

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Колебания жидкостей при испарении и парадоксы испалаторов

Ю.Ю. Стойлов

*Обнаружены свойства поверхностной активности у паров летучих, инертных фторуглеродных соединений типа  $C_6F_{14}$ ,  $C_8F_{18}$ ,  $C_{10}F_{18}$ . В новом явлении капиллярной неустойчивости наблюдаются постоянные колебательные и вращательные движения жидкостей из-за снижения их поверхностного натяжения на 10–30 % при контакте с парами фторуглеродных соединений при комнатной температуре. Обсуждаются особенности, возможные применения и расширение круга летучих поверхностно активных веществ (ПАВ).*

PACS numbers: 47.20.Dr, 47.20.Ma, 47.55.Dz

## Содержание

1. Введение (41).
2. Опыты с испалаторами (42).
  - 2.1. Описание испалатора. 2.2. Волны от кольца на поверхности. 2.3. Капли на воде. 2.4. Вихревое кольцо. 2.5. Жидкий занавес. 2.6. Капли с ловушки. 2.7. Капли на сплошном слое. 2.8. Вращение в сплошном слое. 2.9. Влияние нагрева. 2.10. Предварительный вывод. 2.11. Движение газа. 2.12. Влияние материала стенок. 2.13. Испарение со стенок. 2.14. Воздействие паров на частицы на поверхности. 2.15. Отрыв капли в парах.
3. Измерение натяжения в парах капельным методом (46).
  - 3.1. Результаты измерения натяжения жидкостей. 3.2. Изменение натяжения ДБФ от плотности паров  $C_8F_{18}$ . 3.3. Разбиение струи ДБФ на капли.
4. Выводы и парадоксы (46).
  - 4.1. Фторуглеродные соединения как ПАВ. 4.2. Действия паров и проблемы.
5. Расширение круга веществ (49).
  - 5.1. Фтористые соединения. 5.2. Кораблики на воде. 5.3. Волнение воды от паров соединения 509. 5.4. Дрожащие капли.
6. Кристалл 338 и камфара (50).
  - 6.1. Кристалл 338 на воде. 6.2. Движение кристалла 338. 6.3. Взаимодействие кристаллов камфары и 338 на воде. 6.4. "Камфарные" слезы. 6.5. Слезы от кристалла 338. 6.6. Сходство пленок камфары с пленками в испалаторе. 6.7. Камфара на неровной поверхности воды и под водой.
7. О структуре пленок (52).
  - 7.1. Мономолекулярный слой. 7.2. Мерцающие капли.
8. Испалаторы и ячейки Рэлея – Марангони – Бенара (54).
9. Заключение (54).
- Список литературы (55).

Ю.Ю. Стойлов. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 117924 Москва, Ленинский просп. 53, Российская Федерация  
Тел. (095) 135-86-49. Факс (095) 938-22-51  
E-mail: stoilov@sci.lpi.msk.su

Статья поступила 29 июня 1999 г.

## 1. Введение

Явления на поверхностях жидкостей происходят в тонком граничном слое нанометровой толщины, где состав и плотность частиц меняются на несколько порядков. Свойства пограничных межфазных поверхностей привлекают внимание большого числа специалистов: физиков, изучающих трение и смазки, смачивание и покраску, получение высокого вакуума, запоминающие устройства и датчики и двумерные мономолекулярные кристаллы в пленках Лэнгмюра – Блоджет; гидродинамиков и аэродинамиков, анализирующих механические свойства и процессы в приповерхностных слоях; химиков, исследующих коррозию, работу катализаторов и эффективность хроматографического разделения смесей; биологов, изучающих мембраны, процессы в легких и эмбриональную самоорганизацию и специализацию клеток; геофизиков, моделирующих погодные изменения на Земле с учетом взаимодействия поверхностей океанов с атмосферой и влияния Эль-Ниньо. Поверхностные слои исследуются экспериментально с помощью атомных силовых сканирующих микроскопов, оптическими методами по рождению суммарных частот и гармоник, рентгеновским излучением, нейтронами, аналитически и методами математического моделирования с использованием самых мощных компьютеров. Результаты исследований публикуются в десятках журналов по поверхностным явлениям, ежегодно издается много обзоров и книг.

Как отмечается в литературе [1, 2], за последние 30 лет теоретическое описание термодинамических свойств однокомпонентных жидкостей достигло высокой степени точности, но в случае даже простых двухкомпонентных смесей пока еще остается много нерешенных проблем. Несмотря на большой практический интерес и существенные научные результаты, явления на межфазных поверхностях по-прежнему таят много неожиданного и загадочного. Описанию широкодоступных и легко повторяемых опытов, в которых обнаруживается одно из

таких новых явлений, и объяснению этого явления посвящена данная работа.

## 2. Опыты с испалаторами

### 2.1. Описание испалатора

Испалатор [3–6] (сокращение от слов "испаритель" и "осциллятор") — это устройство, в котором наблюдаются необычные колебания на поверхности жидкостей. Оно представляет собой простой стеклянный стакан или кювету с несколькими несмешивающимися жидкостями. Форма сосуда здесь неважна, основное — это смачиваемость стенок и выбор жидкостей. В открытый стеклянный сосуд или кювету диаметром 3–6 см и высотой 4–6 см наливают, например, такие три химически инертные жидкости: воду, дибутилфталат (ДБФ), подкрашенный 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 —  $340^\circ\text{C}$ , весьма малое давление паров, и при комнатной температуре эта жидкость практически не испаряется [7]; фторуглеродная жидкость  $C_8F_{18}$  [8] состоит из линейных молекул с полностью насыщенными связями, ее температура кипения —  $106^\circ\text{C}$ , удельный вес —  $1,8\text{ г см}^{-3}$ . Давление ее паров при комнатной температуре, как у воды, составляет около 20 торр. Она является жидким аналогом тефлона, совершенно инертна и похожа на другие фторуглеродные жидкости, которые используются при хирургических операциях в качестве компонентов искусственной так называемой голубой крови [9, 10], поскольку хорошо переносят кислород и углекислый газ (лучше, чем красные кровяные тельца).

Из-за особенностей взаимодействия со стенками и с фторуглеродной жидкостью вода в сосуде при толщине слоя в 4–5 мм имеет две устойчивых формы. Она может лежать сплошным слоем или 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 в центре сосуда форму воронки, на стенках которой располагается окрашенное кольцо ДБФ. Изображение испалатора, снятое сбоку через прозрачную стенку кюветы, показано на рис. 1 [5, 6].

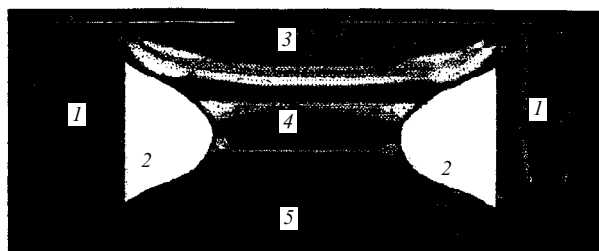


Рис. 1. Вид сбоку испалатора из трех жидкостей: 1 — стенки кюветы (расстояние между стенками 20 мм); 2 — тороидальный "бублик" воды высотой 5–8 мм, находящийся в контакте со стенками кюветы; 3 — воздух; 4 — кольцо ДБФ с красителем высотой 2–5 мм, диаметром 8–15 мм, толщиной 0,2–1 мм, прилегающее к воде;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

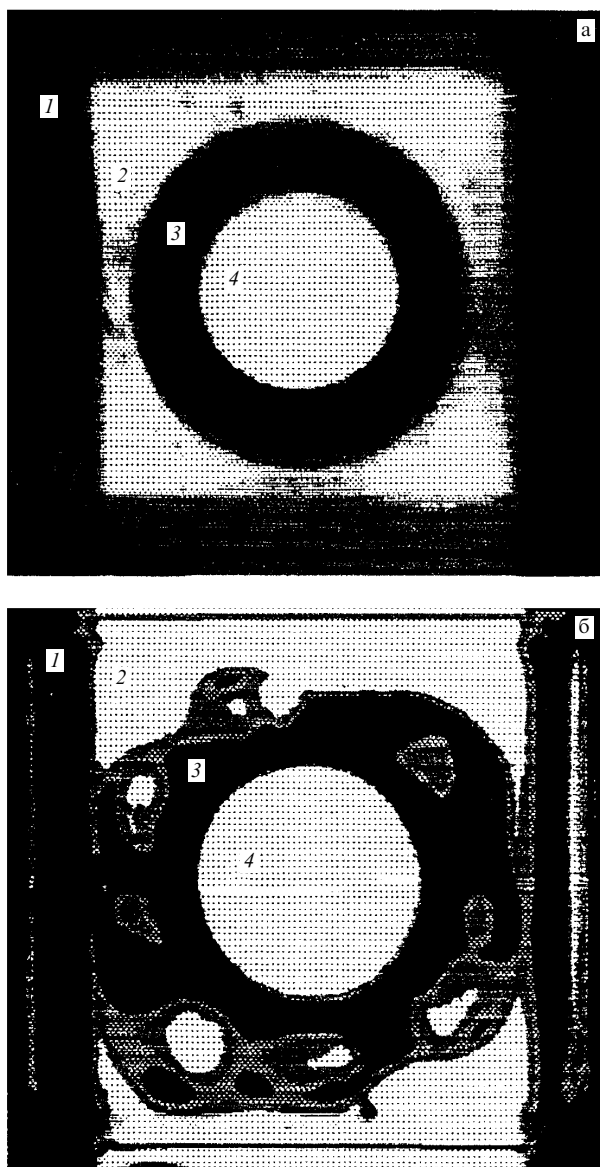
Вода, ДБФ и  $C_8F_{18}$  не смешиваются, после взбалтывания и перемешивания они за минуты снова разделяются, и между ними нет никаких химических реакций. В закрытом сосуде они как угодно долго могут сохранять одну из устойчивых форм, например, такую, как на рис. 1: кольцо воды у стенки, свободная поверхность фтористой жидкости в центре и окрашенное кольцо из небольшого количества ДБФ на границе между водой и фтористой жидкостью. При этом все три жидкости имеют общую верхнюю поверхность.

Сформированное в закрытом сосуде кольцо ДБФ с лазерным красителем представляет собой готовый лазерный элемент, и мы проводим исследование особенностей 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 [5, 11, 12]. Но в данном случае речь пойдет не о лазерных свойствах таких колец.

### 2.2. Волны от кольца на поверхности

В открытом сосуде, когда жидкости получают возможность свободно испаряться, на их поверхности через несколько минут возникает необычное интенсивное движение, внешне не имеющее аналогов среди поведения других физических систем и требующее поэтому детального описания. Окрашенное кольцо ДБФ как бы оживает и начинает спонтанно выбрасывать в виде тонкой пленки окрашенные волны ДБФ на наклонную поверхность воды с амплитудой около 1 см и с периодичностью 1–3 выброса за несколько секунд в разных секторах (рис. 2). Из вышедших 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. Начавшись, такой замкнутый процесс механических колебаний нелетучего кольца ДБФ продолжается часами и сутками почти до полного испарения одной из жидкостей. Картина движения двумерных волн практически не зависит от формы сосуда и окружающей температуры (что проверялось при температуре от 0 до  $100^\circ\text{C}$ ). При комнатной температуре  $20^\circ\text{C}$  общий расход массы на испарение из сосуда не превышает  $0,1\text{ г ч}^{-1}$ . В закрытом сосуде колебания прекращаются через 5–10 мин, когда в сосуде устанавливается равновесное давление паров. Внутри сосуда можно собрать (сконденсировать) эти пары на охлаждаемой ловушке и в виде капель возвращать их снова в жидкости, в этом случае в таком герметически закрытом, замкнутом испалаторе колебания идут постоянно (уже несколько лет).

