

**Влияние дисперсионного взаимодействия на свойства тонких пристенных слоёв жидкости**

*Рассмотрена двухкомпонентная модель ориентационно упорядоченного пристенного слоя (ОУПС) жидкости, в которой учитывается существование в пристенном слое как мономеров, так и димеров. В рамках предложенной модели описаны спектральные свойства ультратонких прослоек нитробензола, проведен расчёт расклинивающего давления и удельной теплоёмкости как функции расстояния до поверхности твёрдого тела.*

**1. Основные положения двухкомпонентной теории тонких пристенных слоёв жидкости.** Для теоретического описания свойств ориентационно упорядоченных пристенных слоёв (ОУПС) с самого начала предполагается существование в пристенном слое мономеров и димеров, которые находятся в состоянии динамического равновесия. В выражении для свободной энергии ОУПС учитывается энергия диполь-дипольного взаимодействия между парами „мономер – мономер”, а также энергия дисперсионного взаимодействия между парами „мономер – димер”, „димер – димер”. Кроме того, необходимо учесть энергию ориентационного взаимодействия частицы жидкости с твердой подложкой. Свободная энергия системы записывалась в виде [1 – 5]:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi}{NkTV} F = & \int \rho_1(\mathbf{a}_1) \{ \ln [ \rho_1(\mathbf{a}_1) \Lambda^3 ] - 1 \} d^2 \mathbf{a}_1 + \int \rho_2(\mathbf{a}_1) \{ \ln [ \rho_2(\mathbf{a}_1) \Lambda^3 ] - 1 \} d^2 \mathbf{a}_1 - \\ & - \frac{1}{2} \int \rho_1(\mathbf{a}_1) \rho_1(\mathbf{a}_2) C_{11}(1,2) d^2 \mathbf{a}_1 d^3 \mathbf{R}_{12} d^2 \mathbf{a}_2 - \int \rho_1(\mathbf{a}_1) \rho_2(\mathbf{a}_2) C_{12}(1,2) d^2 \mathbf{a}_1 d^3 \mathbf{R}_{12} d^2 \mathbf{a}_2 - \\ & - \frac{1}{2} \int \rho_2(\mathbf{a}_1) \rho_2(\mathbf{a}_2) C_{22}(1,2) d^2 \mathbf{a}_1 d^3 \mathbf{R}_{12} d^2 \mathbf{a}_2 - \rho_2 \frac{E_d}{kT} - \\ & - \int \rho_1(\mathbf{a}_1) \frac{W_1(h, \mathbf{R}_{12}, \mathbf{a}_1)}{kT} d^3 \mathbf{R}_{12} d^2 \mathbf{a}_1 - \int \rho_2(\mathbf{a}_1) \frac{W_2(\mathbf{R}_{12}, h, \mathbf{a}_1)}{kT} d^3 \mathbf{R}_{12} d^2 \mathbf{a}_1 \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\mathbf{a}$  – единичный вектор, указывающий направление длинной оси молекулы;  $N$  – количество молекул;  $h$  – толщина пристенного слоя;  $V$  – объём одной молекулы;  $\Phi = \rho_0 V$  – объёмная доля молекул в системе;  $\Lambda$  – тепловая длина волны де Бройля;  $\mathbf{R}_{12}$  – межмолекулярный вектор;  $C_{ij}(1,2)$  – эффективные корреляционные функции для частиц;  $E_d$  – энергия связи димера;  $\rho_1(\mathbf{a}_1)$  и  $\rho_2(\mathbf{a}_1)$  – плотности мономеров и димеров соответственно;  $W_i(\mathbf{R}_{12}, h, \mathbf{a})$  – энергия взаимодействия частицы с твердой подложкой.

