**ФАНО России**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**

**Институт физической химии и электрохимии**

**им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук**

*На правах рукописи*

**Емельяненко**

**Кирилл Александрович**

# ВЛИЯНИЕ ДИСКРЕТНОСТИ ВЕЩЕСТВА И ЗАРЯДА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Специальность 02.00.04 физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

академик РАН

д.ф.-м.н., Бойнович Л.Б

Москва 2018

# Оглавление

Введение ... 5

Глава 1. Литературный обзор ... 8

Глава 2. Дискретные заряды на границах пленки ... 25

2.1 Введение ... 25

2.2 Поле, создаваемое зарядом на границе электролит/пленка неполярной жидкости ... 26

2.2.1 Модель ... 26

2.2.2 Интегральное преобразование Ганкеля ... 28

2.2.3 Решение для образов в пространстве Ганкеля ... 28

2.2.4 Решение для потенциалов в действительном пространстве ... 30

2.3 Поле, создаваемое дискретно заряженной границей электролит/пленка неполярной жидкости ... 41

2.3.1 Модель ... 41

2.3.2 Поле равномерно заряженной плоскости ... 43

2.3.3 Поле заряженного диска ... 43

2.4 Расчет избыточных энергий, связанных с силами изображения ... 48

2.4.1 Расчет избыточных энергий зарядов в поле собственных изображений ... 48

2.4.2 Расчет избыточной энергии молекул воды в пленке в поле адсорбированных зарядов ... 49

2.5 Расчет расклинивающего давления в пленках углеводородов ... 52

2.5.1 Вклад в расклинивающее давление, связанный с адсорбированными зарядами ... 54

2.5.2 Вклад в расклинивающее давление, связанный с молекулами воды в пленке ... 54

2.5.3 Расчет вкладов в расклинивающее давление, связанных с вандерваальсовыми силами ... 55

2.5.4 Расчет вкладов в расклинивающее давление, связанных с электростатическим взаимодействием растворенных молекул ... 57

2.5.5 Итеративная схема учета взаимозависимости величины адсорбции и избыточной энергии единичной молекулы воды ... 58

2.5.6 Вклады в избыточную энергию молекулы воды в пленке от различных сил ... 59

2.5.7 Изотермы расклинивающего давления углеводородов на воде ... 60

2.6 Теория немонотонного смачивания воды углеводородами ... 62

2.6.1 Расчет равновесных толщин пленок ... 63

2.6.2 Расчет равновесных углов смачивания одной жидкости на поверхности другой ... 66

2.7 Выводы ... 70

Глава 3. Вандерваальсовы взаимодействия между наночастицами с учетом их дискретного строения ... 72

3.1 Введение ... 72

3.2 Метод связанных осциллирующих диполей ... 74

3.3 Взаимодействие наночастиц различных форм и размеров ... 76

3.3.1 Анализ пределов корректности макроскопических аппроксимаций ... 76

3.3.2 Системы со сложной геометрией ... 79

3.3.3 Вклады многотельных взаимодействий ... 84

3.4 Выводы ... 90

Глава 4. Вандерваальсовы взаимодействия в свободных и смачивающих пленках ... 92

4.1 Метод расчета избыточной энергии смачивающих и свободных пленок ... 92

4.1.1 Анализ применимости периодических граничных условий при моделировании бесконечно протяженных пленок ... 94

4.1.2 Анализ корректного выбора размеров объемных подчастиц ... 96

4.2 Расчет сил Ван-дер-Ваальса, действующих в наноразмерных смачивающих и свободных пленках, с учетом многотельных взаимодействий ... 97

4.2.1 Влияние латерального размера свободных пленок на удельную избыточную энергию ... 97

4.2.2 Исследование законов вандерваальсова взаимодействия границ пленок с учетом дискретности строения вещества ... 100

4.3 Влияние растворимости воды на вандерваальсовы взаимодействия в смачивающих пленках углеводородов ..... 103

4.4 Выводы ..... 106

Заключение и выводы ..... 107

Цитируемая литература ..... 108

# Введение

Явления, происходящие на границах раздела фаз, играют первостепенную роль во многих биологических, химических и технологических процессах. Современная теория, описывающая поведение и устойчивость жидких пленок, коллоидных и дисперсных систем, основывается на анализе поверхностных сил, действующих в тонких прослойках жидкости между поверхностями или частицами. Понимание природы и механизмов этих сил имеет фундаментальное значение и является одной из наиболее важных задач физической химии поверхностных явлений.

В течение длительного времени количественный анализ устойчивости в коллоидных системах проводится на основе классической теории ДЛФО. Эта теория основывается на рассмотрении двух компонент расклинивающего давления: электростатической компоненты, связанной с перекрытием двойных электрических слоев в жидкой прослойке электролита, и вандерваальсовой, определяемой взаимодействием флуктуационных электромагнитных полей ограничивающих пленку фаз через жидкую прослойку.

Однако, лежащий в основе этой теории целый ряд приближений ограничивает ее применимость для анализа многих систем, особенно содержащих наноразмерные частицы и пленки. Следствием этих приближений является количественное, а для некоторых систем и качественное, расхождение между поведением систем, наблюдаемым экспериментально, и предсказываемым на основе классической теории.

В пленках толщиной в несколько монослоев ключевыми факторами, остающимися за пределами рассмотрения теории ДЛФО, оказываются дискретность строения вещества пленки и ограничивающих ее фаз, дискретное распределение заряда, а также зависимость свойств взаимодействующих тел от пространственного ограничения системы. Так, при толщинах пленок, сравнимых с межмолекулярным расстоянием, диэлектрические свойства прослойки существенно отличаются от объемных и меняются с изменением толщины. Эти отличия не позволяют применять константы взаимодействия и законы изменения расклинивающего давления с толщиной, полученные в рамках классической теории из экспериментально определяемых объемных диэлектрических свойств. Кроме того, в тонких пленках, содержащих электролиты, среднее расстояние между адсорбированными на границу электролит/диэлектрик зарядами и/или дипольными молекулами нередко сравнимо с толщиной пленки. В этой ситуации возникает значительная поляризация межфазных границ и, как следствие, появляются дополнительные поверхностные силы. Наконец, устойчивость неполярных пленок оказывается чрезвычайно чувствительна даже к очень малым концентрациям полярных примесей, что может вызывать

изменение поведения и свойств такой системы по мере растворения в пленке компонентов ограничивающих фаз.

Таким образом, создание новых подходов, учитывающих дискретность заряжения поверхностей и строения пленки, а также изменения свойств тонких и ультратонких пленок при изменении толщины является важной и актуальной задачей современной физикохимии поверхностных явлений.

В связи с этим **целью данной работы** являлся анализ влияния дискретной природы строения вещества и заряжения межфазных границ на электростатические и дисперсионные поверхностные силы в тонких пленках и наносистемах. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Анализ поверхностных сил в пленках неполярных жидкостей на поверхности растворов электролитов с учетом наличия в пленке полярных примесей и заряжения межфазных границ.
2. Теоретическое объяснение явления немонотонного смачивания поверхности воды каплями углеводородных жидкостей.
3. Исследование особенностей вандерваальсовых сил в наносистемах со сложной геометрией, а также в тонких смачивающих и свободных пленках неполярных жидкостей, с учетом дискретного строения вещества.

Решение этих задач изложено в четырех главах настоящей диссертации.

**Новизна работы** заключается в том, что впервые:

- выполнен теоретический анализ электростатических сил, связанных с одновременным дискретным заряжением границы пленки и наличием в пленке адсорбированных полярных молекул;
- выведено уравнение для расчета краевого угла линзы одной жидкости на поверхности другой и объяснено явление растекания-сжатия капель бензола на поверхности воды;
- исследованы дисперсионные взаимодействия между наночастицами в ранее не изученных системах со сложной геометрией;
- предложен метод расчета избыточной энергии дисперсионных взаимодействий в жидкой прослойке в рамках микроскопического подхода;
- изучены вклады многотельных вандерваальсовых взаимодействий в избыточную энергию латерально ограниченных смачивающих и свободных пленок.

**Практическая ценность** работы заключается в создании пакета программ, эффективно использующих методы параллельных вычислений для анализа взаимодействий в наноразмерных системах с частицами различной геометрии. Разработанный пакет может быть применен для расчетов при научно-технологическом обосновании новых нанотехнологий, основанных на

самоорганизации частиц. **Теоретическая значимость** работы определяется выявлением роли дискретности строения вещества и заряда в фундаментальных закономерностях, определяющих поведение наноразмерных систем.

**На защиту выносятся:**

- решения уравнения Пуассона-Больцмана для электростатического потенциала в слоистых системах с дискретно расположенными зарядами;
- оценка вклада сил изображения в устойчивость смачивающих пленок на поверхности водных сред;
- теория немонотонного растекания капель бензола на поверхности воды;
- теоретическое обоснование критерия применимости правила Антонова;
- результаты исследования дисперсионных взаимодействий наночастиц со сложной геометрией;
- результаты расчета констант дисперсионного взаимодействия молекул воды, растворенной в смачивающих пленках алканов, с ограничивающими пленку фазами.

**Достоверность** полученных в работе результатов обеспечивается физической корректностью постановки задач диссертации, использованием современных теоретических и численных методов, соответствием полученных результатов экспериментальным данным других авторов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на:

XII Конференции международной ассоциации ученых в области науки о коллоидах и поверхностях (IACIS) (Нью-Йорк, США, 2009), V Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2010» (Москва, Россия, 2010), XIV международной конференции “Поверхностные силы” (Санкт-Петербург, Россия, 2010), XIII Европейской студенческой коллоидной конференции (Фалкенберг, Швеция, 2011), VIII Конференции по физике жидкости (Вена, Австрия, 2011), VII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2012» (Москва, Россия, 2012), XIII Конференции IACIS (Сендай, Япония, 2012), VI Международном семинаре по достижениям в нанонауке (Сегед, Венгрия, 2014), XV международной конференции “Поверхностные силы” (Вербилки, Россия, 2014), IX Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2014» (Москва, Россия, 2014), I Международной конференции «Прикладные поверхностные явления» (Шанхай, Китай, 2015), X Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2015» (Москва, Россия, 2015), XV Европейской студенческой коллоидной конференции (Краков, Польша, 2015), XI Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2016» (Москва, Россия, 2016), XXX Европейской конференции научного сообщества по коллоидным и поверхностным явлениям (Рим, Италия, 2016г.), XII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2017» (Москва, Россия, 2017), XVI Европейской студенческой коллоидной конференции (Флоренция, Италия, 2017).

# Глава 1. Литературный обзор

Явления, происходящие на границах раздела фаз, играют первостепенную роль во многих биологических, химических и технологических процессах. Современная теория, описывающая поведение и устойчивость жидких пленок, коллоидных и дисперсных систем, основывается на анализе поверхностных сил, действующих в тонких прослойках жидкости между поверхностями или частицами. При макроскопическом рассмотрении, внутри однородной объемной фазы в отсутствии внешних полей не возникает никаких сил, и свойства характеризуются зависящими от координат плотностями компонентов, полной и свободной энергии, а также энтропии. В то же время, при микроскопическом описании появляются локальные электростатические и электродинамические силы, которые взаимно компенсируются при усреднении по достаточно большому ансамблю молекул. В отличие от этого, на межфазной границе локальные поля при усреднении не обращаются в ноль, а приводят к возникновению нелокальных полей электрических и молекулярных сил, затухающих при углублении в каждую из смежных фаз. Эти силы носят название поверхностных сил первого рода [1] и обеспечивают вариацию интенсивных термодинамических потенциалов в направлении поперек межфазной границы. В системах, содержащих тонкие пленки, возникает перекрытие полей поверхностных сил первого рода, что приводит к появлению поверхностных сил второго рода. Как правило, основные взаимодействия, играющие роль в пленках любых веществ — это дисперсионные взаимодействия границ пленки. В системах, содержащих полярные молекулы, важными оказываются диполь–дипольные силы Кеезома между полярными молекулами и силы Дебая (диполь–индуцированный диполь) между полярными и неполярными молекулами. В то же время, важный вклад в устойчивость пленок растворов электролитов вносят силы, связанные с перекрытием двойных электрических слоев. Наравне с упомянутыми выше силами, для различных систем важную роль также могут играть силы изображения, связанные с поляризацией границ, стерические взаимодействия, силы, связанные с изменением статической и динамической структуры приповерхностных слоев и целый ряд других сил [1,2].

В 1940х годах Дерягин показал, что анализ взаимодействий между двумя близко расположенными телами может быть выполнен на основе рассмотрения зависимости расклинивающего давления в пленке, разделяющей тела, от ее толщины. Эта зависимость является ключевой термодинамической характеристикой, которая отличает тонкие прослойки от объемной жидкости. Введение понятия расклинивающего давления позволяет дополнить классическую термодинамику Гиббса, рассматривающую только такие пленки, в которых сохраняются все свойства объемных жидкостей. В таких «гиббсовских» прослойках не возникает

перекрытия приповерхностных слоев и поэтому расклинивающее давление равно нулю. Когда же толщина жидкой пленки становится сравнима с суммой толщин приповерхностных слоев, их перекрытие приводит, во-первых, к анизотропии давления по всему объему пленки, а во-вторых, к появлению зависимости от толщины пленки нормальной к поверхности компоненты давления [3]. Разность между нормальной компонентой давления и давлением в сосуществующей с пленкой объемной жидкой фазе была названа расклинивающим давлением [3]:

$$\Pi(h) = P_N(h) - P_0, \qquad (1.1)$$

где $P_N(h)$ - нормальная компонента тензора давления в тонкой прослойке толщины $h$, а $P_0$ - изотропное давление в объемной жидкости в равновесии с которой находится прослойка.

С другой стороны, расклинивающее давление может быть введено как избыточная свободная энергия Гиббса, связанная с взаимодействием границ пленки:

$$\Pi(h) = -\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_{T,P,\mu_i}, \qquad (1.2)$$

где $G$ – удельная свободная энергия Гиббса, $T$ – температура, $P$ – давление, а $\mu_i$ - химический потенциал i-того компонента раствора.

Зависимость величины расклинивающего давления от толщины жидкой или газовой прослойки определяется физической природой сил между разделенными этой прослойкой поверхностями. В общем случае расклинивающее давление тонкой пленки принято представлять в виде суммы составляющих различной природы [1,3]:

$$\Pi(h) = \Pi_{vdw}(h) + \Pi_{el}(h) + \Pi_{im}(h) + \Pi_{str}(h) + \Pi_{st}(h) + \ldots, \qquad (1.3)$$

где $\Pi_{vdw}(h)$ – вандерваальсова компонента расклинивающего давления, $\Pi_{el}(h)$ – компонента, связанная с электростатическими взаимодействиями двойных электрических слоев, $\Pi_{im}(h)$ – вклад, связанный с поляризацией границ (силами изображения), $\Pi_{str}(h)$ – вклад, связанный с изменением статической и динамической структуры жидкости в тонком слое, $\Pi_{st}(h)$ - вклад стерических взаимодействий. Следует понимать, что разделение общего расклинивающего давления на компоненты можно провести только формально, поскольку отдельные вклады не являются независимыми. Так, изменение концентрации ионов в ограничивающей пленку среде может вызывать не только изменение электростатической компоненты расклинивающего давления, но и поляризацию границ, а также изменение структуры пленки. Таким образом, необходимо очень аккуратно применять выражения, полученные для отдельных компонент, чтобы избежать двойного учета одних и тех же явлений.

Впервые количественный анализ поверхностных сил в тонких жидких пленках, учитывающий вандерваальсовы и электростатические силы был произведен Дерягиным при создании теории устойчивости лиофобных коллоидных растворов (позднее эта теория стала известна как теория Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) [4,5]. В первоначальном виде эта теория базировалась на лондоновской теории [6] молекулярных сил и модели Гуи-Чепмена [7-9] для двойного электрического слоя.

Несмотря на безусловные успехи ДЛФО теории при количественном описании поверхностных сил в различных системах тонких пленок, в литературе имеется большое количество экспериментальных свидетельств о системах, в которых результаты количественно, а иногда и качественно противоречат предсказаниям классической ДЛФО теории (см., например, [3, 10-12]).

Дальнейшие попытки развития теории поверхностных сил были связаны с одной стороны с учетом, в рамках классической ДЛФО теории, особенностей реальных систем, а с другой, с введением дополнительных «не-ДЛФО» дальнодействующих поверхностных сил [2,11,13].

На момент создания теории ДЛФО, для расчета дисперсионной компоненты расклинивающего давления были доступны исключительно микроскопические подходы, разработанные ДеБуром [14] и Гамакером [15]. В частности, путем интегрирования лондоновских сил по объему взаимодействующих тел (в приближении аддитивности вандерваальсовых взаимодействий) были получены аналитические выражения для взаимодействия двух сфер, сфер и плоскости, двух полупространств, как в незапаздывающем, так и в полностью запаздывающем режимах. Гамакер также предложил правило сложения констант взаимодействия, что позволило рассчитывать энергию взаимодействия между телами через плоскопараллельные прослойки конденсированных сред. Однако, как было показано позднее [3], и приближение аддитивности, и приближение непрерывности материи (и, таким образом, косвенное макроскопическое рассмотрение), необходимые для интегрирования, вносят существенные неточности в величину энергии взаимодействия.

Казимиром в 1948 году [16] был применен другой подход. Рассматривая, формально бесконечную, энергию электромагнитных колебаний в ограниченных системах, он показал, что разница энергий для системы бесконечно удалённых металлических пластин и системы пластин на некотором расстоянии имеет конечную величину и соответствует энергии взаимодействия. Развивая этот подход, Казимир и Польдер [17] получили выражения для широкого набора геометрий, а также обобщили полученные выражения на случай запаздывания.

Рассмотрение неаддитивности флуктуационных электромагнитных взаимодействий, связанной с дальнодействующим характером вандерваальсовых сил, легло в основу макроскопического подхода, разработанного Лифшицем и соавторами [18-20]. Этот подход, известный как теория Дзялошинского-Лифшица-Питаевского (ДЛП), рассматривает тела как сплошные среды, взаимодействующие посредством флуктуирующих электромагнитных полей. Авторы вычисляли компоненты тензора напряженности электромагнитного поля, создаваемого телами, путем решения уравнений Максвелла с введенными флуктуирующими источниками, на основе температурных функций Грина [21]. Как отмечалось авторами теории, «всякое изменение электрических свойств среды в некоторой области приводит, в силу уравнений Максвелла, к изменению флуктуационного поля и вне этой области. Поэтому связанная с электромагнитными флуктуациями часть свободной энергии не определяется свойствами вещества только в данной точке, т. е. неаддитивна» [19]. Для расчета непосредственно вандерваальсовых сил взаимодействие полей усреднялось по времени с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы.

Кроме того, предложенный Дерягиным [22] метод позволяет распространить результат ДЛП-теории для плоскопараллельной прослойки на системы со сложной геометрией. Делается это путем «виртуального нарезания» тел на тонкие слои и суммирования энергий взаимодействия слоев. При этом, хотя взаимодействия каждой пары слоев включают в себя многотельные вклады, считается, что взаимодействия этих пар независимы друг от друга и, таким образом, метод пренебрегает частью вкладов, связанных с многотельными взаимодействиями.

ДЛП-подход по расчету дисперсионных сил, лежащий в основе большинства работ по теоретическому анализу устойчивости дисперсных систем, был выведен в рамках определенных приближений. Основные приближения подхода были рассмотрены в работах Бараша и Гинзбурга [23, 24]. Так, диэлектрические проницаемости, как функции мнимой частоты, необходимые для расчета сил, определяются с помощью соотношений Крамерса-Кронига из спектров поглощения объемных тел. В ДЛП-теории предполагается, что диэлектрические свойства как у ограничивающих прослойку тел, так и у самой прослойки не зависят от параметров системы (толщины пленки, размеров тел, диэлектрического контраста) и соответствуют параметрам объемных фаз. Кроме того, теория ДЛП пренебрегает вкладом взаимодействия длинноволнового флуктуационного поля с веществом в диэлектрическую проницаемость. Наконец, макроскопическая природа ДЛП теории не позволяет учесть многие краевые эффекты и наличие у вещества дискретной молекулярной структуры. Поэтому, вопреки распространённому мнению, что большая часть научных задач, связанных с вандерваальсовыми взаимодействиями между телами, была решена с появлением ДЛП подхода, исследования особенностей дисперсионных

сил активно продолжаются и привлекают большой интерес со стороны научного сообщества. В частности, активный интерес исследователей вызывает учет неоднородностей в пленке и в поверхностных слоях взаимодействующих тел [25], поведение систем с неплоскопараллельными прослойками, учет растворенных и адсорбированных молекул в пленке. Кроме того, активно развиваются методы, позволяющие учитывать краевые эффекты, эффекты, связанные со взаимным расположением и особенностями формы взаимодействующих частиц, в частности, с наличием шероховатости поверхности [26-29].

Для учета изменения диэлектрических свойств веществ в ограниченных системах развитие теории дисперсионных сил пошло в двух разных направлениях. Первое из них заключается в рассмотрении пленки как неоднородной слоистой системы. Альтернативный подход заключается в развитии микроскопических подходов, которые бы позволили преодолеть недостатки ранних микроскопических теорий и, таким образом, точно рассчитать дисперсионные силы из свойств отдельных молекул, автоматически учитывая влияние свойств системы, включая толщину прослойки, на поляризуемость.

Первые работы по учету неоднородности пленки при расчете дисперсионных сил были выполнены Парседженом и Нинхэмом [30] для моделирования трехслойных пленок пен. Позднее этот результат был обобщен для произвольного числа слоев [31,32]. В рамках этого подхода предполагалось, что диэлектрические параметры каждого слоя известны и неизменны для всего объема слоя. Альтернативный способ учесть неоднородность, как непрерывное изменение диэлектрических свойств вдоль нормали к поверхности пленки, был предложен Парседженом и Вейсом [33], где использовалось приближение плавного перехода диэлектрических свойств пленки в свойства ограничивающей фазы в приповерхностном слое. Результаты исследования слоистых систем показали значительное отклонение избыточных энергий и расклинивающих давлений от модели однородной пленки, указав на необходимость учета изменения свойств веществ в ограниченных системах [34].

Для учета неоднородности по плотности однокомпонентной пленки Русановым, Куни и Трофимовой [35] на основе методов молекулярной статистики, в приближении парноаддитивных потенциалов и непрерывной модели конденсированных тел, был предложен подход по расчету функций распределения, тензора давления Ирвинга-Кирквуда и расклинивающего давления. Качественно результат совпадает с предсказаниями ДЛП-теории, однако полученные выражения для коэффициентов в законе $\Pi(h) \sim h^{-4}$ также учитывают изменение плотности пленки в поле поверхностных сил, а кроме того, рассчитаны поправки следующего порядка по толщине.

Также в рамках парноаддитивных взаимодействий, Хокингом [36] было получено выражение для расклинивающего давления в клине с плоскими границами, что позволило исследовать равновесие вблизи линии трехфазного контакта. Ву и Вонгом была предпринята попытка обобщить этот результат и включить в расклинивающее давление поправки, связанные с кривизной поверхности [37]. Однако, как было показано позднее [38], пренебрежение различием межмолекулярных взаимодействий в пленке и в объемной фазе делало их результат некорректным. Корректное выражение в незапаздывающем режиме было представлено Даем и соавторами [38].

В работах Горелкина и Смилги [39-40] был проведен анализ дисперсионных сил в растворах электролитов с учетом пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости, как с использованием теории ДЛП, так и с использованием функций Боголюбова. В рамках граничных условий Дирихле и приближения диагональности тензора диэлектрической проницаемости в пленке, были получены аналитические решения для электролитов, которые описываются моделями дебаевской и бесстолкновительной плазм. Сравнение с классическими уравнениями ДЛП-теории показало, что основное отличие связано с вкладом члена суммы, отвечающего нулевой частоте. Таким образом, учет пространственной дисперсии оказываются особенно важным для систем с существенным вкладом нулевой частоты. Анализ полученных выражений показывает, что в разбавленных растворах электролитов должно наблюдаться экранирование вандерваальсовых сил на масштабах $10^2$-$10^3$ нм, которое приводит к экспоненциальному убыванию расклинивающего давления от толщины, в отличие от классического закона $\Pi(h) \sim h^{-4}$.

Всплеск интереса в литературе ко вкладу низких частот в расклинивающее давление вызвали работы Климчицкой и Мостепаненко с соавторами. Они показали [41], что при описании диэлектрической проницаемости металлов Друде-моделью энтропия системы, рассчитанная в рамках ДЛП-теории, не стремится к нулю при стремлении к нулю температуры. Более того, поскольку предельное значение энтропии $S_0 = \lim_{T\to 0} S(h,T)$ (где $h$ – расстояние между пластинами) зависит от параметров системы, то фактически, эта модель нарушает тепловую теорему Нернста (третье начало термодинамики).

Для идеальных диэлектриков предельное значение энтропии стремится к нулю, однако, при рассмотрении реальных диэлектриков, в которых имеется малое количество свободных зарядов и, таким образом, ненулевая проводимость на постоянном токе, возникает такая же проблема. Следует отметить, что указанный эффект полностью определяется вкладом в формулу Лифшица на нулевой частоте, то есть низкочастотным поведением диэлектрических

проницаемостей. В то же время, если для описания диэлектрических проницаемостей на низких частотах использовать плазма-модель, т.е. модель свободного электронного газа с отсутствующими релаксационными свойствами, нарушения термодинамических принципов не происходит. Более того, многочисленные эксперименты [42-44] также указывают на то, что экстраполирование диэлектрической проницаемости на нулевые частоты в рамках плазма-модели дает количественно более точный результат. Причины, по которым пренебрежение релаксацией на низких частотах дает более корректный результат, остаются неясны и в этом направлении ведется активная работа [45], однако следует отметить, что в системах, исследуемых в нашей работе, основной вклад дает взаимодействие на ультрафиолетовых частотах, для которых диэлектрические проницаемости, рассчитанные по плазма-модели и Друде-модели, совпадают.

Для пленок растворов различие вандерваальсовых взаимодействий компонентов раствора с границами пленки приводит к неоднородному распределению компонентов раствора по толщине пленки и к возникновению диффузных адсорбционных слоев. Перекрытие таких слоев ответственно за появление адсорбционной составляющей расклинивающего давления [46-50].

На основе термодинамического рассмотрения адсорбции и макроскопического подхода по расчету дисперсионных сил Дерягиным и Чураевым [51] был предложен подход для теоретического расчета адсорбционной составляющей расклинивающего давления. Позднее этот подход был обобщен на случай полярных веществ, растворенных в неполярной пленке [52].

Другой подход для учета неоднородности, связанной с наличием растворенных молекул, был разработан Нинхэмом и соавторами [53]. В этом подходе вместо расчета избыточной энергии многокомпонентной пленки, рассчитываются отдельно энергии пленки растворителя и энергия взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом и с границами. И, хотя такой метод может качественно объяснить явление соревновательной адсорбции, как справедливо замечают авторы, он корректен исключительно в применении к разбавленным растворам, в которых можно пренебречь многотельными взаимодействиями. Кроме того, используемые в таком подходе потенциалы Леннарда-Джонса для взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом являются сферически симметричными, что может давать дополнительную ошибку для сложных органических или полярных молекул.

Несмотря на успех макроскопического подхода для описания дисперсионных взаимодействий в широком спектре систем, необходимость учета краевых эффектов и исследования систем со сложной геометрией, а также систем, в которых приближения макроскопической теории не могут быть корректно применены, вызвала интерес исследователей, направленный на улучшение микроскопических подходов, в частности развитие теории

лондоновских сил. Так, Аксильрод, Теллер [54] и независимо от них Муто [55] обобщили результат, полученный Лондоном, и рассчитали поправки на трехтельные взаимодействия. Позднее Ренне и Нижбур [56] предложили подход по расчету всех многотельных поправок, создав метод связанных осциллирующих диполей.

Необходимость в дальнейшем уточнении микроскопических методов была вызвана развитием вычислительной квантовой химии, а также методов молекулярной динамики, которые весьма чувствительны к виду потенциалов [57]. Формально точная энергия микроскопической системы, которая может быть получена из решения уравнений Шредингера, разумеется включает в себя и вандерваальсову энергию. Однако, явное решение уравнений квантовой механики для систем, содержащих больше нескольких электронов, на текущий момент невозможно. Поэтому микроскопические методы, исходящие из первых принципов, часто в качестве начальных приближений используют приближение среднего поля (метод Хартри-Фока) или приближение функционала плотности, в котором используется зависящая от координат плотность электронов, вместо волновой функции, описывающей многоэлектронную систему. К сожалению, эти приближения не позволяют рассчитывать энергию, связанную с корреляцией электронных колебаний на больших расстояниях и потому не могут быть использованы для расчета вандерваальсовых сил [58].

Энергия корреляции электронных колебаний, соответствующая энергии дисперсионного взаимодействия, $E_c$, может быть получена в рамках флуктуационно-диссипационной теоремы в виде [59]:

$$E_c = -\frac{\hbar}{2\pi}\int_0^{\infty} d\omega \int_0^{1} d\lambda \cdot Tr\left[\frac{\chi_\lambda(r,r',i\omega) - \chi_0(r,r',i\omega)}{|r-r'|}\right], \qquad (1.5)$$

где $\lambda$ - константа взаимодействия, $\omega$ - частота электромагнитного поля, а $\chi_\lambda(r,r',i\omega)$ и $\chi_0(r,r',i\omega)$ функции отклика с взаимодействием и без ($\lambda = 0$), а $Tr$ означает интеграл по пространственным координатам $r$ и $r'$.

Достоинством этого подхода является то, что все существующие методы расчета вандерваальсовых сил могут быть выведены [58] из уравнения (1.5). К примеру, широко используемый метод попарного суммирования (метод Гамакера) лондоновских взаимодействий получается из (1.5) в рамках теории возмущения при разложении кулоновского взаимодействия в ряд и обрыванием этого ряда на втором члене.

На основе выражения (1.5) также можно получить метод, аналогичный методу связанных осциллирующих диполей, при использовании приближения случайной фазы (random phase approximation, RPA) и представлении $\chi_0(r,r',i\omega)$ в виде совокупности функций отклика

отдельных осцилляторов (atomic response functions, ARF), т.е. атомов, молекул или ячеек кристаллической решетки, составляющих систему. Ткаченко и соавторами [60] было показано, что энергия, рассчитываемая в рамках RPA, соответствует энергии, вычисляемой методом связанных осциллирующих диполей.

Следует отметить, что, хотя член второго порядка в разложении в ряд по малому параметру взаимодействия соответствует лондоновскому взаимодействию, даже для двух атомов этот ряд содержит бесконечное число членов вида $C_n/R^n$ и, таким образом, в такой системе также появляются многотельные поправки. Было показано [61], что в случае высоких поляризуемостей этот ряд может сходиться достаточно медленно. Так, для супрамолекулярных комплексов и двустенных нанотрубок члены восьмого порядка вносят поправки порядка 3%.

Для исследования наносистем и систем со сложной геометрией, наряду с вышеописанными методами, может быть использован и подход Казимира и Польдера, хотя в этом случае расчет энергии мод электромагнитных волн оказывается значительно более сложным [62-64]. Однако, более практичным оказывается прямое вычисление плотности энергии и тензора энергии-импульса электромагнитного поля на основе формализма функций Грина. Эта идея лежит в основе подхода Эмига-Грэхэма-Яффе-Кардара [65], который сводит вычисление энергии дисперсионных сил к хорошо изученной задаче по вычислению матриц рассеяния.

Подход Эмига-Грэхэма-Яффе-Кардара [65], может быть использован не только для расчета энергии взаимодействия отдельных частиц, но и для анализа поведения тонких пленок, в том числе и в системах со сложной геометрией подложки [66]. Полученные результаты для равновесных форм неплоских пленок, вполне ожидаемо, достаточно сильно отличаются как от результатов парноаддитивного подхода, так и от ДЛП расчета в сочетании с методом Дерягина. Причиной расхождения в первом случае является весьма существенное влияние многотельных взаимодействий для конденсированных сред, а во втором – то, что подход Дерягина используется за пределами его применимости. Несмотря на утверждения авторов [66] о точном расчете вандерваальсовых сил, нельзя не отметить, что этот подход, как и подход Казимира-Польдера, не может учесть ни дискретности строения вещества, ни наличия отклонений [67] диэлектрических свойств в пространственно ограниченных системах. Это оказывается особенно критично для нанопленок и систем с высокими кривизнами отдельных элементов поверхности.

В то время, как дисперсионные взаимодействия являются неотъемлемой частью любой системы, для возникновения компонент расклинивающего давления в пленке, связанных с электростатическими силами, требуется наличие неоднородного распределения заряда. Тем не менее, разнообразие возможных механизмов заряжения поверхности приводит к тому, что во многих системах вклад электростатических взаимодействий в расклинивающее давление

оказывается существенным. Поверхностный заряд возникает в результате преимущественного перехода ионов одного знака либо из объема контактирующих фаз на поверхность, либо с поверхности в объем, либо при ионном обмене между поверхностью и объемами контактирующих фаз. Первый процесс реализуется при различной адсорбируемости ионов из раствора. Диссоциация поверхностных групп приводит к процессам второго типа. В этом (последнем) случае, поверхность приобретает заряд, знак которого определяется природой ионогенной группы. Наконец, возможен и третий процесс, связанный с гетеровалентным изоморфным замещением ионов в поверхностном слое одной фазы ионами из контактирующего ионного раствора.

Описанные выше процессы приводят не только к заряжению межфазной границы, но и к образованию диффузной ионной атмосферы, при этом заряд диффузной атмосферы по абсолютной величине равен, а по знаку противоположен сумме зарядов поверхности и прилегающего слоя Гельмгольца. Таким образом, формирующийся в указанных выше процессах двойной электрический слой в целом представляет собой электронейтральную систему. В системах, содержащих тонкие жидкие прослойки, таких как смачивающие или эмульсионные пленки, нанопоры, заполненные жидкостью, и прослойки между частицами диспергированной фазы, заряжение межфазных поверхностей также приводит к дополнительным поляризационным эффектам и появлению поверхностных сил электростатической природы. Исследование явлений, связанных с заряжением поверхностей, представляет значительный интерес как для фундаментальной науки, так и для практического применения. Активные исследования в этой области ведутся уже в течение многих десятилетий [2,11, 68-70].

В виду большой важности для коллоидной физики, биофизики и биохимии значительное внимание в теоретических и экспериментальных работах уделялось системам, в которых заряды располагаются либо вблизи границы раздела водный электролит/диэлектрик [71-77], либо в нанометровых пленках электролитов [78-80], либо, наконец, в пленках диэлектриков, ограниченных раствором электролита [81].

При этом, по мере развития теории электростатических явлений на границах фаз, интерес исследователей смещался с общих явлений, связанных с перекрытием двойных электрических слоев, экранированием полей в слабых и сильных электролитах, а также шероховатостью поверхности, на более сложные явления перезарядки, притяжения одинаково заряженных частиц и поверхностей, эффект Хоффмайстера. Эти явления связаны с взаимным действием дисперсионных и стерических сил, а также эффектов поляризации границ и дискретности материи и заряда. Так, во многих системах, содержащих тонкие и ультратонкие пленки толщиной в несколько монослоев, явления, связанные с поляризацией границ раздела фаз и с

дискретностью заряда, начинают играть ключевую роль. Обычно поляризацию границы раздела описывают с помощью введения зарядов изображения. Для пространственно-ограниченного объекта с неплоской межфазной поверхностью или для двух близко расположенных границ раздела (в случае тонких прослоек), точный учет поляризации требует введения бесконечного ряда зарядов изображения. При этом для наносистем очень существенным оказывается эффект дискретности зарядов, приводящий, на масштабах в несколько атомных размеров, к существенному отклонению свойств системы от значений, предсказываемых на основе гомогенного распределения заряда. В многочисленных работах [78, 82-86] было показано, что дискретность заряда влияет на распределение потенциала вблизи поверхности, процессы перезарядки поверхностей, расклинивающее давление в жидких прослойках и кинетику агрегации в дисперсиях.

Впервые точные расчеты ионно-электростатических сил в растворах электролитов, основанные на решении уравнения Пуассона-Больцмана в приближении Дебая-Хюккеля были проведены Дерягиным [87]. Этим методом, корректным для поверхности с малой плотностью заряда, были получены результаты для взаимодействия двух сфер и двух пластин. Учет совместного действия электростатических и вандерваальсовых сил в работе Дерягина и Ландау [4], а также независимо Фервеем и Овербеком [5], позволил объяснить [88] правило Гарди-Шульца (связывающее повышение валентности ионов с увеличением коагулирующего действия) и проанализировать устойчивость широкого класса дисперсных систем.

При этом для корректного описания электростатических сил в реальных системах, одной из проблем становится подбор корректных граничных условий, которые определяются механизмом заряжения. Так, если заряжение обусловлено адсорбцией ионов из раствора, причем энтропийный вклад в свободную энергию от адсорбции не зависит, то граничные условия принимают форму условий постоянства потенциалов на поверхности. Если же заряжение определяется диссоциацией поверхностных групп, то применяется граничное условие постоянства плотности заряда. При неполной диссоциации или зависимости энтропийного вклада в свободную энергию от адсорбции, необходимо использовать гибридные граничные условия регулирования заряда [89]. Специальный тип граничных условий также требуется и в случае ионопроницаемых частиц или частиц полиэлектролитов [90].

Расчет ионно-электростатических взаимодействий может быть расширен и для случаев взаимодействия диэлектрически разнородных частиц. Дерягиным [3] был предложен метод изодинамических кривых, позволяющий оценить характер и величину взаимодействий при постоянстве диффузных ионных потенциалов. Для взаимодействия сферических частиц разных радиусов в случае постоянства потенциала на поверхностях задача впервые была решена Хоггом

и соавторами [91] для объяснения коагуляции многопомпонентных суспензий. Для граничных условий в виде постоянства заряда, задача была решена Усуи [92], а для смешанного случая, когда на одной границе соблюдается сохранение потенциала, а на другой сохранение заряда, решение было получено Каром и соавторами [93]. Следует отметить, что влияние граничных условий на характер взаимодействия между поверхностями велико только при малых, по сравнению с дебаевским радиусом, зазорах, т.к. с ростом толщины зазора взаимодействие, как плоских, так и сферических поверхностей падает экспоненциально, что подтверждается в многочисленных экспериментах [94].

В то же время, для взаимодействия отдельных зарядов внутри тонких пленок электролитов ситуация оказывается сложнее. Как было показано Форетом и Вугером [80], за счет пространственного ограничения ионных атмосфер характер экранирования внутри пленок перестает описываться экспоненциальным законом, а плотность ионной атмосферы описывается законом обратных кубов от расстояния до заряда.

В системах с сильными электростатическими полями, для которых неприменимо приближение Дебая-Хюккеля, расчет потенциалов оказывается существенно более сложным. Как правило, для исследования систем с сильными электростатическими полями самыми удобными оказываются численные методы решения уравнения Пуассона-Больцмана [95-97]. Их недостатком является сложность анализа, что приводит к использованию наравне с численным решением упрощенных подходов для качественного анализа [95]. Очевидным достоинством численных решений является простота применения к гетерогенным системам, где на каждой из поверхностей могут быть смоделированы как граничные условия постоянства потенциала, так и постоянства зарядов. Следует, впрочем, отметить, что аналитические подходы для исследования систем, в которых неприменимо приближение Дебая-Хюккеля, также активно развиваются. Появившийся недавно подход, заключающийся в применении теоретико-полевых методов к описанию электролитов [98,99], пока не может дать адекватное описание систем концентрированных электролитов (для которых нелинейные эффекты могут играть существенную роль) [100] в силу пренебрежения стерическими эффектами. Однако возможность аналитического исследования, а также физически ясное решение, где первому порядку соответствует приближение Дебая-Хюккеля, а членам более высокого порядка – поправки на нелинейность, делает этот подход чрезвычайно перспективным.