Набор жидкостей для испалаторов весьма широк. Так, ДБФ в испалаторе можно заменить другой жидкостью, не смешивающейся с водой и фторуглеродом (скипидар, диметилфталат (ДМФ), масло, эфир, циклогексан и др.). Перфтороктан  $C_8F_{18}$  можно заменить на другие фторуглеродные жидкости такие, как перфторгексан  $C_6F_{14}$ , перфтордекалин  $C_{10}F_{18}$  [8] и др. Специальных мер по безопасности здесь принимать не требуется, поскольку эти насыщенные фторуглероды — совер-



**Рис. 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  $C_8F_{18}$ .

шенно безвредные жидкости без запаха, вкуса и цвета и химически полностью инертны.

### 2.3. Капли на воде

Капля  $C_8F_{18}$  или ДБФ (или бензола) на поверхности воды принимает линзовую форму и не двигается. Но если в широком открытом сосуде каплю  $C_8F_{18}$  объемом приблизительно  $0,1 \text{ см}^3$  и такую же каплю ДБФ (или бензола) поместить на поверхность воды на расстоянии 3–4 см друг от друга, то капли этих химически инертных жидкостей сближаются и начинают в течение нескольких минут интенсивно взаимодействовать в сложном физическом процессе, похожем на поведение живых существ, с трепетной дрожью приближения, слияния и разделения, с выделением пленок и образованием новых капель до полного испарения одной из жидкостей. Кусочек льда

на воде замедляет или совсем прекращает взаимодействие капель.

### 2.4. Вихревое кольцо

Интересен опыт в испальаторе без воды. В этом случае в сосуде находятся 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) над  $C_8F_{18}$  приходит в постоянное вращение в вертикальной плоскости, как вихрь. Нейтральные маркерные частицы, добавленные в жидкость для наблюдения, показывают, что в верхнем слое кольца они перемещаются со скоростью  $1–10 \text{ см с}^{-1}$  по радиусам от центральной свободной зоны к стенкам, затем с меньшей скоростью опускаются вниз до уровня фторуглеродной жидкости, снова возвращаются по радиусам к центральной зоне и поднимаются вверх. Такое вращение кольца в герметичной кювете с ловушкой над жидкостями, охлаждаемой на доли градуса простой испаряющейся водой, идет постоянно уже несколько лет, при этом скорость конденсации паров на ловушке составляет 2–4 капли в час. Оцениваемая мощность, необходимая для поддержания такого вращения кольца, — около  $10^{-5} \text{ Вт}$ .

### 2.5. Жидкий занавес

В испальаторе при вращении кольца часть жидкости в виде тонкой пленки поднимается вверх по стенкам сосуда на высоту 2–30 мм над жидкостью и образует там кольцо из капель жидкости. У этанола и ДБФ эти капли мелкие (диаметром в десятые доли миллиметра) и образуются на высоте нескольких миллиметров, а у бензола, 2-пропанола, керосина они крупные (диаметром до полсантиметра), образуются 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 (см. раздел 2.2) 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). На его верхней границе образуется несколько клиновидных фронтов (с углами при вершине в  $20–80^\circ$ ), спускающихся со скоростью  $0,5–1 \text{ см с}^{-1}$  и удаляющих основную часть жидкости занавеса вниз. При снижении на вертикальной биссектрисе каждого угла образуется узкая жидкая полоса (шириной 0,5–1 мм), которая уходит вверх и испаряется. Через 3–5 с после полного опускания занавеса и возобновления вращения кольца (вращение начинается не сразу по всему кольцу, а сначала в узкой зоне шириной 1–2 мм вблизи стенок, затем зона вращения в кольце расширяется и за 2–3 с захватывает все кольцо) из жидкости у стенки начинают, как грибы, вырастать плоские образования, напоминающие пальцы шириной 1–2 мм (скорость роста около  $1 \text{ см с}^{-1}$ ). При достижении высоты 5–15 мм пальцы утолщаются на концах, каса-

ются рядом выросших пальцев, выделяют спускающиеся вниз капли и таким образом восстанавливают на стенках ранее спущенный занавес. На полное восстановление занавеса требуется приблизительно полминуты. Такой спуск и восстановление занавеса можно наблюдать многократно после каждого обмыва стенок кюветы. Занавес из спускающихся капель является результатом того, что скорость поступления вверх жидкости с движущейся пленкой превышает скорость ее испарения со стенок.

Если жидкость в кольце окрашена, то и капли на стенке тоже окрашены, а сверху, у верхней границы жидкого занавеса, постепенно образуется окрашенное кольцо из сухого красителя, молекулы которого выносятся туда движущейся вверх под действием капиллярных сил пленкой из вращающегося кольца. Вращение кольца этанола прекращается при добавлении к этанолу около 40 % воды. Вода ведет себя по-другому, она в кольце не вращается. Вращение в воде возникает, если к ней добавить немного мыла, но идет со скоростью, почти на два порядка меньшей:  $0,2-0,3 \text{ мм с}^{-1}$ . Такая же малая скорость вращения у кольца диметилсульфоксида (ДМСО).

Скорость вращения этанольного кольца увеличивается при добавлении к нему эфира (по объему 10–50 %). На поверхности  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  кольцо из чистого эфира (так же, как бензола, керосина, 2-пропанола) вращается с наиболее высокой скоростью. Эфир частично смешивается с  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ , пентан смешивается полностью, бензол, этанол, ДБФ, керосин, 2-пропанол смешиваются с  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  в малой степени. Смешивание жидкостей с  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  растет с температурой, и при последующем понижении температуры прозрачный  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  на нескольких минут мутнеет (из-за уменьшения смешивания). Смешивание не линейных, а кольцевых по своей структуре молекул  $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$  с эфиром, ДБФ и пентаном практически незаметно.

## 2.6. Капли с ловушки

Как уже отмечалось, в герметичной кювете с охлаждаемой ловушкой диаметром около 1,5 см, размещенной в центре кюветы на высоте 1–1,5 см над жидкостями, конденсированные пары снова каплями возвращаются в жидкости. Долговременная стабильность условий охлаждения позволяет оценить количество и состав жидких капель, конденсируемых на ловушке и при падении замыкающих цепь вращения вещества в испалаторе. Визуальные оценки объемов и составов падающих с ловушки капель показывают, что при максимальной ширине зоны движения в 10 см и линейной скорости около  $10 \text{ см с}^{-1}$  толщина испаряющейся и сконденсированной в каплях пленки не превышает нескольких нанометров. При этом молекулы  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  могут лежать на пленке сплошным мономолекулярным слоем. Для увеличения скорости конденсации паров ловушка испалатора охлаждалась снегом или льдом.

В составе капель тоже имеются особенности. Все капли бесцветные, но из-за разной летучести веществ они имеют разный состав, и это отражается на их последующем поведении. Холодная капля  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ , упавшая с ловушки на свободную поверхность  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ , сливается с основной жидкостью  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  и исчезает. Капля, содержащая жидкость кольца, после падения на  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  отходит в сторону и сливается с жидкостью кольца. Но иногда капля этанола на свободной поверхности  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  не

сразу движется к кольцу, а в виде шарика диаметром 2,5–3 мм смещается, напротив, в центр кюветы и без смачивания, широкой дугой прогибая поверхность  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ , лежит там идеальной сферой практически полностью на виду 3–15 с. На поверхности капли заметно движение, которое заканчивается, и капля скачком меняет свою форму. Поверхностное натяжение шарика резко уменьшается, он проседает по высоте, но расширяется до 4–5 мм в диаметре, погружается до половины в  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ , быстро отходит вбок от центра к кольцу и сливается с ним. Видимо, капля этанола при падении иногда покрыта пленкой  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ , но разность температур и газовая прослойка не сразу позволяют молекулам  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  слиться с основной жидкостью  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ .

## 2.7. Капли на сплошном слое

В случае когда холодная капля  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  с ловушки падает на сплошной слой бензола, она частично в виде плоско-выгнутой линзы или провисающей капли диаметром 4–5 мм остается на поверхности и, постоянно меняя свою форму и размеры, сразу вызывает поток на поверхности бензола. Маркерные частицы в бензоле бегут по его поверхности от капли  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  к стенкам, затем вниз почти до нижней границы бензольного слоя и возвращаются к капле. Около внешней границы пятна они поднимаются вверх и снова движутся к стенке. Диаметр пятна  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  за время его существования (1–3 мин) изменяется периодически несколько раз от 5 до 20 мм, осциллируя с периодом в 5–15 с. Падение на поверхность бензола очередной холодной капли  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  с ловушки сразу вызывает сужение внешних границ пятна до 5 мм с последующим расширением. При равных условиях охлаждения ловушек скорости движения пылинок на поверхности сплошного слоя бензола в таком испалаторе примерно в два раза больше, чем скорости движения пылинок при вращении бензольного кольца.

## 2.8. Вращение в сплошном слое

Следующий эксперимент показывает, что вращение жидкостей может происходить без наличия капли  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  на поверхности. В этом опыте, как и в первом примере (раздел 2.2), в открытую кювету диаметром 3–6 см и высотой 4–6 см наливается 5–15 мм  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  и толщиной 1,5–2 мм сплошной слой керосина (бензола, 2-пропанола). В керосин для наблюдения добавлены мелкие маркерные частицы древесной золы или волокон ваты.

В этом слое керосина без наличия какого-либо  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  на поверхности возникает постоянный поток. Поток по поверхности движется из центральной точки кюветы к стенкам, снижается у стенок до уровня  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ , вдоль него возвращается назад к центру кюветы, где в узкой области около 1–2 мм в диаметре он поднимается к поверхности, и снова идет к стенкам. Скорость движения потока составляет около  $2-10 \text{ см с}^{-1}$ . По существу, маркеры двигаются, как при вращении кольца, но кольцо это вырожденное — его внутренний диаметр сокращен до нуля. Вращение в сплошном слое обеспечивается поставкой молекул  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  на его поверхность за счет их небольшого растворения в керосине. Время растворения и испарения молекул  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  равно периоду вращения, которое не превышает 3–5 с. На стенках видны обычные капли керосина в виде занавеса, как при вращении кольца. При диаметре сосуда 5–10 см в слое керосина возникает несколько центров подъема, которые переме-

падают по поверхности, сливаются и возникают вновь. Такое же вращение в сплошном слое над  $C_8F_{18}$  наблюдается в смеси этанола с 20–50 % эфира. В сплошном слое чистого этанола над  $C_8F_{18}$  такого вращения нет.

### 2.9. Влияние нагрева

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 изображение нити накальной лампы (например, лампа в 50 Вт находится на расстоянии 1–2 м от кюветы, используемая линза имеет диаметр 3–5 см), капля сразу расширяется в диаметре в 2–3 раза, начинает образовывать по краям пленки и стремится отойти от места нагрева.

