

Дальнодействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии

Л.Б.Бойнович

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495) 952–5308*

Рассмотрены различные теории устойчивости жидких нанопрослоек, дисперсных и коллоидных систем. Дан краткий анализ ограничений, заложенных в основу классической теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО) и, в частности, в расчет ван-дер-ваальсовых сил между макроскопическими телами, разделенными тонкой жидкой прослойкой. Представлен обзор работ, посвященных анализу и расчету «не-ДЛФО»-взаимодействий различной природы. Особое внимание уделено силам, вызванным неоднородностью жидкой прослойки. Обсуждена проблема применимости существующих подходов к решению задач нанотехнологии, а именно, к расчету сил взаимодействия через нанопрослойки и между наноразмерными частицами.

Библиография — 174 ссылки.

Оглавление

I. Введение	510
II. Поверхностные силы и устойчивость дисперсных систем	511
III. Дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) силы	511
IV. Ионно-электростатические взаимодействия	514
V. Развитие теории дисперсионных сил	516
VI. Совершенствование теории ионно-электростатических взаимодействий	516
VII. Электростатические взаимодействия в неполярных средах	518
VIII. Силы взаимодействия, вызванные измененной структурой жидкости в прослойке	519
IX. Заключение	526

I. Введение

Наука о наносостоянии вещества и нанотехнология — сравнительно молодые области науки и технологии, базирующиеся на теоретически предсказанном и экспериментально подтвержденном факте, что уменьшение размеров частиц до нанометровых приводит не только к значительному изменению свойств полученных на их основе материалов, но и к появлению у таких материалов новых свойств, не проявляющихся в объемном состоянии. Развитие этих новых областей естествознания затрагивает практически все направления человеческой деятельности — от биологии и медицины до промышленности полимерных материалов, металлургии, микроэлектроники, освоения космоса и т.д. Хотя официальный возраст этого направления исследований и технологии насчитывает всего 20–25 лет, первые работы, подчеркивающие зависимость свойств наносистем от размеров, появились еще в сороковых годах прошлого века. Так, в работах Б.В.Дерягина этого периода неоднократно отмечалась зависимость структуры воды в жидких тонких прослойках от

толщины последних. Чуть позднее, в 1950-е годы, обнаруженная зависимость свойств наночастиц от размеров привела к созданию в России нового производства ультрадисперсных порошков.

Специфика малых объектов состоит в том, что чем они меньше, тем большую относительную долю в них занимают молекулы (атомы), непосредственно расположенные вблизи границы раздела и существенно взаимодействующие с ограничивающими объект фазами. Таким образом, уменьшение размера объекта, вызывающее увеличение отношения поверхность/объем, приводит к росту влияния поверхностных явлений на свойства этого объекта. Другой особенностью таких систем является усиление влияния размера составляющих их малых частиц на характер коллективных явлений и на плотность состояний элементарных возбуждений в них.

Описанные особенности указывают на ключевую роль двух- и трехфазных поверхностных явлений в нанотехнологических процессах. Значительная доля физико-химических исследований этих явлений опирается на методы физики жидкости и коллоидной химии. Это связано с тем, что жидкость является непосредственным активным участником жидкофазного химического синтеза наночастиц. Ее свойства влияют на размеры получаемых частиц, их устойчивость, протекание химических реакций на поверхности таких частиц, величину и характер адсорбции на межфазной границе. Кроме того, твердотельные нанообъекты, полученные любым из описанных в литературе способов,¹ предназначены для дальнейшего использования отнюдь не в лабораторных

Л.Б.Бойнович. Член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ИФХиЭ РАН.
Телефон: (495)955–4625, e-mail: boinovich@mail.ru
Область научных интересов: поверхностные явления, физика и химия наносостояния, нанотехнология.

Дата поступления 20 декабря 2006 г.

условиях с контролируемой газовой средой, а в атмосферных или промышленных условиях. При эксплуатации наноматериалов в атмосферных условиях критическое значение приобретает малость размеров используемых объектов, приводящая либо к образованию капиллярных конденсатов в нанопористых средах, либо к образованию смачивающих пленок на поверхности отдельных нанообъектов. Таким образом, происходит замена наноматериала с хорошо изученными в лабораторных условиях свойствами композитной наносистемой, содержащей твердофазный наноматериал и жидкую прослойку либо капиллярные мостики. При этом свойства системы в целом будут определяться не только свойствами твердой фазы, но и свойствами жидкой прослойки, характером взаимодействия жидкости с твердыми наночастицами и, наконец, характером взаимодействия наночастиц через жидкую прослойку. Наличие жидких прослоек может сыграть ключевую роль, например, в самоорганизации наночастиц, их сыпучести и т.д.

Даже немногочисленные примеры, рассмотренные выше, указывают на особую значимость исследований свойств жидкостей в наносостоянии для дальнейшего развития нанотехнологии. Несмотря на многообразие проблем и задач, решаемых в этой области, в данном обзоре мы остановимся лишь на одной проблеме, которая, по нашему мнению, особенно важна для построения научных основ нанотехнологии и к решению которой автор имел непосредственное отношение, а именно, на проблеме устойчивости жидких нанопленок, дисперсных и коллоидных систем.

II. Поверхностные силы и устойчивость дисперсных систем

Современная физическая теория, описывающая состояние и устойчивость жидких пленок, дисперсных и коллоидных систем, основывается на анализе поверхностных сил, которые действуют в тонких прослойках жидкости между частицами или макроскопическими поверхностями. Поверхностные силы играют здесь такую же роль, как и силы межмолекулярного взаимодействия в конденсированных системах. Еще в работах 1940-х гг. Дерягиным² было показано, что рассмотрение взаимодействий между сближающимися поверхностями равносильно рассмотрению зависимости расклинивающего давления от толщины прослойки. Зависимость расклинивающего давления от толщины жидкой прослойки является основной термодинамической характеристикой тонкой прослойки, отличающей ее от жидкости в объеме. Так, если толщина прослойки такова, что ее средняя часть сохраняет свойства объемной фазы, и, следовательно, нет перекрытия приповерхностных зон, прилегающих к границам раздела фаз, то расклинивающее давление в такой прослойке равно нулю. Напротив, перекрытие приповерхностных зон приводит к анизотропии тензора давления в прослойке и к появлению расклинивающего давления ($P(h)$), зависящего от толщины жидкой прослойки,

$$P(h) = P_N(h) - P_0, \quad (1)$$

где $P_N(h)$ — нормальная составляющая тензора давления в тонкой прослойке толщиной h , P_0 — давление в объемной изотропной жидкости, равновесной с данной прослойкой. Характер зависимости расклинивающего давления от толщины жидкой пленки отражает физическую природу сил, определяющих взаимодействие между разделенными жидкой прослойкой поверхностями. Сама же природа сил взаимодействия естественным образом определяется тремя факторами: характеристиками взаимодействующих тел, свойствами жидкости, составляющей прослойку, а также характером взаимодействия между жидкостью и ограничи-

вающими ее фазами и, как следствие, зависимостью свойств жидкости в прослойке от ее толщины.

Основой для количественного анализа поверхностных сил послужили теория диффузных ионных атмосфер Гуи — Чепмена^{3–5} и теория молекулярных сил Лондона.⁶ Эти два подхода составили базис для развития теории устойчивости лиофобных коллоидов Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека (ДЛФО).^{7,8} В теории ДЛФО полная энергия взаимодействия определяется дисперсионным (ван-дер-ваальсовым) и электростатическим механизмами, на которых мы и остановимся вначале.

III. Дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) силы

Дисперсионные силы имеют универсальный характер и действуют во всех системах. Со времени появления общей количественной теории ван-дер-ваальсовых сил, разработанной Лондоном⁶ в 1930 г., совершенствование теории дисперсионных взаимодействий макроскопических тел, разделенных прослойкой, велось на основе двух различных подходов — микроскопического и макроскопического.

В первом из них, развитом де Буром⁹ и Гамакером,¹⁰ сила молекулярного притяжения между одинаковыми макроскопическими телами рассматривается как равнодействующая лондоновских сил притяжения между всеми парами молекул, составляющих тело. Отсылая читателя за подробностями расчетов как к оригинальным работам, так и к монографиям^{2,8,11}, отметим, что в рамках данного подхода были получены аналитические выражения для расчета сил взаимодействия через вакуумную прослойку между телами, имеющими форму двух сфер, сферы и плоскости, двух плоскостей, как для малых толщин прослойки (в запаздывающем пределе), так и для больших (с учетом электромагнитного запаздывания).[†] Введенное Гамакером¹⁰ правило сложения констант взаимодействия позволяет распространить микроскопический подход и на случай взаимодействия конденсированных тел через прослойку конденсированного вещества. Однако современное состояние физики конденсированных сред указывает на то, что аддитивность лондоновских сил при вычислении взаимодействия между макроскопическими телами, разделенными прослойками плотных фаз, является довольно грубым приближением. Таким образом, простота микроскопического метода расчета не искупает количественной, а для поглощающих прослоек и качественной, неточности в результатах расчета сил взаимодействия.

Строгий макроскопический подход к расчету дисперсионных взаимодействий между телами, разделенными прослойкой вакуума или поглощающей конденсированной фазы, был предложен Лифшицем с соавт.^{12,13} (теория Дзялошинского — Лифшица — Питаевского (ДЛП)). В этом подходе тела, разделенные тонкой прослойкой, рассматриваются как сплошные среды, взаимодействующие посредством флуктуационного электромагнитного поля. Важно отметить, что в рамках этого подхода предполагается, что ширина зазора между телами много больше размеров молекул, составляющих эти тела. Авторы работы¹² основывались на том, что сила взаимодействия между телами в вакууме — это zz -компонента усредненного максвелловского тензора напряжений. Для вычисления последнего решались уравнения Максвелла с введенными в них источниками флуктуационного поля. Для усреднения этого поля к источникам применяли флуктуационно-диссипационную теорему. Позднее¹⁴ было показано, что как для пустой щели между двумя макроскопическими

[†] Методы численного расчета в рамках микроскопического подхода в принципе дают возможность рассчитать взаимодействие между телами произвольной геометрии.

телями, так и для щели, заполненной веществом, задача определения тензора напряжений сводится к вычислению соответствующих гриновских функций, а поскольку в основе теории ДЛП лежат точные уравнения Максвелла, то эффекты запаздывания учитываются в ней автоматически. Полученное в работе¹³ выражение для расчета расклинивающего давления $\Pi(h)$, равного удельной силе взаимодействия макроскопических тел через однородную плоскопараллельную жидкую прослойку толщиной h , имеет следующий вид

$$\begin{aligned} \Pi(h) = & -\frac{kT}{\pi c^3} \sum_{N=0}^{\infty} \xi_N^3 \epsilon_3^{3/2} \int_1^{\infty} p^2 \left\{ \frac{(s_1 + p)(s_2 + p)}{(s_1 - p)(s_2 - p)} \cdot \right. \\ & \cdot \exp\left(\frac{2p\xi_N h \epsilon_3^{1/2}}{c}\right) - 1 \left. \right\}^{-1} + \frac{(s_1 + ap)(s_2 + bp)}{(s_1 - ap)(s_2 - bp)} \cdot \\ & \cdot \exp\left(\frac{2p\xi_N h \epsilon_3^{1/2}}{c}\right) - 1 \left. \right\}^{-1} dp. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь k — постоянная Больцмана; T — температура; c — скорость света; p — переменная интегрирования, $p = (q^2/\xi_N^2 \epsilon_3 + 1)^{1/2}$; $\xi_N = 2\pi k T N / \hbar$ (N — натуральное число, $\hbar$ — постоянная Планка); ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ_3 — диэлектрические проницаемости макроскопических тел 1, 2 и жидкой прослойки 3 как функции мнимой частоты поля ($\omega = i\xi$), т.е. $\epsilon = \epsilon_j(i\xi_N)$; $s_1 = (a - 1 + p^2)^{1/2}$, $s_2 = (b - 1 + p^2)^{1/2}$, где $a = \epsilon_1/\epsilon_3$, $b = \epsilon_2/\epsilon_3$. Символ штрих при знаке суммирования указывает на то, что первый член суммы (с $N = 0$) берется с половинным весом. Отметим, что при непосредственной подстановке $N = 0$ в уравнение (2) возникает неопределенность, поскольку ξ_N обращается в нуль, тогда как интеграл по dp расходится. Раскрытие неопределенности¹³ указывает на конечность значения рассматриваемого нулевого члена.

Как следует из соотношения (2), для расчета дисперсионных сил необходимо знание лишь диэлектрических проницаемостей контактирующих сред $\epsilon_j(i\xi_N)$ в функции частоты. Величины последних определяются на основе соотношения Крамерса–Кронига[‡] по измеренным для широкой области спектра значениям мнимой части диэлектрической проницаемости.

Анализ соотношения (2) показывает, что дисперсионное взаимодействие между одинаковыми телами ($\epsilon_1 = \epsilon_2$) всегда является притяжением. Однако в случае разных тел, например в случае смачивающих пленок, между ними возможны как силы притяжения, так и силы отталкивания в зависимости от поведения функций $\epsilon_j(i\xi_N)$. Более того, поскольку поведение функций $\epsilon_1(i\xi_N)$, $\epsilon_2(i\xi_N)$ и $\epsilon_3(i\xi_N)$ в существенной для данных тел области частот не связано со статическими значениями диэлектрических проницаемостей контактирующих тел, то для ряда систем имеет место изменение знака силы взаимодействия с изменением толщины жидкой прослойки (рис. 1).

Выражение (2) может быть упрощено путем замены суммирования интегрированием по $d\xi = (2\pi k T / \hbar) dN$. Однако возникающая при этом ошибка вычисления сил, связанная с отбрасыванием вклада нулевого члена суммы при интегри-

‡ Интегральные соотношения, связывающие вещественную и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$. Частным случаем формул Крамерса–Кронига является соотношение

$$\epsilon(i\xi_N) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \epsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi_N^2} d\omega,$$

которое определяет значения функции ϵ от чисто мнимого аргумента $\omega = i\xi$. Именно эти значения $\epsilon(i\xi_N)$ входят в формулу (2).

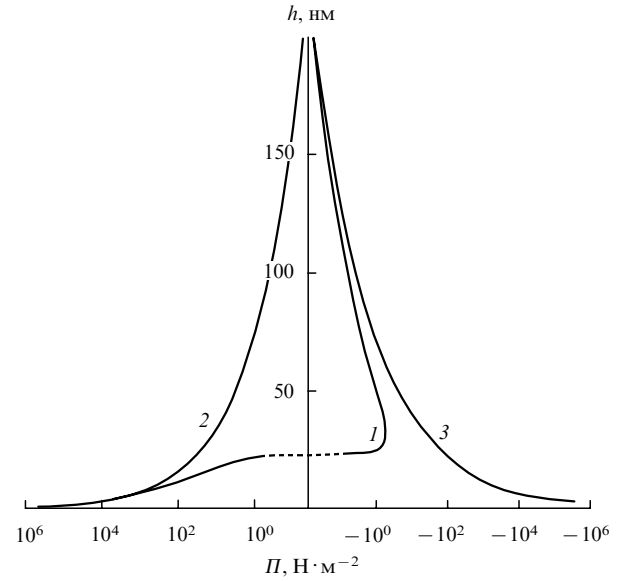


Рис. 1. Изменение знака молекулярной составляющей расклинивающего давления (дисперсионных сил) при изменении толщины пленки (кривая 1). Представлены результаты расчета $\Pi(h)$ по уравнению (2) для системы воздух–вода–флюорит. Кривые 2 и 3 — расчет по уравнениям (3a) и (3b).

