

固體的表面張力

蘇賢錫

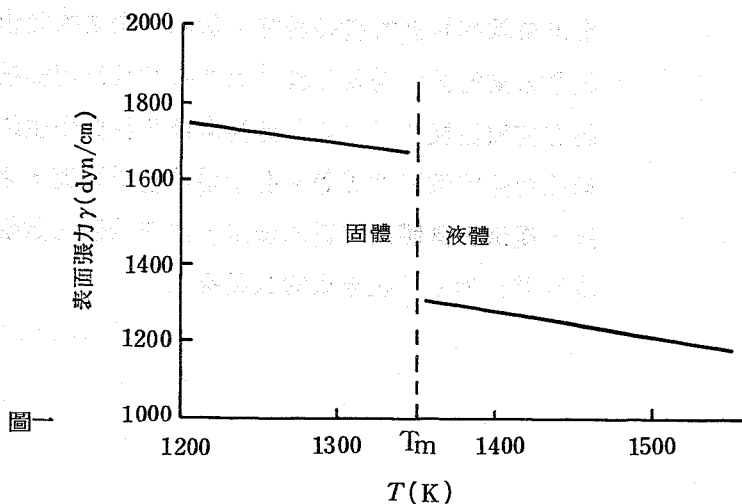
國立臺灣師範大學物理系

一、固體的表面張力

關於液體的表面張力，許多教科書均有簡單說明，但有關固體表面張力的敘述，並不多見。

固體表面張力的定義與液體的情形一樣，乃欲使單位表面作等溫可逆增加時，外界需加的功。

固體表面張力的測定，不能適用液體表面張力測定法。就銅而言，固態銅與液態銅的表面張力，其測定結果如圖一所示。圖中雖然分別用直線來表示，其實真正測定值分散在各該直線附近，因此，不容易據此以求出表面能 (surface energy) 或表面熵 (surface entropy) 來計算表面張力。然而，在熔點由固態變成液態時，表面張力相差大約 25%，而在圖一中出現不連續部分。就一般金屬而言，固態與液態表面張力的比值為 1.1 ~ 1.3。



此外，固體表面張力隨溫度的改變，與液體的情形相同，即隨溫度的增加而減少。熔點以下的固體，其表面張力與溫度的變化關係可以下式表示：

$$\frac{1}{\gamma(T_m)} \frac{\partial \gamma}{\partial T} \approx -0.2 \times 10^{-4} / K \quad (1)$$

式中， $\gamma(T_m)$ 為熔點時的表面張力。由式(1)知，其值遠小於液體者。

二、表面張力與表面應力

在彈性力學，有所謂表面應力 (surface stress) 的物理量作用在固體表面上。一般而言，成為彈性力學的對象之應力，都是屬於張量 (tensor)。

在固體表面取 xy 座標，以 U_x, U_y 表示 x, y 面上的固體之位移，則應變張量的定義如下：

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \quad (i, j = 1, 2) \quad (2)$$

式中， i, j 為 1 時，相當於 x ，而 2 時相當於 y 。就這種應變而言，若 ϵ_x, ϵ_y 均很小，則邊長為 L 的正方形，其面積由 L^2 變為 $L^2(1 + \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})$ 。此處，視 $\epsilon_x \epsilon_y$ 甚小，略去不計。因此，在這種情形之下，面積 A 的增量，其形式如下：

$$dA = A \sum_{j=1}^2 \epsilon_{ij} = A \sum_{j=1}^2 \epsilon_{ij} \delta_{ij} \quad (3)$$

式中， δ_{ij} 為克羅內克 (Kronecker) δ ，即 $\delta_{ii} = 1, \delta_{ij} = 0 (i \neq j)$ 。設表面的應力為 g_{ij} ，則產生這種應變所需的功為

$$dW = A \sum_{i,j=1}^2 g_{ij} \epsilon_{ij} \quad (4)$$

這種功可視作表面自由能 γA 的變化，故由式(3)，(4)得

$$\begin{aligned} dW &= d(\gamma A) = \gamma dA + A d\gamma \\ &= \gamma A \sum_{i,j} \epsilon_{i,j} \delta_{ij} + A \sum_{i,j} \frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon_{ij}} \epsilon_{ij} \end{aligned} \quad (5)$$

γ 為應變的函數。若式(3)與(5)對任何應變 ϵ_{ij} 均可成立，則表面應力 g_{ij} 與表面張力 γ 的關係如下：

$$g_{ij} = \gamma \delta_{ij} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (6)$$