### 2.10. Предварительный вывод

На основе этих результатов можно сделать предварительный вывод о причине наблюдаемых явлений. Итак, 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 [13] 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 испалаторе движение идет постоянно, т.е. в нем без каких-либо специальных затрат энергии естественно создается и в течение времени 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. Далее мы обсудим правомерность такого предположения, а пока приведем описание еще нескольких опытов, подтверждающих правильность сделанного вывода.

### 2.11. Движение газа

С помощью дыма можно проследить движение газа над вращающимся кольцом. У поверхности этанольного кольца в слое толщиной в доли миллиметра газ движется, как и жидкость, от центра к стенке, затем поднимается вверх на несколько миллиметров и возвращается по радиусу к центральной зоне, где опускается

вниз, и снова направляется к стенке. Такое вращение газа над кольцом и движение вверх только у стенки показывает, что основное испарение фтористых молекул происходит не со свободной зоны в центре кюветы, а на стенке, куда они выносятся пленкой жидкости со скоростью, которая опережает скорость диффузии этих молекул по газу от свободной зоны.

### 2.12. Влияние материала стенок

Влияние стенок на вращение жидкого кольца демонстрируется в эксперименте, в котором часть стеклянной стенки в угловом секторе 45–180° по всей высоте сосуда закрывается тефлоновой пленкой. После взбалтывания сосуда кольцо может сохранить свою форму, и тогда вращение кольца возобновляется только в секторах, не закрытых тефлоном. Но обычно жидкость кольца плохо смачивает тефлон и после взбалтывания стремится уйти из сектора, покрытого тефлоном. Жидкий  $C_8F_{18}$  хорошо смачивает тефлон, и поэтому свободная зона  $C_8F_{18}$  смещается от центра, стремится приблизиться к этому сектору и коснуться стенки, покрытой тефлоном. В этом случае кольцо принимает форму подковы или полукруга, и вращение жидкости в секторах, свободных от тефлона, происходит с прежней скоростью. В алюминиевой кювете вращение жидких колец идет с меньшей скоростью, чем в стеклянных, а присутствие в них тефлонового сектора оказывает на кольцо такое же влияние, как и в стеклянных. Дополнительное охлаждение одного из секторов кюветы снаружи льдом приводит к увеличению размеров капель и к уменьшению скорости вращения кольца в этом секторе.

### 2.13. Испарение со стенок

Если на открытый сосуд надеть крышку в виде воронки с дыркой диаметром 10 мм, расположенной на расстоянии 1–2 мм над свободной зоной фтористой жидкости, то вращение кольца прекращается, что показывает важность для вращения испарения фтористых молекул именно со стенок. Этим же объясняется первоначальное восстановление вращения кольца в опыте с жидким занавесом (см. раздел 2.5) сначала в узкой пристеночной зоне, откуда имеющаяся на кольце пленка с фторуглеродными молекулами начинает вытягиваться на стенку для испарения.

В закрытом сосуде, когда по всему объему устанавливается равновесное давление паров, вращение кольца прекращается. В открытом сосуде (или герметичном с ловушкой), где имеется разная плотность паров 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. Здесь имеется некоторое сходство с описанными в литературе так называемыми "винными" слезами [14, 15] на стенках бокалов с крепким вином при испарении спирта из раствора, только, в отличие от отдельных слезинок в бокалах, здесь наблюдаются сплошные потоки слез. Сходство с другим видом слез будет описано ниже.

### 2.14. Воздействие паров на частицы на поверхности

Воздействие паров  $C_8F_{18}$  на поверхностное натяжение наглядно проявляется в таком опыте. В кювету нали-

вается слой керосина (скипидара, ДБФ), и на него для маркировки наносятся частички пепла. Если теперь в кювету внести иглу, смоченную в жидком  $C_8F_{18}$ , и водить ею над поверхностью керосина на расстоянии 5–10 мм от жидкости, то частички пепла быстро разбегаются от иглы в разные стороны из-за снижения поверхностного натяжения керосина под иглой, пока она дает небольшое количество паров  $C_8F_{18}$ . Меньшая скорость разбегания наблюдается, если иглу смочить в жидком  $C_{10}F_{18}$  (более высокая скорость будет описана в разделе 5.3).

### 2.15. Отрыв капли в парах

Снижение поверхностного натяжения жидкостей под воздействием паров фторуглеродных жидкостей наглядно проявляется также в обратном опыте. В сосуд наливается жидкий  $C_8F_{18}$ , а игла с каплей бензола (или этанола, ДБФ, керосина, 2-пропанола) на конце осторожно опускается внутрь. На воздухе эта капля устойчиво связана с иглой и не отрывается даже при заметном ускорении. В кювете же на расстоянии примерно 1 см над жидким  $C_8F_{18}$ , где плотность тяжелых паров при 20 °C составляет 20 торр, капля соскальзывает с иглы из-за уменьшения величины поверхностного натяжения. При этом видно, как капля обратимо (и быстро) меняет свою форму при внесении и вынесении из кюветы с парами  $C_8F_{18}$ .

## 3. Измерение натяжения в парах капельным методом

### 3.1. Результаты измерения натяжения жидкостей

Описанные выше качественные опыты подсказывают, как простым способом определить величину снижения поверхностного натяжения жидкостей в парах разных фторуглеродов. Количество капель бензола (этанола, ДБФ, 2-пропанола, керосина и др.) из пипетки определенного объема на воздухе увеличивается на десятки процентов при внесении кончика этой пипетки в кювету с парами  $C_8F_{18}$ . Оцененное с точностью до 3 % снижение поверхностного натяжения жидкостей (в процентах от начальной величины) по увеличению числа их капель в парах фторуглеродов, приведено в табл. 1. В первом столбце таблицы даны номера фторуглеродов по каталогу фирмы ПиМ за 1998 г. (в скобках даны номера этих веществ по каталогу за 2000 г.) [16], где также приведены описания некоторых свойств этих соединений. Давление насыщенных паров перфтордекалина  $C_{10}F_{18}$  при комнатной температуре — около 3 торр, а у перфторгексана  $C_6F_{14}$  — 150 торр [8].

### 3.2. Изменение натяжения ДБФ от плотности паров $C_8F_{18}$

Снижение поверхностного натяжения ДБФ в зависимости от плотности паров  $C_8F_{18}$  в воздухе при 20 °C

приведено на рис. 3. От начального значения 33 дин  $см^{-1}$  оно снижается примерно на треть при насыщенном давлении  $C_8F_{18}$ . При дальнейшем росте давления паров (и повышении температуры) поверхностное натяжение жидкостей уменьшается незначительно. Так, при увеличении плотности паров  $C_8F_{18}$  еще в 30 раз с 20 до 600 торр (при 97 °C) поверхностное натяжение нагретого до этой температуры ДБФ уменьшается с 20 до 40 %. При сходстве структур молекул давление насыщенных паров  $C_6F_{14}$  в 7 раз больше, чем у  $C_8F_{18}$ , но, как видно из табл. 1, заметного снижения поверхностного натяжения жидкостей это уже не вызывает.

### 3.3. Разбиение струи ДБФ на капли

О динамике, о скорости изменения поверхностного натяжения свежей поверхности жидкости от момента вхождения ее в контакт с парами можно судить по тому, что свободно вытекающая вниз из пипетки струя ДБФ диаметром около 1 мм в воздухе разбивается на капли на расстоянии около 5 см от нижнего края. В воздухе с насыщенными парами  $C_8F_{18}$  такая же струя из свежего ДБФ разбивается на капли на расстоянии 15 см. Не вдаваясь в детали сложного процесса разбиения струи на капли [17, 18], можно по начальной скорости струи на выходе из пипетки 1 м  $с^{-1}$  сделать вывод, что изменение поверхностного натяжения свежего ДБФ, внесенного в пары  $C_8F_{18}$ , происходит по крайней мере за время меньше 0,1 с.

## 4. Выводы и парадоксы

### 4.1. Фторуглеродные соединения как ПАВ

Итак, результаты опытов показывают, что фторуглеродные соединения в газовой фазе действительно проявляют свойства поверхностно активных веществ (ПАВ) и при малых концентрациях в парах приводят к существенному снижению поверхностного натяжения органических и неорганических жидкостей [3, 4]. *Основу всего разнообразия наблюдаемых взаимодействий, движений и вращений составляет снижение поверхностного натяжения жидкости в зависимости от плотности над ней паров фторуглеродных молекул.*

Сделанный вывод о поверхностной активности фторуглеродных соединений выглядит убедительным и не вызывает сомнений, но он находится в резком, контрастном противоречии с рядом устоявшихся представлений и в этом смысле является весьма парадоксальным.

*Первый парадокс*, физический, заключается в том, что согласно общепринятым положениям никакие инертные газы над жидкостью при давлении меньше нескольких сот атмосфер из-за своей малой плотности не влияют на поверхностное натяжение жидкостей [19]. Это положение базируется на самой физике возникновения сил поверхностного натяжения как результирующей взаимодействия многих молекул. Газ может заметно влиять на

Таблица 1. Снижение (в %) поверхностного натяжения жидкостей в парах фторуглеродов

| № из [16] | Пары           | Жидкости |            |        |     |     |         |         |      |
|-----------|----------------|----------|------------|--------|-----|-----|---------|---------|------|
|           |                | Этанол   | 2-пропанол | Бензол | ДМФ | ДБФ | Керосин | $CCl_4$ | Эфир |
| 670 (685) | $C_6F_{14}$    | 10       | 12         | 19     | 25  | 20  | 18      | 22      | 26   |
| 549 (560) | $C_8F_{18}$    | 7        | 10         | 12     | 17  | 20  | 16      | 20      | 16   |
| 546 (567) | $C_{10}F_{18}$ | < 3      | 7          | 6      | 11  | 6   | 4       | 7       | 16   |

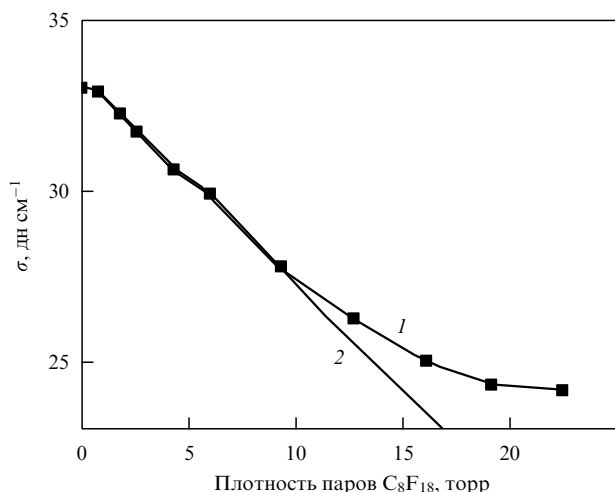


Рис. 3. Снижение поверхностного натяжения ДБФ в зависимости от плотности паров  $C_8F_{18}$  в воздухе над ним при комнатной температуре: 1 — экспериментальные результаты; 2 — прямая, проведенная через экспериментальные точки при малом давлении.

величину натяжения жидкости, если его плотность приближается к плотности жидкости. Так, для снижения поверхностного натяжения циклогексана на 25 % требуется давление водорода около 300 атм [20]. И из этого устоявшегося общего правила не было исключений. А здесь обнаруживается, что совершенно инертный фторуглеродный газ при давлении в сотые доли одной атмосферы (т.е. на 4 порядка меньше, чем сотни атмосфер) снижает поверхностное натяжение многих жидкостей на те же 20–30 %. Как это может происходить?

