

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

Эффекты дальнодействия в воде

Л.И. Меньшиков, П.Л. Меньшиков, П.О. Федичев

Диполь-дипольное взаимодействие между молекулами полярных жидкостей с водородными связями (ПЖВС) является коллективным, дальнодействующим и определяет основные свойства ПЖВС на больших масштабах. Представлена двухмасштабная феноменологическая векторная модель полярных жидкостей (ВМПЖ), в которой жидкость описывается вектором поляризации. Простейший вариант ВМПЖ удовлетворительно описывает известные свойства ПЖВС, а также взаимодействия между макроскопическими объектами в жидкости. Обсуждается возможность существования сегнетоэлектрического фазового перехода (СФП) в переохлаждённой жидкости воде. Вблизи СФП возрастают флуктуации вектора поляризации, что может быть причиной возникновения так называемых "аномальных" свойств воды. Предложена количественная классификация поверхностей тел по свойствам их смачиваемости полярными жидкостями. Обсуждаются явления упорядоченности по направлениям диполей молекул, находящихся в приповерхностных слоях ПЖВС, а также фазовые переходы в этих слоях. Применение ВМПЖ в компьютерном моделировании систем, содержащих большое число молекул, значительно сокращает время расчётов.

Ключевые слова: полярная жидкость, диполь-дипольное взаимодействие, фазовый переход, топологический фазовый переход, сегнетоэлектрики, параэлектрики, сегнетоэлектрический фазовый переход, взаимодействие тел в полярной жидкости, смачивание, гидрофобные поверхности, гидрофильтры поверхности, фазовые переходы смачивания

PACS numbers: 61.20.Gy, 61.30.Hn

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.01.038721>

Содержание

1. Введение (476).
2. Феноменология полярной жидкости (477).
 - 2.1. Внутренняя энергия и энтропия жидкости.
 - 2.2. Свободная энергия полярной жидкости в отсутствие сторонних зарядов.
 - 2.3. Общее выражение для свободной энергии полярной жидкости с водородными связями при наличии сторонних зарядов.
 - 2.4. Диэлектрическая проницаемость полярной жидкости с водородными связями. Двухмасштабный характер векторной модели.
 - 2.5. Упрощённый вид свободной энергии полярной жидкости с водородными связями.
 - 2.6. Равновесная свободная энергия.
 - 2.7. Энергия сольватации сторонних зарядов, погруженных в жидкость.
 - 2.8. Поверхностное натяжение. Оценка величин двух масштабов модели.
3. Сегнетоэлектрический фазовый переход в жидкой переохлаждённой воде (484).

Л.И. Меньшиков^(1,2,*), П.Л. Меньшиков⁽¹⁾, П.О. Федичев^(2,3, **)

(1) Национальный исследовательский центр
"Курчатовский институт",
пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Российской Федерации
(2) Московский физико-технический институт (государственный
университет). Институтский пер. 9, 141700 Долгопрудный,
Московская обл., Российская Федерация
(3) ООО "Геро", Нижний Сусальный пер. 5/4, 105064 Москва,
Российская Федерация

E-mail: (*) mleonid1954@mail.ru, (**) peter.fedichev@gmail.com

Статья поступила 8 апреля 2019 г., после доработки 19 августа 2019 г.

- 3.1. Предсказание сегнетоэлектрического фазового перехода в векторной модели полярных жидкостей.
- 3.2. Равновесная свободная энергия полярной жидкости с водородными связями с учётом флуктуаций поляризации в приближении среднего поля.
- 3.3. Расчёт равновесной свободной энергии полярной жидкости с водородными связями в приближении кольцевых диаграмм.
- 3.4. Наблюдение сегнетоэлектрического фазового перехода в воде, заключённой в мезопорах.
- 3.5. Тождественность микроскопических свойств объёмной воды и воды, заполняющей мезопоры материала МСМ-41.
- 3.6. Двухжидкостная модель переохлаждённой воды в мезопорах.
- 3.7. Обсуждение результатов.
4. Проявления дипольного дальнодействия на поверхностях раздела полярной жидкости с водородными связями с погруженными телами (497).
 - 4.1. Классификация видов поверхностей по типу смачиваемости.
 - 4.2. Сегнетоэлектрический фазовый переход на поверхностях раздела полярной жидкости с водородными связями с амфифильтральными телами.
 - 4.3. Некоторые итоги.
5. Взаимодействие тел, погруженных в полярную жидкость с водородными связями (509).
 - 5.1. Основные особенности взаимодействия.
 - 5.2. Оценка параметра в выражении для свободной энергии, характеризующего взаимодействие молекул воды с поверхностью.
 - 5.3. Взаимодействие между двумя плоскими параллельными поверхностями.
 - 5.4. Обсуждение результатов.
6. Итоговое обсуждение (519).
7. Заключение (519).
- Список литературы (521).

1. Введение

Кулоновское дальнодействующее взаимодействие, $\propto r^{-1}$, между частицами плазмы предопределяет практически все её основные свойства, которые слабо зависят от деталей взаимодействия между частицами на малых расстояниях r . При этом каждая частица движется в коллективном электрическом поле, созданном большим числом $\sim N_D \gg 1$ других частиц, где N_D — число частиц внутри сферы с дебаевским радиусом r_D . Молекулы полярных жидкостей, главным представителем которых является вода, в отличие от частиц плазмы, электрически нейтральны, но обладают статическим электрическим дипольным моментом d_0 . В этом случае молекулы взаимодействуют по более быстро спадающему с возрастанием расстояния r между ними закону $\propto r^{-3}$. В настоящей статье показано, что, как правило, в полярных жидкостях с водородными связями (ПЖВС) имеется порождённое диполь-дипольным взаимодействием коллективное электрическое поле, наличие которого придаёт им ряд важных и универсальных свойств. Признаки этого дальнодействия усматриваются в данных опытов и результатах многочисленных расчётов, главным образом основанных на методе молекулярной динамики (МД). В частности, в МД дипольное дальнодействие проявляется в сильной зависимости результатов вычислений от условий на границах расчётной области. Это неудивительно. Если направить диполи в одну сторону, то на границах области возникнут поляризационные заряды, порождающие деполяризующее электрическое поле E_p (рис. 1). В свою очередь это поле, созданное всем коллективом молекул, действует на каждую из них. В разделе 2.1.2 мы убедимся, что показанное на рис. 1 "молекулярное" поле E_m [1] также порождается дипольным дальнодействием. Уже отсюда видна важная роль явлений дальнодействия в полярной жидкости и некоторое её сходство по этому признаку с плазмой. Нам неизвестны работы, в которых указанным особенностям

полярных жидкостей уделялось бы должное внимание. Цель данной статьи состоит в том, чтобы заполнить этот пробел.

Согласно теореме Ирншоу [2] система классических диполей, каковыми и являются с хорошей точностью молекулы ПЖВС, неустойчива, поэтому наряду с диполь-дипольными силами ключевую роль в полярных жидкостях играют короткодействующие взаимодействия. Сложная диаграмма фазовых состояний воды и отличающие её от многих других жидкостей свойства, которые называют "аномальными", являются следствием существования короткодействующих водородных связей между молекулами, энергия которых велика по сравнению с температурой, а также значительного по величине статического дипольного момента молекул [3–11].

Задача о взаимодействиях макроскопических тел, погруженных в воду, представляет большой интерес для многих приложений в физике, химии, в том числе вычислительной физической химии, а также биофизике и структурной биологии. Эта задача естественным образом возникает, например, при компьютерном моделировании взаимодействия молекул с биологическими объектами с целью создания новых лекарственных препаратов [12]. Для таких практических приложений, как вычисление свободной энергии связи (константы ингибирования) белково-лигандных комплексов, предсказание состояний протонирования для биомолекул, исследование физики мембран и т.д., наиболее эффективным является компьютерный метод МД, основанный как на теории возмущений для свободной энергии, так и на непосредственном компьютерном моделировании микроскопической динамики молекул растворителя и растворённого вещества. В настоящее время МД позволяет определять термодинамические параметры биологически значимых систем [11, 13] с более высокой точностью, чем точность значений этих параметров, полученных из измерений. Технические сложности, возникающие в МД-расчётах, непосредственно связаны с достоинствами этого метода: для точного компьютерного моделирования взаимодействия макромолекул с веществом растворителя необходимо вычислять координаты и скорости очень большого числа атомов с шагом по времени $\tau_s \sim 10^{-15}$ с. Для того чтобы среда растворителя успевала полностью релаксировать к равновесному состоянию, необходимо эффективное усреднение по временным интервалам, включающим в себя по меньшей мере времена жизни водородных связей $\sim 10^{-9}$ с (или даже гораздо большие времена релаксации макроскопических кластеров вещества растворителя, $\sim 10^{-5}$ с). Возможности современных компьютеров позволяют численно моделировать динамику макромолекул в среде растворителя на временных масштабах до 10^{-7} с, что может оказаться недостаточным для полной релаксации молекул воды, окружающих макромолекулу. Хотя результаты МД довольно точны, конкретные практические приложения требуют очень больших вычислительных ресурсов. Такая необходимость возникает в особенности при изучении свойств переохлаждённой воды, в которой времена релаксации структур размером $\gtrsim 1$ нм достигают нескольких десятых секунды [14–17]. Таким образом, основной задачей становится достижение достоверности получаемых результатов.

ПЖВС, в частности вода, характеризуются большими значениями статической диэлектрической постоян-

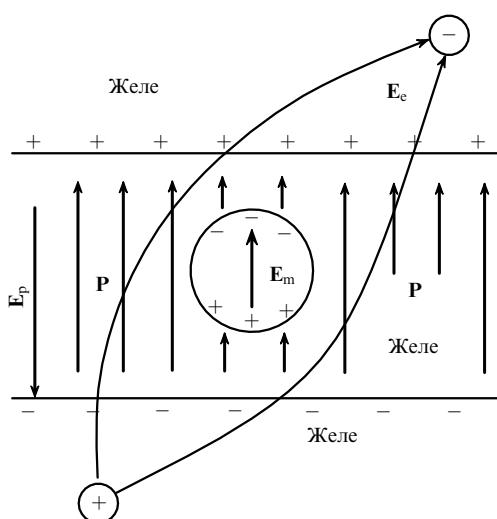


Рис. 1. Заряды и поля в однородно поляризованном слое жидкости. Каждая молекула находится внутри полости, образованной другими молекулами. Вся эта система, включая обозначенные кружками стороны заряды, создающие внешнее поле E_e , погружена в электронное "желе" (см. раздел 2.1.2). Сторонние заряды могут находиться как вне, так и внутри жидкости.

ной, $\varepsilon_0 \gg 1$. По этой причине теория сольватации (гидратации) в большой степени сводится к макроскопической электростатике, когда растворитель представляется как среда с большим значением ε_0 и считается, что макромолекула находится в сферической вакуумной полости. Такое приближение, восходящее к работе Борна [18], позволяет получать количественные предсказания для энергии сольватации небольших молекул, а также оценивать энергию связи биомолекулярных комплексов [19, 20]. С другой стороны, как хорошо известно, взаимодействия ряда малых электронейтральных тел, погруженных в ПЖВС, определяются гидрофобным эффектом. Последний связан с короткодействующими силами между молекулами жидкости, возникающими вследствие деформации сетки водородных связей погружёнными в неё телами. Модели, основанные на анализе функционала плотности, успешно объясняют гидрофобные взаимодействия на молекулярных (менее 1 нм) масштабах [21–23], но не учитывают эффектов, характеризующихся большими масштабами, наблюдавшихся в МД-расчётах. К таким эффектам относятся электростатические, а также дальнодействующие взаимодействия, обусловленные дипольными моментами молекул. Вследствие этого во многих важных случаях необходимо применять методы, более сложные, чем метод функционала плотности. В число упомянутых эффектов можно включить упорядочение дипольных моментов молекул растворителя параллельно гидрофобной поверхности [24–27], возникновение вихревых структур в сетях молекулярных дипольных моментов, появление дипольных мостов в растворителе между погружёнными в него макромолекулами [28] и т.п.

Дальнодействие сильно усложняет МД-расчёты, поскольку для анализа движения отдельной молекулы надо учесть коллективное поле, созданное всеми молекулами. Но там, где трудно компьютеру, должна работать аналитическая теория. Исходя из первых принципов, т.е. используя цепочку уравнений Боголюбова – Борна – Грина – Киркуда – Ивона, не удается существенно продвинуться на этом пути [9]. С целью создания единой картины сил гидратации, действующих на мезометровых расстояниях, обратимся к феноменологическому описанию полярной жидкости [29–31], на основе которого получим теоретическую схему, позволяющую с единой точки зрения объяснить как гидрофильные, так и гидрофобные взаимодействия.

В настоящей статье рассматривается непрерывная векторная модель полярной жидкости (ВМПЖ), позволяющая одновременно учесть дальнодействующие взаимодействия в полярной жидкости. Модель применима для изучения взаимодействия макроскопических заряженных или нейтральных тел различной формы как с молекулами растворителя, так и друг с другом. На основе ВМПЖ покажем, что совместное действие короткодействующих водородных связей и дальнодействующих диполь-дипольных взаимодействий в ПЖВС приводит к возникновению сильных дальнодействующих сил между макроскопическими объектами.

Взаимная ориентация молекул жидкости (далее для конкретности будем говорить о воде) согласована, упорядочена на малых масштабах, $\lesssim 1,5–2$ нм. На больших масштабах эта ориентационная корреляция молекул разрушается тепловыми флуктуациями. Таким образом,

при нормальных условиях вода является жидким параполярником, состоящим из отдельных доменов. Наличие доменов является причиной высоких значений диэлектрической проницаемости воды. С уменьшением температуры в переохлаждённой объёмной жидкой воде при температуре $T_c \sim -40^\circ\text{C}$ происходит сегнетоэлектрический фазовый переход (СФП) второго рода в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние, предсказанный теоретически на основе ВМПЖ в [29, 30, 32] (далее температуру этого перехода будем также называть λ -точкой). Указания на возможность существования такого состояния объёмной воды имелись ещё в результатах опытов [33], а предположение об этом было высказано в [34]. Однако вследствие ускорения объёмной нуклеации при понижении температуры в [33] λ -точка не была достигнута, причём до неё оставалось преодолеть лишь несколько градусов. С приближением к λ -точке сверху по температурной шкале возрастают флуктуации параметра порядка, которым является вектор поляризации $s(r)$ (см. раздел 2.1.1). Можно предположить, что усиление этих флуктуаций является одной, если не главной, из причин возникновения сингулярностей других физических свойств воды, наблюдавшихся в [35–40].

СФП удалось наблюдать в опытах [16, 41, 42] при температуре, очень близкой к предсказанной. Было использовано явление понижения температуры замерзания воды, находящейся в пористых материалах [43]. Рассматриваемая здесь феноменологическая модель ВМПЖ, предложенная в [29–32, 41, 44–49], является естественным обобщением непрерывных моделей [50–59]. Изначально ВМПЖ была разработана для расчёта энергий сольватации небольших молекул и биомолекул и их взаимодействия друг с другом в воде. Несмотря на то что математический вид этой модели довольно прост, она позволяет получить ряд важных выводов, основанных на аналитических решениях её уравнений. Уже в представленной здесь "минимальной" математической формулировке ВМПЖ позволяет объяснить многочисленные данные измерений, а также сделать новые предсказания.

Во избежание недоразумений подчеркнём, что рассмотренные в данной статье проявления дальнодействия в воде, суммированные в заключении, вовсе не означают, что вода обладает, например, свойствами памяти о разного рода воздействиях на неё в прошлом (критику таких предположений можно найти в [60]).

2. Феноменология полярной жидкости

В этом разделе, переходя от простого к сложному, получим выражение для свободной энергии ПЖВС, определяющей её электрофизические, поляризационные свойства при неизменных внешних условиях. Рассмотрим четыре модели, основанные на приближении среднего поля: модель электронного "желе", полную модель ПЖВС с отсутствием и наличием внешнего электрического поля E_e в жидкости, а также упрощённую модель, в которой пренебрегается поляризацией электронных оболочек молекул. Для подтверждения применимости приближения среднего поля и выводов, полученных далее в его рамках, в разделе 3 проведён расчёт равновесной свободной энергии в приближении кольцевых диаграмм, справедливость которого основана на свойстве дипольного дальнодействия.

2.1. Внутренняя энергия и энтропия жидкости

2.1.1. Исходное выражение для внутренней энергии ПЖВС. Следуя работам [29, 30, 32], получим выражение для внутренней энергии объёмной жидкости исходя из микроскопического описания взаимодействия молекул.

Направление статического электрического дипольного момента \mathbf{d}_a молекулы с номером a будем характеризовать единичным вектором $S_a = \mathbf{d}_a/d_0$, который условно будем называть "спином". Здесь $d_0 = |\mathbf{d}_a|$ — абсолютная величина статического момента. Полярные жидкости аналогичны сегнетоэлектрикам. Если иметь в виду эту аналогию, то становится возможным построить теорию векторного поля — ВМПЖ, в которой жидкость описывается локальным значением молекулярного вектора поляризации

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \frac{\langle \mathbf{d} \rangle}{d_0}, \quad (1)$$

где усреднение $\langle \dots \rangle$ осуществляется по малому, но всё же содержащему большое количество молекул объёму жидкости. Таким образом, предлагаемая модель ПЖВС относится к классу теорий среднего поля, называемых также приближением самосогласованного молекулярного поля Розинга–Вейса [61]. Стого говоря, в литературе статическим вектором поляризации принято называть среднее значение суммы статических дипольных моментов единицы объёма $\mathbf{P}_d(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})\langle \mathbf{d} \rangle = n(\mathbf{r})d_0\mathbf{s}(\mathbf{r})$, где $n(\mathbf{r})$ — локальная объёмная плотность жидкости. Это же название сохраним и для $\mathbf{s}(\mathbf{r})$, что в дальнейшем не вызовет недоразумений.

Одной из целей векторной модели является описание свойств жидкости на пространственных масштабах, превышающих размеры молекул ($\sim 0,3$ нм). На таких масштабах можно пренебречь изменением $n(\mathbf{r})$, по крайней мере при феноменологическом подходе, и положить

$$n(\mathbf{r}) = n_0 = \text{const} \approx 3,3 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}. \quad (2)$$

Тогда $\mathbf{P}_d(\mathbf{r}) = n_0\langle \mathbf{d} \rangle = P_0\mathbf{s}(\mathbf{r})$, где $P_0 = n_0d_0$.

В соответствии с характером взаимодействия между молекулами внутренняя энергия ПЖВС U состоит из трёх слагаемых (в разделе 2.2.2 показано, что при наиболее полном описании следует добавить ещё одно слагаемое):

$$U = U_{sh} + U_{dd} + U_e. \quad (3)$$

Здесь величина U_{sh} обусловлена короткодействующей частью межмолекулярного взаимодействия, т.е. водородной связью, ван-дер-ваальсовым притяжением и отталкиванием молекул на малых расстояниях, вызванным как насыщенностью их ковалентных связей, так и кулоновским отталкиванием ядер. Слагаемое U_{dd} описывает взаимодействие молекулярных дипольных моментов $\mathbf{D}_a = \mathbf{d}_a + \mathbf{d}_{ea}$ друг с другом, где \mathbf{D}_a — полный дипольный момент a -й молекулы, \mathbf{d}_{ea} — дипольный момент, наведённый в её электронной оболочке. Слагаемое U_e включает в себя взаимодействие этих диполей с внешним электрическим полем

$$\mathbf{E}_e(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi_e, \quad (4)$$

которое создаётся в вакууме сторонними зарядами с плотностью $\rho_e(\mathbf{r})$, а также энергию самого этого поля. Отметим, что к сторонним зарядам относятся как

некомпенсированные заряды, так и имеющие дипольные моменты полярные группы, причём и те и другие могут находиться вне или внутри жидкости, а также на погруженных в неё частицах.

2.1.2. Описание диполь-дипольного взаимодействия молекул в модели электронного "желе". Для описания поляризации электронных оболочек при интересующих нас круговых частотах внешнего поля $\omega \ll 10^{16} \text{ с}^{-1}$ применима модель "желе", которая естественным образом возникает из рассмотрения экспериментальных данных по частотной зависимости диэлектрической проницаемости воды $\varepsilon(\omega)$, скажем, при комнатной температуре [62]. Так, при $\omega \ll 10^{10} \text{ с}^{-1}$ диэлектрическая проницаемость воды равна статическому значению $\varepsilon_0 \approx 88$. Однако при частотах $10^{12} \ll \omega \ll 10^{16} \text{ с}^{-1}$, превышающих вращательные частоты молекул, но меньших характерных электронных частот $\sim 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $\varepsilon \approx \varepsilon_\infty \sim 5$. С дальнейшим возрастанием частоты $\varepsilon(\omega)$ стремится к единице. Таким образом, имеется широкая переходная область [63]

$$10^{10} \lesssim \omega \lesssim 10^{12} \text{ с}^{-1}, \quad (5)$$

природа которой связана с наличием доменов и супердоменов (см. раздел 2.4). Отметим, что если взять величину поляризуемости молекулы воды $\alpha = 1,455 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ из справочников [64, 65], то при плотности n_0 получим $\varepsilon_\infty = 1 + 4\pi n_0 \alpha = 1,61$, что сильно отличается от приведённой выше величины. Это объясняется взаимным влиянием поляризованных оболочек разных молекул друг на друга в духе формулы Клаузиуса–Моссотти. Таким образом, ε_∞ по смыслу является феноменологическим параметром и соответствует описанию электронной подсистемы в воде в рамках модели желе, суть которой заключается в формуле для электронного вектора поляризации

$$\mathbf{P}_e(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})\langle \mathbf{d}_e \rangle \approx n_0\langle \mathbf{d}_e \rangle = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (6)$$

В (6) учтено, что электронная жидкость реагирует на полное электрическое поле, созданное всеми зарядами, которое, согласно принципу суперпозиции электрических полей, выражается как

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_p(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_e(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi, \quad (7)$$

где \mathbf{E}_p — "деполяризующее" электрическое поле,

$$\mathbf{E}_p = -\nabla\varphi_p, \quad (8)$$

создаваемое в точке нахождения молекулы далёкими поляризационными зарядами с плотностью

$$\rho_p = -\nabla\mathbf{P}, \quad (9)$$

φ_p — поляризационный потенциал, $\varphi = \varphi_p + \varphi_e$ — полный потенциал. Здесь $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ — полный вектор поляризации жидкости,

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = n_0\langle \mathbf{D} \rangle = \mathbf{P}_d(\mathbf{r}) + \mathbf{P}_e(\mathbf{r}), \quad (10)$$

т.е. суммарный дипольный момент молекул в единице объёма.

Деполяризующее поле находится из уравнений (8), (9) и

$$\nabla\mathbf{E}_p = 4\pi\rho_p. \quad (11)$$

Поле \mathbf{E}_p зависит от геометрии жидкого образца. Некоторые расчёты его для конкретных образцов приведены,

например, в [66]. Смысл поля \mathbf{E}_p и зарядов различного типа, существующих в полярной жидкости, поясняется на рис. 1 на примере диэлектрического слоя с однородной поляризацией $\mathbf{P} = \text{const}$. Поверхностная плотность поляризационных зарядов на верхней поверхности слоя положительна, $P = |\mathbf{P}|$. Верхняя поверхность вместе с нижней образуют две пластины конденсатора, поэтому получаем $\mathbf{E}_p = -4\pi\mathbf{P}$. Таким образом, поле \mathbf{E}_p , называемое "деполяризующим полем", противоположно вектору поляризации. С учётом (6) приведём последнее выражение к виду $\mathbf{E}_p = -4\pi\mathbf{P}_d - (\varepsilon_\infty - 1)\mathbf{E}$. Отсюда и из (7) следует естественное для модели желе соотношение

$$\mathbf{E} = -\frac{4\pi\mathbf{P}_d}{\varepsilon_\infty} + \frac{\mathbf{E}_e}{\varepsilon_\infty}. \quad (12)$$

В отсутствие электронов и при $\mathbf{E}_e = 0$ поле в конденсаторе равнялось бы $-4\pi\mathbf{P}_d$. Как и должно быть, электронная жидкость, находящаяся в конденсаторе, уменьшает поле в нём в ε_∞ раз и во столько же уменьшает энергию взаимодействия между статическими диполями любой пары молекул.