После минимизации свободной энергии по плотностям мономеров и димеров можно получить систему уравнений по определению параметров порядка

мономеров  $S_1$ , димеров  $S_2$  и относительной доли мономеров  $p$  в зависимости от расстояния до подложки:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_1 = \frac{1}{I_1^a} \int_{-1}^{+1} P_2(\mathbf{x}) \exp \left\{ \left[ pA_2^{11}S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{12}S_2 + W_1(h, T)C_2^1S_1 \right] P_2(\mathbf{x}) \right\} d\mathbf{x} \quad (a) \\ S_2 = \frac{1}{I_2^a} \int_{-1}^{+1} P_2(\mathbf{x}) \exp \left\{ \left[ pA_2^{12}S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{22}S_2 + W_2(h, T)C_2^2S_2 \right] P_2(\mathbf{x}) \right\} d\mathbf{x} \quad (b) \\ p = \frac{1}{1 + 2\lambda \cdot \frac{I_2}{I_1} \cdot \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right)} \quad (c) \end{array} \right. \quad (2)$$

где введены следующие обозначения:

$$\left\{ \begin{array}{l} I_1^a = \int_{-1}^{+1} \exp \left\{ \left[ pA_2^{11}S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{12}S_2 + W_1(h, T)C_2^1S_1 \right] P_2(x) \right\} dx \\ I_2^a = \int_{-1}^{+1} \exp \left\{ \left[ pA_2^{12}S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{22}S_2 + W_2(h, T)C_2^2S_2 \right] P_2(x) \right\} dx \\ I_1 = \exp \left[ pA_0^{11}S_1 + \frac{1-p}{2} A_0^{12}S_2 + W_1(h, T)C_0^1S_1 \right] \cdot I_1^a \\ I_2 = \exp \left[ pA_0^{12}S_1 + \frac{1-p}{2} A_0^{22}S_2 + W_2(h, T)C_0^2S_2 \right] \cdot I_2^a \end{array} \right. \quad (3)$$

Здесь  $A_{0,2}^{i,j}$  – эффективные потенциалы диполь – дипольного и дисперсионного взаимодействий частиц жидкости друг с другом. Используя потенциал Букингема, взаимодействие частиц жидкости с твёрдой подложкой можно представить в виде:

$$\begin{aligned} W_1(h, T) &= \Phi \cdot \left[ -\left(\frac{T_1}{T}\right) \cdot \left(\frac{h_0}{h}\right)^3 + \left(\frac{T_2}{T}\right) \left(2 + \frac{h}{h_0}\right) \exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) \right] \cdot \left[ (C_0^1 + C_2^1S_1P(x)) \right] \\ W_2(h, T) &= K \cdot W_1(h, T) \end{aligned}$$

где  $1 < K < 2$ ,  $h_0$  – параметр, значение которого определяет равновесную толщину ОУПС.

Вычисляя интегралы в выражении (1), можно представить свободную энергию системы в виде:

$$\begin{aligned} F_0 = \frac{F}{NkT} &= \frac{p^2}{2} \left( A_{11}^0 + A_{11}^{(2)}S_1^2 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1-p}{2} \right)^2 \left( A_{22}^0 + A_{22}^{(2)}S_2^2 \right) + \\ &+ \frac{p(1-p)}{2} \left( A_{12}^0 + A_{12}^{(2)}S_1S_2 \right) - \frac{1+p}{2} + \lambda^* \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\lambda^*$  – константа.

Систему уравнений (2) можно решить методом итераций и далее полученные значения параметров порядка  $S_1$ ,  $S_2$  и доли мономеров  $p$  подставить в выражение (4).

Эта система имеет два набора решений, одно из которых ( $S_1 = 0, S_2 = 0, p = 1$ ) соответствует изотропной фазе, а другое ( $S_1, S_2, 0$ ) – ориентационно упорядоченной фазе. Фазовый переход осуществляется, если свободная энергия  $F(S_1, S_2, 0)$  становится меньше, чем  $F(0, 0, 1)$ .

Решению ( $S_1 = 0, S_2 = 0, p = 1$ ) соответствует значение свободной энергии

$$F_0(0, 0, 1) = \frac{1}{2} A_{11}^0 - 1 + \lambda^*$$

ОУПС – фазе соответствует значение свободной энергии, равное

$$F_0(S_1, S_2, 0) = \frac{1}{8} (A_{22}^0 + A_{22}^{(2)} S_2^2) - \frac{1}{2} + \lambda^*$$

Скачок свободной энергии

$$\Delta F_0 = F_0(0, 0, 1) - F_0(S_1, S_2, 0) = \frac{1}{2} A_{11}^0 - \frac{1}{8} A_{22}^0 - \frac{1}{8} A_{22}^{(2)} S_2^2 - \frac{1}{2} > 0$$

или

$$A_{11}^0 > \frac{1}{4} A_{22}^{(2)} + \frac{1}{4} A_{22}^0 S_2^2 + 1,$$

т.е. образование димеров возможно, если статическое диполь-дипольное взаимодействие между мономерами превышает дисперсионное.