由式(6)可知純量 γ 與張量 g_{ij} 之間的關係。表面張力與表面應力之間的這種關係，1953年首次由赫伶 (C. Hering) 闡明。若應變係各向同性而 $\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} \varepsilon$ ，則 $dA = 2 \varepsilon A$ 。設此時的表面應力之大小為 g ，則

$$g_{ij} = g \delta_{ij} \quad (7)$$

而式(6)變成

$$g = \gamma + A \frac{\partial \gamma}{\partial A} \quad (8)$$

上式叫做俠特瓦士 (R. Shuttleworth) 方程式。

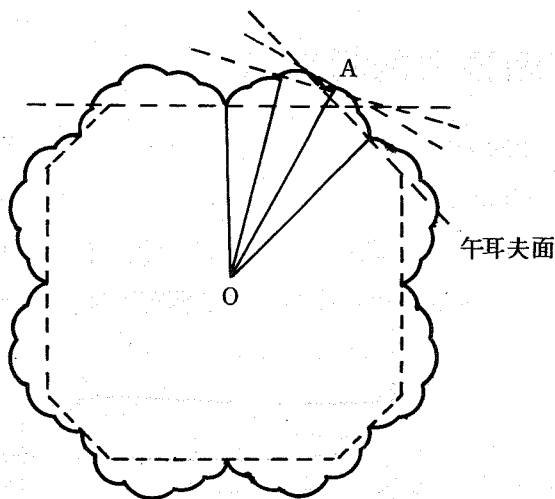
式(8)明顯指出液體與固體的差異。就液體而言， γ 與面積無關，故 $g = \gamma$ 。但固體的情形是，由於原子的規則性排列達到相當長的距離，當面積變大時，分子欲重新排列以便保持原有的分子間距離，需時頗久，故一般而言， $\partial \gamma / \partial A \neq 0$ 。因此，隨 $\partial \gamma / \partial A$ 為正或負而表面張力可為正或負。是故，晶體表面密度可能較內部均一相為大，也可能較小。

三、晶體表面張力隨方位的變化

晶體內的原子，排列組成晶格 (lattice)。這些晶體均有晶格面 (lattice plane)。而各種性質則隨這平面的方位來改變。

先想一個單組份系。若將零吸附面選定為分割面，則表面張力等於單位面積的表面自由能。設二相 α 與 β 的境界面為曲面。例如， α 相為晶體，而 β 相為其蒸氣。這境界面可視作分割面。這時，且求晶體相表面在熱平衡時的形狀。設整個體積與溫度保持不變，則在這體積與溫度之下，其平衡狀態就是黑木合子自由能 (Helmholtz free energy) F 為極小的狀態。更進一步假設晶體的體積正好變成平衡狀態時的體積，僅僅改變其表面的方向來使 F 變成極小。表面張力 γ 可視作方位的函數而寫成 $\gamma(\vec{n})$ 。 $\vec{n}$ 為垂直於境界面的單位向量。在這種情況之下，其平衡條件如下：

$$\int \gamma(\vec{n}) d\vec{s} = \text{最小} \quad (9)$$



圖二

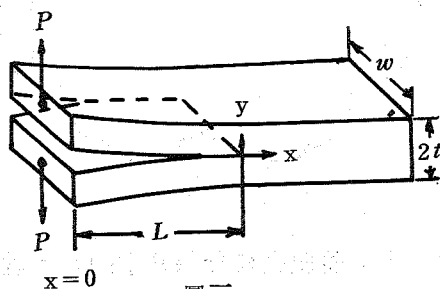
積分遍及這表面（分割面） S ，而使這積分爲最小的 S ，就是這晶體的表面。若 α 相爲液體，則 γ 不隨 $\vec{n}$ 而變，又體積已知，故這時式(9)的積分相當於面積爲最小的球面，因此，平衡時的表面爲球面。但 γ 隨 $\vec{n}$ 而改變時，則另當別論。

爲求實際表面形狀，必須預知 γ 隨 $\vec{n}$ 變化的情形，爲了表示 $\vec{n}$ 的函數 $\gamma(\vec{n})$ ，由原點朝著 $\vec{n}$ 的方向畫出長度爲 $\gamma(\vec{n})$ 的向量來表示比較方便（見圖二）。圖中的最外側實線是，就垂直於晶體內晶格面 $[100]$ 方向的二維截面，將其向量尖端畫出的。這種圖形叫做午耳夫圖（Wulff plot）或表面張力極座標圖。午耳夫圖的對稱性與晶體本身相同，即立方晶體的午耳夫圖，其對稱性也和立方體一樣。