Итак, в рамках модели желе статические диполи молекул \mathbf{d}_a погружены в однородную электронную жидкость с диэлектрической проницаемостью ε_∞ . Будем считать, что как весь образец жидкости, так и сторонние заряды погружены в это желе. Будем также полагать, что размеры желе намного превышают размеры образца. Это позволит избежать обсуждения несущественных для дальнейшего эффектов, связанных с полем поляризационных зарядов, находящихся на границах желе. Тогда задача о нахождении U_{dd} упрощается: надо найти эту энергию в вакууме, учитывая только статические диполи, а затем поделить её на ε_∞ (то же самое надо сделать и с вакуумным полем $\mathbf{E}_e(\mathbf{r})$). Таким образом, в модели желе энергия диполь-дипольного взаимодействия молекул имеет вид

$$U_{dd} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \sum_{a,b(a>b)} \frac{\mathbf{d}_a \mathbf{d}_b - 3(\mathbf{n}_{ab} \mathbf{d}_a)(\mathbf{n}_{ab} \mathbf{d}_b)}{r_{ab}^3} = -\frac{1}{2} \sum_a \mathbf{d}_a \mathbf{E}_{\text{act}}(\mathbf{r}_a), \quad (13)$$

где $r_{ab} = |\mathbf{r}_{ab}|$, $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$, $\mathbf{n}_{ab} = \mathbf{r}_{ab}/r_{ab}$,

$$\mathbf{E}_{\text{act}}(\mathbf{r}_a) = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \sum_{b(b \neq a)} \frac{3\mathbf{n}_{ab}(\mathbf{n}_{ab} \mathbf{d}_b) - \mathbf{d}_b}{r_{ab}^3}.$$

Обратим внимание на множитель $1/2$ в правой части (13): при его отсутствии взаимодействие между каждой парой диполей учитывалось бы дважды.

Как ясно из рис. 1, на поверхности сферической полости, окружающей молекулу, также имеются поляризационные заряды, поэтому поле внутри полости, которое и действует на молекулу, имеет вид [1]

$$\mathbf{E}_{\text{act}} = \mathbf{E}_p + \mathbf{E}_m, \quad (14)$$

где \mathbf{E}_m — дополнительное, молекулярное поле, созданное этими зарядами. Поле \mathbf{E}_{act} называют "действующим" полем. Таким образом, согласно (14), каждая полярная молекула "чувствует" два поля, поэтому исходная энергия состоит из двух слагаемых:

$$U_{dd} = U_p + U_m. \quad (15)$$

Вклад U_p описывает взаимодействие молекул с поляризационными зарядами, находящимися далеко от них. Так, в случае однородной поляризации (см. рис. 1) эти заряды находятся на поверхностях слоя. Отсюда ясно, что слагаемое U_p описывает дальнодействующее взаимодействие молекул, порождаемое их диполь-дипольным взаимодействием. По этой причине основной вклад в U_p дают пространственные масштабы, намного превышающие размер молекул. Следовательно, для расчёта этого вклада достаточно в (13) перейти от суммирования к интегрированию:

$$U_p = -\frac{1}{2} \int d^3r \mathbf{P}_d \mathbf{E}_p, \quad (16)$$

где

$$\mathbf{E}_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \mathbf{E}_d, \quad \mathbf{E}_d = \int d^3r' \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{P}_d) - \mathbf{P}_d}{R^3}, \quad (17)$$

$\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$. Здесь введено вакуумное поле статических диполей \mathbf{E}_d , удовлетворяющее уравнению $\nabla \mathbf{E}_d = 4\pi\rho_d$. Из сравнения уравнения (17) с (9) и (11) заключаем, что в модели желе

$$\rho_p = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \rho_d, \quad (18)$$

где $\rho_d = -\nabla \mathbf{P}_d$ — плотность только статических зарядов.

Формула (16) справедлива и для бесконечного образца жидкости, поэтому после интегрирований по частям с учётом соотношений (8), (9), (11), считая, что на бесконечности как поляризация \mathbf{P} , так и поле \mathbf{E}_p исчезают, получаем

$$U_p = -\frac{1}{2} \int d^3r \mathbf{P}_d \mathbf{E}_p = \int dV \frac{\mathbf{E}_d^2}{8\pi\varepsilon_\infty}. \quad (19)$$

Желе равномерно заполняет жидкость, в том числе полость. Поэтому поляризационные заряды на поверхности полости создаются только статическими диполями. В отсутствие желе [1]

$$\mathbf{E}_m = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}_d. \quad (20)$$

С учётом обсуждавшихся выше дополнительных множителей $1/2$ и $1/\varepsilon_\infty$ приходим к выражению для вклада U_m :

$$U_m = -\frac{2\pi}{3\varepsilon_\infty} \int d^3r \mathbf{P}_d^2 = -\frac{2\pi}{3\varepsilon_\infty} P_0^2 \int d^3r \mathbf{s}^2(\mathbf{r}). \quad (21)$$

2.1.3. Ориентационная энтропия. Рассмотрим сначала случай слабополяризованной жидкости,

$$s(\mathbf{r}) = |\mathbf{s}(\mathbf{r})| \ll 1, \quad (22)$$

который имеет место при малом электрическом поле, $E \ll P_0$. В этом случае одночастичная функция распределения по ориентациям молекулярных диполей имеет вид

$$f(\theta) \approx \frac{1}{4\pi} (1 + 3s \cos \theta), \quad (23)$$

где θ — угол между "спином" \mathbf{S} и вектором поляризации $\mathbf{s}(\mathbf{r})$. Действительно, поместим начало координат в точку \mathbf{r} и направим ось z вдоль вектора $\mathbf{s}(\mathbf{r})$. Тогда для

среднего значения $\langle s_z \rangle$, как и требуется, имеем: $\langle s_z \rangle = \int d\Omega_S f(\theta) s \cos \theta = s$, где $d\Omega_S$ — элемент телесного угла, в который направлен спин S . По основной формуле статистической физики получаем следующее выражение для конфигурационной энтропии жидкости:

$$S = - \int n_0 d^3r d\Omega_S f \ln f \approx \int n_0 dV \left(-\frac{3}{2} s^2(\mathbf{r}) - \frac{1}{15} s^4(\mathbf{r}) \right). \quad (24)$$

2.1.4. Слагаемое U_{sh} , обусловленное короткодействующей частью межмолекулярного взаимодействия. Вследствие (2) в энергии U_{sh} достаточно учесть только вклад от искажения сетки водородных связей, вызванного, например, погруженными телами. Таким образом, вклад U_{sh} в свободную энергию вполне аналогичен рассмотренному в работах [67, 68], получившему название "гидрофобных взаимодействий". При деформации этой сетки неизбежно возникает отличная от нуля поляризация жидкости $\mathbf{s}(\mathbf{r})$. Поскольку в отсутствие тел и внешнего поля $\mathbf{s}(\mathbf{r}) = 0$ (или, по крайней мере, $\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \text{const}$), такое искажение описывается производными от вектора поляризации по координатам $\partial s_\alpha / \partial x_\beta$, где $\alpha, \beta = x, y, z$ — пространственные индексы. Энергия U_{sh} не должна изменяться при изменении знака вектора поляризации, поэтому "минимальное", наиболее простое выражение для неё даётся квадратичной по указанным производным формулой Осеена [69]:

$$U_{sh} = \frac{1}{2} P_0^2 \int d^3r \left[C \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} + C' (\nabla \mathbf{s})^2 \right]. \quad (25)$$

Здесь интегрирование проводится по объёму жидкости, C и C' — положительные постоянные (энергия должна быть наименьшей при $\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \text{const}$) размерностью [см^2].

Во всех рассмотренных в настоящей статье приложениях векторной модели константа C' влияет лишь на количественные, но не на качественные выводы относительно свойств жидкости. Дело в том, что при $\nabla \mathbf{s} \neq 0$, когда в объёме имеется поляризационный заряд, одновременно отличны от нуля слагаемые как с C' , так и с C . Мы не уверены, что в этом случае из сравнения результатов ВМПЖ и МД-расчётов можно одновременно надёжно найти оба параметра. Однако при рассмотрении многих важных случаев, например фазовых переходов в объёмной и поверхностной воде, основную роль, как мы увидим, играют "бессиловые" конфигурации поляризации, $\nabla \mathbf{s} = 0$, когда поляризационный заряд отсутствует. По этим причинам в дальнейшем будем полагать $C' = 0$. Конечно, здесь, как и всюду в настоящей статье, не последнюю роль играет требование простоты описания свойств ПЖВС. Иначе невозможно будет извлечь какую-либо полезную информацию об этих свойствах.

При выводе формулы (25) можно рассуждать и проще, как это, например, делается в теории ферромагнетизма. Слагаемые в выражении для внутренней энергии, зависящие от вектора \mathbf{s} и его квадрата \mathbf{s}^2 , передающие основные крупномасштабные свойства полярной жидкости, приведены разделах 2.1.1–2.1.3. Остаётся учесть крупномасштабные отклонения от неоднородности, которые с учётом (2) зависят от производных $\partial s_\alpha / \partial x_\beta$ и по указанным выше причинам имеют наиболее общий, осеновский, вид (25).

2.2. Свободная энергия полярной жидкости в отсутствие сторонних зарядов

2.2.1. Модель желе. При $E_e = 0$, учитывая формулы (3), (15), (19), (21) и (25), получаем следующее выражение для неравновесной свободной энергии Гиббса, являющейся функционалом от поляризации $\mathbf{s}(\mathbf{r})$:

$$G[\mathbf{s}(\mathbf{r})] = U - TS + pV_1 = \\ = P_0^2 \int d^3r \left[\frac{C}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} + V(s^2) \right] + \int dV \frac{\mathbf{E}_d^2}{8\pi\varepsilon_\infty} + pV_1. \quad (26)$$

Здесь p — давление, V_1 — объём жидкости. Формула (26) записана в виде, применимом при произвольных значениях модуля вектора поляризации $0 \leq s < 1$, для чего и была введена функция "уравнения состояния" $V(s^2)$. Здесь и далее в формулах температура T приводится в единицах энергии, т.е. $T = k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, температура T измеряется в градусах Кельвина. Во всех приложениях модели давление p будем считать заданным, постоянным, а изменение плотности жидкости — малым (см. (2)), поэтому постоянную pV_1 далее будем отбрасывать.

Свободную энергию (26) с потенциалом общего вида $V(s^2)$ можно рассматривать как феноменологическое выражение в рамках приближения среднего поля. При $s \sim 1$ существенна короткодействующая часть межмолекулярного потенциала взаимодействия, таким образом, в этой области $V(s^2)$ зависит от деталей взаимодействия отдельных молекул.

Равновесная поляризация $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ должна находиться из условия минимума свободной энергии (26). Для δG при произвольной малой вариации вектора статической поляризации $\delta \mathbf{P}_d(\mathbf{r})$ после нескольких интегрирований по частям с учётом (11) и (18) получаем

$$\delta G = \int d^3r \left[-C \Delta \mathbf{P}_d + 2 \frac{dV(s^2)}{ds^2} \mathbf{P}_d - \mathbf{E}_p \right] \delta \mathbf{P}_d,$$

что даёт уравнение Эйлера

$$-C \Delta \mathbf{P}_d + 2 \frac{dV(s^2)}{ds^2} \mathbf{P}_d = \mathbf{E}_p. \quad (27)$$

Здесь учтена формула $\delta \int d^3r \mathbf{P}_d \mathbf{E}_p = -2 \int dV \mathbf{E}_p \delta \mathbf{P}_d$.

Обсудим свойства функции $V(s^2)$. Точный вид $V(s^2)$ может быть найден только из сравнения предсказаний ВМПЖ и результатов экспериментов или МД-расчётов. Тем не менее некоторые свойства $V(s^2)$ могут быть установлены из простых соображений. Так, в пределе сильного электрического поля должно наступать насыщение поляризации. Согласно (27) из этого следует свойство $dV(s^2)/ds^2 \rightarrow \infty$ при $s \rightarrow 1$. Когда поляризация жидкости мала, $s \ll 1$, то, согласно (21) и (24), с точностью до $\sim s^2$ имеем

$$V(s^2) \approx \frac{2\pi}{3\varepsilon_\infty} \left(-1 + \frac{T}{T_c} \right) s^2, \quad (28)$$

где

$$T_c = \frac{4\pi n_0 d_0^2}{9\varepsilon_\infty}. \quad (29)$$

Физический смысл температуры T_c обсуждается в разделе 3. Для дальнейших приложений удержим также

слагаемое $\sim s^4$:

$$V(s^2) \approx \frac{1}{2} As^2 + Bs^4, \quad s \ll 1. \quad (30)$$

Здесь A и B — безразмерные положительные постоянные, зависящие от вида жидкости:

$$A = \frac{4\pi\tau}{3\varepsilon_\infty}, \quad B = \frac{4\pi}{135\varepsilon_\infty}, \quad (31)$$

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}. \quad (32)$$

В выражении для B в (31) учтена близость рассматриваемых в данной статье температур к T_c (см. раздел 3), вследствие чего выполняется условие

$$|\tau| \ll 1. \quad (33)$$

2.2.2. Учёт деформации электронных оболочек молекул ПЖВС. Ранее считалось, что свободная энергия жидкости является функционалом от вектора поляризации $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ (или, что равнозначно, от вектора $\mathbf{P}_d(\mathbf{r})$), связанного со статическими дипольными моментами молекул. При этом формула (6) "повисает в воздухе". При наиболее полном подходе другим независимым параметром, от которого зависит свободная энергия $G[\mathbf{P}_d(\mathbf{r}), \mathbf{P}_e(\mathbf{r})]$, должен быть $\mathbf{P}_e(\mathbf{r})$, а формулы (6) и (27) должны следовать из условия её минимума

$$\frac{\delta G[\mathbf{P}_d(\mathbf{r}), \mathbf{P}_e(\mathbf{r})]}{\delta \mathbf{P}_d(\mathbf{r})} = 0, \quad \frac{\delta G[\mathbf{P}_d(\mathbf{r}), \mathbf{P}_e(\mathbf{r})]}{\delta \mathbf{P}_e(\mathbf{r})} = 0. \quad (34)$$

Вид необходимой поправки позволяет установить простая модель двух классических зарядов: q и $-q$, связанных пружиной с коэффициентом жёсткости k . Их энергия U в электрическом поле E : $U = kx^2/2 - qEx$, где x — длина пружины. Из условия минимума этой энергии получаем формулу $d_e = qx = q^2E/k$, подобную (6). При этом получаем выражение $U_{\min} = -q^2E^2/(2k)$, аналогичное известному выражению $-\alpha E^2/2$ для энергии невозбуждённого атома во внешнем поле, где α — его поляризуемость. По этим причинам в правую часть (3) следует добавить аналогичный $kx^2/2$ член, описывающий "упругость" электронных оболочек:

$$U_{el} = \int d^3r \frac{2\pi}{\varepsilon_\infty - 1} \mathbf{P}_e^2(\mathbf{r}). \quad (35)$$

С учётом (8)–(11), (34) и (35) приходим к выражению (ср. с (26)):

$$G[\mathbf{P}_d(\mathbf{r}), \mathbf{P}_e(\mathbf{r})] = P_0^2 \int d^3r \left[\frac{C}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial s_\beta}{\partial x_\alpha} + V(s^2) \right] + \int dV \frac{\mathbf{E}_p^2}{8\pi} + \int d^3r \frac{2\pi}{\varepsilon_\infty - 1} \mathbf{P}_e^2(\mathbf{r}). \quad (36)$$

2.3. Общее выражение для свободной энергии полярной жидкости с водородными связями при наличии сторонних зарядов

Для вывода выражения для U_e , входящего в (3), обратимся к работе [66, § 10]. Пусть в жидкость погружено проводящее тело, на котором имеется заряд q_e , создаю-

щий в вакууме поле $\mathbf{E}_e(\mathbf{r})$. Поскольку тело проводящее, потенциал φ_Γ на его поверхности Γ постоянен. Векторы электрической индукции в жидкости и \mathbf{E}_e удовлетворяют одинаковым уравнениям: $\nabla \mathbf{D} = 4\pi\rho_e$ и

$$\nabla \mathbf{E}_e = 4\pi\rho_e, \quad (37)$$

отсюда имеем

$$q_e = -\frac{1}{4\pi} \int_\Gamma \mathbf{D} d\mathbf{f} = -\frac{1}{4\pi} \int_\Gamma \mathbf{E}_e d\mathbf{f}.$$

Здесь $d\mathbf{f}$ — вектор элемента площади поверхности Γ тела, направленный внутрь его, т.е. наружу по отношению к жидкости. Отметим, что, вообще говоря, $\mathbf{D}(\mathbf{r}) \neq \mathbf{E}_e(\mathbf{r})$: из-за наличия в общем случае поляризационных зарядов эти векторы равны между собой только в частных случаях геометрического расположения образца жидкости и сторонних зарядов. Для установления зависимости U_e от $\mathbf{E}_e(\mathbf{r})$ зафиксируем молекулярные диполи,

$$\delta \mathbf{P}_d = 0, \quad \delta \mathbf{P}_e = 0. \quad (38)$$

Пусть на проводник из бесконечности переносится бесконечно малый заряд δq_e . Вследствие (38) работа по его переносу идёт на приращение слагаемого U_e в свободной энергии жидкости: $\delta G = \delta U_e$. Учитывая, что вне проводника $\nabla \mathbf{E}_e = 0$, получаем

$$\begin{aligned} \delta U_e &= \varphi_\Gamma \delta q_e = -\frac{1}{4\pi} \int_\Gamma \varphi \delta \mathbf{E}_e d\mathbf{f} = -\frac{1}{4\pi} \int \nabla(\varphi \delta \mathbf{E}_e) d^3r = \\ &= -\frac{1}{4\pi} \int \delta \mathbf{E}_e \nabla \varphi d^3r = \frac{1}{4\pi} \int \delta \mathbf{E}_e (\mathbf{D}(\mathbf{r}) - 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{r})) d^3r = \\ &= \delta U_e^{(1)} + \delta U_e^{(2)}, \\ \delta U_e^{(1)} &= - \int d^3r \mathbf{P}(\mathbf{r}) \delta \mathbf{E}_e(\mathbf{r}), \\ \delta U_e^{(2)} &= \frac{1}{4\pi} \int \delta \mathbf{E}_e(\mathbf{r}) \mathbf{D}(\mathbf{r}) d^3r. \end{aligned}$$

Таким образом, $U_e = U_e^{(1)} + U_e^{(2)}$. Поскольку молекулярные диполи фиксированы (см. (38)), первое из полученных слагаемых по завершении переноса заряда даёт вклад $U_e^{(1)} = - \int d^3r \mathbf{P}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_e(\mathbf{r})$. Воспользовавшись (4) и соотношением $\nabla \mathbf{D} = 0$, справедливом в объёме жидкости, преобразуем второе слагаемое:

$$\begin{aligned} \delta U_e^{(2)} &= -\frac{1}{4\pi} \int \nabla(\delta \varphi_e(\mathbf{r}) \mathbf{D}(\mathbf{r})) d^3r = \\ &= -\frac{1}{4\pi} \int_\Gamma \delta \varphi_e(\mathbf{r}) \mathbf{D}(\mathbf{r}) d\mathbf{f} = \\ &= -\frac{1}{4\pi} \delta \varphi_e^\Gamma \int_\Gamma \mathbf{D}(\mathbf{r}) d\mathbf{f} = \delta \varphi_e^\Gamma q_e. \end{aligned}$$

Поскольку $\delta \varphi_e^\Gamma \propto q_e$, по завершении переноса зарядов получаем

$$U_e^{(2)} = \frac{1}{2} \varphi_e^\Gamma q_e = -\frac{1}{8\pi} \int_\Gamma \varphi_e \mathbf{E}_e d\mathbf{f} = \int \frac{\mathbf{E}_e^2}{8\pi} d^3r.$$

Окончательное полное выражение для свободной энергии имеет вид

$$G[\mathbf{P}_d(\mathbf{r}), \mathbf{P}_e(\mathbf{r})] = P_0^2 \int d^3r \left[\frac{C}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} + V(s^2) \right] + \\ + \int d^3r \left(\frac{\mathbf{E}_p^2}{8\pi} - \mathbf{P}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_e(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{E}_e^2}{8\pi} + \frac{2\pi \mathbf{P}_e^2}{\varepsilon_\infty - 1} \right). \quad (39)$$

Отсюда получаем формулу для вариации свободной энергии

$$\delta G[\mathbf{P}_d(\mathbf{r}), \mathbf{P}_e(\mathbf{r})] = \int d^3r \left[-C \Delta \mathbf{P}_d + 2 \frac{dV(s^2)}{ds^2} \mathbf{P}_d - \mathbf{E} \right] \delta \mathbf{P}_d + \\ + \int d^3r \left(\frac{4\pi}{\varepsilon_\infty - 1} \mathbf{P}_e(\mathbf{r}) - \mathbf{E} \right) \delta \mathbf{P}_e,$$

из которой следуют уравнения (6) и

$$-C \Delta \mathbf{P}_d + 2 \frac{dV(s^2)}{ds^2} \mathbf{P}_d = \mathbf{E}. \quad (40)$$

Уравнения (6), (40) вместе с (7), (8), (10), (11) и (37) образуют замкнутую систему, которую далее будем называть уравнениями ВМПЖ. Эти уравнения нелокальны и нелинейны. В дальнейшем, когда это возможно, будем ограничиваться приближением (22), которое позволит в аналитическом виде найти асимптотическое поведение дальнодействующих взаимодействий между крупными объектами в объёмной воде, а также исследовать физические явления как в толще воды, так и в её слоях, прилегающих к поверхностям тел различной природы.

2.4. Диэлектрическая проницаемость полярной жидкости с водородными связями.

Двухмасштабный характер векторной модели

Рассмотрим случай слабо поляризованной жидкости (22), когда, согласно (30), $V(s^2) \approx As^2/2$. В этом случае уравнения ВМПЖ для неограниченной жидкости решаются аналитически с помощью перехода к фурье-компонентам. Здесь и далее принято следующее определение фурье-образа произвольной функции $f(\mathbf{r})$: $f_{\mathbf{k}} = \int d^3r f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})/\sqrt{V_1}$. При этом обратное преобразование Фурье даётся формулой $f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})/\sqrt{V_1}$. Подразумевается, что жидкий образец имеет форму куба со стороной $l = V_1^{1/3}$ и физические величины периодичны по всем трём координатам (x, y, z) с периодом l . Таким образом, волновой вектор \mathbf{k} принимает дискретные значения

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{l} (n_x, n_y, n_z),$$

где n_x, n_y и n_z — целые числа. При этом правило перехода от суммы по волновым векторам к интегралу имеет вид

$$\sum_{\mathbf{k}} \equiv \sum_{n_x, n_y, n_z} \rightarrow V_1 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}.$$

Решение линеаризованных уравнений ВМПЖ (6), (40) имеет вид

$$\mathbf{P}_{\mathbf{k}} = \frac{\varepsilon(k) - 1}{4\pi} \mathbf{E}_{\mathbf{k}}, \quad \mathbf{E}_{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{E}_{ek}}{\varepsilon(k)}, \quad \varphi_{\mathbf{k}} = \frac{\varphi_{ek}}{\varepsilon(k)}. \quad (41)$$

Здесь

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi}{Ck^2 + A} = \varepsilon_0 \frac{R_d^2 k^2 + 1}{L_T^2 k^2 + 1}, \quad (42)$$

$$L_T = \sqrt{\frac{C}{A}}, \quad R_d = \sqrt{\frac{\varepsilon_\infty C}{4\pi + \varepsilon_\infty A}} = L_T \sqrt{\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0}} \approx L_T \sqrt{\frac{\tau}{3}}, \quad (43)$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi}{A} = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{3}{\tau} \right). \quad (44)$$

Для вектора индукции из (41) получаем $\mathbf{D}_{\mathbf{k}} = \mathbf{E}_{\mathbf{k}} + 4\pi \mathbf{P}_{\mathbf{k}} = \varepsilon(k) \mathbf{E}_{\mathbf{k}}$. Следовательно, $\varepsilon(k)$ — эффективная диэлектрическая проницаемость для волнового вектора \mathbf{k} и нулевой частоты $\omega = 0$ (поскольку сторонние заряды неподвижны), ε_0 — диэлектрическая проницаемость при $\mathbf{k} = 0$, что соответствует однородному полю $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \text{const}$, для которого получаем обычное соотношение $\mathbf{P} = \mathbf{E}(\varepsilon_0 - 1)/(4\pi)$. При комнатной температуре для воды из (44) следует оценка $A \approx 0,15$. Отсюда и из (43) заключаем, что при этой температуре $R_d \approx 0,25 L_T$.