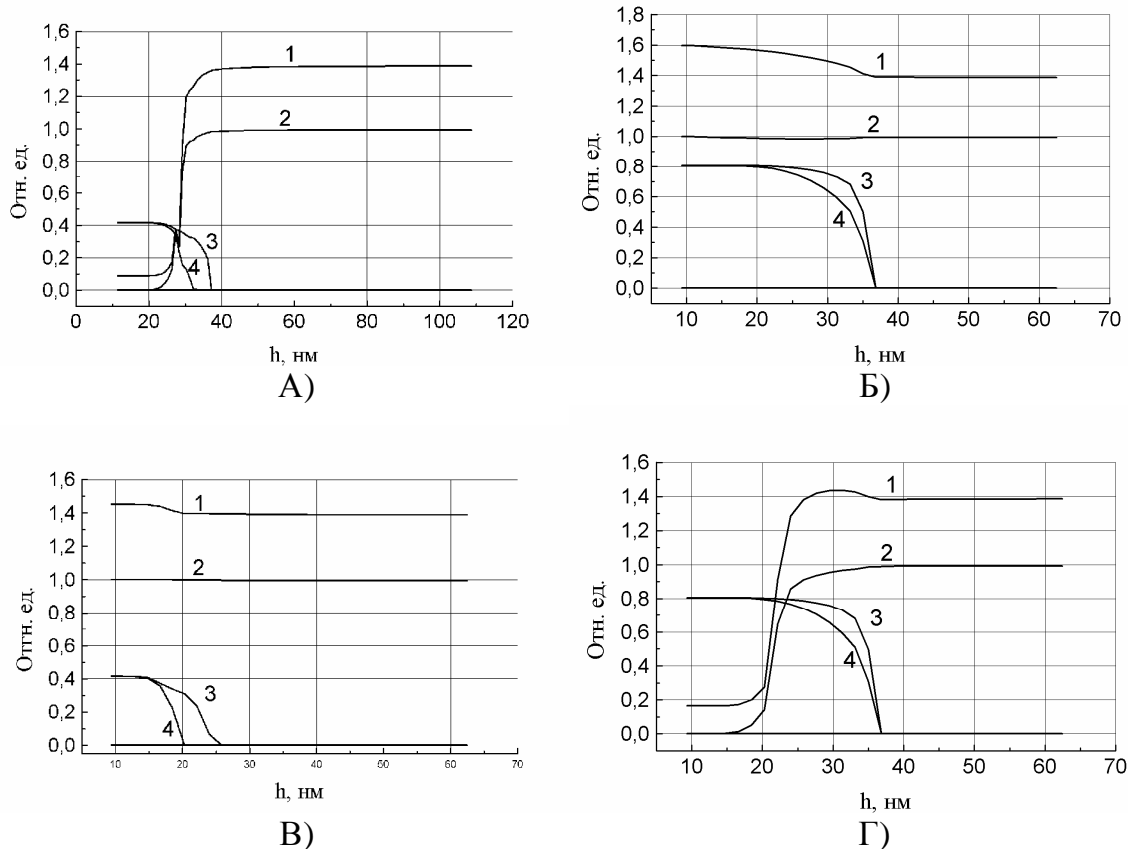
**2. Зависимость свободной энергии от расстояния до твёрдой подложки.** Рассмотрим полубесконечную прослойку анизотропной жидкости, которая прилегает к лиофильной твердой подложке.

В зависимости от знака параметров ориентационного взаимодействия  $C_0^1$  и  $C_2^1$  можно получить такие решения системы уравнений (1) – рис 1.

Сделаем необходимые комментарии.