Для систем с межфазными границами твердое тело/жидкость чрезвычайно важным оказывается влияние шероховатости на электростатические силы, поскольку, как показали Костоглоу и Карабелас [101], эффекты шероховатости оказываются дальнодействующими. Хотя именно с гипотезой о влиянии шероховатости, а также неоднородности заряжения поверхности

чаще всего связывают [102] отклонение результатов экспериментов по коагуляции и осаждению частиц от предсказаний теории ДЛФО, эта гипотеза не может быть признана удовлетворительной. Так, в большинстве подходов, описывающих силы для систем с шероховатостями и неоднородным распределением заряда, используется большое число подгоночных параметров. Кроме того, эксперимент [103] по сравнению аномальной (не описываемой ДЛФО) устойчивости коллоидных дисперсий полистирольных частиц до и после отжига, который существенным образом повышает однородность поверхности, не показывают существенного изменения поведения системы.

Взаимное действие ионно-электростатических и стерических сил, а также специфической адсорбции может вызывать явление перезарядки, которая сильно влияет на устойчивость дисперсий и другие физические свойства систем, например, на электрокинетические свойства. При этом, следует различать перезарядку, вызванную неспецифическими взаимодействиями и вызванную химическим сродством ионов к поверхности [104]. Среди неспецифических факторов перезарядки важную роль играют ион-ионные корреляции и стерические эффекты, проявляющиеся при больших потенциалах [105]. Теоретические модели, основанные на учете этих факторов, могут быть использованы для описания электрофоретической подвижности в концентрированных растворах [106]. Кроме того, для корректного описания поверхностных сил в системе, необходимо учитывать изменения диэлектрической проницаемости как в двойном электрическом слое [107], так и в объеме [108], вызванные присутствием ионов. Сравнительный анализ физических и химических эффектов при ион-ионных корреляциях в слое Штерна, выполненный Травессетом и Вангавети [109], показывает, что в общем случае необходимо включать в рассмотрение как физические механизмы корреляции, так и специфическую химическую адсорбцию.

Помимо аналитических методов исследования электростатических сил в пространственно ограниченных системах, развиваются также и методы компьютерного моделирования. Они применяются не только для проверки теоретических моделей, но и для выяснения роли размеров ионов и влияния других факторов на явления перезарядки и поведение наночастиц. Результаты Монте-Карло моделирования показывают, что существенную роль в перезарядке на значительно заряженных поверхностях играют сильные электростатические корреляции на малых расстояниях, где существенным оказывается влияние размеров ионов [110]. При этом наличие многозарядных поверхностных групп [111], а также большие значения диэлектрического контраста на межфазных границах [112] (приводящие к значительным силам изображения), существенно усиливают перезарядку. Также, было показано, что вопреки теоретическим предсказаниям [113], добавление в систему моновалентных ионов не усиливает перезарядку [114,

115] за счет экранирования. Впрочем, современные методы компьютерного моделирования не всегда позволяют получить согласующиеся с экспериментом результаты. Так, например, Юнгвирт и соавторы [116], используя метод молекулярной динамики, предсказали преимущественную адсорбцию протонов на границе вода-воздух, т.е. положительный знак заряда поверхности, в то время как эксперимент показывает отрицательное заряжение этой поверхности [117].

Другим чрезвычайно интересным эффектом в области электростатических сил в электролитах является эффект Хоффмайстера. Он заключается в наличии зависимости различных свойств электролитов от типа ионов, имеющих одинаковый заряд. Эффект Хоффмайстера особенно ярко проявляется в электролитах с концентрацией солей выше 0.1М, где дебаевская длина становится меньше 1нм [118]. Одним из основных результатов исследования эффекта Хоффмайстера явилось понимание существенной роли неэлектростатических взаимодействий, а именно вандерваальсовых [119], стерических и гидратных [120]. Так, учет эффектов гидратации позволил объяснить [120] экспериментально наблюдаемые для положения изоэлектрической точки прямую серию Хоффмайстера для поверхности диоксида кремния и обратную для алюминиевых поверхностей. Эти же эффекты объясняют прямую серию Хоффмайстера для диэлектрических и оптических свойств галогенидов щелочных металлов [121, 122]. Совместное действие сил изображения, дисперсионных взаимодействий ионов с границами пленки и границ пленки друг с другом, может приводить не только к количественным, но и к качественным различиям [118] для разных ионов.

Исследование процесса заряжения поверхности наночастиц в электролитах [123] также выявило значительное влияния типа ионов, а также величины диэлектрического контраста на границе электролит/диэлектрик и концентрации электролитов на электростатические взаимодействия в системе. Так, не только плотность заряда, но и размеры островков заряжения, а также распределение зарядов внутри островков определяются конкуренцией процессов притяжения к поверхности за счет сил изображения и отталкивания зарядов друг от друга с учетом экранирования в электролите.

Учет поляризации границ раздела ионами и диполями позволяет существенно продвинуться в объяснении эффектов притяжения и отталкивания незаряженных частиц и поверхностей. Образование двойного электрического слоя у нейтральных поверхностей [124] может вызывать электростатическое отталкивание плоских поверхностей на толщинах в 1-2 нм, превышающее дисперсионное притяжение стенок, особенно для случая асимметричных электролитов и, следовательно, может приводить к устойчивости пленок. Для меньших расстояний, как для симметричных, так и для асимметричных электролитов, наблюдается

притяжение, вызванное удалением ионов из пленки, причем притяжение в случае растворов асимметричных электролитов сильнее, так как ионы с большим зарядом уходят в объемную фазу быстрее, вызывая образование заряженного слоя. Как было показано в [125] с использованием вариационного подхода [126], для пленок электролита в порах, с одной стороны, деформация облака противоионов приводит к увеличению поверхностного натяжения на границе поры и, как следствие, к выталкиванию иона в объем электролита. С другой стороны, притяжение за счет сил изображения при значительных диэлектрических контрастах на границе пора/электролит способствует миграции ионов из объема в пору. Конкуренция этих механизмов приводит к существенно немонотонной зависимости концентрации ионов в поре от концентрации электролита и поверхностного заряда в поре.

Другим интересным явлением в электролитах, которое требует детального анализа, является притяжение одинаково заряженных частиц. Согласно теории ДЛФО, на больших расстояниях для таких частиц всегда должно наблюдаться электростатическое отталкивание, которое может переходить в притяжение на малых расстояниях из-за превалирования вандерваальсовых сил. Явление электростатического притяжения одинаково заряженных частиц было впервые предсказано в 80х годах прошлого века [127] с помощью Монте-Карло моделирования с учетом ион-ионных корреляций. Исследования показывают наличие подобного притяжения для объектов самых разных форм, таких как нити [128], дискообразные частицы [129] и пластины [130]. Предсказания компьютерного моделирования позволяют построить полуэмпирические потенциалы для этого явления, которые достаточно хорошо описывают экспериментальные данные, даже для случаев значительных ион-ионных корреляций [131].

В специфических случаях может наблюдаться даже притяжение ионов с зарядами одного знака, однако для этого требуется, чтобы ионы были расположены на поверхности и не были окружены объемной водой [132]. Подобное притяжение на поверхности, помимо ион-ионных корреляций, может обуславливаться капиллярными силами, вызванными деформацией поверхности заряженными частицами и наблюдается не только для ионов, но и для сравнительно больших(микрометровых) частиц [133].

Наконец, важным направлением при исследовании электростатических сил в наносистемах является учет дискретности зарядов. Отказ от моделей “размазанно”-заряженных поверхностей может существенно изменить характер предсказываемых сил и их величину [79]. При этом для неплоских форм поверхностей возникает проблема оптимального расположения зарядов [134]. Дискретность заряда приводит к изменению электростатических сил в системах, где заряды адсорбированы на поверхность электролит-диэлектрик, как для систем, где заряды погружены в электролит [81], так и для зарядов в диэлектрике [83]. В работах [85, 86] расчеты

методом Монте-Карло с учетом зарядов изображения показали, что дискретное распределение заряда вблизи диэлектрических сферических частиц, погруженных в электролит, существенно усиливает перезарядку поверхности и значительно влияет на пространственное распределение потенциала, особенно в случае мультивалентных электролитов. При этом у зарядов вблизи сферических частиц возникает бесконечное число зарядов изображения, и вклады изображений высоких порядков резко возрастают по мере приближения заряда к поверхности сферы. В такой системе, также, как и для случая зарядов вблизи тонкой прослойки, существенной оказывается проблема корректного расчета суммы вкладов, даваемых изображениями различных порядков [78, 85, 86]. Проблема физически разумного выбора числа вкладов, позволяющих получить достаточно точную оценку энергии сил изображения, оказывается аналогичной проблеме, возникающей при корректном учете вкладов многотельных взаимодействий в расчетах вандерваальсовых сил между наночастицами и в тонких пленках [135, 136].

Помимо дискретности на уровне отдельных ионов, важную роль на практике играет дискретное заряжение поверхности островками. Поскольку, в зависимости от условий образования поверхности, такие островки могут оказаться весьма велики по сравнению с дебаевским радиусом, эффекты дискретности проявляются даже в сравнительно толстых пленках. Более того, даже для в целом нейтральных, но локально заряженных, пластин в вакууме, т.е. при отсутствии зарядов в прослойке, полная сила может оказаться ненулевой и как притягивать, так и отталкивать пластины друг от друга. Взаимодействие таких поверхностей существенным образом зависит от взаимного расположения островков заряда [137]. Куин [138] разработал метод для расчета энергии взаимодействия пластин с произвольным потенциалом поверхности при граничных условиях постоянства потенциала. С его помощью Врикер и соавторы [139] смогли описать наблюдаемые ими отклонения в устойчивости частиц гидроксикарбоната никеля от предсказаний ДЛФО теории. Впрочем, нельзя не отметить, что параметры заряжения поверхности, размеры и заряд островков, подгонялись под лучшее схождение с экспериментом, а не определялись независимо. Для случая общего вида граничных условий и периодической структуры островков задача была решена Миклавицем и соавторами [140]. Анализ результатов позволяет сделать несколько важных выводов: электростатические силы, связанные с неоднородным заряжением поверхности, могут быть как силами притяжения, так и отталкивания. При этом, в случае возможности свободного перемещения зарядов, силы всегда отрицательны, т.е. возникает корреляционное притяжение. Период экспоненциального затухания таких сил с расстоянием между поверхностями определяется наименьшей из двух величин: дебаевской длины для электролита и параметра периодичности островков.

Таким образом анализ литературы, представленный выше, показывает, что теоретический анализ поверхностных сил в дисперсных системах и тонких прослойках по-прежнему вызывает большой интерес. Это связано как с многообразием нерешенных на сегодняшний день задач, так и с появлением новых сложных систем в связи с развитием нанотехнологий.

К таким нерешенным ранее классическим проблемам, которые будут анализироваться в данной работе, относится учет влияния следовых количеств полярных примесей на устойчивость дисперсных систем с неполярной дисперсионной средой. Примером новых проблем, появившихся в связи с развитием нанотехнологий могут послужить задачи изучения влияния латеральных размеров наночастиц, а также пространственного ограничения жидких пленок, на вандерваальсовы взаимодействия наночастиц через вакуумные и жидкие прослойки. Особенностью этих новых задач, решаемых в данной работе, является необходимость учета дискретности вещества и заряда.

# Глава 2. Дискретные заряды на границах пленки

## 2.1 Введение

Изучение явлений на границе растворов электролитов и жидких диэлектрических пленок, а также исследование влияния поверхностных сил на устойчивость пленок, требует рассмотрения многообразия электростатических взаимодействий в рассматриваемой системе. Так, хотя в целом и пленка диэлектрика, и раствор электролита электрически нейтральны, адсорбция ионов в электролите на границу электролит/диэлектрик, а также растворение в диэлектрике и последующая адсорбция на границы пленки молекул воды, вызывают неоднородное распределение зарядов, и, как следствие, появление существенного вклада электростатических сил в расклинивающее давление и устойчивость пленки. Заряды, находящиеся вблизи границы электролит/диэлектрик, не только взаимодействуют друг с другом и со своими ионными атмосферами, но также поляризуют обе границы пленки, которые в свою очередь поляризуют друг друга. Хотя объемная растворимость воды в большинстве неполярных органических жидкостей достаточно низка, в тонких пленках преимущественная адсорбция на границах может приводить к значительным концентрациям воды. Диполи молекул воды также поляризуют границы, взаимодействуют друг с другом и с адсорбированными зарядами в электролите. Дополнительную сложность взаимодействиям в системе придает взаимозависимость величин адсорбции молекул воды на границы пленки и величин избыточной энергии этих молекул в поле зарядов и друг друга.

В данной главе будет предложен подход для рассмотрения различных типов электростатических взаимодействий, связанных с дискретностью распределения заряда в тонких диэлектрических пленках. Для корректного учета электростатических сил для смачивающих пленок масел на поверхности электролитов и для построения теории немонотонного растекания неполярных углеводородов на воде нами был предложен следующий метод. На первом шаге мы находим распределение потенциала, создаваемого единичным зарядом в электролите и пленке с учетом поляризации границ. Затем мы рассчитываем поле от разупорядоченного ансамбля адсорбированных зарядов. Это позволяет нам рассчитать энергию взаимодействия слоя адсорбированных зарядов в электролите и диполей молекул воды в пленке. Учитывая эти взаимодействия, взаимное отталкивание молекул воды в адсорбированном слое и взаимодействие с поляризованными границами, а также наличие водородных связей с водной фазой, ограничивающей пленку, мы на основе модифицированной изотермы Лэнгмюра рассчитываем самосогласованные величины адсорбции и избыточной энергии молекул воды в пленке. Получив величины избыточной энергии пленки, мы можем рассчитать расклинивающее

давление и проанализировать устойчивость и поведение пленок в процессе насыщения пленок масел водой, что позволяет построить теорию немонотонного растекания органических жидкостей (в частности, бензола) на воде.

## 2.2 Поле, создаваемое зарядом на границе электролит/пленка неполярной жидкости

### 2.2.1 Модель

Модельная система, содержащая прослойку толщиной $h$ с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1$, ограниченную двумя полубесконечными средами с диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_2$ и $\varepsilon_3$, представлена на рис. 2.1. Среда 2 представляет собой водный раствор электролита, в то время как среды 1 и 3 являются диэлектриками. Точечный заряд $q$, возникающий при заряжении межфазной поверхности электролит/диэлектрик, располагается в среде электролита на расстоянии $z_0$ от положения математической границы раздела.

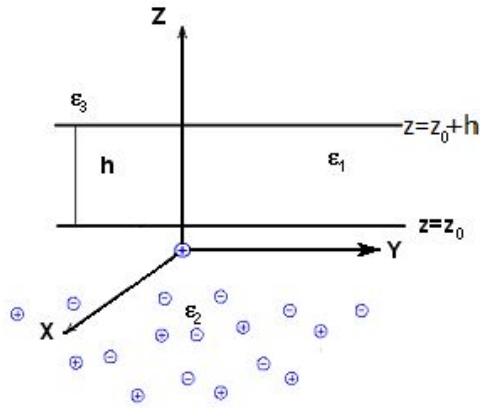



Рисунок 2.1. Модель системы для расчета поля единичного заряда

Система уравнений Пуассона, описывающая распределение потенциала, может быть представлена в виде:

$$\begin{cases} \Delta\varphi^{(1)} = 0 & z_0 < z < z_0 + h \\ \Delta\varphi^{(2)} = -\dfrac{4\pi}{\varepsilon_2}[q\delta(x,y,z) + \rho(x,y,z)] & z < z_0 \\ \Delta\varphi^{(3)} = 0 & z > z_0 + h \end{cases} \qquad (2.1)$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $z \to \infty$ | $\varphi^{(3)} \to 0$ | | $a$ | (2.2) |
| $z \to -\infty$ | $\varphi^{(2)} \to 0$ | | $b$ | |
| $z = z_0 + h$ | $\varphi^{(1)} = \varphi^{(3)}$ | | $c$ | |
| $z = z_0 + h$ | $\frac{\varepsilon_1 \partial\varphi^{(1)}}{\partial z} = \frac{\varepsilon_3 \partial\varphi^{(3)}}{\partial z}$ | | $d$ | |
| $z = z_0$ | $\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}$ | | $e$ | |
| $z = z_0$ | $\frac{\varepsilon_1 \partial\varphi^{(1)}}{\partial z} = \frac{\varepsilon_2 \partial\varphi^{(2)}}{\partial z}$ | | $f$ | |
| $x \to \pm\infty$ | $\varphi^{(j)} \to 0$ | $j = 1,2,3$ | $g$ | |
| $y \to \pm\infty$ | $\varphi^{(j)} \to 0$ | $j = 1,2,3$ | $h$ | |

Полагая, что изменение концентрации ко- и противоионов электролита в электрическом поле определяется соотношением Больцмана, можно связать плотность заряда в каждой точке электролита с потенциалом следующим соотношением:

$$\rho(x,y,z) = -n_{-}e + n_{+}e = -n_0 e \cdot \left\{ \exp\left( \frac{e\varphi(x,y,z)}{kT} \right) - \exp\left( \frac{-e\varphi(x,y,z)}{kT} \right) \right\} \qquad (2.3)$$

В случае не очень сильных полей ( $e\varphi << kT$ ) можно разложить экспоненты в (3) в ряд и ограничиться членами разложения, линейными по $\varphi$ (приближение Дебая-Хюккеля):

$$\rho(x,y,z) \approx -n_0 e \cdot \left\{ 1 + \frac{e\varphi(x,y,z)}{kT} - 1 + \frac{e\varphi(x,y,z)}{kT} \right\} = -n_0 \frac{2e^2 \varphi(x,y,z)}{kT} \qquad (2.4)$$

Обозначив:

$$n_0 \frac{8\pi (ze)^2}{\varepsilon_2 kT} = \kappa^2, \qquad (2.5)$$

где $n_0$ – объемная концентрация анионов и катионов, $z$ – валентность ионов, $e$ – элементарный заряд (т.е. $ze$ – заряд иона), $k$ – константа Больцмана и $T$ – температура, получаем окончательно систему уравнений Пуассона-Больцмана

$$\begin{cases} \Delta\varphi^{(1)} = 0 & z_0 < z < z_0 + h \\ \Delta\varphi^{(2)} - \kappa^2 \varphi^{(2)} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_2} q\delta(x,y,z) & z < z_0 \\ \Delta\varphi^{(3)} = 0 & z > z_0 + h \end{cases} \qquad (2.6)$$

с граничными условиями (2.2).

### 2.2.2 Интегральное преобразование Ганкеля

Поскольку в системе имеется цилиндрическая симметрия, целесообразно применить преобразование Ганкеля нулевого порядка:

$$f^{(i)}(z,\lambda)=\mathrm{H}\left\langle\varphi^{(i)}\right\rangle=\int_0^\infty\varphi^{(i)}(z,\rho)J_0(\rho\lambda)\rho d\rho;\qquad i=1,2,3$$

$$\mathrm{H}\left\langle\Delta\varphi^{(i)}\right\rangle=\mathrm{H}\left\langle\frac{\partial}{\partial z}\varphi^{(i)}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\varphi^{(i)}\right)\right\rangle=\frac{\partial}{\partial z}f^{(i)}-\lambda^2 f^{(i)}$$

$$\mathrm{H}\left\langle\frac{4\pi}{\varepsilon_2}q\delta(x,y,z)\right\rangle=\mathrm{H}\left\langle\frac{4\pi}{\varepsilon_2}q\frac{\delta(\rho)\delta(z)}{2\pi\rho}\right\rangle=\frac{2}{\varepsilon_2}q\delta(z)\mathrm{H}\left\langle\frac{\delta(\rho)}{\rho}\right\rangle=\frac{2}{\varepsilon_2}q\delta(z)$$

(2.7)

к системе (2.6), получая:

$$\begin{cases}\dfrac{d^2f^{(1)}(z,\lambda)}{dz^2}-\lambda^2f^{(1)}(z,\lambda)=0 & z_0<z<z_0+h\\ \dfrac{d^2f^{(2)}(z,\lambda)}{dz^2}-(\kappa^2+\lambda^2)f^{(2)}(z,\lambda)=-\dfrac{2q}{\varepsilon_2}\delta(z) & z<z_0\\ \dfrac{d^2f^{(3)}(z,\lambda)}{dz^2}-\lambda^2f^{(3)}(z,\lambda)=0 & z>z_0+h\end{cases}\qquad(2.8)$$

$$\begin{array}{lll} z\to\infty & f^{(3)}\to 0 & a\\ z\to-\infty & f^{(2)}\to 0 & b\\ z=z_0+h & f^{(1)}=f^{(3)} & c\\ z=z_0+h & \dfrac{\varepsilon_1\partial f^{(1)}}{\partial z}=\dfrac{\varepsilon_3\partial f^{(3)}}{\partial z} & d\\ z=z_0 & f^{(1)}=f^{(2)} & e\\ z=z_0 & \dfrac{\varepsilon_1\partial f^{(1)}}{\partial z}=\dfrac{\varepsilon_2\partial f^{(2)}}{\partial z} & f\end{array}\qquad(2.9)$$

### 2.2.3 Решение для образов в пространстве Ганкеля

Решение системы уравнений (2.8) записывается в виде:

$$\begin{cases}f^{(1)}(z,\lambda)=A_1\exp(-\lambda z)+B_1\exp(\lambda z)\\ f^{(2)}(z,\lambda)=\theta(-z)V(z)+A_2\exp(-z\sqrt{\lambda^2+\kappa^2})+B_2\exp(z\sqrt{\lambda^2+\kappa^2})\\ f^{(3)}(z,\lambda)=A_3\exp(-\lambda z)+B_3\exp(\lambda z)\end{cases}\qquad(2.10)$$

где $\theta(z)$ – ступенчатая функция Хевисайда, а *V(z)* – решение однородного уравнения

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} - (\kappa^2 + \lambda^2)V(z) = 0 \qquad (2.11)$$

с начальными условиями

$$V(0) = 0 \quad V'(0) = -2q/\varepsilon_2 \qquad (2.12)$$

Общее решение уравнения (2.10) имеет вид

$$\mathrm{V(z)} = \mathrm{C}_1 \exp(z\sqrt{\lambda^2 + \kappa^2}) + \mathrm{C}_2 \exp(-z\sqrt{\lambda^2 + \kappa^2}) \qquad (2.13)$$

с учетом начальных условий (2.11)

$$\mathrm{C}_1 = -\mathrm{C}_2 = \frac{q}{\varepsilon_2\sqrt{\lambda^2 + \kappa^2}} \qquad (2.14)$$

окончательно получаем

$$\begin{cases} f^{(1)}(z,\lambda) = A_1 \exp(-\lambda z) + B_1 \exp(\lambda z) \\ f^{(2)}(z,\lambda) = \theta(-z)\dfrac{q}{\varepsilon_2\sqrt{\lambda^2 + \kappa^2}} \left\{\exp(z\sqrt{\lambda^2 + \kappa^2}) - \exp(-z\sqrt{\lambda^2 + \kappa^2})\right\} + \\ \qquad\qquad A_2 \exp(-z\sqrt{\lambda^2 + \kappa^2}) + B_2 \exp(z\sqrt{\lambda^2 + \kappa^2}) \\ f^{(3)}(z,\lambda) = A_3 \exp(-\lambda z) + B_3 \exp(\lambda z) \end{cases} \qquad (2.15)$$

Введем обозначения:

$$\beta_{13} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}$$

$$\xi = \sqrt{\lambda^2 + \kappa^2} \qquad (2.16)$$

$$\beta'_{12} = \frac{\lambda\varepsilon_1 - \xi\varepsilon_2}{\lambda\varepsilon_1 + \xi\varepsilon_2}$$

Подставляя уравнение (2.15) в граничные условия (2.9), имеем:

| | | |
|---|---|---|
| $A_1 = \dfrac{2q\exp[z_0(\lambda - \xi)]}{(\lambda\varepsilon_1 + \xi\varepsilon_2)(1 - \beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h})}$ | (a) | (2.17) |
| $B_1 = \dfrac{2q\beta_{13}\exp[-\lambda z_0 - \xi z_0 - 2\lambda h]}{(\lambda\varepsilon_1 + \xi\varepsilon_2)(1 - \beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h})}$ | (b) | |
| $A_2 = q/\varepsilon_2\xi$ | (c) | |
| $B_2 = \dfrac{qe^{-2\xi z_0}}{\xi\varepsilon_2}\dfrac{\beta_{13}e^{-2\lambda h} - \beta'_{12}}{1 - \beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h}}$ | (d) | |
| $A_3 = \dfrac{4\varepsilon_1 q\exp[z_0(\lambda - \xi)]}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\lambda\varepsilon_1 + \xi\varepsilon_2)(1 - \beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h})}$ | (e) | |
| $B_3 = 0$ | (f) | |

С учетом (2.17), и объединяя член с $A_2$ с решением неоднородного уравнения, можно записать решение (2.15) в виде:

$$\begin{cases} f^{(1)}(z,\lambda) = \dfrac{2q\exp\left[z_0(\lambda-\xi)-\lambda z\right]}{\left(\lambda\varepsilon_1+\xi\varepsilon_2\right)\left(1-\beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h}\right)} + \dfrac{2q\beta_{13}\exp\left[-\lambda z_0-\xi z_0-2\lambda h+\lambda z\right]}{\left(\lambda\varepsilon_1+\xi\varepsilon_2\right)\left(1-\beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h}\right)} \\ f^{(2)}(z,\lambda) = \dfrac{q}{\varepsilon_2\xi}\left\{\theta(-z)e^{z\xi}+\theta(z)e^{-z\xi}\right\} + \\ \qquad\qquad \dfrac{q\exp[\xi(z-2z_0)]}{\xi\varepsilon_2}\dfrac{\beta_{13}e^{-2\lambda h}-\beta'_{12}}{1-\beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h}} \\ f^{(3)}(z,\lambda) = \dfrac{4\varepsilon_1 q\exp\left[z_0(\lambda-\xi)-\lambda z\right]}{\left(\varepsilon_1+\varepsilon_3\right)\left(\lambda\varepsilon_1+\xi\varepsilon_2\right)\left(1-\beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h}\right)} \end{cases} \qquad (2.18)$$

### 2.2.4 Решение для потенциалов в действительном пространстве

В дальнейшем нас будут интересовать потенциалы, создаваемые единичным зарядом, находящимся в электролите, вблизи границы в пленке и в самом электролите, т.е. $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$, в то время как $\varphi^{(3)}$ нас интересует в меньшей степени, т.к. предполагается, что заряды в диэлектрической среде над пленкой (в нашей задаче в воздухе) либо отсутствуют вовсе, либо их концентрация пренебрежимо мала. Поэтому далее мы сосредоточимся на определении $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$. Для получения потенциалов в действительном пространстве необходимо применить к системе (2.18) обратное преобразование Ганкеля. Сделать это в аналитической форме в элементарных функциях представляется невозможным в силу сложной зависимости $f^{(i)}(z,\lambda)$ от $\lambda$.

Однако, используя физические особенности системы и свойства подынтегрального выражения, можно упростить соотношения (2.18) и привести их к виду, в котором обратное преобразование возможно. Далее, в подразделе 2.2.4.3, будет дана оценка корректности и пределы применимости используемых аппроксимаций.

#### *2.2.4.1 Потенциал в электролите*

Выражение для образа потенциала в электролите $f^{(2)}(z,\lambda)$ можно записать в виде:

$$f^{(2)}(z,\lambda) = \frac{q}{\varepsilon_2\xi}e^{-|z|\xi} + \frac{q\exp[\xi(z-2z_0)]}{\xi\varepsilon_2}\frac{\beta_{13}e^{-2\lambda h}-\beta'_{12}}{1-\beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h}} \qquad (2.19)$$

Поскольку и $\beta'_{12}\beta_{13}$, и $e^{-2\lambda h}$ по модулю заведомо меньше единицы, мы можем разложить знаменатели в (2.19) по степеням $\beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h}$ используя формулу геометрической прогрессии:

| | |
|---|---|
| $\frac{1}{1-x}=\sum_{k=0}^{\infty}x^k$, | (2.20) |

получая:

| | |
|---|---|
| $f^{(2)}(z,\lambda)=\frac{q}{\varepsilon_2\xi}\,e^{-\lvert z\rvert\xi}+\frac{q\exp[\xi(z-2z_0)]}{\xi\varepsilon_2}\left(\beta_{13}e^{-2\lambda h}-\beta'_{12}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\left(\beta'_{12}\beta_{13}\right)^n e^{-2\lambda nh}$ | (2.21) |

Выражение (2.21) удобно представить в виде

| | |
|---|---|
| $f^{(2)}(z,\lambda)=f_1^{(2)}(z,\lambda)+f_2^{(2)}(z,\lambda)$<br>где<br>$f_1^{(2)}(z,\lambda)=\frac{q}{\varepsilon_2\xi}\,e^{-\lvert z\rvert\xi}$<br>$f_2^{(2)}(z,\lambda)=\frac{q\exp[\xi(z-2z_0)]}{\xi\varepsilon_2}\left(\beta_{13}e^{-2\lambda h}-\beta'_{12}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\left(\beta'_{12}\beta_{13}\right)^n e^{-2\lambda nh}$ | (2.22) |

Обратное преобразование от $f_1^{(2)}(z,\lambda)$ дает поле самого заряда:

| | |
|---|---|
| $\varphi_1^{(2)}(z,\rho)=\int_0^{\infty}J_0(\rho\lambda)f_1^{(2)}(z,\lambda)d\lambda=\frac{q}{\varepsilon_2\sqrt{\rho^2+z^2}}$ | (2.23) |

Обратное преобразование от $f_2^{(2)}(z,\lambda)$ дает потенциал, создаваемый зарядами изображения, т.е. поляризованными границами. В дальнейшем нас будет интересовать значение этого потенциала в точках нахождения самого заряда, а также в точках расположения соседних зарядов, поэтому мы можем положить $z=0$.

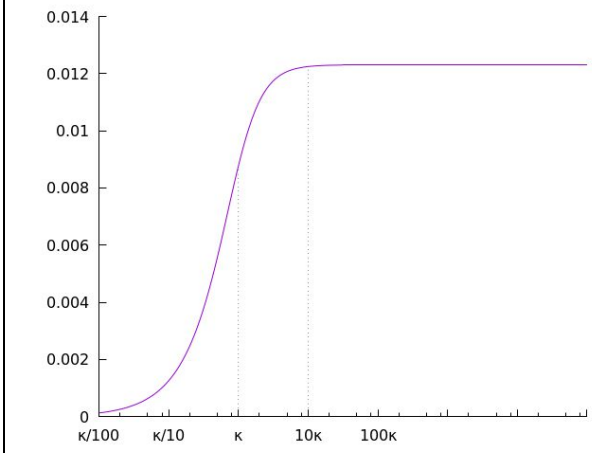
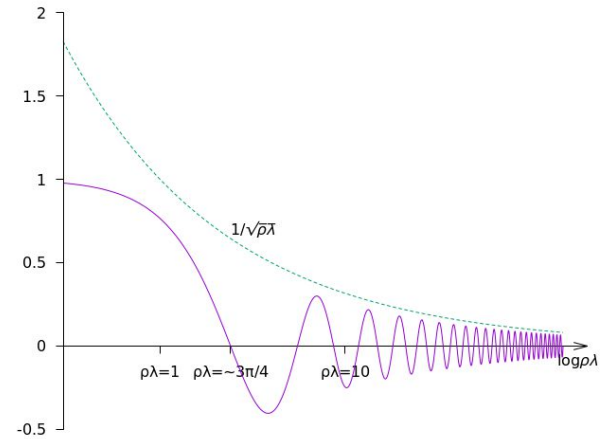
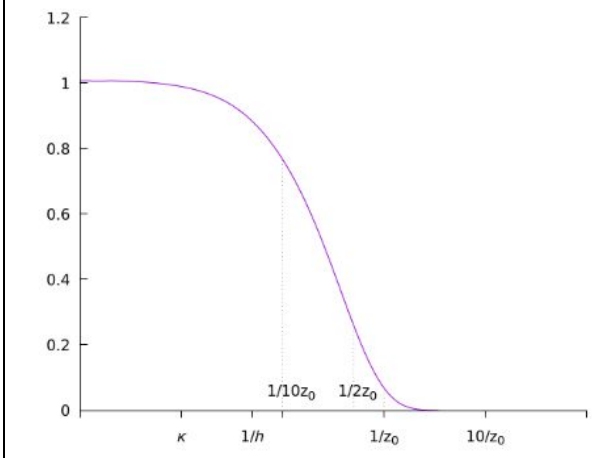
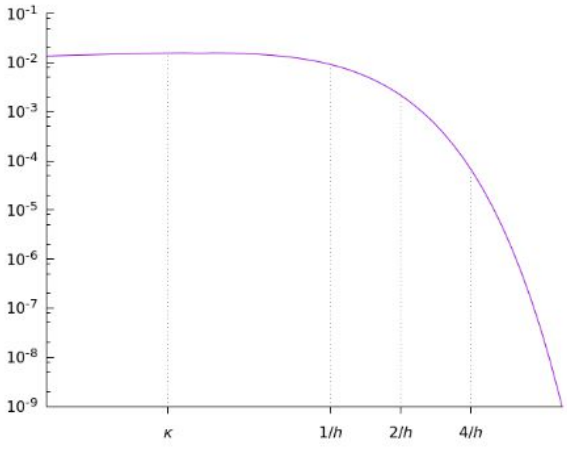
| | |
|---|---|
| $\varphi_2^{(2)}(z=0,\rho)=\frac{q}{\varepsilon_2}\int_0^{\infty}J_0(\rho\lambda)\frac{\lambda}{\xi}\exp[-2z_0\xi]\left(\beta_{13}e^{-2\lambda h}-\beta'_{12}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\left(\beta'_{12}\beta_{13}\right)^n e^{-2\lambda nh}d\lambda$ | (2.24) |

Отметим при этом, что согласно анализу, выполненному в [78], величина $\beta'_{12}$ меняется в очень ограниченных пределах от $\beta_{12}$ (-0.92 и -0.98 для концентрированных и разбавленных электролитов, соответственно) при $\lambda \gg \kappa$ до -1 при $\lambda \ll \kappa$:

| | |
|---|---|
| $\beta_{12} = \dfrac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$<br><br>$\beta'_{12} \to \beta_{12} \qquad \lambda >> \kappa$<br>$\beta'_{12} \to -1 \qquad \lambda << \kappa$ | (2.25) |

Кроме того, отметим, что по физическому смыслу величина $\kappa$ меняется в пределах от $3$ нм$^{-1}$ до $10^{-3}$ нм$^{-1}$, в то время как величина $z_0$ соответствует радиусу иона порядка $0.1$ нм.

Рассмотрим зависимости отдельных множителей подынтегральной функции от переменной интегрирования $\lambda$ (рис. 2.2):

<table>
<tr><td> 
</td><td> 
</td></tr>
<tr><td>$\lambda/\xi$</td><td>$J_0(\rho\lambda)$</td></tr>
<tr><td> 
</td><td> 
</td></tr>
<tr><td>$p_1(\lambda)$</td><td>$p_2(\lambda)$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Рисунок 2.2. Поведение отдельных множителей подынтегральной функции в выражении (2.24)</td></tr>
</table>

где

| | |
|---|---|
| $p_1(\lambda) = \exp[-2z_0\xi]\left(\beta_{13}e^{-2\lambda h} - \beta'_{12}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\left(\beta'_{12}\beta_{13}\right)^n e^{-2\lambda nh}$, | (2.26) |

а $p_2(\lambda)$ - зависящая от $h$ часть $p_1(\lambda)$, которую (собирая ряд обратно в дробь) удобно записать в виде:

| | |
|---|---|
| $p_2(\lambda) = \exp[-2z_0\xi]\beta_{13}e^{-2\lambda h}\dfrac{1-\beta'^{\,2}_{12}}{1-\beta_{13}\beta'_{12}e^{-2\lambda h}}$ | (2.27) |

Множитель $\lambda/\xi$ быстро растет на отрезке от 0 до нескольких $\kappa$, однако, с дальнейшим ростом $\lambda$ практически не изменяется. Множитель $p_1(\lambda)$, содержащий экспоненту $\exp[-2z_0\xi]$, падает в $e$ раз с периодом $1/2z_0$. Однако, если мы будем рассматривать только зависящую от толщины часть потенциала $p_2(\lambda)$, которая даст вклад в расклинивающее давление, то ее поведение определяется множителем $\exp[-2\lambda h]$. Амплитуда функции Бесселя убывает медленно (асимптотика на бесконечности $1/\sqrt{\rho\lambda}$) по сравнению с экспоненциальным убыванием предыдущих множителей, однако из-за знакопеременного поведения функции, вкладом в интеграл от области где $\lambda >> 1/\rho$ можно пренебречь.

**Разбавленные электролиты**

Таким образом в случае, когда $1/\rho \gg \kappa$ и $1/h \gg \kappa$, или, что тоже самое, толщина пленки и радиальное расстояние много меньше дебаевской длины электролита, что выполняется для тонких пленок и малых расстояний или разбавленных электролитов, можно пренебречь участком, где $\lambda$ меньше или порядка $\kappa$ и выполнить обратное преобразование в (2.24).

В этом случае мы полагаем, что:

| | |
|---|---|
| $\xi \approx \lambda$<br>$\beta_{12}' \approx \beta_{12}$ | (2.28) |

Тогда

| | |
|---|---|
| $\varphi_{2dil}{}^{(2)}(z=0,\rho) = \dfrac{q}{\varepsilon_2}\int_0^{\infty} J_0(\rho\lambda)\exp[-2z_0\lambda]\left(\beta_{13}e^{-2\lambda h} - \beta_{12}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\left(\beta_{12}\beta_{13}\right)^n e^{-2\lambda nh}d\lambda$ | (2.29) |

И в этом виде интеграл берется, давая:

| | |
|---|---|
| $\varphi_{2dil}{}^{(2)}(0,\rho) = \dfrac{q}{\varepsilon_2}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\beta_{12}\beta_{13}\right)^n\left[\dfrac{\beta_{13}}{\sqrt{\rho^2+\left(2z_0+2(n+1)h\right)^2}} - \dfrac{\beta_{12}}{\sqrt{\rho^2+\left(2z_0+2nh\right)^2}}\right]$ | (2.30) |

**Концентрированные электролиты**

Для случая, когда $1/h \ll \kappa$ или $1/\rho \ll \kappa$, что реализуется для толстых пленок, больших радиальных расстояний или концентрированных электролитов, зависимость от h в выражении (2.24) пропадает, поскольку $\beta'_{12} \to -1$:

$$\frac{\beta_{13}e^{-2\lambda h} - \beta'_{12}}{1 - \beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h}} = 1 \qquad при \quad \beta'_{12} = -1, \tag{2.31}$$

а потенциал $\varphi_{2conc}{}^{(2)}(\rho,0)$ может быть записан как:

$$\varphi_{2conc}{}^{(2)}(\rho,0) = \frac{q}{\varepsilon_2\sqrt{\rho^2 + 4z_0^2}} \tag{2.32}$$

Такой результат не должен вызывать удивления, поскольку $\beta_{12}$ - мера диэлектрического контраста на границе электролит/пленка. В случае углеводородных пленок, этот контраст очень велик и фактически приводит к тому, что если вторая граница пленки (граница с воздухом) находится далеко по сравнению с радиусом экранирования, ее наличие слабо влияет на распределение потенциала.

### *2.2.4.2 Потенциал в пленке*

При изучении влияния электростатических сил на устойчивость пленки нас будет интересовать потенциал, создаваемый зарядом и поляризованными границами в точках нахождения диполей в пленке, в нашем случае, молекул воды, растворенной в пленке углеводорода. Особенностью такой системы является то, что молекулы воды адсорбируются на границу вода/углеводород и при этом электростатически отталкиваются друг от друга. Таким образом, нас интересует потенциал в точках пленки, находящихся на расстояниях $\sim 0.2$ нм от границы и на радиальных расстояниях от зарядов, сравнимых с расстояниями между отдельными зарядами (более подробно распределение растворенных молекул воды в пленке обсуждается в разделе 2.4.2).

