Задача 10.3. В чем причина возникновения поверхностного натяжения?

Часть 1. Описание взаимодействия двух молекул.

1.1 Равновесному расстоянию соответствует минимум потенциальной энергии. Не сложно найти точку экстремума функции (1). Для этого обозначим $z = \frac{1}{r^6}$. Для этой переменной функция (1) является квадратичной

$$U = az^2 - bz. \tag{1}$$

Точка минимума этой функции

$$z_0 = \frac{b}{2a}, \tag{2}$$

Следовательно, равновесное расстояние удовлетворяет условию

$$r_0^6 = \frac{2a}{b}. \tag{3}$$

Значение минимальной потенциальной энергии равно

$$U(z_0) = a\left(\frac{b}{2a}\right)^2 - b\frac{b}{2a} = -\frac{b^2}{4a} = -U_0 \tag{4}$$

Привести функцию (1) к виду можно разными способами, например, с помощью цепочки преобразований

$$\begin{aligned} U &= \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} = \frac{1}{r_0^{12}}\left(a\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - br_0^6\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right) = \frac{1}{r_0^{12}}\left(a\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - b\frac{2a}{b}\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right) = \\ &= \frac{a}{r_0^{12}}\left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right) = \frac{b^2}{4a}\left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right) = U_0\left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right) \end{aligned}. \tag{5}$$

1.2 Для проведения разложений функций сначала рассмотрим преобразование степеней в общем виде

$$\left(\frac{r_0}{r}\right)^{\gamma} = \left(\frac{r_0}{nr_0 + r_0\delta}\right)^{\gamma} = \frac{1}{n^{\gamma}}\left(1 + \frac{\delta}{n}\right)^{-\gamma} \approx \frac{1}{n^{\gamma}} - \frac{\gamma}{n^{\gamma+1}}\delta. \tag{6}$$

Применение этой формулы энергии взаимодействия (2) приводит к результату

$$\begin{aligned} U(nr_0 + r_0\delta) &= U_0\left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right) \approx U_0\left(\frac{1}{n^{12}} - \frac{12}{n^{13}}\varepsilon - \frac{2}{n^6} + \frac{12}{n^7}\delta\right) = \\ &= U_0\left(\left(\frac{1}{n^{12}} - \frac{2}{n^6}\right) + \left(\frac{12}{n^7} - \frac{12}{n^{13}}\right)\delta\right) \end{aligned} \tag{7}$$

Следовательно, коэффициенты разложения равны

$$\begin{aligned} u_n &= \left(\frac{1}{n^{12}} - \frac{2}{n^6}\right) = -\frac{2}{n^6}\left(1 - \frac{1}{2n^6}\right) \\ s_n &= 12\left(\frac{1}{n^7} - \frac{1}{n^{13}}\right) = \frac{12}{n^7}\left(1 - \frac{1}{n^6}\right) \end{aligned}. \tag{8}$$

Аналогичное разложение для силы (3) дает

$$\begin{aligned} F(nr_0 + r_0\delta) &= F_0\left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{13} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^7\right) \approx F_0\left(\frac{1}{n^{13}} - \frac{13}{n^{14}}\delta - \frac{1}{n^7} + \frac{7}{n^8}\delta\right) = \\ &= F_0\left(\left(\frac{1}{n^{13}} - \frac{1}{n^7}\right) + \left(\frac{7}{n^8} - \frac{13}{n^{14}}\right)\delta\right) \end{aligned}. \tag{9}$$

Коэффициенты этого разложения равны

$$
\begin{aligned}
f_n &= \left(\frac{1}{n^{13}} - \frac{1}{n^7}\right) = -\frac{1}{n^7}\left(1 - \frac{1}{n^6}\right) \\
c_n &= \left(\frac{7}{n^8} - \frac{13}{n^{14}}\right) = \frac{7}{n^8}\left(1 - \frac{13}{7n^6}\right)
\end{aligned}
. \qquad (10)
$$

Результаты расчетов коэффициентов приведены в таблице (1).