Согласно (42) водородные связи придают воде свойство пространственной дисперсии. Видно также, что естественным образом возникают два характерных масштаба: R_d и L_T . Их происхождение связано с существованием в воде доменов и супердоменов, т.е. сильно- и слабокоррелированных по направлениям "спинов" S кластеров из молекул. Предположение о наличии подобных структур было высказано ещё в работе [70]. Действительно, направления дипольных моментов молекул вследствие совместного действия водородных связей и диполь-дипольного взаимодействия должны коррелировать на неком характерном масштабе R_0 , сравнимом с размером молекулы. В пределах этой области пространства, которую будем называть доменом, диполи соседних молекул воздействуют друг на друга довольно большими электрическими полями: $\sim P_0 \sim 10^7 \text{ В см}^{-1}$. Внутри такого домена энергия взаимодействия соседних диполей порядка энергии водородной связи, $U_{dd} \sim U_H$. Поскольку в рамках векторной модели $U_H \sim U_{sh} \sim \sim CP_0^2 R_0$ и $U_{dd} \sim P_0^2 R_0^3$, для размера домена получаем оценку: $R_d \sim R_0 \sim \sqrt{C}$. Второй масштаб, L_T (размер "супердомена"), описывает корреляции между указанными доменами. Из оценки L_T , полученной в разделе 2.8, следует, что в супердомене находятся $N_T \sim 100$ молекул. На масштабах, больших L_T , корреляции между доменами разрушаются тепловыми флуктуациями. В то же время L_T — это не что иное, как аналог дебаевского радиуса экранирования из физики плазмы, т.е. характерный размер, на котором диполи экранируют друг друга (см. раздел 3.3). Супердомены определяют реакцию полярной жидкости на слабое однородное и статическое электрическое поле, прикладываемое к ней, т.е. статическую диэлектрическую постоянную ε_0 . Они не успевают подстраиваться под электромагнитные поля высокой частоты, на которые успевают реагировать менее крупные и более жёсткие домены. С возрастанием частоты колебаний приложенного к воде электрического поля происходит постепенный переход от возбуждения колебаний доменов в супердоменах к колебаниям дипольных моментов отдельных молекул в доменах. Этим и объясняется существование переходного интервала частот (5).

Приведённые выше качественные рассуждения подтверждаются результатами расчёта корреляционной функции поляризаций в разных точках бесконечной

жидкости $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \langle s_\alpha(\mathbf{r})s_\beta(\mathbf{r}') \rangle$, где $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, а усреднение проводится по тепловым флуктуациям поляризации с гибсовским весом $\exp(-G/T)$. В приближении (22), оставляя в $V(s^2)$ только слагаемое с s^2 и разлагая функционал (47) в ряд Фурье, находим

$$\begin{aligned} G[\mathbf{P}(\mathbf{r})] &= \sum_{\mathbf{k}} (G_{\mathbf{k}} - \mathbf{E}_{e\mathbf{k}} \mathbf{P}_{-\mathbf{k}}) = \\ &= \sum_{\mathbf{k} (k_z > 0)} (2G_{\mathbf{k}} - \mathbf{E}_{e\mathbf{k}} \mathbf{P}_{-\mathbf{k}} - \mathbf{E}_{e\mathbf{k}}^* \mathbf{P}_{-\mathbf{k}}^*) , \quad (45) \\ G_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} F_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) P_{\mathbf{k}\alpha} P_{-\mathbf{k}\beta} = \\ &= \frac{1}{2} \left[(Ck^2 + A) |\mathbf{P}_{\mathbf{k}}|^2 + \frac{4\pi}{\varepsilon_\infty} |\hat{\mathbf{k}} \mathbf{P}_{\mathbf{k}}|^2 \right] , \\ F_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) &= (Ck^2 + A) \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{\varepsilon_\infty} \hat{k}_\alpha \hat{k}_\beta . \end{aligned}$$

Здесь опущены несущественные для данного расчёта слагаемые, не содержащие поляризацию \mathbf{s} . Кроме того, введён единичный вектор $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$ и учтено, что

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathbf{P}_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})}{\sqrt{V_1}} , \\ \mathbf{P}_{\mathbf{k}} &= \int d^3 r \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})}{\sqrt{V_1}} = \mathbf{P}'_{\mathbf{k}} + i\mathbf{P}''_{\mathbf{k}} . \end{aligned}$$

Фурье-компоненты обладают свойством $\mathbf{P}_{\mathbf{k}} = \mathbf{P}_{-\mathbf{k}}^*$, поэтому в качестве полного набора независимых переменных можно выбрать действительные ($\mathbf{P}'_{\mathbf{k}}$) и мнимые ($\mathbf{P}''_{\mathbf{k}}$) части векторов $\mathbf{P}_{\mathbf{k}}$ в полупространстве волновых векторов $k_z > 0$. С учётом правила перехода от суммы по волновым векторам к интегралу $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow V_1 \int d^3 k / (2\pi)^3$ получаем выражение

$$\begin{aligned} Q_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) &= \frac{T}{4\pi P_0^2 C} L_{\alpha\beta} , \\ L_{\alpha\beta} &= \frac{\exp(-R/L_T)}{R} \delta_{\alpha\beta} - \\ &- \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{L_T^2 [1 - \exp(-R/L_T)] - R_d^2 [1 - \exp(-R/R_d)]}{R} . \quad (46) \end{aligned}$$

Показательны предельные случаи:

$$L_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \begin{cases} \frac{1}{R} \delta_{\alpha\beta} , & R_d \ll R \ll L_T , \\ \frac{L_T^2}{R^3} (\delta_{\alpha\beta} - 3\hat{R}_\alpha \hat{R}_\beta) , & R \gg L_T , \end{cases}$$

где $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$. Корреляции поляризации убывают по степенному закону, поскольку они обусловлены диполь-дипольным взаимодействием молекул, для которого, как было показано, свойственно дальнодействие. Они характеризуются масштабом L_T . Причина состоит в том, что при $|\tau| \ll 1$ флуктуации модели (26) являются в основном "бессиловыми": $\nabla \mathbf{s} = 0$, $\rho_p = 0$, $\mathbf{E}_p = 0$ [29]. В таком случае не требуется энергии на создание электрического поля и корреляции распространяются на большое по сравнению с размерами молекул расстояние $\sim L_T$.

3*

2.5. Упрощённый вид свободной энергии полярной жидкости с водородными связями

При обычных температурах электронный вклад ε_∞ в диэлектрическую проницаемость (~ 5) намного меньше происходящего от статических молекулярных диполей ($\sim \varepsilon_0 \sim 80$), поэтому для упрощения расчётов, когда это возможно, мы будем пренебречь поляризацией электронных оболочек. Другими словами, во всех приведённых ранее формулах, где можно пренебречь величиной ε_∞ ввиду её малости по сравнению с ε_0 , положим $\mathbf{P}_e = 0$ и $\varepsilon_\infty = 1$. Так, вместо (44) теперь имеем $\varepsilon_0 = 1 + 4\pi/A$. Важно при этом сохранить электрофизические свойства жидкости при температурах, близких к нормальной, в частности прежнюю величину диэлектрической постоянной. Для этого вместо $A \approx 0,15$ будем использовать $A \approx 0,144$. В таком приближении формула (39) упрощается:

$$\begin{aligned} G_b[\mathbf{P}(\mathbf{r})] &= \frac{C}{2} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} \int d^3 r \frac{\partial P_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial P_\alpha}{\partial x_\beta} + \int d^3 r P_0^2 V(\mathbf{s}^2) + \\ &+ \int d^3 r \left(-\frac{1}{2} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_p(\mathbf{r}) - \mathbf{P}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_e(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{E}_e^2(\mathbf{r})}{8\pi} \right) . \quad (47) \end{aligned}$$

Все свойства $V(\mathbf{s}^2)$ сохраняются, в частности (30) с $B \sim 1$. Поляризация жидкости в этом приближении, $\mathbf{P} = P_0 \mathbf{s}$, задаёт плотность поляризационных зарядов $\rho_p = -\text{div } \mathbf{P}$. Поляризационное электрическое поле $\mathbf{E}_p = -\nabla \varphi_p$ является решением уравнения Пуассона $\text{div } \mathbf{E}_p = 4\pi \rho_p$. Полное поле в жидкости $\mathbf{E} = \mathbf{E}_e + \mathbf{E}_p$. С введёнными здесь обозначениями уравнение Эйлера $\delta G_b[\mathbf{P}(\mathbf{r})]/\delta \mathbf{P}(\mathbf{r}) = 0$ имеет прежний вид (40).

2.6. Равновесная свободная энергия

Если уравнения ВМПЖ решены, то, подставив (6) и (40) в (39), получаем следующее выражение для свободной энергии жидкости в минимуме:

$$\begin{aligned} G_{\min} &= \int d^3 r P_0^2 \left(V - s^2 \frac{dV}{ds^2} \right) - \\ &- \int d^3 r \left(\frac{1}{2} \mathbf{P}_d(\mathbf{E}_p - \mathbf{E}_e) + \frac{2 - \varepsilon_\infty}{8\pi} \mathbf{E}_e^2 + \frac{\varepsilon_\infty}{8\pi} \mathbf{E}_p^2 \right) . \quad (48) \end{aligned}$$

В случае (22) уравнения (40) и (48) принимают вид

$$-C\Delta \mathbf{P}_d + A\mathbf{P}_d = \mathbf{E} , \quad (49)$$

$$G_{\min} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{8\pi \varepsilon(k)} \mathbf{E}_{e\mathbf{k}}^2 . \quad (50)$$

2.7. Энергия сольватации сторонних зарядов, погруженных в жидкость

Энергия сольватации — это изменение равновесной энергии Гиббса при перемещении системы зарядов из вакуума, в котором их энергия

$$G_{\text{vac}} = \int d^3 r \frac{\mathbf{E}_e^2}{8\pi} = \int \frac{V_1 d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{|\mathbf{E}_{e\mathbf{k}}|^2}{8\pi} ,$$

в жидкость: $G_{\text{solv}} = G_{\min} - G_{\text{vac}}$. В линейном приближении (50)

$$G_{\text{solv}} = \int \frac{V_1 d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{|\mathbf{E}_{e\mathbf{k}}|^2}{8\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon(k)} - 1 \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \int \frac{V_1 d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{4\pi |\rho_{ek}|^2}{k^2} \left(\frac{1}{\varepsilon(k)} - 1 \right), \quad (51)$$

или в координатном представлении

$$G_{\text{solv}} = -\frac{1}{2\varepsilon_0\varepsilon_\infty} \int d^3 r d^3 r' \frac{\rho_e(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} L, \quad (52)$$

$$L = \varepsilon_\infty(\varepsilon_0 - 1) - (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{R_d}\right).$$

Из (52) видно, что при наличии сторонних зарядов для поляризации жидкости характерен масштаб R_d . В этом случае $\nabla \mathbf{P} \neq 0$, $\mathbf{E}_p \neq 0$ и вокруг сторонних зарядов образуется сольватная оболочка размером $\sim R_d$.

Пусть заряд q сосредоточен на сфере радиусом R (для практических приложений наиболее интересен случай $R \sim R_d$). Тогда

$$G_{\text{solv}} = -\frac{q^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_\infty R} \bar{G},$$

$$\bar{G} = \varepsilon_\infty(\varepsilon_0 - 1) - \frac{R_d(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)[1 - \exp(-2R/R_d)]}{2R}.$$

Предел точечного заряда $R \rightarrow 0$ здесь не существует, поскольку формула (42) справедлива только для области волновых векторов, соответствующих частотам $\omega \lesssim 10^{16}$ с⁻¹, поэтому (42) не удовлетворяет физическому требованию $\varepsilon(k) \rightarrow 1$ при $k \rightarrow \infty$, что равносильно $\omega \rightarrow \infty$. Это требование выполнится, если, например, в (42) ε_∞ заменить величиной $1 + a/(k^2 + \gamma^2)$, где $a = (\varepsilon_\infty - 1)\gamma^2$, $\gamma = 1/R$. Тогда, опуская слагаемые $\sim \varepsilon_\infty/\varepsilon_0 \ll 1$, получим

$$G_{\text{solv}} = -q^2 \frac{a + (\gamma + \sqrt{b})\sqrt{b}}{2\sqrt{(\gamma + \sqrt{b})^2 + a}}, \quad (53)$$

$$b = \frac{4\pi}{C} \sim \gamma^2 \varepsilon_\infty \sim a.$$

Можно поступить и по-другому: поскольку $\varepsilon_0 \gg \varepsilon_\infty$, положить $\varepsilon_\infty = 1$, и тогда для точечного заряда находим $G_{\text{solv}} = -(1 - 1/\varepsilon_0)q^2/(2R_d)$. Последняя формула аналогична стандартному результату классической теории сольватации Борна [18]. Энергия сольватации практически полностью сосредоточена внутри домена размером $\sim 2R_d$, окружающего электрический заряд. Размер этого домена редко превышает размер самого иона (или зараженной молекулы), по этой причине точное значение борновского радиуса иона зависит от конкретных особенностей взаимодействия иона с окружающими его молекулами воды.

Полученные выражения для энергии сольватации выведены в рамках линеаризованной модели (22), (45), поэтому они применимы только для зарядов $q \lesssim P_0 R^2$. Отметим, что из них видна сильная зависимость G_{solv} от поведения функции $\varepsilon(k)$ при $k \gtrsim 1/R_d$, что соответствует малым расстояниям до заряда $r \lesssim R_d$. В этом смысле для энергии сольватации иона может оказаться предпочтительным содержащее несколько подгоночных параметров выражение (53).

2.8. Поверхностное натяжение.

Оценка величин двух масштабов модели

Гидрофобные вещества не образуют водородных связей с молекулами воды, поэтому молекулы, граничащие с

гидрофобной поверхностью, теряют по крайней мере одну из четырёх водородных связей, которые они имеют, находясь в объёме жидкости. По этой причине у гидрофобной поверхности дипольные моменты молекул параллельны ей, что и подтверждается МД-расчётами [24–27].

На границе с вакуумом или газообразной средой молекулы также теряют одну водородную связь, т.е. такая граница тоже является гидрофобной. Таким образом, в случае свободной поверхности воды решение уравнений ВМПЖ следует искать в виде

$$\mathbf{s} = (s(z), 0, 0), \quad (54)$$

где ось z перпендикулярна поверхности. Решение уравнения (49) имеет вид $s(z) = s_0 \exp(-z/L_T)$, т.е. характерная толщина приповерхностного поляризованного слоя $\sim L_T$. При этом свободная энергия, приходящаяся на единицу площади, т.е. величина поверхностного натяжения, выражается как

$$\sigma = \frac{1}{2} P_0^2 s_0^2 \sqrt{AC}. \quad (55)$$

Отсюда для воды при $s_0 \sim 1$ получаем оценки $C \sim 0,9$ нм², $L_T \sim 2$ нм и $R_d \sim 0,5$ нм. Эти оценки получены в приближении среднего поля, т.е. при пренебрежении тепловыми флуктуациями. Кроме того, при поиске решения в виде (54) предполагается существование дальнего порядка по направлениям "спинов" молекул в приповерхностном слое жидкости. В разделе 4 показано, что это действительно иногда имеет место. В общем случае (см. раздел 2.4) корреляция "спинов" простирается вдоль поверхности на расстояние $\sim L_T$. По этим причинам как формула (55), так и оценки, полученные на её основе, являются приближёнными. Результатам опытов (см. раздел 5.3) лучше соответствуют значения [29–32]

$$C \approx 0,25 \text{ нм}^2, \quad R_d \sim 0,2–0,3 \text{ нм}, \quad L_T \sim 1,2–1,5 \text{ нм}. \quad (56)$$

Найденное решение относится к классу бессиловых, $\nabla \mathbf{s} = 0$, для которых характерен масштаб L_T . Такие виды поляризации энергетически выгодны по сравнению с "силовыми", для которых $\nabla \mathbf{s} \neq 0$, поскольку для них $\mathbf{E}_p = 0$.

Важную роль в физике приповерхностных слоёв ПЖВС играет относящееся к этому же классу решение уравнения (27) в виде вихря: $\mathbf{s} = s(r, z)\hat{\phi}$. Здесь введена цилиндрическая система координат (r, φ, z) с соответствующими базисными единичными векторами ($\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{\phi}}, \hat{\mathbf{z}}$). Ось z совпадает с осью вихря, r — расстояние до этой оси, φ — азимутальный угол. Из (27) следует, что $s(r, z) \approx g(r) \exp(-z/L_T)$, $g(0) = 0$, $g(r \gg L_T) \rightarrow s_0$, т.е. у вихря имеется сердцевина радиусом $\sim L_T$.

Далее покажем, что тепловые флуктуации, возникающие в виде пар вихрь–антивихрь, играют ключевую роль в физике поверхностных слоёв воды.

3. Сегнетоэлектрический фазовый переход в жидкой переохлаждённой воде

В этом разделе мы покажем, что при достаточно малых температурах дальнодействующий характер дипольных взаимодействий между молекулами приводит к неста-

бильности паразелектрического состояния жидкости и к сегнетоэлектрическому фазовому переходу второго рода. Температура СФП T_c будет вычислена как в приближении среднего поля, так и по более строгому методу кольцевых диаграмм. Обсуждаются данные опытов по наблюдению СФП в переохлаждённой воде, содержащейся в порах с размерами, намного превышающими размер молекул. Приводятся доводы в пользу того, что поровая вода по своим свойствам является, по существу, объёмной. Это позволяет утверждать, что опыты [33] свидетельствуют в пользу существования сегнетоэлектрической фазы переохлаждённой жидкой объёмной воды.

3.1. Предсказание сегнетоэлектрического фазового

перехода в векторной модели полярных жидкостей

Следуя в основном [29, 30, 32], покажем, что, согласно результатам расчёта в рамках ВМПЖ, в переохлаждённой жидкой объёмной воде существует СФП.

Рассмотрим сильно удлинённый образец воды и предположим, что поляризация \mathbf{s} направлена вдоль его наибольшего размера. Тогда деполяризующим полем можно пренебречь: $\mathbf{E}_p = 0$. При $\mathbf{E}_e = 0$ как из (26), так и из (39) и (47) в пределе слабой поляризации (22), который справедлив вблизи фазового перехода (33), получаем

$$G = V_1 P_0^2 \left(\frac{A}{2} s^2 + Bs^4 \right). \quad (57)$$

Из формул (31) и (32) ясно, что свободная энергия (57) имеет вид, характерный для теории Ландау фазовых переходов второго рода. Таким образом, при понижении температуры в объёмной воде происходит фазовый переход второго рода — СФП. При температуре $T > T_c$ равновесное состояние соответствует неупорядоченной паразелектрической фазе с $\mathbf{s} = 0$ и $G_{\min} = 0$, тогда как при низких температурах $T < T_c$ происходит переход в сегнетоэлектрическое состояние с дальним порядком, когда $\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \text{const} \neq 0$, $s = \sqrt{|A|/(4B)} = s_0$, в результате чего свободная энергия понижается до величины $G_{\min} = -V_1 P_0^2 A^2 / (16B)$.

Дальний порядок, существующий при $T < T_c$, обусловлен дипольным дальнодействием молекул. Действительно, первое слагаемое в правой части (28) порождено молекулярным полем (20), т.е. вектором поляризации \mathbf{P}_d , возникающим в жидкости вследствие корреляции между "спинами" молекул, порождённой их дипольным взаимодействием. По смыслу как вектор \mathbf{P}_d , так и молекулярное поле \mathbf{E}_m — это коллективные, мезоскопические характеристики состояния жидкости, созданные большим количеством молекул. Вследствие этого свойства первое слагаемое в (28) и порождает дальний порядок. Второе, энтропийное, слагаемое ответственно за противоположное: оно описывает флуктуации поляризации, которые разрушают дальний порядок, что и происходит при $T > T_c$.

Теперь предположим, что вектор поляризации направлен вдоль малого размера удлинённого образца воды, например в случае диска — перпендикулярно его плоскости. Тогда $\mathbf{E}_p = -4\pi\mathbf{P}_d$ и

$$G = V_1 P_0^2 \left(\frac{A}{2} s^2 + \frac{2\pi}{\epsilon_\infty} s^2 + Bs^4 \right) \approx V_1 P_0^2 \left(\frac{2\pi}{\epsilon_\infty} s^2 + Bs^4 \right).$$

Величина G достигает минимума при $\mathbf{s} = 0$.

Из этих двух примеров заключаем, что образующийся жидкий сегнетоэлектрик, скорее всего, состоит из вытянутых доменов. Впрочем, как это имеет место в ферромагнетиках, возможно установление рассмотренных в [66, § 44] доменных структур с отсутствием поляризационных зарядов, для которых $\nabla \mathbf{P} = 0$.

Значение критической температуры T_c для воды может быть получено из опубликованных результатов измерения асимптотических значений $\epsilon_\infty \approx 4,9$ [71], $\epsilon_\infty = 5,1$ [72] или $\epsilon_\infty = 5,5$ [73]. Соответственно, согласно уравнению (29), имеем $T_c = 236$ К (-37°C), $T_c = 226$ К (-47°C) или $T_c = 210$ К (-63°C). Найденные значения температуры перехода лежат близко к предполагаемому положению сингулярности для объёмной переохлаждённой воды — λ -точке, полученной как в ранних ($T_\lambda \approx 228$ К) [33, 35, 36], так и в более поздних ($T_\lambda \approx 231$ К) [37] опытах.

СФП проявляется в сингулярном поведении диэлектрической постоянной жидкости ϵ_0 вблизи точки перехода T_c . Для анализа диэлектрического отклика приложим вдоль образца слабое однородное электрическое поле. В этом случае, согласно сказанному в разделе 2, $\mathbf{E}_p = 0$ и $\mathbf{E} = \mathbf{E}_e/\epsilon_\infty$, поэтому, пренебрегая квадратичным по полю слагаемым, заключаем, что у выражения (57) появляется дополнительное слагаемое с полем: $-V_1 \epsilon_\infty P_0 Es$. Из условия минимума $dF/ds = 0$ получаем уравнение для s :

$$As + 4Bs^3 - \frac{\epsilon_\infty}{P_0} E = 0.$$

При $\tau > 0$ и условии (33) можно пренебречь слагаемым с B , что приводит к выражению (44). При $T = 0^\circ\text{C}$, в зависимости от выбора значения ϵ_∞ , находим, что $\epsilon_0 = 61 - 99$. Оба значения достаточно близки к наблюдаемой в опытах величине $\epsilon_0 = 88$ (см., например, [71]).