ровании, может быть существенна для прослоек полярных жидкостей, имеющих значительное поглощение в области малых частот электромагнитных колебаний. В пределах малых ($h \ll \lambda_0/2\pi$) и больших ($h \gg \lambda_0/2\pi$) толщин по сравнению с основной длиной волны (λ_0) в спектрах поглощения контактирующих сред выражение (2) сводится к асимптотическим соотношениям (3a) и (3b) для запаздывающих и незапаздывающих дисперсионных сил соответственно.

$$\Pi(h) = -\frac{\hbar}{8\pi h^3} \int_0^{\infty} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)} d\xi = -\frac{A_{132}}{6\pi h^3} \text{ при } h \ll \frac{\lambda_0}{2\pi}, \quad (3a)$$

$$\Pi(h) = -\frac{B(\epsilon_{10}, \epsilon_{20}, \epsilon_{30})}{h^4} \text{ при } h \gg \frac{\lambda_0}{2\pi}. \quad (3b)$$

Здесь ϵ_{10} , ϵ_{20} и ϵ_{30} — электростатические диэлектрические проницаемости контактирующих сред, A_{132} и $B(\epsilon_{10}, \epsilon_{20}, \epsilon_{30})$ — константы дисперсионных сил в незапаздывающем и запаздывающем пределах соответственно. Константа B определяется электростатическими значениями диэлектрических проницаемостей контактирующих сред в области низких частот. Анализ значений расклинивающего давления, рассчитанных с помощью точного соотношения (2), показывает, что заметное отклонение зависимости $\Pi(h)$ от закона h^{-3} (соотношение (3a)) начинается на расстояниях 2–3 нм. Что касается закона h^{-4} (соотношение (3b)), то корректность его использования для широкого класса систем вызывает большие сомнения.¹⁵ Так, для систем, в которых ван-дер-ваальсовы силы не меняют знака и отсутствует существенное поглощение контактирующими телами волн в радиочастотной и ИК-области, этот закон удовлетворительно выполняется уже при толщинах пленок 30–40 нм.² В то же время, если ван-дер-ваальсовы силы меняют знак с увеличением h , то закон h^{-4} может быть применен как асимптотический лишь при толщинах прослоек в сотни нанометров (см. рис. 1). Как следует из соотношения (3a), величина силы дисперсионного взаимодействия возрастает при увеличении диэлектрического контраста (разности значений $\epsilon_1 - \epsilon_3$ и $\epsilon_2 - \epsilon_3$) между контактирующими фазами. В качестве при-

Таблица 1. Константы Гамакера для различных систем.

Система	Константа Гамакера (A_{132}), Дж	Ссылки
Золото – вода – золото	$2.5 \cdot 10^{-19}$	16
Золото – раствор KCl – золото	$4.0 \cdot 10^{-19}$	17
Платина – раствор KCl – платина	$1.4 \cdot 10^{-19}$	17
Платина – раствор $MgSO_4$ – платина	$8.5 \cdot 10^{-20}$	17
Кремний – вода – кремний	$1.2 \cdot 10^{-19}$	17
Кварц – вода – кварц	$7.5 \cdot 10^{-21}$	16
Кварц – вода – кварц	$8.5 \cdot 10^{-21}$	18
Сапфир – вода – сапфир	$5.3 \cdot 10^{-20}$	18
Поливинилхлорид – вода – поливинилхлорид	$1.2 \cdot 10^{-20}$	16
Полистирол – вода – полистирол	$1.3 \cdot 10^{-20}$	16
Полиизопрен – вода – полиизопрен	$7.4 \cdot 10^{-21}$	18
Флюорит – вода – флюорит	$1.0 \cdot 10^{-20}$	18
Политетрафторэтилен – вода – политетрафторэтилен	$3.3 \cdot 10^{-21}$	18
Лед – вода – золото	$1.6 \cdot 10^{-21}$	16
Лед – вода – кремний	$-1.7 \cdot 10^{-21}$	16
Лед – вода – кварц	$3.0 \cdot 10^{-23}$	16
Лед – вода – полистирол	$1.2 \cdot 10^{-22}$	16
Кварц – вода – воздух	$-1.0 \cdot 10^{-20}$	18
Флюорит – вода – воздух	$-1.2 \cdot 10^{-20}$	18

мера в табл. 1 представлены значения констант Гамакера A_{132} для ряда систем, рассчитанные с применением соотношений (2) и (3а).

Альтернативный подход к расчету дисперсионных взаимодействий был предложен Ван Кампеном с соавт.¹⁹ Он основывается на расчете в гармоническом приближении избыточной энергии нормальных мод поверхностных осцилляторов в зависимости от толщины прослойки. Этот подход является более простым и наглядным, чем подход, используемый в теории ДЛП,¹³ однако он справедливо считался в литературе «эвристическим и интуитивным».²⁰ Впоследствии Бараш и Гинзбург²¹ обосновали подход Ван Кампена и проанализировали его применимость к решению новых задач в произвольных средах.

Экспериментальное изучение дисперсионных взаимодействий между телами проводилось на различных модельных системах, содержащих как симметричные жидкие и газообразные прослойки, так и смачивающие пленки. Подробный анализ этих исследований представлен в монографии². Не останавливаясь на деталях, отметим лишь, что в целом взаимодействия макроскопических тел, разделенных вакуумным или воздушным зазором, а также дисперсионные взаимодействия чистых неполярных жидкостей в смачивающих пленках хорошо описываются макроскопической теорией ван-дер-ваальсовых сил с ошибкой в пределах 15–30%. При этом отклонения в поведении макроскопических тел, разделенных вакуумным или воздушным зазором, от теоретически предсказываемого при малых толщинах зазора между телами связывают^{22–24} как с влиянием шероховатости и гетерогенности поверхности твердых тел, так и с образованием на ней адсорбционных или оксидных слоев (рис. 2). Хотя в каждом из приведенных на рис. 2 случаев экспериментальные данные удовлетворительно описываются законом обратных кубов, вычисленные значения констант Гамакера сильно различаются и только для кривой 3 значение этой константы ($A_{132} = -0.88 \cdot 10^{-20}$ Дж) хорошо согласуется с теоретическими оценками для смачивающей пленки гексана на плавленом кварце. В то же время поведение твердых тел, разделенных жидкими прослойками, в ряде случаев существенно отличается от предсказываемого на основании теории

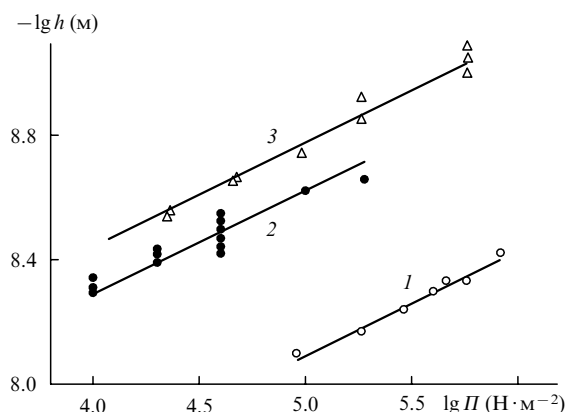


Рис. 2. Изотермы расклинивающего давления пленок гексана на полированной подложке с шероховатостью порядка 5 нм (1) и на молекулярно-гладких (шероховатость не более 0.5 нм) пленках-подложках в атмосфере обычного воздуха в присутствии паров воды (2) и в атмосфере сухого азота (3).

ван-дер-ваальсовых сил (рис. 3 и 4). Причины такого отклонения, очевидно, связаны с допущениями, положенными в основу теории при рассмотрении жидких прослоек.

Детальный анализ основных допущений теории ДЛП был дан в работе Бараша и Гинзбурга.²¹ Для определения вклада длинноволновых равновесных электромагнитных флуктуаций в веществе в свободную энергию системы, состоящей из разделенных тонкой жидкой прослойкой макроскопических тел, авторы использовали гриновские функции для уравнений Максвелла. Они применили метод разложения решений уравнений Максвелла по собственным функциям вспомогательной системы.²¹ Эта процедура позволила свести бесконечный ряд для вычисления свободной энергии к достаточно простому выражению, удобному для дальнейшего анализа. Проведенный анализ позволил указать на ограничения в применении полученных в работе¹³ уравнений для вычисления сил взаимодействия между двумя макроскопическими телами.

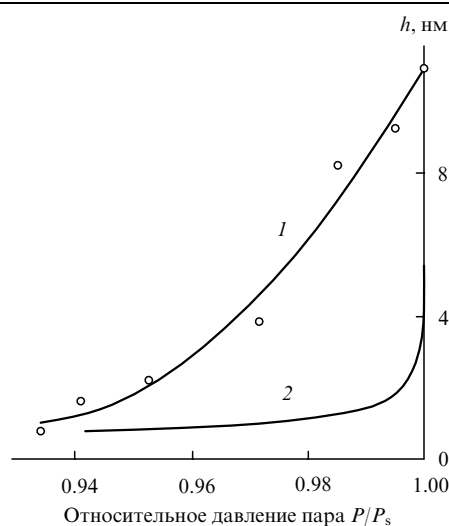


Рис. 3. Изотерма адсорбции *n*-гептан-1-ола на оптическом стекле К-8.

1 — экспериментальные данные Дерягина и Зорина,²⁵ 2 — теоретическая кривая для дисперсионной составляющей расклинивающего давления.

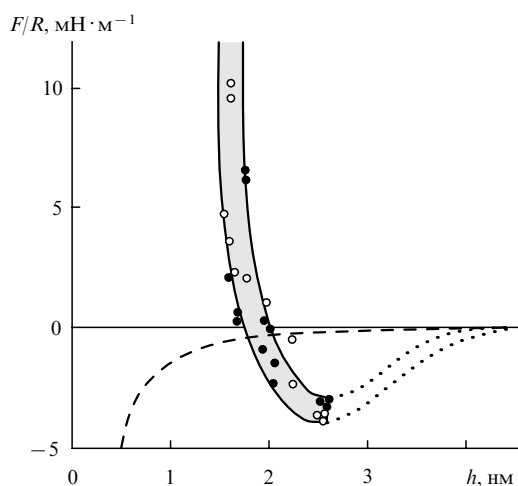


Рис. 4. Приведенная сила (F/R) как функция расстояния между двумя поверхностями слюды в белом масле (смесь насыщенных разветвленных алканов) при температуре 22°С и различных условиях проведения эксперимента.²⁶

Темные точки — полностью обезвоженная жидкость, находящаяся в равновесии с воздухом, осушенным над P_2O_5 ; светлые точки — то же в атмосфере сухого азота; штриховая линия — ван-дер-ваальсовы силы.

Здесь и на рис. 5 и 9 приведенная сила — отношение измеренной силы взаимодействия (F) цилиндрических поверхностей к их радиусу R . Заштрихованная область между сплошными линиями указывает пределы рассеяния измеренных значений. Пунктирными линиями намечено ожидаемое поведение сил при больших толщинах пленки.

Во-первых, теория ДЛП пренебрегает вкладом взаимодействия длинноволнового флуктуационного поля с веществом в диэлектрическую проницаемость, т.е., по существу, для произвольной системы не учитывается пространственная дисперсия. Во-вторых, выражения для энергии системы и сил взаимодействия, полученные Дзялошинским, Лифшицем и Питаевским, предполагают, что объемы и диэлектрические проницаемости тел, составляющих систему, не изменяются при изменении расстояния между телами. Это ограничение хорошо выполняется для взаимодействующих макроскопических тел, но для тонкой прослойки оно не только является нестрогим, но и приводит к существенному недоучету сил, возникающих в системе. Таким образом, при зависимости диэлектрической проницаемости прослойки от ее толщины и/или при наличии пространственной дисперсии в прослойке подход, развитый Дзялошинским, Лифшицем и Питаевским, оказывается не вполне адекватным для описания сил взаимодействия в реальной системе.

Для сложных молекулярных жидкостей особенно в области малых толщин прослойки, как правило, имеют место оба указанных фактора, что приводит к отклонению экспериментальных кривых взаимодействия от зависимостей, предсказываемых на основе теории ДЛП. Кроме того, при толщинах прослойки в несколько ангстрем нарушается одно из условий теории ДЛП, а именно, условие, что толщина пленки много больше размера молекул. В этом случае рассмотрение жидкости как сплошной среды не вполне корректно. И наконец, в теории ДЛП при расчете дисперсионных взаимодействий не учитывается наличие у взаимодействующих тел поверхностных слоев, диэлектрические проницаемости которых могут существенно отличаться от соответствующих объемных характеристик, используемых в расчетах. Таким образом, теоретические расчеты дисперсионных взаимодействий между телами, разделенными жидкой или газовой прослойкой,^{13, 19} оказываются достаточно надежными только в тех случаях, когда прослойки имеют

толщину в десятки нанометров. В случае более тонких прослоек такие расчеты имеют ряд ограничений.

IV. Ионно-электростатические взаимодействия

В случае ионных жидкостей и частиц с заряженной поверхностью существенную роль в устойчивости жидкой пленки играют электростатические силы, связанные с перекрыванием двойных электрических слоев в жидкой прослойке. Основная трудность расчета этих сил состоит в необходимости определения расположения и концентрации ионов в зазоре между поверхностями с учетом деформации ионных атмосфер при сближении поверхностей.

Впервые строгие расчеты ионно-электростатической составляющей расклинивающего давления Π_e , основанные на решении уравнения Дебая–Хюккеля для сильных электролитов, были проведены Дерягиным.²⁷ Им были выведены уравнения для расчета взаимодействий между двумя идентичными сферами или двумя пластинами, разделенными жидким зазором. Дерягин использовал линейаризованное уравнение Дебая–Хюккеля, а потому полученные им уравнения применимы лишь для расчета электростатических сил в случае слабо заряженных зольей.

Взаимодействие сильно заряженных частиц в растворах электролитов рассматривалось в серии работ Дерягина и Ландау.^{7, 28} В этих работах в приближении постоянства потенциала сближающихся поверхностей были получены соотношения для расчета сил отталкивания и энергии взаимодействия плоских пластин и выпуклых макроскопических поверхностей; сформулирован критерий коагуляции и обосновано правило Гарди–Шульце, согласно которому коагулирующая концентрация электролита быстро уменьшается при повышении валентности противоиона. Независимо Фервеем и Овербеком⁸ было рассмотрено (также в приближении постоянства потенциала) взаимодействие между одинаковыми пластинами для произвольных по величине потенциалов. Кроме того, ими была введена поправка Штерна, учитывающая наличие плотной части двойного электрического слоя.

Необходимо отметить, что граничные условия при решении электростатической задачи взаимодействия заряженных поверхностей через ионную прослойку определяются в первую очередь механизмом образования заряда. Так, в частности, если зарядение поверхности происходит в результате адсорбции ионов из раствора, а энтропийный вклад в свободную энергию системы оказывается независимым от количества адсорбированных ионов, то сближение заряженных поверхностей будет происходить при граничном условии постоянства потенциала. Если же зарядение осуществляется за счет полной диссоциации поверхностных групп, то к системе применяется граничное условие постоянства заряда. При неполной диссоциации ионизованных групп или при зависимости энтропии от концентрации адсорбированных ионов применяют граничное условие регулирования заряда.^{29, 30} Еще один тип граничных условий реализуется при взаимодействии «мягких» ионопроницаемых частиц или частиц полиэлектролитов.³¹ Если размер частиц много больше дебаевской длины волны, то для таких систем потенциал в объеме частицы всегда равен потенциалу Доннана.

Классическая теория ионно-электростатических взаимодействий ограничивается рассмотрением только первых двух видов граничных условий. В рамках этой теории для одинаковых поверхностей были получены как аналитические, так и численные решения электростатической задачи взаимодействия заряженных частиц (в симметричных и несимметричных электролитах, см. работы^{2, 31}). Необходимо указать на одно обстоятельство, позволяющее существенно упростить оценку ионно-электростатической составляющей раскли-

нивающего давления P_e для систем, механизм заряжения поверхностей в которых неизвестен или изменяется с изменением толщины прослойки. Так, все возможные зависимости P_e от толщины, полученные при различных граничных условиях, лежат между зависимостями, полученными при условиях постоянства потенциала границ диффузных слоев и постоянства плотности заряда, относящегося к самой поверхности и плотному монослою Штерна. В первом случае силы отталкивания будут минимальными, во втором — максимальными.