- а) Знак параметра  $C_0^1$  влияет, в первую очередь, на величину концентрации мономеров в ОУПС и изотропной фазе: если  $C_0^1 > 0$ , то димеры не образуются, т.е. в ОУПС и изотропной фазе присутствуют лишь мономеры – случаи Б и В; если же  $C_0^1 \leq 0$ , то в пристенном слое концентрация мономеров равняется нулю и прыжком возрастает к единице при переходе к изотропной фазе – случаи А и Г.
- б) Знак параметра  $C_2^1$  влияет на величину параметра порядка: при  $C_2^1 > 0$  в ОУПС параметр порядка  $S = 0.4$  и прыжком падает к нулю при переходе в изотропную фазу (случаи А, В): если же  $C_2^1 < 0$ , то  $S = 0.8$  (случаи Б, Г). Если же  $C_2^1 = 0$ , то ОУПС не образовывается. Таким образом, ОУПС возникает за счет анизотропной части дисперсионного взаимодействия молекул жидкости с твердой подложкой.

Поведение свободной энергии зависит от знака параметра  $C_0^1$ . Если  $C_0^1 > 0$ , то по мере продвижения к поверхности твердой подложки значения свободной энергии сначала остается неизменными, а затем возрастают (случаи Б и В). Это

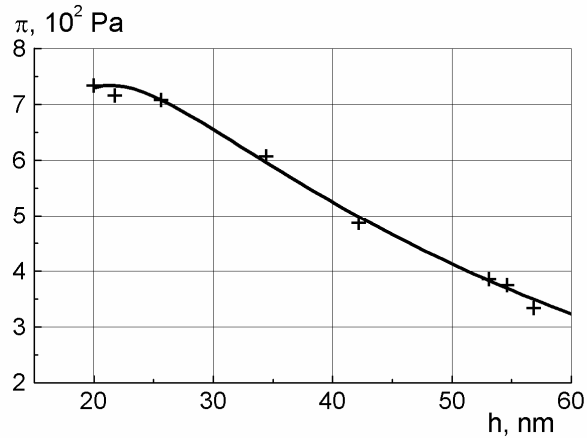


**Рис.1.** Возможные решения системы уравнений (2) при различных значениях параметров  $C_0^1$  и  $C_2^1$ : А –  $C_0^1 = -0.4, C_2^1 = 0.4$ ; Б –  $C_0^1 = 0.4, C_2^1 = -0.4$ ; В –  $C_0^1 = 0.4, C_2^1 = 0.4$ ; Г –  $C_0^1 = -0.4, C_2^1 = -0.4$ . 1 – свободная энергия, 2 – концентрация мономеров, 3 – параметр порядка димеров, 4 – параметр порядка мономеров.

означает, что состояния с параметрами, характерными для случаев Б и В, являются малоустойчивыми и на практике не реализуются.

ОУПС отделена от изотропной фазы тонким переходным слоем, в котором одновременно существуют как мономеры, так и димеры. Для случая Г этот слой является метастабильным, поскольку здесь наблюдается некоторый рост свободной энергии в сравнении с изотропной фазой. Наиболее устойчивыми являются состояния Б и Г, где при переходе от изотропной фазы к ОУПС свободная энергия прыжком падает к значению, близким к нулю. Состояние А является состоянием нематического типа и реализуется на диэлектрической подложке. С другой стороны состояние Г – это состояние смектического типа и реализуется на металлизированной поверхности кварца.

**3. Расклинивающее давление.** Результаты прецизионных измерений расклинивающего давления пленок нитробензола, образованных на поверхности кварца приведены в работе [7]. Рассмотрим возможность теоретического обоснования результатов эксперимента [7]. Расклинивающее давление можно



**Рис.2.** Экспериментальная (+) и теоретическая (сплошная линия) зависимости расклинивающего давления нитробензола от расстояния до поверхности кварца

определить, как первую производную свободной энергии по расстоянию до твердой поверхности:

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial h} \right)_T. \quad (6)$$

От расстояния до поверхности твердой подкладки зависят лишь последние два слагаемых в выражении для свободной энергии (1). Используя потенциал Букингема, после интегрирования этих слагаемых получим такую зависимость свободной энергии от расстояния  $h$ :

$$F(h) = -\frac{2pa}{3h^3} + 4pbh_0^4 \left( 2 + \frac{h}{h_0} \right) \cdot \exp(-h/h_0). \quad (7)$$