При $\tau < 0$ решение ищем в виде $s = s_0 + \delta s$, что даёт $\delta s = \epsilon_\infty E / (2P_0 |A|)$. В этом случае

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dE} &= P_0 \frac{ds}{dE} + \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi}, \\ \epsilon_0 &= 1 + 4\pi \frac{dP}{dE} = \epsilon_\infty \left(1 + \frac{3}{2|\tau|} \right). \end{aligned}$$

Отсюда и из (44) видно, что в измерениях температурной зависимости $\epsilon_0(T)$ в переохлаждённой воде можно ожидать поведения, характерного для λ -точки, и расходимости при $T = T_c$:

$$\epsilon_0(T) = \epsilon_\infty (1 + f(T)), \quad (58)$$

где

$$\begin{aligned} f(T) &= \frac{3T_c}{T - T_c} \quad \text{для } T > T_c, \\ f(T) &= \frac{3T_c}{2(T_c - T)} \quad \text{для } T < T_c. \end{aligned}$$

В заключение данного раздела добавим, что модель полярной жидкости, состоящей из свободно вращающихся молекул со статическими дипольными моментами [74], предсказывает существование СФП при недостаточно высокой температуре ~ 1200 К. Таким образом, учёт поляризации электронных оболочек играет ключевую роль и даёт низкую температуру СФП (29).

3.2. Равновесная свободная энергия полярной жидкости с водородными связями с учётом флуктуаций поляризации в приближении среднего поля

3.2.1. Схема расчёта.

Вблизи фазового перехода, при $|\tau| \ll 1$, становится важным учёт флуктуаций. Равновесная свободная энергия жидкости G , которая вычисляется из полученной в разделе 2 неравновесной усреднением по этим флуктуациям, даётся выражением, содержащим функциональное интегрирование по поляризациям ПЖВС (см., например, [69]).

Рассчитаем сначала G в рамках упрощённой формулы для неравновесной свободной энергии (47):

$$G = -T \ln Z. \quad (59)$$

Здесь под знаком логарифма стоит статистическая сумма

$$Z = \int D\mathbf{P}(\mathbf{r}) \exp \left\{ -\frac{G[\mathbf{P}(\mathbf{r})]}{T} \right\}, \quad (60)$$

возникающая от длинноволновых коллективных степеней свободы жидкости, каковыми являются её различные поляризационные состояния. Интегрирование производится по полному набору независимых переменных, характеризующих поляризацию $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, поэтому

$$D\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \prod_{\mathbf{k}(k_z > 0)} dP'_{\mathbf{k}x} dP'_{\mathbf{k}y} dP'_{\mathbf{k}z} dP''_{\mathbf{k}x} dP''_{\mathbf{k}y} dP''_{\mathbf{k}z}.$$

При условии (33) справедливо приближение (45), в котором, кроме того, нужно теперь положить $E_e = 0$. После вычисления гауссовых интегралов в (59) получаем следующее выражение для равновесной свободной энергии:

$$\begin{aligned} G &\approx T \sum_{\mathbf{k}(k_z > 0)} \ln \left(1 - \frac{T_c}{T} + \frac{3\varepsilon_\infty C}{4\pi} k^2 \right) + \text{const} \approx \\ &\approx V_1 T \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \ln \left(1 - \frac{T_c}{T} + 3R_d^2 k^2 \right) + \text{const}, \end{aligned} \quad (61)$$

где оставлено только слагаемое, сингулярное при $T = T_c$, а несингулярные, и поэтому несущественные для обнаружения температуры СФП, включены в постоянную. Сингулярное слагаемое происходит от "бессиловых" флуктуаций $\nabla \mathbf{s} = 0$, амплитуда которых неограниченно растёт по мере охлаждения жидкости с приближением температуры к T_c .

Такой же расчёт несложно провести и для общего выражения для неравновесной свободной энергии (39). Теперь вместо (60) имеем

$$Z = \int D\mathbf{P}_d(\mathbf{r}) D\mathbf{P}_e(\mathbf{r}) \exp \left\{ -\frac{G[\mathbf{P}_d(\mathbf{r}), \mathbf{P}_e(\mathbf{r})]}{T} \right\}.$$

Интегрирование снова даёт результат (61) с другой постоянной, которая, как говорилось выше, несущественна.

3.2.2. Критерий применимости формулы (61).

Количественную оценку для степени важности флуктуаций можно получить следующим образом. Флуктуации поляризации жидкости существенны, когда связанная с ними добавка к теплоёмкости C_{fl} становится сравнимой

со скачком теплоёмкости ΔC при СФП [75, 76]: $C_{fl} \gtrsim \Delta C$, где, согласно (61),

$$C_{fl} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \approx V_1 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{(\tau + 3R_d^2 k^2)^2} = \frac{V_1}{24\pi\sqrt{3}\tau R_d^3}. \quad (62)$$

Оценивая ΔC из (57), как в [69], находим, что $C_{fl}/\Delta C \sim 1/(z\sqrt{|\tau|})$, где $z = 4\pi n_0 R_d^3/3$ — число частиц в объёме радиусом R_d . Для воды $z \sim 4$. Значит, флуктуации существенны при

$$|\tau| \lesssim \frac{1}{z^2}. \quad (63)$$

Это означает, что феноменологические выражения для свободных энергий (26), (39), (47) и (61), основанные на приближении среднего поля, применимы для воды при $T \gtrsim -20^\circ\text{C}$, а в области (63) указанное приближение не применимо, и там следует использовать более сложные подходы (см., например, [77]).

3.2.3. Возможное объяснение аномальной температурной зависимости плотности воды.

Вода достигает максимума плотности при $T = 4^\circ\text{C}$ [78–80], что часто связывают с аномальным поведением переохлаждённой воды [81]. Можно предположить, что именно "бессиловые" флуктуации поляризации вблизи СФП порождают аномальное поведение плотности воды.

Рассмотрим ПЖВС при $\tau \ll 1$, $T > T_c$. В области, где флуктуации малы, при $s \ll 1$ выражение для полной свободной энергии принимает вид

$$G = \int d^3 r d_0^2 n^2(\mathbf{r}) \left[\frac{C}{2} (\nabla_x s_\beta)^2 + \frac{A}{2} s^2 \right] + \int dV \frac{\beta}{2} (n')^2. \quad (64)$$

Здесь разность $n'(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_0$ описывает флуктуации плотности, $\beta = mc_s^2/n_0$ — приближённое выражение для адиабатической сжимаемости жидкости, m — масса её молекулы, c_s — адиабатическая скорость звука в жидкости. Поскольку главный вклад в G дают флуктуации \mathbf{s} с большой длиной волны, векторное поле \mathbf{s} можно считать медленной переменной. По этой причине, рассуждая, скажем, в духе известного в квантовой механике молекул приближения Борна–Оппенгеймера, т.е. разделения быстрых и медленных переменных, плотность для данной поляризации $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ можно найти минимизацией свободной энергии по $n'(\mathbf{r})$, что даёт

$$n'(\mathbf{r}) = -\frac{P_0^2}{n_0 \beta} [C(\nabla_x s_\beta)^2 + As^2 + 2Bs^4]. \quad (65)$$

Усредняя эту величину по флуктуациям поляризационного поля с весом $\exp[-G(\mathbf{s}(\mathbf{r}))/T]$, как и в (59), находим [29]

$$\langle n' \rangle = \text{const} + n_0 D \sqrt{\tau}. \quad (66)$$

Здесь $D = \xi Q$, $Q = BT^2 k_{\max} \varepsilon_\infty^2 / (mc_s^2 P_0^2 R_d^5) \sim 1$, $k_{\max} \sim \sim 1/R_d$. Как говорилось ранее, параметр R_d имеет порядок размера сильно коррелированного домена молекулярных диполей. Множитель $\xi = 5(2\pi)^{-5}/\sqrt{3} \ll 1$, так что величина D на первый взгляд кажется малой. На самом деле малость ξ является следствием неполноты теории среднего поля. В полной теории, учитывающей

масштабно-инвариантные флуктуации параметра порядка, $\xi \sim 1$ [75, 82] (кстати, по той же причине в формуле (30) следует считать, что $B \sim 1$). Из уравнения (66) заключаем, что плотность жидкости сначала возрастает при удалении от точки СФП с повышением температуры. В дальнейшем это возрастание плотности подавляется тепловым расширением жидкости. Видно, что при определённой температуре должен существовать максимум плотности.

3.3. Расчёт равновесной свободной энергии полярной жидкости с водородными связями в приближении кольцевых диаграмм

Проведённый в разделе 3.2 анализ небезупречен, поскольку в его основу положено приближение среднего поля, в котором не учитывается явным образом требование единичности "спинов" $|\mathbf{S}_a| = 1$. Рассчитаем теперь свободную энергию при строгом учёте этого требования и покажем, что, тем не менее, приближение среднего поля даёт надёжное предсказание как самого существования СФП, так и величины T_c .

Рассмотрим потенциальную энергию (13) системы диполей (молекул) с номерами $a, b, \dots = 1, 2, \dots, N$, расположенных в точках \mathbf{r}_a :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{a, b(a \neq b)} u_{ab}. \quad (67)$$

Парные взаимодействия u_{ab} между молекулами a и b могут быть приближённо выражены как

$$u_{ab} = \frac{f(r_{ab})d_0^2}{\varepsilon_\infty} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} (\mathbf{S}_a)_\alpha (\mathbf{S}_b)_\beta [\delta_{\alpha\beta} - 3(\mathbf{n}_{ab})_\alpha (\mathbf{n}_{ab})_\beta], \quad (68)$$

где учтено, что $\mathbf{d}_a = d_0 \mathbf{S}_a$. Функция $f(r_{ab})$ описывает пространственную зависимость силы взаимодействия между молекулами. На больших расстояниях имеем $f(r_{ab}) \approx 1/r_{ab}^3$, что соответствует диполь-дипольному взаимодействию. На малых же расстояниях это приближение несправедливо. Для учёта водородных связей и других короткодействующих сил на этих расстояниях воспользуемся следующим приближением:

$$f(r_{ab}) = \begin{cases} \frac{1}{r_{ab}^3}, & r_{ab} > r_0, \\ 0, & r_{ab} \leq r_0. \end{cases} \quad (69)$$

Здесь $r_0 \sim R_d$ — микроскопический масштаб, характеризующий короткодействующую часть взаимодействия между молекулами. Такое приближение иногда используется в МД (см., например, [54]).

Аналогично тому, как это делается в физике плазмы, равновесную свободную энергию ПЖВС вычислим посредством термодинамического интегрирования. Будем постепенно "включать" взаимодействие (67) между молекулами, $U \rightarrow \lambda U$, изменения масштабный множитель λ от 0 до 1. В этом случае свободная энергия становится функцией от λ : $G(\lambda) = -T \ln Z$, где

$$Z = \int d\Gamma \exp \left(-\frac{\lambda U}{T} \right), \quad (70)$$

$$d\Gamma = \prod_a d\gamma_a, \quad d\gamma_a = \frac{d^3 r_a}{V_1} \frac{d\Omega_{\mathbf{S}_a}}{4\pi}.$$

Искомая величина равновесной свободной энергии имеет вид

$$G = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial G(\lambda)}{\partial \lambda} = \int_0^1 d\lambda \langle U(\lambda) \rangle. \quad (71)$$

Здесь и ниже символом $\langle \dots \rangle$ обозначается термодинамическое усреднение по распределению Гиббса:

$$\langle U(\lambda) \rangle = Z^{-1} \int d\Gamma U \exp \left(-\frac{\lambda U}{T} \right). \quad (72)$$

В (70) и (72) проводится интегрирование по направлениям векторов "спинов" молекул, $d\Omega_{\mathbf{S}_a}$. При этом всегда $|\mathbf{S}_a| = 1$. В этом смысле такой расчёт будет точным, за исключением приближения (69) о межмолекулярном взаимодействии на малых расстояниях. Однако ниже убедимся, что свойства жидкости на больших масштабах, которыми определяются природа и происхождение СФП, не зависят от выбора значения r_0 .

Разлагая экспоненту в (72) в ряд Тейлора, получаем

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial G^{(n)}}{\partial \lambda}. \quad (73)$$

Слагаемое $\partial G^{(n)}/\partial \lambda$ под знаком суммы состоит из интеграла от произведения $n+1$ парных взаимодействий u_{ab} между молекулами с номерами a и b , причём в соответствии с (67) по всем номерам проводится суммирование. Рассмотрим какое-либо взаимодействие u_{ab} из этого произведения. В физике плазмы $u_{ab} = q_a q_b / r_{ab}$. Вследствие квазинейтральности $\sum_a q_a = 0$ и $\sum_b q_b = 0$, поэтому отличный от нуля вклад в $\partial G^{(n)}/\partial \lambda$ получим только тогда, когда номер a в рассмотренном взаимодействии u_{ab} совпадёт с номером в каком-то другом взаимодействии из указанного произведения парных взаимодействий. Это же относится и к номеру b в u_{ab} . Такие совпадения, "спаривания", показаны на рис. 2 замкнутыми штриховыми линиями. В случае интересующего нас диполь-дипольного взаимодействия такое спаривание является результатом равенства нулю интегралов типа

$$\int d\Omega_{\mathbf{S}_a} u_{ab} u_{cd}$$

при $a \neq c$ или $a \neq d$. Слагаемые, в которых совпадают номера более чем двух молекул, дают пренебрежимо малый вклад в свободную энергию ($\sim 1/N$). Множитель Z^{-1} в (72) уничтожает вклады от несвязанных диаграмм, т.е. состоящих из отдельных "островков". Ненулевой вклад дают только связные диаграммы, как видно из рис. 2.

В идеальной плазме число частиц в сфере с дебаевским радиусом r_D велико ($N_D \sim nr_D^3 \gg 1$), поэтому вследствие кулоновского дальнодействия свободная энергия с точностью $\sim 1/N_D$ рассчитывается в приближении кольцевых диаграмм [83, 84]. Это справедливо и в случае ПЖВС, но вместо кулоновского между молекулами там имеет место диполь-дипольное взаимодействие (см. рис. 2). Соответствующая погрешность при расчёте энергии в этом приближении $\sim 1/N_T$, где $N_T \sim n_0 L_T^3$ — число молекул в супердомене. Напомним, что для воды при комнатной температуре $N_T \sim 100$.

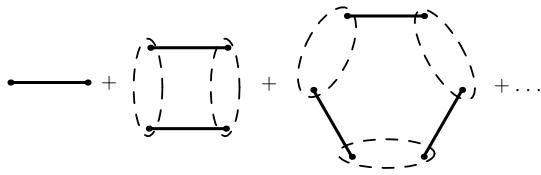


Рис. 2. Приближение кольцевых диаграмм для свободной энергии системы с взаимодействием (67): жирным прямым линиям соответствуют энергии диполь-дипольного взаимодействия u_{ab} из (68), где $a \neq b = 1, 2, \dots, N$ — номера молекул. Штриховыми замкнутыми линиями указаны одинаковые номера, т.е. совпадающие молекулы. По номерам молекул идёт суммирование, а по соответствующим этим молекулам переменным — интегрирование по $d\gamma_a$ (см. в тексте).

В соответствии с правилом построения кольцевых диаграмм, изображённых на рис. 2,

$$\frac{\partial G^{(n)}}{\partial \lambda} = \frac{1}{2} \left(-\frac{\lambda}{T} \right)^n \sum_{a_1 \dots a_{n+1}} \int d\gamma_{a_1} d\gamma_{a_2} \dots d\gamma_{a_{n+1}} \times \\ \times u_{a_1 a_2} u_{a_2 a_3} \dots u_{a_n a_{n+1}} u_{a_{n+1} a_1} \left[1 + O\left(\frac{1}{N_T}\right) \right]. \quad (74)$$

В плазме вклад от некольцевых связных диаграмм меньше вклада от кольцевых в $\sim N_D$ раз. Аналогично, в воде вклад в поляризационную часть свободной энергии от некольцевых связных диаграмм меньше вклада от кольцевых в $\sim N_T$ раз.

Выражение (74) относится к классу свёрток, которые вычисляются переходом к фурье-компонентам. Для дальнейшего понадобится соотношение

$$f(r)(\delta_{\alpha\beta} - 3\hat{r}_\alpha \hat{r}_\beta) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} F(k) M_{\alpha\beta}(\hat{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (75)$$

где

$$M_{\alpha\beta}(\hat{k}) = \delta_{\alpha\beta} - 3\hat{k}_\alpha \hat{k}_\beta, \\ F(k) = \frac{4\pi(z \cos z - \sin z)}{z^3}, \quad z = kr_0.$$

После интегрирования по направлениям $d\Omega_S$ молекулярных дипольных моментов с учётом соотношения (75) получаем

$$\frac{\partial G^{(n)}}{\partial \lambda} = \frac{V_1}{2} \left(-\frac{\lambda}{T} \right)^n \left(\frac{d_0^2 N}{3\varepsilon_\infty V_1} \right)^{n+1} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} [F(k)]^{n+1} Q_n,$$

где $Q_n = 2[1 - 2^n(-1)^n]$ и учтено соотношение $n_0 V_1 = N$. Отсюда, учитывая (71) и (73), окончательно находим, что

$$G = T \int \frac{V_1 d^3k}{(2\pi)^3} \left[\ln \left(1 + \frac{n_0 d_0^2 F(k)}{3\varepsilon_\infty T} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{2n_0 d_0^2 F(k)}{3\varepsilon_\infty T} \right) \right]. \quad (76)$$

При $kr_0 \ll 1$ величина $F(k) \approx -4\pi/3 + 2\pi(kr_0)^2/15$ и интересующий нас первый член в правой части (76), содержащий сингулярность в точке СФП, с учётом (33) приобретает вид

$$G^{(1)} = V_1 T \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \ln \left[1 - \frac{T_c}{T} + \gamma(kr_0)^2 \right], \quad (77)$$

где $\gamma = 1/10$. Значение параметра γ зависит от выбора модели и структуры короткодействующих сил между молекулами. Хотя значения γ для конкретных жидкостей неизвестны, из сравнения с (61) можно ожидать, что $\gamma \sim 1$.

Частицы при кулоновском взаимодействии между собой осуществляют дебаевское экранирование электрических полей друг друга. В результате у свободной энергии идеальной плазмы помимо основного слагаемого, возникающего в приближении смеси двух идеальных газов — электронного и ионного, появляется дополнительное слагаемое — корреляционная свободная энергия G_{corr} , порождающая добавку к теплоёмкости:

$$C_{\text{corr}} = -\frac{1}{2} V_1 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{(1 + r_D^2 k^2)^2}. \quad (78)$$

Происхождение корреляционного вклада в энергию связано с тем, что движение частиц, разделённых расстоянием $\lesssim r_D$, не независимо, скоррелировано. Как видно из сопоставления формул (62) и (78), в ПЖВС роль, аналогичную роли дебаевского радиуса, играет размер $L_{\text{corr}} = R_d \sqrt{3/\tau} \approx L_T$ (здесь учтено определение (43)).

Поскольку (61) и (77) имеют одинаковый вид, можно предположить, что приближение кольцевых диаграмм равносильно усреднению по флуктуациям в приближении среднего поля. Отсюда заключаем, что приближение кольцевых диаграмм для воды применимо при $T \gtrsim -20^\circ\text{C}$.

3.4. Наблюдение сегнетоэлектрического фазового перехода в воде, заключённой в мезопорах

Температура замерзания может быть существенно снижена в воде, заключённой в мезопорах (см. работы [6, 10, 43, 85] и содержащиеся там ссылки). В порах с радиусом $R \lesssim 2$ нм вода может оставаться в жидким состоянии при уменьшении температуры вплоть до $\sim -100^\circ\text{C}$ [85], следовательно, предсказанный выше фазовый переход при $T = T_c$ может наблюдаться и изучаться в заполняющей такие поры жидкой воде.

Для наблюдения СФП в переохлаждённой воде в работах [41, 42] изучалось поведение диэлектрического отклика в образцах поровой воды в полимеризованном силикате МСМ-41, характеризующемся диаметром пор $D \sim 3-10$ нм [15, 86] (следуя общепринятой терминологии [87, 88], далее будем их называть мезопорами). Был использован метод диэлектрической спектроскопии в интервале низких частот, 25 Гц–1 МГц. Результаты измерений диэлектрической проницаемости воды представлены на рис. 3. Видно, что имеется хорошо выраженное поведение, характерное для λ -перехода при температуре $T_c^{\text{exp}} \approx -38^\circ\text{C}$ в полном соответствии с физической картиной фазового перехода второго рода, представленной в разделе 3.3. Обнаружено, что диэлектрическая проницаемость жидкой воды, находящейся в порах, испытывает резкий скачок от типичного значения $\varepsilon_0 \sim 10^2$ до $\varepsilon_0 \sim 2 \times 10^4$ в узком температурном диапазоне $\Delta T \sim 5$ К. Скачок диэлектрической проницаемости является однозначным признаком СФП [89]. Недавнее наблюдение [16] эффекта Баркгаузена в жидкой поровой воде также подтверждает этот вывод.

Возрастание ε_0 с увеличением температуры при $T > T_c$, которое усматривается из рис. 3, противоречит

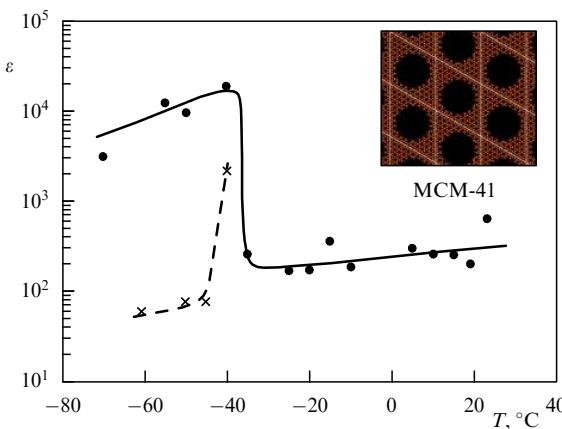


Рис. 3. Измеренная температурная зависимость низкочастотной действительной части диэлектрической проницаемости жидкой воды (сплошная кривая) и льда (штриховая кривая) для пористого материала MCM-41 с диаметром пор 3,5 нм.

как результатам ранних экспериментов [33, 71], так и предсказанию теории (44). Это возрастание следует отнести к довольно большим ошибкам, свойственным методу диэлектрической спектроскопии.

Размер пор в MCM-41 является большим по сравнению с размером молекул, поэтому, как показано в разделе 3.5, вода в мезопорах имеет практически те же микроскопические свойства, что и в больших объемах. Равновесная температура замерзания воды в MCM-41 с $D = 3,5$ нм составляет -49°C [10], поэтому в рассмотренных опытах при $T \sim T_c^{\exp}$ вода находилась в жидким состоянии. Жидкое и твёрдое состояния воды различались посредством эффекта гистерезиса [10, 90, 91]: сплошная кривая на рис. 3 соответствует переохлаждённому жидкому состоянию, получающемуся при постепенном охлаждении образца. Штриховая кривая соответствует перегреву льду, который получается при обратном процессе, т.е. при последующем нагреве образца вплоть до его расплавления. Наблюдалась слабая зависимость формы кривых от скорости нагрева и охлаждения, что не удивительно для гистерезисных явлений, зависящих от кинетики протекающих процессов. Сингулярность штриховой кривой показывает, что у существенной части льда сохраняется сегнетоэлектрическое состояние, наследуемое от жидкости.