В дальнейшем расчет ионно-электростатической составляющей был обобщен на случай электростатических взаимодействий разнородных по своим свойствам частиц. Роль такого рода взаимодействий особенно велика при взаимодействии частицы с электродом и в процессах электрофильтрации и электрофоретического осаждения. Дерягиным² был предложен графический метод изодинамических кривых, позволяющий оценивать величину и характер гетеро-взаимодействий при постоянстве потенциалов диффузных ионных слоев. Особенностью рассматриваемого случая является то, что при взаимодействии двух одноименно, но не одинаково заряженных частиц ионно-электростатические силы на больших расстояниях имеют характер отталкивания. Силы отталкивания растут по мере утончения прослойки, проходя через максимум, и сменяются силами притяжения, которые неограниченно возрастают при стремлении толщины прослойки к нулю. Анализ показал, что величина максимального отталкивания определяется поверхностным потенциалом частицы, заряженной слабее.

Для слабо заряженных поверхностей на основе линеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана удалось получить аналитическое решение задачи как для плоских прослоек (при граничных условиях постоянства потенциала³² и постоянства заряда³³), так и для сферических частиц разного радиуса. Простое уравнение для вычисления энергии взаимодействия сферических частиц при условии постоянства потенциала на обеих поверхностях было получено Хоггом с соавт.³² Для граничных условий постоянства зарядов задача впервые была решена Усуи.³⁴ Смешанный случай, когда на одной поверхности поддерживается постоянный потенциал, а на другой — постоянный заряд, для малых (по сравнению с радиусом частиц) толщин двойных слоев был рассмотрен Каром и др.³⁵ Необходимо отметить, что решения были получены для задачи взаимодействия сферических частиц, радиусы которых существенно больше толщин жидких прослоек между ними.

Разработанный Мак Кормаком и соавт.³⁶ общий численный метод решения нелинейного уравнения Пуассона–Больцмана позволяет проводить расчеты электростатических взаимодействий между разнородными поверхностями в плоских прослойках симметричных электролитов при больших зарядах поверхностей не только для упомянутых выше случаев постоянства потенциала и постоянства заряда сразу на обеих границах раздела, но и в случае, когда в процессе сближения частиц на одной из поверхностей поддерживается постоянный заряд, а на другой — постоянный потенциал. Следует, однако, подчеркнуть, что многообразие законов изменения ионно-электростатической компоненты расклинивающего давления с толщиной и зависимость этого изменения от граничных условий^{2,31} наблюдаются лишь для толщин пленок, малых или сравнимых с дебаевским радиусом экранирования.⁸ На больших расстояниях взаимодействие как между плоскими, так и между сферическими

частицами экспоненциально затухает с увеличением толщины прослойки независимо от механизма образования заряда на поверхности, что и подтверждается в многочисленных экспериментах (см., например, работу³⁷).

Рассмотренные выше механизмы ван-дер-ваальсовых сил и электростатических взаимодействий легли в основу построения теории устойчивости лиофобных коллоидов. Именно для лиофобных поверхностей и коллоидов, частицы которых, как считается, слабо взаимодействуют с дисперсионной средой, рассмотренных двух подходов к расчету дисперсионных сил, как правило, оказывается достаточно для успешного количественного описания устойчивости прослоек (рис. 5), кинетики коагуляции и дестабилизирующего влияния добавок электролитов. По-видимому, к началу 1960-х годов, когда уже была создана макроскопическая теория ван-дер-ваальсовых сил и разработаны различные теории для расчета электростатических взаимодействий одно- и разнородных частиц через однородную прослойку жидкости или растворителя, нужно отнести конец формирования теории ДЛФО в ее классическом виде. Однако параллельно с развитием основных положений теории ДЛФО росло количество экспериментальных данных, которые не только количественно плохо описывались, но иногда и качественно противоречили предсказаниям классической теории ДЛФО. В качестве примера можно упомянуть недавние работы по изучению устойчивости пенных пленок,^{38,39} смачивающих пленок и прослоек между твердыми поверхностями.^{40–44}

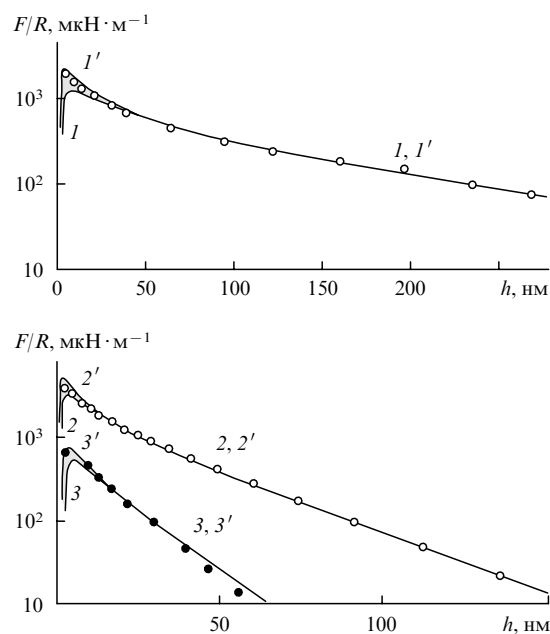


Рис. 5. Приведенные силы взаимодействия (F/R) между двумя скрещенными цилиндрическими поверхностями слюды радиусом 1 см в воде (кривые 1, 1') и в разбавленных растворах нитратов калия (10^{-4} М K_2NO_3 , кривые 2, 2') и кальция (10^{-4} М $Ca(NO_3)_2$, кривые 3, 3').¹¹

Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет сил взаимодействия по теории ДЛФО (с использованием константы Гаммакера $A_{132} = 2.2 \cdot 10^{-20}$ Дж) в приближениях постоянства потенциала (Ψ_0 , кривые 1–3) и постоянства заряда поверхности (кривые 1'–3'). В области больших толщин результаты расчетов в этих двух приближениях совпадают. 1, 1' — $\Psi_0 \approx -150$ мВ, 2, 2' — $\Psi_0 \approx -120$ мВ, 3, 3' — $\Psi_0 \approx -50$ мВ.

§ Дебаевский радиус экранирования — расстояние, на которое распространяется действие электрического поля отдельного заряда в электролите.

Попытки добиться согласия теории и эксперимента привели, с одной стороны, к учету особенностей реальных экспериментальных систем в рамках развития классических подходов, а с другой, — к разработке ряда новых механизмов дальнедействующих поверхностных сил, объединенных в литературе общим названием «не-ДЛФО»-силы.

V. Развитие теории дисперсионных сил

Неоднородность реальной жидкой прослойки, возникающая как за счет изменения плотности пленки по толщине, так и вследствие мономолекулярной или диффузной адсорбции одного из компонентов раствора вблизи ограничивающих прослойку сред, была учтена при расчетах ван-дер-ваальсовых взаимодействий в рамках модели слоистых систем. Расчет проводился либо в приближении постоянства диэлектрических свойств в пределах каждого слоя,^{20, 45–48} либо с учетом различных законов изменения диэлектрических свойств в перпендикулярном слоям направлении.^{49, 50} Во всех рассмотренных случаях учет неоднородности давал значительную поправку к результатам расчетов в приближении однородной прослойки. Так, для пленок нанометровой толщины величины энергии взаимодействия, рассчитанные в рамках этих моделей, почти на порядок отличались от значений, рассчитанных по теории ДЛП¹³ с использованием объемных значений диэлектрических проницаемостей.

Альтернативный микроскопический подход к оценке неоднородности жидкой прослойки, основанный на методах молекулярной статистики, был развит в работах^{51, 52}. В этих работах было показано, что неоднородность пленки может быть учтена добавлением в уравнения для расчета энергии взаимодействия дополнительного члена, обратно пропорционального кубу толщины прослойки. Роль этого члена существенно возрастает по мере уменьшения толщины прослойки.

Наконец, Дерягиным и Чураевым^{2, 53} был развит метод учета неоднородности прослойки, основанный на термодинамическом рассмотрении адсорбции и на макроскопическом подходе к оценке взаимодействия компонентов неполярных растворов с ограничивающими фазами. Позднее он был обобщен на случай растворов полярных веществ, растворенных в неполярном растворителе.^{54–58} Дополнительные взаимодействия, связанные с неоднородным распределением компонентов раствора по толщине прослойки, получили в литературе название адсорбционной составляющей расклинивающего давления. Эти взаимодействия в зависимости от соотношения диэлектрических проницаемостей растворителя и растворенного вещества, а также от соотношения диэлектрических проницаемостей растворителя и ограничивающих фаз могут как стабилизировать, так и дестабилизировать жидкую прослойку. Следует отметить, что влияние этих дополнительных сил будет значительным лишь в области нанометровых толщин прослоек.

Расчет дисперсионных взаимодействий с учетом пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости, возникающей в пленках растворов электролитов, был выполнен в серии работ Горелкина и Смильги^{59, 60} как с использованием метода Дзялошинского–Лифшица–Питаевского (на основе вычисления температурных гриновских функций), так и с использованием функций Боголюбова. Аналитическое решение было получено для электролитов, моделируемых дебаевской плазмой и бесстолкновительной плазмой с зеркальным отражением от границ в предположении незаряженности границ пленки и диагональности тензора диэлектрической проницаемости внутри прослойки электролита.

Сравнение полученных в работах^{59, 60} уравнений с уравнением (2), выведенным с использованием теории ДЛП, показало, что значительное отличие имеет место только для

члена суммы с нулевой частотой. Поэтому учет пространственной дисперсии особенно важен в системах, в которых нулевой член играет заметную роль. Кроме того, пространственная дисперсия сказывается в появлении специфического влияния границ на характер зависимости диэлектрической проницаемости прослойки от частоты. Последнее обстоятельство, по оценке авторов, будет проявляться лишь для пленок с толщиной порядка нанометров в специфических системах, таких как растворы металлов в аммиаке. Как показывают расчеты, наличие в системе разбавленного раствора электролита приводит к экранированию ван-дер-ваальсовых сил на больших расстояниях — порядка 10^{-7} – 10^{-6} м. При этих расстояниях молекулярные силы спадают экспоненциально, а не по обычному закону $P(h) \sim h^{-4}$, следующему из соотношения (3b).

VI. Совершенствование теории ионно-электростатических взаимодействий

Эволюция классической теории электростатических взаимодействий между поверхностями через прослойку растворов электролитов сопровождалась как ревизией ее основных положений, таких как непрерывность распределения заряда на поверхностях частиц, постоянство поверхностного потенциала или заряда при сближении поверхностей, точечное представление зарядов ионов в растворе, так и включением в рассмотрение других, помимо пуассоновского, потенциалов, определяющих распределение ионов в растворе, и т.д.

В частности, Муллер показал (см. работу²), что сближение коллоидных частиц сопровождается перестройкой не только диффузного, но и поверхностного заряда двойного электрического слоя за исключением его хемосорбированной части. Им было выведено точное параметрическое уравнение для зависимости энергии отталкивания от расстояния между плоскими пластинами. При этом изменение адсорбции ионов при сближении пластин описывалось изотермой Штерна.

Хили с сотр.⁶¹ отмечал, что в расчетах ионно-электростатических взаимодействий при малых расстояниях между заряженными поверхностями приближение постоянства потенциала должно быть заменено моделью регулирования заряда.^{29–31} Основываясь на этой модели, в рамках постоянства диэлектрической проницаемости растворителя и с учетом существования нернстовского слоя гидроксильных групп у поверхности раздела, удаляющего положение плоскости заряда от поверхности, в работе⁶² была рассчитана поправка к ДЛФО-силам взаимодействия между гидрофильными поверхностями в воде. Предложенный подход позволил объяснить появление дополнительного минимума на энергетической кривой, располагающегося между первичным и вторичным минимумами, предсказываемыми ДЛФО-теорией.

Общий термодинамический подход к рассмотрению изменения заряда в прослойке в процессе сближения неодинаково заряженных плоских поверхностей был представлен в работе Ликлемы и Дюваля.²⁹ Авторы предположили, что регулирование заряда происходит в гуи–штерновском слое. В рамках развиваемого подхода было получено распределение потенциала и заряда в плоскопараллельной прослойке, а также вычислены силы и энергии взаимодействия между разнородными поверхностями для различных модельных систем, имитирующих поведение сложных реальных систем, например взаимодействие частичек глины и оксидов металлов. Показано, что приближение постоянного заряда или потенциала диффузного двойного слоя хорошо работает только при больших толщинах прослойки. Для малых толщин наблюдаются отклонения от обоих граничных условий. При этом для характеристики процессов регулирования заряда, происходящих в прослойке в процессе

сближения поверхностей, целесообразно ввести понятие регуляционной емкости как возможности установления нового распределения зарядов в прослойке без существенного изменения потенциала. Чем выше регуляционная емкость прослойки, тем лучше описывается поведение системы в приближении постоянства потенциала.

Следующим шагом при рассмотрении ионно-электростатического взаимодействия между поверхностями через прослойку раствора электролита является учет различных факторов, определяющих распределение ионов в жидкой прослойке. Так, в теории взаимодействия двойных электрических слоев, основанной на классическом уравнении Пуассона–Больцмана, предполагается, что ионы следуют бoльцмановскому распределению с потенциалом взаимодействия, определяемым уравнением Пуассона. При этом не учитываются эффекты, связанные со специфической природой самих ионов в растворе. В то же время имеются экспериментальные данные по устойчивости дисперсных систем в растворах электролитов и силам их взаимодействия через прослойку электролита, указывающие на зависимость электростатических сил взаимодействия не только от валентности ионов и ионной силы раствора, но также и от вида катионов и анионов, присутствующих в растворе.^{63–65}

Для описания специфической последовательности ионов по характеру их влияния на взаимодействие двойных слоев было предложено включить в уравнение Пуассона–Больцмана дополнительные потенциалы, учитывающие тем или иным образом природу иона.^{66–72} Так, Нинхэм и Яминский⁶⁶ предложили учитывать потенциал ван-дер-ваальсовых сил между ионом и остальной системой при описании распределения ионов в растворе. Карракер и Радке⁷² помимо ионно-дисперсионного потенциала (включающего потенциалы ван-дер-ваальсовых сил и пуассоновский), предложили учитывать также и потенциал взаимодействия ионов с их «изображениями» в воздушной среде, вызывающий дополнительное отталкивание ионов от границы раздела вода/воздух. Манчу и Рукенштейн^{70, 71} помимо уже упомянутого выше дальнедействующего ионно-дисперсионного потенциала рассмотрели также короткодействующий ионно-гидратный потенциал, описывающий различие в свободной энергии гидратации иона в объеме раствора и вблизи межфазной поверхности.

Таким образом, перераспределение ионов в прослойке раствора под действием ионно-дисперсионного и ионно-гидратного потенциалов зависит от вида ионов. Такое перераспределение приводит к изменению поверхностных зарядов и потенциалов, а следовательно, влияет на взаимодействие двойных слоев. Интересно отметить, что, несмотря на различие в выборе дополнительных потенциалов, авторам всех упомянутых выше подходов удалось удовлетворительно объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость поверхностного натяжения растворов электролитов от ионной силы раствора.^{68, 70, 72}

Корреляции взаимного расположения ионов в двойных электрических слоях и связанные с ними дополнительные силы были рассмотрены в работах^{73–75}. Дополнительные вклады в энергию ион-ионных взаимодействий в прослойке жидкости связаны с корреляциями флуктуаций плотности зарядов в двойных слоях, образованных на противоположных поверхностях жидкой прослойки. Учет размера ионов (переход от точечного представления иона к объемному) также приводит к изменению энергии, что связано с дополнительным отталкиванием ионных оболочек вблизи средней плоскости пленки. Силы «изображения» вызывают деформацию диффузных ионных атмосфер с соответствующим энергетическим вкладом. Наконец, отличие концентрации ионов в пленке от предсказываемой на основе традиционного под-

хода Пуассона–Больцмана, приводит к изменению дебаевского радиуса экранирования. Анализ, проведенный в работах^{73–75}, показывает, что влияние ион-ионных корреляций в основном заключается в появлении дополнительного притяжения между заряженными поверхностями. Этот эффект особенно сильно проявляется в растворах двух- и мультивалентных электролитов и приводит либо к существенному уменьшению отталкивания двойных слоев, либо к смене знака взаимодействия. Влияние размера ионов на силу взаимодействия наиболее существенно при малых толщинах прослоек, больших ионных радиусах и/или высоких поверхностных зарядах. Экспериментально влияние ион-ионных корреляций на устойчивость коллоидных растворов с мультивалентными противоионами было обнаружено⁷⁶ путем прямого измерения сил взаимодействия между поверхностями слюды в 0.15 М растворе CaCl_2 .