**Парадокс второй, химический.** Все известные ПАВ полярны и в своей структуре обязательно имеют гидрофильные и гидрофобные окончания [21–24], т.е. окончания, одно из которых предпочитает оставаться в жидкости, а другое выталкивается из жидкости, что приводит к сосредоточению этих молекул в поверхностном слое. У фторуглеродных соединений таких окончаний нет, это симметричные неполярные молекулы. Как они могут быть ПАВ?

**Парадокс третий, термодинамический.** При наличии льда в охлаждаемой ловушке стенки кюветы обычно имеют температуру на 2–3 °C ниже, чем у жидкостей. Получается, что фтористые молекулы перемещаются с пленкой из более нагретого места внизу кюветы в более холодное на стенках для испарения (см. раздел 2.11), т.е. в направлении, прямо противоположном тому, которое имеет место в обычных тепловых трубах. Отсутствие обычного для тепловых двигателей температурного градиента показывает, что движение в испарителе вызывается механизмом, отличным от цикла Карно, и то, что это движение, вызванное разной концентрацией фтористых молекул, в принципе может проходить при испарении и в изотермических условиях. Отметим, что создание двигателя, способного работать при изотермических условиях, является одним из важных направлений в современной науке [25].

**Парадокс четвертый, теоретический.** Для устранения первых трех парадоксов делается вывод, который по сути тоже является парадоксальным и состоит в том, что свойство поверхностной активности появляется у фторуглеродных молекул только тогда, когда они при стол-

кновении с поверхностью жидкости образуют на ней парные комплексы с молекулами многих жидкостей (так же, как они это делают с молекулами кислорода и  $CO_2$  в искусственной крови, где энергии связи в комплексах равны 0,1–0,2 эВ [26, 27]). Присоединение молекул жидкости происходит только к одному из концов фторуглеродной молекулы, к группам  $CF_3$ , поскольку известно, что поверхность тефлона, где этих концов меньше, жидкости не смачивают. В этом комплексе молекула жидкости играет роль гидрофильной части и остается в жидкости, а длинная фтористая цепочка молекулы играет роль гидрофобной части комплекса и выталкивается из жидкости. Заполняя поверхность жидкости, они снижают ее поверхностное натяжение в зависимости от степени заполнения [28].

Но эти поверхностно активные комплексы (ПАК) не очень-то устойчивы: судя по частоте соударений с поверхностью при давлении паров 10 торр, при котором для ДБФ начинает наблюдаться отклонение от линейной зависимости и проявляется насыщение в снижении поверхностного натяжения (см. рис. 3), они живут доли микросекунды ( $10^{-7}$  с). Это время жизни определяется прочностью комплекса: так, для эфира оно, по-видимому, меньше, поскольку по мере увеличения летучести соединений в табл. 1 насыщение в снижении его натяжения уже заметно в парах  $C_{10}F_{18}$ , а для некоторых описанных ниже соединений это время жизни значительно больше. Величина снижения поверхностного натяжения определяется общей динамически равновесной плотностью таких комплексов на поверхности жидкостей, которая легко и практически мгновенно меняется в зависимости от давления паров в прилегающем слое. Такие термодинамически неустойчивые ПАК с неполярными фторуглеродами, по сведениям автора, до сих пор не встречались и в литературе не описаны, но наблюдаемая механика испалаторов требует их наличия.

У фторуглеродных соединений собственное поверхностное натяжение на границе с воздухом обычно около 12–14 дин/см<sup>2</sup> [8], на их границе с другой жидкостью (кроме таких, как вода и ДМСО) оно, по нашим измерениям, обычно заметно (почти в 2 раза) меньше, а для жидкостей в контакте с фторуглеродными парами, т.е. частично покрытых сверху слоем из комплексов таких молекул, поверхностное натяжение выше. Такое соотношение натяжений обеспечивает вытягивание пленок с нижней границы кольца вверх и на стенки кюветы и этим вызывает постоянное вращение колец жидкости.

Ну, и наконец, **парадокс очевидности.** Фторуглеродные соединения в природе не встречаются [29, 30], и человечество начало их осваивать вместе с другими фтористыми веществами полвека назад после Манхэттенского проекта при создании атомной бомбы. Но за прошедшие полвека тысячи людей по всему миру ежедневно имеют дело с многотоннажным производством фторуглеродов. Их используют, сливают, смешивают и изучают. Почему же эффект, который бросается в глаза и наблюдается невооруженным глазом в открытом стакане, потребовал стольких лет для своего открытия?

#### 4.2. Действия паров и проблемы

Из других общих изменений свойств жидкостей в присутствии паров фтористых веществ можно отметить следующие: скорость подъема границы жидкого ДБФ вверх по тонкослойной хроматографической пластинке

Таблица 2. Снижение (в %) поверхностного натяжения жидкостей в парах фтористых соединений

| №<br>из [16] | Пары                                                     | Жидкости |     |      |         |
|--------------|----------------------------------------------------------|----------|-----|------|---------|
|              |                                                          | Этанол   | ДБФ | Вода | Керосин |
| 480 (493)    | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF} = \text{CFCF}_3$             | 22       | 36  | 33   | 23      |
| 575 (586)    | $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$            | 2        | 2   | 33   | 0       |
| 746 (765)    | $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$            | 2        | 3   | 15   | 1       |
| 324 (328)    | $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$            | 3        | 2   | 43   | 0       |
| 461 (474)    | $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$          | 2        | 4   | 30   | 3       |
| 399 (412)    | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  | 2        | 9   | 59   | 2       |
| 483 (655)    | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$             | 5        | 12  | 46   | 5       |
| 891 (910)    | $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$                        | 6        | 13  | 66   | 5       |
| 478 (491)    | $(\text{CF}_3)_2\text{CHON}$                             | 19       | 16  | 30   | 5       |
| 509 (521)    | $(\text{CF}_3)_3\text{CON}$                              | 24       | 21  | 78   | 7       |
| 954 (976)    | $\text{C}_6\text{F}_{15}\text{N}$                        | 10       | 28  | 36   | 24      |
| 382 (395)    | $\text{C}_{11}\text{F}_{20}$                             | 4        | 8   | 19   | 2       |
| 383 (396)    | $\text{C}_9\text{F}_{20}\text{O}$                        | 5        | 20  | 19   | 10      |
| 482 (495)    | $\text{C}_9\text{F}_{18}$                                | 6        | 21  | 30   | 9       |
| 558 (569)    | $\text{C}_4\text{F}_8$ (1 атм)                           | 9        | 18  | 11   | 12      |
| 113 (110)    | $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$                          | 2        | 6   | 18   | 1       |
| 198 (196)    | $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$                          | 2        | 8   | 21   | 2       |
| 455 (468)    | $\text{C}_6\text{F}_6$                                   | 4        | 13  | 23   | 3       |
| 651 (665)    | $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$                        | 2        | 10  | 19   | 6       |
| 673 (690)    | $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$                         | 3        | 7   | 19   | 3       |
| 592 (607)    | $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$                           | 2        | 5   | 29   | 4       |
| 148 (147)    | $\text{CF}_3\text{Br}$ (1 атм)                           | 4        | 14  | 0    | 3       |
| 452 (465)    | $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$            | —        | —   | 60   | —       |
| 338 (342)    | $\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$ (75 °C) | —        | 17  | 52   | —       |

уменьшается примерно на 23 % при наличии в окружающем воздухе насыщенных паров  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ , что согласуется с уменьшением поверхностного натяжения ДБФ на 20 %; скорость подъема границы воды по такой же пластинке при наличии в окружающем воздухе насыщенных паров соединения 509 (из табл. 2) уменьшается в несколько раз. Амплитуда колебаний воздушных пузырьков в жидкости из стороны в сторону, еще 500 лет назад интересовавшая Леонардо да Винчи [31, 32], при подъеме в керосине и ДБФ уменьшается в несколько раз, если в пузырьках находятся насыщенные пары  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ .

Практический интерес представляет уменьшение поверхностного натяжения многих машинных масел при наличии в воздухе над ними насыщенных паров фторуглеродов, что связано с образованием на их поверхности постоянно поддерживаемого слоя фторуглеродных комплексов. Пары фтористых соединений здесь наряду со снижением натяжения выполняют роль необычных газовых модификаторов смазок [3]. Наши измерения показывают, что такое динамическое фторирование поверхностей масел в механических устройствах за счет контакта с фторуглеродными парами приводит к заметному снижению коэффициентов трения в смазываемых механических узлах. Так, маятник обычных наручных часов, опущенных в стакан с парами  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ , примерно через 10 с регулярно увеличивает максимальную угловую амплитуду своих колебаний на 10–30 %, пока часы находятся в стакане. При вынимании часов на воздух максимальная амплитуда их колебаний через 10 с возвращается к исходному значению. Особенность газовых модификаторов смазок состоит в том, что они обеспечивают постоянное восстановление нарушаемой в процессе трения фторированной поверхности как за счет контакта с находящимися в объеме парами фторуглеродов, так и за счет перемещения фторуглеродного слоя с пониженным поверхностным натяжением в нарушенные области поверхности с высоким натяжением (как в испалаторах).

Перспективно использование летучих нерастворимых в воде фтористых ПАВ в полупроводниковой промышленности в новом методе сушки для вытеснения и снятия жидкой пленки воды с заготовок с помощью больших градиентов поверхностного натяжения в газовой среде над промывочной ванной и получения таким образом сверхчистых поверхностей пластин полупроводников при их медленном вынимании со скоростью около 1 мм с<sup>-1</sup> из деионизированной воды на последней стадии их мокрой обработки.

Использование химически нейтральных фторуглеродных газовых добавок представляет интерес и в медицине (в пульмонологии) для уменьшения поверхностного натяжения покрывающих легкие пленок жидкости при некоторых респираторных затруднениях.

Представляет практический и теоретический интерес изучение особенностей изменения движения радиальных потоков колец покоящихся испалаторов (см. раздел 2.4) при дополнительном вращении их кювет вокруг своей оси, например для моделирования сложной динамики муссонных потоков на Земле.

Интересен вопрос: почему добавка 40 % воды к этанолу останавливает вращение кольца? Поверхностное натяжение смеси при этом увеличивается мало: с 23 до 28 дн см<sup>-1</sup> [33], а плотность молекул этанола на поверхности смеси почти не меняется. Но есть данные [34], которые показывают, что в метиловом спирте окончания молекул спирта  $\text{CH}_3$ , торчащие (наклонно) на поверхности в воздух, при увеличении содержания воды в смеси меняют свой наклон от 40° до почти вертикали к поверхности (меньше 16°). Возможно, такое же изменение ориентаций этиловых окончаний  $\text{C}_2\text{H}_5$  и одновременное уменьшение поверхностной плотности молекул этанола снижает скорость образования комплексов с фторуглеродными молекулами, что и останавливает вращение.

Появление на стенке испалатора окрашенного кольца из сухого красителя и разные высоты жидкого занавеса

для разных жидкостей показывают, что при вращении кольца из смеси жидкостей их фтористые комплексы, поднимаясь по стенке на разные высоты, приводят к пространственному разделению зон испарения этих жидкостей (так же, как происходит разделение веществ в тонкопленочной хроматографии). Пример прямого разделения веществ в испалляторах будет описан в разделе 7.2.