Таблица 1. Коэффициенты разложений.

n	u_n	s_n	f_n	c_n
1	-1	0	0	-6
2	$-3{,}10\cdot 10^{-2}$	$9{,}23\cdot 10^{-2}$	$-7{,}69\cdot 10^{-3}$	$2{,}66\cdot 10^{-2}$
3	$-2{,}74\cdot 10^{-3}$	$5{,}48\cdot 10^{-3}$	$-4{,}57\cdot 10^{-4}$	$1{,}06\cdot 10^{-3}$
4	$-4{,}88\cdot 10^{-4}$	$7{,}32\cdot 10^{-4}$	$-6{,}10\cdot 10^{-5}$	$1{,}07\cdot 10^{-4}$
5	$-1{,}28\cdot 10^{-5}$ -	$1{,}54\cdot 10^{-4}$	$-1{,}28\cdot 10^{-5}$	$1{,}79\cdot 10^{-5}$
сумма	-1,03	$9{,}87\cdot 10^{-2}$	$-8{,}22\cdot 10^{-3}$	-5,97

Отметим, что числа в верхней строке являются точными и… понятными: потенциальная энергия в минимуме равна -1, а коэффициент s_n равен нулю, так как это точка экстремума, сила в этой точке равна нулю. В нижней строчке приведены суммы этих коэффициентов, которые нам понадобятся в дальнейшем. Также важно отметить, что все эти коэффициенты быстро убывают с ростом n, что соответствует быстрому убыванию, как силы, так и энергии взаимодействия при увеличении расстояния между молекулами.

Часть 2. Бесконечная цепочка молекул.

2.1 Цепочка может находиться в равновесии при любых равных расстояниях между молекулами! Действительно, относительно любой молекулы остальные расположены симметрично. Поэтому суммарная сила, действующая на каждую молекулу равна нулю. Однако эти положения равновесия не будут устойчивыми.

2.2 Для поиска устойчивого равновесия необходимо найти положение минимума потенциальной энергии, приходящейся на одну молекулу.

Дополнение, не входящее в основное решение.

Для нахождения экстремума (который будет находиться не слишком от точки $\varepsilon = 0$) следует разложить формулу для потенциальной энергии до квадратичного слагаемого, используя следующий член в разложении степенной функции

$$(1+x)^{\gamma} \approx 1 + \gamma x + \frac{\gamma(\gamma-1)}{2}x^2.$$

Для расстояния между молекулами, близкими к nr_0 величина $\delta = nr_0$, поэтому

$$\left(\frac{r_0}{r}\right)^{\gamma} = \left(\frac{r_0}{nr_0 + nr_0\varepsilon}\right)^{\gamma} = \frac{1}{n^{\gamma}}(1+\varepsilon)^{-\gamma} \approx \frac{1}{n^{\gamma}}\left(1 - \gamma\varepsilon + \frac{\gamma(\gamma+1)}{2}\varepsilon^2\right).$$

Применяя эту формулу к потенциальной энергии взаимодействия одной частицы с другой, находящейся на расстоянии близком к nr_0, получим

$$U_n = U_0\left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right) \approx U_0\left(\frac{1}{n^{12}}\left(1-12\varepsilon+78\varepsilon^2\right) - \frac{2}{n^6}\left(1-6\varepsilon+21\varepsilon^2\right)\right) =$$

$$= U_0\left(\left(\frac{1}{n^{12}} - \frac{2}{n^6}\right) + \left(\frac{12}{n^6} - \frac{12}{n^{12}}\right)\varepsilon + \left(\frac{78}{n^{12}} - \frac{42}{n^6}\right)\varepsilon^2\right)$$

Далее, эту энергию следует просуммировать по всем n *от нуля до бесконечности. Такое суммирование приводит к следующему выражению для потенциальной энергии одной частицы*

$$U_n = U_0\left(-1{,}03 + 0{,}0987\,\varepsilon + 35{,}3\varepsilon^2\right)$$

Экстремум этой функции и соответствует значению $\varepsilon = +1{,}4\cdot 10^{-3}$, *приведенному в условии задачи. Качественно этот результат понятен – притяжение дальних (на расстояниях больших* r_0*) соседей незначительно увеличивает расстояние между соседними молекулами.*