Отказ от модели заряда, равномерно «размазанного» по поверхности, привел к созданию целой серии моделей,^{77–81} учитывающих дискретную структуру плотной части двойного электрического слоя на границе раздела двух фаз.

Так, Жигулева и Смилга⁷⁹ с использованием модифицированного метода Эвальда для двумерной геометрии проанализировали распределение электростатического поля и потенциала в двойном электрическом слое для различных правильных плоских решеток распределения заряда. Проведенные расчеты показали,⁷⁹ что учет дискретной структуры двойного слоя для большого числа систем совершенно необходим, поскольку истинная сила взаимодействия может на два порядка превышать значения, полученные с использованием модели размазанного заряда. К аналогичным результатам пришли также Костоглу и Карабелас,⁸⁰ рассмотревшие взаимодействие поверхностей с дискретным распределением потенциалопределяющих ионов, имеющих форму круглых или квадратных пластин, в узлах правильной решетки. При этом было найдено, что отличие в энергиях взаимодействия поверхностей с дискретно распределенным и размазанным зарядом больше проявляется (и в более широком интервале толщин пленок) в условиях сохранения постоянного потенциала сближающихся поверхностей, нежели в условиях сохранения постоянного заряда.

Дерягин и Муллер² установили, что в случае нелокализованной адсорбции ионов дискретность распределения поверхностного заряда вызывает корреляции в расположении ионов на противоположных поверхностях пленки. Выполненные расчеты показали, что такие корреляции обеспечивают появление дополнительных сил притяжения, убывающих по закону $I(h) \sim h^{-4}$. При малых толщинах прослойки такие корреляционные силы могут не только уменьшать электростатическое отталкивание, но в ряде случаев приводить к смене знака взаимодействия.

Анализ влияния дискретности поверхностного распределения заряда на границе раздела электролит/изолятор показал,⁸¹ что структура диффузного слоя противоионов определяется не только экспоненциальным затуханием поля вследствие дебаевского экранирования, но и добавочными асимптотиками, амплитуда которых зависит от диэлектрической проницаемости изолятора.

Как показывают результаты теоретических работ^{82–84}, структура двойного электрического слоя вблизи поверхности с пространственно неоднородным распределением заряда изменена по сравнению со структурой этого слоя у равномерно заряженной поверхности, причем в присутствии многозарядных ионов и при больших значениях среднего заряда поверхности особенно заметно отклонение структуры диффузной части слоя противоионов.

Басу и Шарма⁸⁵ обнаружили, что к неучтенным в теории ДЛФО силам отталкивания поверхностей может привести

также изменение статической диэлектрической проницаемости растворителя вблизи заряженной границы. Хендерсон и Лозада-Кассо⁸⁶ предприняли попытку учесть структуру растворителя в тонком зазоре путем анализа преимущественной ориентации дипольных моментов молекул растворителя вблизи границы раздела, трактуемой в рамках континуумных моделей как диэлектрическое насыщение. Было показано, что такое диэлектрическое насыщение, проявляющееся в уменьшении статической диэлектрической проницаемости, приводит к дополнительному (сверх ДЛФО) отталкиванию поверхностей и может быть использовано для объяснения возникновения гидратных сил в растворах электролитов.

Паунов и соавт.^{87–89} проанализировали роль размера гидратированных ионов в растворе вблизи границы раздела и показали, что размеры ионов влияют на их распределение не только вблизи заряженной границы, но и за пределами двойного электрического слоя. Перераспределение ионов по толщине пленки из-за влияния размеров ионов и из-за изменений статической диэлектрической проницаемости растворителя вблизи заряженной границы приводит к необходимости введения поправки к электростатической составляющей расклинивающего давления. Было установлено,⁸⁹ что при слабом перекрывании двойных слоев при больших толщинах прослойки эта поправка приводит к появлению дополнительных сил отталкивания, а при малых толщинах — к появлению дополнительных сил притяжения.

Дискретное распределение диполей на границах раздела было рассмотрено в работах разных авторов.^{54–58, 77, 90–93} Так, Джонсон и Веннерстрем,⁹⁰ проанализировав в рамках континуумной электростатической модели вклад сил изображения во взаимодействие между поверхностями, покрытыми ПАВ с биполярными концевыми группами, отметили, что эти силы приводят к возникновению отталкивания, которое может быть ответственно за набухание фосфолипидных бислоев в водных растворах. Кьеландер и Марчелия,⁹¹ ограничиваясь рассмотрением диполей, ориентированных перпендикулярно поверхности, на основе гиперцепного приближения показали, что корреляционное притяжение между диполями, находящимися на разных поверхностях, преобладает над их отталкиванием от своих изображений. Аналогичный результат был получен Аттардом и Митчеллом,⁹² а также Джонсоном с соавт.⁹³ при использовании методов теории возмущений и Мартыновым и Смиглой⁷⁷ при использовании методов электростатики. Причем, как справедливо отмечают Мартынов и Смигла,⁷⁷ притяжение между диполями в симметричной системе является общим результатом. Так как напряженность поля, создаваемого слоем адсорбированных на одной поверхности диполей, в плоскости второго адсорбционного слоя знакопеременна, что является следствием теоремы Гаусса, то дипольные решетки на противоположных поверхностях при фиксированной толщине прослойки смещаются друг относительно друга таким образом, чтобы потенциальная электрическая энергия их взаимодействия стала минимальной. Это, в свою очередь, приводит к возникновению сил притяжения между решетками диполей, т.е. к отрицательному расклинивающему давлению. Джонсон с соавт.⁹³ показал, что учет ориентационного вращения диполей в рамках теории возмущений в длинноволновом приближении может привести как к притяжению, так и к отталкиванию между дипольными слоями. Однако в симметричной системе величина отталкивания, как отмечают авторы, существенно меньше ван-дер-ваальсова притяжения. Следует отметить, что в работах^{77, 90–93} рассматривались только симметричные системы в приближении независимости адсорбции от толщины прослойки и без учета особенностей строения дипольных молекул.

VII. Электростатические взаимодействия в неполярных средах

Особенности ионно-электростатических взаимодействий в неполярных средах состоят в том, что, как правило, объемные концентрации ионов в таких системах малы и, соответственно, дебаевский радиус экранирования составляет тысячи нанометров,⁹⁴ что намного превышает толщины исследуемых прослоек. В этом случае взаимодействие между заряженными поверхностями может быть сведено к кулоновскому без учета экранирования. Анализ взаимодействия малых заряженных частиц, поляризующейся частицы с заряженным электродом и поляризующихся частиц в неоднородном электрическом поле в рамках такого подхода в приближении размазанного по поверхности заряда был дан в недавно опубликованном обзоре Адамчика.⁹⁵ Другой подход основан на рассмотрении взаимодействия двойных электрических слоев, диффузная часть которых состоит только из противоионов.^{94, 96} Если источником противоионов является поверхность и нет обмена ионами с объемным резервуаром, то, используя метод максимизации полной энтропии,⁹⁷ можно рассчитать энергию взаимодействия между двумя плоскими заряженными поверхностями при условии регулирования или постоянства заряда.⁹⁶ В результате таких расчетов было найдено, что дальнотягущее отталкивание поверхностей, разделенных прослойкой неполярной жидкости, слабее (более чем на порядок) ионно-электростатического взаимодействия через прослойку воды. Силы отталкивания асимптотически убывают с толщиной не по экспоненциальному, как в классической теории ДЛФО, а по степенному закону.

Механизмы возникновения дополнительных сил взаимодействия поверхностей через прослойку неполярной жидкости в присутствии полярных молекул были рассмотрены в работах^{54–58}. Этот случай особенно важен при анализе устойчивости суспензий в дисперсионных средах, представляющих собой раствор полярных компонентов в неполярном растворителе. Дискретное распределение диполей, моделирующих полярные молекулы, как на границах раздела фаз, так и по толщине прослойки, приводит к появлению сил изображения различных типов, а также к диполь-дипольным взаимодействиям внутри прослойки. В работах^{54–58} рассматривались как симметричные, так и несимметричные системы, характеризующиеся различной величиной (а иногда и типом) адсорбции на разных границах. При расчете равновесной адсорбции учитывались не только специфический потенциал взаимодействия полярных адсорбирующихся молекул с активными центрами на границе раздела, но и потенциалы сил изображения и дисперсионного взаимодействия этих молекул с ограничивающими пленку фазами. Последние два потенциала приводят к существенной зависимости величины равновесной адсорбции от толщины жидкой прослойки.

Показано, что даже в случае сильно разбавленных растворов полярных веществ в неполярных растворителях вклад электростатического взаимодействия между слоями адсорбированных дипольных молекул и их изображениями в фазах, ограничивающих пленку, в расклинивающее давление пленки может быть значительным. Этот вклад в общем случае монотонно зависит от концентрации полярных молекул (рис. 6) и убывает с толщиной пленки по закону, близкому к $P(h) \sim h^{-4}$. Он может вызывать как притяжение, так и отталкивание границ пленки в зависимости от характера изменения адсорбции растворенного вещества с толщиной прослойки, от соотношения статических диэлектрических проницаемостей контактирующих сред, а также от величин дисперсионного взаимодействия дипольных молекул с ограничивающими фазами.

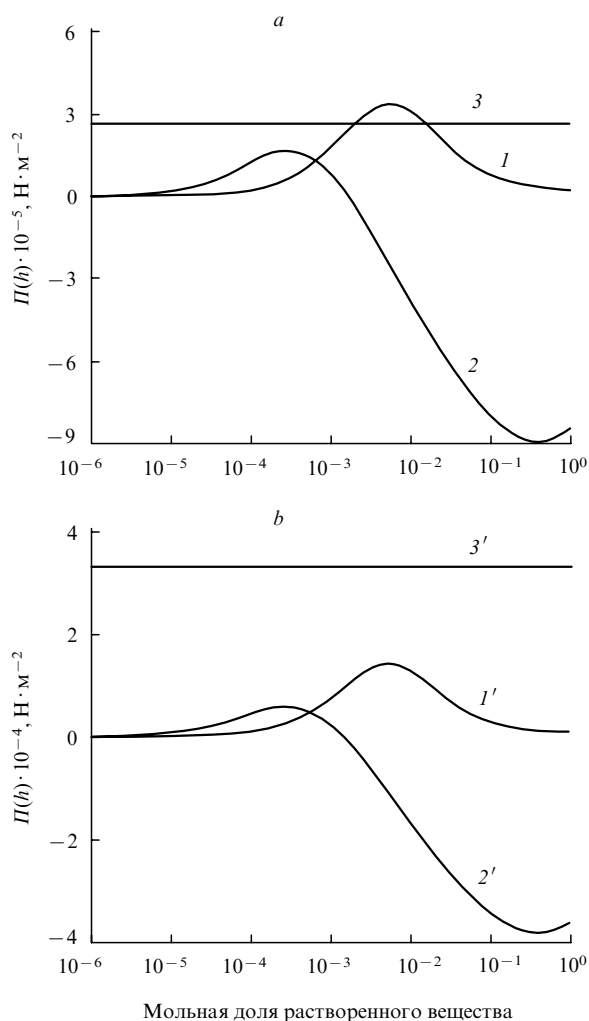


Рис. 6. Вклад взаимодействия адсорбированного монослоя с его изображениями в расклинивающее давление пленки в зависимости от молярной доли полярного растворенного вещества при толщинах пленок 1 нм (а) и 2 нм (б). Кривые 1, 1' соответствуют планарной, кривые 2, 2' — нормальной ориентации диполей в монослое. Линии 3, 3' соответствуют взятому с обратным знаком дисперсионному взаимодействию тел с константой Гамакера $A_{132} = 5 \cdot 10^{-21}$ Дж. Расчеты расклинивающего давления проводились для смачивающих пленок растворов спиртов в масле на поверхности воды.^{57,58}

Анализ полученных соотношений и численные расчеты, выполненные для монослоев адсорбированных молекул с различными величинами и ориентацией дипольных моментов относительно границ раздела, показали,^{54–58} что в несимметричных тонких прослойках (например, в смачивающих пленках) как при планарной, так и при нормальной ориентации диполей в монослое силы взаимодействия между монослоем и его изображениями могут существенно превышать силы остальных типов взаимодействий, включая силы взаимодействия диффузных адсорбционных слоев, силы корреляционного притяжения между монослоями, адсорбированными на противоположных сторонах прослойки, а также дисперсионные силы (рис. 7). Однако из-за того, что сила дисперсионного взаимодействия убывает с толщиной пленки по закону, близкому к $\Pi(h) \sim h^{-3}$, она начинает превалировать над силами изображения в пленках толщиной свыше 2–3 нм.

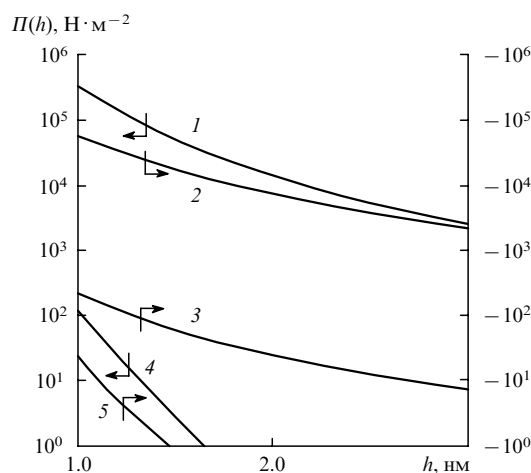


Рис. 7. Зависимость различных составляющих расклинивающего давления, действующих в смачивающих пленках раствора пентанола в пентане на поверхности воды, от толщины пленок.

1 — вклад, связанный с взаимодействием адсорбированного монослоя дипольных молекул с его изображениями; 2 — молекулярная составляющая, рассчитанная по данным работы⁴⁵; 3 — адсорбционная составляющая, рассчитанная с использованием констант взаимодействия молекул пентанола с ограничивающими фазами (взяты из работы⁵⁵); 4 — вклад, связанный с избыточной электростатической энергией диффузно распределенных молекул спирта; 5 — вклад корреляционного притяжения адсорбционных монослоев.

