

Л.А. БУЛАВІН,¹ П. КЕКІШЕВ,² В.М. СИСОЄВ,¹ Н.Л. ШЕЙКО^{1,2}

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, 4, Київ, 03187; e-mail: bulavin221@gmail.com,
sysoev@univ.kiev.ua)

² Інститут Шарля Седрона, Седекс, Франція
(Вул. Лоес, 23, БП 84047, Страсбург, 67034; e-mail: patrick.kekicheff@ics-cnrs.unistra.fr)

МЕХАНІЗМ ВИНИКНЕННЯ НАНОБУЛЬБАШОК У ВОДІ НА ГІДРОФОБНІЙ ПОВЕРХНІ

УДК 53.01

Обговорена можливість виникнення зародків нової фази при фазовому переході “рідина–пара” у воді, яка знаходиться в контакті з гідрофобною поверхнею у вигляді так званих нанобульбашок, при температурах, суттєво нижчих, ніж температура звичайного фазового переходу. Запропоновано новий механізм для пояснення цього зниження температури, який полягає в тому, що гідрофобні пристінкові відштовхувальні сили помітно збільшують значення хімічного потенціалу молекул рідкої фази порівняно з молекулами газової фази. Проведені в рамках цієї теорії оцінки показують, що за нормального атмосферного тиску температура може зміщуватися на величину порядку 50 К.

Ключові слова: нанобульбашка, гідрофобна поверхня, зсув температури фазового переходу, лапласівський тиск, пристінковий потенціал.

Як відомо, поведінка води при контакті з гідрофобними поверхнями демонструє повністю відмінні ефекти, ніж при контакті з гідрофільними поверхнями. Гідрофобні поверхні характеризуються наявністю специфічної сильної далекодійної взаємодії за наявності водних розчинів між ними, яка має характер сил притягання на великих відстанях, більших за 10 нм, з максимальним значенням сили порядку 10 нН. На відстанях порядку 1 нм і менше ці сили мають чітко виражений відштовхувальний характер з максимальним значенням сили приблизно рівним 20 нН. Механізм цих взаємодій активно обговорюється впродовж останніх 30 років, однак, на даний час не існує теорій, що можуть задовільно пояснити певні експериментальні факти [1–5].

Яскравим прикладом такої ситуації є існування нанобульбашок на гідрофобній поверхні, що контактує з водою. Нанобульбашки висотою 5–100 нм і діаметром 0,1–0,8 мкм виникають спонтанно між поверхнею полярного розчинника (наприклад води) насиченого повітрям і гідрофобними поверхнями. Наявність цих бульбашок можна виявити за допомогою АТМ (атомної силової мікроскопії), а

також іншими методами, наприклад, методом нейтронної рефлектометрії. Дивовижним є їх поява при температурі 20 °С і тиску 10⁵ Па, що не відповідає умові співіснування фаз “рідина–пара” в системах з нескінченим об’ємом, а саме:

$$\mu_g(T, p) = \mu_l(T, p), \quad (1)$$

де $\mu_g(T, p)$ – хімічний потенціал газової фази при температурі T і тиску p , $\mu_l(T, p)$ – хімічний потенціал рідкої фази. Для того щоб пояснити цей факт, можна використати умову наявності гідрофобної поверхні. В цьому випадку в пристінковому шарі діє потенціал зовнішніх сил відштовхування, які діють на молекули води, це приводить до збільшення внутрішньої енергії, розрахованої на одну молекулу. Перепишемо формулу (1) у вигляді

$$\begin{aligned} u_g(T, p) - Ts_g(T, p) + pv_g(T, p) = \\ = u_l(T, p) - Ts_l(T, p) + pv_l(T, p), \end{aligned} \quad (2)$$

де $u(T, p)$ – внутрішня енергія, $s(T, p)$ – ентропія, $v(T, p)$ – об’єм, що припадає на одну молекулу газової та рідкої фази відповідно. З виразу (2) бачимо, що тиск гідрофобних сил збільшує хімічний потенціал води поблизу поверхні на більшу вели-

чину, ніж хімічний потенціал насиченої водяної пари. Це приводить до зменшення температури фазового переходу “рідина–газ” (див. рис. 1).