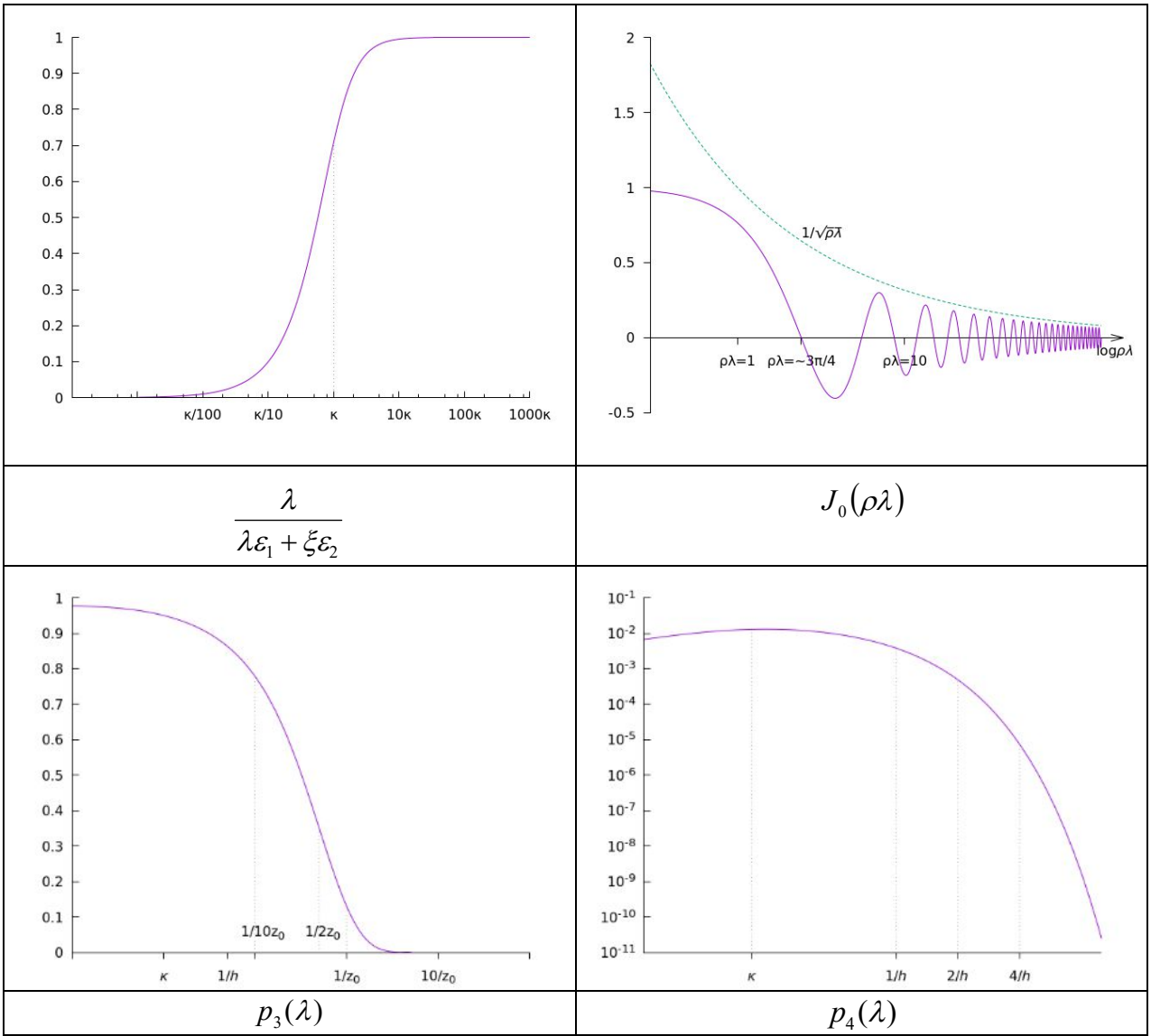
Раскладывая знаменатель (2.18) для образа потенциала $f^{(1)}(z,\lambda)$ в ряд по степеням $\beta'_{12}\beta_{13}e^{-2\lambda h}$, имеем:

$$f^{(1)}(z,\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty}\left(\beta'_{12}\beta_{13}\right)^n \frac{2q\exp\left[-\lambda(2nh + z - z_0) - \xi z_0\right]}{\lambda\varepsilon_1 + \xi\varepsilon_2} + \\ + \sum_{n=0}^{\infty}\beta'_{12}{}^{n}\beta_{13}{}^{n+1}\frac{2q\exp\left[-\lambda\left(2(n+1)h - (z - z_0)\right) - \xi z_0\right]}{\lambda\varepsilon_1 + \xi\varepsilon_2} \tag{2.33}$$

Для получения потенциала в пленке необходимо совершить обратное преобразование Ганкеля:

| | |
|---|---|
| $$\varphi^{(1)}(\rho,z)=2q\int_0^{\infty}J_0(\rho\lambda)\frac{\lambda}{\lambda\varepsilon_1+\xi\varepsilon_2}\exp[-z_0\xi]\times$$ $$\left(\exp[-\lambda(z-z_0)]+\beta_{13}\exp[-\lambda(2h-(z-z_0))]\right)\sum_{n=0}^{\infty}{\beta_{13}}^n{\beta'_{12}}^n e^{-2\lambda nh}d\lambda$$ | (2.34) |

Рассмотрим поведение отдельных множителей подынтегральной функции:




| | |
|---|---|
| $\dfrac{\lambda}{\lambda\varepsilon_1+\xi\varepsilon_2}$ | $J_0(\rho\lambda)$ |
| $p_3(\lambda)$ | $p_4(\lambda)$ |

Рисунок 2.3. Поведение отдельных множителей подынтегральной функции в выражении (2.34)

где

| | |
|---|---|
| $p_3(\lambda) =$<br>$\exp[-z_0\xi]\left(\exp\left[-\lambda(z-z_0)\right]+\beta_{13}\exp\left[-\lambda\left(2h-(z-z_0)\right)\right]\right)\times\sum_{n=0}^{\infty}{\beta_{13}}^{n}{\beta'_{12}}^{n}e^{-2\lambda nh}d\lambda,$ | (2.35) |

а $p_4(\lambda)$ - зависящая от $h$ часть $p_3(\lambda)$.

Как и в случае поля в электролите, в пленке возможность приближения $\lambda \gg \kappa$ или $\lambda \ll \kappa$ определяется соотношением трех величин: $\rho, \kappa$ и $h$. При анализе подынтегрального выражения целесообразно отдельно рассматривать, аналогично рассмотрению для образа потенциала поляризованных границ в электролите, поведение отдельных сомножителей. Множитель $\lambda/\left(\lambda\varepsilon_1+\xi\varepsilon_2\right)$ быстро растет при $\lambda \sim \kappa$, а потом практически не меняется; поведение множителя $p_3(\lambda)$ определяется подмножителем $\exp[-2z_0\xi]$, при этом, поведение зависящей от толщины части $p_3(\lambda)$ определяется подмножителем $\exp[-2\lambda h]$; а поведение функции Бесселя $J_0\left(\rho\lambda\right)$ было рассмотрено ранее.

**Разбавленные электролиты**

В случае, когда $1/\rho \gg \kappa$ и $1/h \gg \kappa$, что соответствует разбавленным электролитам, в которых дебаевская длина много больше как толщины пленки, так и радиального расстояния до интересующей нас точки (а, следовательно, много больше расстояния между адсорбированными зарядами), мы можем пренебречь участком, где $\lambda$ меньше или порядка $\kappa$ и выполнить обратное преобразование в (2.33)

В этом случае мы полагаем, что:

| | |
|---|---|
| $\xi \approx \lambda$<br>$\beta_{12}' \approx \beta_{12}$ | (2.36) |

Тогда

| | |
|---|---|
| $\varphi^{(1)}{}_{dil}(\rho,z)=\frac{2q}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\int_0^{\infty}J_0\left(\rho\lambda\right)\exp[-z_0\lambda]\times$<br>$\times\sum_{n=0}^{\infty}{\beta_{13}}^{n}{\beta_{12}}^{n}\left(\exp\left[-\lambda(z-z_0)\right]+\beta_{13}\exp\left[-\lambda\left(2h-(z-z_0)\right)\right]\right)e^{-2\lambda nh}d\lambda$ | (2.37) |

И в этом случае обратное преобразование выполняется аналитически:

$$\varphi^{(1)}{}_{dil}(z,\rho)=\frac{2q}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\sum_{n=0}^{\infty}(\beta_{12}\beta_{13})^n\left[\frac{1}{\sqrt{\rho^2+(z+2nh)^2}}+\frac{\beta_{13}}{\sqrt{\rho^2+(z-2z_0-2(n+1)h)^2}}\right] \quad (2.38)$$

**Концентрированные электролиты**

В обратном случае, когда $1/\rho \ll \kappa$ или $1/h \ll \kappa$, наоборот, основной вклад в интеграл дает область где $\lambda \ll \kappa$ и мы можем пренебречь тем, что $\xi \neq \kappa$, поскольку те $\lambda$, для которых $\xi$ существенно отлично от $\kappa$, дают пренебрежимый вклад в интеграл.

Таким образом для этого случая, который мы будем в дальнейшем называть случаем приближения концентрированных электролитов (поскольку длина Дебая в такой системе больше хотя бы одной из характерных величин $\rho$ или $h$ ):

$$\xi \approx \kappa$$
$$\beta_{12}' \approx -1 \quad (2.39)$$

и

$$\varphi^{(1)}{}_{conc}(z,\rho)=\frac{2q}{\kappa\varepsilon_2}\exp[-z_0\kappa]\int_0^{\infty}J_0(\rho\lambda)\lambda\times$$
$$\times\sum_{n=0}^{\infty}(-\beta_{13})^n\left(\exp[-\lambda(z-z_0)]+\beta_{13}\exp[-\lambda(2h-(z-z_0))]\right)e^{-2\lambda nh}d\lambda \quad (2.40)$$

В этом случае также возможно аналитическое преобразование и потенциал в пленке будет выражаться соотношением:

$$\varphi^{(1)}{}_{conc}(\rho,z)=\frac{2q}{\kappa\varepsilon_2}\exp[-z_0\kappa]\sum_{n=0}^{\infty}(-\beta_{13})^n\left[\frac{(z-z_0+2nh)}{\left(\rho^2+(z-z_0+2nh)^2\right)^{3/2}}+\frac{\beta_{13}(-z+z_0+2(n+1)h)}{\left(\rho^2+(-z+z_0+2(n+1)h)^2\right)^{3/2}}\right] \quad (2.41)$$

### *2.2.4.3 Численная оценка корректности полученных соотношений*

Выражения (2.30), (2.38), (2.41) получены в рамках приближений разбавленных и концентрированных электролитов. Представляется важным оценить корректность данных приближений при разных параметрах исследуемой системы. С этой целью мы сравнили потенциалы, полученные в рамках приближений с результатами численного интегрирования уравнений (2.24) и (2.34). Для всех расчетов мы использовали следующая модельная система. На поверхности электролита с заданной диэлектрическими проницаемостью находится

смачивающая пленка пентана с диэлектрической проницаемостью 1.84. Вблизи границы пленки в электролите на расстоянии 1 Å от поверхности расположен точечный заряд.

**Поле заряда в электролите**

Точность аппроксимаций (2.24) зависит от соотношения $h$ и $\kappa$. На рисунке 2.4 представлено отношение величины $\varphi_{2dil}^{(2)}(0,0)$ посчитанной по формуле (2.30) и $\varphi_2^{(2)}(0,0)$ полученной численным интегрированием (соотношение (2.24)), для разных $h$ и $\kappa$.

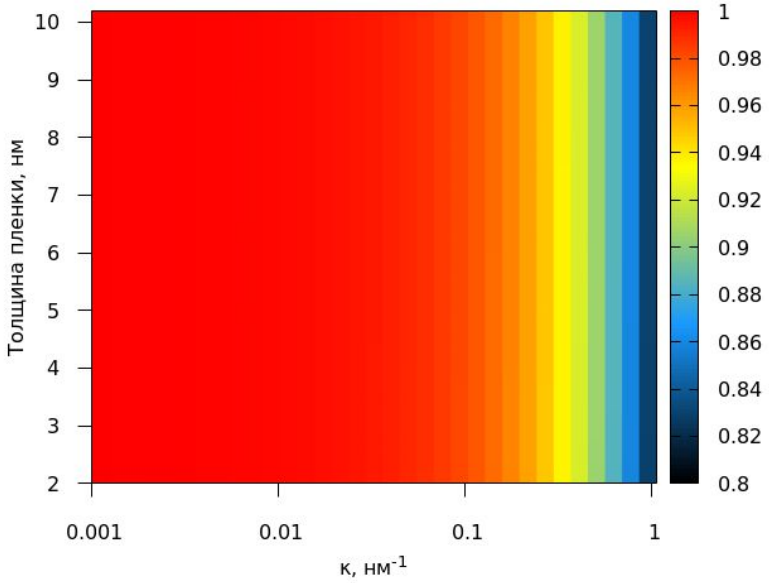



Рисунок 2.4. Отношение величины $\varphi_{2dil}^{(2)}(0,0)$ посчитанной по формуле (2.30) и $\varphi_2^{(2)}(0,0)$ полученной численным интегрированием, как функция $h$ и $\kappa$. Цветовая шкала отношений представлена справа.

Видно, что точность выражения для $\varphi_{2dil}^{(2)}(0,0)$ практически не зависит от толщины. Кроме того, наши результаты показывают, что выражение (2.30), полученное в рамках приближения разбавленных растворов, хорошо применимо для растворов с длиной Дебая больше 2 нм.

**Поле заряда в пленке**

Анализ корректности в случае поля в пленке более сложен, по сравнению с полем в электролите, поскольку нас интересует точность расчета потенциала в различных точках пленки при разных толщинах и радиусах экранирования. Поэтому, фиксируя для каждой системы $\kappa$, мы рассчитывали два типа графиков: зависимость отношения приближенного аналитического

потенциала к точному численному для фиксированной толщины пленки $h_0$ в точках с разными $(\rho, z)$, а также отношение приближенного аналитического потенциала к точному численному для различных толщин и радиальных расстояний при фиксированной координате $z = z_p$. Величины $z_0$, $h_0$ и $z_p$ были выбраны из соображений целесообразности для нашей задачи: $z_0 = 0.1$ нм, $h_0 = 2$ нм, т.е. для достаточно тонкой пленки, чтобы эффекты, связанные с взаимной поляризацией границ, влияли на потенциал, в то время как $z_p = 0.3$ нм, что соответствует расстоянию от заряда у границы пленки до адсорбированной молекулы воды, поскольку именно энергия молекулы воды в поле заряда будет нас интересовать в дальнейшем.

Для случая разбавленных растворов графики при фиксированной толщине $h_0$, в точках с различным расстоянием от границы пленка/электролит и различным радиальным расстоянием от заряда, показаны на рис. 2.5а-в.

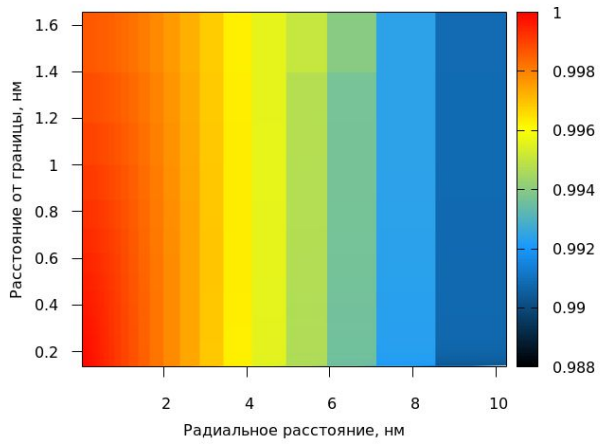



Рисунок 2.5а. $\kappa = 10^{-3}$ нм$^{-1}$

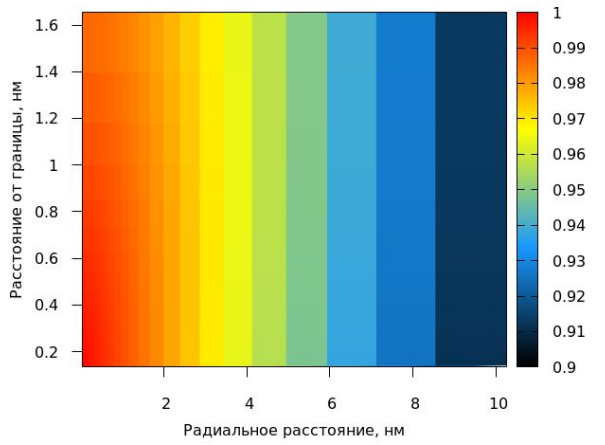



Рисунок 2.5б. $\kappa = 10^{-2}$ нм$^{-1}$

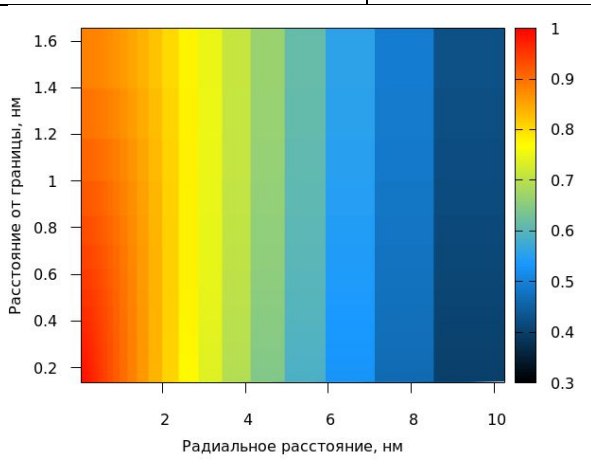



Рисунок 2.5в. $\kappa = 10^{-1}$ нм$^{-1}$

Расчеты для фиксированного $z = z_p$ и различных толщин представлены на рисунках 2.6а-в. Результаты расчетов показывают, что условие аппроксимации $1/\rho \gg \kappa$ для решения в случае разбавленных растворов выполняется, когда $1/\rho > 5\kappa$. При этом, как и в случае потенциала в электролите, точность практически не зависит от толщины пленки.

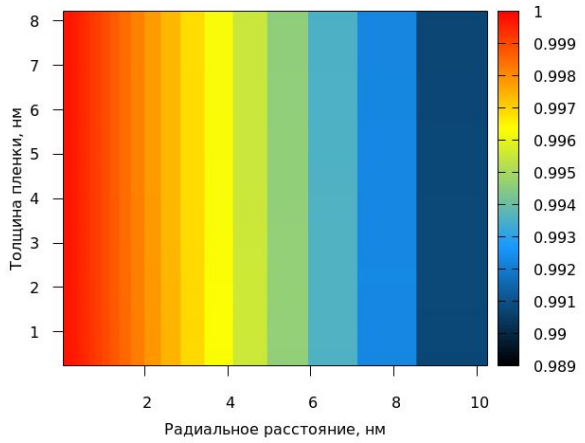



Рисунок 2.6а. $\kappa = 10^{-3}$ нм$^{-1}$

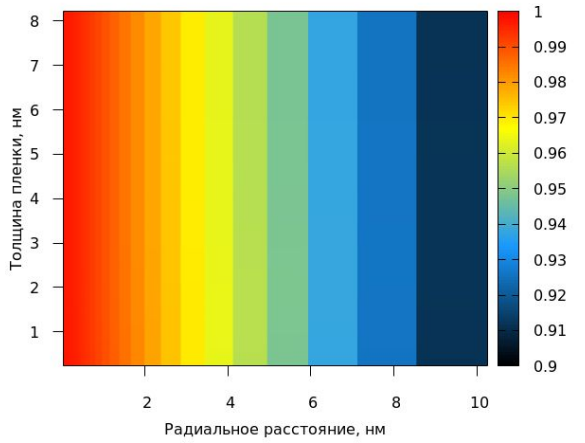



Рисунок 2.6б. $\kappa = 10^{-2}$ нм$^{-1}$

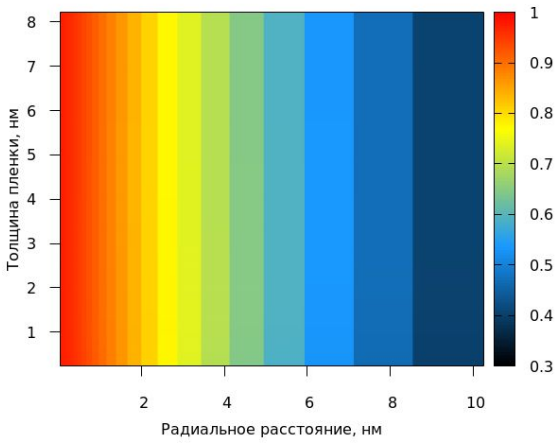



Рисунок 2.6в. $\kappa = 10^{-1}$ нм$^{-1}$

Для случаев, когда работает приближение концентрированных электролитов, потенциалы, создаваемые единичным зарядом и поляризованными границами, оказываются достаточно малы. При этом, даже небольшие по абсолютной величине погрешности, вызванные аппроксимациями в выражении (2.41) могут приводить к значительным расхождениям результатов аналитического и численного расчетов. Как видно из результатов, представленных на рисунке 2.7, где показано отношение потенциалов, рассчитанное при фиксированной толщине $h_0$, в точках с различным расстоянием от границы пленка/электролит и различным радиальным расстоянием от заряда,

выражение (2.41) описывает потенциал с достаточной точностью для точек с радиальным расстоянием от заряда меньших, чем толщины пленок.

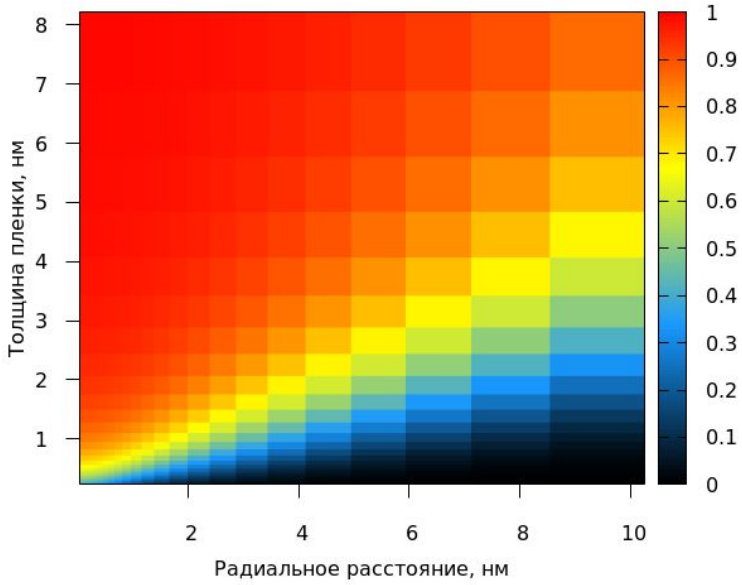



Рисунок 2.7. Отношение величины $\varphi^{(1)}{}_{conc}(\rho,z)$, посчитанной по формуле (2.41) и $\varphi^{(1)}{}_{conc}(\rho,z)$, полученной численным интегрированием, при фиксированном $z = z_p$ как функция $h$ и $\kappa$. Цветовая шкала отношений представлена справа. $\kappa = 3\,\text{нм}^{-1}$

## 2.3 Поле, создаваемое дискретно заряженной границей электролит/пленка неполярной жидкости

Полученные в предыдущем разделе выражения для потенциала в электролите и в пленке создаваемого единичным адсорбированным на границе пленки зарядом в электролите позволяют получить соотношения для поля, создаваемого дискретно заряженной границей.

### 2.3.1 Модель

Мы рассматриваем систему, содержащую прослойку толщиной $h$ с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1$, ограниченную двумя полубесконечными средами с диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_2$ и $\varepsilon_3$ (см. рис. 2.8). Среда 2 представляет собой водный раствор электролита, в то время как среды 1 и 3 являются диэлектриками. Точечные заряды с величиной $q$, возникающие при заряжении межфазной поверхности электролит/диэлектрик, располагаются в среде электролита на расстоянии $z_0$ от положения математической границы раздела. Положение зарядов не фиксировано, и они хаотично расположены вдоль границы. Поверхностная плотность

зарядов равна $\sigma = q/\pi\rho_0^2$, где $\rho_0$ характерное расстояние между зарядами. Поляризацию границ пленки этими зарядами можно представить в виде наличия бесконечного ряда зарядов изображения, каждый из которых соответствует отдельному слагаемому в рядах (2.30), (2.38) или (2.41).

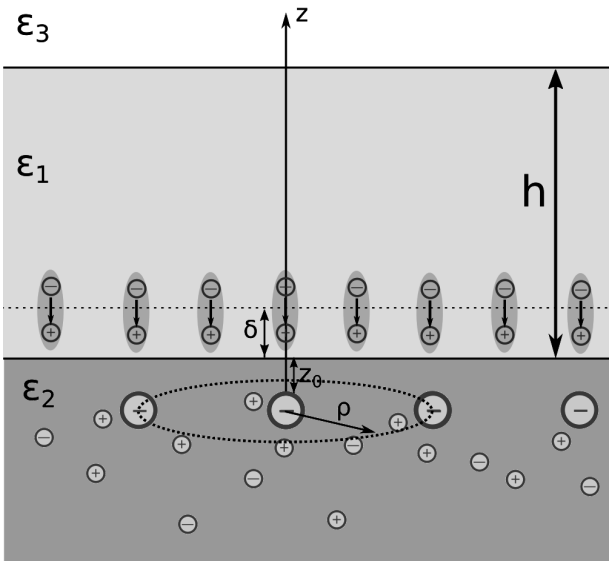



Рисунок 2.8. Модель рассматриваемой системы, представляющей собой пленку углеводорода на воде. В модели учитывается растворение воды в углеводороде с последующей адсорбцией дипольных молекул на границе раздела и адсорбция ионов в электролите на границе раздела.

Для расчета полей, создаваемых ансамблем разупорядоченных зарядов, мы используем метод вырезанного диска, развитый в [141,142]. Его суть заключается в том, что поле в любой точке пленки описывается суперпозицией полей от ближайшего к этой точке точечного заряда $q$ и бесконечной равномерно заряженной плоскости с плотностью заряда $\sigma$ содержащей дискообразную полость радиуса $\rho_0$ с центром в месте нахождения заряда (см. рис. 2.9). Этот подход позволяет, с одной стороны, учесть дискретную природу заряжения поверхности, учитывая все локальные эффекты от ближайшего заряда, а с другой – учесть наличие всех зарядов, хаотично расположенных на границе.

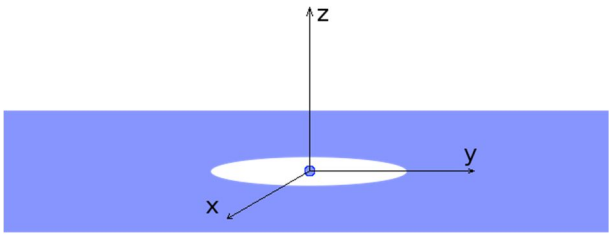



Рисунок 2.9. Модель вырезанного диска

Используя принцип суперпозиции, мы представляем поле, создаваемое совокупностью равномерно заряженной плоскости и дискретного заряда, а также поляризованных ими границ пленки, в виде суммы трех слагаемых:

$$\varphi_{\Sigma}^{(i)} = \varphi^{(i)}{}_{plane} + \varphi^{(i)}{}_{disc} + \varphi^{(i)}{}_{\text{charge}}\,, \qquad (2.42)$$

где $\varphi_{\Sigma}^{(i)}$ - поле всего ансамбля зарядов, $\varphi^{(i)}{}_{plane}$ - поле, создаваемое равномерно заряженной плоскостью и всеми изображениями плоскости, $\varphi^{(i)}{}_{disc}$ - поле, создаваемое диском с полным зарядом $-q$ и всеми изображениями этого диска, и $\varphi^{(i)}{}_{\text{charge}} = \varphi^{(i)}$ - поле, создаваемое зарядом $q$ и его изображениями, а индекс *i* имеет значение 1 для поля в пленке и 2 для поля в электролите.

Влияние заряжения границы вода/пленка неполярной жидкости на устойчивость этой пленки двояко: с одной стороны, оно вызвано взаимодействием зарядов в электролите с поляризованными границами пленки (с зарядами изображения), а с другой, заряды в электролите взаимодействуют с молекулами воды, растворенными в пленке, что приводит к изменению величины адсорбции воды и избыточной свободной энергии пленки.

### 2.3.2 Поле равномерно заряженной плоскости

Рассмотрим подробнее член $\varphi^{(i)}{}_{plane}$. В силу электронейтральности воды, около заряженной поверхности раздела, появляющейся из-за преимущественной адсорбции ионов $OH^-$ [117, 143] на границе вода/неполярная жидкость, образуется диффузный слой противоионов, суммарный заряд которого равен заряду на границе. Фактически, совокупность зарядов на границе и диффузного слоя образует конденсатор, который не создает полей за пределами обкладок. Таким образом, поле от заряженной плоскости не оказывает влияния на физические явления в рассматриваемой системы и может быть отброшено.

### 2.3.3 Поле заряженного диска

Потенциал, создаваемый диском и всеми его изображениями, может быть представлен в виде:

$$\varphi_{disc}^{(i)}(z,\rho) = \int\limits_{disc} \frac{\varphi^{(i)}}{q}\sigma dS = \sigma \int\limits_0^{\rho_0} d\rho' \int\limits_0^{2\pi} \rho' d\phi \cdot \breve{\varphi}^{(i)}(z, \sqrt{\rho^2 - 2\rho\rho'\cos\phi + \rho'^2})\,, \qquad (2.43)$$

где в качестве $\breve{\varphi}^{(i)} = \dfrac{\varphi^{(i)}}{q}$ мы обозначили потенциал, создаваемый единичным зарядом и, таким образом, имеющий размерность [В/Кл].

### *2.3.3.1 Потенциал заряженного диска в электролите*

Для изучения взаимодействия зарядов в электролите с зарядами изображения необходимо найти $\varphi'^{(2)}_{\Sigma}(0,0)$, где штрихом обозначено, что из $\varphi^{(2)}_{\Sigma}$ исключен потенциал, создаваемый самим зарядом, находящимся в точке *(0,0)* (и соответственно равный ∞), но оставлены вклады, связанные с зарядами изображения. Таким образом:

$$\varphi'^{(2)}_{\Sigma}(0,0) = \varphi^{(2)}{}_{plane}(0,0) + \varphi^{(2)}{}_{disc}(0,0) + \varphi_2{}^{(2)}(0,0) \qquad (2.44)$$

Напомним, что $\varphi_2{}^{(2)}(0,0)$ определяется (2.24) и соответствует потенциалу всех зарядов изображения от реального заряда в месте его нахождения.

В случае разбавленных электролитов интеграл (2.43) для точки (0,0) берется тривиально и для $\varphi^{(2)}{}_{disc}(0,0)$ мы получаем:

$$\varphi^{(2)}{}_{disc}(0,0) = \frac{2q}{\rho_0^2 \varepsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} (\beta_{12}\beta_{13})^n \left[ \beta_{13}\sqrt{\rho_0^2 + \left(2z_0 + 2(n+1)h\right)^2} - \beta_{13}\left(2z_0 + 2(n+1)h\right) - \right.$$
$$\left. - \beta_{12}\sqrt{\rho_0^2 + \left(2z_0 + 2nh\right)^2} + \beta_{12}\left(2z_0 + 2nh\right) \right] \qquad (2.45)$$

В случае концентрированных электролитов потенциал (2.32) не зависит от толщины пленки и поэтому вклад в расклинивающее давление, вызванный взаимодействием адсорбированных на границе зарядов с границами и друг с другом, будет равен нулю.

### *2.3.3.2 Потенциал заряженного диска в пленке*

В отличие от вклада в расклинивающее давление, связанного с взаимодействием зарядов в электролите друг с другом и с поляризованными границами, где в рамках модели вырезанного диска достаточно найти потенциал в месте нахождения заряда, при рассмотрении вклада в расклинивающее давление, связанного с взаимодействием заряда с диполями молекул воды в пленке, требуется найти потенциал в произвольной точке пленки. В этом случае задача вычисления интеграла (2.43) становится значительно более трудоемкой и для ее решения мы применили метод предложенный в [144], адаптировав его для нашей системы.

**Разбавленные электролиты**

Введем вспомогательную функцию:

$$\nu(z,\rho)=\frac{1}{\sqrt{\rho^2+z^2}} \qquad (2.46)$$

Тогда (2.30) можно записать в виде:

$$\varphi^{(1)}{}_{dil}(z,\rho)=\frac{2q}{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}\sum_{n=0}^{\infty}(\beta_{12}\beta_{13})^n\left[\nu\left(z+2nh,\rho\right)+\beta_{13}\nu\left(z-2z_0-2(n+1)h,\rho\right)\right] \qquad (2.47)$$

Соответственно, вводя функцию $\Phi^{(dil)}_{disc}$:

$$\Phi^{(dil)}_{disc}(z,\rho)=\int_{disc}\nu(z,\sqrt{\rho^2-2\rho\rho'\cos\phi+\rho'^2})\sigma dS=\int_0^{\rho_0}d\rho'\int_0^{2\pi}\rho' d\phi\left[\sigma\cdot\nu(z,\sqrt{\rho^2-2\rho\rho'\cos\phi+\rho'^2})\right], \qquad (2.48)$$

потенциал диска можно записать в виде:

$$\varphi_{disc-diluted}{}^{(1)}(z,\rho)=\frac{2}{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}\sum_{n=0}^{\infty}(\beta_{12}\beta_{13})^n\left[\Phi^{(dil)}_{disc}\left(z+2nh,\rho\right)+\beta_{13}\Phi^{(dil)}_{disc}\left(z-2z_0-2(n+1)h,\rho\right)\right] \qquad (2.49)$$

Поскольку потенциал диска являет гармонической функцией, его можно представить в виде гармонического ряда:

$$\Phi^{(dil)}_{disc}(z,\rho)=\widetilde{\Phi}^{(dil)}_{disc}(r,\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}A_l r^l P_l(\cos\theta)+\sum_{l=0}^{\infty}B_l\frac{1}{r^{l+1}}P_l(\cos\theta), \qquad (2.50)$$

где $P_l(x)$ - полином Лежандра *l*-го порядка, *r* – длина радиус-вектора в точку *(z, ρ)*, а $\theta$ - полярный угол.

Для нахождения коэффициентов $A_l$, $B_l$ мы приравняем выражение для $\Phi_{disc}$ в виде (2.50) выражению (2.48) на оси $\rho=0$, где интеграл в (2.48) берется аналитически.

$$\Phi^{(dil)}_{disc}(z,0)=\int_0^{\rho_0}d\rho'\int_0^{2\pi}\rho' d\phi\left[\sigma\cdot\nu(z,\rho')\right]=2\pi\sigma\left(\sqrt{\rho_0{}^2+z^2}-|z|\right) \qquad (2.51)$$

Выражения для разложения $\Phi^{(dil)}_{disc}$ на оси $\rho=0$ по степеням $r$ ($r=z$ при $\rho=0$) при $r<\rho_0$ и $r>\rho_0$ соответственно записываются в цилиндрических координатах как:

$$\Phi_{disc}^{(dil)}(z,0)=2\pi\sigma\left(|z|\sqrt{1+\frac{\rho_0^{\,2}}{z^2}}-|z|\right)=2\pi\sigma|z|\left(\sum_{n=0}^{\infty}\frac{P_{2n}(0)}{(1-2n)}\left(\frac{\rho_0^{\,2}}{z^2}\right)^n-1\right)\qquad z>\rho_0$$

$$\Phi_{disc}^{(dil)}(z,0)=2\pi\sigma\left(\rho_0\sqrt{1+\frac{z^2}{\rho_0^2}}-|z|\right)=2\pi\sigma\left(-|z|+\rho_0\sum_{n=0}^{\infty}\frac{P_{2n}(0)}{1-2n}\left(\frac{z}{\rho_0}\right)^{2n}\right)\qquad z<\rho_0 \tag{2.52}$$

Таким образом, коэффициенты $A_l$, $B_l$ также зависят от того, для какой области мы находим потенциал. Такое поведение было ожидаемо, т.к. все коэффициенты $A_l$ должны быть равны 0 при $r\to\infty$, а все коэффициенты $B_l$ – при $r\to 0$, поскольку потенциал диска всюду конечен и стремится к нулю на бесконечности.

Находим коэффициенты $A_l$, $B_l$ из (2.50), приравнивая их коэффициентам при соответствующих степенях $r$ в разложении (2.52):

$$B_{2m}=-2\pi\sigma\left(\frac{P_{2m+2}(0)}{2m+1}\rho_0^{\,2m+2}\right),\ m\in\mathrm{N};\qquad \rho_0<r$$

$$A_1=-2\pi\sigma;\qquad A_{2m}=2\pi\sigma\frac{P_{2m}(0)}{1-2m}\left(\frac{1}{\rho_0}\right)^{2m},\ m\in\mathrm{N};\qquad r<\rho_0 \tag{2.53}$$

И окончательно, переходя от поля на оси к полю в произвольной точке, имеем:

$$\Phi_{disc}^{(dil)}(z,\rho)=-2\pi\sigma\sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{P_{2m+2}(0)}{2m+1}\rho_0^{\,2m+2}\right)\frac{1}{\sqrt{\rho^2+z^2}^{\,2m+1}}P_{2m}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\qquad \sqrt{\rho^2+z^2}>\rho_0$$

$$\Phi_{disc}^{(dil)}(z,\rho)=2\pi\sigma\left\{-|z|+\sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{P_{2m}(0)}{1-2m}\frac{\left(\rho^2+z^2\right)^m}{\rho_0^{\,2m-1}}\right)P_{2m}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\right\}\qquad \sqrt{\rho^2+z^2}<\rho_0 \tag{2.54}$$

Здесь мы учли, что $r=\sqrt{\rho^2+z^2}$ и $\cos\theta=z/\sqrt{\rho^2+z^2}$, а также $P_1(x)=x$.

Таким образом, выражение (2.49) с функцией $\Phi_{disc}^{(dil)}$, определенной соотношениями (2.54), дает полное описание поля, которое создает в пленке диэлектрика заряженный диск, находящийся в разбавленном электролите.

**Концентрированные электролиты**

Введем вспомогательную функцию:

$$\mu(z,\rho)=\frac{z}{\left(\rho^2+z^2\right)^{3/2}} \tag{2.55}$$

Тогда (2.41) можно записать в виде:

$$\varphi^{(1)}{}_{conc}(z,\rho)=\frac{2q\cdot\exp(-\kappa z_0)}{\kappa\varepsilon_2}\sum_{n=0}^{\infty}(-\beta_{13})^n\left[\mu(\rho,z-z_0+2nh)-\beta_{13}\mu(\rho,z-z_0-2(n+1)h)\right] \quad (2.56)$$

Соответственно, вводя функцию $\Phi_{disc}^{(conc)}$:

$$\Phi_{disc}^{(conc)}(z,\rho)=\int_{disc}\mu(z,\sqrt{\rho^2-2\rho\rho'\cos\phi+\rho'^2})\sigma dS=\int_0^{\rho_0}d\rho'\int_0^{2\pi}\rho' d\phi\left[\sigma\cdot\mu(z,\sqrt{\rho^2-2\rho\rho'\cos\phi+\rho'^2})\right], \quad (2.57)$$

потенциал диска можно записать в виде:

$$\varphi_{disc-conc}{}^{(1)}(z,\rho)=\frac{2\cdot\exp(-\kappa z_0)}{\kappa\varepsilon_2}\sum_{n=0}^{\infty}(-\beta_{13})^n\left[\Phi_{disc}^{(conc)}\left(z-z_0+2nh,\rho\right)-\beta_{13}\Phi_{disc}^{(conc)}\left(z-z_0-2(n+1)h,\rho\right)\right] \quad (2.58)$$

Поскольку потенциал диска являет гармонической функцией, его можно представить в виде гармонического ряда:

$$\Phi_{disc}^{(conc)}(z,\rho)=\widetilde{\Phi}_{disc}^{(conc)}(r,\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}A_l r^l P_l(\cos\theta)+\sum_{l=0}^{\infty}B_l\frac{1}{r^{l+1}}P_l(\cos\theta), \quad (2.59)$$

где $P_l(x)$ - полином Лежандра *l*-го порядка, *r* – длина радиус-вектора в точку *(z, ρ)*, а $\theta$ - полярный угол.