2.3 Для вычисления энергии w одной молекулы (точнее, приходящейся на одну молекулу) необходимо просуммировать энергию ее взаимодействия со всеми молекулами и не забыть разделить ее на два, ведь энергия взаимодействия – это энергия пары молекул! Для такого суммирования можно воспользоваться приближенной формулой для энергии взаимодействия, поэтому

$$w = \sum_{n=1}^{\infty}\left(u_n + s_n\varepsilon\right) \qquad (10)$$

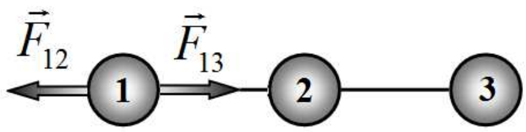
Так как коэффициенты разложения очень быстро убывают, то можно получить результат с требуемой точностью, ограничив сумму пятью слагаемыми, в этом случае (с использованием коэффициентов из Таблицы 1) получаем

$$w_0 = \sum_{n=1}^{\infty}\left(u_n + s_n\varepsilon\right) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n + \varepsilon\sum_{n=1}^{\infty} s_n = -1{,}03 + 1{,}4\cdot 10^{-3}\cdot 9{,}87\cdot 10^{-2} \approx -1{,}03\,. \qquad (11)$$

Заметьте, что основной вклад в поправку (всего то 3%) дает взаимодействие с более далекими соседями, рассчитанной в предположении, что все молекулы находятся на расстоянии r_0. Поправка на растянутость цепочки имеет порядок 10^{-4}.

Для проверки мы провели расчет по двадцати слагаемым: результат $w = -1{,}0343$.

Часть 3. Цепочка из трех молекул.



3.1. Относительное изменение расстояния между молекулами ε (здесь оно одинаково) можно найти, записав условие равновесия крайних молекул

$$F_{12} + F_{23} = 0 \quad\Rightarrow\quad c_1\varepsilon + f_2 + 2c_2\varepsilon = 0\,. \qquad (12)$$

Решение этого уравнения дает следующее значение относительной деформации

$$\varepsilon = -\frac{f_2}{c_1 + 2c_2} \approx \frac{7{,}69\cdot 10^{-3}}{-6 + 2\cdot 2{,}66\cdot 10^{-2}} \approx -1{,}29\cdot 10^{-3} \qquad (13)$$

Действительно, эта цепочка оказывается сжатой, но ее деформация крайне мала.

3.2 Рассчитаем энергию парного взаимодействия используя точную формулу

$$w_{12} = \left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right)^{12} - 2\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right)^{6} = \left(\frac{1}{1-1{,}29\cdot 10^{-3}}\right)^{12} - 2\left(\frac{1}{1-1{,}29\cdot 10^{-3}}\right)^{6} \approx -1 + 6{,}0\cdot 10^{-5}\,.$$

В то время к бесконечной цепочке она была равна

$$\left(w_{12}\right)_0=\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right)^{12}-2\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right)^{6}=\left(\frac{1}{1+1{,}4\cdot 10^{-3}}\right)^{12}-2\left(\frac{1}{1+1{,}4\cdot 10^{-3}}\right)^{6}\approx -1+7{,}0\cdot 10^{-5}$$

Обратите внимание – эта энергия уменьшилась:

$$\Delta w_{12}\approx -1{,}0\cdot 10^{-5}. \qquad (14)$$

3.3 Найдите изменение энергии взаимодействия между крайними Δw_{13} молекулами можно рассчитывать по приближенной формуле

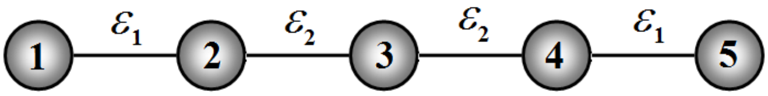
$$\begin{aligned}\Delta w_{13}&=\left(u_2+s_2\varepsilon\right)-\left(u_2+s_2\varepsilon_0\right)=s_2\left(\varepsilon-\varepsilon_0\right)=\\&=2{,}66\cdot 10^{-2}\left(-1{,}29\cdot 10^{-3}-1{,}40\cdot 10^{-3}\right)\approx -7{,}1\cdot 10^{-5}\end{aligned} \qquad (15)$$

И эта энергия уменьшилась!