Дійсно, якщо розглянути енергетичні складові хімічного потенціалу в (2) u_g та u_l , то вони отримують безпосередній внесок у внутрішню енергію від взаємодії потенціалу гідрофобних сил, а також внесок, зумовлений структурними ефектами. Безпосередні (прямі) внески в газовій та рідкій фазах однакові.

Структурний внесок у випадку газової фази дуже незначний. Для оцінок розглянемо насичену пару при температурі $t = 17,2$ °С. Питомий об’єм пари в цьому випадку дорівнює $63,3$ м³/кг (тиск $0,02$ атм), що відповідає середній відстані між молекулами $12,4$ нм. Ясно, що “стискання” такого газу зовнішніми силами пристінкового потенціалу сил відштовхування не приведе до додаткового збільшення внутрішньої енергії водяної пари. У випадку рідкої фази спостерігається інша ситуація. При цій температурі середня відстань між молекулами становить 3 Å і мінімальне “стискання” системи за допомогою зовнішніх сил відштовхувального характеру суттєво збільшить внутрішню енергію. Оцінимо зсув температури фазового переходу “рідина–пара”. Легко бачити з рисунка, що ця задача аналогічна до задачі про зсув точки кипіння при додаванні у рідину другого компонента [6]. Кінцевий результат має вигляд

$$T_{kc} - T_k = -T_k \frac{\Delta u}{\lambda}, \quad (3)$$

де Δu – середня змінна внутрішньої енергії води в пристінковому шарі, а λ – прихована теплота пароутворення, розрахована на одну молекулу. Зробимо деякі оціночні розрахунки. В цьому випадку $\lambda = 7,4 \cdot 10^{-20}$ Дж. Відносно величини Δu у випадку води можна взяти величину порядку 10^{-20} Дж, що відповідає взаємодії молекул води одна з одною. Тоді отримаємо $T_{kc} - T_k = 50$ К.

Таким чином, бачимо, що за наявності гідрофобних стінок поблизу їхніх поверхонь можуть реалізовуватися умови фазової рівноваги “вода–водяна пара” при температурах, які досить суттєво відрізняються від звичайної температури кипіння в менший бік.

Зауважимо, що утворена в пристінковому шарі бульбашка водяної пари сильно нестійка по відно-

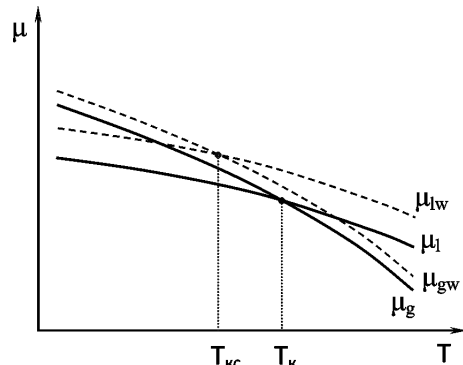


Рис. 1. Залежність хімічних потенціалів газу μ_g , газу за наявності гідрофобної стінки, рідини μ_l і рідини при наявності гідрофобної стінки ($[p = \text{const}]$): T_k – звичайна температура фазової рівноваги, T_{kc} – поблизу стінки

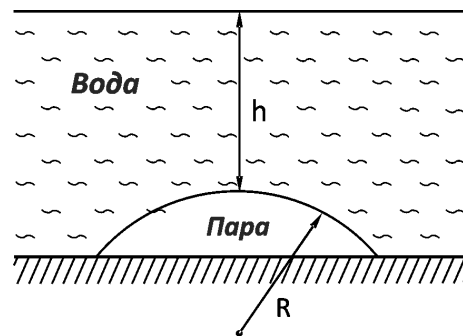


Рис. 2. Схематичний вигляд бульбашки водяної пари у воді на поверхні гідрофобної підкладки

шенню до збільшення своїх розмірів. Дійсно, щоб бульбашка була стійкою в даних умовах, необхідне виконання співвідношення

$$\Delta P_l = \frac{2\sigma}{R} = P_{\text{atm}}, \quad (4)$$

де ΔP_l – лапласовий тиск, σ – коефіцієнт поверхневого натягу, R – радіус кривизни поверхні бульбашки, P_{atm} – атмосферний тиск (див. рис. 2).