Для нахождения коэффициентов $A_l$, $B_l$ мы приравняем выражение для $\Phi_{disc}$ в виде (2.59) выражению (2.57) на оси $\rho=0$, где интеграл в (2.57) берется аналитически.

$$\Phi_{disc}^{(conc)}(z,0)=\int_0^{\rho_0}d\rho'\int_0^{2\pi}\rho' d\phi\left[\sigma\cdot\nu(z,\rho')\right]=2\pi\sigma\left(\frac{1}{z}-\frac{1}{\sqrt{z^2+\rho_0^2}}\right) \quad (2.60)$$

Выражения для разложения $\Phi_{disc}^{(conc)}$ на оси $\rho=0$ по степеням *r* ($r=z$ при $\rho=0$) при $r<\rho_0$ и $r>\rho_0$ соответственно записываются в цилиндрических координатах как:

$$\Phi_{disc}^{conc}(z,0)=2\pi\sigma\left(1-\frac{1}{\sqrt{1+\frac{\rho_0^2}{z^2}}}\right)=2\pi\sigma\left(1-\left[\sum_{m=0}^{\infty}P_{2m}(0)\left(\frac{\rho_0}{z}\right)^{2m}\right]\right)\qquad z>\rho_0$$

$$\Phi_{disc}^{conc}(z,0)=2\pi\sigma\left(1-\frac{z}{\rho_0}\frac{1}{\sqrt{1+\frac{z^2}{\rho_0{}^2}}}\right)=2\pi\sigma\left(1-\frac{z}{\rho_0}\left[\sum_{m=0}^{\infty}P_{2m}(0)\left(\frac{z}{\rho_0}\right)^{2m}\right]\right)\qquad z<\rho_0 \quad (2.61)$$

Находим коэффициенты $A_l$, $B_l$ из (2.59), приравнивая их коэффициентам при соответствующих степенях $r$ в разложении (2.61):

$$B_{2m-1} = -2\pi\sigma P_{2m}(0)\rho_0^{2m},\ m \in \mathrm{N},\ m \geq 1; \qquad \rho_0 < r$$
$$A_0 = 2\pi\sigma;\ A_{2m+1} = -\frac{2\pi\sigma \cdot P_{2m}(0)}{\rho_0^{2m+1}},\ m \in \mathrm{N}; \qquad r < \rho_0 \tag{2.62}$$

Окончательно для произвольной точки:

$$\Phi_{disc}^{(conc)}(z,\rho) = -2\pi\sigma \sum_{m=1}^{\infty} \left( \frac{P_{2m}(0)\rho_0^{2m}}{\left(\rho^2 + z^2\right)^m} \right) P_{2m-1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2 + z^2}}\right) \qquad \sqrt{\rho^2 + z^2} > \rho_0$$
$$\Phi_{disc}^{(conc)}(z,\rho) = 2\pi\sigma \left\{ 1 - \sum_{m=0}^{\infty} \left( P_{2m}(0) \frac{\sqrt{\rho^2 + z^2}^{2m+1}}{\rho_0^{2m+1}} \right) P_{2m+1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2 + z^2}}\right) \right\} \qquad \sqrt{\rho^2 + z^2} < \rho_0 \tag{2.63}$$

Таким образом, выражение (2.58) с функцией $\Phi_{disc}^{(conc)}$, определенной соотношениями (2.63), дает полное описание поля, которое создает в пленке диэлектрика заряженный диск, находящийся в концентрированном электролите.

## 2.4 Расчет избыточных энергий, связанных с силами изображения

### 2.4.1 Расчет избыточных энергий зарядов в поле собственных изображений

Воспользовавшись представлением поля, создаваемого ансамблем зарядов на границе электролит/пленка неполярной жидкости в точке нахождения одного из зарядов (2.44), мы можем найти избыточную энергию.

$$U_{im_q} = q \cdot \varphi_{\Sigma}^{\prime(2)}(0,0) \tag{2.64}$$

И, подставляя выражение (2.45) в $\varphi_{\Sigma}^{\prime(2)}(0,0)$, в случае разбавленных электролитов имеем:

$$U_{im_q} = \frac{q^2}{\varepsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} (\beta_{12}\beta_{13})^n \left[ \frac{\beta_{13}}{(2z_0 + 2(n+1)h)} - \frac{\beta_{12}}{(2z_0 + 2nh)} - \right.$$
$$- \frac{2\beta_{13}\sqrt{\rho_0^2 + (2z_0 + 2(n+1)h)^2}}{\rho_0^2} + \frac{2\beta_{13}(2z_0 + 2(n+1)h)}{\rho_0^2} +$$
$$\left. + \frac{2\beta_{12}\sqrt{\rho_0^2 + (2z_0 + 2nh)^2}}{\rho_0^2} - \frac{2\beta_{12}(2z_0 + 2nh)}{\rho_0^2} \right] \tag{2.65}$$

Как мы упоминали ранее, хотя в случае концентрированных электролитов энергия зарядов в поле собственных изображений отлична от нуля, эта энергия не зависит от толщины пленки, и поэтому не даст вклада в расклинивающее давление.

### 2.4.2 Расчет избыточной энергии молекул воды в пленке в поле адсорбированных зарядов

Поскольку молекулы воды, растворенной в пленке неполярной жидкости, электронейтральны, избыточная энергия молекул воды в поле адсорбированных зарядов связана с взаимодействием типа диполь-заряд. Такой тип взаимодействия весьма чувствителен как к расстоянию между зарядом и диполем, так и к ориентации диполя по отношению к полю заряда. В силу теплового движения, молекулы воды в пленке могут свободно передвигаться и вращаться, однако наличие взаимодействий с границами пленок и с зарядами может накладывать определенные ограничения на подвижность. Характерной величиной энергии, которая определяет, влияет ли взаимодействие на ориентацию или положение диполей, является величина $kT$. Так, если энергия взаимодействия много меньше $kT$, то влиянием на положение можно пренебречь, а если величина сравнима с $kT$ или много больше, то изменение ориентации и положения необходимо учитывать. Анализ сил, действующих на молекулы воды в пленке неполярной жидкости, показывает, что существенное влияние на ориентацию оказывает только водородная связь между молекулами воды в пленке и водной фазой электролита. Свободная энергия этой связи составляет порядка $8.6kT$ (при $T = 300°K$), что обеспечивает фиксацию молекул воды (с вероятностью порядка $1 - e^{-8.6} \sim 0.9998$) на границе электролит/неполярная жидкость с одной связью перпендикулярной границе. Это хорошо согласуется с результатами численного эксперимента для аналогичных систем [145]. При этом молекула воды по-прежнему может свободно перемещаться вдоль границы и вращаться вокруг фиксированной связи. Вандерваальсовы и электростатические взаимодействия молекулы воды с границами хотя и сравнимы с $kT$, также не зависят от положения молекулы на поверхности.

Таким образом, при расчете избыточной энергии диполей молекул воды в поле зарядов мы учитываем, что молекулы воды расположены в пленке на границе вода/неполярная жидкость. Ассоциированный с молекулой точечный диполь расположен на расстоянии δ от границы и ориентирован под углом θ=76°, к нормали к поверхности. Рассчитывая избыточную энергию диполей для произвольного расстояния до ближайшего заряда, мы сделаем вывод о влиянии взаимодействия с этим зарядом на латеральное упорядочивание молекул воды.

По определению избыточная энергия диполя в электростатическом поле равна:

$$U_{q-dip} = -\vec{p}\vec{E} \ , \tag{2.66}$$

где напряженность определяется, как:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\cdot\varphi \tag{2.67}$$

В цилиндрических координатах, выражение (2.66) можно записать в виде:

$$U_{q-dip} = -p\cos\theta\cdot E_z - p\sin\theta\cdot E_\rho\cdot\sin\varphi \tag{2.68}$$

Здесь $\varphi$ – полярный угол между дипольным моментом и радиус-вектором в данную точку, а $p$ – модуль дипольного момента. Отметим, что в то время как угол $\theta$ фиксирован водородной связью, угол $\varphi$ является произвольным.

### *2.4.2.1 Разбавленные электролиты*

Дифференцируя по $z$ и $\rho$ выражение (2.50) для потенциала в пленке на поверхности разбавленного электролита, для напряженности электрического поля получаем:

$$E_z(z,\rho) = \frac{2q}{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}\sum_{n=0}^{\infty}(\beta_{12}\beta_{13})^n\left[\frac{(z+2nh)}{\left(\rho^2+(z+2nh)^2\right)^{3/2}} + E_{z_disk_dil}(z+2nh,\rho) + \right.$$
$$\left. \frac{\beta_{13}(z-2z_0-2(n+1)h)}{\left(\rho^2+(z-2z_0-2(n+1)h)^2\right)^{3/2}} + E_{z_disk_dil}(z-2z_0-2(n+1)h,\rho)\right], \tag{2.69}$$

где

$$E_{z_disk_dil}(z,\rho) = 2\sum_{m=0}^{\infty}P_{2m+2}(0)\frac{\rho_0^{2m}}{\left(\rho^2+z^2\right)^{m+1}}P_{2m+1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right) \quad для \quad \rho^2+z^2>\rho_0^2$$
$$E_{z_disk_dil}(z,\rho) = -\frac{2}{\rho_0^2}+\sum_{m=0}^{\infty}\frac{2P_{2m}(0)}{1-2m}\frac{2m\left(\sqrt{\rho^2+z^2}\right)^{2m-1}}{\rho_0^{2m+1}}P_{2m-1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right) \quad для \quad \rho^2+z^2<\rho_0^2 \tag{2.70}$$

и

$$E_\rho(z,\rho) = \frac{2q}{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}\sum_{n=0}^{\infty}(-\beta_{13})^n\left[\frac{\rho}{\left(\rho^2+(z+2nh)^2\right)^{3/2}} + E_{\rho_disk_dil}(z+2nh,\rho) + \right.$$
$$\left. \frac{\beta_{13}\rho}{\left(\rho^2+(z-2z_0-2(n+1)h)^2\right)^{3/2}} + E_{\rho_disk_dil}(z-2z_0-2(n+1)h,\rho)\right], \tag{2.71}$$

где

$$E_{\rho_disk_dil}(z,\rho)=2\sum_{m=0}^{\infty}\frac{P_{2m+2}(0)\rho_0^{2m}}{2m+1}\left[P_{2m}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\frac{1}{\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m+3}}\left((2m+1)\rho-\frac{2mz^2}{\rho}\right)+\right.$$
$$\left.P_{2m-1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\frac{2mz}{\rho\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m+2}}\right] \quad для \quad \rho^2+z^2>\rho_0^2$$
$$E_{\rho_disk_dil}(z,\rho)=2\sum_{m=0}^{\infty}\frac{2mP_{2m}(0)}{(1-2m)\rho_0^{2m+1}}\left[P_{2m}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\frac{(\rho^2+z^2)^{2m}}{\rho}-\right.$$
$$\left.-P_{2m-1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\frac{z\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m-1}}{\rho}\right] \quad для \quad \rho^2+z^2<\rho_0^2 \qquad (2.72)$$

Для однообразности выражений мы оставили в уравнениях (2.70) и (2.72) суммирование по $m$ от нуля в случаях $\rho^2+z^2<\rho_0^2$, однако член ряда с $m=0$ оказывается равным 0. Отметим, что в (2.72) члены, имеющие в составе множитель $1/\rho$, взаимно уничтожаются при $\rho\to 0$.

Для исследованных в данной работе систем, величина $pE_\rho$ не превышает тысячной $kT$, таким образом, практически не влияя на свободное вращение дипольного момента вокруг оси, нормальной к поверхности. Дальнейшее термодинамическое усреднение по $\varphi$ приводит к еще большему уменьшению этого вклада в избыточную энергию (для точек $\rho=0$, где усреднение по $\varphi$ не уменьшало бы результат, $E_\rho=0$). В дальнейшем мы в силу малости опустим член, связанный с взаимодействием латеральной компоненты диполя с полем заряда и положим:

$$U_{q-dip}=-p\cos\theta\cdot E_z \qquad (2.73)$$

### *2.4.2.2 Концентрированные электролиты*

Дифференцируя по $z$ и $\rho$ выражение (2.59) для потенциала в пленке на поверхности концентрированного электролита, для напряженности электрического поля получаем:

$$E_{z_conc}(z,\rho)=\frac{2q\cdot\exp(-\kappa z_0)}{\kappa\varepsilon_2}\sum_{n=0}^{\infty}(-\beta_{13})^n\left[\frac{\rho^2-2(z-z_0+2nh)^2}{(\rho^2+(z-z_0+2nh)^2)^{5/2}}+E_{z_disk_conc}(z-z_0+2nh,\rho)-\right.$$
$$\left.-\frac{\beta_{13}(\rho^2-2(z-z_0-2(n+1)h)^2)}{(\rho^2+(z-z_0-2(n+1)h)^2)^{5/2}}-\beta_{13}E_{z_disk_conc}(z-z_0-2(n+1)h,\rho)\right], \qquad (2.74)$$

где

$$E_{z_disk_conc}(z,\rho) = -2\sum_{m=1}^{\infty} P_{2m}(0)\rho_0^{2m-2}\left[\frac{(2m-1)}{\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m+1}} P_{2m-2}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right) - \right.$$
$$\left. - \frac{(4m-1)z}{\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m+2}} P_{2m-1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\right] \quad для \quad \rho^2+z^2 > \rho_0^2 \qquad (2.75)$$

$$E_{z_disk_conc}(z,\rho) = -2\sum_{m=0}^{\infty} \frac{P_{2m}(0)}{\rho_0^{2m+3}}(2m+1)\left(\rho^2+z^2\right)^m P_{2m}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right) \quad для \quad \rho^2+z^2 < \rho_0^2$$

и

$$E_{\rho}(z,\rho) = \frac{2q}{\varepsilon_2}\sum_{n=0}^{\infty}(-\beta_{13})^n\left[\frac{3\rho(z-z_0+2nh)}{\left(\rho^2+(z-z_0+2nh)^2\right)^{5/2}} + E_{\rho_disk_conc}(z-z_0+2nh,\rho) + \right.$$
$$\left. \frac{3\rho\beta_{13}(z-z_0-2(n+1)h)}{\left(\rho^2+(z-z_0-2(n+1)h)^2\right)^{5/2}} + E_{\rho_disk_conc}(z-z_0-2(n+1)h,\rho)\right], \qquad (2.76)$$

где

$$E_{\rho_disk_conc}(z,\rho) = -2\sum_{m=1}^{\infty} P_{2m}(0)\rho_0^{2m-2}\left[-\frac{(2m-1)}{\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m+1}}\frac{z}{\rho}P_{2m-2}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m+2}}\left(\frac{z^2}{\rho}(2m-1) - 2m\rho\right)P_{2m-1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\right] \quad для \quad \rho^2+z^2 > \rho_0^2 \qquad (2.77)$$

$$E_{\rho_disk_dil}(z,\rho) = -2\sum_{m=0}^{\infty}\frac{P_{2m}(0)}{\rho_0^{2m+3}}(2m+1)\frac{\left(\rho^2+z^2\right)^m}{\rho}\left[\sqrt{\rho^2+z^2}P_{2m+1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right) - zP_{2m}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\right] \quad для \quad \rho^2+z^2 < \rho_0^2$$

Как и в случае с разбавленными электролитами, $E_\rho << E_z$, и для избыточной энергии диполя в поле дискретно заряженной границы электролит/пленка неполярной жидкости мы используем выражение (2.73).

Расчеты $U_{q-dip}$ для типичных значений параметров системы показывают, что величина $U_{q-dip} \ll kT$ и поэтому упорядочиванием молекул воды по отношению к зарядам на границе можно пренебречь. Более подробно выбор параметров для расчета и полученные значения энергии будут представлены в разделе 2.5.6.

## 2.5 Расчет расклинивающего давления в пленках углеводородов

Избыточная удельная энергия смачивающей пленки определяется соотношением:

$$U = U_{123} + \overline{U}_{dip}\cdot\Gamma_{dip}^{(film)} + \overline{U}_q\cdot\Gamma_q^{(el)} - Const, \qquad (2.78)$$

где $U_{123}$ – удельная вандерваальсова энергия взаимодействия границ пленки, $\overline{U}_{dip}$, $\overline{U}_q$ – избыточные энергии единичных молекулы воды в пленке и заряда в электролите, а $\Gamma_{dip}^{(film)}, \Gamma_q^{(el)}$ - величины адсорбции молекул воды в пленке и зарядов на поверхности, соответственно. Константа в (2.78) соответствует энергии диполей молекул воды и зарядов, адсорбированных на границе раздела объемных фаз неполярной жидкости и электролита:

$$Const = \left(\overline{U}_{dip} \cdot \Gamma_{dip}^{(film)} + \overline{U}_q \cdot \Gamma_q^{(el)}\right)\Big|_{h\to\infty} \qquad (2.79)$$

В нашей модели мы учитываем, что молекулы воды в пленке электростатически взаимодействуют друг с другом и с поляризованными ими границами, взаимодействуют силами Ван-дер-Ваальса с границами и электростатически с зарядами на границе электролит/пленка. Кроме того, мы учитываем наличие водородной связи с поверхностью электролита. Таким образом, явно выделяя вклады в избыточную энергию пленки от отдельных взаимодействий в системе, мы можем записать (2.78) в виде:

$$U = U_{123} + \Gamma_{dip}^{(film)} \cdot (U_{q-dip} + U_{dip-dip} + U_{OH} + U_{vdW}) + \Gamma_q^{(el)} \cdot U_{im_q} - Const \qquad (2.80)$$

Расклинивающее давление в пленке можно выразить [3, 146] через производную удельной избыточной энергии пленки по толщине пленки как:

$$\Pi = -\frac{dU}{dh} \qquad (2.81)$$

Подставляя в уравнение (2.81) выражение для избыточной энергии (2.80), получаем:

$$\Pi = -\frac{dU}{dh} = -\frac{dU_{123}}{dh} - \frac{d\Gamma_{dip}^{(film)}}{dh}(U_{q-dip} + U_{dip-dip} + U_{OH} + U_{vdW}) - \Gamma_{dip}^{(film)} \frac{d(U_{q-dip} + U_{dip-dip} + U_{vdW})}{dh} - \Gamma_q^{(el)} \cdot \frac{dU_{im_q}}{dh} \qquad (2.82)$$

Здесь мы учли, что $U_{OH}$ не зависит от толщины пленки. Кроме того, малость зависящей от толщины части $U_{im_q}$ указывает на то, что взаимодействие адсорбированных зарядов с границей пленка/воздух не приводит к изменению адсорбции зарядов на границу пленка/электролит. Это позволяет нам исключить из выражения (2.82) член, содержащий $d\Gamma_q^{(el)} / dh$.

С использованием полученных в предыдущем разделе выражений для $U_{im_q}$ и $U_{q-dip}$ мы рассчитываем компоненты расклинивающего давления, связанные с наличием молекул воды в

пленке и зарядов, адсорбированных на поверхности электролита. Чтобы избежать двойного учета взаимодействия зарядов в электролите и молекул воды в пленке между собой, мы учитываем это взаимодействие только в компоненте, связанной с наличием молекул воды в пленке.

### 2.5.1 Вклад в расклинивающее давление, связанный с адсорбированными зарядами

Дифференцируя выражение (2.65) для случая разбавленных электролитов, мы можем получить вклад в расклинивающее давление пленки, вызываемый взаимодействием адсорбированных зарядов между собой и с поляризованными границами. Тильда указывает на то, что $\widetilde{\Pi}_{im_q}$ – вклад в расклинивающее давление, приходящийся на один заряд. Для получения вклада в расклинивающее давление от ансамбля хаотично расположенных зарядов, необходимо умножить $\widetilde{\Pi}_{im_q}$ на величину адсорбции зарядов.

| | |
|---|---|
| $$\widetilde{\Pi}_{im_q} = -\frac{dU_{im_q}}{dh}$$ | (2.83) |
| $$\widetilde{\Pi}_{im_q} = -\frac{q^2}{\varepsilon_2}\sum_{n=0}^{\infty}(\beta_{12}\beta_{13})^n\left[-\frac{2(n+1)\beta_{13}}{(2z_0+2(n+1)h)^2}+\frac{2n\beta_{12}}{(2z_0+2nh)^2}-\right.$$ $$\left.-\frac{4\beta_{13}(n+1)(2z_0+2(n+1)h)}{\rho_0^2\sqrt{\rho_0^2+(2z_0+2(n+1)h)^2}}+\frac{4\beta_{13}(n+1)}{\rho_0^2}+\frac{4n\beta_{12}(2z_0+2nh)}{\rho_0^2\sqrt{\rho_0^2+(2z_0+2nh)^2}}-\frac{4n\beta_{12}}{\rho_0^2}\right]$$ | (2.84) |

Отметим, что на первый взгляд, в выражении (2.84) имеются не зависящие от толщины члены. Однако, они компенсируются другими слагаемыми и для $h \to \infty$ расклинивающее давление убывает обратно пропорционально $h^{-2}$.

### 2.5.2 Вклад в расклинивающее давление, связанный с молекулами воды в пленке

#### *2.5.2.1 Разбавленные электролиты*

Дифференцируя выражение (2.73) с учетом (2.69) и (2.70), мы можем получить вклад в расклинивающее давление пленки, вызываемый взаимодействием единичной молекулы воды с адсорбированными зарядами. Черта указывает на то, что $\overline{\Pi}_{q-dip}$ - вклад в расклинивающее давление, приходящийся на один диполь, при условии постоянства их количества. Для получения вклада в расклинивающее давление от слоя адсорбированных диполей, необходимо умножить $\overline{\Pi}_{q-dip}$ на величину адсорбции диполей $\Gamma_{dip}^{(film)}$, а также учесть вклад $-U_{q-dip}\, d\Gamma_{dip}^{(film)} \big/ dh$ .

| | |
|---|---|
| $$\overline{\Pi}_{q-dip} = -\frac{dU_{q-dip}}{dh}$$ | (2.85) |

$$\overline{\Pi}_{q-dip_dil}(z,\rho)=-\frac{2(p\cos\theta)q}{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}\sum_{n=0}^{\infty}(\beta_{12}\beta_{13})^n\left[\frac{2n\left(\rho^2-2(z+2nh)^2\right)}{\left(\rho^2+(z+2nh)^2\right)^{5/2}}+2n\cdot\overline{\Pi}_{disk_dil}(z+2nh,\rho)-\right.$$
$$\left.-2(n+1)\frac{\beta_{13}\left(\rho^2-2(z-2z_0-2(n+1)h)^2\right)}{\left(\rho^2+(z-2z_0-2(n+1)h)^2\right)^{5/2}}-2(n+1)\cdot\overline{\Pi}_{disk_dil}(z-2z_0-2(n+1)h,\rho)\right], \quad (2.86)$$

где

$$\overline{\Pi}_{disk_dil}(z,\rho)=2\sum_{m=0}^{\infty}P_{2m+2}(0)\frac{\rho_0^{2m}}{\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m+3}}\left[(2m+1)\cdot P_{2m}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)-\right.$$
$$\left.-\frac{(4m+3)}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\cdot P_{2m+1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\right] \quad для \quad \rho^2+z^2>\rho_0^2 \quad (2.87)$$

$$\overline{\Pi}_{disk_dil}(z,\rho)=-\sum_{m=0}^{\infty}4mP_{2m}(0)\frac{\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m-2}}{\rho_0^{2m+1}}P_{2m-2}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right) \quad для \quad \rho^2+z^2<\rho_0^2$$

### *2.5.2.2 Концентрированные электролиты*

Дифференцируя выражение (2.73) с учетом (2.74) и (2.75), мы можем получить вклад в расклинивающее давление пленки, вызываемый взаимодействием единичной молекулы воды с адсорбированными зарядами:

$$\overline{\Pi}_{q-dip_conc}(z,\rho)=-\frac{2(p\cos\theta)q\cdot\exp(-\kappa z_0)}{\varepsilon_2}\sum_{n=0}^{\infty}(-\beta_{13})^n\left[\frac{6n(z-z_0+2nh)(3\rho^2-2(z-z_0+2nh)^2)}{\left(\rho^2+(z-z_0+2nh)^2\right)^{5/2}}-2n\overline{\Pi}_{z_disk_conc}(z-z_0+2nh,\rho)-\right.,$$
$$\left.+\frac{6(n+1)\beta_{13}(z-z_0-2(n+1)h)\left(3\rho^2-2(z-z_0-2(n+1)h)^2\right)}{\left(\rho^2+(z-z_0-2(n+1)h)^2\right)^{5/2}}-2(n+1)\beta_{13}\overline{\Pi}_{z_disk_conc}(z-z_0-2(n+1)h,\rho)\right] \quad (2.88)$$

где

$$\overline{\Pi}_{disk_conc}(z,\rho)=-2\sum_{m=1}^{\infty}P_{2m}(0)\rho_0^{2m-2}\left[\frac{(2m-1)(2m-2)}{\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m+2}}P_{2m-3}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\right.$$
$$\left.-\frac{2m(2m-1)z}{\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m+3}}P_{2m-2}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)-\frac{(4m-1)\rho^2-4mz^2}{\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m+4}}P_{2m-1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right)\right] \quad для \quad \rho^2+z^2>\rho_0^2 \quad (2.89)$$

$$\overline{\Pi}_{disk_conc}(z,\rho)=-2\sum_{m=0}^{\infty}\frac{P_{2m}(0)}{\rho_0^{2m+3}}2m(2m+1)\sqrt{\rho^2+z^2}^{2m-1}P_{2m-1}\left(\frac{z}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right) \quad для \quad \rho^2+z^2<\rho_0^2$$

### 2.5.3 Расчет вкладов в расклинивающее давление, связанных с вандерваальсовыми силами

В рамках модели мы учитываем компоненты расклинивающего давления, связанные с двумя факторами: вандерваальсово взаимодействие границ пленки между собой и вандерваальсово взаимодействие молекул воды, растворенной в пленке, с ее границами.

Необходимые для этих расчётов спектры диэлектрических проницаемостей, как функции мнимой частоты, нельзя получить непосредственно в эксперименте, и они должны быть рассчитаны из результатов косвенных экспериментов. Мы использовали подход Ху и Вайта [147] аппроксимируя спектры углеводородов двух-осцилляторной моделью, которая учитывает поглощение в ультрафиолетовой и микроволновой областях, а для воды – трех-осцилляторной моделью, учитывающей дополнительно поглощение в микроволновой области.

#### *2.5.3.1 Вандерваальсово взаимодействие границ пленки*

Для расчета вандерваальсовой компоненты расклинивающего давления мы использовали выражение, полученное в рамках теории Дзялошинского-Лифшица-Питаевского [19]:

$$\Pi_m(h) = -\frac{k_B T}{\pi c^3} {\sum_{N=0}^{\infty}}' \xi_N^3 \varepsilon_3^{3/2} \cdot \int_1^{\infty} p^2 \left\{ \left[ \frac{(s_1+p)(s_2+p)}{(s_1-p)(s_2-p)} \exp\left( \frac{2p\xi_N h \varepsilon_3^{1/2}}{c} \right) - 1 \right]^{-1} + \left[ \frac{(s_1+ap)(s_2+bp)}{(s_1-ap)(s_2-bp)} \exp\left( \frac{2p\xi_N h \varepsilon_3^{1/2}}{c} \right) - 1 \right]^{-1} \right\} dp \quad (2.90)$$

Здесь $\xi_N = 2\pi k_B T N/\hbar$ – частота, $c$ – скорость света, $s_1 = (a - 1 + p^2)^{1/2}$, $s_2 = (b - 1 + p^2)^{1/2}$, $a = \varepsilon_3/\varepsilon_1$, $b = \varepsilon_2/\varepsilon_1$, а штрих у суммы обозначает, что нулевой член берется с половинным весом. Отметим, что для нулевого члена формально возникает неопределенность, так как интеграл расходится, а $\xi_N$ обращается в 0. Раскрытие неопределенности для члена с нулевой частотой дает выражение [19,147]:

$$\Pi_{\xi=0}(h) = \frac{k_B T}{8\pi h^3} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\left[ \left( \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}{\varepsilon_3 + \varepsilon_1} \right) \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \right) \right]^s}{s^3} \quad (2.91)$$

#### *2.5.3.2 Вандерваальсово взаимодействие молекул воды с границами смачивающей пленки*

Для расчета энергии вандерваальсовых взаимодействий, $U_{vdW}$, между адсорбированными молекулами воды и фазами 2 и 3, ограничивающими пленку, использовалось выражение, полученное в работе [148]:

$$U_{vdW}(\delta)=\frac{-3k_BTv_m}{8\pi\delta^3}\sum_{N=0}^{\infty}\frac{\varepsilon_w(i\xi_N)-\varepsilon_1(i\xi_N)}{\varepsilon_w(i\xi_N)+2\varepsilon_1(i\xi_N)}\frac{\varepsilon_2(i\xi_N)-\varepsilon_1(i\xi_N)}{\varepsilon_2(i\xi_N)+\varepsilon_1(i\xi_N)}-$$
$$-\frac{3k_BTv_m}{8\pi(h-\delta)^3}\sum_{N=0}^{\infty}\frac{\varepsilon_w(i\xi_N)-\varepsilon_1(i\xi_N)}{\varepsilon_w(i\xi_N)+2\varepsilon_1(i\xi_N)}\frac{\varepsilon_3(i\xi_N)-\varepsilon_1(i\xi_N)}{\varepsilon_3(i\xi_N)+\varepsilon_1(i\xi_N)} \quad (2.92)$$

Для нашей системы δ и $(h-\delta)$- расстояния от молекулы растворенной воды до границ с водной фазой и воздухом соответственно, $\varepsilon_w$ и $\varepsilon_2$– диэлектрическая проницаемость воды как функция мнимой частоты, а $\varepsilon_1, \varepsilon_3$ – диэлектрические проницаемости как функции мнимой частоты для пленки и воздуха соответственно, а $\nu_m$ молекулярный объем воды.

### 2.5.4 Расчет вкладов в расклинивающее давление, связанных с электростатическим взаимодействием растворенных молекул

Для расчета электростатических взаимодействий между молекулами воды в пленке друг с другом и с поляризованными границами пленки мы используем выражение, выведенное в работе [149]. В упомянутой работе избыточная энергия произвольно ориентированного диполя в пленке представляется в виде суммы трех компонент: $U_{im}^n, U_{im}^p$– вклады в избыточную энергию, связанные с взаимодействием нормальной и параллельной границе компонент дипольного момента воды с поляризованными границами, а $U_{lat}$ – вклад, связанный с взаимодействием молекул воды друг с другом:

$$U_{dip-dip}=U_{im}^n+U_{im}^p+U_{lat} \quad (2.93)$$

Для расчета $U_{im}^n$, $U_{im}^p$ и $U_{lat}$ используются выражения, полученные в той же работе:

$$U_{im}^n=-\frac{\left(p_n^2\right)}{4\varepsilon_1}\sum_{k=0}^{\infty}\left[2\frac{\left(\beta_{12}\beta_{13}\right)^{k+1}}{\left((k+1)h\right)^3}-\frac{\beta_{13}\left(\beta_{12}\beta_{13}\right)^k}{\left((k+1)h-\delta\right)^3}-\frac{\beta_{12}\left(\beta_{12}\beta_{13}\right)^k}{\left(kh+\delta\right)^3}\right]$$
$$U_{im}^p=\frac{\left(p_p^2\right)}{8\varepsilon_1}\sum_{k=0}^{\infty}\left[2\frac{\left(\beta_{12}\beta_{13}\right)^{k+1}}{\left((k+1)h\right)^3}+\frac{\beta_{13}\left(\beta_{12}\beta_{13}\right)^k}{\left((k+1)h-\delta\right)^3}+\frac{\beta_{12}\left(\beta_{12}\beta_{13}\right)^k}{\left(kh+\delta\right)^3}\right]$$
$$U_{lat}=\frac{4p_n^2}{\varepsilon_1}\sum_{k=0}^{\infty}/\frac{\left(\beta_{12}\beta_{13}\right)^k}{\left(\rho_0^2+(2kh)^2\right)^{3/2}}-\frac{2p_n^2}{\varepsilon_1}\sum_{k=0}^{\infty}\left\{\frac{\beta_{13}\left(\beta_{12}\beta_{13}\right)^k}{\left(\rho_0^2+(2(k+1)h-2\delta)^2\right)^{3/2}}+\right.$$
$$\left.+\frac{\beta_{12}\left(\beta_{12}\beta_{13}\right)^k}{\left(\rho_0^2+(2kh+2\delta)^2\right)^{3/2}}\right\} \quad (2.94)$$

Здесь $p_n$ и $p_p$ – нормальная и параллельная к границе пленки компоненты дипольного момента молекулы воды, а штрих у суммы в выражении для энергии латерального взаимодействия обозначает, что нулевой член берется с половинным весом.

Отметим, что $U_{lat}$ зависит от среднего расстояния между молекулами воды, а, следовательно, от величины адсорбции, которая, в свою очередь, зависит от полной избыточной энергии молекул воды. Вычислению адсорбции для такой системы посвящен следующий раздел.

### 2.5.5 Итеративная схема учета взаимозависимости величины адсорбции и избыточной энергии единичной молекулы воды

Выражение (2.82) позволяет, зная величины избыточных энергий молекул воды и зарядов, адсорбированных на границе, определить величину расклинивающего давления в пленке. Однако, избыточная энергия единичных молекул воды в пленке является функцией от величины адсорбции $\overline{U}_{dip}(\Gamma_{dip}^{(film)})$ (в выражении (2.94) $\Gamma_{dip}^{(film)}$ участвует опосредованно через величину $\rho_0$), в первую очередь, из-за вклада сил отталкивания между отдельными молекулами, который может быть значителен и достигать величин порядка нескольких $kT$ при адсорбциях, близких к заполненному монослою. Для решения задачи получения взаимно согласованных величин адсорбции и избыточной энергии нами был применен итеративный метод.

В качестве основы для расчета была выбрана модифицированная изотерма адсорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma_{dip}^{film} = \Gamma_{dip_\max}^{film} \frac{\exp(-\overline{U}_{dip}/k_B T)N}{1+\exp(-\overline{U}_{dip}/k_B T)N} \quad , \tag{2.95}$$

где $\Gamma_{dip_\max}^{(film)}$ число доступных адсорбционных мест для молекул воды на поверхности раздела, а $N$-концентрация молекул в объеме. В наших расчетах для $\Gamma_{dip_\max}^{(film)}$ было использовано значение, приведенное в [145].

Самосогласованные значения адсорбции $\Gamma_{dip_sc}^{(film)}$ и избыточной энергии $\overline{U}_{dip_sc}$на один диполь находятся как пределы итерационной последовательности:

$$\begin{aligned} \Gamma_{dip_sc}^{film} &= \lim_{i\to\infty} \Gamma_{dip_(i)}^{film} \\ \overline{U}_{dip_sc} &= \lim_{i\to\infty} \overline{U}_{dip_(i)} \end{aligned} , \tag{2.96}$$

где

$$\Gamma_{dip_(i)}^{film} = \Gamma_{dip_(i-1)}^{film} \frac{\exp(-\overline{U}_{dip_(i-1)}/k_B T)N}{1+\exp(-\overline{U}_{dip_(i-1)}/k_B T)N} \qquad \Gamma_{dip_(0)}^{film} = 0$$
$$\overline{U}_{dip_(i)} = \overline{U}_{dip}(\Gamma_{dip_(i)}^{film}) \qquad \overline{U}_{dip_(0)} = \overline{U}_{dip}(\Gamma_{dip_(0)}^{film}) \quad (2.97)$$

### 2.5.6 Вклады в избыточную энергию молекулы воды в пленке от различных сил

В силу описанного выше итеративного метода нахождения величин адсорбции и избыточной энергии, вклады от сил различной природы не являются независимыми и поэтому могут рассматриваться отдельно весьма условно. Однако, приведение этих величин полезно для понимания влияния конкретных вкладов в расклинивающее давление на устойчивость рассматриваемой системы. Поэтому в этом разделе мы обсудим параметры, используемые в расчетах, и приведем некоторые результаты численных расчетов на основе выведенных выше соотношений.

Параметры двух-осцилляторной модели спектра углеводородов были рассчитаны с помощью метода Коши-плотов [147, 150] из дисперсии коэффициентов преломления. В таблице 2.1 указаны используемые нами значения параметров и источники данных.

Таблица 2.1 Данные по силам осцилляторов и характерным частотам в УФ и ИК диапазоне для углеводородов

| Углеводород | $C_{UV}$ | $\omega_{UV}$, сек$^{-1}$ | $C_{IR}$ | $\omega_{IR}$, сек$^{-1}$ | Источник |
|---|---|---|---|---|---|
| Пентан | 0.8208 | $1.882\cdot10^{16}$ | 0.0225 | $5.54\cdot10^{14}$ | [150] |
| Гексан | 0.8681 | $1.876\cdot10^{16}$ | 0.0181 | $5.54\cdot10^{14}$ | [150] |
| Гептан | 0.9013 | $1.868\cdot10^{16}$ | 0.0227 | $5.54\cdot10^{14}$ | [150] |
| Бензол | 1.1743 | $1.285\cdot10^{16}$ | 0.1107 | $5.774\cdot10^{14}$ | [151] |

Параметры для трех-осцилляторной модели спектра воды были взяты из [82]:

Таблица 2.2 Данные по силам осцилляторов и характерным частотам в УФ, ИК и микроволновом диапазоне для воды

| | $C_{UV}$ | $\omega_{UV}$ | $C_{IR}$ | $\omega_{IR}$ | $C_{MV}$ | $\omega_{MV}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Вода | 0.754 | $1.858\cdot10^{16}$ | 3.846 | $9.70\cdot10^{13}$ | 74.61 | $1.088\cdot10^{11}$ |

Исследование воды, адсорбированной на поверхности, методом атомно-силовой микроскопии [152] дает оценку толщины адсорбированного монослоя в 0.26 нм. Учитывая, что

одна из связей OH перпендикулярна поверхности, угол между связями 104° и ассоциируя положения диполя с положением атома кислорода молекулы, мы положили величину δ равной 0.208 нм. Величина $z_0$ бралась равной 0.1 нм, что примерно соответствует радиусу иона.

В таблице 2.3 приведены величины вкладов в энергию молекулы воды, адсорбированной на границе пленка пентана/вода, при максимальной мольной доле воды в объемном пентане $3.3 \cdot 10^{-4}$ и толщине пленки 1.14 нм (что, как будет показано ниже, соответствует равновесной толщине пленки, сосуществующей с объемной каплей насыщенного водой пентана) для различных средних радиальных расстояний между зарядами в электролите и диполями в пленке.

Таблица 2.3 Величины различных в энергию молекулы воды при различных радиальных расстояниях $\rho$ между зарядами в электролите и диполями в пленке

| $\rho$, Å | $U_{OH}, kT$ | $U_{lat}, kT$ | $U_{im}^{n}, kT$ | $U_{im}^{p}, kT$ | $U_{q-dip}, kT$ | $U_{vdW}, kT$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | -8.6 | 1.70 | -0.45 | -0.37 | -0.30 | -0.19 |
| 6.66 | -8.6 | 1.54 | -0.45 | -0.37 | 0.013 | -0.19 |
| 10 | -8.6 | 1.54 | -0.45 | -0.37 | 0.014 | -0.19 |

Как и ожидалось, основные вклады в энергию молекулы воды дает водородная связь и латеральное отталкивание между диполями (для мольной доли $3.3 \cdot 10^{-4}$ адсорбционный монослой заполнен на 52%). Вклады $U_{im}^{n}$, $U_{im}^{p}$, $U_{vdW}$ гораздо слабее по величине, но в сумме дают порядка $kT$. Зависящий от расстояния между зарядами и диполями вклад $U_{q-dip}$ оказывается значительно меньше $kT$. Учитывая сильное латеральное отталкивание, а также то, что площадь, приходящаяся на один диполь, в четыре раза меньше площади на один заряд на границе, мы можем пренебречь упорядочиванием диполей в электрическом поле зарядов и считать положения диполей не зависящими от положения зарядов.