VIII. Силы взаимодействия, вызванные измененной структурой жидкости в прослойке

1. Рассмотрение жидкости в континуумном приближении

Впервые предположение об отличии структуры жидкости в тонкой прослойке от структуры в объемной фазе и о существовании дальнедействующих поверхностных сил, обязанных этому отличию, было высказано Дерягиным.² Позднее это предположение неоднократно плодотворно использовалось при обсуждении природы гидратных, сольватных и структурных сил отталкивания, гидрофобных сил притяжения, связанных с отклонениями различных параметров структуры от объемных значений. Одна из первых теоретических попыток рассмотреть процессы, происходящие в полярном растворителе вследствие уменьшения толщины жидкой прослойки, была сделана в работе Марчелли и Радича.⁹⁸ Они использовали для вычисления плотности свободной энергии разложение Ландау по параметру порядка и показали, что при малых вариациях последнего учет только квадратичных по параметру порядка и его градиенту членов разложения позволяет хорошо описывать экспоненциально убывающие силы отталкивания между ограничивающими жидкую прослойку поверхностями. В последующих работах других авторов параметр порядка был интерпретирован как характеристика локальной поляризации воды.^{99–102}

Идея о поверхностно индуцированной поляризации молекул воды как источнике гидратных сил была использована в работах разных авторов.^{103–106} Так, Корнышев и Лейкин^{105,106} предложили два различных механизма поляризации молекул воды у границы раздела. Первый механизм основан на рассмотрении вклада взаимодействия между разноименно заряженными группами одной, в целом нейтральной, поверхности липидной мембраны и их изображениями в неполярной среде, отделенной от поверхности мембраны водной прослойкой.¹⁰⁵ Для учета пространствен-

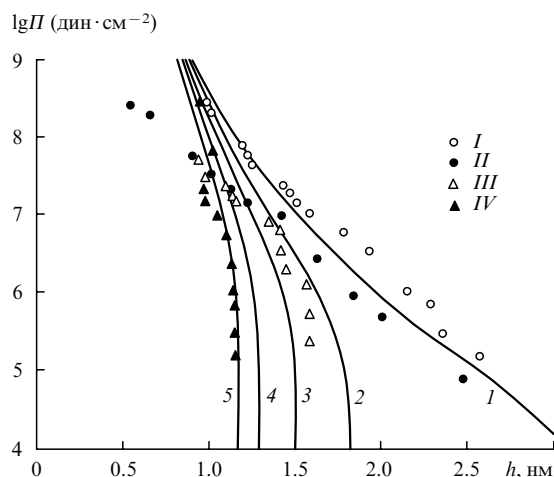


Рис. 8. Сравнение теоретически предсказываемого расклинивающего давления (сплошные линии), рассчитанного с учетом сил дисперсионного притяжения между мембранами,¹⁰⁵ с экспериментальными данными (точки), полученными для различных липидов: I — POPE, II — яичный PEt, III — яичный PEt—Me, IV — SOPC.

Для расчетов использовались следующие значения параметров: константа Гамакера — $8 \cdot 10^{-21}$ Дж; корреляционная длина флуктуаций поляризации воды — 0.5 нм; расстояние между положительно и отрицательно заряженными центрами в полярной группе — 0.4 нм; расстояние между плоскостью диполей и границей раздела — 0.5 нм; средняя поверхностная площадь, приходящаяся на одну полярную группу — 0.65 нм². Расчетные кривые получены при следующих значениях длины латеральных корреляций полярных групп: 0 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.5 (4), 2 нм (5).

ной корреляции флуктуаций поляризации молекул воды были применены методы нелокальной электростатики. Показано, что латеральное упорядочение полярных групп на поверхностях мембраны играет основную роль при определении характера сил взаимодействия между ними (рис. 8). Второй, «химический», механизм упорядочения молекул воды, основанный на использовании функционала свободной энергии Ландау с введением феноменологического параметра порядка и неомогенных граничных условий, позволил проанализировать различие состояний воды вблизи полярной поверхности и в объеме.¹⁰⁶ Оба механизма предсказывают экспоненциальное убывание сил отталкивания с увеличением толщины водной прослойки. Эти силы связаны с характером упорядочения полярных групп на поверхности липидных мембран. При этом как предэкспоненциальные факторы, так и корреляционные длины зависят от природы и строения ограничивающих прослойку поверхностей.

Митлин и Шарма¹⁰⁷ при рассмотрении взаимодействия между плоскими пластинами, разделенными жидкой прослойкой, объединили в рамках градиентной теории подход Канна, предложенный им для анализа переходов смачивания на границе двух сред,¹⁰⁸ и подход Марчелия и Радича.⁹⁸ Примененный в работе¹⁰⁷ новый аналитический метод позволил получить для произвольной зависимости плотности свободной энергии от параметра порядка асимптотически точные зависимости расклинивающего давления, свободной энергии и профиля параметра порядка от толщины прослойки. Найдено, что в общем случае расклинивающее давление описывается набором экспонент с характерными длинами, пропорциональными радиусу корреляции в объемной жидкости, при этом предэкспоненциальный множитель зависит как от отклонения плотности свободной энергии от квадратичной формы разложения, так и от параметров взаимодействия жидкости в прослойке с обеими ограничивающими ее поверхностями. Силы

взаимодействия между пластинами могут быть как силами притяжения, так и силами отталкивания. Кроме того, возможно изменение знака силы в процессе утончения прослойки.

В работе Куклина¹⁰⁹ при расчете дополнительных к ДЛФО сил был применен новый подход к расчету сил взаимодействия жидкости с поверхностями. В этом подходе свободная энергия системы моделируется зависящим от параметра порядка функционалом Ландау–Гинзбурга в гармоническом приближении. Куклин в дополнение к членам разложения плотности свободной энергии по параметру порядка, рассмотренным в подходах Марчелия, Радича⁹⁸ и Корнышева, Лейкина,¹⁰⁶ предложил ввести функции, отражающие вклад прямого короткодействующего взаимодействия приповерхностных слоев жидкости с твердофазной поверхностью. Анализ, проведенный в работе¹⁰⁹, показал, что в случае границ разной природы силы взаимодействия между поверхностями при изменении толщины прослойки могут быть как силами притяжения, так и силами отталкивания. Их величина определяется четырьмя масштабными параметрами — двумя экстраполяционными длинами, характеризующими глубину проникновения поля каждой из поверхностей вглубь жидкой фазы, и двумя полевыми параметрами, описывающими воздействие твердой поверхности на свойства ближайшего молекулярного слоя жидкости. Закон изменения сил взаимодействия с толщиной жидкой прослойки может быть (при специальном выборе параметров и подборе интервала толщин) близок к экспоненциальному.

Концептуально близким к подходу Марчелия и Радича является подход, предложенный Эрикссоном и соавт.,¹¹⁰ только здесь параметром порядка характеризовалось относительное локальное увеличение числа водородных связей на одну молекулу воды в тонкой прослойке по сравнению с таковым в объемной фазе. Разлагая свободную энергию системы, состоящей из водной прослойки и ограничивающих ее гидрофобных поверхностей, по параметру порядка и минимизируя ее, Эрикссон и соавт.¹¹⁰ получили, что при увеличении параметра порядка вблизи гидрофобной стенки в системе возникают дальнodelствующие силы притяжения. Интервал действия такого рода сил был существенно меньше области проявления гидрофобного притяжения, описываемой в литературе.

Ющенко с соавт.¹¹¹ был предложен другой механизм появления сил гидрофобного притяжения, имеющих более дальнodelствующий характер, который связан с образованием между взаимодействующими гидрофобными частицами полости, заполненной паром исследуемой жидкости или газом. Возникающие при этом силы гидрофобного притяжения являются по сути капиллярными силами. Такой механизм может реализоваться при следующих условиях: краевой угол смачивания должен превышать 90°, а полость должна образовываться только после приведения взаимодействующих тел в контакт. Расчеты показали,¹¹¹ что полость будет термодинамически устойчива и при первичном создании зазора между пластинами, однако до приведения тел в контакт величина энергетического барьера, который необходимо преодолеть для образования полости, составляет десятки kT . Это обстоятельство, по-видимому, и объясняет тот факт, что в реальных экспериментах такая полость наблюдалась лишь после предварительного контакта гидрофобных поверхностей в воде.¹¹²

Нужно отметить, что гидрофобное притяжение при больших толщинах прослойки наблюдалось и без видимого образования полости.¹¹³ Предложенный для объяснения экспериментальных данных механизм образования полости базировался на принятии гипотезы о существовании зародышевого состояния в жидкой прослойке, предшествующего образованию полости, заполненной парами. Форсман и

соавт.¹¹⁴ также обнаружили уменьшение плотности жидкости вблизи лиофобной стенки, которое они связали с присутствием газовых зародышей. На основе анализа функционала плотности жидкости в тонком зазоре было показано, что неоднородное по толщине пленки уменьшение плотности приводит к появлению сил притяжения, величина которых для тонких пленок может существенно превышать ван-дер-ваальсовы силы. Отличительной особенностью таких сил является не уменьшение, как традиционно принято в литературе, а увеличение абсолютной величины сил с ростом температуры.

Были предложены и другие механизмы, приводящие к появлению дальнедействующих гидрофобных сил, которые связаны с образованием полостей и микропузырьков между взаимодействующими поверхностями.^{115–118}

2. Учет дискретного строения жидкости

В работах, проанализированных в предыдущем параграфе, растворитель или жидкость, составляющая жидкую прослойку, рассматривалась в континуумном приближении. Однако в литературе имеется много работ (см., например, работы^{119–129}), в которых дискретное строение жидкости в прослойке учитывается в рамках моделей Леннард–Джонсовского флюида либо твердых сфер. При таком подходе независимо от используемой модели аналитическими методами или компьютерными расчетами удается воспроизвести

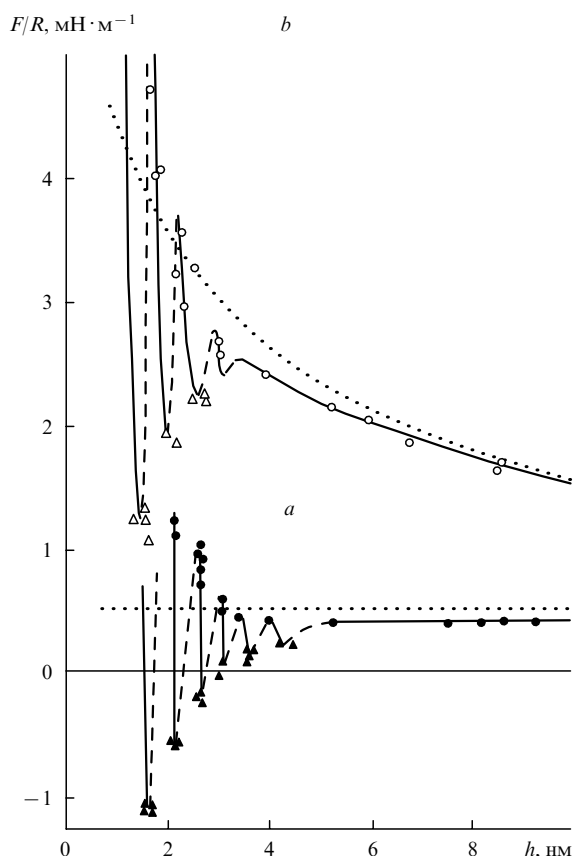


Рис. 9. Осциллирующие силы взаимодействия между поверхностями слюды через прослойку пропиленкарбоната без добавления электролита (а) и с добавлением 10^{-4} моля тетрабутилammонийбромида (б).¹³⁰

Кружки и треугольники — результаты измерений, полученные соответственно при удалении и сближении поверхностей. Сплошные и штриховые линии связывают эти экспериментальные точки. Пунктирные линии — теоретически рассчитанные ДЛФО-силы с константой Гамакера $A_{132} = 10^{-20}$ Дж.

осциллирующий характер сил взаимодействия (рис. 9), наблюдавшийся в эксперименте для жидких прослоек разной природы (см., например, работы^{11, 130}).

Следует отметить, что основная проблема, которая возникает при теоретических расчетах взаимодействия между двумя твердыми стенками, разделенными жидкой прослойкой, связана с условием поддержания химического потенциала жидкости в процессе варьирования толщины прослойки. И если при численном моделировании методами Монте-Карло это условие прямо реализуется в рамках большого канонического ансамбля,¹¹⁹ то при расчетах на основе аналитических теорий его выполнить очень трудно. Исключение составляют приближенные теории, например разные варианты теории среднего поля,¹²⁰ а также простые теории интегральных уравнений для неоднородных систем,¹²¹ в которых для замыкания унарных функций распределения используются парные функции распределения для объемной фазы. Однако в силу анизотропной природы парных функций распределения, характерных для жидких прослоек, результаты расчетов, полученные с использованием этих теорий, могут быть неточны.¹²² В связи с этим было предложено несколько подходов, позволяющих более корректно учитывать анизотропию жидкости в тонком слое.

Кьелландер и Сарман¹²³ в рамках теории интегральных уравнений, базирующейся на решении точного уравнения Орнштейна–Цернике для анизотропной парной корреляционной функции, предложили применять анизотропное замыкание Перкуса–Йефика. Аттард¹²⁴ показал, что использование гиперцепного приближения и его вариантов при решении уравнения Орнштейна–Цернике позволяет адекватно воспроизвести осциллирующий характер сил как в рамках модели твердых сфер, так и в рамках модели Леннард–Джонсовского флюида. Необходимо отметить, что некоторые авторы (см., например, работу¹²³) подвергают сомнению корректность использования гиперцепного приближения для расчетов сил взаимодействия в плотных флюидах с короткодействующими потенциалами.

Для исследования молекулярных жидкостей с несферическими молекулами Чандлером и Андерсеном¹²⁵ была

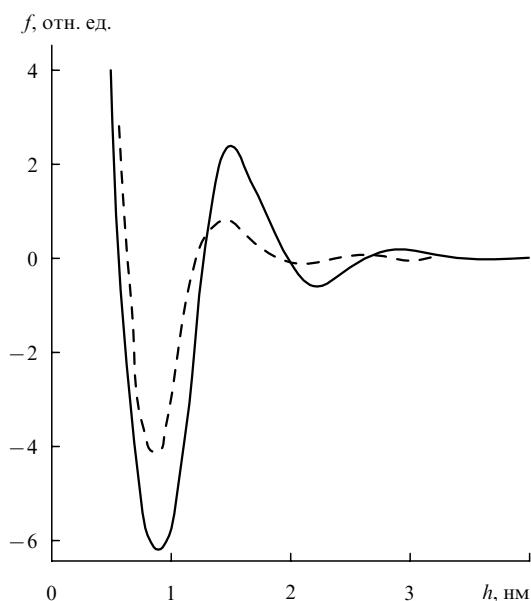


Рис. 10. Приведенная сила взаимодействия двух границ в функции приведенного расстояния между ними для флюидов с приведенной плотностью 0.3584:¹²⁶ штриховая линия — для двухатомного флюида с межатомным расстоянием, равным 0.6σ , где σ — диаметр атома; сплошная — для флюида твердых сфер диаметром 1.2146 σ .

развита модель связанных взаимодействующих мест (RISM), которая является молекулярным аналогом твердосферного приближения Перкуса–Йевики для простого флюида. Согласно модели RISM, равновесные корреляции между молекулами в плотном флюиде определяются короткодействующей отталкивательной частью межмолекулярного потенциала. С использованием такой модели на основе теории интегральных уравнений были рассчитаны сольватные силы для жидких прослоек двухатомных молекул.¹²⁶ Результаты расчетов свидетельствуют о сильном уменьшении амплитуды осцилляций при переходе от модели твердых сфер к модели RISM (рис. 10), учитывающей асимметрию молекул жидкости.

3. Фононный механизм поверхностных сил

Как уже отмечалось, в работах Дерягина, Чураева и их научной школы (см., например, монографию², статьи^{131, 132} и ссылки в них) представление об отличии структуры жидкости в тонкой прослойке от ее структуры в объемной фазе неоднократно плодотворно использовалось при обсуждении устойчивости ряда коллоидных систем. Однако в этих работах под таким отличием понималось статическое отклонение локальной поляризации, межмолекулярных расстояний и ориентации молекул относительно границ раздела в прослойке от соответствующих величин в объеме. Таким образом, возникающие в системе дополнительные поверхностные силы связывались с перекрытием структурно-модифицированных граничных слоев пленки.

Другой подход к проблеме структурирования жидкости в системе с ограниченной размерностью основан на рассмотрении динамической структуры жидкости. Такой подход был развит в серии работ^{133–138}. В этих работах под динамической структурой жидкости понимается набор всех колебательных и вращательных движений атомов и молекул жидкости в тонкой прослойке, существенным образом зависящий как от толщины прослойки, так и от индуцируемых поверхностью изменений в межмолекулярных взаимодействиях. Различия динамической структуры объемной жидкости и жидкости, находящейся в состоянии ограниченной

размерности, проявляются, например, в спектрах поглощения жидкости в соответствующем состоянии (рис. 11).

Очевидно, что указанные два типа структурирования в тонкой прослойке жидкости не исключают, а дополняют друг друга. Поэтому понимание характера молекулярных движений в тонких слоях молекулярных жидкостей является существенным как для описания различных свойств жидких пленок, так и для развития детального механизма структурно-индуцированных поверхностных сил.

