

Результаты, о которых мы сейчас расскажем, получены Ю.Ю.Стойловым в Физическом институте им. П.Н.Лебедева РАН. Стол, стеклянные сосуды, какие-то жидкости в них и... и движение. Годами. Само...

Газообразные, поверхностно-активные

Граница и кому она нужна

Вселенная, целиком заполненная жидкостью, — такого не было даже в фантастике. А если не целиком, то у жидкости есть граница, и если это граница с газом, то все самое интересное происходит в слое толщиной в нанометры: в нем плотность упаковки частиц изменяется на несколько порядков. Свойства пограничных межфазных поверхностей важны для многих процессов: трения, смазки, смачивания, адгезии, испарения, коррозии. От них зависит работа разнообразных устройств: дисководов в компьютерах, тормозов в автомобилях, датчиков, хроматографов. В биологии межфазные процессы важны для функционирования мембран, для процессов в легких, эмбриональной самоорганизации и специализации клеток.

Кто-то из великих физиков сказал: «Поверхность придумал дьявол». Поверхностные слои исследуют с помощью самых новых методов и самых сложных приборов. Но внимательный взгляд человека ничто не заменит.

Сегодня теория однокомпонентных жидкостей достигла высокой точности, но при этом в даже в случае простых двухкомпонентных смесей остается много нерешенных проблем. Итак: жидкость, граница с газом или другой жидкостью, пробирка и внимательный взгляд. Поехали!

«Пока рука держит стакан — жизнь продолжается»

В простой стеклянный стакан или кювету диаметром 3–6 см и высотой 4–6 см наливают три не взаимодействующие химически жидкости: например, воду, дибутилфталат (ДБФ), подцвеченный красителем, и тяжелую фторуглеродную жидкость перфтороктан C_8F_{18} .

Скорость испарения жидкостей пропорциональна давлению их насыщенных паров, которое у воды при комнатной температуре составляет около 20 торр; у ДБФ температура кипения — 340°C, давление паров весь-

ма мало, и при комнатной температуре эта жидкость практически не испаряется; фторуглерод C_8F_{18} состоит из линейных молекул с полностью насыщенными связями, его температура кипения — 106°C, удельный вес — 1,8 г/см³, давление его паров при комнатной температуре — такое же, как у воды: около 20 торр. Это, по существу, жидкий аналог тефлона — перфтороктан совершенно инертен и похож на другие фторуглеродные жидкости, которые используют при хирургических операциях в качестве компонентов так называемой голубой крови, поскольку они хорошо переносят кислород и углекислый газ (лучше, чем эритроциты).

Вода в сосуде при толщине слоя в 4–5 мм имеет две устойчивые формы. Она может лежать сплошным слоем либо принять форму тора или кольца, прилегающего к стенкам сосуда, со свободной от воды поверхностью фтористой жидкости в центре кольца. При этом кольцо воды возвышается на несколько миллиметров над уровнем фтористой жидкости и имеет форму воронки, на стенках которой располагается окрашенное кольцо ДБФ.

Вода, ДБФ и C_8F_{18} не смешиваются, после взбалтывания и перемешивания они за минуты снова разделяются и как угодно долго сохраняют одну из устойчивых форм. Сформированное в закрытом сосуде кольцо ДБФ с лазерным красителем представляет собой готовый лазерный элемент. Сейчас исследуются особен-

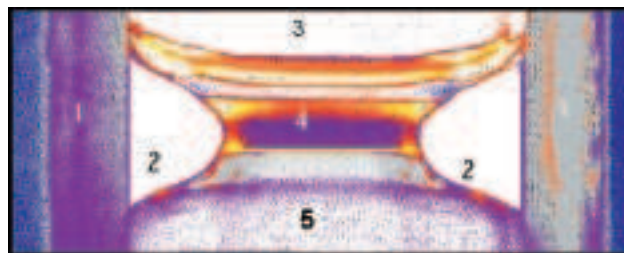
ности таких естественно формируемых и самых дешевых на сегодняшний день жидких лазерных резонаторов и волноводов необычной формы (с идеальными, неповреждаемыми, оптически гладкими поверхностями, чувствительными к внешним воздействиям), в которых лазерная генерация при оптической накачке возникает за счет полного внутреннего отражения света от межфазных поверхностей. Но в данном случае речь пойдет не о лазерных свойствах таких колец.

На фото 1 показан испальатор, снятый сбоку через прозрачную стенку кюветы. Этим неологизмом мы называем наше устройство — от слов «испаритель» и «осциллятор», а что в нем осциллирует, мы сей же час узнаем.