### 2.5.7 Изотермы расклинивающего давления углеводородов на воде

На основе уравнений (2.85) и (2.95) были рассчитаны изотермы расклинивающего давления для пленок короткоцепочечных алканов, таких как пентан, гексан и гептан, а также бензола на поверхности воды при нулевой плотности поверхностного заряда и при плотности $\sigma = -50$ мКл $\cdot$ м$^{-2}$, типичной для границы раздела вода/масло [11] (при этом характерное расстояние между поверхностными зарядами получается равным $\rho_0 = 1$ нм). Следует отметить, что плотностью поверхностного заряда можно управлять, меняя $pH$ электролита. Для случаев заряженной границы раздела энергия отдельных молекул воды в пленке зависит от расстояния до ближайшего адсорбированного заряда. Поскольку, как отмечалось в предыдущем разделе, эта

энергия много меньше $kT$, мы можем пренебречь упорядочиванием молекул воды в пленке по отношению к зарядам. В этом случае, среднее радиальное расстояние до ближайшего заряда оказывается равным $^2/_3\,\rho_0$.

Мы рассчитали изотермы расклинивающего давления, а также отдельные вклады, связанные с вандерваальсовым взаимодействием границ, с растворением воды в пленке и с адсорбцией зарядов на границе электролит/неполярная жидкость. Результаты расчетов для максимальных мольных долей воды (пентан - $3.3 \cdot 10^{-4}$, гексан - $5 \cdot 10^{-4}$, гептан - $5 \cdot 10^{-4}$, бензол - $2.5 \cdot 10^{-3}$) представлены на графике 2.10.

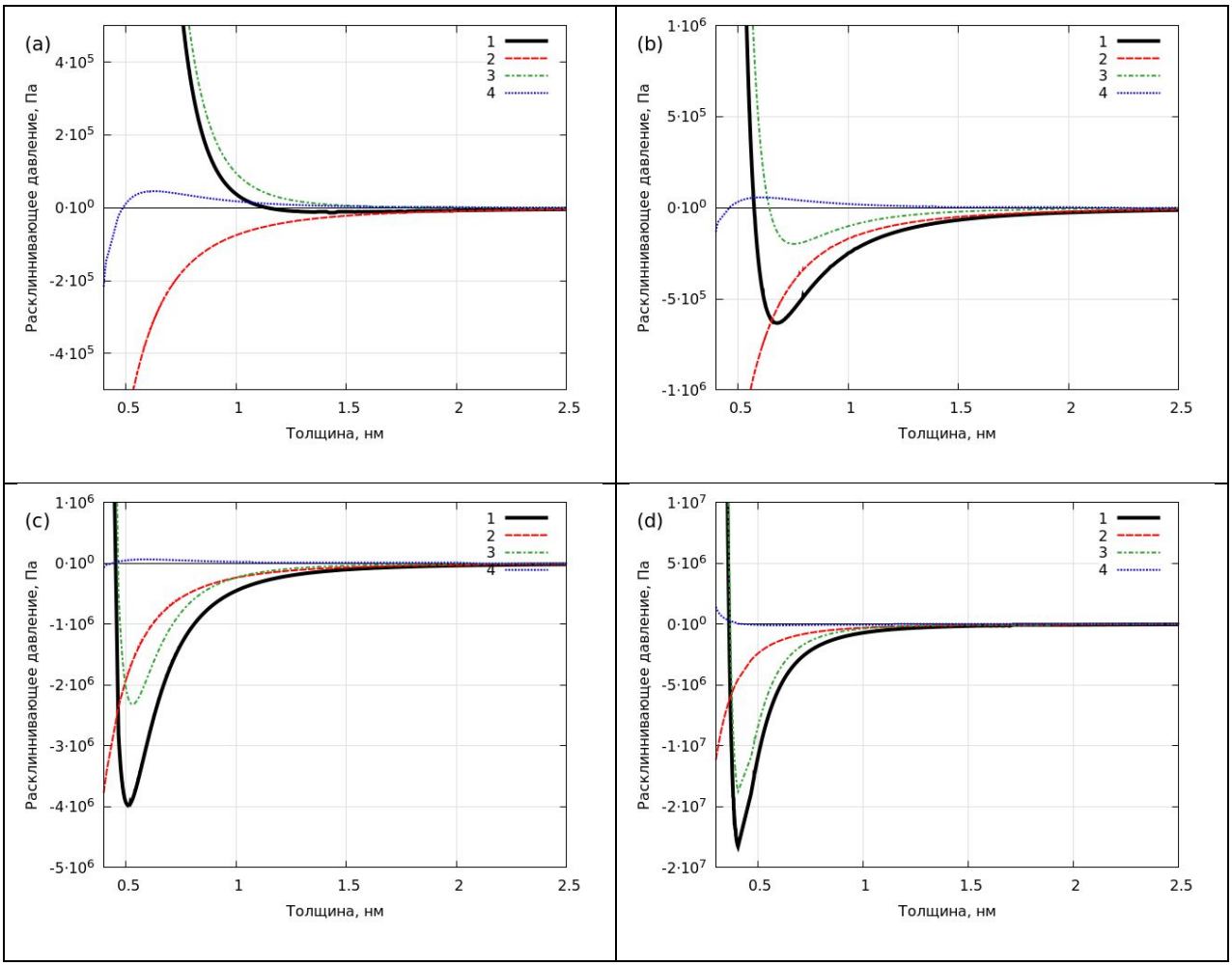



Рисунок. 2.10. Вклады различных взаимодействий в изотерму расклинивающего давления пентана(а), гексана(б), гептана(в) и бензола(г) при максимальной концентрации растворенной воды: 1 – полная изотерма, 2 – вандерваальсово взаимодействие границ, 3 – вклад взаимодействий, связанных с растворенной в пленке водой, 4 – вклад, связанный с адсорбцией зарядов на границу электролит/неполярная жидкость.

Как это следует из результатов расчетов, поведение изотермы расклинивающего давления в основном определяется вандерваальсовыми взаимодействиями границ и силами, связанными с наличием молекул воды в пленке, в то же время вклад, связанный с заряжением межфазной границы, во всем интервале толщин остается весьма малым. На первый взгляд, это весьма неожиданный результат. Учитывая полученные ранее данные [82] об определяющей роли сил изображения типа диполь-изображение диполя при смачивании водной фазы алканами, можно было ожидать, что силы изображения типа заряд-изображение заряда окажут еще большее воздействие на поведение смачивания. Причинами такого результата являются два фактора. Во-первых, основной вклад в энергию взаимодействия заряда со своими изображениями связан с взаимодействием с первым изображением на ближайшей границе. Таким образом, этот независимый от толщины член не дает вклада в расклинивающее давление. В то же время, взаимодействия с изображениями более высокого порядка подавлены сильной поляризацией границы чистая вода/пентан из-за высокого значения диэлектрического контраста ($\sim -0.95$). Следует также отметить, что учет растворимости воды в углеводородах является определяющим для описания поведения системы, т.к. в отсутствие взаимодействий, связанных с молекулами воды в пленке, пленка неустойчива для всех интервалов толщин и концентраций.

## 2.6 Теория немонотонного смачивания воды углеводородами

Смачивание воды неполярными жидкостями и растекание масла на воде имеют не только фундаментальное, но и важное прикладное значение, т.к. количество и площадь нефтяных разливов на поверхности природных водоемов постоянно растут, нанося ущерб экологии.

Экспериментально наблюдаемое установление малого, но конечного угла смачивания жидких алканов на поверхности воды может быть теоретически объяснено на основе макроскопической теории вандерваальсовых сил. Однако, существование экспериментально обнаруженных нанометровых (толщиной порядка нескольких монослоев) смачивающих пленок, находящихся в равновесии с каплями на поверхности воды, противоречит предсказаниям этой теории. Представляло большой интерес применить разработанный нами подход по описанию взаимодействий в тонких пленках неполярных жидкостей для объяснения сосуществования капель алканов с нанометровыми смачивающими пленками, а также для объяснения явления растекания-сжатия капли бензола на воде.

### 2.6.1 Расчет равновесных толщин пленок

На основе расчета изотерм полного расклинивающего давления в пленке становится возможным рассчитать равновесные толщины пленки $h_0$ из условия равновесия капли с капиллярным давлением $P_{capillary}$ и смачивающей пленки с расклинивающим давлением $\Pi$

$$\Pi(h_0) = P_{capillary} \quad (2.98)$$

и условия устойчивости пленки [3]

$$\frac{\partial}{\partial h}\Pi(h_0) < 0. \quad (2.99)$$

Для макроскопических капель жидкости $P_{capillary}$ стремится к нулю. Следует отметить, что уравнение адсорбции Лэнгмюра (2.74) подразумевает, что пленка сосуществует в равновесии с объемной жидкостью с концентрацией воды $N$. При протекании процесса растворения воды в капле неполярной жидкости, такое равновесие может устанавливаться не со всей пленкой. Поэтому мы применяем уравнения (2.98) и (2.99) лишь к той части пленки в окрестности зоны трехфазного контакта, в которой концентрацию молекул воды можно считать равновесной. Поскольку величины равновесных углов смачивания определяются именно сосуществованием линзы и пленки вблизи зоны трехфазного контакта, установление расклинивающего давления в этой части пленки позволит описать поведение смачивания линз углеводородов на воде по мере растворения воды.

Зависимость изотерм расклинивающего давления от концентрации молекул воды в пленке показывает, что равновесная толщина пленки, сосуществующей с объемной каплей, сильно зависит от концентрации воды. Этот результат был ожидаем, поскольку в отсутствие растворенной воды и связанных с ней сил изображения, пленка неустойчива.

Для того, чтобы количественно описать поведение равновесных толщин пленок и краевых углов линзы при изменении концентрации воды в углеводородах, необходимо рассмотреть, как изменение концентрации влияет на изотермы расклинивающего давления (рис. 2.11). Основные вклады в полную изотерму расклинивающего давления $\Pi_{full}$ вносят вандерваальсова компонента расклинивающего давления $\Pi_{vdw}$ и компонента $\Pi_{dipoles}$, определяемая всеми видами взаимодействия молекул воды в пленке друг с другом и с окружающими их средами (рис. 2.11а). При этом $\Pi_{vdw}$ полагается независящей от концентрации воды в пленке в том смысле, что все поправки, связанные с тем, что наличие воды меняет диэлектрические свойства пленки, мы относим к компоненте $\Pi_{dipoles}$.

Зависимость $\Pi_{dipoles}$ от толщины пленки немонотонна и в общем случае характеризуется неоднократной сменой знака при изменении толщины. Поскольку вклад $\Pi_{vdw}$ отрицателен при всех толщинах, для существования устойчивой пленки, т.е. для того чтобы суммарная изотерма расклинивающего давления пересекла ось $\Pi = 0$, требуется наличие у $\Pi_{dipoles}$ ветви в положительной области давлений, которая по абсолютной величине превысит $\Pi_{vdw}$. На рисунке 2.11а показаны изотермы $\Pi_{vdw}$, $\Pi_{dipoles}$ и $\Pi_{full}$ для бензола для минимальной мольной доли воды ($2.25 \cdot 10^{-7}$), при которой возможно существование пленки. Увеличение количества адсорбированной воды, с одной стороны, приводит к увеличению по абсолютной величине избыточной энергии на единицу площади и, как следствие, вклада $\Pi_{dipoles}$. С другой стороны, уменьшение расстояния между молекулами воды приводит к увеличению латерального отталкивания диполей друг от друга, что при высоких заполнениях адсорбционного монослоя значительно уменьшает удельную избыточную энергию и приводит к «короткодействию» стабилизирующего эффекта компоненты $\Pi_{dipoles}$, т.е. смещению положительной ветви в область меньших толщин. Для малых концентраций, где доминирует первый фактор, увеличение количества воды, адсорбированной в пленке, приводит к более устойчивым пленкам и с увеличением концентрации толщина равновесной смачивающей пленки быстро растет. При более высоких концентрациях все большую роль в поведении изотермы расклинивающего давления начинает играть второй фактор, рост толщины пленки замедляется и дальнейшее увеличение количества адсорбированной воды приводит к смещению области устойчивости пленки в сторону меньших толщин.

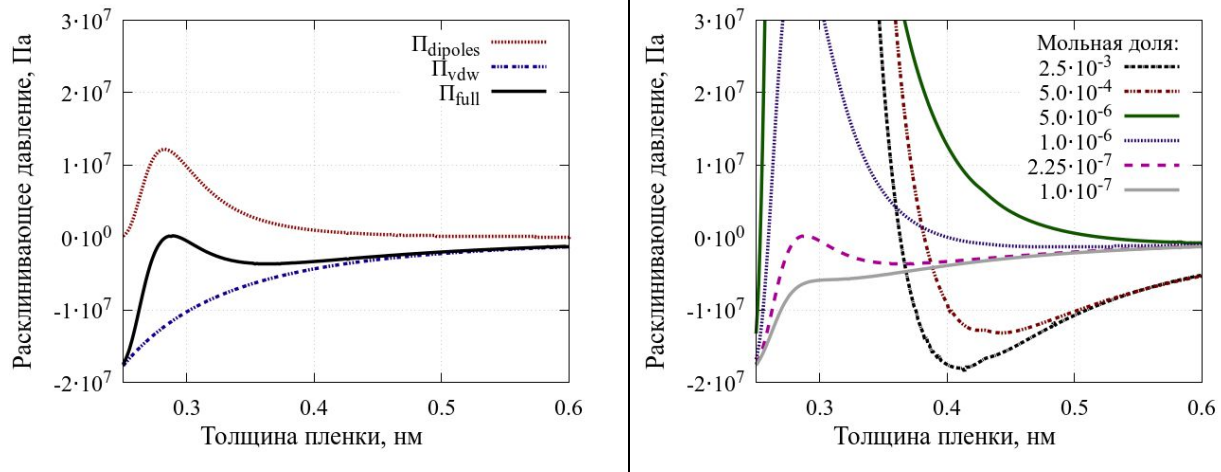



Рисунок 2.11. Изотермы расклинивающего давления, а также отдельных компонент для бензола при мольной доле воды $2.25 \cdot 10^{-7}$ (а) и при различных мольных долях воды (б).

Как видно из результатов расчетов (см. рис. 2.12), в ряду пентан-гептан минимальная концентрация воды, при которой возможно существование устойчивой пленки, возрастает с длиной углеводорода. При этом нами обнаружено, что зависимость толщины пленки от концентрации немонотонна, как в случае с короткоцепочечными алканами, так и с бензолом. Эта зависимость проходит через максимум при мольных долях воды порядка $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$.

Следует отметить, что для всех случаев, кроме пентана, толщины пленок становятся сравнимы с размером молекул, таким образом в данном случае идет не о точном значении толщины вдоль всей протяженности пленки, а об эффективной средней толщине.

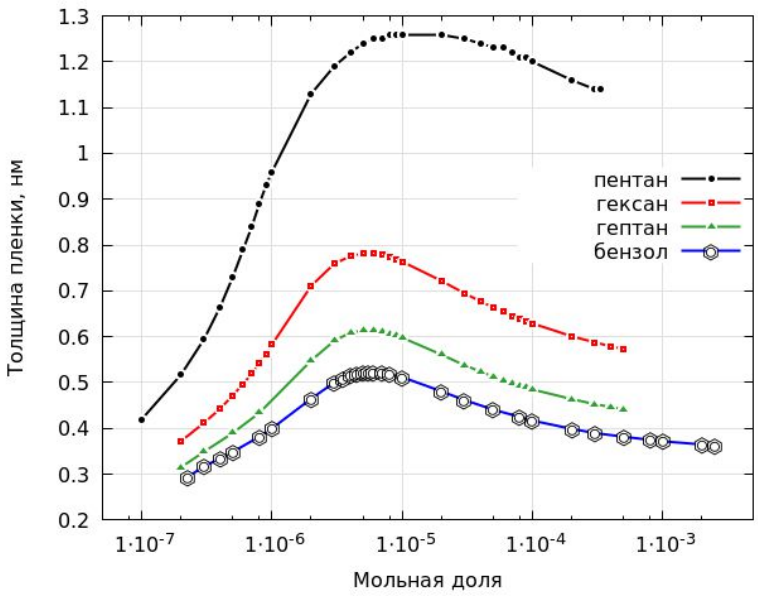



Рисунок 2.12. Зависимость равновесных толщин пленок углеводородов (пентана, гексана, гептана и бензола), сосуществующих с объемной каплей, от мольной доли растворенной в капле углеводорода воды.

Чрезвычайно сильная зависимость расклинивающего давления и толщины пленки от малых изменений концентраций воды в объеме углеводородной жидкости становится понятна при рассмотрении зависимости от концентрации степени заполнения адсорбционного монослоя молекулами воды в пленке углеводорода, представленной на графике 2.13. Так, несмотря на то, что даже максимальные объемные концентрации воды в алканах и бензоле весьма малы по

абсолютной величине, в пленке, сосуществующей с каплей углеводорода, концентрации воды существенно выше и наблюдаются высокие доли заполнения адсорбционного монослоя.

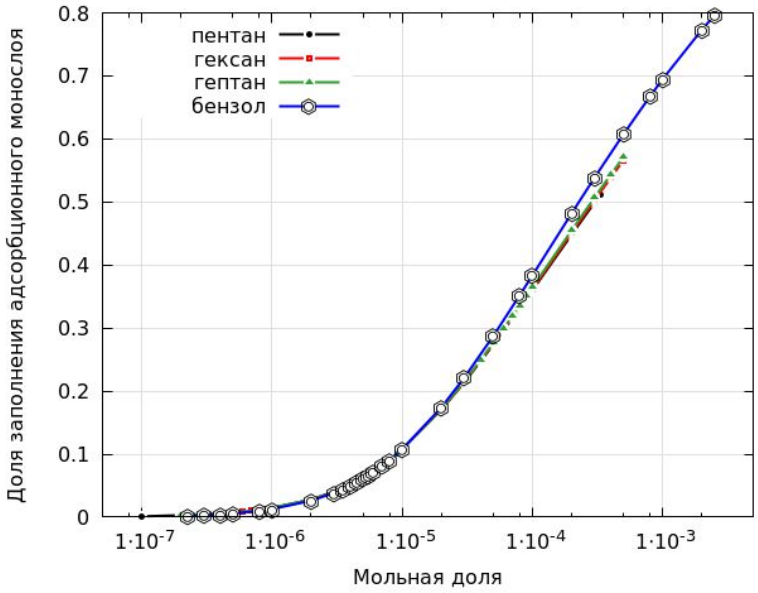



Рисунок 2.13. Зависимость степени заполнения адсорбционного монослоя воды при равновесной толщине пленки углеводородов, сосуществующих с объемной каплей, от мольной доли воды, растворенной в капле углеводорода.

### 2.6.2 Расчет равновесных углов смачивания одной жидкости на поверхности другой

Рассмотрим систему из двух ограниченно растворимых друг в друге жидкостей, где капля одной жидкости помещена на поверхность другой. При этом капля более легкой жидкости сосуществует со своей смачивающей пленкой, как показано на рисунке 2.14.

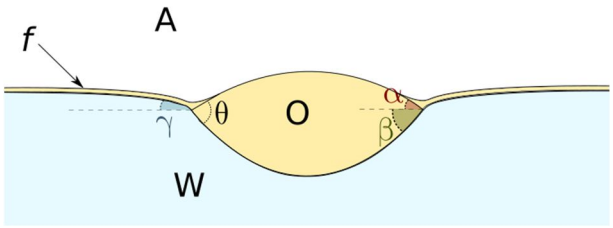



Рисунок 2.14. Модель системы из двух ограниченно растворимых друг в друге жидкостей, где капля одной жидкости помещена на поверхность другой.

Рассмотрим баланс сил по вертикали и горизонтали для точки в окрестности зоны трехфазного контакта:

$$\begin{cases} \sigma_f \cos\gamma = \sigma_{OA}\cos\alpha + \sigma_{WO}\cos\beta \\ \sigma_f \sin\gamma = \sigma_{WO}\sin\beta - \sigma_{OA}\sin\alpha \end{cases}, \quad (2.100)$$

где $\sigma_f, \sigma_{OA}, \sigma_{WO}$ – натяжение пленки, поверхностные энергии границы раздела углеводород/воздух и границы раздела углеводород/электролит, соответственно, а обозначение углов показано на рисунке 2.14. Из системы (2.100) легко получить, что:

$$\cos(\alpha+\beta) = \cos\theta = \frac{\sigma_f^{\,2} - \sigma_{OA}^{\,2} - \sigma_{WO}^{\,2}}{2\sigma_{OA}\sigma_{WO}}. \quad (2.101)$$

В дальнейшем мы будем называть угол $\theta = \alpha + \beta$ краевым углом линзы.

Таким образом, в то время, как углы $\alpha, \beta$ и $\gamma$ в общем случае зависят от размера капли, краевой угол линзы зависит исключительно от соотношения поверхностных энергий. В то время как $\sigma_{OA}, \sigma_{WO}$ являются хорошо определенными величинами, величину $\sigma_f$ чрезвычайно сложно измерить в эксперименте, тем более для разных объемных концентраций воды.

Для расчета $\sigma_f$ из поверхностных натяжений жидкостей и расклинивающего давления пленки в плоскопараллельных прослойках обычно используется подход Дерягина [3]. Однако, для капли одной жидкости на поверхности другой жидкости форма зоны трехфазного контакта определяется соотношением поверхностных натяжений, расклинивающего давления и гравитации и, в общем случае, искривлена. Тем не менее, для нашей системы, в случае макроскопических капель, радиусы кривизн зоны трехфазного контакта велики по сравнению с равновесной толщиной пленки. Как показано в [153] для таких систем с точностью до членов порядка $h_0/R$ ( $R$–радиус кривизны) выполняется уравнение, аналогичное уравнению теории Дерягина-Фрумкина:

$$\sigma_f = \sigma_{WO} + \sigma_{OA} + \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)dh. \quad (2.102)$$

Важно отметить, что выведенное здесь соотношение (2.101) совместно с (2.102) очень полезно для оценки применимости широко используемого в литературе правила Антонова. Сформулированное в 1907 году эмпирическое правило Антонова говорит, что «межфазное

натяжение жидкость/жидкость равно или практически равно разнице между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей» [154], т.е.:

| | |
|---|---|
| $\sigma_{12} = \sigma_{2A} - \sigma_{1A}$, | (2.103) |

В то время, как это правило хорошо работает для широкого класса жидкостей, существуют многочисленные свидетельства о его нарушении для некоторых систем [155].

Если в уравнении (2.102) положить масло жидкостью типа 1 (индекс О заменится на 1), воду жидкостью типа 2 (индекс W заменится на 2), и учесть, что в случае насыщения жидкости 2 жидкостью 1, $\sigma_f = \sigma_{1A}$ имеем:

| | |
|---|---|
| $\sigma_{12} = \sigma_{2A} - \sigma_{1A} - \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh$, | (2.104) |

Из уравнения (2.104) следует, что выполнение правила Антонова определяется величиной интеграла от расклинивающего давления по толщине: чем меньше этот интеграл, тем точнее выполняется правило Антонова. В то же время, из уравнения (2.101) следует, что малость величины избыточной энергии легко определяется из эксперимента по малости краевого угла линзы. Таким образом, для жидкостей, которые демонстрируют полное смачивание или малые краевые углы линз, правило Антонова должно выполняться с хорошей точностью.

С использованием уравнений (2.102) и (2.101) нами было получено соотношение для расчета угла линзы верхней жидкости на поверхности нижней жидкости на основе изотерм расклинивающего давления:

| | |
|---|---|
| $\cos\theta = 1 + \frac{\left[\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh\right]^2 + 2\left[\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh\right](\sigma_{OA} + \sigma_{WO})}{2\sigma_{OA}\sigma_{WO}}$. | (2.105) |

Используя выражение для $\Pi(h)$, полученное в предыдущем разделе, мы с помощью уравнения (2.105) рассчитали зависимости краевого угла линзы от концентрации воды в объеме некоторых углеводородов (рисунок 2.15). Мы видим, что, как и в случае с зависимостями равновесных толщин пленок от концентрации воды, краевой угол линзы меняется немонотонно по мере растворения воды. В то время, как наибольшее по амплитуде изменение равновесных

толщин пленок наблюдается у пентана, а наименьшее у бензола, для краевых углов линзы ситуация обратная: изменение краевого угла линзы у пентана минимальное, а у бензола максимальное из изученных систем.

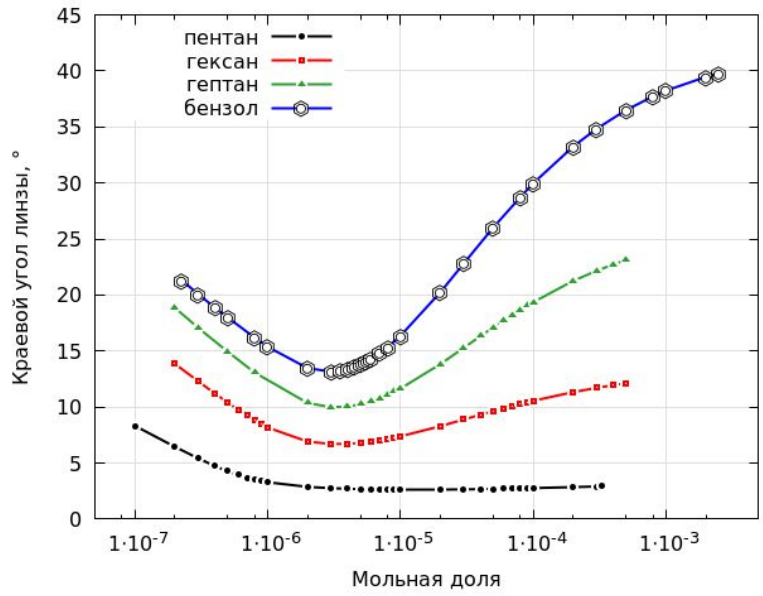



Рисунок 2.15. Зависимость краевых углов линз углеводородов (пентана, гексана, гептана и бензола) на воде от мольной доли растворенной в линзе углеводорода воды.

Предложенный выше подход по анализу поведения линз углеводородов на поверхности воды с учетом отличной от нуля растворимости воды в маслах позволяет впервые дать качественное и количественное описание явления немонотонного смачивания воды бензолом.

Действительно, после помещения капли чистого бензола на поверхность воды начинается процесс растворения воды, что приводит к изменению равновесных толщин пленок и краевого угла линзы. В свою очередь, изменение краевого угла, при условии постоянства объема капли в насыщенной атмосфере, влечет за собой изменение радиуса линзы, которое более полувека назад было описано Харкинсом с использованием полуэмпирических коэффициентов растекания [156].

На графике 2.16 показана зависимость радиуса линзы от концентрации воды в ней, при условии, что начальный радиус взят за единицу.

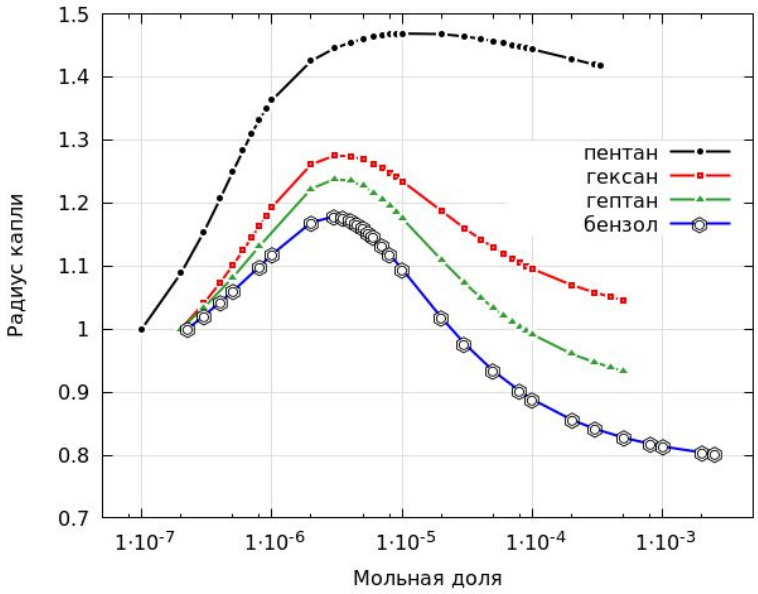



Рисунок 2.16. Зависимость радиуса линз углеводородов (пентана, гексана, гептана и бензола) постоянного объема на воде от мольной доли растворенной в линзе углеводорода воды.

Становится понятно, почему явление немонотонного смачивания было обнаружено в случае бензола и не наблюдалось для других углеводородов. На самом деле немонотонное поведение характерно для всех исследованных нами жидкостей, а именно пентана, гексана, гептана и бензола. Однако для бензола отношение между максимальным и конечным значениями радиуса линзы является наибольшим и, следовательно, наиболее достоверно детектируемым в эксперименте.

## 2.7 Выводы

Таким образом, мы исследовали поверхностные силы, которые возникают в системе, содержащей пленку неполярного углеводорода на поверхности водного электролита, с учетом растворения воды в углеводороде и заряжения поверхности раздела углеводород/электролит. В частности, были исследованы взаимодействия адсорбированных на границу электролит/неполярная пленка зарядов с поляризованными границами, друг с другом, а также с молекулами растворенной в пленке воды. Предложенная итеративная схема расчета величин адсорбции и энергии адсорбированных в пленке молекул воды позволила учесть взаимное влияние среднего расстояния между молекулами и энергии их взаимодействия и рассчитать самосогласованную избыточную энергию и расклинивающее давление пленки.

Было показано, что вандерваальсовы взаимодействия не могут объяснить существование нанометровых пленок, однако, учет сил изображения, которые стабилизируют систему, позволяет корректно описать систему сосуществующих углеводородных линз и пленок на поверхности воды [157-160]. Анализ изотерм расклинивающего давления пленок в ряду пентан-гептан показывает важную роль диэлектрических параметров для углеводородных жидкостей в поведении системы, что приводит к значительным различиям в равновесных толщинах пленок исследованных алканов.

Предложенный нами метод по расчету равновесных углов линзы углеводородов на воде позволяет на основе поверхностных энергий и избыточной энергии пленки охарактеризовать смачивание в рассматриваемых системах. Анализ связи между расклинивающим давлением пленки, краевыми углами линз и поверхностными энергиями показал, что выполнимость правила Антонова можно определить из поведения смачивания.

Кроме того, с использованием этого подхода мы качественно и количественно описали явление растекания-сжатия капель бензола на поверхности воды. Было показано, что аналогичное поведение характерно для капель гептана и гексана.

# Глава 3. Вандерваальсовы взаимодействия между наночастицами с учетом их дискретного строения

## 3.1 Введение

Вандерваальсовы силы носят универсальный характер и действуют между телами любой природы: отдельными атомами, молекулами или конденсированными частицами [23, 24]. Источником этих сил являются флуктуации электромагнитного поля отдельных атомов, которые складываются во флуктуирующее электромагнитное поле тела. Вандерваальсово взаимодействие играет важную роль во многих физических, химических и биологических процессах, таких как агрегация, адгезия, адсорбция или смачивание. В последнее время, в связи с бурным развитием нанотехнологий, интерес к корректному расчету вандерваальсовых сил в наноразмерных системах значительно возрос [136, 161-166].

Различные подходы к расчету вандерваальсовых взаимодействий между наночастицами были предложены Брэдли [167] и Гамакером [15] на основе теории Лондона для взаимодействующих атомов [168], Аксильродом, Теллером [39] и Муто [40], Казимиром и Польдером [16, 17], Ренне, Нижбуром [56] и Лукасом [169], а также Эмигом [65] и Родригезом [64]. Кроме того, для наносистем, в которых приближения макроскопической теории можно считать корректными, для расчета сил Ван-дер-Ваальса можно использовать теорию ДЛП [19].

В макроскопическом подходе энергия взаимодействия тел рассчитывается как энергия взаимодействия флуктуирующих электромагнитных полей тел, разделенных прослойкой конденсированной среды, газовой фазы или вакуума. Однако, такое рассмотрение накладывает ряд условий. В частности, теория была выведена в приближении плоскопараллельной прослойки, ширина которой должна быть много больше межатомных расстояний. Кроме того, тела в макроскопической теории считаются однородными и полубесконечными. Поэтому применять макроскопические подходы для наносистем, где на первый план выходят краевые эффекты, особенности формы и взаимное расположение тел, следует с большой осторожностью.

В то же время, хотя микроскопические подходы учитывают дискретное строение материи и позволяют менять конфигурацию систем вплоть до положения отдельных атомов, существует ряд трудностей, мешающих применению этого подхода для реальных систем. В первых работах, основанных на применении микроскопического подхода [15, 167], полная энергия взаимодействия получалась прямым суммированием энергий взаимодействий всех пар молекул. Такое рассмотрение полностью пренебрегает вкладом многотельных взаимодействий, что корректно только в применении к сильно разреженным фазам. Для обобщения метода на системы

конденсированных диэлектриков Аксильрод и Теллер [54], а также независимо от них Муто [55], рассчитали поправки на трехтельные взаимодействия. Позднее этот подход был обобщен Ренне и Нижбуром для учета всех многотельных взаимодействий [56] и разработанный ими метод получил название метода связанных осциллирующих диполей (coupled fluctuated dipole method, CFDM). Недостатком это метода является высокая вычислительная трудоемкость. Лукасом была предложена модификация CFDM [169], позднее получившая название TCFDM [170], которая позволяет рассчитывать энергию однокомпонентных систем с существенно меньшими затратами вычислительных ресурсов.

Для расчета систем с высокой поляризуемостью, в том числе содержащих проводники, Казимиром [16] и Польдером [17] был разработан подход на основе расчета энергии электромагнитного поля в зазоре между телами. Этот подход, однако требовал, чтобы тела в системе имели достаточно простую геометрию, что затрудняло его использование для сложных наносистем. Развитие этого метода было предложено Эмигом [65] и Родригезом [64], где за счет разбиения поверхности тел на полигоны удается свести задачу нахождения энергии взаимодействия частиц и тензора энергии-импульса электромагнитного поля к ряду задач по вычислению матриц рассеяния. Хотя этот подход может быть применен к более широкому набору геометрий системы по сравнению с подходом Казимира-Польдера и макроскопическим подходом, он, в качестве входных параметров, требует диэлектрические свойства тел, которые в случае наночастиц чрезвычайно сложно определить из эксперимента.

Напротив, CFDM и TCFDM позволяют рассчитать энергию взаимодействия частиц исходя из поляризуемости отдельных молекул, при этом различия в свойствах приповерхностных и объемных слоев, а также изменение свойств в пространственно ограниченных системах учитывается автоматически. В последние два десятилетия эти методы вызвали значительный интерес в связи с возросшими вычислительными способностями современных суперкомпьютерных кластеров. Особое внимание было уделено вкладу многотельных взаимодействий в общую энергию взаимодействия, поскольку это позволяло оценить точность используемых ранее подходов Гамакера и Аксильрода-Теллера-Муто. Так, Дончевым [162] была исследована доля многотельных поправок в энергии многотельных взаимодействий на единицу объема для разных типов кристаллических решеток, а также поправки к энергии сольватации. Научной группой Кима и Кола была исследована роль поляризуемости единицы объема [135] и показано, что многотельные поправки особенно важны для анизотропных систем [171]. Для таких систем многотельные взаимодействия даже могут приводить к «поляризационной катастрофе» для цепочек взаимодействующих частиц [172], т.е. к ситуации, когда для сильнополяризуемых веществ модель идеальных осцилляторов перестает адекватно описывать

поляризацию и ряд многотельных поправок к энергии взаимодействия расходится. Кроме того, с использованием CFDM подхода были рассчитаны мультипольные моменты нанокластеров [67], что в дальнейшем позволило рассчитать энергию взаимодействия таких нанокластеров в полностью запаздывающем режиме с учетом квадрупольных, октупольных и поправок более высокого порядка [161].

Также было показано, что метод связанных осциллирующих диполей может быть использован для оценки энергии взаимодействия частиц с высокой поляризуемостью. Так, группа Кима и Кола рассчитала энергию взаимодействия металлических цилиндров [173], а Штоган и Вудс применили [163] этот подход для расчета взаимодействия углеродных наночастиц, в частности, углеродных нанотрубок и листов графена.

Многочисленные работы с применением микроскопических методов учитывающих многотельные поправки не коснулись детального рассмотрения большого количества эффектов характерных для взаимодействующих наночастиц. Поэтому в данной главе мы подробно остановимся на применении метода CFDM для оценки влияния специфической геометрии наночастиц, их взаимного расположения и размера на особенности вандерваальсовых сил между частицами. Кроме того, проведенный детальный анализ позволил нам оценить область толщин зазоров между частицами, для которых расчеты по макроскопической теории позволяют получить физически разумный результат.

## 3.2 Метод связанных осциллирующих диполей

Для корректного расчета вандерваальсовых сил в системах, где характерные размеры и радиусы кривизны сравнимы с межатомными расстояниями, мы использовали метод связанных флуктуирующих диполей (CFDM), разработанный Ренне и Нижбуром [56] и улучшенный Лукасом [169]. В этом методе каждый компонент в рассматриваемой системе (например, наночастица) представляется совокупностью элементарных ячеек, каждая из которых может быть ассоциирована с отдельным атомом, молекулой или группой атомов в зависимости от физических особенностей системы.

Для расчета энергии взаимодействия между компонентами системы каждая элементарная ячейка рассматривается как трехмерный гармонический осциллятор с массой $m_i$ и частотой $\omega_i$. Равновесное положение осциллятора совпадает с центром ячейки. Каждая ячейка также характеризуется мгновенным дипольным моментом $p_i = \alpha_{iE}(x_i)$, определяемым зависящей от частоты поляризуемостью $\alpha_i$, и локальным электромагнитным полем $E(x_i)$, индуцированным всеми остальными диполями.

В пределе незапаздывающих взаимодействий CFDM гамильтониан системы, содержащей N ячеек, может быть записан как

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2 \nabla_{\xi_i}^2}{2m_i} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i \omega_{i0}^2 \xi_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i \left(\omega_i^2 - \omega_{i0}^2\right)\xi_i^2 + \sum_{i>j=1}^{N} p_i T_{ij} p_j \qquad (3.1)$$

Здесь $\xi_i$ – отклонение осциллятора от равновесного положения, $\omega_{i0}$ - собственная частота *i*-й ячейки в изолированном состоянии, $\overline{p}_i$ и $\overline{p}_j$ - дипольные моменты ячеек, а $T_{ij}$ представляет собой матрицу диполь-дипольного взаимодействия.

$$\begin{aligned} &\overline{p}_k = e\overline{\xi}_k = \omega_k \sqrt{\alpha_k m_k}\,\overline{\xi} \qquad k \in \{i, j\} \\ &T_{ij}^{\chi\phi} = \left(\delta^{\chi\phi} - 3 r_{ij}^{\chi} r_{ij}^{\phi} / r_{ij}^2\right) / r_{ij}^3 \end{aligned}, \qquad (3.2)$$

где $r_{ij}$ – вектор, связывающий равновесные положения *i*-той и *j*-той ячеек, $\alpha_k = e^2 / \left(m_i \omega_i^2\right)$– поляризуемость *k*-той ячейки.

Последние два члена в гамильтониане связаны с энергией взаимодействия всех ячеек в системе. Два метода были разработаны для расчета этой энергии. Первый метод, предложенный Ренне и Нижбуром [56], основан на вычислении собственных частот всей системы осцилляторов. Суммирование энергий всех мод колебаний будет содержать как собственную энергию осцилляторов, так и энергию взаимодействия. Основываясь на работе Ренне и Нижбура, Лукас [169] предложил метод, который позволяет прямо рассчитывать энергию взаимодействия для систем, которые могут быть представлены в виде совокупности одинаковых осцилляторов. В этом методе энергия, связанная с взаимодействием в системе, рассчитывается как сумма ряда:

$$U = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \sum_{n=1}^{\infty} a_n Tr\left(A^{n+1}\right), \quad a_n = (-1)^n \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}(n+1)!}, \qquad (3.3)$$

где $A$ - модифицированная матрица взаимодействия:

$$A_{ii} = 0; \quad A_{ij} = \sqrt{\alpha_i \alpha_j}\, T_{ij}; i \neq j, \qquad (3.4)$$

а $\omega_0$ - собственная частота невозмущенных осцилляторов.