Если само вращающееся кольцо состоит из смеси подобранных жидкостей вблизи их точки расслоения, то при перемещении однородной смеси в пленке от центра кюветы к стенке и ее испарении наблюдается постоянное разделение смешивающихся растворов с выделением одной из составляющих жидкостей в виде капель, которые затем возвращаются к центральной зоне.

Форма жидких структур и общая динамика осцилляций и вращений колец в герметичном испалляторе весьма чувствительна к уменьшению (или увеличению) силы тяжести или к наличию вращения испаллятора с постоянной скоростью вокруг своей вертикальной оси.

Подробные описания процессов в испалляторах оправдываются количеством сюрпризов, которые в них содержатся.

## 5. Расширение круга веществ

### 5.1. Фтористые соединения

Представляет интерес поиск других фтористых и не фтористых соединений, которые в газовой фазе могут рождать аналогичные нестабильные активные комплексы на межфазных поверхностях (жидкостей или расплавов), а также оценка предельных КПД механического преобразования энергии, реализованного в испалляторах.

В этой связи представляют интерес данные табл. 2, где приведены величины снижения поверхностного натяжения жидкостей в насыщенных парах других фторорганических соединений, полученные при комнатной температуре таким же капельным методом.

Отметим, что ряд фторорганических соединений из табл. 2 (с указанными в первом столбце номерами по каталогу фирмы ПиМ [16]) обладают химической активностью, запахом, некоторые из них хорошо смешиваются с испытываемыми жидкостями и требуют более осторожного обращения, чем безобидные соединения из табл. 1. Из-за малой летучести кристаллического соединения 338 измерения с его насыщенными парами проводились при температуре 75 °С, но ряд описанных ниже опытов был проведен и при комнатной температуре. Приведенные в табл. 2 результаты позволяют проследить тенденции влияния химической структуры молекул на снижение натяжения жидкостей.

### 5.2. Кораблики на воде

Как видно из табл. 2, пары соединения 509 (кипящего при температуре 44–45 °С [16]) резко снижают поверхностное натяжение воды — с 72 до 16 дН см<sup>-1</sup>. Само соединение 509 хорошо растворяется в воде, но быстро из нее улетучивается. Так, тонкий полиэтиленовый пакетик размером 0,5 × 1 см<sup>2</sup> с отверстием на конце и каплей 509 внутри бежит по поверхности воды по кругу в открытой кювете диаметром 8 см со скоростью 10 см с<sup>-1</sup> около 20 мин, т.е. заметно быстрее и дольше, чем

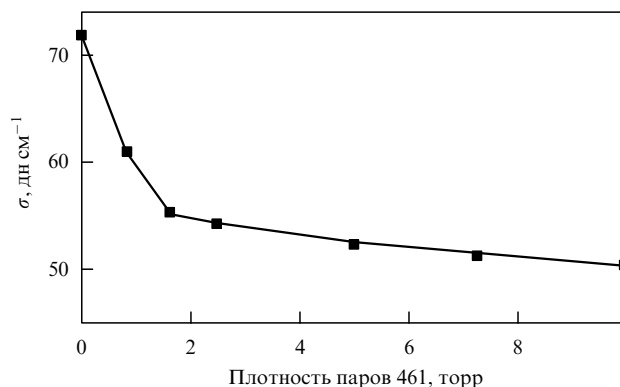


Рис. 4. Снижение поверхностного натяжения воды при комнатной температуре в зависимости от плотности в воздухе над ней паров соединения 461.

бумажный кораблик с обычным нелетучим мылом. Движение происходит не за счет реактивной силы, поскольку перед движущимся корабликом нет волны — перед ним постоянно совершенно гладкая, невозмущенная поверхность воды. Поскольку кораблик может быстро крутиться на одном месте, то это показывает, что при комнатной температуре и давлении примерно в 400 торр плотность комплексов из молекул 509 + вода на поверхности воды не насыщается, т.е. время жизни комплексов составляет не более нескольких наносекунд. Соединение 461 в воде растворяется мало, оно менее эффективно снижает натяжение, и полиэтиленовый кораблик с каплей 461 бежит по воде со скоростью около 7 см с<sup>-1</sup>. Зависимость величины поверхностного натяжения воды при комнатной температуре от плотности в воздухе над ней паров 461 приведена на рис. 4. Соединение 480 практически не смешивается с керосином.

### 5.3. Волнение воды от паров соединения 509

Если над широкой поверхностью воды (по аналогии с опытом из раздела 2.14) поместить небольшой открытый сосуд с жидким соединением 509, то выходящие из него при испарении и падающие вниз пары 509, попадая на воду, вызывают на ней заметное волнение, прогибание поверхности и быстрое разбегание верхнего слоя воды и пылинки порывами со скоростью 10–50 см с<sup>-1</sup> в разные стороны от места попадания паров.

### 5.4. Дрожание капли

Испарение растворенного в воде соединения 509 сопровождается резкими, скачкообразными изменениями ее поверхностного натяжения, что демонстрируется в следующем опыте. На конце пипетки с 0,5–0,8 см<sup>3</sup> воды с растворенным в ней соединением 509 (около 2 % по объему) капля висит часами и в спокойной атмосфере регулярно через каждые 5 с сильно вздрагивает. При этом она как бы трепещет при сильных, почти срывающих ее порывах ветра, меняет свой размер по высоте на 0,5 мм с частотой около 5–10 Гц и по мере поступления в нее из пипетки новых молекул соединения 509 крутит внутри себя внесенные в нее пылинки. Наличие соединения 509 в капле усиливает ее кручение и вздрагивание из-за эффекта Марангони, что проявляется в гораздо большей степени, чем в опытах с каплей метанола [35].

## 6. Кристалл 338 и камфара

### 6.1. Кристалл 338 на воде

Соединение 338 (как и аналогичное ему по структуре соединение 452) отличается тем, что при комнатной температуре это твердое кристаллическое вещество без запаха. Давление его насыщенных паров при комнатной температуре составляет около 0,015 торр. Его химическая структура, обычная для исследованной серии молекул, и малая летучесть не обещали получения чего-нибудь особенно нового. Но результаты опытов с ним оказались весьма интересными. Кристалл 338 тяжелее воды, но он водой не смачивается и при осторожном опускании может постоянно находиться и на поверхности воды. При этом обнаружилось, что на поверхности воды в открытом широком (диаметром 20–30 см) сосуде кристалл 338 часами и неделями совершает медленное, но постоянное движение и кручение со скоростью около  $1 \text{ мм с}^{-1}$ , раздвигая покоящиеся на воде маркерные частицы и слегка уменьшаясь при этом со временем в объеме. Такое блуждание тяжелого фтористого вещества по воде сразу напомнило (нет, не Христа), оно напомнило о другом подробно описанном в литературе явлении более быстрого (около  $3 \text{ см с}^{-1}$ ) постоянного перемещения и кручения легких крупинки камфары ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ) и родственных ей соединений типа камфорной кислоты и борнеола ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ) [7] на воде до их полного исчезновения (за десятки минут), загадочное поведение которых изучается и объясняется уже более ста лет [36] вплоть до наших дней [37, 38].

Отметим, что у камфарных соединений и соединения 338 нет какого-нибудь прямого сходства в химических составах или в форме структур. У камфары объемная молекула [7], кристаллы камфары при комнатной температуре сублимируются и имеют запах, они легче воды и немного в ней растворяются. В то же время сходство поведения на воде у этих разнородных веществ позволяет предположить наличие одинаковых физических причин их движения. Как видно по окружающим пылинкам, от этих кристаллов по воде расходятся пленки (комплексов), которые затем исчезают. При этом вокруг кристалла камфары пленка снижает натяжение воды до  $57 \text{ дн см}^{-1}$  [37] и в более заметной степени — вокруг кристалла 338. Капля мыльной воды полностью останавливает движение крупинки камфары.

Поведение камфары уже объяснялось ее сходством с мылом и уменьшением в пленке вокруг нее натяжения воды, но испарение или влияние паров камфары на поверхностное натяжение воды обычно не обсуждалось. Давление насыщенных паров камфары при комнатной температуре составляет около 0,18 торр, а при  $80^\circ\text{C}$  — 12 торр, и из-за малой плотности паров эти величины в расчет обычно не принимались. При комнатной температуре, как показала наша проверка, опыты с бегающей камфарой можно проводить и в закрытом сосуде с малым объемом воздуха (несколько сантиметров кубических; опыт без воздуха будет описан в разделе 6.7) и большим объемом воды (больше  $100 \text{ см}^3$ ), когда камфара крутится и бежит по воде десятки минут, постепенно уменьшая свою скорость с 3 до  $1 \text{ см с}^{-1}$ , и когда с пленки, насытив парами камфары воздух, молекулы могут уходить только в воду, растворяться. Повышение температуры воды или взбалтывание приводят к увели-

чению скорости перемещения камфары. Но в литературе не отмечена одна важная особенность: движение камфары снова заметно ускоряется, если сосуд затем открывается, и у камфары появляется возможность испаряться в воздух.

Уже давно было понято, что движение камфары связано с уменьшением натяжения воды вокруг нее, но только недавно стал обсуждаться механизм изменения натяжения вокруг камфары за счет сублимации, т.е. при испарении молекул камфары с пленки в воздух [37]. В работе [38] авторы обращают внимание на диффузию производных камфары в воду. Учет сублимации камфары для объяснения ее постоянного движения ставит вопрос о зависимости поверхностного натяжения воды от давления паров камфары над ней, но эта зависимость от давления так же, как и динамика скорости растворения в воде с пленки при движении камфары в закрытом сосуде, авторами [37, 38] не обсуждается. Влияние паров камфары на натяжение по физике сходно с описанным выше механизмом движения пленок жидкостей в испарителях [3, 4]. Это сходство проявляется и при сравнении описанных ниже особенностей поведения кристаллов камфары и соединения 338 на воде.

### 6.2. Движение кристалла 338

Кристаллы фтористого соединения 338 на воде в закрытом сосуде останавливаются через 10–20 мин, но при открывании сосуда снова через 4–6 мин приходят в движение, которое ускоряется при повышении температуры воды. От кристалла 338 на воде на расстояние 1–10 см отходит невидимая, но прочная пленка, в которую кристалл как бы вморожен, как в лед, и движется в ту сторону, в направлении которой размер этой пленки меньше. Пленка обнаруживается, если к кристаллу с какой-нибудь стороны по воде подводить иголку или щуп. Касание пленки с края иголкой сразу проявляется на кристалле — изменяется скорость его движения. Вводя щуп в пленку, можно отводить его от кристалла и тащить кристалл по воде за щупом, что свидетельствует о ее прочности. Пленка эта мало реагирует на усиление потока воздуха над ней, но ее можно с воды убрать, погрузив в воду рядом с крупинкой 338, например, бумагу, и это сразу заметно (в несколько раз) увеличивает скорость движения кристалла. (Вокруг кристалла камфары на воде такая пленка ощущается иголкой только на расстоянии 3–7 мм.) Аналогичными свойствами на воде обладают и кристаллы 452. Капля мыльной воды на движение кристаллов 338 и 452 на воде практически не влияет, поскольку вокруг этих кристаллов натяжение воды снижается примерно в 2 раза, т.е. больше, чем от мыла.