Строгое доказательство того, что сингулярное поведение диэлектрической постоянной связано с фазовым переходом именно в жидкой воде, получено в работе [16], где исследовалась вода в порах материала SBA-15. Диаметр пор в этом материале (~ 10 нм) намного превосходил таковой в MCM-41, поэтому при $T \sim T_c^{\exp}$ вода заведомо находилась в твёрдом состоянии. Особенностью при $T \sim T_c^{\exp}$ не наблюдалось. Следовательно, во льду при таких температурах СФП не происходит либо он крайне замедлен из-за большого времени релаксации. Одновременно это означает, что в упомянутых опытах с MCM-41 в порах при $T \sim T_c^{\exp}$ был не лёд, а жидкая вода.

Добавим в заключение, что некоторые признаки СФП можно усматривать в данных опыта [6]. Существование сегнетоэлектрического состояния воды в наноканалах берилла недавно было подтверждено в [92, 93].

3.5. Тождественность микроскопических свойств объёмной воды и воды, заполняющей мезопоры материала MCM-41

В этом разделе анализируется термодинамика воды, заключённой в небольших объемах, таких как мезопоры. Доказывается, что, хотя температура замерзания в мезопорах может быть значительно ниже нуля по Цельсию, подавление нуклеации, приводящее к понижению температуры замерзания, является макроскопическим, коллективным, эффектом, а не следствием разницы между микроскопическими структурами поровой и объёмной воды. Термодинамические свойства поровой и объёмной жидкостей описываются макроскопической термодинамикой с одинаковыми физическими параметрами. Показано, что температура замерзания в поровой воде определяется простым балансом свободной энергии, в котором учитывается вклад поверхностного натяжения границы раздела между твёрдой и жидкой фазами. Это означает, что микроскопические свойства поровой воды, по крайней мере в порах с достаточно большими диаметрами, как было в опытах [16, 41, 42], практически такие же, как и у объёмной воды.

Обобщение выводов раздела 3.4 для случая объёмной воды может вызвать естественную критику, так как нет чёткого ответа на вопрос: как микроскопические свойства поровой воды соотносятся с таковыми объёмной жидкости? В частности, насколько похожи или различны фазовые переходы и термодинамические свойства поровой и объёмной жидкостей?

Этот вопрос имеет длительную историю. Детальное обсуждение существующих мнений можно найти в [94]. С одной стороны, у воды, удерживаемой в мезомасштабной поре, имеется несколько отличий от объёмной:

1) температура замерзания такой воды значительно ниже (так называемое явление подавления замерзания) и может достигать величины порядка -100°C ;

2) в цикле охлаждения/замораживания поровой воды проявляется гистерезис, т.е. имеется разница между температурой плавления и температурой замораживания в одном опыте, что описано, например, в [6, 10, 42, 43, 85, 95];

3) результаты опытов по рассеянию нейтронов, обработанные с применением молекулярно-динамических расчётов [96–105], указывают на то, что вода внутри мезоразмерных объемов может быть довольно неоднородной;

4) опыты с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии указывают на некоторое отличие колебательных частот ОН-групп части молекул в порах от таковых для объёмной воды.

С другой стороны, как подчёркивается в том же обзоре [94], согласно расчётам [106, 107] гидрофильные поверхности, такие как у использованного в [41, 42] силикатного материала MCM-41, не оказывают заметного влияния на микроскопические свойства воды, за исключением значительного понижения температуры замерзания. К такому же заключению приводят результаты работ [43, 85, 108], в которых при калориметрических измерениях и в опытах с использованием рассеяния рентгеновских лучей в системе MCM-41 наблюдался лишь незначительный гистерезис. Так, в работе [43] установлено, что в MCM-41 с диаметром пор 3,5 нм разница между температурами плавления и замерзания составляла лишь $(\Delta T)_h \sim 1$ К.

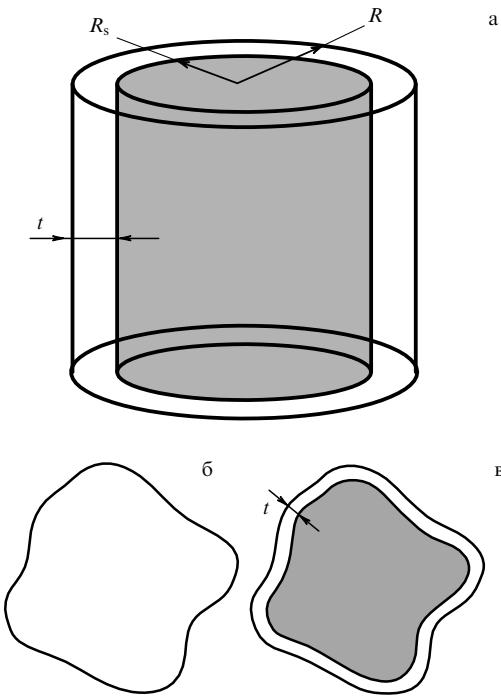


Рис. 4. (а) Идеализированная модель цилиндрической поры. Схематическое изображение поперечного сечения образца воды, заключённого в поре при двух температурах: выше (б) и ниже (в) точки замерзания. Область ледяной фазы затенена. Незамерзающий слой находится рядом со стенкой поры.

Итак, имеет место загадочный факт: микроскопические свойства поровой и объёмной воды близки, но их температуры замерзания существенно различаются.

Для того чтобы приблизиться к разгадке, напомним, что вблизи поверхности любой природы существует так называемый незамерзающий слой воды толщиной $t \approx 0,4$ нм [6, 43, 85]. Было показано [17, 109, 110], что микроструктура воды на расстояниях $\gtrsim t \approx 0,4$ нм от стенки практически не отличается от такой для объёмной воды, а, согласно [106, 107, 111], для гидрофильных поверхностей, каковыми являются стеки MCM-41, это справедливо и для воды в незамерзающем слое.

Полезно также взглянуть на известные вычисления понижения температуры замерзания ΔT_f (см., например, [43, 112]) с новой точки зрения. Получим выражение для ΔT_f , используя только макроскопические аргументы. Отметим, что в MCM-41 поры практически одинаковы и параллельны друг другу, поэтому достаточно рассмотреть только одну из них. Для упрощения анализа, следуя [43, 112], рассмотрим простую цилиндрическую пору длиной L и радиусом R , заполненную жидкой водой при температуре, превышающей точку замерзания (рис. 4а). В конце данного раздела приведено обобщение для случая пор с произвольной формой поперечного сечения, показанной на рис. 4б, в.

При уменьшении температуры в поре появляется лёд. Чтобы описать в модели существование прилегающего к стенкам поры незамерзающего слоя, допустим, что лёд заполняет коаксиальный цилиндр высотой L и радиусом $R_s = R - t$, где $t \approx 0,4$ нм — толщина этого слоя жидкости. Без потери общности можно пренебречь разностью плотностей молекул в жидкой (l) и твёрдой (s) фазах и считать, что $n_s = n_l$. При любом заданном значении дав-

ления p каждая из фаз жидкости может быть охарактеризована соответствующими химическими потенциалами (т.е. энергией Гиббса в расчёте на одну молекулу), $\mu_l(p, T)$ и $\mu_s(p, T)$. Тогда энергии Гиббса твёрдых и жидких фаз с числами молекул в них N_s и N_l равны $G_s = N_s \mu_s(p, T)$ и $G_l = N_l \mu_l(p, T)$ соответственно. Энергия Гиббса всей системы для некоторого промежуточного значения радиуса льда R_s состоит из трёх членов [69]:

$$G(R_s) = G_s + G_l + G_{s-l}. \quad (79)$$

Здесь $G_{s-l} = f\sigma_{s-l}$ — поверхностный вклад в энергию, обусловленный границей лёд — жидкость, $f = 2\pi R_s L$ — площадь этой границы, $\sigma_{s-l} = 32$ эрг см^{-2} — коэффициент поверхностного натяжения [113]. Соответственно, энергия Гиббса образования льдинки даётся выражением:

$$\Delta G(R_s) = G(R_s) - G(0) = \Delta\mu n_s \pi R_s^2 L + f\sigma_{s-l}, \quad (80)$$

где $\Delta\mu = \mu_s - \mu_l$. Используя условие равновесия $\Delta G = 0$ при $R_s = R - t$, мы можем найти равновесную температуру замораживания, $T_f = T_\infty + \Delta T_f$, где T_∞ — температура замерзания объёмной жидкости (273 К для воды при нормальном давлении), удовлетворяющая уравнению $\Delta\mu_\infty = \mu_s(p, T_\infty) - \mu_l(p, T_\infty) = 0$. Используя соотношение Гиббса — Дюгема,

$$d\mu_s = -s_s dT + \frac{dp}{n_s}, \quad d\mu_l = -s_l dT + \frac{dp}{n_l},$$

где $dp = 0$ (заметим, что замерзание происходит при постоянном давлении, $p = \text{const}$), s_s и s_l — энтропии на одну молекулу в твёрдом и жидком состояниях, заключаем, что $\Delta\mu \approx \Delta\mu_\infty + \Delta T_f(s_l - s_s) = \Delta T_f \Delta h / T_\infty$, где Δh — удельная теплота плавления в расчёте на одну молекулу, следовательно,

$$\Delta T_f = -\frac{C_0}{R - t}, \quad (81)$$

где $C_0 = 2\sigma_{s-l} T_\infty / \Delta H_m = 52,4$ нм К, $\Delta H_m = n_s \Delta h = 3,3 \times 10^9$ эрг см^{-3} . Этот результат хорошо согласуется с большим числом опубликованных значений, например $C_0 = 52,4 \pm 0,6$ нм К [10], $C_0 = 52 \pm 2$ нм К [85]. Заметим, что формула (81) хорошо известна, она применяется, например, в криопорометрии [43].

Сам факт, что надёжно обоснованная опыты формулой (81) для величины понижения температуры замерзания может быть получена на основе только макроскопической термодинамики, свидетельствует о макроскопическом характере процесса замораживания воды в достаточно широких порах ($R \gg t$).

Дальнейший анализ приведённых расчётов позволяет сделать ряд выводов. Во-первых, явление гистерезиса, отмеченное в обзоре [94] с целью подчеркнуть разницу между удерживаемой в порах и макроскопической жидкостью, полностью объясняется в рамках представленной здесь макроскопической термодинамики как следствие метастабильности жидкой и твёрдой фаз в процессе переохлаждения и/или перегрева жидкости [6, 43, 114]. Как и в известных гистерезисных явлениях в ферромагнетиках, наблюдаемая в опытах разность температур замерзания и плавления (мера гистерезиса) $(\Delta T)_h$ определяется величиной барьера свободной энергии Гиббса

ΔG_b , разделяющего расплавленное и замороженное состояния поровой воды, и как таковая зависит от скорости теплоотвода и конкретного пути преодоления этого барьера. Из (80) следует, что высота барьера

$$\Delta G_b = \frac{\pi}{2} \sigma_{s-1} L (R - t) \quad (82)$$

соответствует энергии Гиббса наполовину замёрзшей поры с радиусом льдинки $R_s = (R - t)/2$. Отметим, что вследствие линейной зависимости высоты барьера от длины поры L лёд в опытах начинает появляться в виде коротких отрезков длиной $\sim R$, постепенно заполняющих всю пору.

Таким образом, температура замерзания всего образца определяется только балансом полной энергии Гиббса системы:

$$\Delta G = 0. \quad (83)$$

По смыслу соотношения (83) можно заключить, что фазовый переход осуществляется системой в целом, включая и границу лёд–жидкость, а не только водой в объёме пор. Поэтому подавление кристаллизации льда в мезопорах является не микроскопическим, а скорее макроскопическим, коллективным эффектом: жидкость в объёме пор "чувствует" молекулы на границе. Этот вывод является строгим следствием термодинамики. В связи с этим стоит процитировать известное высказывание А.С. Эддингтона [115]: "Но если ваша теория окажется противоречащей второму закону термодинамики, я не могу дать вам никакой надежды; ей ничего не остается, кроме как рухнуть в глубочайшем унижении". Задача для более детальной теории — вывести эффект подавления образования льда в мезопорах из микроскопического рассмотрения. Тут видятся два интересных направления.

1. Одно из возможных объяснений эффекта, не требующее изменения микроскопических свойств жидкости, дано в [116].

2. Другая причина понижения температуры замерзания в микроскопических образцах жидкости может заключаться в усилении роли флуктуаций в таких системах, а именно в явлении предплавления льда [117, 118]. Благодаря флуктуациям барьер (82) преодолевается всё легче с уменьшением размера системы. Этот вопрос заслуживает особого рассмотрения.

Для полноты рассмотрения представим другой вывод формулы (79). В этом подходе (см., например, [69]) энергия Гиббса, в отличие от таковой в (79), состоит только из двух слагаемых: G_s и G_l . Для общности рассмотрим случай произвольной формы образующейся льдинки, как на рис. 4б, в. В ней возникает дополнительное давление Лапласа $\Delta p = 2\sigma_{s-1} h_{\text{curv}}$, связанное с кривизной поверхности раздела, где h_{curv} — средняя кривизна границы твёрдой и жидкой фаз. Таким образом, давление в льдинке равно $p + \Delta p$, где p — давление в жидкости. Из условия механического равновесия $p + \Delta p = \text{const}$ заключаем, что $h_{\text{curv}} = \text{const}$ во всех точках границы. При увеличении объёма льдинки на dV_s число молекул в твёрдой фазе увеличивается на $dN = n_s dV_s$. При этом площадь её поверхности возрастает на df . Следовательно, изменение энергии Гиббса системы $dG = dG_s + dG_l$. Здесь $dG_s = \mu_s(p + \Delta p, T) dN$, $dG_l = -dN\mu_l(p, T)$ — изменения энергии Гиббса в каж-

дой из фаз. Используя соотношение Гиббса–Дюгема и математическое соотношение $dV_s h_{\text{curv}} = df/2$, находим, что

$$\mu_s(p + \Delta p, T) \approx \mu_s(p, T) + \delta\mu_s,$$

$$dG_s \approx [\mu_s(p, T) + \delta\mu_s] dN = \mu_s dN + \sigma_{s-1} df,$$

где $\delta\mu_s = \Delta p/n_s$. Энергия Гиббса поры G находится интегрированием dG . Результат совпадает с (79).

Из последнего анализа следует также полезный вывод: формула (81) верна и для пор с произвольной формой поперечного сечения, если в качестве R в ней подставить величину $l/(2\pi)$, где l — периметр этого сечения.

Таким образом, в этом разделе представлены доводы в пользу коллективного характера фазового перехода жидкость–твёрдое тело в заполненных водой порах и наличия глубокой связи между свойствами объёмной воды и воды внутри пор с достаточно большим радиусом, $R \gg t \approx 0,4$ нм.

3.6. Двухжидкостная модель

переохлаждённой воды в мезопорах

3.6.1. Основные предположения. Напомним, что в работах [33, 35, 36] были измерены теплопроводность, сжимаемость, коэффициент температурного расширения и диэлектрическая постоянная сильно переохлаждённой объёмной воды. Экстраполяция данных измерения в сторону более низких температур позволила авторам указанных работ предположить существование сингулярности этих величин при температуре $T_\lambda = 228$ К. Эта сингулярность выглядит довольно слабой, в связи с чем в работах [119, 120] сделано предположение, что различные состояния воды в окрестности λ -точки при изменении температуры непрерывно сменяют друг друга. Согласно такой точке зрения, наблюдавшаяся λ -аномалия объясняется фазовым переходом первого рода между двумя различающимися пространственной упаковкой молекул фазами жидкой воды: фазой с низкой плотностью (НП) (Low Density Liquid — LDL) и фазой с высокой плотностью (ВП) (High Density Liquid — HDL). Для НП-фазы характерна кубическая решётка на мезоскопических масштабах, а для ВП-фазы — гексагональная. На возможность существования подобных структур обращалось внимание ещё в [121, 122]. Модель двухфазной жидкой воды, предложенная в работах [119, 120], предсказывает существование второй критической точки при температуре $T_{\text{cr}} \sim 200$ К и давлении ~ 1 кбар [9, 123–127]. Считается, что известные аномальные свойства воды, в том числе λ -аномалия, наблюдающаяся в окрестности T_λ , связаны с существованием в плоскости давление–температура исходящей из этой критической точки линии Видома [128], вблизи которой велики флуктуации плотности и энтропии [129]. Усиление флуктуаций связано с тем, что вблизи линии Видома производные от термодинамических величин по температуре (коэффициент теплового расширения, теплопроводность при постоянном давлении и т.д.) резко возрастают.

Предположение о важной роли этих флуктуаций подтверждается рядом МД-расчётов в рамках реалистичных моделей воды [103, 123, 130–139], упрощёнными аналитическими моделями [140–144], а также рядом опытов [125, 145–148]. В работах [128, 149, 150] установлено, что при пересечении линии Видома аррениусовская

зависимость коэффициента самодиффузии молекул от температуры сменяется степенной, т.е. усиленные флуктуации вблизи линии Видома влияют не только на термодинамические, но и на кинетические характеристики жидкости.

В МД-расчётах [149, 151] указано на нарушение соотношения Эйнштейна коэффициентов диффузии и подвижности, что возвращает нас к вопросу о достоверности в МД-расчётах равновесного состояния сильно переохлаждённой воды. Как указано в обзора [7, 94, 125, 152–156], метастабильность объёмной жидкой фазы при температурах, существенно меньших точки замерзания, сильно затрудняет экспериментальное изучение и МД-моделирование свойств сильно переохлаждённой жидкости. В работах [157–162] описаны другие подходы к объяснению аномальных свойств воды. Таким образом, эта область исследований далека от завершения.

По нашему мнению, в каждом из упомянутых предположений относительно природы λ -аномалии имеется очевидная трудность с объяснением наблюдаемой сингулярности диэлектрической постоянной $\epsilon_0(T)$. Совокупность этих фактов и наблюдений указывает на существование более богатой физической картины, не ограниченной только фазовым переходом первого рода жидкость – жидкость, и, как мы считаем, даёт второе дыхание старой идеи [33], связывающей слабое сингулярное поведение диэлектрической постоянной в объёмной воде с СФП.

Температура СФП (29) удивительно близка к T_λ . Тем не менее векторная модель ПЖВС не воспроизводит в деталях наблюдавшееся в [15, 41, 42] поведение $\epsilon_0(T)$, что неудивительно, поскольку модель предельно упрощена. Она не учитывает, например, того факта, что тетраэдрическая геометрия электронных орбиталей молекулы воды приводит к упомянутому выше полиморфизму, т.е. к сосуществованию двух и более жидких фаз с различной упаковкой молекул на мезометровых масштабах — фаз жидкости с кубической и гексагональной решётками [125, 153, 165].

В данном разделе построено теоретическое описание, в котором СФП сочетается с фазовым переходом первого рода между двумя жидкими фазами: с НП и ВП. С этой целью ВМПЖ объединяется с аналитической моделью фазового перехода жидкость – жидкость, предложенной в работах [164–166].

Будем предполагать, что равновесное состояние переохлаждённой воды представляет собой смесь макроскопических кластеров двух видов: жидкости с низкой и высокой плотностями, что соответствует известной модели [103, 125] и подтверждается экспериментами [146, 147, 167]. Будем также считать, что СФП происходит только в НП-жидкости, тогда как существование сегнетоэлектрического состояния в ВП-фазе невозможно. Для такого предположения имеются две причины. Во-первых, НП-жидкость локально "мягче", чем ВП-жидкость, так как плотность последней примерно на 20 % больше [125, 168–172]. По этой причине представляется естественным полагать, что молекулы в НП-фазе могут вращаться более или менее свободно, тогда как вращение молекул в ВП-фазе затруднено. Таким образом, НП-фаза ближе по своей природе к жидкости с попарным и изотропным взаимодействием, для которой выведено уравнение (29). На возможность СФП в НП-фазе также указывает схожесть локальной структуры последней с кристаллической решёткой стабильной (параэлектрической) фазы

льда Ih [173, 174]. Согласно [3, 5, 175, 176] при нормальном давлении и температурах ниже $T \sim 70$ К лёд Ih переходит в сегнетоэлектрическое состояние, которое называют лёд XI. Поскольку НП-жидкость обладает меньшей плотностью, чем лёд Ih, предположение о существовании СФП в жидкой НП-фазе не выглядит удивительным. Следует, впрочем, отметить, что существование СФП во льду Ih не является твёрдо установленным фактом. Возможность такого перехода подтверждается МД-расчётаами (см., например, [177, 178]), но результаты оказываются чувствительными к выбору конкретной модели воды [178]. Аргументы за и против существования такого перехода во льду представлены в обзоре [179]. Результаты недавних МД-расчётов также говорят в пользу существования СФП во льду Ih [8, 180]. Основной причиной, затрудняющей обнаружение этого перехода, является большое время перехода льда в сегнетоэлектрическое состояние [181]. Это время настолько велико, что в [182] было высказано предположение о существовании объёмных образцов сегнетоэлектрического льда только на удалённых от звёзд планетах. Впрочем, заметим, что, по сообщению [183], СФП во льду, по-видимому, наблюдался в опытах с нейтронами.

Предположение о свободно вращающихся молекулах НП-фазы на первый взгляд кажется сомнительным, поскольку обычно считается, что свойства воды определяются главным образом жёсткой сетью водородных связей [184], которые препятствуют вращению молекул. Сравним значения трёх параметров: энталпии формирования димеров воды $\Delta H = 12–15$ кДж моль $^{-1}$ [185, 186], энергии диполь–дипольного взаимодействия $u_{dd} = -2d_0^2/\bar{r}^3 \sim 20$ кДж моль $^{-1}$ для соседних молекул с параллельными диполями и энергии разрыва одной водородной связи ~ 20 кДж моль $^{-1}$. Таким образом, в действительности на типичном расстоянии между ближайшими молекулами в воде $\bar{r} \sim 0,3$ нм невозможно из полного взаимодействия между ними, имеющего в основном электростатическую природу, чётко выделить отдельно действие водородных связей и диполь–дипольных взаимодействий, u_{dd} . Эти энергии сравнимы по величине.

В результате совместного действия водородных связей и диполь–дипольного взаимодействия в воде осуществляется ближний порядок, такой что на малых расстояниях молекулы собираются в решёточно–подобные структуры [126, 184]. Свободная энергия Гиббса НП-кластеров G_{LDL} при заданном давлении p представляет собой сумму вкладов полярной (вращательной), G_{LDL}^{pol} , и решёточной, G_{LDL}^{lat} , степеней свободы:

$$G_{LDL} = G_{LDL}^{pol} + G_{LDL}^{lat} \approx -D\tau^2\theta(-\tau) + G_{LDL}^{lat}(p, T). \quad (84)$$

Здесь $D \sim V_0 n_0^2 d_0^2 \sim 150$ кал моль $^{-1}$, $V_0 = N_A/n_0 \approx 22$ см 3 — молярный объём НП-кластера, N_A — число Авогадро. При высоких температурах, $T > T_c$, равновесное состояние НП-кластера соответствует неупорядоченной параллектической фазе, тогда как при низких температурах, $T < T_c$, НП-кластер находится в сегнетоэлектрическом состоянии с дальним порядком. Поэтому слагаемое G_{LDL}^{pol} в (84) представлено в виде, характерном для теории Ландау [69] (см. раздел 3.1).