在午耳夫圖上取一點 A ，則通過 A 點而垂直於 OA 的面，叫做午耳夫面。 OA 代表垂直於這方向的面之表面張力。由午耳夫圖求出滿足式(9)的條件之平衡狀態晶體形狀，必須利用下述午耳夫法。換言之，在午耳夫圖上各點畫出午耳夫面，則由這些面所形成的內側包絡面便是所求的晶體表面，如圖二所示。液體時的午耳夫面是球面，而用這方法所形成的面是同一球面。

四、固體表面張力的測定法

根據定義，固體的表面張力是，使其表面可逆增加單位面積時所需的功。因此，形成晶體的裂開面（cleavage plane）所需的功，可能頗近上述的功。1930 年，歐來莫夫（J. W. Obelomoff）對雲母進行這種測定，而後來在 1960 年吉耳曼（J. J. Gilman）將這方法作進一步的開發，對各種物質作了測定。如圖三所示，令力 F 作用在晶體的



圖三

上下方。這時，隨著裂縫的傳播，彈性能便儲存於晶體中。只要這彈性能的減少量小於形成新面所需黑木合子自由能的增加量，這系統就保持穩定。令力 F 逐漸增加，直到這系統變成不穩定為止。儲存於二片物體中的能量。將其近似值求出，再令剛剛開始不穩定時所儲存的彈性能減少量等於形成新面所需黑木合子自由能，則由這時的功所定義的表面張力值為

$$\gamma = 6 \frac{P^2 L^2}{E w^2 t^3} \quad (10)$$

式中， E 為楊氏係數， L 為起始裂縫長度，而 w 與 t 分別為晶體的寬度與厚度。

利用這種方法來求得的表面張力，牽涉到一個問題，即這種不可逆性分割應該如何說明？本來，要決定表面張力時，面的形成必須是可逆的。不可逆性可能起因於溫度的上升，氣體的吸附，晶體錯位（dislocation）的移動等。然而，對於在低溫時比較脆弱的物質，則用其他方法來評估的數值較為正確。至於上述方法，最令人感到興趣的是，可以提供 γ 的絕對值。另一方面，其他方法不能測定的低溫，上述方法依然能夠測定。

另外一個問題是，這 γ 值是否相當於最後的平衡值？表面的黑木合子自由能 f^* 應該可以分為兩部分；一部分為來自形成新表面者（ f_s^* ），另一部分為來自表面形成後，表面原子排列發生變化時的弛豫現象（relaxation phenomena）者（ f_r^* ），即

$$\gamma = f_s + f_s \quad (11)$$

在弛豫過程中，該係向外釋放能量，所以 f_s 為負值。上述晶體分割法所測定的，只有 f_s 部分，故 f_s 恐怕遠較 γ 為大。雖然如此，實際上是，忽略這種表面總和的點陣表面能之計算值，頗能與實驗值一致，晶體分割法所得的表面張力，如表 1 所示。括弧內的數字代表測定時的裂縫面。

表 1 固體的表面張力

物 質	表 面 張 力 (dyn/cm)	物 質	表 面 張 力 (dyn/cm)
LiF (100)	340	Ag	1140
MgO (100)	1200	Au	1410
CaF ₂ (111)	450	Be	810
BaF ₂ (111)	280	Cu	1670
CaCO ₃ (1010)	230	Mo	1960
Si (111)	1240	Pt	2340
Zn (0001)	105	Zn	830

直徑數十微米的細小多晶體絲狀物質或超薄片狀物質，其表面張力的測定往往採用所謂零蠕變 (zero creep) 法，將待測物質的溫度升高，在原子稍微容易移動的情況之下，進行實驗。這方法牽涉到諸多表面特性，一時無法簡介，故此從略。

此外，固體表面曲率變化所引起的化學勢 (chemical potential) 之梯度 (gradient)，以及所伴隨的原子移動，均與表面張力 γ 有關。利用這關係，也可以求出 γ 。另外還有表面應力的測定法。這些方法所測定的固體表面張力值，一併列在表 1 中。

參考資料

1. N.K. Adams ; " Physics and Chemistry of Surfaces ", Oxford University Press, London, 1941.
2. A. W. Adamson ; " Physical Chemistry of Surfaces ", 3rd.ed., Wiley , New York, 1976.
3. M.J. Rosen ; " Surfactants and interfacial phenomene ", Wiley-Interscience, New York, 1978.
4. 小野修 ; 「表面張力」，共立社版，1985.
5. 蘇賢錫 ; 教育部中學科學教學資料叢書編輯計畫「表面張力」，師大科教中心編印，1988.