В объемной жидкости молекулярные движения в общем случае не являются гармоническими. Однако если время рассмотрения мало по сравнению с характерными временами релаксации соответствующего типа движения^{139, 140} или мала область рассмотрения,¹⁴¹ то сложную картину внутри- и межмолекулярных движений в жидкости с хорошей точностью можно представить в виде набора коллективных колебательных состояний или нормальных мод, ассоциированных с акустическими волнами в жидкой среде. В литературе имеется множество указаний на плодотворность такого подхода к описанию многих явлений в жидкости. К наиболее значимым следует отнести работы, базирующиеся на подходе нормальных мод, например, описание динамики сольватации,¹⁴² расчет диффузионных констант¹⁴³ и спектров поглощения,¹⁴⁴ описание природы стеклообразного состояния.¹⁴⁵

В развитом в наших работах^{133–138} подходе внутри- и межмолекулярные движения в жидкости также рассматриваются как гармонические процессы, протекающие в течение соответствующих характеристических времен, и описываются спектром нормальных мод. Каждая нормальная мода определяется как параметрами осциллятора, вовлеченного в колебательное (вращательное) движение, так и его взаимодействием с соседними осцилляторами. Вероятность реализации такой моды для произвольного осциллятора зависит от отношения толщины жидкой прослойки (h) к длине свободного пробега (L) соответствующего рассматриваемой моде фонона и равна $\exp(-h/L)$. В силу условия нормировки, накладываемого на полное число степеней свободы, в каждый момент времени любой осциллятор пленки либо принимает участие в коллективном колебании всего ансамбля осцилляторов поперек толщины прослойки, либо колеблется с частотой, характерной для объемной жидкости и определяемой как внутренним силовым полем молекулы, частью которой он является, так и эффективным средним полем окружающих молекул.

Различия в динамической структуре жидкости в объеме и в тонкой пленке возникают из-за того, что в тонкой прослойке за счет взаимодействия молекул с поверхностью изменяются длины свободного пробега фононов, ориентации молекул друг относительно друга и относительно границ раздела, межмолекулярные расстояния. Кроме того, ограничивающие тонкую жидкую прослойку поверхности индуцируют изменение конформационного состояния молекул. Все эти факторы влияют на спектр нормальных мод и приводят к зависящему от толщины прослойки дополнительному вкладу в свободную энергию пленки, вычисляемому по формуле

$$F^E = \sum_j \int_0^\infty kT \ln \frac{\text{sh}(\hbar\omega/2kT)}{\text{sh}(\hbar\omega_j/2kT)} Z_j(\omega) \exp\left(-\frac{h}{L_j(\omega)}\right) d\omega, \quad (4)$$

где ω_j — собственные частоты соответствующих колебаний молекул в объемной жидкости, $Z_j(\omega)$ — термодинамически усредненная плотность колебательных состояний, определенная из динамических матриц мгновенных состояний пленки, L_j — длина свободного пробега осциллятора j -го типа. Суммирование проводится по всем типам осцилляторов (j), ассоциированных с ветвями дисперсионной

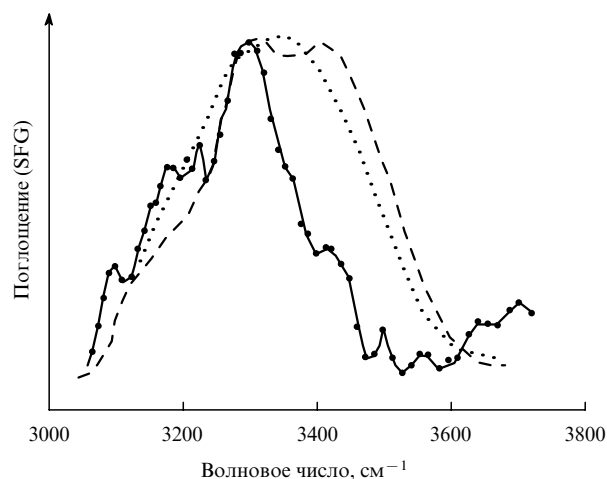


Рис. 11. ИК-Спектры этанола в области валентных ОН-колебаний.¹³⁶ Пунктирная кривая — спектр объемной жидкости; штриховая линия — спектр прослойки этанола толщиной 25 нм между двумя пластинами флюорита. Точки, соединенные сплошной линией, — спектр генерации суммарных частот (SFG) поверхности раздела этанол–воздух.

зависимости для жидкой прослойки. Величина $Z_j(\omega) \exp(-h/L_j(\omega)) d\omega$ — число колебательных мод j -го типа, приходящихся на единицу площади жидкой прослойки, с учетом конечного времени релаксации колебательной моды. Для линейных волн длины свободного пробега фононов определяются трансцендентным соотношением

$$L_j(\omega) = v_j(\omega) \tau_0 \left[\int_{L_j(\omega)} \rho(z) \exp\left(\frac{U(z)}{kT}\right) dz \right]^{-1}, \quad (5)$$

где $v_j(\omega)$ — модуль групповой скорости распространения коллективного колебания с частотой ω , τ_0 — среднее время жизни осцилляторов между тепловыми скачками в объемной жидкости, $\rho(z)$ — линейная плотность осцилляторов вдоль нормали к границам пленки, $U(z)$ — избыточная, по сравнению с объемной жидкостью, величина потенциального барьера для тепловых скачков, возникающая при взаимодействии осцилляторов с ограничивающими пленку фазами. Интегрирование выполняется вдоль длины цепи осцилляторов. В рамках рассматриваемого гармонического приближения мы пренебрегли взаимодействием фононов. В этом случае для вклада коллективных колебательных возбуждений в расклинивающее давление пленки было получено соотношение^{133, 135}

$$P(h) = \sum_j \int_0^\infty \left[-\frac{dK_j}{dh} - \frac{K_j h}{L_j^2(\omega)} \frac{dL_j(\omega)}{dh} + \frac{K_j}{L_j(\omega)} \right] \cdot \exp\left(-\frac{h}{L_j(\omega)}\right) d\omega, \quad (6)$$

где

$$K_j = Z_j(\omega) kT \ln \frac{\text{sh}(\hbar\omega/2kT)}{\text{sh}(\hbar\omega_{j0}/2kT)}.$$

Описываемый выражением (6) вклад в расклинивающее давление связан с существованием в пленке коллективных колебательных возбуждений (фононов), поэтому он назван фононной составляющей расклинивающего давления.

Согласно соотношениям (4) и (6), избыточная свободная энергия и расклинивающее давление рассчитываются как сумма вкладов от различных типов фононов. Знаки слагаемых определяются соотношением между частотами мод в пленке и частотами колебаний соответствующих осцилляторов в объемной жидкости. Величины слагаемых, в свою очередь, определяются не только разницей частот, но и плотностью фононных состояний в нанопленке, причем вклад последних определяющий.

Численный анализ показал, что вклады от различных типов осцилляторов отличаются на порядки величины. Как правило, существенный вклад в полное расклинивающее давление вносят лишь несколько наименее локализованных оптических мод. Согласно соотношению (5), вклад осцилляторов того или иного типа будет определяться в первую очередь силами связи между этими осцилляторами (как внутри одной молекулы, так и в соседних молекулах), влияющими на групповую скорость распространения фононов. Расчеты, проведенные с использованием модели связанных осцилляторов,^{135–137} показали, что при силовых константах межмолекулярного взаимодействия, характерных для ассоциированных жидкостей, вклад фононной компоненты расклинивающего давления в устойчивость жидкой прослойки в ряде случаев может существенно превышать молекулярные силы.

Анализ соотношений (4) и (6) указывает на явную экспоненциальную зависимость вкладов, вносимых различными осцилляторами, в расклинивающее давление и свободную энергию пленки от толщины пленки и на их неявную зависи-

мость от толщины, выраженную через зависимость от длины свободного пробега фононов и плотности колебательных состояний.

Три члена в квадратных скобках уравнения (6) отражают три различных режима изменения расклинивающего давления с толщиной. Последний член превалирует для толстых пленок.⁴ Для таких пленок фононный механизм обеспечивает экспоненциальное убывание расклинивающего давления с толщиной пленки. В широком интервале толщин фононная составляющая расклинивающего давления, как правило, описывается суммой нескольких экспоненциально убывающих слагаемых. Такой теоретически предсказываемый тип зависимости хорошо коррелирует с многочисленными экспериментальными данными (см., например, монографию² и цитированные в ней работы).

Первый член играет определяющую роль при малых толщинах пленок, когда во внимание принимается дискретность структуры жидкости. Дискретность обеспечивает неоднородное распределение молекул по толщине прослойки как из-за взаимодействия жидкости с ограничивающими фазами, так и из-за эффекта исключенного объема. Последний фактор вызывает осцилляции локальной плотности по толщине пленки. Это приводит к осцилляциям силовых констант в динамической матрице, что, в свою очередь, инициирует осцилляции плотности колебательных состояний и, как результат, осцилляции избыточной свободной энергии и расклинивающего давления. Применение фононного механизма для анализа и описания сольватных сил в тонких пленках¹³⁸ позволило объяснить многие детали экспериментальных наблюдений, такие как несинусоидальность осцилляций, изменение периода осцилляций с толщиной пленки, близкие периоды осцилляций для различных жидкостей. Расчеты, выполненные в работе¹³⁸, позволили также понять механизм исчезновения таких осцилляций вблизи шероховатой поверхности и в смачивающих пленках.

Однако нужно еще раз подчеркнуть, что рассматриваемый здесь подход предсказывает осцилляции сил в тонких пленках не относительно нуля, а относительно экспоненциально затухающей с толщиной функции, роль которой выполняет третье слагаемое в квадратных скобках уравнения (6).

И наконец, в промежуточном интервале толщин жидких прослоек, когда вкладом осцилляций плотности коллективных колебательных состояний можно пренебречь, но нельзя пренебрегать изменением длины свободного пробега фононов с изменением толщины, существенную роль играет второе слагаемое в квадратных скобках соотношения (6). Его величина и знак определяются производной dL/dh , зависящей, главным образом, от характера взаимодействия осцилляторов с ограничивающими прослойку фазами.

Необходимо особо остановиться на влиянии характера взаимодействия жидкости с ограничивающими прослойку фазами на величину и знак фононной составляющей расклинивающего давления. В первую очередь такое влияние связано с существенным изменением локализации мод вблизи границ раздела благодаря взаимодействию осцилляторов с ограничивающими жидкостью средами. Так, вблизи лиофильной поверхности длина свободного пробега фононов увеличивается за счет увеличения энергетического барьера тепловых скачков, а значит, и за счет существенного увеличения времени релаксации всего ансамбля осцилляторов, участвующего в коллективном колебании. Напротив, у лиофобной поверхности энергетический барьер тепловых скачков уменьшается, что приводит к большей подвижности молекул вблизи такой границы.

⁴Здесь под толстыми понимаются пленки, для которых можно пренебречь зависимостью L и K от толщины.

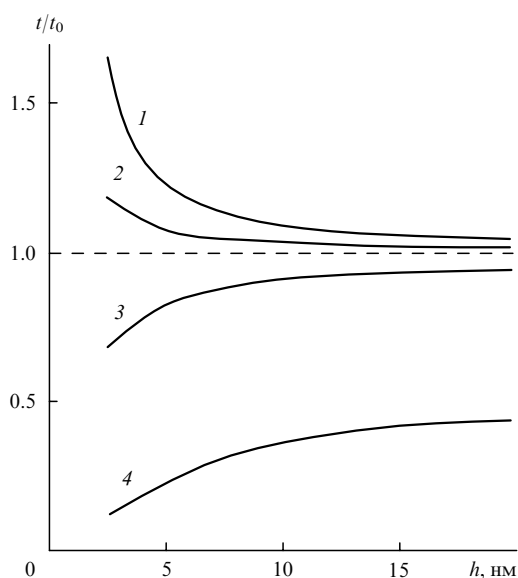


Рис. 12. Отношение времен релаксации для линейной цепочки молекул в симметричной жидкой пленке (t) и объемной жидкости (t_0), в зависимости от толщины пленки, при различных значениях констант дисперсионного взаимодействия молекул жидкости с ограничивающими фазами: 1 — $1 \cdot 10^{-49}$, 2 — $2 \cdot 10^{-50}$, 3 — $-2 \cdot 10^{-50}$, 4 — $-5 \cdot 10^{-50}$ Дж $\cdot$ м $^{-3}$.

Для иллюстрации на рис. 12 представлены зависимости нормированных времен релаксации линейного ансамбля осцилляторов в жидкой пленке от ее толщины для различных констант ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул с ограничивающими пленку фазами. Как видно из рисунка, для равных по абсолютной величине констант взаимодействия влияние лиофобной подложки имеет гораздо более дальнотействующий характер. Однако влияние гидрофобной подложки не ограничивается лишь уменьшением времени релаксации для ансамбля осцилляторов, но проявляется также в значительном усилении межмолекулярных взаимодействий. Например, данные работы ¹⁴⁶ указывают на значительное усиление водородных связей в водных средах вблизи гидрофобной поверхности. Такое усиление, в свою очередь, приводит к увеличению групповой скорости распространения фононов, связанных с О—Н-колебаниями в молекулах воды. Таким образом, величина $L_j(\omega)$, будучи чувствительной к взаимодействию осцилляторов с ограничивающими пленку фазами, для не очень толстых пленок может заметно меняться даже при небольших изменениях свойств ограничивающих пленку сред, как это было экспериментально обнаружено для водных прослоек, находящихся между различными липидными мембранами.^{147, 148} В случае не-гомогенных граничных условий длины свободного пробега должны флуктуировать вдоль поверхности раздела, однако, поскольку в реальном эксперименте измеряются, как правило, интегральные характеристики, изменения $L_j(\omega)$ вряд ли могут быть экспериментально измерены.

Еще одним фактором, влияющим на величину и знак фонной составляющей расклинивающего давления, является ориентирующее действие подложки на молекулы пристеночных слоев жидкости, в результате которого существенно изменяется распределение плотности колебательных состояний по частотам. Очевидно, такое распределение есть результат конфигурационного усреднения по всем возможным ориентациям молекул в цепочках (отвечающим мгновенной статической структуре) с учетом весовых множителей каждого состояния. Так, в объемной жидкости

ориентации молекул и их фрагментов (осцилляторов) друг относительно друга определяются только межмолекулярными взаимодействиями. В жидкой пленке поле поверхностных сил подложки, накладываясь на поле межмолекулярных сил, приводит к перераспределению долей различных ориентаций.

Нами было показано, что статическое структурирование даже в первом слое жидкой пленки существенно влияет на динамическое структурирование жидкости во всей пленке. Следовательно, изменение смачиваемости поверхности раздела, приводящее к перераспределению плотности колебательных состояний по частотам, может вызвать изменение фонной составляющей расклинивающего давления не только по величине, но и по знаку. В рамках разрабатываемого нами фонного механизма удалось объяснить наблюдавшееся в эксперименте и на первый взгляд противоречивое влияние температуры на осциллирующие и экспоненциально убывающие силы. Так, теоретический анализ показал,¹³⁴ что в приближении независимости параметров динамической матрицы от температуры (т.е. в пренебрежении тепловым расширением и изменением состояния поверхности) рост температуры приводит к уменьшению амплитуды осцилляций для осциллирующего режима сил (рис. 13) и к уменьшению величины сил и корреляционных длин для сил, убывающих по экспоненциальному закону (рис. 14).

В согласии с полученными теоретически результатами, указывающими на незначительное уменьшение амплитуды осцилляций с увеличением температуры, находятся результаты расчета на основе молекулярной динамики,¹⁴⁹ а также результаты измерений осциллирующих сил, проведенных Христенсоном и Израелашвили¹⁵⁰ для взаимодействия сплошных цилиндров через прослойку октаметилциклотетrasilоксана в интервале температур 14–40°C и Накадой и сотр.¹⁵¹ для взаимодействия между поверхностями Si₃N₄ и высокоориентированного пиролитического графита через прослойки спиртов нормального строения в интервале температур 25–60°C.

