а несимметричность параметров тепловых колебаний молекул по разные стороны от контактной поверхности.

Энергетическое определение поверхностной энергии тел как работы образования новой поверхности справедливо в полной мере. Но эту работу совершает не ПН, а силы разрыва межмолекулярных связей, которые направлены по нормали к новой поверхности.

Классическая теория нуклеации, основанная на силовой трактовке КПН и формуле Лапласа, ошибочна. Она сыграла свою историческую роль и к настоящему времени является тормозом для всех технических приложений, которые используют фазовые переходы. Физические основы теории нуклеации, ее допущения не подтверждаются экспериментами, выводы неадекватно отражают особенности межфазных превращений, приводят к ошибкам в расчетах и запрещают существование реально наблюдаемых явлений.

Устранение обнаруженных противоречий в описании фазовых переходов и расчет их характеристик успешно проводятся в терминах дискретной модели связанного состояния вещества, в которой поверхностное натяжение заменено системой дискретных энергетических уровней связей молекул. Значения энергий уровней восстанавливаются из полного доступного набора надежно известных теплофизических параметров веществ.

Л и т е р а т у р а

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979. — 489 с.
2. Горюнов Ю. В., Сумм Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976. — 232 с.
3. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. — М.: Металлургия, 1963. — 291 с.
4. Иголкин С. И. Критический анализ опытов по измерению углов смачивания и сил поверхностного натяжения// Прикладная физика. 2007. № 4. С. 43—52.

5. Иголкин С. И. Натяжение пленок и давление Лапласа под искривленной поверхностью жидкости// Там же. № 5. С. 21—29.

6. Петров Ю. И. О поверхностном натяжении и поверхностном давлении в кластерах и малых частицах// Известия РАН. Сер. физическая. 1998. Т. 62. № 6. С. 1142—1148.

7. Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения. — М.: ГИФМЛ, 1963. — 472 с.

8. Иголкин С. И. Модель конденсации по механизму "пар—кристалл"// ЖТФ, 1996. Т. 66. Вып. 9. С. 1—11.

9. Довгалою Ю. А., Ивлев Л. С. Физика водных и других атмосферных аэрозолей. — СПб: СПбГУ, 1998. — 324 с.

10. Колтаков А. В. Слияние и дробление капель в атмосфере. — Одесса: КП ОГТ, 2003. — 164 с.

11. Григорьев А. И., Лазарянц А. Э. Устойчивость заряженной капли в стохастическом электрическом поле// ЖТФ. 1992. Т. 62. № 3. С. 40—48.

12. Горбунов В. Н., Пирумов У. Г., Рыжов Ю. А. Неравновесная конденсация в высокоскоростных потоках газа. — М.: Машиностроение, 1984. — 200 с.

13. Сумм Б. Д. Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкостей// Вести Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 400—405.

Статья поступила в редакцию 29 августа 2006 г.

Contact pressure jump on border of the condensed environments and alternative concept of a surface tension forces

S. I. Igolkin

Baltic State Technical University, St.-Petersburg, Russia

Distinctions in a force and power conditions of the molecules in volume, on contact and on free border of condensed bodies are analyzed. Asymmetric heat oscillations of the molecules on a boarder of solid and liquid phases can be a reason of thermodynamic parameters jump. It means a pressure jump arise and so explains the phenomena of wetting and capillary effects. In offered model basic qualitative mistakes of the standard way of data interpretation are removed and the necessity of big quantitative amendments disappears.

* * *

капиллярных эффектов может быть контактный скачок термодинамических параметров, возникающий вследствие различий параметров тепловых колебаний молекул по обе стороны от границы. В предлагаемой модели устранены принципиальные качественные ошибки классического подхода к интерпретации результатов измерений, отпадает необходимость введения больших количественных поправок.

Скачок давления на границе конденсированных сред

Вполне очевидно, что поверхностные явления в значительной мере сводятся к межмолекулярному взаимодействию на границе газа и конденсированных сред. Однако надежные физические модели процессов на границах в настоящее время отсутствуют. Они заменяются некоторыми экспериментальными фактами и никогда не сопровождаются возможностью корректных количественных расчетов.