### 6.3. Взаимодействие кристаллов камфары и 338 на воде

При комнатной температуре кристалл камфары мгновенно прекращает свое быстрое движение, если в этот же сосуд на воду на расстоянии 1–10 см от него помещается (и начинает свое движение) кристалл 338 (или 452). Кристалл камфары возобновляет свое движение только через 5–15 мин после удаления кристалла 338 и через 2–4 мин после удаления кристалла 452. Это показывает, что комплексы молекул 338 + вода и 452 + вода живут на поверхности гораздо дольше, чем

образующиеся вокруг камфары комплексы камфары + вода.

Капля соединения 509, опущенная на воду около крупинки камфары, отбрасывает ее в сторону, но практически не останавливает ее движения, что связано с малым временем жизни комплексов 509 + вода. При температуре воды более 40 °С кристаллы камфары и 338 интенсивно, не мешая друг другу, крутятся рядом на поверхности воды, что свидетельствует о значительном сокращении времени жизни их комплексов на воде при повышении температуры.

В отличие от жидкого 324, частично растворяющегося в воде, у кристаллов 452 и 338 растворения в воде практически нет, также нет ни запаха, ни вкуса. Кристалл 338 прекращает свое движение при наличии на воде кристалла 452. Зависимости величины поверхностного натяжения воды при комнатной температуре от плотности в воздухе над ней паров соединений 452 и 324 приведены на рис. 5. Насыщение в снижении натяжения для паров 452 происходит при сотых долях торра. С учетом частоты столкновения с поверхностью воды это соответствует времени жизни комплексов 452 + вода около  $10^{-4}$  с.

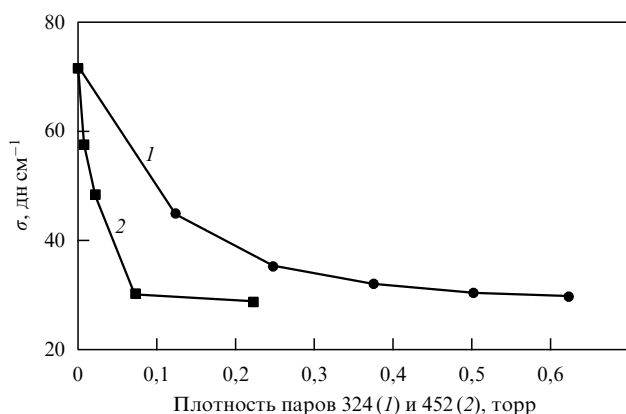


Рис. 5. Снижение поверхностного натяжения воды при комнатной температуре в зависимости от плотности в воздухе над ней паров соединений 324 (линия 1) и 452 (линия 2).

Струя воды диаметром 1 мм, вытекающая из пипетки вниз, разбивается в воздухе на капли на расстоянии около 6–6,5 см от выходного отверстия; при наличии в воздухе насыщенных паров 324 — на расстоянии 14–15 см от среза.

#### 6.4. "Камфарные" слезы

Когда кристалл камфары помещается на небольшой слой воды (около 3 мм) на дне конусообразной высокой рюмки, то в момент опускания камфары на воду видимая (из-за вызываемого ею возмущения) граница пленки воды с молекулами камфары поднимается вверх по стенкам на высоту 0,7–1,0 см (со скоростью около 1 см с<sup>-1</sup>) и образует там сплошной бортик из вытесненной воды, из которого затем вниз постоянно спускаются капли воды, как в описанном выше жидком занавесе испалаторов. Дуновение, как и в испалаторах, вызывает увеличение испарения и повышает интенсивность образования этих капелек-слез. По аналогии с "винными" их можно было бы назвать "камфарными" слезами.

#### 6.5. Слезы от кристалла 338

Слезы на стенках бокала при опускании кристалла 338 на воду образуются из пленки, которая за доли секунды поднимается вверх на высоту 1,5–2,0 см, а затем оттуда из вытесненной воды редкие капли спускаются вниз по стенкам. Дуновение практически не влияет на интенсивность образования этих капель.

#### 6.6. Сходство пленок камфары с пленками в испалаторе

Для завершения аналогии с испалаторами отметим, что измеренное капельным методом уменьшение поверхностного натяжения воды в насыщенных парах камфары при комнатной температуре составляет около 5 %, а пылинки на поверхности чистой воды начинают двигаться, когда к ним сверху в воздухе на расстоянии 2–5 мм подносится кристалл камфары. Если камфару поместить на дне конусообразной рюмки на слой свежей воды толщиной около 3 мм, то пылинки в воде около крупинки камфары двигаются с высокой скоростью 5–20 см с<sup>-1</sup> по поверхности воды от камфары к стенкам, у стенок опускаются вниз на 2–3 мм, по низу с меньшей скоростью возвращаются к камфаре и около нее поднимаются вверх, т.е. ведут себя точно так же, как и в жидкостях испалаторов (см., например, раздел 2.7).

Обнаруженная аналогия в поведении этих химических разнородных веществ позволяет сделать вывод об одинаковости физических причин их движения, связанных с образованием на поверхности неустойчивых поверхностно активных комплексов, плотность которых зависит от давления паров этих соединений и от возможности их растворения в жидкости. По аналогии с поведением соединений 338 и 452 на воде следует ожидать, что при низких температурах кристаллы других фторуглеродных соединений будут так же вести себя на поверхностях охлажденных, но не замерзших жидкостей.

#### 6.7. Камфара на неровной поверхности воды и под водой

Интересно поведение камфары на неровной поверхности воды в широком (диаметром 8 см) закрытом испалаторе (типа показанного на рис. 1), где у кольца воды на поверхность C<sub>8</sub>F<sub>18</sub> вместо ДБФ помещаются несколько кристаллов камфары. Как уже отмечалось, кольцо из свежей воды над C<sub>8</sub>F<sub>18</sub> покоится без движения, но добавленные крупинки камфары входят в контакт с водой и десятки минут бегают по периметру свободной зоны. При этом от них вверх на воду интенсивно выходят пленки из прозрачных волн C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>, которые собираются на воде в провисающие капли диаметром 5–8 мм и по поверхности воды скатываются назад в свободную зону. Через 1–2 мин скорость выхода пленок на воду замедляется, и далее процесс продолжается менее интенсивно до полного исчезновения кристаллов камфары, когда пленки после выхода на воду возвращаются назад без больших капель. Механизм образования капель прост. Камфара выпускает на поверхность воды пленку из своих молекул, на которой сверху, как на пленках многих других описанных выше жидкостей, образуются комплексы с молекулами C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>. Эти комплексы снижают поверхностное натяжение пленки, ускоряют ее движение, и при большой скорости пленка увлекают на себе сверху жидкий C<sub>8</sub>F<sub>18</sub> из свободной зоны на воду. По мере движения пленки по поверхности воды молекулы кам-

фары отрываются от комплексов и уходят в воду. Оставшиеся и не имеющие возможности испариться молекулы  $C_8F_{18}$  собираются в капли и скатываются в свободную зону. При уменьшении скорости движения на пленке выносятся меньше  $C_8F_{18}$ , и большие капли уже не образуются. Это показывает, что здесь процесс образования пленок идет (наиболее интенсивно вначале) при растворении молекул камфары в воде, т.е. до насыщения воды молекулами камфары. Из-за растворения камфары такое устройство скорее можно назвать "растворятором".

Опускание в этом опыте дополнительного кристалла 338 на воду полностью прекращает процесс образования пленок кристаллами камфары, и он возобновляется через 10–15 мин после снятия кристалла 338 с воды. Если в этом опыте вместо камфары использовать кристалл 338, то в первую минуту на воду выходит более интенсивная пленка  $C_8F_{18}$  и происходит более интенсивное образование капель  $C_8F_{18}$ , чем с камфарой, но молекулы 338 живут на воде долго, и через несколько минут образование пленок и капель практически полностью прекращается. Процесс можно повторить сначала, если бумагой убрать образовавшуюся на воде пленку 338.

Факт продолжительного (десятки минут) движения камфары без испарения, только за счет растворения, демонстрируется в необычном опыте, когда кристалл камфары помещается на ровную и широкую (5–10 см) границу раздела вода– $C_8F_{18}$  или вода– $C_{10}F_{18}$  под слой воды. В этом случае кристалл прилипает к фтористой жидкости и в воде не всплывает. Он сразу начинает свое кручение и движение под слоем воды и, как видно по маркерным пылинкам, образует вокруг себя расширяющуюся пленку на граничной поверхности жидкостей, с которой молекулы камфары имеют возможность уходить только в воду.

## 7. О структуре пленок

### 7.1. Мономолекулярный слой

Наши результаты не дают ответа на вопрос о детальной структуре пленок комплексов на жидкостях, но оказалось, что вещество, аналогичное соединению 338, независимо исследовалось в стационарных пленках Ленгмюра–Блоджет на границе воздух–вода и гексан–вода [39], что позволяют представить общую для таких соединений ориентацию и организацию их структур на поверхности в виде монослоя фтористых молекул.

В [39] с помощью дифракции рентгеновских лучей от синхротронного источника с длиной волны  $\lambda = 0,0825 \pm 0,0002$  нм были исследованы структуры монослоя соединения  $F(CF_2)_{10}(CH_2)_2OH$  на воде. Отличие этого соединения от соединения 338 состоит в дополнительной группе  $CH_2$  и наличии концевой фтора вместо водорода у соединения 338. Результаты показали [39], что при комнатной температуре тяжелые фтористые молекулы на поверхности вода–воздух и даже на границе гексан–вода самоорганизуются и выстраиваются вплотную друг к другу перпендикулярно к поверхности (фтористые концы отталкиваются от воды). При этом они имеют плотную твердотельную упаковку двумерных кристаллов, которая в гексане сохраняется до температуры  $37,5^\circ C$ , а на воде до  $58,8^\circ C$ . Свойство линейных фтористых молекул образо-

вывать плотные монослои в виде перпендикулярно ориентированных к поверхности структур, по-видимому, является общим свойством, поскольку оно отмечено даже для такого нелетучего, неполярного соединения, как  $F(CF_2)_{20}F$  на воде [40]. Наши же результаты по испальторам показывают, что такие слои фтористых молекул не только характерны и для менее сложных, летучих фтористых соединений на поверхности многих жидкостей, но и вызывают динамически быстрое снижение их поверхностного натяжения. Толщина самого слоя в пленке на поверхности, как и для других эффективных ПАВ [41], определяется их мономолекулярными размерами. Движение плотного слоя фтористых молекул на границе жидкостей наглядно проявляется в приведенных ниже опытах.

### 7.2. Мерцающие капли

Интересный вид нового испальтора был создан на основе фтористого вещества 452. Большое количество соединения 452 растворяется в обычном живичном скипидаре (с удельным весом  $0,88–0,9$  г  $см^{-3}$  и натяжением около  $27$  дн  $см^{-1}$ ) до насыщения. При этом в растворе образуются две несмешивающихся жидкости: легкая фаза (сверху) — фракция имеет удельный вес  $0,97$  г  $см^{-3}$  и натяжение, сниженное относительно скипидара на  $17\%$ ; тяжелая фаза (снизу) — удельный вес  $1,44$  г  $см^{-3}$  и натяжение, сниженное на  $25\%$ . Капля легкой фазы этого раствора объемом  $0,1–0,2$   $см^3$  помещается на чистую поверхность воды в открытом сосуде диаметром более  $9$  см. (Аналогичные опыты можно проводить и с тяжелой фазой скипидара, и с насыщенным раствором соединения 452 в ДБФ, который за сутки практически не испаряется, можно также использовать расплав соединения 452 при  $50^\circ C$  на горячей воде, но в этом случае требуются специальные меры, чтобы сохранить каплю на поверхности воды без затопления, например дать ей возможность опереться на дно сосуда с водой.)