В уравнении (3.3) *n*-й член ряда связан с вкладом *n*-тельного взаимодействия в полную энергию. Этот метод позволяет одновременно рассчитывать, как полную энергию, так и вклады каждого порядка взаимодействия. Как было показано Лукасом, ряд (3.3) сходится для систем с объемной поляризуемостью меньше $3/8\pi$. Для значений поляризуемости систем, исследованных нами, этот ряд сходится довольно быстро. Количество членов ряда, требующееся для получения

более 99.99% точности, зависит от геометрии системы и не превышает 20 членов для всех рассмотренных ниже систем.

## 3.3 Взаимодействие наночастиц различных форм и размеров

Величина энергии, рассчитанная методом Лукаса, соответствует энергии вандерваальсова взаимодействия всех элементарных ячеек в системе. В то же время, нас интересует энергия взаимодействия частиц. По определению, это энергия по перемещению частиц из бесконечно удаленного состояния в конкретную конфигурацию системы. Мы рассчитываем эту энергию в виде:

| | |
|---|---|
| $U_{\text{inter}} = U_{12} - U_2 - U_2$ | (3.5) |

Здесь $U_{12}, U_1, U_2$ – энергии, рассчитанные, как суммы ряда (3.5) для систем, содержащих две частицы в заданной конфигурации, изолированную первую частицу и изолированную вторую частицу, соответственно.

Для расчетов, результаты которых будут представлены в этом разделе, в качестве модельной системы был выбран тефлон, для которого вандерваальсово взаимодействие является определяющим. Важно отметить, что при переходе к наночастицам из других материалов конкретные величины энергий взаимодействий могут измениться. Однако, ключевые особенности поведения систем, которые мы выявили для тефлона, сохранятся и, таким образом, по результатам нашего исследования можно судить о поведении широкого класса систем.

В наших расчетах, за элементарную ячейку, соответствующую единичному трехмерному гармоническому осциллятору, была принята группа (-$C_2F_4$-). Частота осцилляторов, равная $\omega = 1.702 \cdot 10^{16}$ была взята из работы [147], а поляризуемость $\alpha = 3.608 \cdot 10^{-3}$ нм$^3$ была рассчитана с помощью уравнения Клаузиуса — Моссотти из показателя преломления [147].

Параметр решетки $\ell$=0.423 нм, рассчитывался из плотности. Величины зазоров и расстояния на графиках указаны в единицах $\ell$. Характерной величиной энергии, сравнение с которой указывает на роль вандерваальсова взаимодействия наночастиц в их поведении, является величина $kT$, поэтому все энергии взаимодействия указаны в единицах $kT$ (при $T$=300°К).

### 3.3.1 Анализ пределов корректности макроскопических аппроксимаций

Макроскопические теории строятся в предположении некоторых допущений относительно взаимодействующих тел и их взаимного расположения. А именно, при расчете взаимодействия через плоскопараллельную прослойку предполагается, что расстояние между

телами много меньше размеров тел, но много больше межатомных расстояний. В случае взаимодействия тел с искривленной поверхностью, при пересчете по методу Дерягина, полагается также, что радиусы кривизны тел существенно превышают радиус действия поверхностных сил. Применение микроскопического подхода, такого как CFDM позволяет оценить границы корректности этих предположений для конкретных наносистем.

В качестве примера исследованных нами систем на рис. 3.1а показана зависимость энергии взаимодействия кубических наночастиц различных размеров от зазора, а на графике 3.1б показана энергия, приходящаяся единицу площади контакта, т.е. энергия взаимодействия, отнесенная к площади грани кубика.

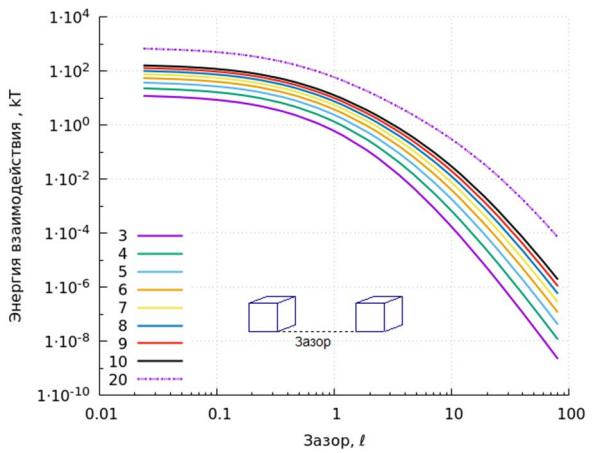



Рисунок 3.1а. Энергии взаимодействия кубических наночастиц различных размеров как функции зазора

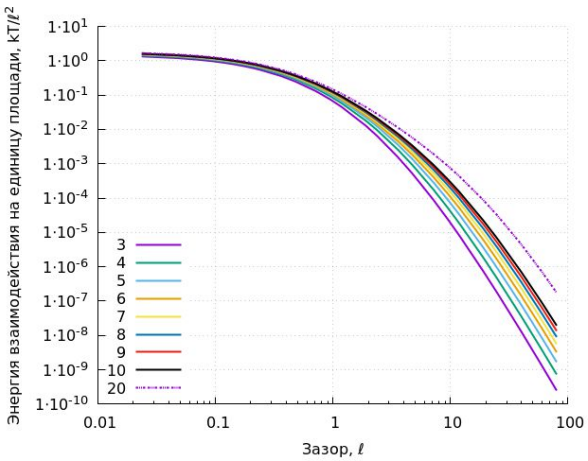



Рисунок 3.1б. Энергии взаимодействия кубических наночастиц различных размеров, приходящаяся на единицу площади контакта зазора

Макроскопическая теория предсказывает, что при выполнении отмеченных выше основных приближений, для энергии взаимодействия частиц с плоскопараллельным зазором должен выполняться закон обратных квадратов: $U \sim 1/h^2$, где $h$ - величина зазора. С другой стороны, для частиц, находящихся на расстоянии много большем, чем размеры частиц, макроскопическая теория предсказывает закон обратных шестых степеней: $U \sim 1/r^6$, где $r$ - расстояние между центрами частиц. Действительно, из графиков 3.1а и 3.1б видно, что для кубиков всех размеров наблюдаются два характерных режима взаимодействия.

Для более наглядного представления, на графиках 3.2а и 3.2б показаны зависимости величин $U \cdot h^2$ приведенные на единицу площади и $U \cdot r^6$ от зазора и расстояния между частицами, соответственно. В таком представлении, область выполнения законов предсказанных

макроскопической теории будет описываться горизонтальным участком кривой. На графике 3.2а для кубиков с ребром 10 $\ell$ и 20 $\ell$ пунктирными линиями показаны интервалы, в которых величина $U \cdot h^2$ отклоняется от максимума менее чем на 10%. Мы видим, что по мере роста размеров кубиков область выполнения закона обратных квадратов также растет, причем этот рост обеспечивается за счет расширения области выполнения закона обратных квадратов в сторону больших зазоров. При этом левая граница области практически не смещается и примерно соответствует толщине одного монослоя. Таким образом, можно заключить, что условие «зазор много больше межмолекулярных расстояний» макроскопической теории достаточно слабое и фактически «много больше» означает, что зазор должен быть больше или равен межмолекулярному расстоянию. В то же время, второе условие, «зазор много меньше размеров тел», является гораздо более строгим и означает что размеры тел должны быть не менее чем в 5 раз больше зазора.

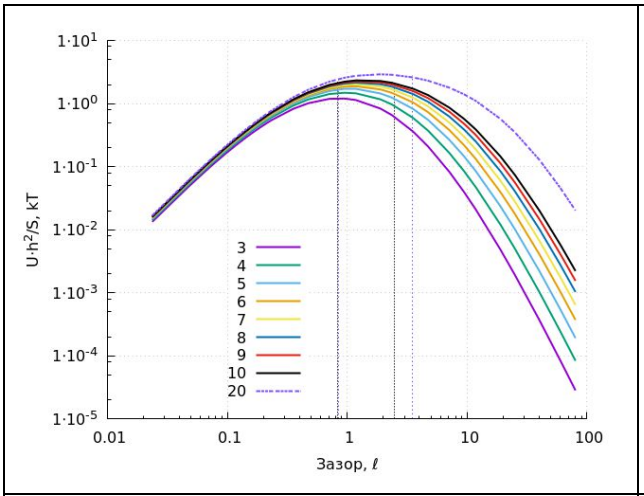



Рисунок 3.2а. Зависимости величины $U \cdot h^2$, приведенной на единицу площади контакта, от зазора

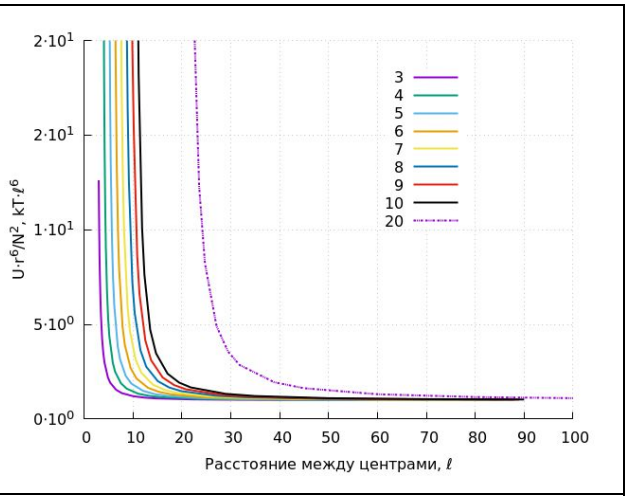



Рисунок 3.2б. Зависимости величины $U \cdot r^6$, приведенной на одну элементарную ячейку, от расстояния между центрами частиц

График 3.2б позволяет проанализировать переход на больших расстояниях к закону обратных шестых степеней. Мы видим, что выход на режим $U \sim 1/r^6$ происходит на расстояниях, в десятки раз превышающих размеры взаимодействующих частиц. При этом для сравнительно больших частиц, с поперечным размером в десятки атомов, выход на режим обратных шестых степеней фактически происходит за пределами незапаздывающей области взаимодействий и, таким образом, применение закона обратных шестых степеней некорректно.

### 3.3.2 Системы со сложной геометрией

Кроме оценки областей корректной применимости законов, предсказываемых макроскопической теорией, используемый нами метод позволил нам выяснить и количественно оценить взаимодействия в системах со сложной геометрией. В последние годы основной интерес исследователей, работающих в области нанотехнологий и науки о наносостоянии вещества, постепенно сдвигается с проблемы синтеза индивидуальных частиц к задаче упорядоченной организации частиц в ансамбли с образованием микро- и макроскопических систем. Это во многом связано с тем обстоятельством, что сегодня в основных направлениях использования наноматериалов, таких как медицинская диагностика, доставка лекарств, создание сенсоров и электронных устройств и т.п., востребованы ансамбли нанообъектов, в которых организация индивидуальных наносоставляющих определяется назначением материала. Одним из самых многообещающих методов организации частиц в ансамбли является самоорганизация индивидуальных частиц под действием поверхностных сил. Возможность использовать самоорганизацию в первую очередь опирается на фундаментальное понимание и инженерное использование взаимодействий между наночастицами.

Точные микроскопические методы расчета вандерваальсовых сил, такие как CFDM и TCFDM, позволяют исследовать возможные процессы самоорганизации частиц с геометрией, приближенной к геометрии реальных систем. Используя метод связанных осциллирующих диполей, мы определили законы изменения энергии вандерваальсовых взаимодействий от зазора между частицами для широкого круга наносистем, важных для практических применений, а также изучили влияние краевых эффектов и взаимной ориентации на взаимодействие.

В этой главе будут представлены результаты исследования модельных систем, содержащих нанонити (вискерсы), чешуйко-подобные наночастицы (монослои), а также кубические частицы с различным взаимным расположением.

#### 3.3.2.1 Взаимодействие наностержней

Аналитические исследования [174, 175] систем скрещенных и параллельных стержней с помощью макроскопического подхода показали, что на зазорах много больших межмолекулярного расстояния энергия взаимодействия пропорциональна $h^{-5}$ и $h^{-6}$, соответственно. Используя TCFDM, мы рассчитали энергию взаимодействия двух наностержней с сечением в виде правильного шестиугольника и длиной в 200 $\ell$ при различных взаимных ориентациях. Анализ полученных результатов показывает, что в соответствии с предсказаниями макроскопической теории в интервале больших толщин энергия взаимодействия скрещенных

стержней убывает медленнее, чем для параллельных. Однако, в области исследованных нами толщин выхода на аналитические законы, полученные в рамках макроскопического подхода, не происходит. Наши расчеты показали, что и на малых расстояниях энергия взаимодействия скрещенных стержней убывает медленнее, чем для параллельных стержней. Так, для зазора порядка $\ell$, энергия вандерваальсова взаимодействия параллельных стержней убывает пропорционально $h^{-3.3}$, а для скрещенных – $h^{-2.7}$. Отметим, что аналитическое рассмотрение взаимодействия стержней в рамках макроскопической теории при малых зазорах некорректно в связи с указанными выше ограничениями теории.

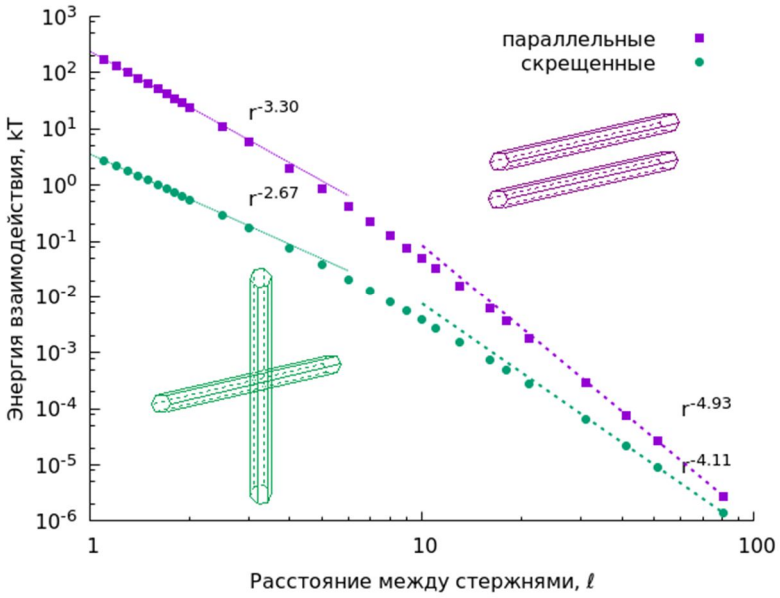



Рисунок 3.3. Энергии взаимодействия скрещенных и параллельных стержней как функция расстояния между центрами *r*

### 3.3.2.2 Кубы с различной ориентацией

Используемый нами микроскопический подход позволил детально проанализировать также влияние взаимной ориентации частиц. На рис. 3.4а отложены зависимости энергии вандерваальсова взаимодействия для кубических частиц с плоскопараллельным зазором и для такого взаимного расположения частиц, когда большие диагонали лежат на одной прямой. Как мы видим, на больших расстояниях влияние взаимной ориентации достаточно мало. Однако, этот фактор становится чрезвычайно важным для зазоров в несколько межатомных расстояний, поскольку энергии при разных ориентациях могут различаться в 2-3 раза. На рис. 3.4б

представлены зависимости энергии взаимодействия кубических частиц размером 8×8×8, находящихся на различных расстояниях, от взаимного угла поворота граней, приведенные к энергии частиц с плоскопараллельной прослойкой. Анализ показывает, что даже на расстоянии, вдвое превышающем размеры частицы, вариация энергии взаимодействия достигает 20%.

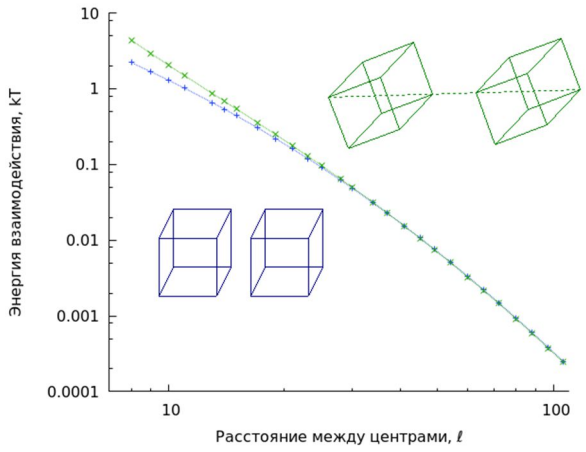



Рисунок 3.4а. Энергии взаимодействия кубических наночастиц с плоскопараллельной прослойкой и с диагоналями, находящимися на одной линии

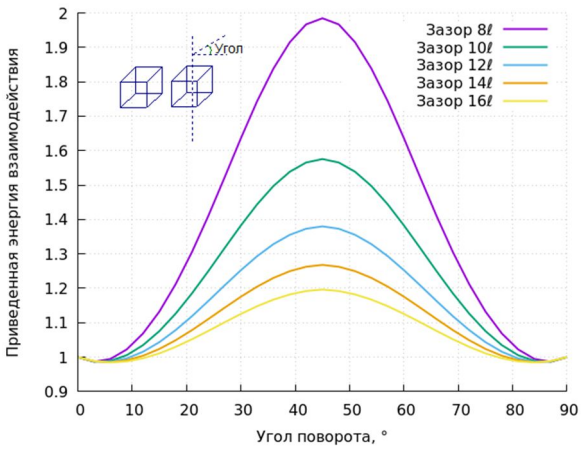



Рисунок 3.4б. Зависимость приведенной энергии кубических наночастиц на различных расстояниях от угла поворота граней.

### 3.3.2.3 Монослой и частица

Другой системой, в которой влияние взаимного расположения велико, является система взаимодействующих монослоя и частицы.

На рис. 3.5 показаны зависимости энергий от зазора для кубической частицы, расположенной над центром пространственно ограниченного монослоя в форме квадрата и над его углом. При этом исследовались системы с различными размерами монослоев, 20×20, 50×50 и 75×75, в то время как размер частицы был выбран равным 4×4×4.

Из представленных данных следует, что при малых зазорах порядка $\ell$ основной вклад во взаимодействие вносят взаимодействия атомов монослоя и лежащих напротив соответствующих атомов частицы. Таким образом, энергия взаимодействия для различных систем на графике 3.5 практически совпадает.

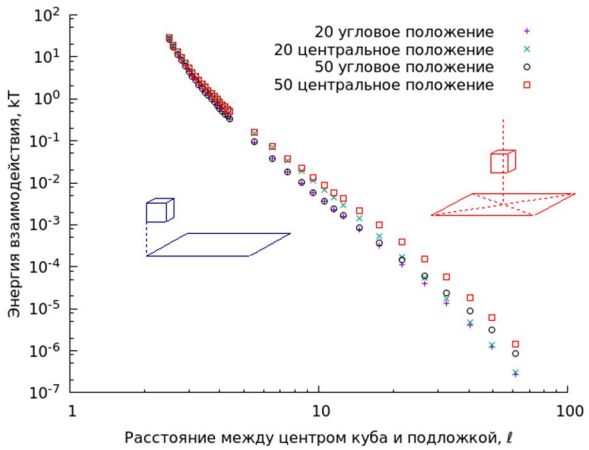



Рисунок 3.5. Зависимость энергии взаимодействия кубической наночастицы и монослоя от расстояния, для различных ориентаций и размеров монослоя

При чуть больших зазорах, область монослоя, взаимодействие с которой дает основной вклад, увеличивается, и проявляется различие для «центральных» и «угловых» систем. При этом, поскольку эта область сравнительна невелика, энергии взаимодействия для монослоев различных размеров практически совпадают и важным является лишь взаимная ориентация частицы и монослоя. Наконец, при зазорах, сравнимых с размером монослоя, выделить ограниченную область в монослое, которая дает наибольший вклад, не представляется возможным и энергии взаимодействия для разных ориентаций сближаются. Основным фактором на этом интервале толщин является размер монослоя.

На графике 3.6 показана зависимость от расстояния для отношения энергий взаимодействия при расположении частицы над центром и над углом монослоя. В рассматриваемой системе это отношение достигает максимума при расстояниях порядка 10-12 параметров решетки. При этом, чем больше размер монослоя, тем сильнее проявляется зависимость от взаимного расположения и энергии могут отличаться в 2-3 раза.

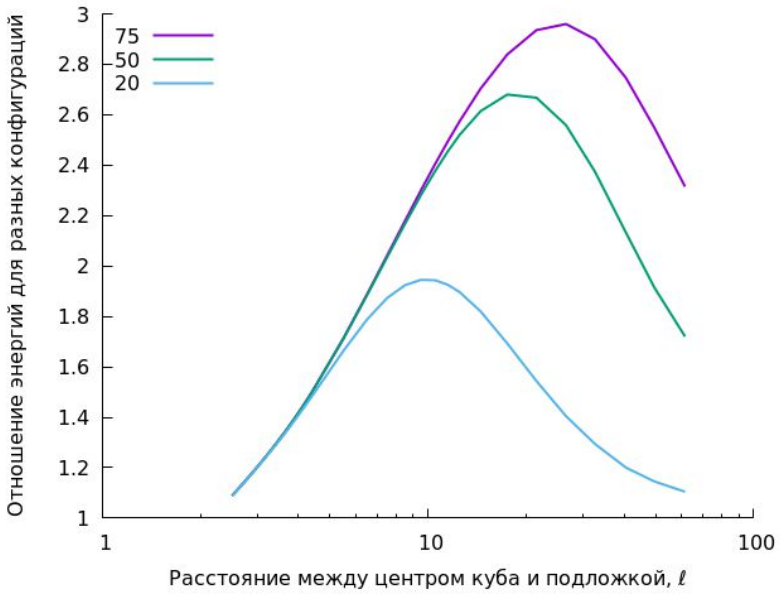



Рисунок 3.6. Зависимость отношения энергий для разных взаимных положений кубической частицы и монослоя от расстояния при различных размерах монослоя

Энергия взаимодействия центрально-симметрично расположенных частицы и монослоя в основном интервале толщин хорошо описывается законом: $U \sim d^{-4.25}$, где $d$ – расстояние между центром частицы и монослоем. Для более наглядного представления, на графике 3.7 показаны зависимости величин $U \cdot d^{4.25}$ от расстояния

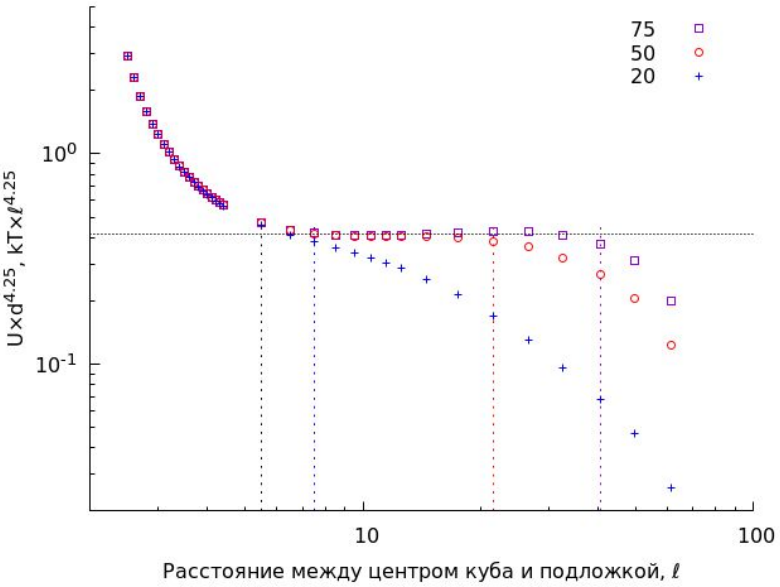



Рисунок 3.7. Зависимости величины $U \cdot d^{4.25}$ от расстояния между центром куба и монослоем для различных размеров монослоя

. В таком представлении, область выполнения закона будет описываться горизонтальным участком кривой. Как следует из результатов, закон начинает описывать энергию

взаимодействия при расстоянии больше $4\ell$ и выполняется вплоть до расстояний вдвое меньших размера монослоя.

#### 3.3.2.4 Монослой и стержень

Аналогичное поведение проявляется в системе взаимодействующих стержня и монослоя. Мы исследовали системы с монослоями размером 40×40 и 80×80, причем стержень располагался над центром монослоя параллельно ему, а его длина совпадала с размерами монослоя. Для этой системы также удается выделить область расстояний для которых наблюдается устойчивое выполнение степенного закона. Так, при расстояниях между центром стержня и подложкой больше $4\ell$ и до расстояний порядка половины длины монослоя выполняется закон $U \sim d^{-4.2}$. На графиках 3.8а и 3.8б показаны зависимости энергии на единицу длины стержня от расстояния, а также зависимость величины $U \cdot d^{4.2}$, соответственно.

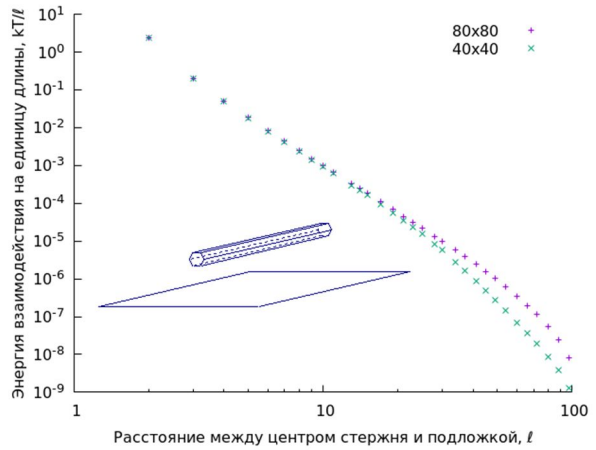



Рисунок 3.8а. Зависимость величины энергии взаимодействия стержня и монослоя от расстояния

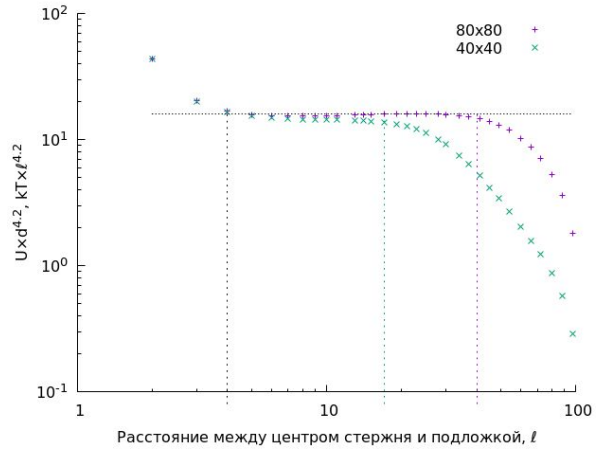



Рисунок 3.8б. Зависимость величины $U \cdot d^{4.2}$ от расстояния между центром стержня и монослоем для различных размеров монослоя

### 3.3.3 Вклады многотельных взаимодействий

Важным преимуществом TCFDM подхода является возможность оценить вклады многотельных взаимодействий, что позволит оценить точность подходов, основанных на учете только парноаддитивных взаимодействий. С другой стороны, рассмотрение неаддитивных поправок дает возможность более детально понять поведение исследуемых систем и объяснить различия в поведении систем для разных веществ.

Наконец, особенности выражений (3.3) и (3.4) позволяют пересчитывать результаты, полученные для одного вещества, для других веществ. Пусть $\widetilde{T}_{ij}^{\chi\phi}$ и $\widetilde{A}_{ij}$ обобщенные матрицы взаимодействия:

$$\widetilde{A}_{ij} = \widetilde{T}_{ij}^{\chi\phi} = \left(\delta^{\chi\phi} - 3r_{ij}^{\chi} r_{ij}^{\phi} / r_{ij}^{2}\right) \cdot \ell^{3} / r_{ij}^{3}, \qquad (3.6)$$

а все различия в свойствах веществ могут быть выражены в безразмерном параметре $\eta = \alpha / \ell^{3}$, тогда энергия взаимодействия (3.3) может быть записана в виде:

$$U = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \sum_{n=1}^{\infty} a_n \eta^{n+1} Tr\left(\widetilde{A}^{n+1}\right) \qquad (3.7)$$

Замена в выражении (3.7) $\eta$ для тефлона, на параметр другого вещества позволит без повторения вычислений следов больших матриц сразу получить энергию взаимодействия всех диполей системы. При этом, при такой замене, изменятся относительные вклады многотельных взаимодействий в полную энергию. Таким образом, анализ неаддитивных поправок, соответствующих отдельным членам многотельных взаимодействий, позволит также понять различия в поведении систем для разных веществ.

На графике 3.9 показана зависимость вклада многотельных взаимодействий (т.е. сумма трехтельных, четырехтельных и поправок более высокого порядка) от зазора между кубиками различных размеров с гранями, ориентированными параллельно друг другу.

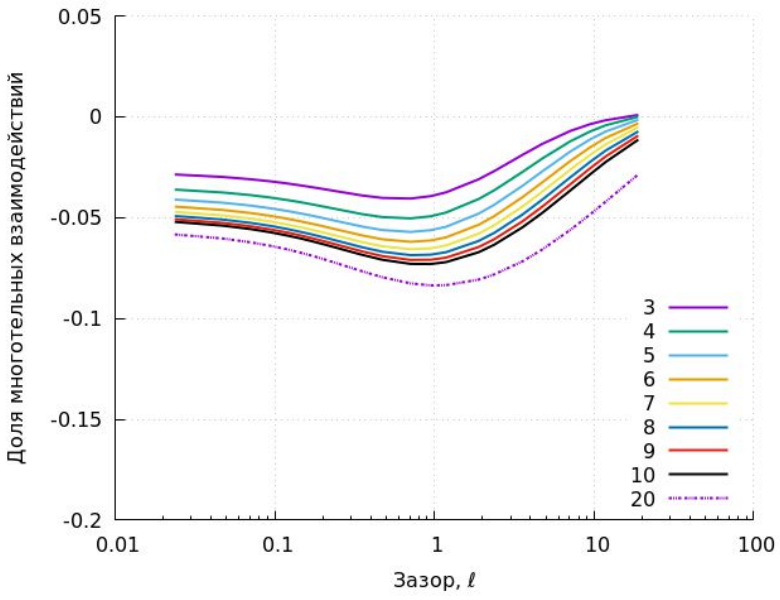



Рисунок 3.9. Вклад многотельных поправок в энергию взаимодействия кубических наночастиц разных размеров как функция от зазора

В данной системе сумма многотельных взаимодействий имеет знак, противоположный знаку парных взаимодействий, и потому ослабляет притяжение между частицами. Влияние неаддитивных поправок меняется немонотонно и максимум ослабления приходится на зазоры порядка одного монослоя, а увеличение размеров частиц приводит к увеличению роли многотельных взаимодействий. Для кубиков размером 20×20×20 вклад многотельных взаимодействий достигает 8%, при этом из наших результатов следует ожидать, что роль многотельных взаимодействий будет возрастать при переходе от наночастиц к частицам больших размеров.

Исследование роли многотельных поправок различных порядков, представленных на графике 3.10, показывает, что эти поправки имеют чередующиеся знаки (для удобства отображения, поправки, имеющие другой знак по сравнению с двухтельными, домножены на $-1$ и показаны пунктиром). При этом трехтельные и четырехтельные поправки доминируют над остальными вкладами и взаимно ослабляют друг друга. На малых расстояниях, тройные взаимодействия оказываются существенно сильнее четырехтельных, однако с ростом зазора ситуация меняется и, поскольку на больших расстояниях тройные вклады падают быстрее, доминирующей становится поправка на четырехтельные взаимодействия.

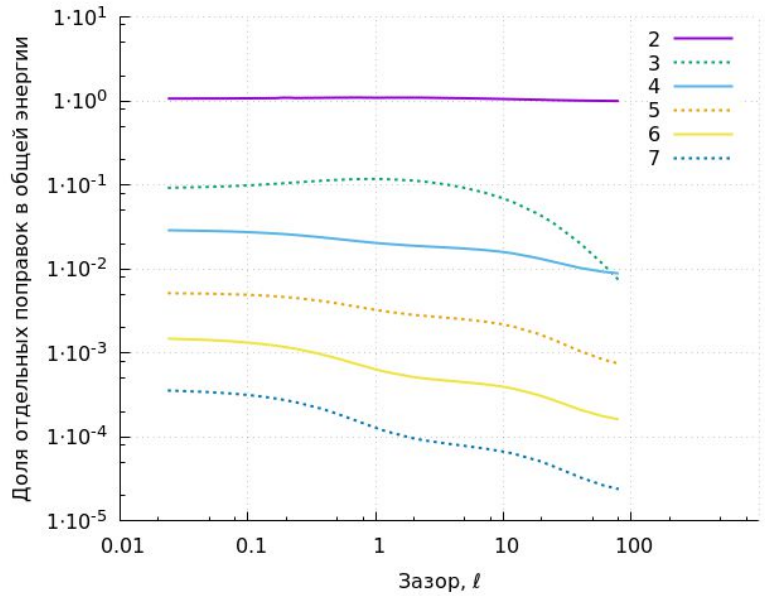



Рисунок 3.10. Вклад отдельных многотельных поправок в энергию взаимодействия кубических наночастиц 20×20×20 с плоскопараллельным зазором. Пунктирные линии отображают поправки, имеющие знак, противоположный знаку двухтельных взаимодействий.

При изменении взаимной ориентации кубических частиц, вклад многотельных взаимодействий также меняется. На рисунке 3.11 показана зависимость вклада неаддитивных

поправок в энергию взаимодействия кубиков 8×8×8 при различных зазорах, как функция от угла взаимной ориентации граней. При этом оказывается, что максимальный эффект от многотельных взаимодействий, а, следовательно, и минимальная энергия взаимодействия, соответствуют параллельной ориентации граней кубиков.

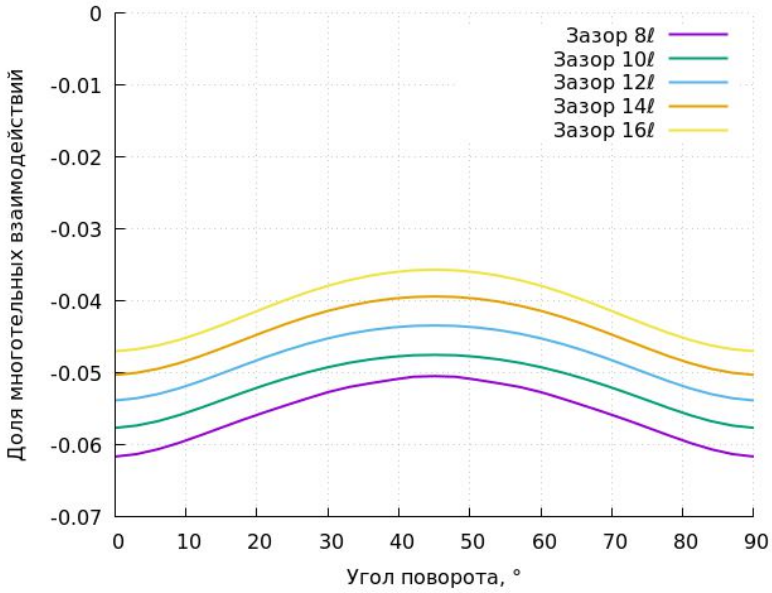



Рисунок 3.11. Вклад многотельных поправок в энергию взаимодействия кубических наночастиц на различных расстояниях как функция от угла взаимного поворота

Для систем со сложной геометрией также характерно немонотонное изменение вклада многотельных поправок с наличием максимумов и минимумов.

Так, для систем скрещенных и параллельных стержней (см. график 3.12) характерен минимум влияния неаддитивных поправок на зазорах порядка $10\ell$. Такое поведение объясняется сближением по абсолютной величине взаимнокомпенсирующих поправок на тройные и четверные взаимодействия, которые в этом интервале толщин имеют минимум и максимум соответственно (см. график 3.11 а и б).

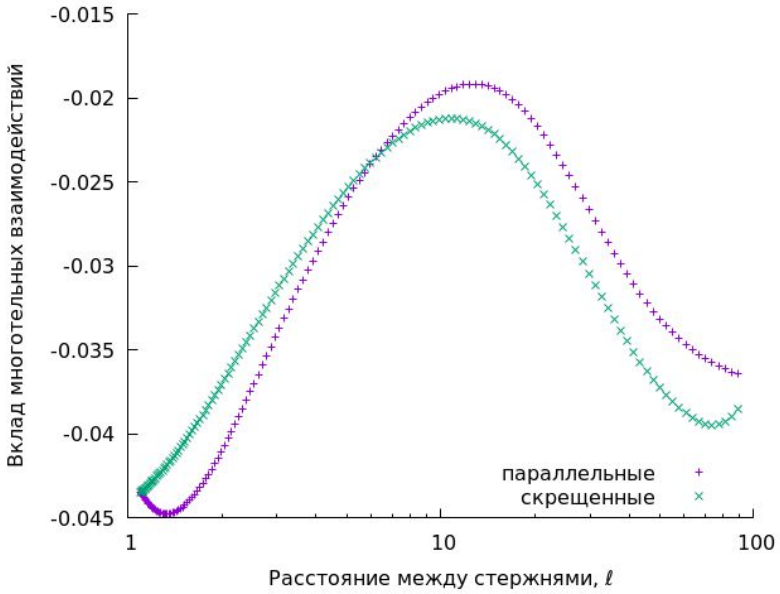



Рисунок 3.12. Вклад многотельных поправок в энергию взаимодействия параллельных и скрещенных стержней как функция от расстояния

При этом, в отличие от систем взаимодействующих кубических частиц, при взаимодействии наностержней относительный вклад поправок на трехтельные и четырехтельные взаимодействия практически не изменяется с увеличением расстояния (см. рис. 3.13).

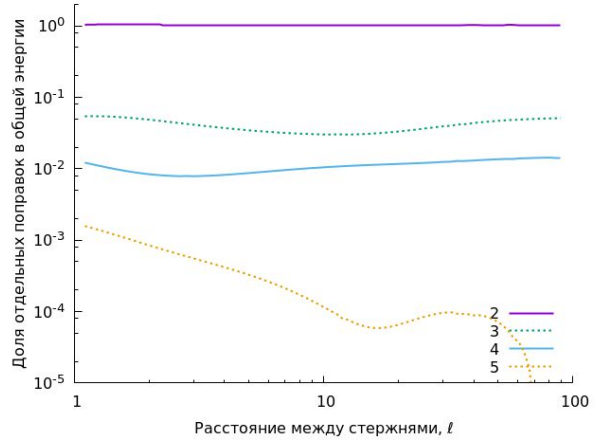



Рисунок 3.13а. Вклад отдельных многотельных поправок в энергию взаимодействия параллельных стержней. Пунктирные линии отображают поправки, имеющие знак, противоположный знаку двухтельных взаимодействий.

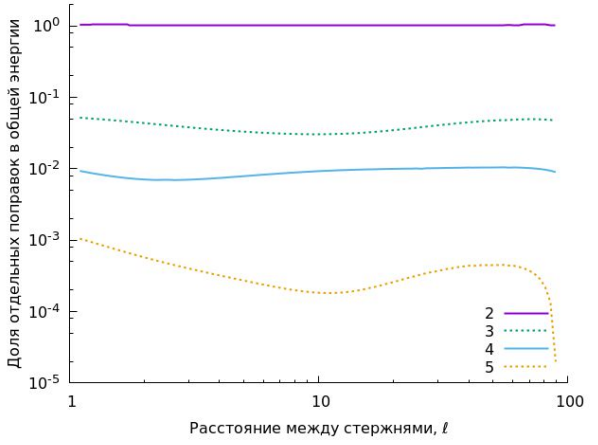



Рисунок 3.13б. Вклад отдельных многотельных поправок в энергию взаимодействия скрещенных стержней. Пунктирные линии отображают поправки, имеющие знак, противоположный знаку двухтельных взаимодействий.