Для виводу формули (4) використовуємо умову механічної рівноваги, згідно з якою

$$P_{\text{atm}} + \rho g h - \Delta P_l = P_v, \quad (5)$$

де ρ – густина води, g – прискорення вільного падіння, P_v – тиск насиченої пари всередині бульбашки. В даному випадку $t = 17,2$ °С, $P_v = 0,02$ атм.

В умовах, коли установка має звичайні розміри, коли $h = 10^{-1}$ м, у співвідношенні (5) можна зне-

хтувати доданками ρgh і P_v , тоді ми отримаємо співвідношення (4).

Таким чином, бульбашка, яка утворюється флуктуаційним способом на гідрофобній підкладці має дуже маленькі розміри, знаходиться в нестійкому стані, оскільки ΔP_l має велике значення, так що замість рівності (5) у початковий момент утворення бульбашки виконується сильна нерівність

$$P_{\text{atm}} + \rho gh - P_v \ll \Delta P_l. \quad (6)$$

З часом бульбашка починає збільшуватися, внаслідок чого ΔP_l зменшується доки радіус кривизни бульбашки не досягне свого рівноважного значення, яке визначається співвідношенням (4).

Зробимо деякі оціночні розрахунки. При температурі $t = 20$ °С, коефіцієнт поверхневого натягу $\sigma = 72 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² і тоді з (4) бачимо, що $R = 1,4$ мкм $\sim 10^3$ нм. Відзначимо, що сучасні експериментальні дані [2] дають значення радіуса кривизни у досить таки широких межах, які відповідають інтервалу зовнішніх тисків від 7 атм до 30 атм.

1. N. Ishida, T. Inoue, M. Miyahara, and K. Higashitani, *Langmuir* **16**, 6377 (2000).
2. Ph. Attard, *Adv. Coll. Interface Sci.* **104**, 75 (2003).
3. A. Agrawal, J. Park *et al.*, *Nanoletters* **5**, 1751 (2005).
4. T. Koishi, K. Yasuoka *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 204707 (2005).
5. M.P. Brenner and D. Lohse, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 214505 (2008).
6. Л.А. Булавін, В.М. Сисоев, *Фізика фазових переходів* (ВПЦ “Київський університет”, Київ, 2010).

Одержано 08.07.13

Л.А. Булавін,
П. Кекишев, В.М. Сисоев, Н.Л. Шейко

МЕХАНИЗМ
ВОЗНИКНОВЕННЯ НАНОПУЗЫРЬКОВ
В ВОДЕ НА ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Резюме

Обсуждена возможность возникновения зародышей новой фазы при фазовом переходе “жидкость–пар” в воде, которая находится в контакте с гидрофобной поверхностью в виде так называемых нанопузырьков при температурах, существенно ниже, чем температура обычного фазового перехода. Предлагается новый механизм для объяснения этого снижения температуры, который заключается в том, что гидрофобные пристеночные отталкивающие силы заметно увеличивают значение химического потенциала молекул жидкой фазы по сравнению с молекулами газовой фазы. Проведенные в рамках этой теории оценки показывают, что при нормальном атмосферном давлении температура может смещаться на величину порядка 50 К.

L.A. Bulavin,
P. Kekicheff, V.M. Sysoev, N.L. Sheiko

MECHANISM OF NANOBUBBLE FORMATION
IN WATER ON A HYDROPHOBIC SURFACE

Summary

A possibility for nuclei of a new phase to emerge in the form of nanobubbles in water contacting with a hydrophobic surface (the “vapor–liquid” phase transition) at temperatures significantly lower than the ordinary phase transition temperature is discussed. A new mechanism has been proposed to explain this temperature reduction; namely, the repulsive forces significantly increase the chemical potential of the molecules in the liquid phase near the hydrophobic surface in comparison with that in the gas phase. The corresponding estimates show that, at the normal atmospheric pressure, the phase transition temperature can be shifted by about 50 K.