Подставляя (23) в (22) и переходя к безразмерным величинам, получим:

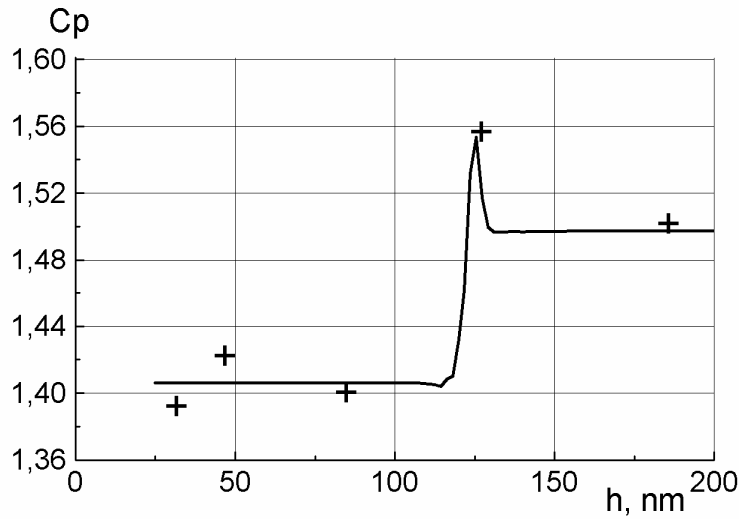
$$p = - \left( \frac{z_0}{h} \right)^4 + a(1 + h/h_0) \exp(-h/h_0) \quad (8)$$

Здесь первое слагаемое описывает молекулярную составную расклинивающего давления, а второй – структурную составляющую.

Параметры  $z_0$ ,  $a$  и  $h_0$  подбирались таким образом, чтобы достичь наилучшего согласования зависимости (8) с экспериментом. Было получено:  $z_0 = 59.73$  нм,  $a = 10^3$ ,  $h_0 = 25.49$  нм.

На рис.6 приведены сопоставление формулы (8) с экспериментальными данными [6]. Видно хорошее согласие теории с экспериментом.

**4. Зависимость теплоёмкости тонкого пристенного слоя от расстояния до твёрдой подложки.** В рамках двухкомпонентной теории, развитой нами, можно построить такую схему, которая объясняет такую зависимость теплоём-



**Рис.3.** Зависимость теплоёмкости нитробензола от расстояния до поверхности кварца. (+) – эксперимент, сплошная линия – расчёт.

кости от расстояния до поверхности твёрдой подложки. Для этого нам необходимо воспользоваться выражением для свободной энергии в виде:

$$F_1 = \frac{T}{T_0} \cdot F_0, \quad (9)$$

где  $F_1 = \frac{F}{NkT_0}$ , а  $F_0$  определяется формулой (4). Множитель  $1/T_0$  введен для того, чтобы свободная энергия  $F_1$  была величиной безразмерной, как и  $F_0$ .

Заметим, что энтропия  $S$  системы связана со свободной энергией соотношением:

$$S = \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right). \quad (10)$$

Тогда внутреннюю энергию системы можно записать в виде:

$$U = F_1 + T \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right), \quad (11)$$

или с учетом (9):

$$U = 2 \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right) F_0 + \left( \frac{T^2}{T_0} \right) \left( \frac{\partial F_0}{\partial T} \right). \quad (12)$$

Тогда молярную теплоемкость при некоторой фиксированной температуре можно найти по формуле:

$$C = 2 \frac{F_0}{T_0} + 4 \frac{T}{T_0} \left( \frac{\partial F_0}{\partial T} \right) + \frac{T^2}{T_0} \left( \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} \right). \quad (13)$$

Эта формула содержит два произвольных параметра  $T_0$  и  $\lambda^*/T_0$ , которые подбираются таким образом, чтобы достичь наилучшего согласования с экспе-

риментом. При расчете зависимости теплоемкости прослоек нитробензола от расстояния до поверхности стекла при температуре  $T = 291$  К было найдено:  $T_0 = 200$  К,  $\lambda^*/T_0 = 1.4$ . При этом третьим слагаемым в формуле (13) можно было пренебречь, поскольку вторая производная  $\frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2}$  близка к нулю.