В системах взаимодействующих наночастицы и монослоя, а также стержня и монослоя, вклад многотельных поправок оказывается несколько выше, чем в системах скрещенных стержней и может достигать 7% для рассматриваемых систем. При этом для системы, включающей наночастицу и монослой (рис. 3.14а), увеличение размера монослоя приводит к уменьшению, а переход от углового расположения к центрально-симметричному – к увеличению неаддитивных вкладов во взаимодействия на тех же расстояниях. Для системы стержня и монослоя (рис. 3.14б) такого поведения не наблюдается и изменение размеров системы приводит только к перемещению вторичного минимума в область толщин, соответствующих размерам монослоя.

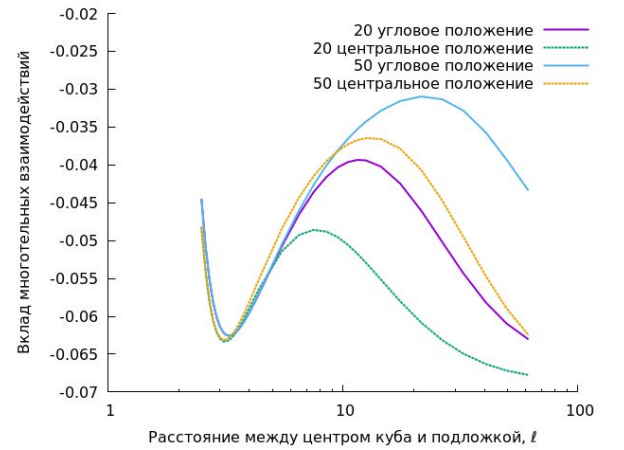



Рисунок 3.14а. Вклад многотельных поправок в энергию взаимодействия наночастицы и монослоя при различных взаимных расположениях и размерах как функция от расстояния

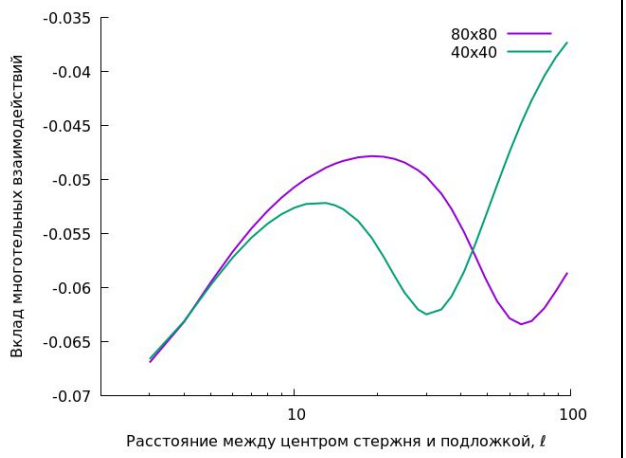



Рисунок 3.14б. Вклад многотельных поправок в энергию взаимодействия стержня и монослоя при различных размерах монослоя как функция от расстояния

Для каждой из рассмотренных выше геометрий тефлоновых частиц можно, используя соотношение (3.7), оценить вклады многотельных взаимодействий в системах, содержащих частицы другого вещества, но в той же геометрии. Для этого, как упоминалось выше, понадобятся только литературные данные для поляризуемости и плотности.

В качестве примера, в таблице 3.1 приведены значения величины $\eta$ [147] для различных веществ, а также максимальный вклад многотельных поправок во взаимодействие симметрично расположенных кубиков из этих веществ, размером 20×20×20.

Таблица 3.1. Максимальный вклад многотельных поправок во взаимодействие симметрично расположенных кубиков 20×20×20 из различных веществ

| Вещество | $\eta$ | Вклад многотельных взаимодействий |
|---|---|---|
| Тефлон | 0.0476 | -8.3% |
| Кристаллический кварц | 0.0751 | -12.8% |
| Плавленый кварц | 0.0639 | -11.0% |
| Кальцит | 0.0858 | -14.4% |
| Фторид кальция | 0.0613 | -10.6% |
| Полистирол | 0.0776 | -13.1% |
| Полиизопрен | 0.0705 | -12.0% |

## 3.4 Выводы

В этом разделе были изучены симметричные и несимметричные системы наночастиц различных геометрий. Исследованы пределы применимости выражений для энергии взаимодействия наночастиц, получаемых в рамках макроскопической теории. Показано, что одно из приближений этой теории, необходимое для вывода зависимости энергии взаимодействия частиц с плоскопараллельным зазором от ширины зазора, а именно, условие малости зазора по сравнению с размером тел, является достаточно строгим. На практике это означает, что зазор должен быть меньше одной пятой от поперечной протяженности области контакта. В то же время, приближение малости межмолекулярного расстояния по сравнению с величиной зазора является гораздо менее строгим и фактически область выполнения предсказываемого макроскопической теорией закона начинается от зазоров порядка межмолекулярных расстояний.

Помимо исследования точным микроскопическим методом систем, для которых ранее были получены оценки в рамках макроскопической теории, мы также изучили ряд новых систем со сложной геометрией. Для последних, впервые были предложены эмпирические соотношения для оценки энергии взаимодействия при различных расстояниях между частицами. Было показано, что влияние взаимной ориентации и краевых эффектов в наносистемах весьма значительно и может приводить к изменению энергий взаимодействия наночастиц в несколько раз, что очень важно при анализе процессов самоорганизации в наносистемах.

Исследование вкладов многотельных поправок в общее взаимодействие показало, что в общем случае пренебрежение трехтельными взаимодействиями и взаимодействиями более высокого порядка некорректно и может существенно завышать энергию взаимодействия.

# Глава 4. Вандерваальсовы взаимодействия в свободных и смачивающих пленках

## 4.1 Метод расчета избыточной энергии смачивающих и свободных пленок

Метод связанных осциллирующих диполей, подробно разобранный в предыдущей главе, позволяет рассчитать энергию взаимодействия всех элементарных ячеек в системе. В то же время, при изучении поведения систем, содержащих тонкие смачивающие и свободные пленки, нам необходимо рассчитывать величины удельных избыточных энергий жидких пленок.

По определению, избыточная энергия пленки между двумя телами – это энергия утоньшения бесконечно толстой пленки до пленки конечной толщины. Для расчета избыточной энергии, мы разработали схему, которая моделирует переход из начального состояния, где тела 1 и 2 (см. рисунок 4.1) по отдельности взаимодействуют с объемной жидкостью, в конечное состояние, где тела 1 и 2 разделены тонкой жидкой прослойкой заданной толщины, а избытки жидкости вытеснены в отдельную объемную жидкую частицу.

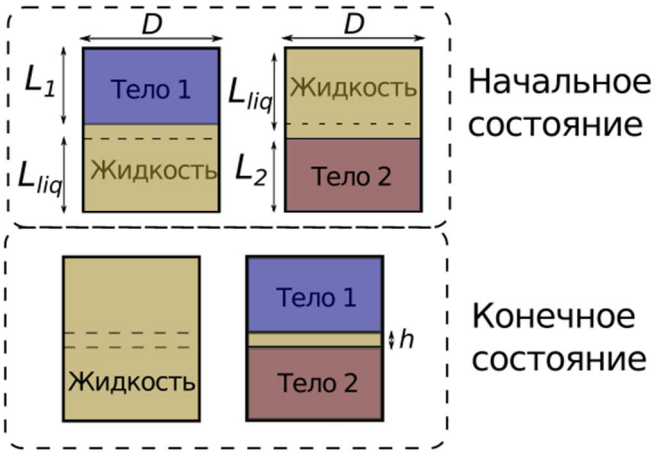



Рисунок. 4.1. Общая схема расчета избыточной энергии пленки между двумя телами

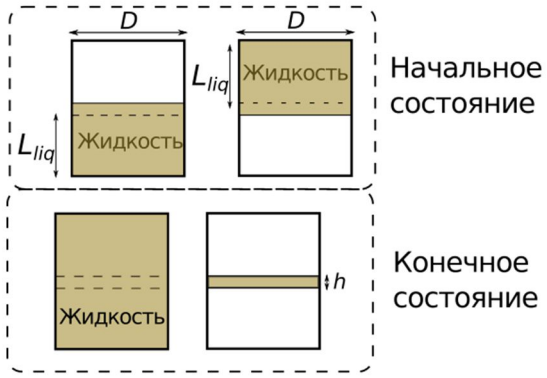
Для такой системы избыточная энергия пленки будет определяться соотношением:

| | |
|---|---|
| $\Delta U = U_3 + U_4 - U_1 - U_2$ , | (4.1) |

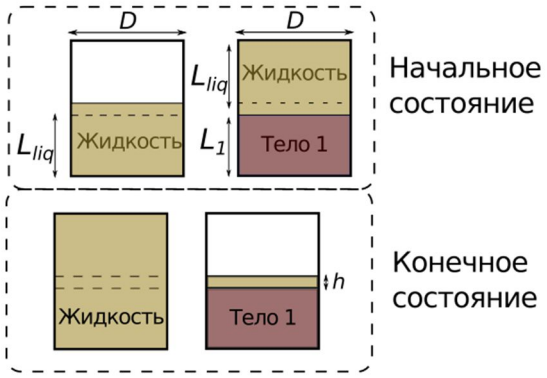
где $U_3$ и $U_4$ – энергии взаимодействия всех осцилляторов в подсистемах, моделирующих конечное состояние, а $U_1$ и $U_2$ – в подсистемах, моделирующих начальное.

Следует отметить, что выбранная схема обеспечивает как сохранение полного объема жидкости при переходе из начального состояния в конечное, так и сохранение всех площадей межфазного контакта для всех сред в системе.

Общая схема, показанная на рисунке 4.1, может быть применена и для случая смачивающих, и для случая свободных пленок. Так, в системе смачивающих пленок одно из тел, ограничивающих пленку, а в системе свободных – оба, заменяются на пузырьки воздуха (см. рисунок 4.2а и 4.2б).




а




б

Рисунок 4.2. Схемы расчета избыточной энергии свободной(а) и смачивающей (б) пленок

При этом, важными параметрами системы оказываются глубина объемных подчастиц жидкости $L_{liq}$ и подложек $L_1$ и $L_2$, а также поперечные размеры пленки $D$. В то время, как величины $L_{liq}$ должны быть достаточны для корректного моделирования объемных тел (величины удельных избыточных энергий не должны меняться при увеличении $L_{liq}$), варьирование латеральными размерами пленки позволяет изучить поведение сил в пространственно ограниченных системах, т.е. при переходе от микро- к наносистемам.

### 4.1.1 Анализ применимости периодических граничных условий при моделировании бесконечно протяженных пленок

Метод связанных осциллирующих диполей позволяет исследовать вандерваальсовы силы в пространственно ограниченных системах. Однако, при исследовании свободных и смачивающих пленок интерес представляют, как латерально ограниченные, так и неограниченные в одном или нескольких направлениях пленки. Для расчета последних мы использовали периодические граничные условия. Периодические граничные условия – стандартный подход в моделировании, который заключается в отождествлении точек с координатами $(x, y, z)$ и $(x + L, y, z)$, где L – параметр периодичности системы. Периодические граничные условия могут вводиться как по всем координатам, так и вдоль отдельных осей.

В общем случае, при вводе периодических граничных условий для моделирования бесконечно протяженных систем, следует уделить особое внимание двум вопросам: каков минимальный размер системы, при котором приведенные на единицу площади (при введении периодических граничных условий по двум осям) энергии перестают зависеть от параметра периодичности системы и переходят ли результаты для систем конечных размеров в результаты для периодичных систем при увеличении размера системы.

Мы исследовали этот вопрос на модельной системе, включающей свободную пленку гексана толщиной в 5 монослоев, с различными латеральными размерами. На рис. 4.3 показана удельная энергия всех дисперсионных взаимодействий в системе, как функция от размера пленки.

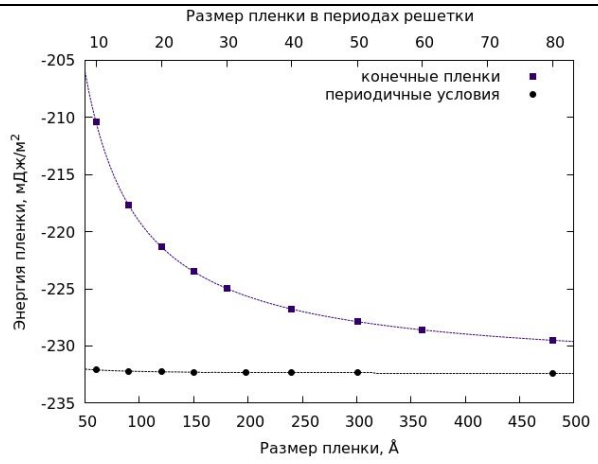



Рисунок. 4.3. Зависимости энергии взаимодействия всех молекул в пленке на единицу площади, как функция размера пленки для пленок конечного размера и пленок с периодическими граничными условиями.

Как и ожидалось, энергия на единицу площади для систем с периодическими граничными условиями меняется очень слабо, начиная с самых малых размеров периодичности, в то же время, результаты для пленок конечных размеров существенно зависят от латеральных размеров системы и, при увеличении площади пленки, стремятся к результатам для пленок с периодическими граничными условиями.

Следует отметить, что на графике показана величина энергии взаимодействия всех молекул в пленке друг с другом на единицу площади и эта величина существенно больше избыточной энергии пленки.

Полученные данные для пленок конечного размера и пленок с периодическими граничными условиями хорошо описываются уравнением:

| | |
|---|---|
| $U = C_1 \cdot P + C_2 \cdot S,$ | (4.3) |

где $C_1$ и $C_2$ - константы, а $P$ и $S$ - периметр и площадь пленки соответственно.

Константы для рассматриваемой системы приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Коэффициенты уравнения (4.3), описывающего изменение энергии взаимодействия осцилляторов в пленке при изменении ее размера

| | $C_1$, [Дж/Å] | $C_2$, [Дж/Å$^2$] |
|---|---|---|
| Конечные пленки | 3.313e-3 ± 6e-6 | -2.32298 ± 8e-8 |
| Периодические граничные условия | 7.1e-5 ± 8e-6 | -2.32354 ± 2.8e-7 |

Таким образом, можно сделать вывод, что энергия на единицу площади для пленок конечного размера и пленок с периодическими граничными условиями сходятся к одной величине, соответствующей константе $C_2$, при этом для достижения точности в 99% в случае пленок конечного размера латеральная протяженность пленки должна быть не меньше 93 параметров решетки, в то время как в случае пленки с периодическими граничными условиями минимальная латеральная протяженность существенно ниже и составляет 3 параметра решетки.

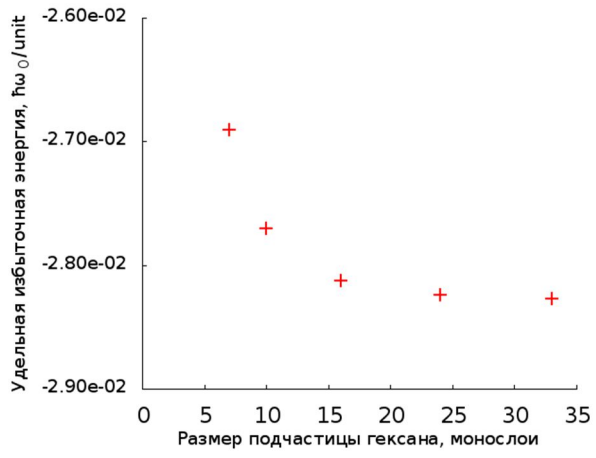
Следует отметить, что результаты, приведенные выше, позволяют сделать вывод о том, что системы с периодическими граничными условиями и достаточно большими параметрами периодичности корректно моделируют бесконечно протяженные пленки. В то же время, при расчёте величин, отличных от энергии взаимодействия всех осцилляторов в системе, анализ

точности следует проводить отдельно. Так, как будет показано ниже, для получения соответствующих бесконечно протяженным пленкам зависимостей удельных избыточных энергий пленок от толщины требуются существенно большие протяженности, чем в случае нахождения полной энергии взаимодействия.

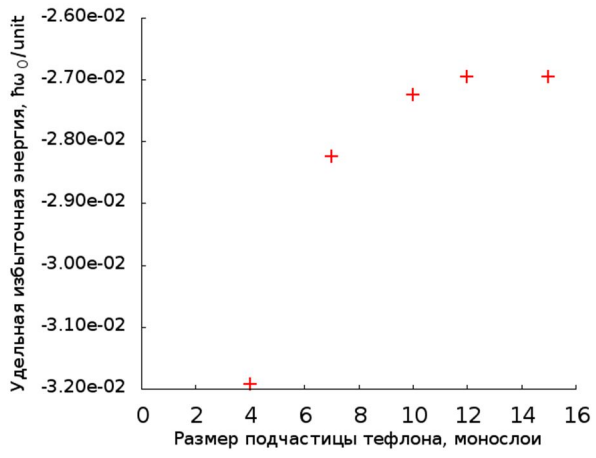
### 4.1.2 Анализ корректного выбора размеров объемных подчастиц

Наличие в системе тел, которые моделируют объемные среды, а именно объемную жидкость и подложку, сильно увеличивает количество элементарных ячеек в системе и, как следствие, вычислительную емкость задачи. Для решения этой проблемы, помимо периодических граничных условий, мы определили минимальные размеры объемных частиц необходимые для корректного моделирования полубесконечных сред.

Влияние размеров объемных подчастиц (частиц объемной жидкости и подложки) на удельную избыточную энергию смачивающих пленок иллюстрируется на модельной системе, включающей смачивающую пленку гексана толщиной в 5 монослоев на тефлоне с периодическими граничными условиями в латеральных направлениях и размером периодичности в 10 шагов решетки. Результаты, показанные на рис. 4.4а и 4.4б, свидетельствуют, что по мере увеличения глубины объемных подчастиц избыточная энергия перестает зависеть от размера частиц, выходя на плато. Аналогичным образом мы определяли параметры, достаточные для описания объемных сред, во всех исследуемых системах.




а




б

Рисунок. 4.4 Зависимость удельной избыточной энергии смачивающей пленки гексана на поверхности тефлона от размера объемной подчастицы гексана (а) и тефлона(б)

## 4.2 Расчет сил Ван-дер-Ваальса, действующих в наноразмерных смачивающих и свободных пленках, с учетом многотельных взаимодействий

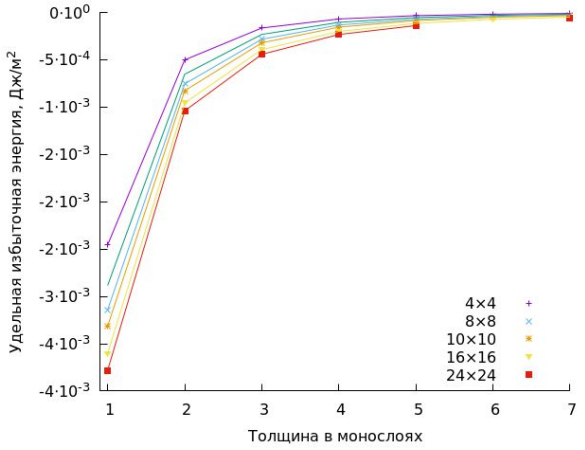
### 4.2.1 Влияние латерального размера свободных пленок на удельную избыточную энергию

Использование микроскопического подхода позволяет исследовать влияние пространственного ограничения смачивающих и свободных пленок на величины удельных избыточных энергий. Однако, в случае смачивающих пленок необходимость согласования протяженностей жидкой прослойки и подложки с учетом различных параметров их решеток существенно ограничивает доступный для анализа спектр возможных латеральных протяженностей системы.

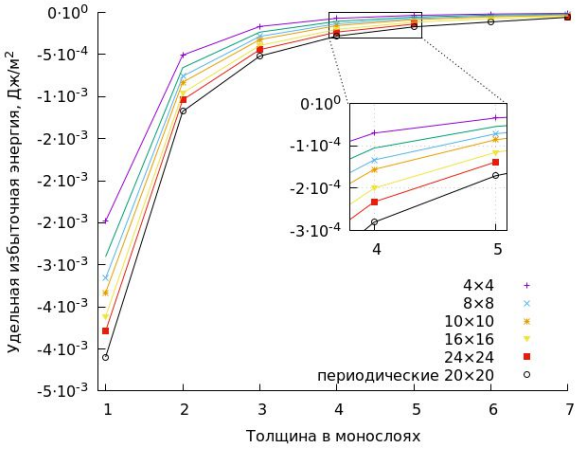
В случае свободных пленок такого дополнительного ограничения не возникает. Поэтому, для изучения влияния латерального ограничения на величины избыточных энергий мы исследовали свободные пленки различных углеводородов.

На рис. 4.5а-в показаны результаты расчета избыточной энергии на единицу площади пленок пентана, гексана и гептана при различных латеральных размерах системы без использования периодических граничных условий. На графике 4.5б также показана удельная избыточная энергия свободной пленки гексана с периодическими граничными условиями. Из представленных данных следует, что энергия вандерваальсовых взаимодействий отрицательна, что указывает на притяжение воздушных пузырьков через жидкую прослойку. Этот результат согласуется с предсказаниями макроскопической теории для бесконечно протяженной свободной пленки.

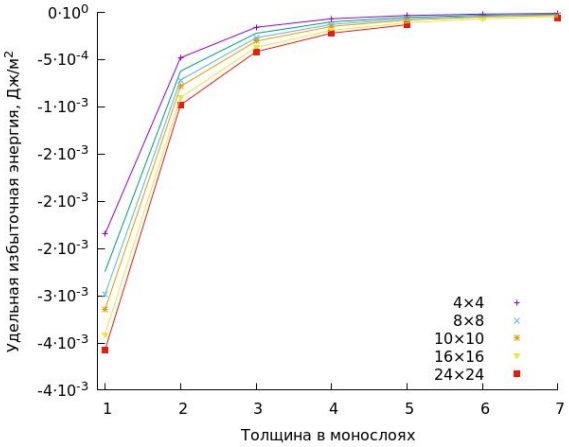
Величина вандерваальсова притяжения на единицу площади пленки, как это следует из рис. 4.5, для всех исследованных алканов увеличивается с увеличением латеральных размеров пленок, а также при переходе от ограниченных систем к системам с периодическими граничными условиями, которые моделируют бесконечно протяженные в латеральном направлении пленки. Это указывает на уменьшение дестабилизирующей роли вандерваальсовых сил в пенных пленках при уменьшении размеров нанопузырьков. При этом, относительное влияние латеральных размеров становится более существенным для пленок большей толщины (см. вставку на рис. 4.5б).




а) пентан




б) гексан




в) гептан

Рисунок. 4.5 Зависимость удельной избыточной вандерваальсовой энергии свободных пленок алканов от толщины

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что вандерваальсовы силы в пленках углеводородов растут по абсолютной величине по мере увеличения длины алкана (см. рис. 4.6). Эти данные также хорошо согласуются с предсказаниями макроскопической теории [147]. Следует, однако, отметить, что величины избыточных энергий оказались весьма чувствительны к точности экспериментально определяемых поляризуемостей веществ. В наших расчетах мы использовали значения, которые рассчитали с помощью метода [176] на основании данных по дисперсиям показателя преломления, измеренным в [177].

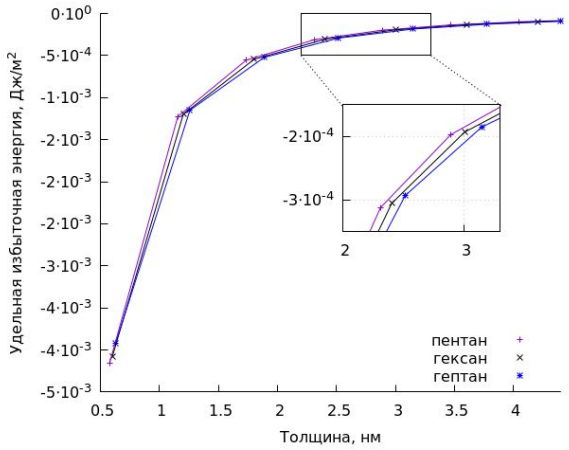



Рисунок. 4.6. Зависимость удельной избыточной вандерваальсовой энергии свободных пленок алканов от толщины

Проведенный анализ вклада многотельных взаимодействий показал, что в системах, содержащих тонкие жидкие пленки, парный вклад во взаимодействие дает довольно неточную оценку для избыточной вандерваальсовой энергии пленки (рис. 4.7).

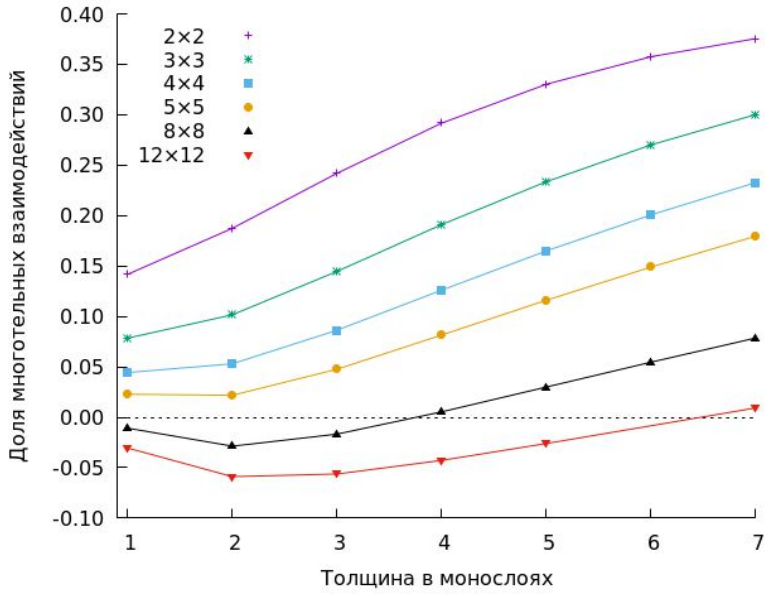



Рисунок. 4.7. Зависимость относительного вклада многотельных взаимодействий в полную избыточную энергию свободной жидкой пленки с различной латеральной протяженностью

Значительная роль многотельных, или, иными словами, взаимодействий высоких порядков, для случаев взаимодействий между наночастицами, разделенными вакуумной

прослойкой, была показана нами в предыдущей главе, а также широко обсуждалась в литературе и ранее [161-163, 172]. Полученные нами впервые данные для свободных пленок разной толщины и латеральных размеров, показанные на рис. 4.7, позволяют заключить, что, хотя парные взаимодействия дают значительный вклад в полную энергию взаимодействия, учет только члена, связанного с двухтельными взаимодействиями, не позволяет корректно оценивать избыточную энергию пленок. Для пленок с малыми латеральными размерами (см. рис. 4.7) пренебрежение многотельными взаимодействиями ведет к существенной недооценке избыточной энергии, в то время как для систем с большими поперечными размерами влияние многотельных взаимодействий имеет более сложный характер. А именно, на малых толщинах пренебрежение многотельными взаимодействиями приводит к переоценке, а на больших – к недооценке избыточных энергий.

### 4.2.2 Исследование законов вандерваальсова взаимодействия границ пленок с учетом дискретности строения вещества

В рамках теории ДЛП, которая широко используется в литературе для расчета дисперсионных сил в пленках, в качестве входных данных используются диэлектрические свойства веществ в системе. Поскольку определить экспериментально диэлектрические свойства пленки с заданной толщиной чрезвычайно сложно, как правило, в расчетах используются свойства объемных жидкостей. Таким образом, предполагается, что свойства тонких пленок не зависят от толщины. Теоретические работы, в которых предпринимались попытки учесть изменения свойств за счет пространственного ограничения системы [31, 33], показали, что такое изменение может существенно менять величины избыточной энергии и расклинивающего давления. Однако, эти работы строились на предположениях о характере зависимости свойств пленки от толщины. Преимуществом метода связанных осциллирующих диполей является построение системы снизу вверх, от отдельных молекул до пленки и, таким образом, этот подход автоматически учитывает, что у пленок разных толщин получаются разные, отличающиеся от объемных, свойства.

Чрезвычайно важно было изучить, насколько закономерности, предсказываемые макроскопической теорией для тонких пленок, выполняются в случае пленок толщиной в несколько монослоев, где критичными оказываются эффекты, связанные с дискретностью строения пленки. Так, в интервале толщин, где макроскопическая теория позволяет корректно выполнять расчеты характеристик пленки, зависимость удельной избыточной энергии от толщины должна описываться законом обратных квадратов.

### *4.2.2.1 Отклонение от закона обратных квадратов на сверхмалых толщинах*

Для рассчитанных нами избыточных энергий свободных пленок гексана, а также смачивающих пленок гексана на тефлоне мы проанализировали изменение величин удельных избыточных энергий пленок с толщиной.

На графике 4.8 отложена зависимость показателя $B$ в законе $U = \mathrm{C}/h^B$, описывающем зависимость удельной избыточной энергии от толщины.

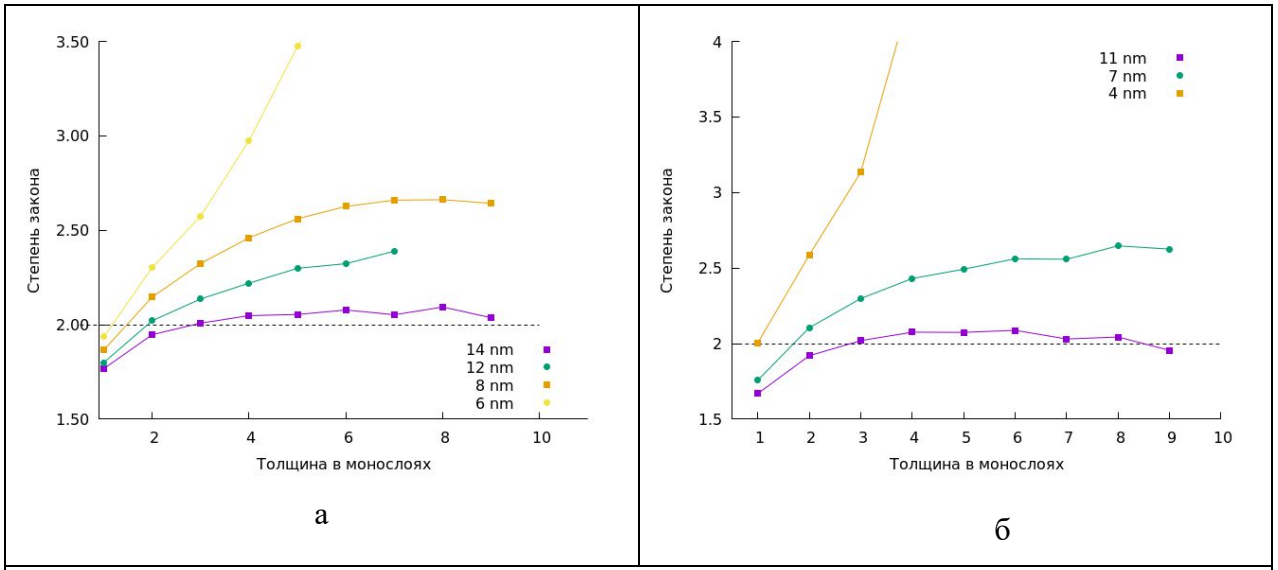



Рисунок 4.8. Зависимость показателя степенного закона $A/h^B$ описывающего изменение с толщиной избыточной энергии свободной пленки гексана (а) и смачивающей пленки гексана на тефлоне (б).

Из полученных нами данных следует, что для малых толщин, а также малых латеральных размеров пленки, зависимость энергии от толщины сильно отклоняется от закона обратных квадратов. Первая причина отклонения показателя степени от двойки связана с пространственным латеральным ограничением размеров исследуемых систем. При толщинах прослоек, сравнимых с латеральными размерами системы, это ограничение приводит к более быстрому, чем предсказывает макроскопическая теория, уменьшению избыточных энергий с толщиной как смачивающих, так и свободных пленок. С увеличением размера системы влияние этого фактора ослабляется, и для пленок с поперечным размером 10.8 нм (соответствует пленке размером 18×18 молекул гексана) в случае смачивающих пленок гексана, и 14.4 нм (соответствует пленке размером 24×24 молекулы гексана) в случае свободных пленок, в интервале толщин от трех до десяти монослоев зависимость избыточной энергии от толщины удовлетворительно описывается законом обратных квадратов.

Отклонение показателя степени в интервале толщин от одного до двух монослоев до значений 1.7 в случае свободных пленок и 1.6 в случае смачивающих пленок связано с дискретностью строения вещества пленки. А именно, проявляющаяся зависимость свойств пленки и, в частности, поляризуемости, от толщины приводит к более медленному росту избыточной энергии при сближении границ пленки.

#### *4.2.2.2 Расчет констант Гамакера для смачивающих и свободных пленок*

В интервале толщин, где изменение избыточной энергии с толщиной описывается предсказываемым макроскопической теорией законом, полученные нами зависимости позволили определить такие важные характеристики вандерваальсова взаимодействия границ пленки, как константы Гамакера. В качестве примера в таблицах 4.2 и 4.3 представлены рассчитанные нами микроскопическим методом константы Гамакера для свободных и смачивающих пленок углеводородов. Для сравнения, даны константы для той же системы, рассчитанные с применением точных уравнений макроскопической теории Дзялошинского, Лифшица и Питаевского [3].

Таблица 4.2. Константы Гамакера для свободных пленок углеводородов, рассчитанные микроскопическим и макроскопическим подходами

| Подход | Пентан | Гексан | Гептан |
|---|---|---|---|
| Микроскопический подход | $(6.27\pm0.03)\cdot10^{-20}$ Дж | $(6.64\pm0.03)\cdot10^{-20}$ Дж | $(6.98\pm0.03)\cdot10^{-20}$ Дж |
| Макроскопический подход | $3.90\cdot10^{-20}$ Дж | $4.20\cdot10^{-20}$ Дж | $4.46\cdot10^{-20}$ Дж |

Таблица 4.3. Константы Гамакера для смачивающей пленки гексана на поверхности тефлона, рассчитанные микроскопическим и макроскопическим подходами

| Подход | Гексан |
|---|---|
| Микроскопический подход | $(-1.87\pm0.05)\cdot10^{-20}$ Дж |
| Макроскопический подход | $-8.62\cdot10^{-21}$ Дж |

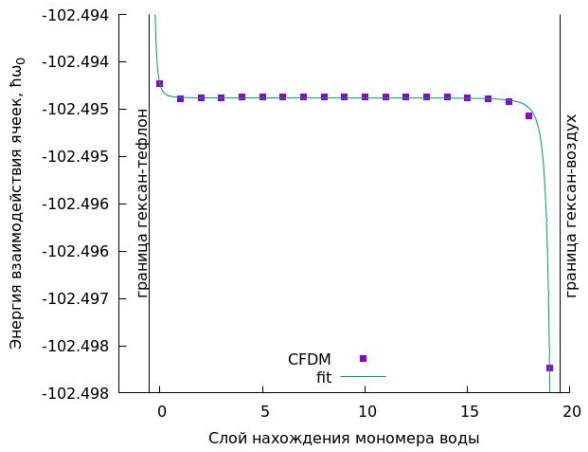
Полученные для свободных и смачивающих пленок алканов данные свидетельствуют о хорошем качественном и количественном согласии предсказаний макроскопической и микроскопической теорий.

## 4.3 Влияние растворимости воды на вандерваальсовы взаимодействия в смачивающих пленках углеводородов

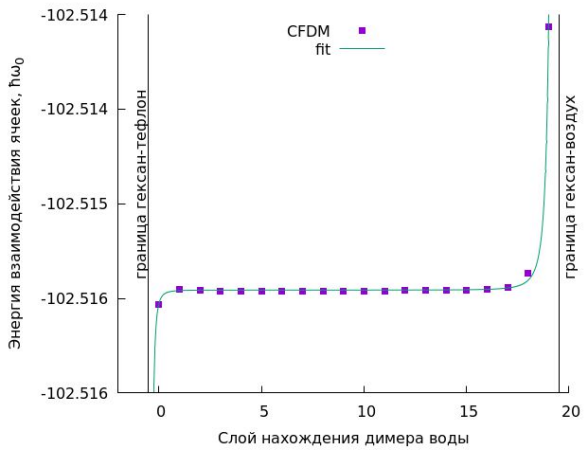
Как следует из Главы 2, растворение молекул воды в углеводородах с последующей адсорбцией на границы тонких масляных пленок существенно влияет на избыточную энергию таких пленок за счет изменения распределения зарядов, диэлектрических характеристик, а также наличия взаимодействий неэлектростатической природы. В частности, при расчете избыточной энергии единичной молекулы воды вблизи границы мы использовали подход [148]. Этот макроскопический подход был разработан в рамках приближения, что между молекулой растворенного вещества и границей пленки присутствует прослойка жидкости с объемными свойствами. Успех в описании вандерваальсовых сил в однокомпонентных смачивающих и свободных пленках микроскопическим методом позволил нам применить CFDM подход при описании многокомпонентных пленок и изучить взаимодействие растворенной в пленке воды с ее границами.

Ограничения используемого CFDM, а именно ограничения на поляризуемость сред в системе, не позволяют нам рассчитать избыточную энергию пленок масла с растворенной водой на поверхности объемной воды, поэтому в качестве модельных систем мы исследовали взаимодействие растворенной воды с границами пленки в случае свободных пленок углеводородов и смачивающих пленок гексана на поверхности тефлона. При расчетах использовались периодические граничные условия.

В рамках нашего подхода, растворение воды в свободных и смачивающих пленках углеводородов моделируется замещением молекул углеводорода на одну или несколько молекул воды. Это позволило нам оценить влияние избыточного объема у растворенных молекул воды на взаимодействие с границами пленки. Так, в случае растворения воды в гексане, возможны две модели: модель, где одна молекула гексана заменяется на одну молекулу воды (для этого случая характерен большой избыточный объем) и модель, в которой одна молекула гексана заменяется на димер воды, образованный за счет водородной связи. Были рассчитаны энергии свободных и смачивающих пленок углеводородов, содержащих единичный мономер или димер воды, располагающиеся на различном расстоянии от границ пленки. Такое рассмотрение позволило сравнить результаты расчета энергии взаимодействия растворенной воды с ограничивающими пленку фазами, полученные нами на основе макроскопического подхода, с рассчитанными в рамках развиваемого нами метода. Пример полученных зависимостей энергии взаимодействия мономеров и димеров воды с тефлоновой наночастицей и воздушной фазой для смачивающих пленок гексана на поверхности тефлона показан на рис. 4.9а и 4.9б.




а




б

Рисунок 4.9. Зависимость энергии вандерваальсовых взаимодействий в системе, включающей смачивающую пленку гексана на тефлоне, от положения мономера (а) и димера (б) растворенной воды

Анализ полученных данных показал, что рассчитанные энергии взаимодействия как единичной молекулы воды, так и единичного димера, хорошо описываются законом обратных кубов, предсказываемым макроскопической теорией:

$$U_w(z) = -\frac{A_{w-teflon}}{z^3} - \frac{A_{w-air}}{(h-z)^3}, \quad (4.1)$$

где $z$ – расстояние до тефлоновой подложки, а $h$ – толщина пленки.

Хорошее согласие с законом, предсказываемым макроскопической теорией, позволило определить константы взаимодействия с границами. Результаты расчетов, представленные в таблице 4.4, указывают на существенное различие в характере взаимодействия мономеров и димеров с ограничивающими пленку фазами. Так, для поверхностей пентан-воздух и гексан-воздух мономеры воды оказываются поверхностно активными, в то время как димеры вытесняются вандерваальсовыми силами из поверхностных слоев вглубь пленки. На границе с подложкой наблюдается противоположная картина. Наконец, для гептана мономеры воды притягиваются к границе тефлона и отталкиваются от границы с воздухом. Мы связываем такое поведение с различными величинами диэлектрического контраста на границе, который определяется двумя факторами: диэлектрическими свойствами вещества пленки, а также избыточным объемом димеров и мономеров воды. Наряду с этим, и для мономеров, и для димеров, эффект (отталкивание или притяжение) существенно более выражен для границы углеводород-воздух, поскольку эта граница характеризуется значительным диэлектрическим контрастом.