Важно отметить, что теоретически предсказываемое в рамках развиваемого нами подхода уменьшение расклинивающего давления с ростом температуры для толстых пленок (см. рис. 14) многократно наблюдалось в экспери-

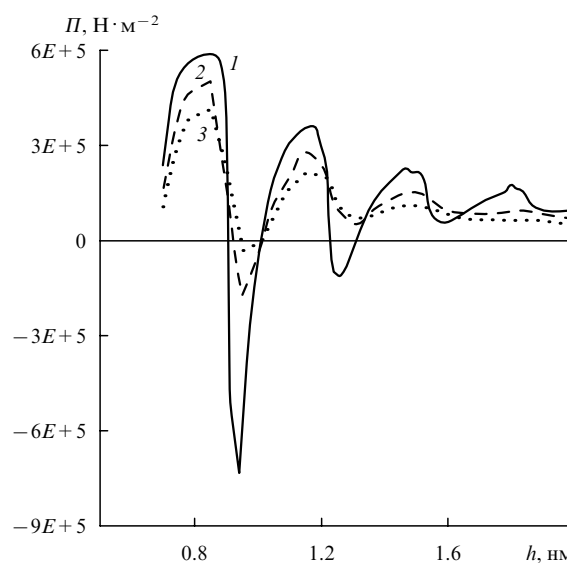


Рис. 13. Уменьшение амплитуды осцилляций расклинивающего давления с температурой: $T = 20$ (1), 50 (2), 70°C (3). Расчеты выполнялись по модели связанных осцилляторов.¹³⁷

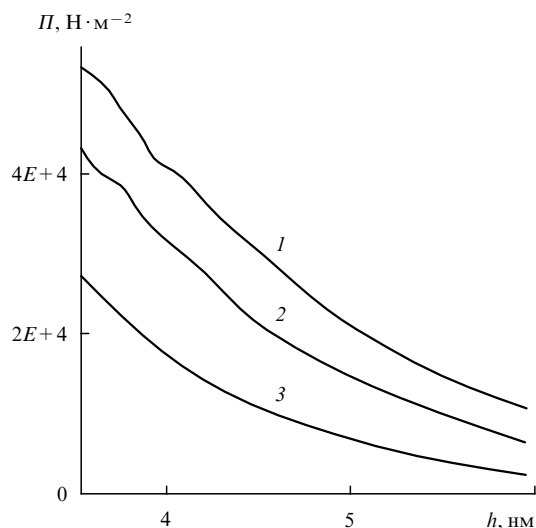


Рис. 14. Изменение неосциллирующей части изотермы расклинивающего давления с температурой: $T = 20$ (1), 30 (2), 50°C (3). Расчеты выполнялись по модели связанных осцилляторов.¹³⁷

менте. Более того, в течение долгого времени уменьшение величины поверхностных сил с ростом температуры в водных прослойках рассматривалось как характерное свойство структурных сил и интерпретировалось как результат частичного разрушения структуры (например, разрушения решетки водородных связей).²

Предлагаемый нами механизм не противоречит такой трактовке, а лишь позволяет глубже понять физическое содержание структурных изменений, происходящих в жидкости с ростом температуры. В частности, с ростом температуры наряду с уменьшением отношения энергии водородных связей к kT и, следовательно, с ростом частоты тепловых скачков происходит перераспределение плотности колебательных состояний по частотам.

Однако приближение постоянства граничных условий при изменении температуры не всегда справедливо. Так, изменение плотности колебательных состояний, связанное с изменением граничных условий в процессе роста температуры, может быть значительным для прослоек, ограниченных бислоями, поверхностями, покрытыми ПАВ и т.п. Особенно существенным этот эффект будет вблизи температур фазовых переходов в поверхностных слоях. Расчеты и теоретический анализ, проведенный в работе¹³⁴, показали, что в этом случае возможно не уменьшение, а увеличение экспоненциально затухающих сил. По-видимому, именно с изменением плотности колебательных состояний и связано наблюдаемое экспериментально набухание бислоев дипальмитоилфосфатидилхолина¹⁴⁷ и яичного фосфатидилхолина¹⁵² при нагревании (с переходом через температуры плавления).

Таким образом, фоновый механизм поверхностных сил опирается на рассмотрение изменений частотного спектра жидкости при ограничении ее размерности, что неоднократно наблюдалось как в модельном, так и в реальном эксперименте (см., например,^{146, 153–155}). Данный механизм позволяет глубже понять динамические процессы, происходящие при ограничении характерных размеров жидкой среды, оценить роль характера взаимодействия жидкости в прослойке с ограничивающими ее средами в формировании динамической структуры. Важно отметить, что в рамках предложенного механизма удалось успешно описать как осциллирующие (сольватные) силы, так и различные проявления экспоненциально убывающих с толщиной сил, таких

как гидратное отталкивание между гидрофильными поверхностями и гидрофобное притяжение.

4. Силы, связанные с присутствием в жидкой прослойке длинноцепочечных ПАВ и высокомолекулярных полимеров

Еще один тип сил, не учитываемый в теории ДЛФО, однако имеющий большое практическое значение для коллоидных и дисперсных систем, — это силы, возникающие из-за присутствия в тонкой жидкой прослойке высокомолекулярных полимеров и длинноцепочечных ПАВ. В этом случае основным фактором, определяющим дополнительные к ДЛФО силы, является характер взаимодействия полимеров и длинноцепочечных ПАВ с поверхностями частиц, разделенных жидкой прослойкой. Теоретический анализ возникающих в таких системах сил включает рассмотрение трех различных случаев: полимеры адсорбируются на частицах обратимо, необратимо либо совсем не адсорбируются.

Для определения величины, знака и интервала действия сил важно учитывать характер взаимодействия растворителя с полимером, определяемый параметром взаимодействия Флори–Хаггинса, и степень заполнения поверхности полимером; оценить долю сегментов, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью, и энергию адсорбции, приходящуюся на один сегмент; оценить толщину адсорбционного слоя и концентрацию полимера в растворе. Наконец, важное значение имеет соотношение размеров коллоидных частиц и полимеров.

Де Женом¹⁵⁶ и Флиром с соавт.¹⁵⁷ были предложены модели, описывающие взаимодействие между большими частицами, покрытыми необратимо адсорбированным из раствора полимером. Первый подход, предложенный Де Женом, опирается на методы теории подобия и ограничивается случаем, когда полимером занята лишь часть доступных адсорбционных мест на поверхности частицы, при этом энергия адсорбции каждой полимерной цепи велика. Второй подход использует теорию самосогласованного поля и не ограничен малыми адсорбциями. Оба подхода применимы к случаю, когда скорость сближения границ прослойки велика по сравнению со скоростью установления адсорбционного равновесия на поверхности, однако мала по сравнению со скоростью установления конформационного равновесия в слое адсорбированных молекул. При этом возможно появление нескольких различных сил. При малых концентрациях полимера в хорошем растворителе сближение поверхностей в условиях постоянного заполнения поверхности полимером приводит к появлению сил отталкивания, убывающих обратно пропорционально кубу расстояния между поверхностями (при толщинах прослоек, сравнимых с удвоенной толщиной адсорбционного слоя).¹⁵⁸ При больших концентрациях полимера и химическом типе адсорбции взаимодействие поверхностей будет иным. Увеличение концентрации полимера в растворе приводит к увеличению степени заполнения поверхности раздела, а при химической адсорбции происходит образование щеточных структур с вытянутыми перпендикулярно границе раздела полимерными молекулами. В последнем случае упругая энергия изначально растянутых цепей щеточных структур при уменьшении толщины прослойки уменьшается, что обеспечивает отрицательный вклад в расклинивающее давление пленки (притяжение), убывающий пропорционально $h^{3/4}$. Кроме того, осмотический вклад, включающий изменение энтропии смешения и энергии сольватации полимерных сегментов, а также стерические эффекты, связанные с ограничением числа возможных конформаций для молекул полимера в узком зазоре, приводят к появлению сил отталкивания, увеличивающихся с уменьшением толщины прослойки по закону

$h^{-9/4}$. Таким образом, знак результирующей силы определяется конкуренцией отмеченных выше факторов и толщиной прослойки, нормированной на толщину адсорбционного слоя.¹⁵⁸ Как показывают многочисленные экспериментальные данные (см., например, работы^{159–161}), определяющим является стерический фактор.

Следует отметить, что задолго до появления теорий стерической стабилизации идея об упругом отталкивании адсорбционных слоев ПАВ и полимеров была высказана Ребиндером¹⁶² при обсуждении влияния ПАВ и полимеров на устойчивость коллоидов. Недавно Хуангом и Рукенштейном¹⁶³ было показано, что изменение концентрации полимера в широких пределах может приводить к последовательным процессам стабилизации – дестабилизации. Так, существенное увеличение концентрации полимера, с одной стороны, вызывает рост адсорбции полимера на поверхности частиц и тем самым увеличивает их стерическое отталкивание, а с другой, — инициирует образование агрегатов полимера в растворе, приводящее к возникновению сил притяжения за счет сил истощения (см. далее).

Что касается обратимо адсорбирующихся полимеров (как правило, гомополимеров), то для них в условиях равновесного сближения поверхностей и свободной десорбции полимера с границы раздела как теория Флира,¹⁵⁷ так и теория Де Жена¹⁵⁶ предсказывают притяжение поверхностей благодаря их мостиковому связыванию молекулами полимера.

Влияние неадсорбирующихся полимеров на взаимодействие между плоскими пластинами и сферическими частицами рассматривалось во многих работах (см., например, работы^{164–174}). В этом случае знак и величина взаимодействия зависели от толщины прослойки раствора, формы частиц, наличия заряда на молекулах полимера, отношения радиуса вращения полимера к радиусу коллоидной частицы. Так, в работах^{165–168} показано, что сближение макроскопических поверхностей в жидкости при толщине прослойки меньше длины свободной полимерной молекулы приводит к уменьшению концентрации полимера в такой прослойке по сравнению с его концентрацией в объеме. Возникающее при сближении осмотическое давление вызывает появление сил притяжения, так называемых «сил истощения». Величина этих сил существенно растет при увеличении концентрации полимера,^{165, 167–168} при переходе от сферических молекул полимеров к цепочечным или асимметричной формы,^{165, 166} при наличии заряда на полимерных молекулах,^{166, 168} а также при наличии на границе раздела частица – раствор адсорбционного слоя полимера с большим молекулярным весом, чем у свободного полимера.¹⁶⁷ Напротив, при больших толщинах прослойки сближение поверхностей приводит к росту концентрации свободного полимера в прослойке за счет выдавливания растворителя, что, в свою очередь, вызывает появление сил отталкивания.^{167, 168} Необходимо отметить, что силы отталкивания при больших толщинах всегда существенно меньше сил притяжения при малых толщинах. Тем не менее при концентрациях полимера > 1 об.% рост сил дальнего действующего отталкивания с ростом концентрации заряженного полимера приводит к увеличению устойчивости суспензий.¹⁶⁸

Описанные выше методы и подходы хорошо работают при макроскопических размерах коллоидных частиц. Взаимодействие малых (по сравнению с радиусом вращения полимера) частиц обсуждалось в работах^{169–171}. В этих работах полимер рассматривался как ансамбль мономеров, участвующих в многочастичных взаимодействиях. Существенно более сложным (в плане теоретического анализа) является взаимодействие частиц с размерами, сравнимыми с радиусом вращения полимера.^{172–174} Так, Тюнье и Флир,¹⁷³ используя понятие «толщины слоя истощения» в рамках

теории среднего поля, получили аналитическое выражение для вычисления потенциала сил истощения между двумя дисперсными частицами. Этим же методом было изучено¹⁷⁴ влияние длины цепи, объемной концентрации и растворимости полимера на распределение плотности полимерных сегментов в жидкой прослойке и на величину сил истощения. В этой работе отмечается, что в случае близких размеров дисперсных частиц, полимерных молекул и корреляционной длины в растворе полимера действительные величины сил истощения существенно превышают величины, полученные в работах^{165–168}. Таким образом, для нанодисперсий дестабилизирующая роль сил истощения оказывается существенно более значимой, чем для микродисперсных систем.

В заключение необходимо отметить, что недостаточно ясное понимание всех особенностей взаимодействий дисперсных частиц в растворах полимеров или длинноцепочечных молекул в значительной степени связано с неравновесностью процессов сближения поверхностей частиц в растворах высокомолекулярных соединений.

IX. Заключение

Для классических коллоидных и дисперсных систем, в которых размеры частиц превышают 100 нм, а взаимодействие частица – дисперсионная среда слабое, на основе классической теории ДЛФО удастся, как правило, надежно рассчитывать дестабилизирующее действие электролитов.

Однако современные нанотехнологии имеют дело с гораздо более сложными объектами. Использование нанокolloидных и нанодисперсных систем, в которых размеры твердых или жидких частиц оказываются сравнимыми не только с дебаевской длиной экранирования, но и с толщиной жидкой прослойки между ними, требует введения значительных поправок на кривизну частиц при расчете ван-дер-ваальсовых и ионно-электростатических взаимодействий с одновременным учетом особенностей распределения зарядов на поверхности частиц и в прослойке между ними.

Одной из задач нанотехнологии является контролируемое управление размерами и свойствами поверхности наночастиц, что, в свою очередь, сопряжено с использованием многокомпонентных дисперсионных сред при существенном характере взаимодействия частицы с дисперсионной средой, т.е. при проявлении ею лиофильных или лиофобных свойств. Все это существенно снижает эффективность применения классической теории для прогноза и управления устойчивостью сложных нанокolloидных и нанодисперсных систем.

Представленный обзор современных теоретических подходов для расчета поверхностных сил различной природы, действующих в жидких нанопрослойках, как нам кажется, поможет исследователям и нанотехнологам обоснованно подбирать пути и режимы воздействия на системы, содержащие нанобъекты, для достижения требуемого результата.