Возникает вопрос о том, какую плотность n_0 надо подставлять в (29): полную n_0 или плотность только НП-фазы $n_{LDL} = cn_0$. Здесь и далее $c \equiv c_{LDL}$ — молярная

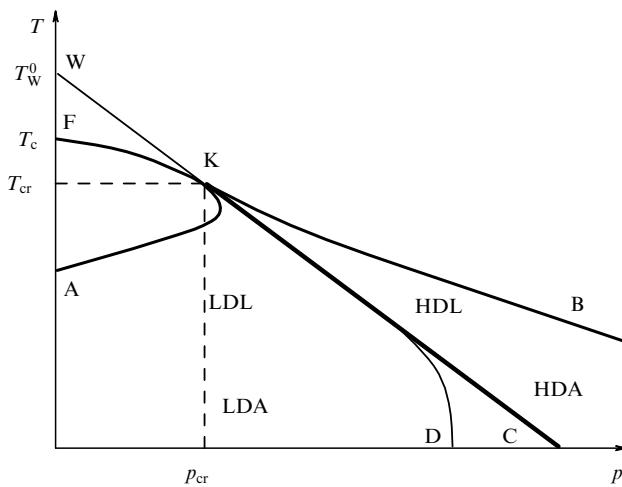


Рис. 5. Фазовая диаграмма объёмной воды в нашей модели (см. пояснение в тексте). LDA (Low Density Amorphous ice) и HDA (High Density Amorphous ice) — аморфные фазы льда с низкой и высокой плотностью соответственно.

доля НП-фазы, т.е. доля молекул, находящихся в кластерах с НП. Согласно оценкам, сделанным в рамках проведённого ниже анализа, разница в температуре СФП T_c при этом составляет ~ 5 К, что меньше разброса, вызванного неточностью определения ε_∞ . По этой причине далее будем пользоваться определением (29) с полной плотностью n_0 .

Модель [164–166] позволяет аналитически описать фазовый переход первого рода между двумя жидкими фазами и вторую критическую точку. Согласно этой модели неравновесная энергия Гиббса воды имеет вид

$$G(c, p, T) = G_{HDL}(p, T) + \Delta G(c, p, T). \quad (85)$$

Здесь

$$\Delta G(c, p, T) = c\Delta G(p, T) + f(c), \quad (86)$$

$$f(c) = \varphi c(1 - c) + N_A T [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)],$$

$$\begin{aligned} \Delta G(p, T) &= G_{LDL}(p, T) - G_{HDL}(p, T) = \\ &= \Delta U^0 - T\Delta S^0 + p\Delta V^0, \end{aligned} \quad (87)$$

где $G_{HDL}(p, T)$ — свободная энергия ВП-компоненты, $G_{LDL}(p, T)$ — свободная энергия НП-компоненты, φ — энергия смешения фаз с НП и ВП, $\Delta U^0(p, T) = U_{LDL} - U_{HDL}$, $\Delta S^0(p, T) = S_{LDL} - S_{HDL}$, $\Delta V^0(p, T) = V_{LDL} - V_{HDL}$ — разность молярных внутренних энергий, энтропий и объёмов фаз с НП и ВП соответственно. Как и в [164–166], будем следить за сингулярным поведением термодинамических величин и по этой причине далее опустим плавно изменяющееся слагаемое $G_{HDL}(p, T)$ в (85), а величину (86) будем называть просто энергией Гиббса.

Доля НП-фазы $c(p, T)$ в равновесии и свободная энергия равновесного состояния $\Delta G[c(p, T), p, T]$ находятся из условия минимума $G(c, p, T)$ по c : $G'(c) \equiv [\partial \Delta G(c, p, T) / \partial c]_{p, T} = 0$, т.е. из уравнения

$$\Delta G(p, T) + \varphi(1 - 2c) + N_A T \ln \left(\frac{c}{1 - c} \right) = 0. \quad (88)$$

Следуя [164, 166, 187], будем считать, что коэффициенты разложения не зависят от температуры и давления:

$$\Delta E^0(p, T), \Delta S^0(p, T), \Delta V^0(p, T) \approx \text{const}. \quad (89)$$

Это предположение хорошо работает в случае теории бинарных сплавов [187] и позволяет описать свойства воды вблизи второй критической точки [164, 166], которая обозначена буквой K на рис. 5, где показана описываемая формулами (85) и (88) фазовая диаграмма воды для рассматриваемой модели.

Потенциал Гиббса (86) имеет единственный минимум в области выше спинодали АКВ (см. рис. 5) и два минимума в области ниже этой кривой. Концентрации $c = c_{1,2}$ НП-фазы в этих минимумах находятся из условия $G'(c_{1,2}) = 0$ и являются корнями неявного уравнения (88). Устойчивому равновесию соответствует тот корень, в котором величина энергии Гиббса (86) меньше. Линия KC представляет собой кривую фазового перехода первого рода жидкость — жидкость, соответствующую условию равновесия фаз с НП и ВП:

$$\Delta G(c_1, p, T) = \Delta G(c_2, p, T). \quad (90)$$

Функция $f(c)$ в (86) чётна относительно середины отрезка, т.е. $f(0,5 + x) = f(0,5 - x)$. Первое слагаемое в правой части (86) нарушает эту симметрию, поэтому при $\Delta G(p, T) \neq 0$ условие равновесия фаз (90) не может выполняться: один из минимумов энергии (86) обязательно будет глубже другого. Следовательно, условие равновесия (90) имеет вид

$$\Delta G(p, T) = 0. \quad (91)$$

Согласно (87) и (91) кривая равновесия фаз KC в модели [164–166] представляет собой прямую линию, а концентрация НП-фазы находится из уравнения

$$T = -\frac{\varphi(1 - 2c)}{N_A T \ln [c/(1 - c)]}. \quad (92)$$

Совместное решение уравнений (91) и (92) позволяет при заданном давлении найти температуру и концентрацию НП-фазы на кривой равновесия.

Локальный минимум функции $\Delta G(c, p, T)$, соответствующий фазе с НП, исчезает на части КВ спинодали АКВ, так что НП-фаза теряет на ней термодинамическую устойчивость. Соответственно, кривая KA представляет собой спинодальную кривую ВП-фазы. Отсюда заключаем, что спинодальная кривая АКВ находится из одновременного выполнения условий $G'(c) = 0$ и $G''(c) \equiv \equiv [\partial^2 \Delta G(c, p, T) / \partial c^2]_{p, T} = 0$.

В критической точке K исчезает разница между фазами с НП и ВП, поэтому здесь $c_{LDL} = c_{HDL} = 1/2$ [188, 189]. Тогда из (92) получаем температуру в этой точке: $T_{cr} = \varphi / (2N_A)$.

Аморфные фазы льда с низкой и высокой плотностью, как и в работе [7], на рис. 5 обозначены как LDA и HDA соответственно. При низких температурах приближение (89) нарушается и кривая равновесия жидкость — жидкость должна здесь загибаться вниз, подобно KD , что по третьему закону термодинамики соответствует пределу $\Delta S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

Молярная энтропия воды $S(p, T)$ и теплоёмкость C_p при постоянном давлении воды выражается как

$$\begin{aligned} S(p, T) &= -\left\{\frac{\partial \Delta G[c(p, T), p, T]}{\partial T}\right\}_p = \\ &= c\Delta S^0 - N_A [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)], \\ C_p &= T \left[\frac{\partial S(p, T)}{\partial T} \right]_p = C_p^{\text{pol}} + C_p^{\text{lat}}. \end{aligned} \quad (93)$$

Здесь C_p^{lat} — дебаевская теплоёмкость решётки,

$$C_p^{\text{lat}} = C_p^\infty \frac{(T/\Theta)^3}{1 + (T/\Theta)^3},$$

$C_p^\infty = 18$ кал моль $^{-1}$ К $^{-1}$ [35], $\Theta \approx 150$ К — температура Дебая для решётки воды. Вклад C_p^{pol} от полярной степени свободы в теплоёмкость жидкости имеет вид

$$C_p^{\text{pol}} \approx T \frac{\{\Delta S^0 - N_A \ln [c/(1-c)]\}^2}{G''(c)},$$

где $G''(c) = -2\varphi + N_A T/[c(1-c)]$.

По определению, на линии Видома вклад C_p^{pol} максимален, т.е. $G''(c) = \min$, поэтому на этой линии выполняются соотношения $G'(c) = 0$ и $G'''(c) = 0$, которые в нашей модели равносильны $c = 1/2$. Отсюда с учётом (88) приходим к уравнению (91). Таким образом, линия Видома WK (см. рис. 5) является продолжением прямой СК и определяется уравнением $T = (\Delta U^0 + p\Delta V^0)/\Delta S^0 \equiv T_W$. Учитывая, что вблизи кривой Видома $c \approx 1/2$, получаем

$$C_p^{\text{pol}} \approx \frac{N_A \Delta T^2}{(T - T_W)^2 + \delta^2}, \quad (94)$$

где $\Delta T = T_W - T_{\text{cr}}$, $\delta = 2N_A \Delta T \sqrt{\Delta T/T_W}/|\Delta S^0|$. Величина C_p^{pol} имеет отчётливый пик при $T = T_W$ в согласии с результатами эксперимента [7, 152], качественного анализа [128] и МД-расчётов [139].

Соотношение (94) можно сравнить с выражением для теплоёмкости, вычисленной, например, в [139] по методу МД. Давлением в этом случае можно пренебречь и принять $T_W = \Delta U^0/\Delta S^0 \equiv T_W^0$. Отсюда получаем следующие оценки для параметров нашей модели:

$$\begin{aligned} \Delta U^0 &= -860 \text{ кал моль}^{-1}, \\ \Delta S^0 &= -3,5 \text{ кал моль}^{-1} \text{ К}^{-1}, \\ \varphi &= 880 \text{ кал моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (95)$$

Такой набор параметров соответствует $T_W^0 = 245$ К, $T_{\text{cr}} = 220$ К и $p_{\text{cr}} = 1$ кбар, где для нахождения p_{cr} было использовано значение $\Delta V^0 \approx 3,8 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$, взятое из [164, 166]. Согласно [164, 166] аналогичные (95) значения таковы: $U \approx 900$ кал моль $^{-1}$, $\Delta E^0 = -250$ кал моль $^{-1}$, $\Delta S^0 = -1$ кал моль $^{-1}$ К $^{-1}$. Температурная зависимость теплоёмкости C_p , вычисленной из (93)–(95), приведена на рис. 6, где представлены также данные опытов [35] и результаты МД-расчётов [139]. Как наш, так и МД-расчёт на качественном уровне правильно передают характерные особенности этих зависимостей и, таким образом, описывают одну и ту же физику.

В соответствии с [152] энтропия НП-фазы оказывается меньше энтропии ВП-фазы, $\Delta S^0 < 0$. Это является

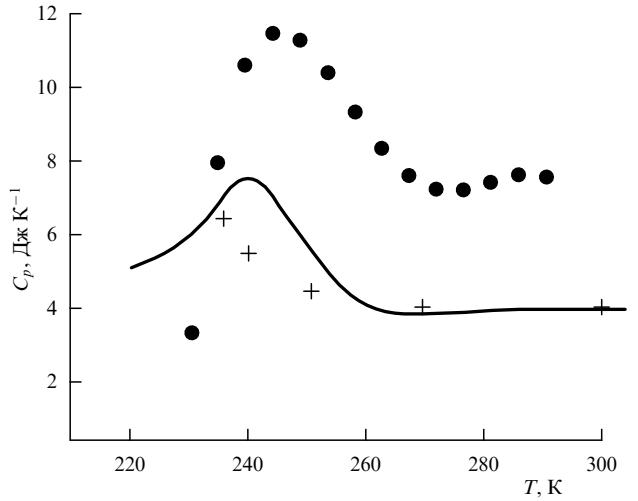


Рис. 6. Теплоёмкость воды согласно уравнениям (93)–(95) (сплошная кривая), результаты МД-расчётов [139] (кружки) и данные измерений [35] (кресты).

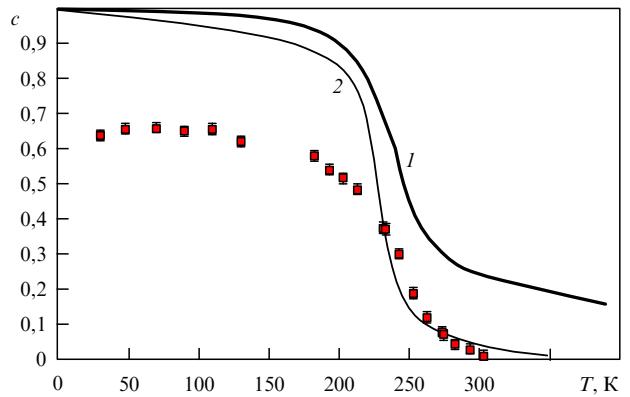


Рис. 7. Теоретическая зависимость доли фазы с НП от температуры. Кривая 1 соответствует теории с параметрами (95), кривая 2 — теории с параметрами (96), найденными по методу наименьших квадратов из сравнения с данными опытов [147], показанными квадратами.

ещё одним аргументом в пользу того, что НП-фаза более упорядочена, чем ВП-фаза [139], а также означает, что СФП присутствует и неявно учитывается в результатах МД-расчётов.

После того как значения параметров (95) установлены, согласованность модели может быть проверена по результатам рассчитанной из уравнения (88) доли НП-фазы $c(T)$, которые представлены кривой 1 на рис. 7. Как можно увидеть, имеется количественное согласие между предсказаниями модели и данными опытов [147] (квадраты) при температурах выше 200 К. Заметим, что $\Delta G(p, T = 0) < 0$, поэтому при низких температурах вся жидкость неизбежно должна состоять из НП-фазы, т.е. должно выполняться свойство $c \rightarrow 1$ при $T \rightarrow 0$. Это означает, что равновесное состояние воды при низких температурах в опытах [147] не было достигнуто. С уверенностью можно утверждать, что причина состоит в увеличении времени релаксации [162, 190].

Сравним теперь предсказания модели для молярной доли НП-фазы с данными опытов при температурах

220–300 К, при которых согласие теории и наблюдений можно считать удовлетворительным. Здесь мы находим лучшее согласие с экспериментом для немного изменённого набора параметров:

$$\begin{aligned}\Delta E^0 &= -920 \text{ кал моль}^{-1}, \\ \Delta S^0 &= -4 \text{ кал моль}^{-1} \text{ К}^{-1},\end{aligned}\quad (96)$$

которому соответствует кривая 2 на рис. 7.

Следует отметить, что, согласно представленной в данном разделе модели, доля НП-фазы при высоких температурах стремится к неисчезающей постоянной, что противоречит измерениям. Это связано с линейным приближением (89). Тем не менее и при высоких температурах для набора параметров (96) доля НП-фазы остаётся малой.

С учётом сказанного можно заключить, что приведённая модель находится в разумном согласии с измерениями.

3.6.2. Диэлектрическая проницаемость воды в двухжидкостной модели. Диэлектрическая проницаемость воды как смеси кластеров НП и ВП приближённо выражается как

$$\varepsilon(T) = c(T)\varepsilon_{LDL}(T) + [1 - c(T)]\varepsilon_{HDL}(T),$$

где ε_{LDL} и ε_{HDL} — диэлектрические проницаемости фаз с НП (см. (58)) и с ВП соответственно,

$$\varepsilon_{LDL}(T) = \varepsilon_0(T), \quad \varepsilon_{HDL} = \varepsilon_\infty + \frac{2\pi n_0 d_0^2}{9T} (\varepsilon_\infty + 2)^2.$$

Здесь учтено, что ВП-фаза является паразелектриком, поэтому выражение для ε_{HDL} может быть найдено из модели Дебая–Онзагера [191]:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_\infty c(T)f(\tau) + [1 - c(T)] \frac{2\pi n_0 d_0^2}{9T} (\varepsilon_\infty + 2)^2. \quad (97)$$

Результаты измерений и предсказания теории, соответствующие набору параметров модели (95), $\varepsilon_\infty = 4,7$ и $T_c = T_c^{\exp} = 236$ К, представлены на рис. 8. Значение T_c^{\exp} взято из [16, 41, 42]. При температурах выше точки перехода, $T > T_c$, T_w^0 , наша модель хорошо согласуется с опытами [16, 41, 42]. Вследствие быстрого убывания доли НП-фазы с возрастанием температуры (см. рис. 7) температурная зависимость диэлектрической постоянной при $T > T_c$ имеет более сильно выраженное сингулярное поведение, чем предсказанное простой однокомпонентной моделью жидкости (58) из [30]. Таким образом, учёт двухжидкостной природы воды существенно улучшает согласие теории с измерениями.

Причину различия при $T < T_c$ между данными опытов с MCM-41 и предсказаниями представленной здесь двухжидкостной модели можно усмотреть в следующем обстоятельстве. Согласно изложенному в разделах 3.1–3.5 и выше в этом разделе температура T_c зависит от размеров и формы сегнетоэлектрических кластеров в НП-фазе. По этой причине по мере снижения температуры мы можем иметь дело с "непрерывной последовательностью" СФП в НП-кластерах. Это и приводит к большим наблюдаемым значениям $\varepsilon(T)$ при $T < T_c$.

Итак, согласно предсказаниям представленной здесь модели, СФП в НП-компоненте приводят к сильному

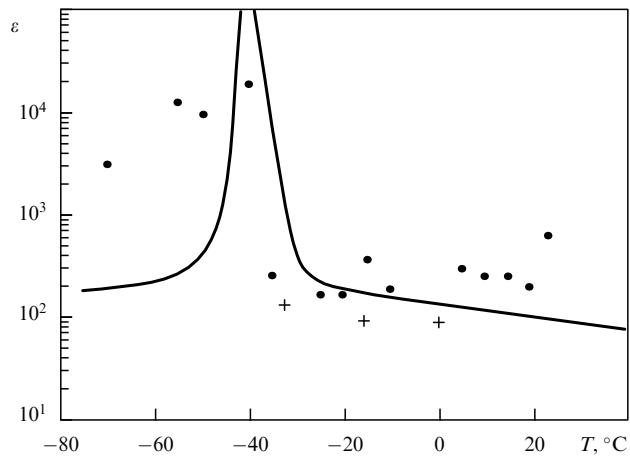


Рис. 8. Диэлектрическая постоянная трёхмерной воды как функция температуры. Сплошная кривая — значения ε , полученные в рамках двухжидкостной модели по формуле (97) при параметрах (95), кружки соответствуют результатам эксперимента с пористым материалом MCM-41 [15, 41], кресты — результатам измерений [33].

увеличению диэлектрической постоянной в окрестности T_c . Вместе с тем уравнение (84) показывает, что при малых давлениях в окрестности СФП, т.е. при $|\tau| \ll 1$, вклад диполь–дипольного взаимодействия в энергию Гиббса жидкости мал, $|\Delta G_{\text{pol}}| \ll |\Delta G_{\text{lat}}|$. Таким образом, СФП при $T \approx T_c$ происходит как бы на фоне более "сильного" перехода жидкость–жидкость, вызванного перестройками в решётке. Соответственно, влияние СФП на свойства воды при температурах около кривой Видома и выше её на первый взгляд кажется пренебрежимо малым. В этом случае кривая СФП может выглядеть как линия KF на рис. 5. Более естественной выглядит другая точка зрения. Как показано в разделе 3.2, вблизи СФП поляризационная степень свободы жидкости "ослабляется". В результате возрастают флуктуации поляризации, которые в свою очередь порождают флуктуации плотности. Усиленные флуктуации как раз и являются основной характерной особенностью области в (p, T) -плоскости, прилегающей к линии Видома. Таким образом, можно предположить, что СФП является одной из причин, а может быть и главной, появления линии Видома в воде. В таком случае линии KF и KW (см. рис. 5) должны совпадать.

3.7. Обсуждение результатов

Один из наиболее важных с практической точки зрения и интересных примеров полярной жидкости представляет собой вода. Высокая плотность воды, значительная величина дипольных моментов её молекул и тетраэдрическая геометрия электронных орбиталей являются главными причинами сложности фазовой диаграммы и "аномальных" свойств воды [3–8, 10]. Ясное понимание того, как жидкость ведёт себя под действием внешнего электрического поля, чрезвычайно важно для многих приложений вычислительной химии, биофизики, при разработке новых лекарственных препаратов [12, 192] и т.п. Задача о температурной зависимости диэлектрической постоянной, роли флуктуаций и возможности СФП в объёмной полярной жидкости является довольно старой [193], но она привлекла к себе новый интерес после обнаружения особенности термодинамических

характеристик переохлаждённой воды в по мере приближения сверху к температуре $T_\lambda \approx 228$ К [33, 35, 36] (согласно [37] $T_\lambda = 231$ К). Поведение изотермической сжимаемости, плотности, коэффициента диффузии, вязкости, статической диэлектрической постоянной ϵ_0 и некоторых других величин при приближении к T_λ похоже на сингулярное.

Фазовая диаграмма метастабильной переохлаждённой воды подробно изучалась, и для объяснения указанной λ -аномалии предложено большое число на первый взгляд различных, но, по-видимому, связанных между собой теорий. Согласно одной, довольно популярной, точке зрения, аномальное поведение термодинамических величин связано с пределом механической стабильности (спинодальной кривой), возникающим в окрестности критической точки перехода газ–жидкость [36, 161]. Ещё одно мнение, основанное на МД-расчётах, состоит в предположении, что λ -аномалии могут быть связаны с новой критической точкой, при превышении температуры которой две фазы жидкости, гексагональная и кубическая, перестают быть различимыми [123]. В работе [194] λ -аномалии объясняются свойствами сети водородных связей.

С другой стороны, хорошо известно, что сингулярность в поведении ϵ_0 является характерной особенностью СФП [89, 193, 194]. В пользу сегнетоэлектрической природы λ -аномалии свидетельствуют и результаты МД-расчётов различных модельных полярных жидкостей (см., например, [195–197]). Сегнетоэлектрическая жидкая фаза наблюдалась в модели так называемых мягких сфер со статическими дипольными моментами конечного размера, расположенным внутри сфер [195, 197–200], в моделях с твёрдыми сферами [198, 201], а также в штокмайеровской жидкости [202, 203]. По-видимому, существование сегнетоэлектрической жидкой фазы не зависит от выбора конкретной модели, поскольку эта фаза также наблюдалась в расчётах в рамках моделей жёстких сфер с точечными диполями [198, 201] или мягких сфер с диполями конечного размера [200]. К сожалению, связь СФП с λ -точкой в воде трудно с достоверностью подтвердить в моделях МД с конечным числом частиц по нескольким причинам. Прежде всего, вследствие дальнодействующего характера диполь–дипольных взаимодействий между молекулами моделируемая жидкость стремится к образованию сильнокоррелированных доменов, и её рассчитанные свойства сильно зависят от граничных условий в любой системе разумного размера [197]. Из-за низких температур релаксационные процессы очень длительны [204]. Это приводит к необходимости расчёта больших и сильно взаимодействующих молекулярных систем в течение очень длительного времени, что может поставить под сомнение достоверность получаемых выводов.

Приближение среднего поля, положенное в основу ВМПЖ, позволяет объяснить некоторые особенности, наблюдавшиеся в переохлаждённой воде [33, 35–37]. Величина "газового параметра" z , введённого в разделе 3.2, не слишком велика для воды, т.е. наш подход, основанный на теории среднего поля, не способен объяснить в деталях результаты измерений или МД-расчётов. Однако основной вывод о существовании СФП, полученный в приближении среднего поля, подтверждается более строгим расчётом свободной энергии ПЖВС по методу кольцевых диаграмм. Оценки (29) для T_c и (44) для ди-

электрической постоянной находятся в разумном согласии с опытами. Тем не менее вычисление таких величин, как критические индексы вблизи точки СФП, требует применения полной теории, содержащей описание формирования сети короткодействующих водородных связей [34, 194, 205], а также масштабно-инвариантных флуктуаций параметра порядка $s(r)$ вблизи фазового перехода [69]. Так или иначе диполь–дипольное взаимодействие молекул и вызываемые им проявления дальнодействия играют ключевую роль в объяснении аномального поведения переохлаждённой воды и взаимодействий тел в жидкостях средах [29, 58].