Как известно, чистый скипидар растекается по воде тонкой пленкой. Здесь же, несмотря на дополнительное снижение поверхностного натяжения раствора с 452, капля принимает на воде круглую линзовую форму (диаметром  $1–2$  см и толщиной  $0,4–0,8$  см) с острым краем. После очистки поверхности воды от образующихся при нанесении раствора мелких капелек периметр основной капли в плоскости воды приходит в движение, края капли начинают отдельными зубчиками выдвигаться и сужаться, мерцать с частотой около  $1–10$  Гц и амплитудой в несколько десятых долей миллиметра. Колебания продолжаются часами и сутками и представляют еще один тип испальторов — мерцающие капли, механизм движения которых состоит в следующем.

Молекулы 452 в капле скипидара диффундируют вниз к поверхности воды, там образуют сплошной слой ориентированных фтористыми окончаниями к капле молекул с малой величиной поверхностного натяжения, и этот слой вытаскивается из-под капли во все стороны высоким натяжением окружающей каплю воды. От капли со скипидаром слой много часов подряд отходит с такой же скоростью, что и от капли с ДБФ. Отсутствие накопления молекул ДБФ на воде (ДБФ практически не испаряется) показывает, что слой не выносит молекулы растворителей на воду, т.е. в отходящем от капли слое молекул растворителей нет.

Усиление потока воздуха над кюветой или очистка поверхности воды приводит к кратковременному расширению диаметра капли и даже к ее разрыву на более мелкие капли. В закрытой кювете мерцание останавливается через 10 с. В открытой кювете диаметром 4 см мерцание капли еле заметно, при диаметре 2,5 см мерцаний не видно.

Слой по поверхности воды отходит от капли сначала (судя по пылинкам) со скоростью около  $0,5 \text{ см с}^{-1}$ , но затем быстро замедляется, за 3–5 мин отходит на расстояние 2–3 см и испаряется, что обеспечивает постоянное вытягивание пленки из-под капли. Капля раствора, таким образом, лежит не на воде, а на создаваемой ею же и разъезжающейся из-под нее пленке, которую она плохо смачивает. На воду из капли в виде пленки уходят плотно упакованные молекулы 452 (разделение веществ), а капля, сохраняя себя от растяжения на движущейся фтористой пленке, все время подбирает свои отъезжающие и цепляющиеся за пленку края, что и приводит к постоянному мерцанию ее периметра. Маркерные пылинки в капле движутся ото дна капли вдоль контактной поверхности с водой вверх со скоростью  $3\text{--}5 \text{ мм с}^{-1}$ , у поверхности воды они меняют направление и идут к центру капли (при этом заметно, в несколько раз, ускоряются), а затем медленно уходят вниз. Иногда прилипшие к вытягиваемому слою пылинки покидают каплю и вместе со слоем уходят по поверхности воды от капли. Капля мерцает и в том случае, если насыщенный раствор разбавлен скипидаром, но не больше, чем в 2 раза. При более высокой степени разбавления капля выпускает пленку с меньшей скоростью, и ее края не мерцают.

Если на отходящую пленку положить небольшую каплю чистого скипидара, то она принимает линзовую форму, контуры которой меняются, капелька за счет затягивания под себя и растворения в себе окружающей ее пленки движется навстречу потоку, преодолевает его и соединяется с основной каплей. Небольшая капля насыщенного раствора 452 в скипидаре на этой же пленке отходит от основной капли на расстояние около 1 см и начинает сама слабо мерцать, отодвигаясь дальше с пленкой до края чашки. У маленьких капель раствора запас молекул 452 небольшой, у края они начинают быстро бегать по воде, но затем полностью останавливаются.

На поверхности основной капли (у ее края) в отраженном свете видны быстро меняющиеся по форме интерференционные полосы, связанные с испарением из верхнего слоя капли скипидара. За сутки своего мерцания и испарения капля раствора может стать тяжелее воды, изменить свою форму и погрузиться в воду. Кроме того, скипидар на воздухе постепенно меняет свои свойства и вязкость.

Если к основной капле из легкой фазы добавить несколько капель тяжелой, то тяжелая фаза располагается обволакивающим сплошным слоем между легкой фазой и водой, и вращение пылинок в нем идет в том же направлении — на границе с водой вверх, на границе с легкой фазой вниз. При высокой скорости движения пленки ( $0,5 \text{ см с}^{-1}$ ) часть потока тяжелой фазы у края капли захватывается в поток легкой фазы и идет по поверхности к центру капли, образуя там мелкие ( $0,2\text{--}0,3 \text{ мм}$ ) капли крайне живописного постоянного дождика, которые в легкой фазе долгим (часовым) ливнем

падают сверху на дно капли и сливаются там с оболочкой тяжелой фазы. Чуткий микрофон, по-видимому, может слышать "журчание" краев мерцающей капли при выпуске пленки на воду и "стук" капелек дождя по ее дну.

Капля скипидара, насыщенного менее летучими кристаллами 338, на воде мерцает только несколько секунд до заполнения пленкой поверхности воды, а потом мерцания в ней нет, так как молекулы 338 живут на воде долго. Если пленку убрать бумагой, то капля снова некоторое время мерцает. При заполнении поверхности воды пленкой капля снова успокаивается и лежит без движения. Капля с 452, лежащая рядом с каплей с 338 на воде, продолжает мерцать.

Описанный метод получения пленки из фтористых молекул на воде аналогичен процедуре, использованной в [39] при создании пленок из схожих по структуре фтористых молекул на воде. Отличие состоит в применении здесь не разбавленных, а весьма насыщенных растворов, что позволяет невооруженным глазом наблюдать непрерывный процесс постоянного выхода и испарения пленки из-под капли и мерцание ее краев.

Процесс постоянного вытягивания пленки из-под капли однородно во всех направлениях проясняет механизм ранее описанного перемещения кристаллов по воде. Аналогичная молекулярная пленка создается и под кристаллами, но ее создание происходит на неровных поверхностях плавающего на воде кристалла, и из-за больших локальных неоднородностей пленка выходит с неодинаковой скоростью по разным направлениям, что проявляется в постоянном перемещении, смене направлений движений и вращений этих кристаллов с боку на бок.

Кристалл 452 с площадью основания около  $20 \text{ мм}^2$  и толщиной около 1 мм на воде теряет свой вес со скоростью примерно  $0,1\text{--}0,3 \text{ мг ч}^{-1}$ , что в 2–3 раза быстрее, чем он теряет в весе в сухом виде при испарении в воздух. В воде кристалл 452 практически не растворяется. Испарение молекул с поверхностей кристаллов в воздух идет в соответствии с летучестями соединений. Поскольку площадь окружающей их на воде пленки на порядки превышает площади кристаллов, а испаряемые массы с кристаллов и с пленок, как видно из измерений, по величине сравнимы, то это показывает, что интенсивность испарения молекул с кристалла в воздух идет в сотни раз более интенсивно, чем с единицы площади пленок.

Представляет интерес определить взаимосвязь долгого (минутного) времени жизни прочных пленок на воде и оцененного выше короткого ( $10^{-4} \text{ с}$ ) интервала времени жизни составляющих комплексов и выяснить, связано ли это с особой прочностью двумерных монокристаллических пленок на воде, молекулы в которых держатся друг за друга (поэтому пленка прочная) и испаряются в основном с края, где эта сила взаимного притяжения ослаблена.

Описанное выше постоянное сдирание с капли фтористого молекулярного слоя и отход его от капли представляют собой процесс разделения, полностью обратный тому, который наблюдается при непрерывной покраске, когда постоянный поток краски плоской струей падает на движущуюся поверхность, смачивает ее и покрывает сплошным слоем. Известно [42], что при покраске существует предельная скорость движения

поверхности, выше которой контактная линия смачивания становится не плоской, а пилообразной, а затем с зубцов на поверхность начинают захватываться пузырьки воздуха.

Естественный, непрерывный обратный процесс выделения молекул 452 в пленку из растворов, который проходит без особых затрат энергии и, насколько мы знаем, на каплях наблюдается впервые, можно было бы назвать "открашиванием" (т.е. снятием покраски) с отделением и удалением с пленкой тонкого (мономолекулярного) контактного слоя капли, с возвращением ему свойства несмачивания в процесс отделения от капли. Наблюдаемый на капле процесс сдирания слоя и потери смачивания расходящихся поверхностей при высокой скорости тоже сопровождается пилообразной (прошальной) контактной линией при мерцании, изменением состава новой образовавшейся после отхода пленки поверхности капли на границе с воздухом (из-за испарения с нее скипидара в воздух и из-за приповерхностной перестройки открывающихся неупорядоченных фтористых молекул в растворе), т.е. динамическим изменением величины контактного угла. Исследование этих процессов может быть интересным для проверки недавно разработанной гидродинамической теории смачивания, учитывающей отличие статических и динамических контактных углов [43–45].

Разработанные расчетные программы типа "Гауссиан 98" могли бы прояснить, каково влияние того, что атомы фтора в молекулах оттягивают на себя отрицательный заряд, а сами фтористые молекулы в слое друг к другу притягиваются. Расчеты показывают [46], что поляризуемость линейных молекул вдоль фторуглеродной цепи характеризуется дипольным моментом 2D. Проявляющиеся в испалаторах образования комплексов с фторорганическими молекулами, по-видимому, могут также вызывать рождение затравочных центров или ядер конденсации в пересыщенных парах разных жидкостей.

## 8. Испалаторы и ячейки Рэлея – Марангони – Бенара

Обнаруженное сходство физического поведения химически несхожих веществ показывает, что испалаторы могут быть созданы на основе разных классов фторсодержащих и органических соединений, способных образовывать нестабильные активные комплексы на поверхности жидкостей.

В дальнейшем представляет интерес теоретический анализ общих свойств веществ, способных образовывать ПАК, поиск новых ПАК (например, для жидких металлов) и изучение особенностей испарения таких слоев, состоящих из нестойких ПАК, с поверхностями жидкостей. Предстоит выяснить, каковы свойства ПАК, динамика их образования, время взаимной ориентации и объединения молекул в такие комплексы, какова величина энергии их связи для разных образующих молекул, время жизни и степень их влияния на поверхностное натяжение жидкостей.