«Живое» кольцо

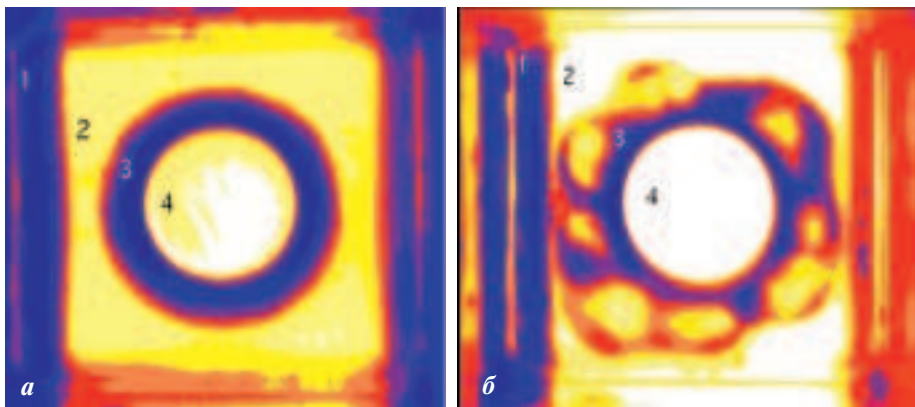
К.Э.Циолковский считал, что кольца Сатурна — живые. Насчет Сатурна — не уверены, но вот что происходит в испальаторе. В открытом сосуде, когда жидкости могут свободно испаряться, на их поверхностях через несколько минут возникает необычное интенсивное движение, внешне не имеющее аналогов в других физических системах. Окрашенное кольцо ДБФ «оживает» и начинает спонтанно выбрасывать в виде тонкой пленки окрашенные волны ДБФ на наклонную поверхность воды с амплитудой около 1 см и с периодичностью около одного выброса в секунду в разных секторах (фото 2). Из вышедших

1 Вид сбоку испальатора из трех жидкостей: 1 — стенки кюветы (расстояние между стенками 20 мм); 2 — тороидальный «бублик» воды высотой 5–8 мм, находящийся в контакте со стенками кюветы; 3 — воздух; 4 — кольцо ДБФ с красителем высотой 2–5 мм, диаметром 8–15 мм, толщиной 0,2–1 мм, прилегающее к воде; 5 — лежащий на дне кюветы слой жидкости C_8F_{18}





ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ



2
Вид сверху испальатора из трех жидкостей в закрытой кювете (а) и в открытой кювете (б) с постоянно возникающими хаотическими поверхностными волнами из-за концентрационной капиллярной неустойчивости: 1 — стенки кюветы, 2 — прилегающая к стенкам вода, 3 — кольцо красителя в ДБФ, 4 — свободная поверхность жидкости C_8F_{18}

на воду пленок образуются капли, которые под действием собственной тяжести по наклонной поверхности воды возвращаются к центральному кольцу ДБФ. Весь цикл завершается за несколько секунд, и все начинается сначала. Колебания нелетучего кольца ДБФ продолжают часами и сутками почти до полного испарения одной из жидкостей. В закрытом сосуде колебания прекращаются через 5–10 мин, когда в сосуде устанавливается равновесное давление паров. Внутри сосуда можно собирать (конденсировать) эти пары на охлаждаемой ловушке и в виде капель возвращать их в жидкости, тогда в герметически закрытом, замкнутом испальаторе колебания идут постоянно (на практике уже несколько лет).

ДБФ в испальаторе можно заменить другой жидкостью, не смешивающейся с водой и фторуглеродом (скипидар, диметилфталат (ДМФ), масло, эфир, циклогексан и др.), перфтороктан — другой фторуглеродной жидкостью, такой, как перфторгексан C_6F_{14} или перфтордекалин $C_{10}F_{18}$.

Капли на воде

Капля дождя, попавшая в лужу, исчезает без следа, потому что и дождь, и лужа сделаны из воды. Капля C_8F_{18} , ДБФ или бензола на поверхности воды принимает форму линзы и не двигается. Но если в широком открытом сосуде каплю C_8F_{18} объемом приблизительно 0,1 мл и такую же каплю ДБФ или бензола поместить на поверхность воды на расстоянии 3–4 см друг от друга, то они сблизятся и в течение нескольких минут интенсив-

но взаимодействуют. Этот сложный физический процесс похож на поведение живых существ, с трепетом и дрожью приближения, слияния и разделения, с выделением пленок и образованием новых капель до полного испарения одной из жидкостей. Взаимодействие замедляется или совсем прекращается, если в воду положить кусочек льда, то есть процесс тормозится при охлаждении.