Таблица 4.4. Константы взаимодействия растворенной воды с границами, рассчитанные различными подходами

| Метод | Константа взаимодействия, Дж·м$^3$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Пентан | Гексан | Гептан |
| Макроскопический подход | Граница углеводород-воздух | $1.55\cdot10^{-51}$ | $4.38\cdot10^{-51}$ | $6.37\cdot10^{-51}$ |
| | Граница углеводород-тефлон | $5.04\cdot10^{-52}$ | $7.07\cdot10^{-52}$ | $9.53\cdot10^{-52}$ |
| Микроскопический подход (мономер) | Граница углеводород-воздух | $(9.90\pm0.08)\cdot10^{-50}$ | $(1.53\pm0.03)\cdot10^{-49}$ | $(-1.89\pm0.02)\cdot10^{-50}$ |
| | Граница углеводород-тефлон | $(-5.4\pm0.8)\cdot10^{-51}$ | $(-8.0\pm1.3)\cdot10^{-51}$ | $(1.8\pm0.2)\cdot10^{-51}$ |
| Микроскопический подход (димер) | Граница углеводород-воздух | $(-1.24\pm0.04)\cdot10^{-49}$ | $(-7.47\pm0.06)\cdot10^{-50}$ | $(2.08\pm0.02)\cdot10^{-51}$ |
| | Граница углеводород-тефлон | $(6.6\pm1.0)\cdot10^{-51}$ | $(3.9\pm0.6)\cdot10^{-51}$ | $(-1.88\pm0.17)\cdot10^{-50}$ |

Значительное различие рассчитанных макроскопическим и микроскопическим методами констант взаимодействия растворенной воды с границами объясняется несколькими факторами. С одной стороны, метод связанных осциллирующих диполей имеет ряд ограничений, которые могут вносить неточность в расчеты. Здесь имеется в виду аппроксимация спектра молекул воды одноосциляторной моделью, упаковка растворенной воды в периодическую решетку и, наконец, невозможность гибко управлять избыточным объемом растворенной воды. С другой стороны, макроскопические расчеты также основываются на ряде приближений, которые некорректно применять к тонким пленкам. Ключевые ограничения макроскопического подхода связаны с тем, что расстояние от молекулы до границы полагается существенно больше межатомного, молекула растворенного вещества в макроскопическом подходе представляется шаром с диэлектрической проницаемостью, равной объемной диэлектрической проницаемости растворенного вещества, а между шаром и границей всегда существует прослойка растворителя со свойствами, соответствующими объемным свойствам растворителя. Все эти приближения макроскопической теории неприменимы к наноразмерной пленке. Эти соображения заставляют нас рассматривать результаты расчета констант взаимодействия между растворенной молекулой и границами на

основе микроскопического подхода как физически более обоснованные и корректные. Однако, разработанный нами метод требует дальнейшей доработки для лучшего описания реальных углеводородов и воды. Кроме того, требуют развития экспериментальные методы для выявления поведения молекул в тонких пленках растворов. Отсутствие на сегодняшний день экспериментальных данных является одним из препятствий к проверке точности предсказаний на основе теоретических моделей.

## 4.4 Выводы

Для систем, содержащих свободные и смачивающие пленки, был предложен метод расчета удельной избыточной вандерваальсовой энергии и рассчитаны соответствующие величины для пленок различных латеральных размеров и толщин. Была изучена роль многотельных взаимодействий разных порядков. Показано, что удельная избыточная энергия существенно зависит от вкладов высоких порядков. Роль вандерваальсовых взаимодействий, которые дестабилизируют свободные пленки, уменьшается при переходе от микро- к нанопузырькам, причем влияние латеральных размеров становится более существенным для пленок большей толщины. Было показано, что константы Гамакера, рассчитанные методом связанных осциллирующих диполей, для свободных и смачивающих пленок алканов хорошо согласуются со значениями, получаемыми на основе макроскопической теории. Важным результатом, описанным в данном разделе, является обнаруженное нами изменение свойств пленки для толщин 1-2 монослоя. Следующее из расчетов снижение показателя степени в степенном законе хорошо согласуется с некоторыми экспериментальными наблюдениями, которые ранее трактовали, как результат шероховатости подложки. Это снижение показателя степени наблюдается как для смачивающих, так и для свободных пленок, что позволяет связать наблюдаемое явление именно с изменением свойств пленки при ее пространственном ограничении.

Применение микроскопического подхода к анализу пленок растворов воды в углеводородах, как смачивающих, так и свободных показало хорошее согласие с законом, предсказываемым макроскопической теорией, что позволило определить константы взаимодействия воды с границами пленки.

# Заключение и выводы

Основной задачей данной работы являлось исследование влияния дискретной природы строения вещества и заряжения межфазных границ на электростатические и дисперсионные поверхностные силы в тонких пленках и наносистемах.

В рамках решения этой общей задачи были получены следующие основные результаты.

1. Рассмотрены различные механизмы поверхностных сил, возникающих вследствие поляризации фаз, ограничивающих тонкую диэлектрическую пленку, электрическим полем полярных молекул растворенного вещества и полем дискретно заряженной границы раздела пленка/электролит. Получены соотношения для расчета расклинивающего давления пленки и ее избыточной энергии для разбавленных и концентрированных растворов. Показано, что дискретность вещества и заряда существенно влияет на величину поверхностных сил в тонких жидких прослойках.
2. Выведены аналитические соотношения для расчета краевого угла линзы одной жидкости на поверхности другой и объяснено явление растекания-сжатия капель углеводородов на поверхности воды. Установлено, что основная причина этого явления связана с постепенным взаимным растворением жидкостей.
3. Теоретически обоснован критерий применимости правила Антонова для межфазного натяжения жидкостей. Показано, что правило Антонова выполняется тем лучше, чем ближе угол смачивания к нулю.
4. Разработаны методики расчета и создан пакет программ для анализа вандерваальсовых взаимодействий между наночастицами различной формы и размеров, а также в тонких смачивающих и свободных пленках. Обнаружено значительное влияние краевых эффектов и взаимной ориентации на величины энергии взаимодействия в наносистемах.
5. Изучены вклады многотельных вандерваальсовых взаимодействий в избыточную энергию латерально ограниченных смачивающих и свободных пленок. Показано, что доля многотельных взаимодействий в полной энергии взаимодействия может достигать десятков процентов.
6. Рассчитаны константы Гамакера для смачивающих и свободных пленок углеводородов и константы взаимодействия молекул воды, растворенной в пленке углеводородной жидкости, с ограничивающими пленку фазами.

# Цитируемая литература


1. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Смачивающие пленки. – Наука, 1984.
2. Boinovich L. DLVO forces in thin liquid films beyond the conventional DLVO theory //Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2010. – Т. 15. – №. 5. – С. 297-302.
3. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – Наука, 1985.
4. Дерягин Б. В., Ландау Л. Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золей и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов //Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 1941. – Т. 11. – №. 2. – С. 802.
5. Verwey E. J. W., Overbeek J. T. G. Theory of Stability of Lyophobic Colloids. – Elsevier Publishing Co., 1948.
6. Лондон Ф. Общая теория молекулярных сил //Успехи физических наук. – 1937. – Т. 17. – №. 4. – С. 421-446.
7. Gouy G. Characteristic of electric charge on electrolyte surface // Journal de Physique. – 1910. – Т. 9. – С. 457-468.
8. Chapman D. L. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity //The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science. – 1913. – Т. 25. – №. 148. – С. 475-481.
9. Gouy G. Electrocapillarity function // Annales de physique. – 1917. – Т. 7. – С. 129-184.
10. Boinovich L.B. Molecular structure of liquids and surface forces // Progress in Colloid and Polymer Science. – 2004. – V. 128. – P. 44–51.
11. Бойнович Л. Б. Дальнодействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии //Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – №. 5. – С. 510-528.
12. Boinovich L. B. The forces determining the stability of thin wetting films of solutions with nonpolar solvent //Advances in colloid and interface science. – 1992. – Т. 37. – №. 3-4. – С. 177-193.
13. Grasso D., Subramaniam K., Butkus M., Strevett K., Bergendahl, J. A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems //Reviews in Environmental Science and Biotechnology. – 2002. – Т. 1. – №. 1. – С. 17-38.
14. De Boer J. H. The influence of van der Waals' forces and primary bonds on binding energy, strength and orientation, with special reference to some artificial resins //Transactions of the Faraday Society. – 1936. – Т. 32. – С. 10-37.
15. Hamaker H. C. The London—van der Waals attraction between spherical particles //Physica. – 1937. – Т. 4. – №. 10. – С. 1058-1072.

16. Casimir H. B. G. On the attraction between two perfectly conducting plates //Proceedings of the KNAW. – 1948. – Т. 51. – №. 7. – С. 793-795.
17. Casimir H. B. G., Polder D. The influence of retardation on the London-van der Waals forces //Physical Review. – 1948. – Т. 73. – №. 4. – С. 360.
18. Лифшиц Е. М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1955. – Т. 29. – С. 94-110.
19. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Общая теория ван-дер-ваальсовых сил //Успехи физических наук. – 1961. – Т. 73. – №. 3. – С. 381-422.
20. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Ван-дер-ваальсовы силы в жидких пленках // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1959. – Т. 37. – №. 2. – С. 229.
21. Левин М. Л., Рытов С. М. Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. – Наука, 1967.
22. Дерягин Б. В. Исследования по внешнему трению и прилипанию //Журнал физической химии. – 1935. – Т. 6. – №. 10. – С. 1306-1319.
23. Бараш Ю. С., Гинзбург В. Л. Электромагнитные флуктуации в веществе и молекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы между телами //Успехи физических наук. – 1975. – Т. 116. – №. 5. – С. 5-40.
24. Бараш Ю. С. Силы Ван-дер-Ваальса. – Наука, 1988.
25. Klimchitskaya G. L., Mohideen U., Mostepanenko V. M. Constraints on corrections to Newtonian gravity from two recent measurements of the Casimir interaction between metallic surfaces //Physical Review D. – 2013. – Т. 87. – №. 12. – С. 125031.
26. Lambrecht A., Neto P. A. M., Reynaud S. The Casimir effect within scattering theory //New Journal of Physics. – 2006. – Т. 8. – №. 10. – С. 243.
27. Rodrigues R. B., Neto P. A. M., Lambrecht A., Reynaud S. Lateral Casimir force beyond the proximity-force approximation //Physical review letters. – 2006. – Т. 96. – №. 10. – С. 100402.
28. Rodrigues R. B., Neto P. A. M., Lambrecht A., Reynaud, S. Lateral Casimir force beyond the proximity force approximation: A nontrivial interplay between geometry and quantum vacuum //Physical Review A. – 2007. – Т. 75. – №. 6. – С. 062108.
29. Svetovoy V. B., Palasantzas G. Influence of surface roughness on dispersion forces //Advances in colloid and interface science. – 2015. – Т. 216. – С. 1-19.
30. Ninham B. W., Parsegian V. A. van der Waals Forces across Triple-Layer Films //The Journal of Chemical Physics. – 1970. – Т. 52. – №. 9. – С. 4578-4587.

31. Langbein D. Van der Waals Attraction in Multilayer Structures-II //The Journal of Adhesion. – 1974. – Т. 6. – №. 1-2. – С. 1-13.
32. Podgornik R., Parsegian V. A. van der Waals interactions across stratified media //The Journal of chemical physics. – 2004. – Т. 120. – №. 7. – С. 3401-3405.
33. Parsegian V. A., Weiss G. H. On van der waals interactions between macroscopic bodies having inhomogeneous dielectric susceptibilities //Journal of Colloid and Interface Science. – 1972. – Т. 40. – №. 1. – С. 35-41.
34. Parsegian V. A. Van der Waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists. – Cambridge University Press, 2005.
35. Трофимова Е.Н., Куни Ф.М., Русанов А.И. Молекулярные функции распределения и расклинивающее давление тонких пленок //Коллоидный журнал. –1979. –Т. 31. – №4. – С.578-583.
36. Hocking L. M. The influence of intermolecular forces on thin fluid layers //Physics of Fluids A: Fluid Dynamics. – 1993. – Т. 5. – №. 4. – С. 793-799.
37. Wu Q., Wong H. A slope-dependent disjoining pressure for non-zero contact angles //Journal of Fluid Mechanics. – 2004. – Т. 506. – С. 157-185.
38. Dai B., Leal L. G., Redondo A. Disjoining pressure for nonuniform thin films //Physical Review E. – 2008. – Т. 78. – №. 6. – С. 061602.
39. Горелкин В.Н., Смилга В.П. Экранирование вандерваальсовых сил в растворах электролитов. // Доклады академии наук СССР. – 1973. – Т. 208. – №. 3. – С. 635-638.
40. Горелкин В.Н., Смилга В.П. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. – Наука. – С. 206-220. – 1974.
41. Bezerra V. B., Klimchitskaya G. L., Mostepanenko V. M., Romero C. Violation of the Nernst heat theorem in the theory of the thermal Casimir force between Drude metals //Physical Review A. – 2004. – Т. 69. – №. 2. – С. 022119.
42. Chen F., Klimchitskaya G. L., Mostepanenko V. M., Mohideen U. Control of the Casimir force by the modification of dielectric properties with light //Physical review B. – 2007. – Т. 76. – №. 3. – С. 035338.
43. Obrecht J.M., Wild R.J., Antezza M., Pitaevskii L.P., Stringari S., Cornell E.A. Measurement of the temperature dependence of the Casimir-Polder force //Physical review letters. – 2007. – Т. 98. – №. 6. – С. 063201.
44. Chiu H. C., Klimchitskaya G. L., Marachevsky V. N., Mostepanenko V. M., Mohideen U. Demonstration of the asymmetric lateral Casimir force between corrugated surfaces in the nonadditive regime //Physical Review B. – 2009. – Т. 80. – №. 12. – С. 121402.

45. Климчицкая Г. Л., Мостепаненко В. М. Успехи и проблемы в изучении сил Ван-дер-Ваальса и Казимира //Труды Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. – 2015. – №. 517. – С. 144-171.

46. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Расклинивающее давление в тонких слоях бинарных растворов неполярных жидкостей // Доклады АН СССР. – 1975. – Т. 222. – № 3.–С. 554–558.

47. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Адсорбция и расклинивающее давление тонких прослоек бинарных растворов // Коллоидн. журн. – 1975. – Т. 37. – № 6.– С. 1075–1081.

48. Derjaguin B.V., Churaev N.V. Disjoining pressure of thin layers of binary solutions // Journ. Colloid Interface Sci. – 1977. – V. 62. – P. 369–380.

49. Дерягин Б.В., Старов В.М., Чураев Н.В. Адсорбционная составляющая расклинивающего давления при высоких энергиях адсорбции // Коллоидн. журн.-1976.–Т. 38. – № 3. –С.449-456.

50. Boinovich L.B. The forces determining the stability of thin wetting films of solutions with nonpolar solvent // Advances in Colloid and Interface Science. – 1992. — V. 37. – № 3/4. – P. 177–193.

51. Churaev N. V. Surface forces in wetting films //Advances in colloid and interface science. – 2003. – Т. 103. – №. 3. – С. 197-218.

52. Boinovich L. B., Emelyanenko A. M. The image-charge forces in thin films of solutions with non-polar solvent //Advances in colloid and interface science. – 2003. – Т. 104. – №. 1-3. – С. 93-121.

53. Chan D. Y. C., Mitchell D. J., Ninham B. W., Pailthorpe B. A. Dispersion interactions across binary liquid mixtures. A proper account of structural effects //Journal of Colloid and Interface Science. – 1979. – Т. 68. – №. 3. – С. 462-470.

54. Axilrod B. M., Teller E. Interaction of the van der Waals type between three atoms //The Journal of Chemical Physics. – 1943. – Т. 11. – №. 6. – С. 299-300

55. Muto Y. Force between nonpolar molecules //Proc. Phys.-Math Soc. Jpn. – 1943. – Т. 17. – С. 629-631

56. Renne M. J., Nijboer B. R. A. Microscopic derivation of macroscopic Van der Waals forces //Chemical Physics Letters. – 1967. – Т. 1. – №. 8. – С. 317-320.

57. Samsonov V. M., Bazulev A. N., Murav'ev S. D., Dronnikov V. V. Effective interaction potentials between nanoobjects //Russian journal of physical chemistry. – 2004. – Т. 78. – №. 7. – С. 1039-1043.

58. Woods, L. M., Dalvit, D. A. R., Tkatchenko, A., Rodriguez-Lopez, P., Rodriguez, A. W., & Podgornik, R, Materials perspective on Casimir and van der Waals interactions //Reviews of Modern Physics. – 2016. – Т. 88. – №. 4. – С. 045003.
59. DiStasio Jr R. A., Gobre V. V., Tkatchenko A. Many-body van der Waals interactions in molecules and condensed matter //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2014. – Т. 26. – №. 21. – С. 213202.
60. Tkatchenko A., Ambrosetti A., DiStasio Jr R. A. Interatomic methods for the dispersion energy derived from the adiabatic connection fluctuation-dissipation theorem //The Journal of chemical physics. – 2013. – Т. 138. – №. 7. – С. 074106.
61. Ambrosetti A., Alfè D., DiStasio Jr, R. A., Tkatchenko, A. Hard numbers for large molecules: Toward exact energetics for supramolecular systems //The journal of physical chemistry letters. – 2014. – Т. 5. – №. 5. – С. 849-855.
62. Van Enk S. J. The Casimir effect in dielectrics: A numerical approach //Journal of Modern Optics. – 1995. – Т. 42. – №. 2. – С. 321-338.
63. Mochán W. L., Villarreal C. Casimir effect for arbitrary materials: contributions within and beyond the light cone //New Journal of Physics. – 2006. – Т. 8. – №. 10. – С. 242.
64. Rodriguez A., Ibanescu M., Iannuzzi D., Joannopoulos J. D., Johnson, S. G. Virtual photons in imaginary time: Computing exact Casimir forces via standard numerical electromagnetism techniques //Physical Review A. – 2007. – Т. 76. – №. 3. – С. 032106.
65. Emig T., Graham N., Jaffe R. L., Kardar M. Casimir forces between arbitrary compact objects //Physical review letters. – 2007. – Т. 99. – №. 17. – С. 170403.
66. Venkataram P. S., Whitton J. D., Rodriguez A. W. Nonadditivity of van der Waals forces on liquid surfaces //Physical Review E. – 2016. – Т. 94. – №. 3. – С. 030801.
67. Kim H. Y., Sofo, J. O., Velegol D., Cole M. W. Static polarizabilities of dielectric nanoclusters //Physical Review A. – 2005. – Т. 72. – №. 5. – С. 053201.
68. Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces. 3rd ed. – Academic press, 2011.
69. Grosberg A. Y., Nguyen T. T., Shklovskii B. I. Colloquium: the physics of charge inversion in chemical and biological systems //Reviews of modern physics. – 2002. – Т. 74. – №. 2. – С. 329.
70. Hatlo M. M., Lue L. The role of image charges in the interactions between colloidal particles //Soft Matter. – 2008. – Т. 4. – №. 8. – С. 1582-1596.
71. Joshi K., Muangnapoh T., Stever M. D., Gilchrist J. F. Effect of ionic strength and surface charge on convective deposition //Langmuir. – 2015. – Т. 31. – №. 45. – С. 12348-12353.

72. Barz D. P. J., Vogel M. J., Steen P. H. Determination of the zeta potential of porous substrates by droplet deflection: II. Generation of electrokinetic flow in a nonpolar liquid //Langmuir. – 2009. – Т. 26. – №. 5. – С. 3126-3133
73. Воротынцев М.А., Иванов С.Н. Взаимодействие зарядов у границы раздела диэлектрик/раствор электролита. Ионы в плотном слое. // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – №. 6. – С. 774-779.
74. Воротынцев М.А., Иванов С.Н. Взаимодействие зарядов у границы раздела диэлектрик/раствор электролита. Ионы в диэлектрической среде. // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – №. 2. – С. 215-221.
75. Воротынцев М.А., Иванов С.Н. Энергия сил изображения и взаимодействие иона с заряженной группой у контакта диэлектрик/раствор электролита. // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – №. 4. – С. 550-553.
76. Воротынцев М.А., Иванов С.Н. Изотермы ионной адсорбции на однородной границе диэлектрик/растворы электролита. // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – №. 4. – С. 554-558
77. Воротынцев М.А., Иванов С.Н. Скачок потенциала у границы раздела диэлектрик/раствор электролита. // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – №. 6. – С. 805-806
78. Emelyanenko A., Boinovich L. On the effect of discrete charges adsorbed at the interface on nonionic liquid film stability: charges in the film //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – Т. 20. – №. 49. – С. 494227
79. Zhou S. Effects of discreteness of surface charges on the effective electrostatic interactions //The Journal of chemical physics. – 2014. – Т. 140. – №. 23. – С. 234704.
80. Foret L., Würger A. Disjoining pressure and algebraic screening of discrete charges at interfaces //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Т. 108. – №. 18. – С. 5791-5799.
81. Emelyanenko K. A., Emelyanenko A. M., Boinovich L. Image-charge forces in thin interlayers due to surface charges in electrolyte //Physical Review E. – 2015. – Т. 91. – №. 3. – С. 032402
82. Boinovich L., Emelyanenko A. Wetting behaviour and wetting transitions of alkanes on aqueous surfaces //Advances in colloid and interface science. – 2009. – Т. 147. – С. 44-55.
83. Cherstvy A. G., Winkler R. G. Polyelectrolyte adsorption onto oppositely charged interfaces: image-charge repulsion and surface curvature //The Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – Т. 116. – №. 32. – С. 9838-9845.
84. Pezeshkian W., Nikoofard N., Norouzi D., Mohammad-Rafiee F., Fazli H. Distribution of counterions and interaction between two similarly charged dielectric slabs: Roles of charge

discreteness and dielectric inhomogeneity //Physical Review E. – 2012. – Т. 85. – №. 6. – С. 061925.)

85. Gan Z., Xu Z. Multiple-image treatment of induced charges in Monte Carlo simulations of electrolytes near a spherical dielectric interface //Physical Review E. – 2011. – Т. 84. – №. 1. – С. 016705.
86. Gan Z., Xing X., Xu Z. Effects of image charges, interfacial charge discreteness, and surface roughness on the zeta potential of spherical electric double layers //The Journal of chemical physics. – 2012. – Т. 137. – №. 3. – С. 034708
87. Дерягин Б. В. Теория взаимодействия частиц в присутствии двойных электрических слоев и агрегативной устойчивости лиофобных коллоидов и дисперсных систем //Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1937. – Т. 5. – С. 1153-1164.
88. Дерягин Б. В. Теория гетерокоагуляции, взаимодействия и слипания разнородных частиц в растворах электролитов // Коллоидный журнал. - 1954. - т. 16. - С. 425-438.
89. Lyklema J., Duval J. F. L. Hetero-interaction between Gouy–Stern double layers: Charge and potential regulation //Advances in colloid and interface science. – 2005. – Т. 114. – С. 27-45
90. Oshima H. Colloid stability: The role of surface forces. – Wiley-VCH, – 2007. – С. 49.
91. Hogg R., Healy T. W., Fuerstenau D. W. Mutual coagulation of colloidal dispersions //Transactions of the Faraday Society. – 1966. – Т. 62. – С. 1638-1651.
92. Usui S. Interaction of electrical double layers at constant surface charge //Journal of Colloid and Interface Science. – 1973. – Т. 44. – №. 1. – С. 107-113
93. Kar G., Chander S., Mika T. S. The potential energy of interaction between dissimilar electrical double layers //Journal of Colloid and Interface Science. – 1973. – Т. 44. – №. 2. – С. 347-355
94. Flicker S. G., Tipa J. L., Bike S. G. Quantifying double-layer repulsion between a colloidal sphere and a glass plate using total internal reflection microscopy //Journal of colloid and interface science. – 1993. – Т. 158. – №. 2. – С. 317-325
95. McCormack D., Carnie S. L., Chan D. Y. C. Calculations of electric double-layer force and interaction free energy between dissimilar surfaces //Journal of Colloid and Interface Science. – 1995. – Т. 169. – №. 1. – С. 177-196
96. Rocchia W., Alexov E., Honig B. Extending the applicability of the nonlinear poisson− boltzmann equation: multiple dielectric constants and multivalent ions //The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Т. 105. – №. 28. – С. 6507-6514.

97. Sharp K. A., Honig B. Calculating total electrostatic energies with the nonlinear Poisson-Boltzmann equation //Journal of Physical Chemistry. – 1990. – Т. 94. – №. 19. – С. 7684-7692.

98. Markovich T., Andelman D., Podgornik R. Surface tension of electrolyte solutions: A self-consistent theory //EPL (Europhysics Letters). – 2014. – Т. 106. – №. 1. – С. 16002.

99. Markovich T., Andelman D., Podgornik R. Surface tension of electrolyte interfaces: Ionic specificity within a field-theory approach //The Journal of chemical physics. – 2015. – Т. 142. – №. 4. – С. 044702.

100. Markovich T., Andelman D., Podgornik R. Surface Tension of Acid Solutions: Fluctuations beyond the Nonlinear Poisson–Boltzmann Theory //Langmuir. – 2016. – Т. 33. – №. 1. – С. 34-44.

101. Kostoglou M., Karabelas A. J. Effect of roughness on energy of repulsion between colloidal surfaces //Journal of colloid and interface science. – 1995. – Т. 171. – №. 1. – С. 187-199.

102. Mustin B., Stoeber B. Single layer deposition of polystyrene particles onto planar Polydimethylsiloxane substrates //Langmuir. – 2015. – Т. 32. – №. 1. – С. 88-101

103. Feick J. D., Velegol D. Reducing surface charge nonuniformity on individual particles through annealing //Industrial & engineering chemistry research. – 2004. – Т. 43. – №. 14. – С. 3478-3483

104. Lyklema J. Overcharging, charge reversal: chemistry or physics? //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – Т. 291. – №. 1. – С. 3-12.

105. Bazant M. Z., Storey B. D., Kornyshev A. A. Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding //Physical Review Letters. – 2011. – Т. 106. – №. 4. – С. 046102

106. Stout R. F., Khair A. S. A continuum approach to predicting electrophoretic mobility reversals //Journal of Fluid Mechanics. – 2014. – Т. 752. – С. R1.

107. Bazant M. Z., Kilic M. S., Storey B. D., Ajdari, A. Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions //Advances in colloid and interface science. – 2009. – Т. 152. – №. 1. – С. 48-88

108. Hatlo M. M., Van Roij R., Lue L. The electric double layer at high surface potentials: The influence of excess ion polarizability //EPL (Europhysics Letters). – 2012. – Т. 97. – №. 2. – С. 28010

109. Travesset A., Vangaveti S. Electrostatic correlations at the Stern layer: Physics or chemistry? //The Journal of chemical physics. – 2009. – Т. 131. – №. 18. – С. 185102

110. Martin-Molina A., Hidalgo-Álvarez R., Quesada-Pérez M. Additional considerations about the role of ion size in charge reversal //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Т. 21. – №. 42. – С. 424105.

111. Calero C., Faraudo J. Enhancement of charge inversion by multivalent interfacial groups //Physical Review E. – 2009. – Т. 80. – №. 4. – С. 042601

112. Wang Z. Y. Charge reversal at a planar boundary between two dielectrics //Physical Review E. – 2016. – Т. 93. – №. 1. – С. 012605.

113. Nguyen T. T., Grosberg A. Y., Shklovskii B. I. Macroions in salty water with multivalent ions: giant inversion of charge //Physical review letters. – 2000. – Т. 85. – №. 7. – С. 1568.

114. Lenz O., Holm C. Simulation of charge reversal in salty environments: Giant overcharging? //The European Physical Journal E. – 2008. – Т. 26. – №. 1-2. – С. 191-195.

115. Wang Z. Y., Zhang P., Ma Z. On the physics of both surface overcharging and charge reversal at heterophase interfaces //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018.

116. Buch V., Milet A., Vácha R., Jungwirth P., Devlin J. P. Water surface is acidic //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2007. – Т. 104. – №. 18. – С. 7342-7347.

117. Beattie J. K., Djerdjev A. M., Warr G. G. The surface of neat water is basic //Faraday discussions. – 2009. – Т. 141. – С. 31-39.

118. Wernersson E., Kjellander R. Image charges and dispersion forces in electric double layers: The dependence of wall-wall interactions on salt concentration and surface charge density //The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Т. 111. – №. 51. – С. 14279-14284

119. Bostrom M., Lima, E. R. A., Tavares, F. W., Ninham, B. W. The influence of ion binding and ion specific potentials on the double layer pressure between charged bilayers at low salt concentrations //The Journal of chemical physics. – 2008. – Т. 128. – №. 13. – С. 135104

120. Parsons D. F., Bostrom M., Maceina T. J., Salis A., Ninham, B. W. Why direct or reversed Hofmeister series? Interplay of hydration, non-electrostatic potentials, and ion size //Langmuir. – 2009. – Т. 26. – №. 5. – С. 3323-3328

121. Шагиева Ф. М., Бойнович Л. Б. Проявление специфичности ионов в поведении динамической диэлектрической проницаемости водных растворов галогенидов щелочных металлов. //Журнал структурной химии. – 2013. – Т. 54. – №. S2. – С. 350-359.

122. Shagieva F. M., Boinovich L. B. The effects of halide anions on the dielectric response of potassium halide solutions in visible, UV and far UV region //The Journal of chemical physics. – 2013. – Т. 138. – №. 21. – С. 214502.

123. Seijo M., Ulrich S., Filella M., Buffle J., Stoll S. Modeling the surface charge evolution of spherical nanoparticles by considering dielectric discontinuity effects at the solid/electrolyte solution interface //Journal of colloid and interface science. – 2008. – Т. 322. – №. 2. – С. 660-668.

124. Wernersson E., Kjellander R. Ion correlation forces between uncharged dielectric walls //The Journal of chemical physics. – 2008. – Т. 129. – №. 14. – С. 144701.

125. Buyukdagli S., Manghi M., Palmeri J. Ionic exclusion phase transition in neutral and weakly charged cylindrical nanopores //The Journal of chemical physics. – 2011. – Т. 134. – №. 7. – С. 074706.

126. Buyukdagli S., Manghi M., Palmeri J. Variational approach for electrolyte solutions: From dielectric interfaces to charged nanopores //Physical Review E. – 2010. – Т. 81. – №. 4. – С. 041601.

127. Guldbrand L., Jönsson B., Wennerström H., Linse P. Electrical double layer forces. A Monte Carlo study //The Journal of chemical physics. – 1984. – Т. 80. – №. 5. – С. 2221-2228.

128. Naji A., Arnold A., Holm C., Netz R. R. Attraction and unbinding of like-charged rods //EPL (Europhysics Letters). – 2004. – Т. 67. – №. 1. – С. 130.

129. Jiménez-Ángeles F., Odriozola G., Lozada-Cassou M. Stability mechanisms for plate-like nanoparticles immersed in a macroion dispersion //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Т. 21. – №. 42. – С. 424107.

130. Pegado L., Jönsson B., Wennerström H. Like-charge attraction in a slit system: pressure components for the primitive model and molecular solvent simulations //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – Т. 20. – №. 49. – С. 494235.

131. Turesson M., Jönsson B., Labbez C. Coarse-graining intermolecular interactions in dispersions of highly charged colloids //Langmuir. – 2012. – Т. 28. – №. 11. – С. 4926-4930.

132. Venkateshwaran V., Vembanur S., Garde S. Water-mediated ion–ion interactions are enhanced at the water vapor–liquid interface //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2014. – Т. 111. – №. 24. – С. 8729-8734

133. Boneva M. P., Danov K. D., Christov N. C., Kralchevsky, P. A. Attraction between particles at a liquid interface due to the interplay of gravity-and electric-field-induced interfacial deformations //Langmuir. – 2009. – Т. 25. – №. 16. – С. 9129-9139.

134. Wales D. J., Ulker S. Structure and dynamics of spherical crystals characterized for the Thomson problem //Physical Review B. – 2006. – Т. 74. – №. 21. – С. 212101

135. Cole M. W., Velegol D., Kim H. Y., Lucas A. A. Nanoscale van der Waals interactions //Molecular Simulation. – 2009. – Т. 35. – №. 10-11. – С. 849-866.

136. Emelyanenko K. A., Emelyanenko A. M., Boinovich L. Calculation of van der Waals Interaction Energy in Free Liquid Films Accounting for Many-body Contributions //Chemistry Letters. – 2012. – Т. 41. – №. 10. – С. 1253-1255.

137. Drelich J., Wang Y. U. Charge heterogeneity of surfaces: Mapping and effects on surface forces //Advances in colloid and interface science. – 2011. – Т. 165. – №. 2. – С. 91-101.

138. Kuin A. J. Interaction potential of a dispersion of colloidal particles with a non-homogeneous surface potential //Faraday Discussions of the Chemical Society. – 1990. – Т. 90. – С. 235-244.

139. Vreeker R., Kuin A. J., Den Boer D. C., Hoekstra L. L., Agterof W. G. M. Stability of colloidal particles with a nonhomogeneous surface potential: Application to colloidal nickel hydroxy carbonate //Journal of colloid and interface science. – 1992. – Т. 154. – №. 1. – С. 138-145

140. Miklavic S. J., Chan D. Y. C., White L. R., Healy, T. W. Double layer forces between heterogeneous charged surfaces //The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – Т. 98. – №. 36. – С. 9022-9032.

141. Levine S., Bell G. M., Calvert D. The discreteness-of-charge effect in electric double layer theory //Canadian Journal of Chemistry. – 1962. – Т. 40. – №. 3. – С. 518-538.

142. Григорьев Н.Б., Крылов В.С. Дискретное строение двойного электрического слоя Б случае хемосорбции дипольных молекул // Электрохимия, – 1968. – Т. 4. – № 7. – С. 763.

143. Creux P., Lachaise J., Graciaa A., Beattie J. K., Djerdjev A. M. Strong specific hydroxide ion binding at the pristine oil/water and air/water interfaces //The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – Т. 113. – №. 43. – С. 14146-14150.

144. Liu T., Sun H. Electric Potential of a Uniform Charged Disc in Whole by Method of Superposition //Applied Physics Research. – 2010. – Т. 2. – №. 1. – С. 80.

145. Chowdhary J., Ladanyi B. M. Water− Hydrocarbon Interfaces: Effect of Hydrocarbon Branching on Interfacial Structure //The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Т. 110. – №. 31. – С. 15442-15453.

146. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – Наука, 1986.

147. Hough D. B., White L. R. The calculation of Hamaker constants from Liftshitz theory with applications to wetting phenomena //Advances in Colloid and Interface Science. – 1980. – Т. 14. – №. 1. – С. 3-41.

148. Boinovich L. B., Emelyanenko A. M. On the theory of the stability of dipole molecule solution interlayers in apolar solvents: 2. Diffuse adsorption layers //Colloid Journal. – 2003. – Т. 65. – №. 6. – С. 678-683.

149. Boinovich L., Emelyanenko A. Wetting behavior of pentane on water. The analysis of temperature dependence //The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Т. 111. – №. 34. – С. 10217-10223.

150. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Поверхностно индуцированный сдвиг температур плавления/затвердевания вблизи границ раздела двух полубесконечных сред //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. – №. 1. – С. 14-18.

151. Samoc A. Dispersion of refractive properties of solvents: Chloroform, toluene, benzene, and carbon disulfide in ultraviolet, visible, and near-infrared //Journal of applied physics. – 2003. – Т. 94. – №. 9. – С. 6167-6174.

152. Calò A., Domingo N., Santos S., Verdaguer A. Revealing water films structure from force reconstruction in dynamic AFM //The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Т. 119. – №. 15. – С. 8258-8265.

153. Boinovich L., Emelyanenko A. The prediction of wettability of curved surfaces on the basis of the isotherms of the disjoining pressure //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – Т. 383. – №. 1-3. – С. 10-16.

154. Antonoff G. N. Surface tension at the boundary of two layers // Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique – 1907. – Т. 5. – С. 372-385.

155. Donahue D. J., Bartell F. E. The boundary tension at water-organic liquid interfaces //The Journal of Physical Chemistry. – 1952. – Т. 56. – №. 4. – С. 480-484.

156. Harkins W. D. The physical chemistry of surface films. – Reinhold, 1952, С. 94–198.

157. Del Cerro C., Jameson G. J. The behavior of pentane, hexane, and heptane on water //Journal of Colloid and Interface Science. – 1980. – Т. 78. – №. 2. – С. 362-375.

158. Hauxwell F., Ottewill R. H. A study of the surface of water by hydrocarbon adsorption //Journal of Colloid and Interface Science. – 1970. – Т. 34. – №. 4. – С. 473-479.

159. Ragil K., Meunier J., Broseta D., Indekeu J. O., Bonn, D. Experimental observation of critical wetting //Physical review letters. – 1996. – Т. 77. – №. 8. – С. 1532.

160. Pfohl T., Riegler H. Critical wetting of a liquid/vapor interface by octane //Physical review letters. – 1999. – Т. 82. – №. 4. – С. 783.

161. Kim H. Y., Sofo J. O., Velegol D., Cole, M. W. Fully retarded van der Waals interaction between dielectric nanoclusters //The Journal of chemical physics. – 2006. – Т. 125. – №. 17. – С. 174303.

162. Donchev A. G. Many-body effects of dispersion interaction //The Journal of chemical physics. – 2006. – Т. 125. – №. 7. – С. 074713.

163. Shtogun Y. V., Woods L. M. Many-body van der Waals interactions between graphitic nanostructures //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2010. – Т. 1. – №. 9. – С. 1356-1362.

164. Yannopapas V. Fluctuational-Electrodynamics Calculations of the van der Waals Potential in Nanoparticle Superlattices //The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Т. 117. – №. 29. – С. 15342-15346.

165. Vannozzi C. Analytical expressions for the disjoining pressure between particle-stabilized fluid–fluid interfaces and composite materials //Soft Matter. – 2012. – Т. 8. – №. 19. – С. 5214-5224.

166. Kwaadgras B. W., Verdult M. W., Dijkstra M., Roij R. V. Can nonadditive dispersion forces explain chain formation of nanoparticles? //The Journal of Chemical Physics. – 2013. – Т. 138. – №. 10. – С. 104308.

167. Bradley R. S. LXXIX. The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids //The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1932. – Т. 13. – №. 86. – С. 853-862.

168. Heitler W., London F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik //Zeitschrift für Physik. – 1927. – Т. 44. – №. 6-7. – С. 455-472.

169. Lucas A. Collective contributions to the long-range dipolar interaction in rare-gas crystals //Physica. – 1967. – Т. 35. – №. 3. – С. 353-368

170. Kim H.Y. An Efficient Coupled Dipole Method for the Accurate Calculation of van der Waals Interactions at the Nanoscale // Applied Spectroscopy and the Science of Nanomaterials – 2014. – С. 85-119.

171. Kim H. Y., Sofo J. O., Velegol D., Cole M. W., Lucas, A. A. van der Waals forces between nanoclusters: Importance of many-body effects //The Journal of chemical physics. – 2006. – Т. 124. – №. 7. – С. 074504.

172. Cole M. W., Gergidis L. N., McNutt J. P., Velegol D., Kim H. Y., Bond Z. K. Many-body van der Waals forces involving chains //Journal of Nanophotonics. – 2010. – Т. 4. – №. 1. – С. 041560.

173. Kim H. Y., Sofo J. O., Velegol D., Cole M. W., Lucas A. A. Van der Waals dispersion forces between dielectric nanoclusters //Langmuir. – 2007. – Т. 23. – №. 4. – С. 1735-1740.

174. Rajter R. F., Podgornik R., Parsegian V. A., French R. H., Ching W. Y. van der Waals–London dispersion interactions for optically anisotropic cylinders: Metallic and

semiconducting single-wall carbon nanotubes //Physical Review B. – 2007. – Т. 76. – №. 4. – С. 045417.

175. Dobson J. F., Gould T., Klich I. Dispersion interaction between crossed conducting wires //Physical Review A. – 2009. – Т. 80. – №. 1. – С. 012506.

176. LeGrand D. G., Gaines Jr G. L. The polarizability of some deuterated hydrocarbons //The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – Т. 98. – №. 18. – С. 4842-4844.

177. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Пленки алканов на воде: устойчивость и переходы смачивания //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2008. – №. 2. – С. 256-266.