На рис.3 сопоставлены результаты расчетов по формуле (28) с экспериментальными данными, полученными в работе [7]. Видно хорошее согласие с экспериментом.

### 5. Выводы:

- Разработана теоретическая модель тонких пристенных слоёв жидкости. Расчеты, проведенные в рамках предложенной модели, подтверждают ранее установленный факт о существовании в пристенном слое двух фаз: жидкокристаллической фазы, непосредственно прилегающей к твёрдой подложке, и объёмной изотропной фазы, отделённой от ЖК резкой границей раздела. В жидкокристаллической фазе преобладают в основном димеры, а в объёмной жидкой фазе – мономеры.
- Путём анализа поведения свободной энергии в зависимости от расстояния до твёрдой подложки установлено, что среди возможных решений, допускаемых рассматриваемой моделью, наиболее устойчивыми являются два: одно из них соответствует состоянию нематического типа, а другое – смектического.
- Выяснена важная роль ориентационного взаимодействия частиц жидкости с твёрдой подложкой в образовании ориентационно упорядоченного пристенного слоя.
- Предложенная модель хорошо объясняет зависимость расклинивающего давления и теплоёмкости от расстояния до поверхности твёрдой подложки.

### Литература:

1. *Mikhailenko V.I., Popovskii Yu.M., Popovskii A.Yu.* Two Component Model of Orientationally Ordered Wall Adjacent Liquid Layers // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2003. – V.104. – P.285-292.
2. *Кузнецова А.А., Михайленко В.И., Поповский А.Ю.* Ориентационная упорядоченность приповерхностных слоёв нитробензола // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2004. – Т.71.– №5. – С. 596-600
3. *Mikhailenko V.I., Popovskii A.Yu., Kuznetsova A.A.* Influence of orienttational interaction of orienttationally ordered wall adjacent lauers // *Proceedins of SPIE*. 2004. – V.5507. – P.110-117.
4. *Kuznetsova A.A. , Mikhailenko V.I., Popovskii A.Yu.* Orientational ordering and the effect of dimerization in wall-adjacent liquid layers. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2005. – V.120. – P.127-130.
5. *Кузнецова А.А., Поповский А.Ю., Михайленко В.И.* Особенности димерообразования в пристенных слоях полярных жидкостей // *Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки*. – 2006. – Т.11, вип.7. – С.61-67.

6. *Deryaguin B.V., Popovskij Yu.M., Goryuk A.A.* Structural component of Disjoining Pressure in Wetting Films of nitrobenzene formed on the Liofilic Surface of Quartz // *Longmuir*. – 1987. – V.3. №5. – P.628-631.
7. *Дерягин Б.В., Поповский Ю.М.* Термодинамические характеристики фазового перехода граничная фаза - объемный нитробензол // *Доклады АН СССР*. – 1967. – Т.175, №2. – С.385-389.

***Mikhailenko V.I., Popovskii A.Yu.***

**Influence of dispersion interaction on the properties of thin wall adjacent liquid layers.**

**SUMMARY**

*Solar air conditioning system (SACS) based upon open adsorptive cycle with polymer material heat mass exchange equipment is represented. Designed heat-mass transfer equipment of dehumidifying (adsorber) and evaporative (indirect evaporative cooler) SACS contours is universal. It's based upon air an water flowfilm contact providing main and auxiliary processes overlapping for each apparatus (for example process of absorption and internal steam cooling in absorber). The preliminary analysis of capabilities of open absorbing cycle, with reference to air conditioning problems is carried out.*

***Михайленко В.І., Поповський О.Ю.***

**Вплив дисперсійної взаємодії на властивості тонких пристінних шарів рідини.**

**АНОТАЦІЯ**

*Розглянута двохкомпонентна модель орієнтаційно впорядкованого пристінного шару (ОВПШ) рідини, в якій враховується існування в пристінному шарі як мономерів, так і димерів. В рамках запропонованої моделі описані спектральні властивості ультра тонких прошарків нитробензолу, приведено розрахунок розклинюючого тиску та теплоємності, як функції відстані до поверхні твердого тіла.*