Литература

1. *Nanoscale Science and Technology*. (Eds R.W.Kelsall, I.W.Hamley, M.Geoghegan). Wiley, New York, 2005
2. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. *Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1985
3. G.Gouy. *J. Phys.*, **9**, 457 (1910)
4. G.Gouy. *Ann. Phys.*, **7**, 129 (1917)
5. D.L.Chapman. *Philos. Mag.*, **25**, 475 (1913)
6. Ф.Лондон. *Ученые физ. наук*, **17**, 421 (1937)
7. B.V.Derjaguin, L.D.Landau. *Acta Physicochim. URSS*, **14**, 633 (1941)
8. E.J.W.Verwey, J.T.G.Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948
9. I.H.de Boer. *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 10 (1936)

10. H.C.Hamaker. *Physica*, **4**, 1058 (1937)
11. J.N.Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1992
12. Е.М.Лифшиц. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **29**, 94 (1955)
13. И.Е.Дзялошинский, Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский. *Успехи физ. наук*, **73**, 381 (1961)
14. М.Л.Левин, С.М.Рытов. *Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике*. Наука, Москва, 1967
15. Я.И.Рабинович, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **49**, 1117 (1987)
16. L.A.Wilen, J.S.Wettlaufer, M.Elbaum, M.Schick. *Phys. Rev. B*, **52**, 12426 (1995)
17. Б.В.Дерягин, В.М.Муллер, Я.И.Рабинович. *Коллоид. журн.*, **31**, 304 (1969)
18. D.B.Hough, L.R.White. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **14**, 3 (1980)
19. N.G.Van Kampen, B.R.A.Nijboer, K.Schram. *Phys. Lett. A*, **26**, 307 (1968)
20. B.W.Ninham, V.A.Parsegian, G.H.Weiss. *J. Stat. Phys.*, **2**, 323 (1970)
21. Ю.С.Бараш, В.Л.Гинзбург. *Успехи физ. наук*, **116**, 5 (1975)
22. M.Kostoglou, A.J.Karabelas. *J. Colloid Interface Sci.*, **171**, 187 (1995)
23. J.Walz. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **74**, 119 (1998)
24. L.B.Boinovich. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **37**, 177 (1992)
25. Б.В.Дерягин, З.М.Зорин. *Журн. физ. химии*, **29**, 1755 (1955)
26. J.N.Israelachvili, S.J.Kott, M.L.Gee, T.A.Witten. *Macromolecules*, **22**, 4247 (1989)
27. Б.В.Дерягин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1153 (1937)
28. Б.В.Дерягин, Л.Д.Ландау. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **15**, 663 (1945)
29. J.Lyklema, J.F.L.Duval. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **114–115**, 27 (2005)
30. H.Ohshima, Y.Inoko, T.Mitsui. *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 57 (1982)
31. H.Oshima. In *Colloid Stability — The Role of Surface Forces. Pt I. Vol. 1*. (Ed. T.F.Tadros). Wiley-VCH, Weinheim, 2007. P. 49
32. R.Hogg, T.W.Healy, D.W.Fuerstenau. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1638 (1966)
33. G.R.Wiese, T.W.Healy. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 490 (1970)
34. S.Usumi. *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 107 (1973)
35. G.Kar, S.Chander, T.S.Mika. *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 347 (1973)
36. D.McCormack, S.L.Carnie, D.Y.C.Chan. *J. Colloid Interface Sci.*, **169**, 177 (1995)
37. S.G.Flicker, J.L.Tipa, S.G.Bike. *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 317 (1993)
38. R.Cohen, G.Ozdemir, D.Exerowa. *Colloids Surf. B*, **29**, 197 (2003)
39. C.Stubenrauch, R.Strey. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19798 (2005)
40. B.Diakova, C.Filiatre, D.Platikanov, A.Foissy, M.Kaisheva. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **96**, 193 (2002)
41. M.Giesbers, J.M.Kleijn, M.A.Cohen Stuart. *J. Colloid Interface Sci.*, **252**, 138 (2002)
42. M.M.Kohonen, H.K.Christeson. *Eur. Phys. J. E*, **6**, 315 (2001)
43. A.Mukhopadhyay, B.M.Law. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 772 (1999)
44. P.M.Claesson, M.Kjellin, O.J.Rojas, C.Stubenrauch. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 5501 (2006)
45. D.Langbein. *J. Adhes.*, **6**, 1 (1974)
46. N.V.Churaev. *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 120 (1975)
47. R.Podgornik, P.L.Hansen, V.A.Parsegian. *J. Chem. Phys.*, **119**, 1070 (2003)
48. R.Podgornik, V.A.Parsegian. *J. Chem. Phys.*, **120**, 3401 (2004)
49. V.A.Parsegian, G.H.Weiss. *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 35 (1972)
50. Ю.С.Бараш. *Силы Ван-дер-Ваальса*. Наука, Москва, 1988
51. Е.Н.Трофимова, Ф.М.Куни, А.И.Русанов. *Коллоид. журн.*, **31**, 578 (1969)
52. D.Y.C.Chan, D.J.Mitchell, B.W.Ninham, B.A.Pailthorpe. *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 462 (1979)
53. N.V.Churaev. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **103**, 197 (2003)
54. L.B.Boinovich, A.M.Emelyanenko. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **104**, 93 (2003)
55. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. *Коллоид. журн.*, **65**, 735 (2003)
56. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. *Коллоид. журн.*, **65**, 741 (2003)
57. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. *Коллоид. журн.*, **66**, 16 (2004)
58. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. *Коллоид. журн.*, **66**, 23 (2004)
59. В.Н.Горелкин, В.П.Смилга. *Докл. АН СССР*, **208**, 635 (1973)
60. В.Н.Горелкин, В.П.Смилга. В кн. *Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов*. Наука, Москва, 1974. С. 206
61. R.Buscall, R.Ettelaie, T.W.Healy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 4009 (1997)
62. P.M.Biesheuvel. *Langmuir*, **17**, 3553 (2001)
63. M.G.Cacace, E.M.Landau, J.J.Ramsden. *Q. Rev. Biophys.*, **30**, 241 (1997)
64. R.M.Pashley. *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 531 (1981)
65. T.W.Healy, A.Homola, R.O.James, R.G.Hunter. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **65**, 156 (1978)
66. B.W.Ninham, V.V.Yaminsky. *Langmuir*, **13**, 2097 (1997)
67. B.W.Ninham. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **12**, 1 (2002)
68. M.Bostrom, D.R.M.Williams, B.W.Ninham. *Langmuir*, **18**, 6010 (2002)
69. W.Kunz, P.Lo Nostro, B.W.Ninham. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **9**, 1 (2004)
70. M.Manciu, E.Ruckenstein. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **105**, 63 (2003)
71. M.Manciu, E.Ruckenstein. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **105**, 177 (2003)
72. K.A.Karraker, C.J.Radke. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **96**, 231 (2002)
73. P.Attard, D.J.Mitchell, B.W.Ninham. *J. Chem. Phys.*, **89**, 4358 (1988)
74. R.Kjellander. *Colloid J.*, **69**, 20 (2007)
75. V.N.Paunov, P.A.Kralchevsky. *Colloids Surf.*, **64**, 265 (1992)
76. R.M.Pashley, R.Kjellander, S.Marcelja, J.P.Quirk. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6489 (1988)
77. Г.А.Мартынов, В.П.Смилга. *Коллоид. журн.*, **27**, 250 (1965)
78. R.Guidelli. *J. Chem. Phys.*, **92**, 6152 (1990)
79. И.С.Жигулева, В.П.Смилга. В кн. *Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов*. Наука, Москва, 1974. С. 220
80. M.Kostoglou, A.J.Karabelas. *J. Colloid Interface Sci.*, **151**, 534 (1992)
81. L.Foret, A.Wurger. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5791 (2004)
82. A.G.Moreira, R.R.Netz. *Europhys. Lett.*, **57**, 911 (2002)
83. D.B.Lukatsky, S.A.Safran. *Europhys. Lett.*, **60**, 629 (2002)
84. D.B.Lukatsky, S.A.Safran, A.W.C.Lau, P.Pincus. *Europhys. Lett.*, **58**, 785 (2002)
85. S.Basu, M.M.Sharma. *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, 355 (1994)
86. D.Henderson, M.Lozada-Cassou. *J. Colloid Interface Sci.*, **162**, 508 (1994)
87. V.N.Paunov, R.I.Dimova, P.A.Kralchevsky, G.Broze, A.Mehreteab. *J. Colloid Interface Sci.*, **182**, 239 (1996)
88. V.N.Paunov, B.P.Binks. *Langmuir*, **15**, 2015 (1999)
89. V.N.Paunov, E.W.Kaler, S.I.Sandler, D.N.Petsev. *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, 640 (2001)
90. B.Jonsson, H.Wennerstrom. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **79**, 19 (1983)
91. R.Kjellander, S.Marcelja. *Chem. Scr.*, **25**, 112 (1985)
92. P.Attard, D.J.Mitchell. *J. Chem. Phys.*, **88**, 4391 (1988)
93. B.Jonsson, P.Attard, D.J.Mitchell. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5001 (1988)
94. W.H.Briscoe, R.G.Horn. *Langmuir*, **18**, 3945 (2002)
95. Z.Adamczyk. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **100** (Spec. Issue), 267 (2003)
96. W.H.Briscoe, P.Attard. *J. Chem. Phys.*, **117**, 5452 (2002)
97. P.Attard. *Thermodynamics and Statistical Mechanics: Equilibrium by Entropy Maximisation*. Academic Press, London, 2002
98. S.Marcelja, N.Radic. *Chem. Phys. Lett.*, **42**, 129 (1976)
99. D.W.R.Gruen, S.Marcelja, V.A.Parsegian. In *Cell Surface Dynamics*. (Eds A.S.Perelson, C.Delisi, F.W.Wiegel). Marcel Dekker, New York, 1984
100. H.Huang, M.Manciu, E.Ruckenstein. *J. Colloid Interface Sci.*, **263**, 156 (2003)

101. E.Ruckenstein, M.Manciu. *Langmuir*, **18**, 7584 (2002)
102. B.W.Ninham. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1423 (1980)
103. G.Cevc, R.Podgornik, B.Zeks. *Chem. Phys. Lett.*, **91**, 193 (1982)
104. N.Ostrovsky, D.Sornette. *Chem. Scr.*, **25**, 108 (1985)
105. S.Leikin, A.A.Kornyshev. *J. Chem. Phys.*, **92**, 6890 (1990)
106. A.A.Kornyshev, S.Leikin. *Phys. Rev. A*, **40**, 6431 (1989)
107. V.S.Mitlin, M.M.Sharma. *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 447 (1993)
108. J.W.Cahn. *J. Chem. Phys.*, **66**, 3667 (1977)
109. P.H.Куклин. *Коллоид. журн.*, **59**, 330 (1997)
110. J.C.Eriksson, S.Ljunggren, P.M.Claesson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **85**, 163 (1989)
111. V.S.Yushchenko, V.V.Yaminsky, E.D.Shchukin. *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 307 (1983)
112. H.K.Christenson, P.M.Claesson. *Science*, **239**, 390 (1988)
113. P.M.Claesson, H.K.Christenson. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1650 (1988)
114. J.Forsman, B.Jonsson, C.E.Woodward, H.Wennerstrom. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4253 (1997)
115. J.L.Parker, P.M.Claesson, P.Attard. *J. Phys. Chem.*, **98**, 8468 (1994)
116. A.Carambassis, L.C.Jonker, P.Attard, M.W.Rutland. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5357 (1998)
117. V.V.Yaminsky, B.W.Ninham. *Langmuir*, **9**, 3618 (1993)
118. D.R.Berard, P.Attard, G.N.Patey. *J. Chem. Phys.*, **98**, 7236 (1993)
119. M.Schoen, T.Gruhn, D.J.Diestler. *J. Chem. Phys.*, **109**, 301 (1998)
120. P.Tarazona. *Phys. Rev. A*, **31**, 2672 (1985)
121. D.Henderson, F.F.Abraham, J.A.Barker. *Mol. Phys.*, **31**, 1291 (1976)
122. M.Plischke, D.Henderson. *J. Chem. Phys.*, **84**, 2846 (1986)
123. R.Kjellander, S.Sarman. *Chem. Phys. Lett.*, **149**, 102 (1988)
124. P.Attard, J.L.Parker. *J. Chem. Phys.*, **96**, 5093 (1992)
125. D.Chandler, H.C.Andersen. *J. Chem. Phys.*, **57**, 1930 (1972)
126. M.J.Grimson, P.Richmond. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **76**, 1478 (1980)
127. J.Gao, W.D.Luedtke, U.Landman. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4013 (1997)
128. Г.А.Мартынов. *Коллоид. журн.*, **62**, 393 (2000)
129. Е.Н.Бродская, В.В.Захаров, А.Лааксонен. *Коллоид. журн.*, **64**, 596 (2002)
130. H.K.Christenson. *J. Disp. Sci. Techn.*, **9**, 171 (1988)
131. Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **58**, 725 (1996)
132. N.V.Churaev. *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 479 (1995)
133. L.B.Boinovich, A.M.Emelyanenko. *Z. Phys. Chem.*, **178**, 229 (1992)
134. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. *Коллоид. журн.*, **55** (5), 27 (1993)
135. L.B.Boinovich, A.M.Emelyanenko. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **96**, 37 (2002)
136. L.B.Boinovich. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **128**, 164 (2004)
137. А.М.Емельяненко, Л.Б.Бойнович. *Коллоид. журн.*, **56**, 362 (1994)
138. L.B.Boinovich, A.M.Emelyanenko. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **112**, 64 (1999)
139. B.J.Berne, R.Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Wiley-Interscience, New York, 1976
140. R.Zwanzig. *J. Stat. Phys.*, **9**, 215 (1973)
141. I.Ohmine. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6767 (1995)
142. B.M.Ladanyi, R.M.Stratt. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1068 (1998)
143. G.Seeley, T.Keyes, B.Madan. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4074 (1992)
144. J.T.Kindt, C.A.Schmittenmaer. *J. Chem. Phys.*, **106**, 4389 (1997)
145. S.D.Bembenek, B.B.Laird. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 936 (1995)
146. D.Quan, E.Freysz, Y.R.Shen. *Science*, **264**, 826 (1994)
147. L.J.Lis, M.McAlister, N.Fuller, R.P.Rand, V.A.Parsegian. *Biophys. J.*, **37**, 657 (1982)
148. R.P.Rand, N.Fuller, V.A.Parsegian, D.C.Rau. *Biochemistry*, **27**, 7711 (1988)
149. L.D.Gelb, R.M.Lynden-Bell. *Phys. Rev. B*, **49**, 2058 (1994)
150. H.K.Christenson, J.N.Israelachvili. *J. Chem. Phys.*, **80**, 4566 (1984)
151. T.Nakada, S.Miyashita, G.Sazaki, H.Komatsu, A.A.Chernov. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 52 (1996)
152. S.A.Simon, S.Advani, T.J.McIntosh. *Biophys. J.*, **69**, 1473 (1995)
153. S.B.Zhu, G.W.Robinson. *J. Chem. Phys.*, **94**, 1403 (1991)
154. P.B.Miranda, Y.R.Shen, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3292 (1999)
155. L.F.Scatera, M.G.Brown, G.L.Richmond. *Science*, **292**, 908 (2001)
156. P.G.De Gennes. *Macromolecules*, **15**, 492 (1982)
157. G.J.Fleer, M.A.Cohen Stuart, J.M.H.M.Scheutjens, T.Cosgrove, B.Vincent. *Polymers at Interfaces*. Chapman and Hall, London, 1993
158. P.G.De Gennes. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **27**, 189 (1987)
159. P.M.Claesson, A.Dedinaite, O.J.Rojas. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **104**, 53 (2003)
160. R.Sedev, D.Exerowa. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **83**, 111 (1999)
161. C.Stubenrauch, R.Blomqvist. In *Colloid Stability — The Role of Surface Forces. Pt I. Vol. 1.* (Ed. T.F.Tadros). Wiley-VCH, Weinheim, 2007. P. 263
162. П.А.Ребиндер. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 639 (1936)
163. H.H.Huang, E.Ruckenstein. *Langmuir*, **22**, 4541 (2006)
164. B.Vincent. *Colloids Surf.*, **50**, 241 (1990)
165. S.Asakura, F.Oosawa. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1255 (1954)
166. S.Asakura, F.Oosawa. *J. Polym. Sci.*, **33**, 183 (1958)
167. R.I.Feigin, D.H.Napper. *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 525 (1980)
168. J.Y.Walz, A.Sharma. *J. Colloid Interface Sci.*, **168**, 485 (1994)
169. M.Schmidt. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 10163 (1999)
170. E.Eisenriegler. *J. Chem. Phys.*, **113**, 5091 (2000)
171. M.Fuchs, K.S.Schweizer. *Phys. Rev. E*, **64**, 021514 (2001)
172. A.A.Louis, P.G.Bolhuis, E.J.Meijer, J.P.Hansen. *J. Chem. Phys.*, **117**, 1893 (2002)
173. R.Tuinier, G.J.Fleer. *Macromolecules*, **37**, 8764 (2004)
174. S.Yang, D.Yan, H.Tan, A.-C.Shi. *Phys. Rev. E*, **74**, 041808 (2006)

LONG-RANGE SURFACE FORCES AND THEIR ROLE IN THE PROGRESS OF NANOTECHNOLOGY

L.B.Boinovich

*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)952–5308*

Different theories of stability of liquid nanolayers, disperse and colloid systems are considered. The brief analysis of constraints of the conventional Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) theory, in particular, of the calculations of the van der Waals forces between macroscopic bodies, separated by a thin liquid interlayer, is given. Papers devoted to the analysis and the calculations of non-DLVO interactions of various nature are reviewed. The particular attention is paid to forces due to the inhomogeneity of liquid interlayers. The problem of validity of the existing approaches for solving the challenges of nanotechnology, especially for the calculations of forces of interactions across the nanofilms and between the nanoparticles is discussed.

Bibliography — 174 references.

Received 20th December 2006