Так, например, на границах одного твердого тела и жидкости значение угла смачивания Θ может изменяться в очень широких пределах. Тем не менее в практических расчетах и теоретических построениях [1] фактически используются только два значения, 0 и 180° , отвечающие полному смачиванию или полному несмачиванию веществ. В справочной и специальной литературе [1—3] нет правил определения конкретных значений краевого угла. Фактически названы только некоторые из внешних воздействий, сдвигающих его в ту или иную сторону. Не называется природа смачиваемости или несмачиваемости поверхностей, физические причины взаимной растворимости и нерастворимости веществ.

В классических экспериментах по определению сил поверхностного натяжения жидкостей фактор смачиваемости никак не учитывается, хотя его влияние не может считаться несущественным. Исходя из результатов опытов по отрыву плоской поверхности от поверхности жидкости [4], очевиден факт влияния всей поверхности раздела жидкости и твердого тела на силовые эффекты вблизи границы, связанные с перемещением или искривлением свободной поверхности. Из этого факта следует предельно простая рабочая гипотеза, наилучшим образом объясняющая природу данного явления.

В первом приближении для оценки смачиваемости или несмачиваемости можно исходить из вида парной потенциальной функции молекул взаимодействующих веществ. Если эта функция имеет минимум подобно, например, классическому потенциалу Леннарда—Джонса, то вследствие наличия области притяжения молекул на границе сред вероятен эффект смачиваемости. Если, напротив, взаимодействующие атомы или молекулы не имеют областей притяжения, и реализуется по-

тенциал отталкивания, который описывается моделью "твердых сфер" или "точечного центра отталкивания", то логично ожидать проявления эффекта несмачиваемости. В любом случае парные потенциальные функции молекул контактирующих веществ задают взаимодействие молекул между собой в собственных объемах, а также на общей границе.

Первым влияющим параметром парной функции для рассматриваемого контактного явления является жесткость межмолекулярных связей. Еще одним, не менее важным, параметром следует считать массу молекул по обе стороны от границы. Вместе они определяют частоту тепловых колебаний каждой молекулы в слоях, прилегающих к границе тел. Несколько упрощая ситуацию, можно представить зону контакта двух конденсированных сред как соединение двух цепочек грузов различающейся массы, соединенных пружинами разной жесткости (рис. 1).



Рис. 1. Модель взаимодействия молекул на контактной границе

При общих тепловых колебаниях каждой составляющей части этой системы необходимо одновременное соблюдение законов сохранения энергии колебаний и сохранения импульса по обе стороны от границы. Несложно видеть, что при сохранении энергии $E = \int Fdl$ сохранение импульса $P = \int Fdt$ для различающихся амплитуд и периодов колебаний молекул на границе и по разные стороны от поверхности контакта возможно только при разных значениях силового фактора. Иначе говоря, соблюдение законов сохранения стационарно реализуется только при наличии скачка давления на границе.

Более подробно картина взаимодействия выглядит следующим образом. Допустим, что силовая парная функция взаимодействия молекул жидкости и твердого тела имеет область притяжения, более протяженную, чем область притяжения молекул жидкости между собой. Тогда период тепловых колебаний молекул жидкости на границе

также будет больше, чем в объеме. При увеличенном времени передачи и неизменной по величине энергии общих тепловых колебаний абсолютная величина импульса силы окажется меньшей. Стенка будет "притягивать" жидкость, и реализуется эффект смачивания.

В противоположном случае, когда область притяжения разнородных молекул невелика или совсем отсутствует (реализуется потенциал отталкивания), время обмена между стенкой и жидкостью мало, и при сохранении энергии колебаний их частота, т. е. импульс силы, увеличивается, и имеет место положительный по величине скачок давления в жидкости на ее границе. Жидкость "отталкивается" от стенки, демонстрируя явление несмачивания.