Вихревое кольцо

Уменьшим количество жидкостей до двух. Пусть в сосуде только две жидкости — C_8F_{18} и сверху кольцо из другой жидкости (например, этанол, 2-пропанол, керосин, глицерин, эфир, бензол, CCl_4 , ДБФ, ДМФ, масло, диоксан). В открытом сосуде жидкое кольцо (или тор) начинает вращаться — как вихрь, как колечко табачного дыма (не вокруг вертикальной оси, а вокруг замкнутой линии, которую образуют центры сечений тора). Движение кольца этанола прекращается при добавлении к этанолу около 40% воды. Вода ведет себя по-другому, она в кольце не вращается. Движение водяного кольца возникает, если к воде добавить немного мыла, но оно идет со скоростью, почти на два порядка меньшей: 0,2–0,3 мм/с. Так же мала скорость вращения у кольца диметилсульфоксида (ДМСО). Скорость движения этанольного кольца увеличивается, если добавить к нему эфира. На поверхности C_8F_{18} кольцо из чистого эфира (так же, как бензола, керосина, 2-пропанола) вращается быстрее всего. Нейтральные маркерные частицы, добавленные в жидкость для

наблюдения, показывают, что в верхнем слое кольца они перемещаются со скоростью 1–10 см/с по радиусам от центральной свободной зоны к стенкам, затем с меньшей скоростью опускаются вниз до уровня фторуглеродной жидкости, возвращаются по радиусам к центральной зоне и поднимаются вверх.

Вращение кольца в герметичной кювете с ловушкой над жидкостями, охлаждаемой на доли градуса простой испаряющейся водой, идет постоянно уже несколько лет. Люди влюбляются и расстаются, надрываются с экранов политики, приходят и уходят президенты и правительства, а кольцо вращается, демонстрируя непреложность и непознанность законов физики.

Жидкий занавес

В испальаторе при вращении кольца часть жидкости в виде тонкой пленки поднимается поверхностным натяжением вверх по стенкам сосуда на высоту 2–30 мм и создает там кольцо из капель. У этанола и ДБФ эти капли мелкие (десятые доли миллиметра) и образуются на высоте нескольких миллиметров, а у бензола, 2-пропанола, керосина они крупные (диаметром до полсантиметра), возникают на высоте нескольких сантиметров и спускаются по стенкам вниз, как складки жидкого занавеса. Внизу, у кольца, эти капли ежесекундно меняют свое положение и высоту, как в танце, в потоке идущей вверх (и поверх капель) пленки. Иногда капли касаются поверхности жидкости, частично сливаются с ней и снова отступают. По существу, пленки, волны и капли, которые наблюдались в первом опыте с ДБФ на воде, здесь состоят из жидкости кольца и наблюдаются на стенках сосуда.

Если при взбалтывании омыть занавес из капель на стенке кюветы жидким C_8F_{18} , то вращение кольца прекращается, а занавес начинает медленно полностью спускаться вниз, до кольца жидкости (бензол, керосин, этанол в смеси с эфиром). Причем

он опускается не равномерно, а образует в плоскости стенки «клинья». Через 3–5 с после полного опускания занавеса и возобновления вращения кольца из жидкости у стенки начинают, как грибы, вырастать плоские образования, напоминающие пальцы шириной 1–2 мм (скорость роста около 1 см/с). При достижении высоты 5–15 мм пальцы утолщаются на концах, касаются пальцев, выросших рядом, выделяют спускающиеся вниз капли и таким образом восстанавливают на стенках ранее спущенный занавес. На полное восстановление занавеса требуется приблизительно полминуты. Спуск и поднятие занавеса можно наблюдать многократно после каждого обмыва стенок кюветы.

Напоследок коротко — о причине. Занавес из спускающихся капель появляется потому, что скорость поступления вверх жидкости с движущейся пленкой (из-за поверхностного натяжения) превышает скорость ее испарения со стенок.

«Кровавая Мэри» по-научному

Как мы неоднократно отмечали — журнал не резиновый. Кроме того, «Химия и жизнь» одна, а работающих исследователей много. Мы не справляемся! Но хотя бы перечислим, что еще исследовали те, кто налил все это в кювету. Во-первых, поведение падающих сверху капель. Они могут некоторое время сохраняться на поверхности, двигаться по ней, изменять свою форму, осциллировать, сливаться с той или иной фазой. Во-вторых, вращение в сплошном слое. Показано, что вращение возникает не только в кольце, но и в сплошном слое одной жидкости, налитой поверх другой. (Используй человек в «Кровавой Мэри» фторорганические жидкости, скипидар, керосин и т. п. — все эти чудеса были бы открыты на века раньше.) В-третьих, капли растворов. Такие капли в некоторых ситуациях начинают «мерцать» — их края отдельными зубчиками выдвигаются и сужаются с частотой около 1–10 Гц и амплитудой в несколько десятых долей миллиметра. Колебания продолжают часами и сутками.