3.4 Таким образом, с точностью до 3 значащих цифр потенциальная энергия цепочки из трех зарядов равна энергии двух двойных связей, то есть $w=-2{,}00$. А в исходной бесконечной цепочке эта энергия равнялась энергии трех молекул, поэтому изменение суммарной энергии равно

$$\Delta w=-2{,}0-3\cdot\left(-1{,}03\right)\approx +1{,}09 \qquad (16)$$

Часть 4. Цепочка из пяти молекул.



В этом случае относительные смещения частиц будут различаться, они обозначены на рисунке.

Для определения этих смещений запишем условия равновесия двух первых молекул (аналогичные уравнению (12)):

$$\begin{aligned}&c_1\varepsilon_1+f_2+c_2\left(\varepsilon_1+\varepsilon_2\right)+f_3+c_3\left(\varepsilon_1+2\varepsilon_2\right)+f_4+c_4\left(2\varepsilon_1+2\varepsilon_2\right)=0\\&-c_1\varepsilon_1+c_1\varepsilon_2+f_2+c_2\left(\varepsilon_2+\varepsilon_2\right)+f_3+c_3\left(\varepsilon_2+\varepsilon_1\right)=0\end{aligned}. \qquad (17)$$

Первое уравнение перепишем в виде

$$\left(c_1+c_2+c_3+2c_4\right)\varepsilon_1+\left(c_2+2c_3+2c_4\right)\varepsilon_2=-(f_2+f_3+f_4)$$

Так как относительные деформации малы и, учитывая, что коэффициент c_1 значительно больше остальных коэффициентов, то вторым слагаемым в этом уравнении можно пренебречь и записать приближенное решение уравнения в виде:

$$\varepsilon_1\approx -\frac{f_2+f_3+f_4}{c_1}\approx 1{,}37\cdot 10^{-3}, \qquad (18)$$

что мало отличается от сжатия в цепочке из трех атомов.

Аналогично поступим со вторым уравнением (оставляя в нем только слагаемые с коэффициентом c_1 при смещениях)

$$-c_1\varepsilon_1+c_1\varepsilon_2=-(f_2+f_3)\quad\Rightarrow\quad \varepsilon_2\approx\frac{f_2+f_3}{c_1}+\varepsilon_1\approx 2{,}73\cdot 10^{-3} \qquad (19)$$

4.1 Так как смещения молекул имеют тот же порядок, что и предыдущей части, то для расчета энергии взаимодействия можно учитывать только энергию парных взаимодействий:

$$w=2w_{12}+2w_{23}\approx -4+6{,}8\cdot 10^{-4}. \qquad (20)$$

Заметим, что и эта энергия уменьшается:

$$\Delta w_{св}=w-4\left(w_{12}\right)_0=6{,}8\cdot 10^{-4}-4\cdot 7{,}0\cdot 10^{-5}\approx -4{,}0\cdot 10^{-4}. \qquad (21)$$

С требуемой точностью энергия цепочки из пяти молекул можно считать равной -4. Поэтому изменение энергии 5 молекул при их «вырывании» из бесконечной цепочки равно

$$\Delta w = -4 - 5 \cdot (-1{,}03) \approx +1{,}15\,. \tag{22}$$

Вопрос последний.

Действительно наличие границы приводит к малому сжатию приповерхностного слоя, но, во-первых, оно мало, во-вторых, общая энергия связей при этом уменьшается! Увеличение же суммарной энергии взаимодействия связано главным образом с уменьшением числа связей, их разрывом при выходе молекул на поверхность!