Продемонстрированная в испалаторах возможность существенного воздействия инертных газов малого давления на гидродинамику жидкостей позволяет по-новому оценивать их влияние, например, в подробно описанных в литературе [47–49] традиционных само-

организующихся одно- и многослойных жидкостных ячейках Рэлея – Марангони – Бенара, в которых испарение и конденсация обычно не принимаются в расчет. Как показывают наши опыты, возможность испарения в герметичном испалаторе и возвращения паров в виде капель с охлаждаемой ловушки в жидкости даже для простой несмешивающейся двухкомпонентной среды из этанола (30–70 %) и керосина (70–30 %) с общей верхней поверхностью приводит к быстрым движениям пленок этих жидкостей друг по другу и постоянным интенсивным осцилляционным, волнообразным движениям с частотой 1–5 колебаний в секунду и амплитудой в 2–5 мм на разделяющих поверхностях, как в описанных выше испалаторах с фторуглеродами, но без участия активных комплексов из фтористых соединений. Поэтому картина движений и потоков в ячейках Рэлея – Марангони – Бенара, по-видимому, еще больше усложнится при учете ПАК и при наличии в газе над традиционными ячейками паров типа фторуглеродов, которые на верхних участках жидкости с разной температурой будут по-разному адсорбироваться и снижать их поверхностное натяжение.

## 9. Заключение

На этом описание наших основных результатов заканчивается. Используемые в опытах фтористые и нефтористые соединения доступны, и их можно приобрести, например, в фирме ПиМ [16]. Простые эксперименты с испалаторами, их сложное поведение и перечисленные парадоксы являются не столько научными курьезами, сколько прямыми программами к действию теоретикам, экспериментаторам и также практикам по применению летучих, возобновляемых, глубоко проникающих и термически стойких до 400 °C фторуглеродных ПАВ (т.е. до температур, которые известные ПАВ обычно не выдерживают) в качестве: летучего мыла или газовых смазок; добавок для подавления коррозии, флотации руд; добавок для добычи нефти из пористых пород; летучих пестицидов (прерывающих энергетический метаболизм насекомых и бактерий), а также использования для транспортировки в организм человека не только кислорода, но и других полезных соединений.

Непрерывное вращение колец в испалаторах и наличие наблюдаемых в отраженном свете постоянных интерференционных полос вблизи свободной зоны фторуглеродных соединений на вращающихся жидкостях дает исследователям уникальную возможность практически бесконечно долго изучать стационарные профили динамичной границы расширения пленок фторуглеродов на бегущей поверхности жидкостей (без расхода веществ) и использовать движение в кольцах, например для прокачки и смены лазерных красителей в резонаторах [4].

Читатель, озадаченный отсутствием обычных для физических статей формул, конечно, понимает, что для атомарного (квантовомеханического) прояснения механизма самоорганизованного спонтанного колебательного возбуждения испалаторов и создания детальной модели математического описания их поведения требуется большая работа, поскольку гидродинамическая задача с открытой поверхностью с учетом эффекта Марангони, поднятия пленок жидкостей по вертикальной стенке и обмена энергией и массой между жидкостью

и газом при меняющемся поверхностном натяжении — это задача, по сложности сравнимая с описанием глобального явления Эль-Ниньо, и должна включать нелинейные уравнения Навье–Стокса, уравнения адсорбции, десорбции (и растворения) газа, движения пленок нанометровой толщины и их подъема на вертикальные стенки [50], потоков испарения [51, 52], диффузии и перемещений газа, хаотического взаимодействия нескольких осцилляторов и возникающих неустойчивостей. Видимо, для этого, как и для создания модели Эль-Ниньо [53], потребуется внимание и участие специалистов всех слоев так называемой гидродинамической культуры [54].

В испалаторах эксперимент опережает теорию, но их удобно изучать. Это простые открытые системы, в которых нет термического равновесия, а есть спонтанные, самоподдерживающиеся колебательные состояния, где за счет изменения сил ван-дер-ваальсовского взаимодействия неустойчивых комплексов происходит последовательное переключение режимов смачивания-несмачивания. Они представляют наглядную модель для изучения особенностей двумерной межфазной физики на основе обобщенных уравнений Навье–Стокса и основных нелинейных диссипативных уравнений синергетики, реактивно-диффузионных уравнений Гинзбурга–Ландау с локальными параметрами порядка для эволюции динамических структур в комплексных системах. Испалаторы представляют также интересный объект с точки зрения изучения их энтропии и относительной степени упорядочивания таких неравновесных открытых систем [55, 56].

Как открытая система испалатор является аналогом лазеров и других самоорганизующихся систем с неравновесными фазовыми переходами, в которых колебательные состояния являются энергетически более устойчивыми, и имеются определенные пороговые условия их появления. Но к работающему испалатору не надо специально подводить энергию, он естественно самовозбуждается при испарении.

Открытие испалаторов показывает, что параметры жидкостей, считавшиеся до этого консервативными или медленно меняющимися (типа поверхностного натяжения, смачивания, несмачивания) и не зависящими от вида и давления инертных газов над ними, при наличии ПАК могут меняться 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, или, коротко, ПАК-гидродинамикой.

Испалаторы представляют удобную модель для изучения термодинамики самоорганизующихся открытых систем с диссипативными структурами по И. Пригожину [57, 58] и для проверки разрабатываемых теорий на пути к теориям более сложных неравновесных систем: экономическим, социальным и далее к таким открытым системам, как сам человек и организация его мысли.

Автор выражает благодарность фирме ПиМ [16] за предоставление образцов фтористых соединений и В.И. Соколову за образцы кристаллов камфары.

## Список литературы

1. Somorjai G A *Chem. Rev.* **96** 1223 (1996)

2. Benjamin I *Chem. Rev.* **96** 1449 (1996)
3. Стойлов Ю Ю "Способ снижения поверхностного натяжения жидкостей" Патент № 2114414 с приоритетом от 27 сентября 1996 г.
4. Стойлов Ю Ю "Способ получения жидких оптических поверхностей" Патент № 2115144 с приоритетом от 27 сентября 1996 г.
5. Белоногов А Ю и др. *Квантовая электроника* **25** 625 (1998)
6. Stoilov Yu Yu *Langmuir* **14** 5685 (1998)
7. *Merck Catalogue. Reagents, Chemicals, Diagnostics* (Darmstadt: Merck KGaA, 1996) p. 493
8. *Промышленные фтор-органические продукты* (Л.: Химия, 1990)
9. *Фирма Перфторан* (<http://www.perftoran.ru>)
10. *Blood Substitutes, Present and Future Perspectives* (Ed. E Tsuchida) (Tokyo: Depart. of Polymer Chem. Waseda University, 1998)
11. Белоногов А Ю и др. *Квантовая электроника* **24** 727 (1997)
12. Белоногов А Ю и др. *Квантовая электроника* **24** 1045 (1997)
13. Scriven L E, Sterling C V *Nature* (London) **187** 186 (1960)
14. Tress H J *J. Soc. Glass Tech.* **38** 89T (1954)
15. Vuilleumier R, Ego V, Cazabat A M *Langmuir* **11** 4117 (1995)
16. *Фирма ПиМ* (<http://www.fluorine.ru>)
17. Nagel S R *Am. J. Phys.* **67** 17 (1999)
18. Shi X D, Brenner M P, Nagel S R *Science* **265** 219 (1994)
19. Кикоин А К, Кикоин И К *Молекулярная физика* (М.: Наука, 1976) с. 329
20. *Таблицы физических величин* (Под ред. И К Кикоиной) (М.: Атомиздат, 1976) с. 255
21. *Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества* (Под ред. А А Абрамсона, Е Д Щукина) (Л.: Химия, 1984)
22. Абрамсон А А *Поверхностно активные вещества. Свойства и применения* (Л.: Химия, 1981)
23. *Поверхностные активные вещества* (Под ред. А А Абрамсона, Г М Гаевого) (Л.: Химия, 1979)
24. Фролов Ю Г *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы* (М.: Химия, 1982)
25. Astumian R D, Bier M *Phys. Rev. Lett.* **72** 1776 (1994)
26. Cheng B-M, Preses J M, Grover J R *J. Chem. Phys.* **106** 6698 (1997)
27. Ceece A et al. *J. Phys. Chem.* **100** 7435 (1996)
28. Русанов А И, Прохоров В А *Межфазная тензиометрия* (СПб.: Химия, 1994) с. 44
29. *Соединения фтора. Синтез и применение* (Под ред. Н Исикавы) (М.: Мир, 1990)
30. *Соединения фтора* (Под ред. Н Исикавы) (М.: Мир, 1987)
31. Jakobsen H A et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** 4052 (1997)
32. Krishna R, Van Baten J M *Nature* (London) **398** 208 (1999)
33. Lu H H, Yang Y M, Maa J R *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** 1921 (1996)
34. Wolfrum K, Graener H, Laubereau A *Chem. Phys. Lett.* **213** 41 (1993)
35. Hegseth J J, Rashidnia N, Chai A *Phys. Rev. E* **54** 1640 (1996)
36. Rayleigh L *Proc. R. Soc. London* **47** 364 (1890)
37. Nakata S et al. *Langmuir* **13** 4454 (1997)
38. Nakata S et al. *J. Phys. Chem. B* **102** 7425 (1998)
39. Zhang Z et al. *J. Chem. Phys.* **110** 7421 (1999)
40. Li M et al. *Nature* (London) **367** 151 (1994)
41. Lu H H, Yang Y M, Maa J R *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** 474 (1997)
42. Blake T D, Ruschak K J *Nature* (London) **282** 489 (1979)
43. Blake T D, Bracke M, Shikhmurzaev Y D *Phys. Fluids* **11** 1995 (1999)
44. Shikhmurzaev Y D *Int. J. Multiphase Flow* **19** 589 (1993)
45. Shikhmurzaev Y D *J. Fluid Mech.* **334** 211 (1997)
46. Mizutani W et al. *Appl. Phys. A* **66** S1257 (1998)
47. Зейтунян Р Х *УФН* **168** 259 (1998)
48. Duan J et al. *J. Math. Phys.* **38** 2465 (1997)
49. Johnson D, Narayanan R *Chaos* **9** 124 (1999)
50. Burlatsky S F et al. *Phys. Rev. E* **54** 3832 (1996)
51. Elbaum M, Lipson S G *Phys. Rev. Lett.* **72** 3562 (1994)
52. Padmakar A S, Kargupta K, Sharma A *J. Chem. Phys.* **110** 1735 (1999)
53. Neelin J D, Latif M *Phys. Today* **51** 32 (1998)
54. Бетяев С К *УФН* **165** 299 (1995)

55. Климонтович Ю Л *УФН* **166** 1231 (1996)
56. Климонтович Ю Л *УФН* **169** 443 (1999)
57. Пригожин И, Стенгерс И *Порядок из хаоса* (М.: Прогресс, 1986)
58. Николис Г, Пригожин И *Познание сложного* (М.: Мир, 1990)

### Oscillation of evaporating liquids and ispalator paradoxes

**Yu.Yu. Stoilov**

*P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,*

*Leninskiĭ prosp. 53, 117924 Moscow, Russian Federation*

*Tel. (7-095) 135-86 49*

*Fax (7-095) 938-22 51*

*E-mail: stoilov@sci.lpi.msk.su*

Surface activity of the vapor of volatile, inert fluorocarbon substances such as  $C_6F_{14}$ ,  $C_8F_{18}$ , and  $C_{10}F_{18}$  has been discovered. In a newly observed phenomenon of capillary instability, permanent oscillatory and rotary movements occur in many liquids, due to a 10–30% reduction in the surface tension of a liquid when in contact with fluorocarbon vapors at room temperature. The features and possible uses of the effect and prospects for finding new types of volatile surfactants are discussed.

PACS numbers: 47.20.Dr, 47.20.Ma, 47.55.Dz

Bibliography — 58 references

*Received 29 June 1999*