В-четвертых, естественно, влияние изменений температуры. Это исследование хорошо тем, что при некотором терпении его можно проводить без применения каких-либо устройств. Потому что летом тепло, а зимой — сами понимаете. Так вот, малейший нагрев приводит к уменьшению поверхностного натяжения

жидкости в присутствии молекул C_8F_{18} . Капля C_8F_{18} диаметром 3–5 мм в равновесных условиях (в герметичной кювете без охлаждения) может сохраняться на сплошном слое керосина много часов подряд. Но даже самое легкое дыхание или касание стенки пальцем заставляет каплю реагировать — она сразу на 1–1,5 см смещается в сторону от точки касания. Если на спокойную каплю спроектировать линзой изображение нити лампы, капля сразу расширяется в диаметре в два-три раза, начинает образовывать по краям пленки кольца и стремится отойти от места нагрева.

В-пятых, влияние материала стенок. Если кусок стенки покрыть фторопластом, по которому пленка не «взбирается», — вращение кольца в этой части пленки прекращается. То есть для вращения нужен уход молекул на стенку и испарение с нее. Это было подтверждено наблюдениями движения воздуха над жидкостью. (Догадайтесь сами, какой поставили опыт. Подсказка: некоторые исследователи, к сожалению, курят.) Более того, если накрыть сосуд крышкой, препятствующей испарению молекул со стенки, — движение прекращается. В открытом сосуде (или герметичном с ловушкой), где плотность паров различается по высоте, возникает постоянная разность величин поверхностного натяжения жидкости, что и вызывает вращение кольца или волны на поверхности. После испарения фтористых молекул поверхностное натяжение жидкости увеличивается, она собирается в капли и под действием тяжести возвращается в кольцо.

Нечто вроде выводов

На основе этих результатов можно сделать предварительный вывод о причине наблюдаемых явлений. Во всех опытах налицо движение пленок жидкостей под действием разных сил поверхностного натяжения. В центре у свободной зоны это натяжение меньше, а у стенок оно постоянно больше. Движение на поверхности жидкостей из-за разного натяжения носит название эффекта Марангони в честь автора, который описал его более ста лет назад, хотя потом нашли и более раннее описание этого эффекта у Томсона.

Эффект воздействия сил поверхностного натяжения проявляется в наглядном школьном опыте с бумажным корабликом на воде, у которого на корме находится кусочек мыла, что и приводит его в движение. Снижение поверхностного натяжения воды под

действием веществ типа мыла, называемых поверхностно-активными веществами (ПАВ), вызывает движение кораблика, пока мыло не покроет мономолекулярной пленкой всю поверхность воды в сосуде, и тогда из-за отсутствия движущих сил кораблик останавливается. А в испарителе движение идет постоянно, то есть в нем без каких-либо специальных затрат энергии естественно создается и все время поддерживается разность поверхностных натяжений одной жидкости в разных частях сосуда.

Представленные в опытах колебания и вращения многих жидкостей с подъемом их пленок на стенку можно объяснить, если предположить, что роль поверхностно-активных веществ в данном случае играют фторуглеродные соединения, которые плохо растворяются в жидкостях, но, по-видимому, хорошо растворяются в их поверхностном слое и легко с него уходят. Это подтверждено прямыми экспериментами по воздействию на поверхность одной жидкости опускающихся сверху паров другой жидкости. Если в кювету налить слой керосина (скипидара, ДБФ), нанести на него как маркеры частички пепла и внести в кювету иглу, смоченную в жидком C_8F_{18} , то частички пепла быстро разбегаются от иглы в разные стороны из-за снижения поверхностного натяжения керосина под иглой. Соответственно если поменять жидкости местами, то внесенная капля отрывается от иглы, поскольку поверхностное натяжение уменьшается под действием паров.

Немного парадоксов

Вывод о поверхностной активности фторуглеродных соединений выглядит убедительным, но он противоречит некоторым устоявшимся представлениям.

Парадокс первый, физический. Согласно общепринятым положениям, никакие инертные газы над жидкостью при давлении меньше нескольких сот атмосфер из-за своей малой плотности не влияют на поверхност-



ное натяжение жидкостей. Это положение базируется на самой физике возникновения поверхностного натяжения как результирующей взаимодействия многих молекул. Газ может заметно влиять на величину натяжения жидкости, если его плотность приближается к плотности жидкости. Так, для снижения поверхностного натяжения циклогексана на 25% требуется давление водорода около 300 атм. Из этого устоявшегося общего правила никогда еще не было исключений. А здесь обнаруживается, что совершенно инертный фторуглеродный газ при давлении в сотые доли атмосферы снижает поверхностное натяжение многих жидкостей.