Расходимость наблюдаемой величины $\epsilon_0(T)$ в объёмной переохлаждённой воде непосредственно указывает на СФП [89, 193], поэтому удивительно, что это обстоятельство не было до конца осознано и признано авторами [33]. Последнее обусловлено, на наш взгляд, двумя причинами. Во-первых, температуру СФП T_c в указанных опытах не удалось достигнуть из-за быстрой объёмной нуклеации. В опытах [33] объёмную воду удалось охладить до температуры -35°C , т.е. до точки перехода оставалось преодолеть всего несколько градусов. Во-вторых, слабость наблюдаемого сингулярного поведения $\epsilon_0 \propto |\tau|^{-\alpha}$, где $\alpha = 0,13$, заставила авторов [33] отбросить предположение об СФП в λ -точке, поскольку, согласно [89, 193] и уравнению (44), в приближении среднего поля должно быть $\alpha = 1$.

Более сильное охлаждение воды и непосредственное наблюдение СФП при $T_c^{\text{exp}} \approx -38^\circ\text{C}$ стали возможными с применением мезопористых материалов [15, 16, 41, 42]. В разделах 3.1–3.6 приведены доводы о малости отличия микроскопической структуры воды, заключённой в мезопорах использованного для измерений материала МСМ-41, от жидкостей в больших объёмах. С учётом этого обстоятельства можно утверждать, что измерения [15, 16, 41, 42] указывают на реальность СФП в объёмной жидкой воде, что подтверждает теоретические доводы [29–31].

В непосредственной близости к точке фазового перехода необходимо учесть флуктуации параметра порядка. При $|\tau| \ll 1$ флуктуации поляризации $s(r)$ являются "бессиловыми" и, как следствие, масштабно-инвариантными, поскольку корреляционный радиус дипольных моментов молекул L_T в точке СФП обращается в бесконечность. Соответствующий анализ на основе теории [77] даёт для приведённого выше критического индекса $\alpha \approx 1 + (4 - d)/6 = 7/6 \approx 1,2$, где $d = 3$ — число пространственных измерений. То есть в согласии с рис. 3 сингулярность оказывается более сильной, чем предсказываемая теорией среднего поля. Отметим, впрочем, что, хотя число экспериментальных точек довольно мало, расходимость ϵ_0 в опытах [15, 16, 41, 42] выглядит ещё более сильной. Это не должно удивлять, поскольку ВМПЖ является чрезмерно упрощённой моделью.

Усовершенствовать описание удаётся, если учесть различные микроскопические состояния жидкой воды, такие как гексагональная и кубическая структуры. Если связать СФП с единственной структурой — кубической, то критическое поведение диэлектрической постоянной становится гораздо более резким за счёт сильной температурной зависимости доли этого компонента воды [147].

Возникает естественный вопрос: почему в [33] сингулярность в $\epsilon_0(T)$ слабая, а в [15, 16, 41, 42] — сильная

(наблюдался скачок примерно в 200 раз)? По этому поводу можно высказать несколько предположений.

1. Вполне вероятно, что в [33] в основном измерялся третий член в уравнении (97), в то время как для наблюдения СФП, описываемого вторым членом, температура должна быть понижена ещё на несколько градусов, что и было сделано в [15, 16, 41, 42]. Иногда высказывается мнение (см., например, [92]), что сегнетоэлектрическое состояние воды, наблюдающееся в капиллярах, связано с тем, что ориентация молекул воды навязывается силами, действующими на молекулы со стороны стенок. Этот вопрос далеко не однозначен, поскольку, как отмечалось в разделе 3.1, ряд достаточно реалистических МД-расчётов предсказывает существование СФП даже в объёмной воде. Кроме того, как показано в разделе 3.1, роль деполяризующего поля \mathbf{E}_p в порах гораздо менее существенна, чем в объёмной воде, что и делает возможным СФП в поровой воде.

2. Наконец, что выглядит наиболее правдоподобным, причина имеющегося рассогласования между данными опытов с порами и [33] может заключаться в отличии кинетики образования сегнетоэлектрической фазы в порах от кинетики её образования в объёме, а именно, за малое время замерзания объёмной жидкости доменная структура, в которой отсутствует деполяризующее поле (см. [66, § 44]), не успевает образоваться. В этом случае сегнетоэлектрическое состояние в жидкой объёмной воде может оказаться вообще принципиально недостижимым. Вопрос могут разрешить опыты на микробразцах воды, например, в постановке, подобной применённой в [40].

4. Проявления дипольного дальнодействия на поверхностях раздела полярной жидкости с водородными связями с погруженными телами

Обсудим свойства ПЖВС в слое, прилегающем к поверхности погруженного в неё тела. Явления, о которых пойдёт речь, происходят при условии $A > 0$. Согласно (31) и (32) это означает, что объём жидкости находится в паразелектрическом состоянии. Будем считать, что $\epsilon_0 \gg \epsilon_\infty$, поэтому можно применить упрощённое описание свойств объёмной ПЖВС из раздела 2.5.

4.1. Классификация видов поверхностей по типу смачиваемости

4.1.1. Феноменология взаимодействия жидкости с поверхностью погруженных тел. С учётом взаимодействия с поверхностью тела свободная энергия ПЖВС выражается как

$$G[\mathbf{s}(\mathbf{r})] = G_{\text{bulk}} + G_s, \quad (98)$$

где G_{bulk} — вклад в энергию системы от объёмной жидкости (47), G_s — свободная энергия приповерхностного слоя жидкости, соприкасающейся с телами либо с вакуумом или воздухом.

Рассмотрим слой молекул воды, непосредственно прилегающий к поверхности Γ погруженного тела. В наиболее общем виде интересующее нас слагаемое в энергии G_s , зависящее от поляризации жидкости, выражается следующим образом:

$$G_s = \frac{1}{2} \sqrt{C} P_0^2 \int_{\Gamma} df Q(s^2, \cos \varphi). \quad (99)$$

Здесь и далее df — элемент площади на поверхности Γ , φ — угол между вектором \mathbf{s} и единичной нормалью \mathbf{n} к поверхности, направленной в воду. В (99) учтено, что, по определению вектора поляризации (1), поверхностные неоднородности мезоскопического масштаба усредняются. По этой причине практически все поверхности или достаточно большие, макроскопические, участки на них могут рассматриваться как однородные и изотропные. Конкретный вид функции Q , который зависит от свойств жидкости и поверхности тела, может быть получен из сравнения предсказаний ВМПЖ с данными опытов или результатами МД-расчётов.

Перпендикулярная и касательная к поверхности составляющие вектора поляризации имеют вид соответственно $s_{\perp} = (\mathbf{n}\mathbf{s}) = s \cos \varphi$ и $\mathbf{s}_{\parallel} = \mathbf{s} - s_{\perp}\mathbf{n}$. В (99) имеется два независимых параметра: s^2 и $\cos \varphi$. Вместо них можно использовать равнозначные величины s_{\parallel}^2 и s_{\perp} , т.е. в (99) подставить $Q(s_{\parallel}^2, s_{\perp})$. Часто тело несёт некомпенсированные сторонние заряды или на его поверхности присутствуют полярные группы. В последнем случае поверхность тела представляет собой двойной слой, конденсатор, внутрь которого частично проникают молекулы жидкости. В обоих случаях в приповерхностном слое толщиной порядка диаметра молекулы жидкости, $d_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,3$ нм, имеется электрическое поле E_e^{Γ} . По этой причине энергия слоя изменяется при изменении знака s_{\perp} , т.е. вообще говоря, $Q(s_{\parallel}^2, s_{\perp}) \neq Q(s_{\parallel}^2, -s_{\perp})$.

Если поляризация на границе достаточно мала, $s \ll 1$, то с учётом сказанного поверхностный вклад, определяемый уравнением (99), можно дополнительно упростить:

$$G_s = G_s^0 - P_0 d_{\text{H}_2\text{O}} \int_{\Gamma} df E_e^{\Gamma} s_{\perp}, \quad (100)$$

$$G_s^0 = -\frac{1}{2} \sqrt{C} P_0^2 \int_{\Gamma} df (\alpha_0 s_{\parallel}^2 + \beta_0 s_{\perp}^2). \quad (101)$$

Здесь G_s^0 — вклад в энергию приповерхностного слоя, определяемый наличием или отсутствием водородных связей молекул ПЖВС с поверхностью, а также электростатическим взаимодействием диполей с поверхностью (см. раздел 5.2), α_0 и β_0 — безразмерные материальные постоянные, характеризующие взаимодействие между молекулами воды и конкретной поверхностью при данной температуре. Перекрёстное слагаемое в (101), пропорциональное произведению $s_{\parallel} s_{\perp}$, отсутствует ввиду указанной изотропии поверхности на мезомасштабах.

Уравнение (101) приближённо задаёт энергию Гиббса приповерхностного слоя молекул в их наиболее выгодном состоянии по сравнению с невыгодным, метастабильным, энергией которого принимается за нуль. Так, вблизи гидрофобной поверхности при невыгодной ориентации молекула теряет две или три водородные связи, а в выгодном — одну [24, 25]. Таким образом, параметр α_0 определяется главным образом водородными связями. Отсюда можно оценить α_0 для воды. Энергия одной водородной связи составляет $E_H \sim 5$ ккал моль⁻¹. Одна молекула занимает на поверхности площадь $d_{\text{H}_2\text{O}}^2 \sim 0,1$ нм². Следовательно, для границы с вакуумом при комнатной температуре

$$\alpha_0 \sim \frac{2E_H}{\sqrt{C} P_0^2 d_{\text{H}_2\text{O}}^2} \sim 3-5. \quad (102)$$

Как показано в разделе 5.2, при тех же условиях $\beta_0 \sim \alpha_0$. В отличие от слагаемого с α_0 , слагаемое с β_0 в (101) имеет чисто электростатическую природу.

В предельном случае, когда поверхность полностью покрыта полярными группами, $E_e^\Gamma \sim P_0$, отношение первого слагаемого в правой части (100) к последнему составляет $\sim \beta_0 \sqrt{C}/d_{\text{H}_2\text{O}} \sim 5 \gg 1$ (хотя бывают исключения). По этой причине для поверхностной энергии далее будем в основном пользоваться выражением (101).

Если функции Q и $V(s^2)$ известны, то минимизация полной свободной энергии (98) по независимой переменной $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ приводит к уравнению Эйлера в объёме жидкости, $\delta G/\delta s = 0$, и одновременно даёт граничные условия для векторного поля $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ на поверхности. В частности, минимизация (98) по $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ даёт помимо (40) граничное условие

$$\left(\sqrt{C} \frac{\partial s_x}{\partial n} + \sum_\beta Q_{x\beta} s_\beta \right)_\Gamma = 0, \quad (103)$$

где

$$Q_{x\beta} = \alpha_0 \delta_{x\beta} + (\alpha_0 - \beta_0) n_x n_\beta.$$

4.1.2. Плоская однородная поверхность. Упрощённый вид (101) энергии слоя ПЖВС, граничащего с поверхностью тела, позволяет сделать важные выводы о возможных типах поверхностей по отношению к их взаимодействию с водой.

Рассмотрим сначала случай $E_e^\Gamma = 0$.

Пусть имеется полубесконечный объём воды, находящийся в области $z > 0$ и соприкасающейся с бесконечной плоской твёрдой поверхностью, расположенной при $z = 0$. В отсутствие \mathbf{E}_e полное поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}_p = (0, 0, -4\pi P_0 s_z)$. Поляризация воды может быть найдена приближённо минимизацией свободной энергии (98) с использованием пробной функции вида

$$\mathbf{s} = (s_x^{(1)}, 0, s_z^{(1)}) \exp\left(-\frac{z}{L_T}\right) + (s_x^{(2)}, 0, s_z^{(2)}) \exp\left(-\frac{z}{R_d}\right), \quad (104)$$

где $s_{x,z}^{(1,2)}$ — четыре вариационных параметра. Выбор экспонент в таком виде естествен, поскольку они являются точными решениями уравнения (40) при малой поляризации, $|\mathbf{s}| \ll 1$. Результаты вариационной оптимизации с $V(s^2)$ из (30) при $B = 1$ представлены на рис. 9. В зависимости от свойств материала поверхности, которые в рамках нашей модели полностью описываются двумя параметрами, α_0 и β_0 , обнаруживаются три совершенно разных типа решений.

Область I на плоскости (α_0, β_0) соответствует достаточно большим значениям β_0 , когда молекулы воды поляризованы перпендикулярно поверхности раздела, $|s_z^{(1,2)}| \approx 0$, что представляет собой известный признак гидрофильной поверхности. Вычисление показывает, что поляризация в объёме жидкости в этом случае экспоненциально затухает на коротком расстоянии: $s_z^{(1)} = 0$, $|s_z| \sim \exp(-z/R_d)$.

В области II молекулы воды поляризованы вдоль поверхности раздела, $|s_z^{(1,2)}|, |s_x^{(2)}| \approx 0$ и поляризация проникает в жидкость на значительно большее расстояние: $|s_x^{(1)}| \sim \exp(-z/L_T)$. Это, конечно, именно то, что и ожидается от гидрофобной поверхности [24–27]. Устойчивость такого состояния к тепловым флуктуациям доказана в разделе 4.2.3. Заметим, что граница раздела между жидкостью и вакуумом представляет собой

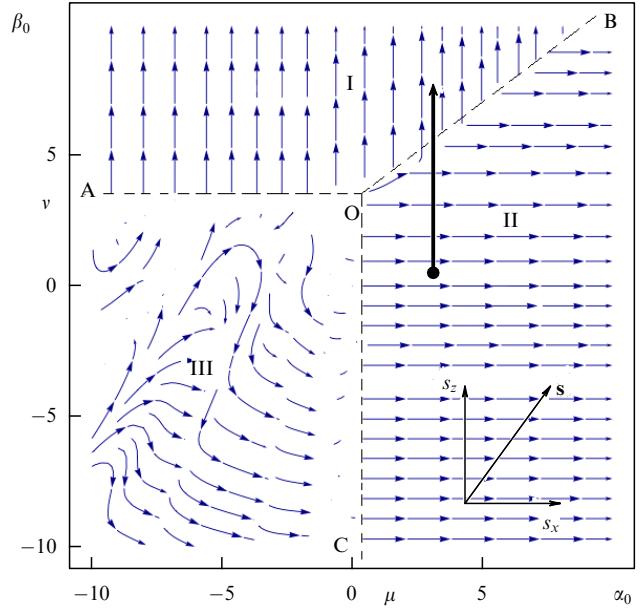


Рис. 9. Поляризация молекул воды на границе раздела ПЖВС – тело, полученная из вариационного решения (104). Линии со стрелками указывают направление поляризации (s_x, s_z) на поверхности, ось z перпендикулярна поверхности, ось x параллельна ей. Области I и II описывают гидрофильную и амфи菲尔ную поверхности соответственно. В области III из-за тепловых флуктуаций возникает ненулевая случайная поляризация, но её среднее по времени значение в любой точке равно нулю. Представлено мгновенное изображение поляризации, полученное в результате компьютерного расчёта при некоторой ненулевой температуре. Наклонной штриховой прямой ОВ изображена линия фазового перехода первого рода амфи菲尔ность \rightleftharpoons гидрофильность, разделяющая области I и II. Смысль перехода, показанного сплошной стрелкой, поясняется в тексте.

частный случай гидрофобного контакта, поскольку находящиеся на ней молекулы теряют, как минимум, одну водородную связь.

Наконец, область III соответствует отсутствию поляризации в рассматриваемом приближении среднего поля.

Границы между областями разных поляриционных состояний на диаграмме, приведённой на рис. 9, можно найти в аналитическом виде. Для этого вместо (104) используем более простую форму пробной функции: $\mathbf{s} = [s_0^I \exp(-z/L_T), 0, s_0^I \exp(-z/R_d)]$. Минимизация свободной энергии G по параметрам s_0^I и s_0^II показывает, что поверхность раздела гидрофильная, как в области I, если $\beta_0 > v = \sqrt{4\pi + A}$ при $\alpha_0 < \mu = \sqrt{A}$, а также если $\beta_0 > v + (\alpha_0 - \mu)\sqrt{\mu/v} \equiv \beta(\alpha_0)$ при $\alpha_0 > \mu$. Гидрофобному типу поверхности тела, как в области II, на рисунке соответствует часть плоскости $\alpha_0 > \mu$ при $\beta_0 < \beta(\alpha_0)$, т.е. расположенная ниже линии ОВ и справа от линии ОС. Свободная энергия как функция поляризации имеет два локальных минимума: $G^I = -S_\Gamma P_0^2 \sqrt{Cv} (\beta_0 - v)^2 / (4B)$ в области I и $G^{II} = -S_\Gamma P_0^2 \sqrt{C\mu} (\alpha_0 - \mu)^2 / (4B)$ в области II. Здесь S_Γ — площадь поверхности. Соответствующие величины поляризации:

$$s_0^I = \sqrt{\frac{v(\beta_0 - v)}{B}}, \quad s_0^{II} = \sqrt{\frac{\mu(\alpha_0 - \mu)}{B}}.$$

Можно взять ещё более точные пробные функции. Ранее они содержали экспоненты $\exp(-z/L_T)$ и

$\exp(-z/R_d)$ с фиксированными характерными пространственными масштабами L_T и R_d . С целью уточнения расчёта эти масштабы можно также выбрать в качестве дополнительных варьируемых параметров. Все приведённые результаты при этом изменяются незначительно, в пределах погрешности ВМПЖ. Так, например, новые масштабы оказываются близкими к L_T и R_d при увеличении параметров α_0 и β_0 вплоть до значений, при которых поляризация становится существенной, $s \sim 1$.

На показанной на рис. 9 линии ОВ, определённой уравнением $\beta_0 = \beta(x_0)$, выполняется условие равновесия $G^I = G^{II}$. В "гидрофобной" и "гидрофильтрной" областях II и I $G^{II} < G^I$ и $G^{II} > G^I$ соответственно. Таким образом, на линии ОВ происходит фазовый переход первого рода. Поскольку $G \propto S_\Gamma$, для больших поверхностей этот переход является резким и происходит сразу при пересечении ОВ. Это обстоятельство объясняет, например, опыт [206], в котором было сообщено об изменении угла смачивания воды после удаления с поверхности металлооксида TiO_2 ультрафиолетовым излучением гидрофобного гексана, причём угол смачивания изменялся скачком с увеличением дозы излучения. Следовательно, появляющиеся на поверхности по мере удаления гексана химически адсорбированные ионы O_2^- , O^- [207] и дипольные гидроксильные группы [208] изменяют смачивающие свойства поверхности, увеличивая β_0 до значения, достаточного для пересечения границы областей I и II, как показано стрелкой на рис. 9.

Таким образом, в рамках ВМПЖ вектор поляризации \mathbf{s} приповерхностного слоя, т.е. его среднее по времени значение в любой точке поверхности, может быть равен нулю ("нейтральная поверхность", принадлежащая области III), направлен перпендикулярно ей (гидрофильтрная поверхность, относящаяся к области I) или параллельно (гидрофобная поверхность — область II). Случаев, когда угол φ между этим вектором и нормалью находится в промежутке $(0, \pi/2)$, на больших поверхностях не бывает (речь здесь идёт, конечно, об однородных поверхностях, $\alpha_0(\mathbf{r}) = \text{const}$, $\beta_0(\mathbf{r}) = \text{const}$). Модуль вектора поляризации у поверхности в случаях I и II может принимать любое значение в пределах $0 < s < 1$. В случае II такую поверхность можно было бы назвать частично гидрофобной, сохраняя за поверхностью в случае $s \approx 1$ название гидрофобной. Более употребительно название, которое будем применять далее: амфи菲尔ная поверхность. В общем случае для такой поверхности поляризация жидкости имеет вид $\mathbf{s} = \mathbf{s}_\parallel \exp(-z/L_T)$, где $\mathbf{s}_\parallel = [s_x(x, y), s_y(x, y), 0]$ — чисто двумерный вектор поляризации.

Обычно смачивающие свойства поверхностей характеризуют одним параметром — углом смачивания. Такое описание является неполным, что согласуется с выводами, полученными в МД-расчётах (см., например, [209]). Как показано в этом разделе, в действительности полное описание с хорошей точностью определяется двумя параметрами, α_0 и β_0 (при более точном описании следовало бы добавить третий параметр, а именно, E_e^Γ), зависящими от температуры. Каждой поверхности при определённой температуре соответствует точка на плоскости (α_0, β_0) . При изменении температуры или каких-либо других внешних параметров эта точка описывает определённую траекторию в указанной плоскости.

Кратко обсудим случай $E_e^\Gamma \neq 0$. Повторяя проведённый выше расчёт, заключаем, что теперь, так же как и при

$E_e^\Gamma = 0$, жидкость на границе с большими однородными поверхностями может иметь только три типа поляризации, I, II и III, и они не могут существовать одновременно. То есть по-прежнему остаётся качественно верной диаграмма, представленная на рис. 9, однако границы ОА, ОВ и ОС между различными типами смачиваемости становятся криволинейными. При изменении E_e^Γ они движутся, поэтому возможно и другое объяснение опытов [206]. Вследствие удаления гексана вода начинает соприкасаться с полярной поверхностью TiO_2 . При этом возникает возрастающее поле E_e^Γ , что вызывает движение линии ОВ фазового перехода амфи菲尔ность \rightleftharpoons гидрофильтрность. В результате точка на диаграмме, отмеченная тёмным кружком, остаётся неподвижной, а сама линия движется и пересекает эту точку, что приводит к изменению свойства смачиваемости поверхности.

4.1.3. Искривлённая однородная поверхность.

До сих пор речь шла о плоских поверхностях. Представляет интерес рассмотреть вопрос о влиянии кривизны поверхности погруженного тела на созданную им поляризацию жидкости.

Рассмотрим тело в виде цилиндра радиусом R_0 и высотой $H_0 \gg R_0$. Как и в разделе 4.1.2, пробную функцию выбираем в виде решения линеаризованного уравнения (40): $\mathbf{s} = a\hat{\phi}K_1(r/L_T) + b\hat{\mathbf{r}}K_1(r/R_d) + c\hat{\mathbf{z}}K_0(r/L_T)$. Здесь a, b, c — вариационные параметры, $\hat{\phi}, \hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{z}}$ — единичные базисные векторы цилиндрической системы координат, K_n — функции Макдональда. Расчёт, аналогичный приведённому для плоской поверхности, показывает, что рис. 9 остаётся качественно верным и для искривлённой поверхности. Поляризация, направленная вдоль $\hat{\phi}$, которую будем называть φ -поляризацией, является бессиловой, т.е. для неё плотность поляризационных зарядов равна нулю (рис. 10а). На концах z -поляризованного цилиндра имеются равные по абсолютной величине и противоположные по знаку поляризационные заряды (рис. 10б). Далее будет показано, что энергия электрического поля, созданного этими зарядами, для типичных биологических тел незначительна, $\sim 50 - 100$ К $\ll T$, поэтому z -поляризацию для таких тел приближённо можно тоже считать бессиловой. Напротив, r -поляризация — силовая.

В разделе 4.1.2 показано, что для плоской поверхности в случае I поляризация исчезает при уменьшении параметра β_0 до величины $\beta_0^{\text{cr}} = v$, а в случае II — до $\alpha_0^{\text{cr}} = \mu$. В случае искривлённой цилиндрической поверхности для φ -поляризации, r -поляризации и z -поляризации критические величины параметров, при которых поляризация исчезает, следующие: $\alpha_\varphi^{\text{cr}} = \mu g(x_0)$, $\beta_r^{\text{cr}} = vg(R_0/R_d)$ и $\alpha_z^{\text{cr}} = \mu p(x_0)$. Здесь $x_0 = R_0/L_T$, $g(x) = -K'_1(x)/K_1(x)$, $p(x) = -K'_0(x)/K_0(x)$. График функции $g(x)$ приведён на рис. 11, а график $p(x)$ выглядит подобным образом и довольно мало от него отличается. Из рисунка 11 видно, что с увеличением кривизны поверхности поляризация уменьшается и наконец исчезает. Поясним этот вывод на примере φ -поляризации. Поскольку $s \ll 1$ при $\alpha_0 \approx \alpha_\varphi^{\text{cr}}$, то из (30), (47) и (101) получаем выражение для свободной энергии в форме Ландау: $G/S_\Gamma \propto -\Delta\alpha_\varphi a^2 + C_0 a^4$, где $\Delta\alpha_\varphi = \alpha_0 - \mu g(x_0)$, $C_0 \propto B$ — положительное число. Видно, что поляризация имеется при $\alpha_0 > \alpha_\varphi^{\text{cr}}$ и исчезает при $\alpha_0 < \alpha_\varphi^{\text{cr}}$, что, согласно (102) и рис. 11, происходит при $R_0 \lesssim 0,15$ нм.