Условие теплового равновесия между контактирующими средами не означает равенства энергии и импульса тепловых колебаний молекул в каждом из веществ. В отличие от идеального газа равенство температур конденсированных тел не предусматривает равенства энергии молекул на общей границе. Напротив, можно утверждать, что равновесие в общем случае реализуется только при наличии скачка энергии и импульса по разные стороны от контактной поверхности.

При принятии данного положения для граничных явлений образования мениска и капиллярных эффектов термины "поверхностное натяжение" (ПН) и "смачивание" становятся ненужными, избыточными. Скачок давления на границе сред является обязательным, а поверхностное натяжение — нет. Причины возникновения силы ПН не установлены, экспериментально эти силы в статических опытах не обнаружены [4, 5]. Силовые эффекты, проявляющиеся в жидкости, не являются следствием влияния свободной поверхности. Напряжения в объеме жидкости возникают в результате гораздо эффективного обмена энергией и импульсом на ее границе с твердым телом.

Рассмотренное выше объяснение особенностей сохранения энергии и импульса на границе двух конденсированных сред в полной мере справедливо для свободной поверхности жидкости. На рис. 2 показаны графики силовой и парной потенциальной функций межмолекулярных сил, действующих на молекулу со стороны ближайших "соседей", для положения внутри объема и на поверхности, на границе жидкости и вакуума. В первом приближении можно считать, что действующие потенциалы соседних молекул достаточно независимы, и их можно суммировать.

В объеме для возврата молекулы к положению равновесия суммируется (см. рис. 2, кривая 3) действие как притягивающей (кривая 1), так и отталкивающей (кривая 2) ветвей парной потенциальной

функции. На границе ввиду отсутствия соседей с одной стороны за возврат к равновесному состоянию в фазе удаления отвечает только одна притягивающая ветвь потенциала — 1. Меньшее значение силы при одинаковой амплитуде (энергии) тепловых колебаний неизбежно приводит к увеличению периода колебаний крайней молекулы. Особенно сильное замедление — в фазе удаления от центра частицы. В итоге на границе с вакуумом частота колебаний связанной молекулы жидкости оказывается заметно меньше, чем внутри ее объема частицы.

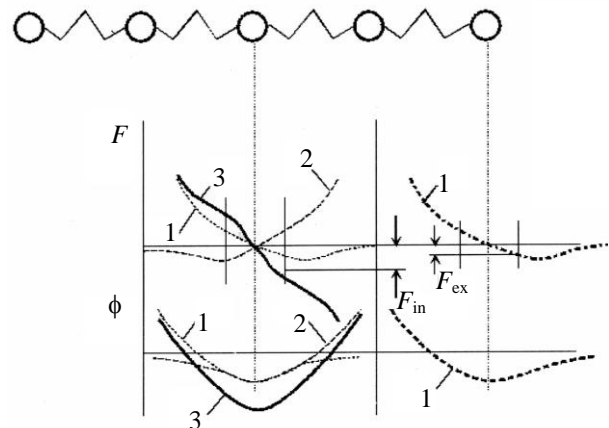


Рис. 2. Парные силовые и потенциальные функции внутри объекта и на его границе

В соответствии с такой моделью на границе должно иметь место растяжение поверхности в направлении свободного пространства, т. е. поверхностный слой должен "растягивать" объем жидкости. На практике этот факт действительно наблюдается и выражается в уменьшении поверхностной плотности материалов по сравнению с плотностью в объеме [6, 7]. Малые частицы, в которых доля объемных молекул меньше, оказываются более рыхлыми, они имеют меньшую плотность по сравнению с плотностью в больших объектах. Вдоль по поверхности колебания молекул остаются симметричными (рис. 3).

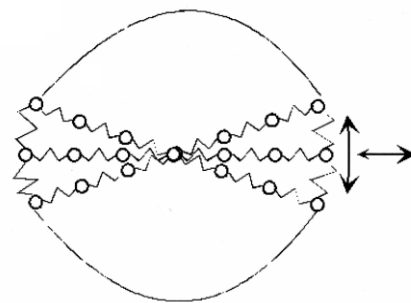


Рис. 3. Колебания молекул на свободной границе малой частицы