Парадокс химический. Все известные ПАВ полярны и в своей структуре обязательно имеют гидрофильные и гидрофобные окончания. У фторуглеродных соединений таких окончаний нет, это симметричные неполярные молекулы. Для объяснения полученных данных можно предположить, что поверхностная активность появляется у фторуглеродных молекул только тогда, когда они при столкновении с поверхностью жидкости образуют на ней комплексы с молекулами жидкости (так же, как они это делают с молекулами кислорода и CO_2 в искусственной крови). Но эти поверхностно-активные комплексы не очень-то устойчивы, они живут доли микросекунды. Как они ухитряются вызывать такие эффекты? Термодинамически неустойчивые комплексы с неполярными фторуглеродами до сих пор не встречались и в литературе не описаны, однако наблюдаемая механика испарителей требует их наличия.

Наконец, парадокс психологический. Фторуглеродные соединения в природе не встречаются, но люди с ними работают уже полвека. Почему эффект, который наблюдается невооруженным глазом в открытом стакане, потребовал столько лет для своего открытия? Возможны две версии. Первая — не то наливали в стакан, вторая — смотрели в телевизор, а не туда, куда надо, не в Природу.

Насчет применений

Итак, считалось, что параметры жидкостей (поверхностное натяжение, смачивание) постоянны или меняются медленно и не зависят от вида и давления инертных газов. Оказалось, что это не так: при наличии поверхностно-активных комплексов эти параметры меняются в разных участках одного сосуда за доли микросекунды без особых энергетических затрат. Это открывает новые области исследования для физики, химии, термодинамики, синергетики и практики, которые можно было бы назвать гидродинамикой открытых систем с поверхностно-активными комплексами.

Короткоживущие комплексы с участием C_8F_{18} — это круто. Но прислушаемся к призыву В.И.Ленина и проявим, как он писал, «американскую деловитость». Как можно применить обнаруженные эффекты? Ясно, что применений может найтись множество — то есть везде, где происходят процессы на границе жидкости и газа: все они зависят от поверхностного натяжения, хотя и в разной степени.

Ускорение подъема пленки жидкости по пластине вряд ли сделает революцию в хроматографии. Равным образом увеличение амплитуды колебаний пузырьков в жидкости, конечно, повлияет на флотационные процессы, но не слишком сильно. А вот уменьшение коэффициента трения — это уже серьезно. Эксперимент до смешного прост: маятник обычных наручных часов, опущенных в стакан с парами C_8F_{18} , примерно через 10 с регулярно увеличивает максимальную угловую амплитуду своих колебаний на 10–30%. При вынимании часов на воздух максимальная амплитуда их колебаний через 10 с возвращается к исходному значению. Эффект повторяем и стабилен.

Что касается компьютеров, полупроводников и всего высокотехнологичного и дорогостоящего — вот два намека. Первый: когда из промышленной ванны вынимают пластину полупроводника, на ней остается пленка жидкости. Снять такую пленку — про-

блема. Изменение поверхностного натяжения как раз и облегчит этот процесс. Второй: работе всего, что вращается в компьютере, мешает трение. А вращается там очень многое и, как вы, наверное, знаете, очень важное.

Использование химически нейтральных фторуглеродных газовых добавок представляет интерес и для медиков (конкретно — для пульмонологов) — поверхностное натяжение пленок жидкости, покрывающих легкие, тоже бывает нужно уменьшать.

Кстати, обнаружить молекулярные пленки на воде легко. Заварите чай, покрутите в нем ложечкой и понаблюдайте за процессом уменьшения угловой скорости. Сила сопротивления движению в жидкости убывает до нуля при уменьшении скорости, поэтому она должна убывать экспоненциально, чем дальше, тем медленнее, и мы не должны наблюдать момента остановки. Посмотрите на вращающийся чай по касательной к поверхности и убедитесь, что процесс идет иначе.

Л.Намер

По материалам работ
доктора физико-математических наук
Ю.Ю.Стойлова (ФИАН)

Литература

- Промышленные фторорганические продукты. Л.: Химия, 1990.
Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976.
Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. (Под ред А.А.Абрамсона, Е.Д. Щукина). Л.: Химия, 1984
Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982
Соединения фтора. Синтез и применение. (Под ред. Н.Исикавы.) М.: Мир, 1990.