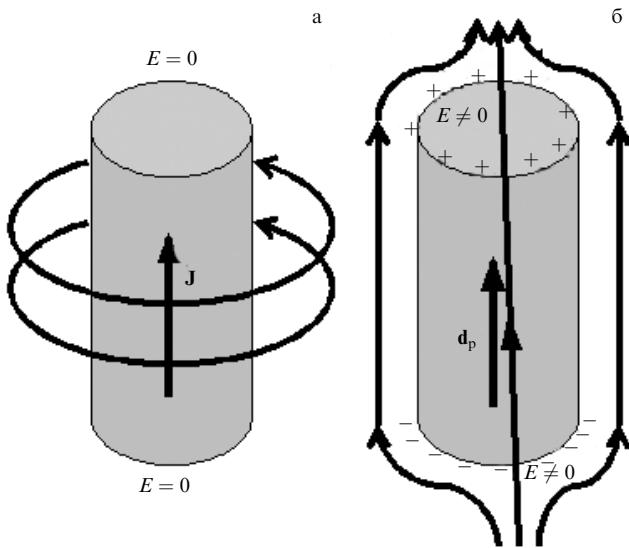


Рис. 10. Поляризация жидкости вблизи цилиндрической гидрофобной поверхности: бессиловая (а) и силовая (б) конфигурации. Знаками плюс и минус показаны области сосредоточения поляризационных зарядов, одинаковых по абсолютной величине, но противоположных по знаку. Смысл векторов \mathbf{J} и \mathbf{d}_p поясняется в разделе 5.

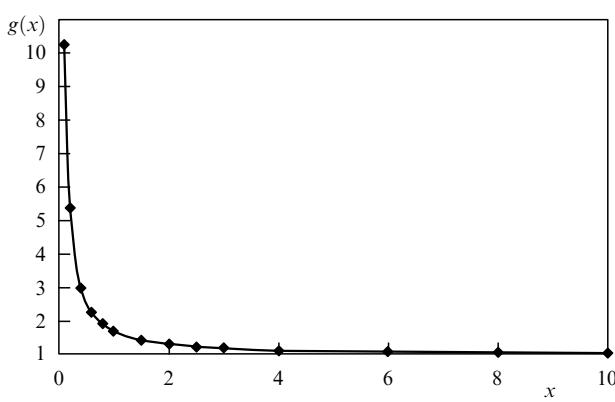


Рис. 11. График функции $g(x)$, отражающий зависимость критических параметров самопроизвольного появления поляризации у поверхности цилиндра, погруженного в ПЖВС.

Диаметр такого цилиндра примерно равен размеру молекулы воды.

В случае φ -поляризации формулы для поляризации и свободной энергии, определяемой энтропийным вкладом и деформацией водородных связей, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} s(r) &= s_0 \frac{K_1(r/L_T)}{K_1(x_0)}, & G_\varphi^{\text{II}} &= -\pi P_0^2 C H_0 \frac{x_0^2 K_1^4(x_0) \Delta \alpha_\varphi^2}{8 B J_\varphi}, \\ s_0^2 &= \frac{x_0 K_1^4(x_0) \mu \Delta \alpha_\varphi}{4 B J_\varphi}, & J_\varphi &= \int_{x_0}^{\infty} dx x K_1^4(x). \end{aligned} \quad (105)$$

Аналогичные формулы для z -поляризации получаются из (105) после замены $K_1 \rightarrow K_0$ и $\Delta \alpha_\varphi \rightarrow \Delta \alpha_z = \alpha_0 - \nu p(x_0)$. Отсюда следует вывод, что для типичных биологических тел $G_\varphi^{\text{II}} < G_z^{\text{II}}$, причём разность $G_\varphi^{\text{II}} - G_z^{\text{II}}$ слабо зависит от радиуса цилиндра R_0 :

$$G_\varphi^{\text{II}} - G_z^{\text{II}} \approx -\frac{3\pi P_0^2 C H_0 \Delta \alpha_\varphi}{4B} \sim 0,5 H_0 [\text{эВ}] \gg T, \quad (106)$$

где H_0 измеряется в нанометрах. Этот результат несложно получить из рассмотрения предельного случая $R_0 \gg L_T$. При $R_0 \lesssim L_T$ результат (106) подтверждается численным расчётом. Отсюда видно, что φ -поляризация энергетически значительно более выгодна по сравнению с z -поляризацией. По этой причине в отсутствие на теле зарядов и полярных групп z -поляризованные тела в природе должны встречаться редко.

4.2. Сегнетоэлектрический фазовый переход на поверхностях раздела полярной жидкости с водородными связями с амфи菲尔льными телами

Напомним, что амфи菲尔льная поверхность относится к типу II. Вектор поляризации ПЖВС вблизи этой поверхности параллелен ей и его модуль находится в интервале $0 < s \lesssim 1$.

4.2.1. Свободная энергия приповерхностного слоя. Полагая $\mathbf{E}_e = 0$, проведём строгий расчёт свободной энергии жидкости, граничащей с амфи菲尔льной поверхностью, считая последнюю плоской и бесконечной. В этом случае для исчезающей на бесконечности поляризации после интегрирований по частям предпоследний член в (47) представим как

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \int d^3r \mathbf{P}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_p(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \int d^3r \rho_p \varphi_p = \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho_p(\mathbf{r}) \rho_p(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (107)$$

Далее речь пойдёт в основном о масштабах

$$R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \gg L_T, \quad (108)$$

поэтому с учётом результатов раздела 4.1.2, проводя интегрирование по координатам z и z' , приведём (107) к следующему виду:

$$\approx \frac{1}{2} L_T^2 \int df df' \frac{\rho_p(\mathbf{r}) \rho_p(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{2} D \int df df' \frac{(\nabla \mathbf{s})_{\mathbf{r}} (\nabla \mathbf{s})_{\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Здесь и далее $D = L_T^2 P_0^2$, $\mathbf{r} = (x, y)$ и $\mathbf{r}' = \mathbf{r} = (x', y')$ — двумерные векторы, лежащие в плоскости поверхности.

Для свободной энергии получаем

$$\begin{aligned} G[\mathbf{s}(\mathbf{r})] &= \frac{1}{2} M \sum_{\alpha, \beta=x, y} \int df \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} + \\ &+ \frac{1}{2} D \int df df' \frac{(\nabla \mathbf{s})_{\mathbf{r}} (\nabla \mathbf{s})_{\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + R_0 \int df (s^2 - s_0^2)^2, \end{aligned} \quad (109)$$

где введены параметры $M = P_0^2 CL_T/2$, $R_0 = P_0^2 BL_T/4$ и $s_0^2 = \mu(\alpha_0 - \mu)/B$. Последний член учитывает результаты раздела 4.1.2.

4.2.2. Случай $D = 0$. Топологический фазовый переход Березинского – Костерлица – Таулеса на амфи菲尔льной поверхности. Приведём относящиеся к случаю $D = 0$ сведения из [210–213], необходимые для дальнейшего исследования явлений, описываемых свободной энергией (109).

Из (109) видно, что $G[\mathbf{s}(\mathbf{r})] = \min$ для сегнетоэлектрического состояния слоя: $\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \text{const}$, где $s = |\mathbf{s}(\mathbf{r})| = s_0$. В случае $D = 0$ это состояние неустойчиво к длинновол-

новым тепловым флюктуациям с $s \approx s_0$, при исследовании которых можно положить $\mathbf{s}(\mathbf{r}) = s_0 \mathbf{S}(\mathbf{r})$, где $\mathbf{S}(\mathbf{r}) = (\cos \theta, \sin \theta)$, $\theta = \theta(\mathbf{r})$. Тогда получаем классическую XY -модель [214]:

$$\begin{aligned} G[\theta(\mathbf{r})] &= \frac{I}{2} \int d\mathbf{f} (\nabla \theta)^2 = \frac{I}{2} \sum_{\mathbf{k}} k^2 |\theta_{\mathbf{k}}|^2 = \\ &= I \sum_{\mathbf{k} (k_y > 0)} k^2 [(\theta'_{\mathbf{k}})^2 + (\theta''_{\mathbf{k}})^2], \end{aligned} \quad (110)$$

где $I = Ms_0^2$, $\theta_{\mathbf{k}} = \int d\mathbf{f} \theta(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) / \sqrt{S_T}$, $\theta'_{\mathbf{k}} = \operatorname{Re} \theta_{\mathbf{k}}$, $\theta''_{\mathbf{k}} = \operatorname{Im} \theta_{\mathbf{k}}$.

Из (110) следует, что распределение по фурье-компонентам угла θ имеет вид

$$dW \propto \prod_{\mathbf{k} (k_y > 0)} d\theta'_{\mathbf{k}} d\theta''_{\mathbf{k}} \exp \left\{ -\frac{Ik^2}{T} [(\theta'_{\mathbf{k}})^2 + (\theta''_{\mathbf{k}})^2] \right\},$$

поэтому $\langle \theta_{\mathbf{k}} \theta_{\mathbf{k}'} \rangle = \langle |\theta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle \delta_{\mathbf{k}', -\mathbf{k}}$, где $\langle |\theta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = 2 \langle (\theta'_{\mathbf{k}})^2 \rangle = T/(Ik^2)$. Отсюда для корреляционной функции углов в разных точках получаем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}(\mathbf{r}) \mathbf{S}(\mathbf{r}') \rangle &= \langle \cos \Delta \theta \rangle = \\ &= \exp \left[-\frac{1}{2} \langle (\Delta \theta)^2 \rangle \right] = \left(\frac{R}{L_T} \right)^{-T/(2\pi I)}. \end{aligned} \quad (111)$$

Здесь $\Delta \theta = \theta(\mathbf{r}) - \theta(\mathbf{r}')$, $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ и учтено соотношение

$$\begin{aligned} \langle (\Delta \theta)^2 \rangle &= \frac{2T}{S_T} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1 - \cos(k\mathbf{R})}{Ik^2} = \\ &= \frac{T}{\pi I} \int_0^{k_{\max}} \frac{dk}{k} (1 - J_0(kR)) \approx \frac{T}{\pi I} \ln \left(\frac{R}{L_T} \right), \end{aligned} \quad (112)$$

справедливое при $R \gg L_T$. Принято также во внимание, что $\Delta \theta$ является случайной гауссовой переменной. Кроме того, наше описание слоя верно только при условии (108), что соответствует $k_{\max} \ll 1/L_T$, поэтому в качестве верхнего предела интегрирования выбрано $k_{\max} \sim 1/L_T$.

Из (111) видно, что, как и в теории сверхтекучести двумерного бозе-газа [215, 216], при $D = 0$ корреляции нашего параметра порядка $\langle \mathbf{s}(\mathbf{r}) \mathbf{s}(\mathbf{r}') \rangle \approx s_0^2 \langle \mathbf{S}(\mathbf{r}) \mathbf{S}(\mathbf{r}') \rangle$ при низких температурах убывают с возрастанием R медленно, по степенному закону, поэтому дальний порядок отсутствует при любой температуре, но имеется близкий порядок. В случае бозе-газа это указывает на существование коллективного эффекта — двумерной сверхтекучести.

С возрастанием температуры появляются пары вихрь–антивихрь. Полученная в результате расчёта типичная картина поляризации, созданной такой парой на бесконечной плоской поверхности, показана на рис. 12. При обходе верхнего вихря в положительном направлении, т.е. против часовой стрелки, вектор поляризации поворачивается на угол 2π , поэтому верхний вихрь имеет топологический заряд $q = 1$. Соответственно, заряд нижнего вихря $q = -1$. Вообще, топологический заряд внутри произвольного замкнутого двумерного контура C определяется по формуле $Q = (2\pi)^{-1} \int_C d\theta$, где контур C обходится в положительном направлении.

Пара вихрь–антивихрь на поверхности белковоподобного тела выглядит, как показано на рис. 13.

Рассчитаем энергию пары $u(R)$ на плоской поверхности при расстоянии R между сердцевинами вихрей. Пусть

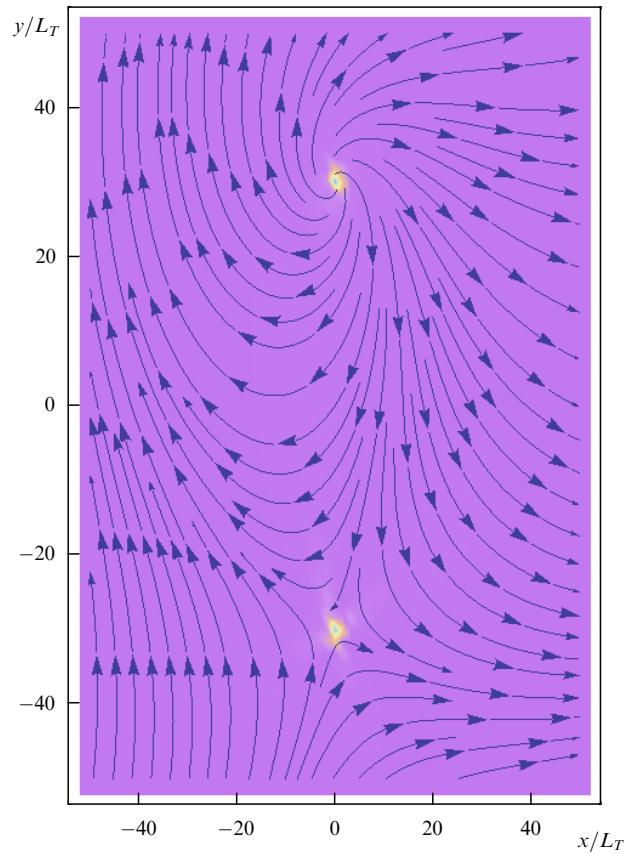


Рис. 12. Поляризация и распределение плотности полной энергии при $T = 0$, вихрь и антивихрь расположены в точках $(0, \pm 30)$. Светлые области соответствуют областям высокой плотности энергии, в которых и расположены центры вихрей. На бесконечности поляризация однородна: $\mathbf{s} = \text{const}$, $|\mathbf{s}| = 1$. Угол между осью пары и поляризацией на бесконечности равен $\pi/4$. Расчёт проведён при $D \neq 0$ (см. раздел 4.2.3).

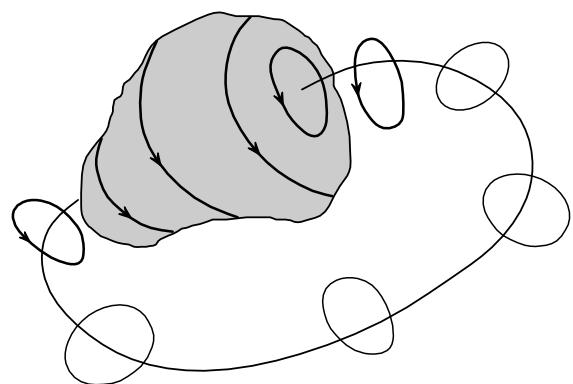


Рис. 13. Возбуждённое состояние жидкости с одной вихрь-антивихревой парой, захваченной поверхностью погруженного в жидкость гидрофобного тела.

сердцевины вихря и антивихря находятся в точках с координатами $\mathbf{r}_1 = (-R/2, 0)$ и $\mathbf{r}_2 = (R/2, 0)$ соответственно. Минимизируя энергию (110), получаем уравнение Лапласа $\Delta \theta = 0$. Его решение, справедливо везде, кроме областей внутри сердцевин вихрей, где сама приближённая формула (110) перестаёт быть справедливой,

имеет вид $\theta(\mathbf{r}) = \varphi_1 - \varphi_2$. Здесь $\varphi_{1,2}$ — углы между векторами $\mathbf{r} - \mathbf{r}_{1,2}$ и осью x соответственно. Отсюда и из (110) получаем

$$\begin{aligned} u(R) &= \frac{1}{2} IR^2 \int \frac{dx dy}{[(x + R/2)^2 + y^2][(x - R/2)^2 + y^2]} \approx \\ &\approx 2\pi I \ln \left(\frac{R}{L_T} \right). \end{aligned} \quad (113)$$

Следуя [210–213], введём в рассмотрение пары и приведём энергию (110) к виду

$$G \approx \frac{I}{2} \int df (\nabla \psi)^2 - 2\pi I \sum_{1 \leq i < j \leq 2N_p} q_i q_j \ln \left(\frac{r_{ij}}{L_T} \right). \quad (114)$$

Здесь ψ — флуктуационная часть угла θ , определяющая исчезновение корреляций с возрастанием R при низких температурах (см. (111)), $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, $i, j = 1, 2, \dots, 2N_p$ — номера вихрей, q_i — их топологические заряды, N_p — число пар. Вся поверхность топологически нейтральна: $\sum_i q_i = 0$, иначе энергия Гиббса жидкости будет пропорциональной логарифму от площади поверхности, т.е. бесконечной.

В случае бозе-газа благодаря логарифмическому притяжению между компонентами вихревой пары вихри в парах при низкой температуре остаются в связанном состоянии. Пар мало, поэтому их присутствие не разрушает указанного выше ближнего порядка по направлениям спинов. То же самое справедливо и в нашем случае. На это указывает степенная корреляционная зависимость от R (111), обусловленная тепловыми флуктуациями, вызванными первым слагаемым в (114), не содержащим особенностей, что и использовалось при выводе формулы (111). При $T > T_{\text{ВКТ}}$, где

$$T_{\text{ВКТ}} = \frac{\pi I}{2}, \quad (115)$$

термодинамически более выгодным становится существование вихрей поодиночке, а не в парам. Происходит диссоциация пар и образуется "плазма", состоящая из свободных N_p вихрей и N_p антивихрей [210–213]. Действительно, пусть на поверхности с характерным размером L имеется одиночный вихрь или антивихрь. В этом случае $\theta = \pm\varphi$, где φ — азимутальный угол (см. обозначения в разделе 2.8), поэтому $(\nabla\theta)^2 = 1/r^2$, а внутренняя энергия жидкости $U = (I/2) \int df/r^2$. Интеграл расходится при больших r , поэтому с логарифмической точностью получаем $U \approx \pi I \ln(L/L_T)$. Число способов размещения вихря на поверхности составляет $\Gamma \sim S_\Gamma / L_T^2 \sim L^2 / L_T^2$, поэтому энтропия и энергия Гельмгольца соответственно имеют вид $S = \ln(L^2/L_T^2)$, $F = U - TS = (\pi I - 2T) \ln(L/L_T)$. Видно, что образование одиночного вихря термодинамически выгодно при $T > \pi I/2$, откуда и следует формула (115). В "плазме" пар вихрей и антивихрей, возникших при $T > T_{\text{ВКТ}}$ в результате диссоциации, степенная зависимость от R (111) сменяется экспоненциальной. Происходит топологический фазовый переход второго рода Березинского–Костерлица–Таулеса (БКТ). В случае двумерного бозе-газа БКТ-переход разрушает его сверхтекучесть.

Поучительно вывести результат (115) методом, который понадобится в дальнейшем для анализа более сложного случая $D \neq 0$.

Нас интересует поведение системы при

$$T \approx T_{\text{ВКТ}}, \quad (116)$$

когда размер типичной пары велик, т.е. выполняется условие $R \gg L_T$. В этом случае в (114) можно отбросить первое слагаемое, описывающее тепловые флуктуации, что позволяет представить энергию системы в виде

$$G = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{2N_p} q_i q_j u(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_i q_i \Phi(\mathbf{r}_i). \quad (117)$$

В (117), подобно тому как это делается в классической электростатике, введён "топологический потенциал"

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\sum_j q_j u(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = -\int u(\mathbf{R}) \rho_{\text{TP}}(\mathbf{r}') d^2 \mathbf{r}'. \quad (118)$$

Здесь $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, $\rho_{\text{TP}}(\mathbf{r}) = \sum_j q_j \delta^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ — плотность топологических зарядов вихрей. Подставив в (118) выражение (113), получим

$$G = -\pi I \sum_{i \neq j} q_i q_j \ln \left(\frac{r_{ij}}{L_T} \right) = \frac{1}{2} \sum_i q_i \Phi(\mathbf{r}_i). \quad (119)$$

Потенциал $\Phi(\mathbf{r})$ из (118) удовлетворяет уравнению Пуассона, $\hat{L}_\mathbf{r} \Phi(\mathbf{r}) = -4\pi^2 I \rho_{\text{TP}}(\mathbf{r})$, где введено обозначение $\hat{L}_\mathbf{r} = \Delta_\mathbf{r}$ и использовано соотношение $\Delta_\mathbf{r} \ln(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/L_T) = 2\pi \delta^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$.

Продолжим далее следовать аналогии с электростатикой. Поскольку, согласно (117), во внешнем потенциале Φ энергия заряда q равна $G = q\Phi$, сила, действующая на заряд, имеет вид $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$, где введён аналог вектора электрического поля — "топологическое" поле $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$. Энергия пары в этом поле равна $q_+ \Phi(\mathbf{r}_+) + q_- \Phi(\mathbf{r}_-) \approx -d\mathbf{E}$. Здесь введён топологический дипольный момент пары $\mathbf{d} = q_+ \mathbf{r}_+ + q_- \mathbf{r}_- = \mathbf{r}$, где $\mathbf{r} = \mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-$.

Поместим в начало системы координат пробный заряд Q . Уравнение для потенциала $\Phi_Q(\mathbf{r})$ точечного заряда Q имеет вид

$$\hat{L}_\mathbf{r} \Phi_Q(\mathbf{r}) = -4\pi^2 I Q \delta^{(2)}(\mathbf{r}) - 4\pi^2 I \rho_{\text{TP}}(\mathbf{r}). \quad (120)$$

Присвоим парам номера $a = 1, 2, \dots, N_p$ и выделим в выражении для $\rho_{\text{TP}}(\mathbf{r})$ суммирование по парам и по зарядам в парах:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{TP}}(\mathbf{r}) &= \sum_j q_j \delta^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \\ &= \sum_a [\delta^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{a+}) - \delta^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{a-})]. \end{aligned}$$

Координата a -й пары $\mathbf{p}_a = (\mathbf{r}_+ + \mathbf{r}_-)/2$, поэтому $\mathbf{r}_{a\pm} = \mathbf{p}_a \pm \mathbf{r}_a/2$. Разлагая по малому вектору \mathbf{r}_a , получаем обычный результат: $\rho_{\text{TP}}(\mathbf{r}) = -\nabla \mathbf{P}$, где $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = -\sum_a \mathbf{d}_a \delta^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{p}_a) = n_p \langle \mathbf{d} \rangle$ — вектор поляризации газа пар вихрь–антивихрь, n_p — поверхностная плотность пар, символ $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по микроскопическому участку поверхности, содержащему большое число пар, а также усреднение по статистическому ансамблю. Заметим, что после такого усреднения топологический заряд внутри контура C ,

$$Q_{\text{TP}} = \int_C df \rho_{\text{TP}}(\mathbf{r}),$$

вообще говоря, представляет собой дробное число.

В приближении слабого поля общий вид выражения для поляризации следующий:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r}' \psi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \mathbf{E}(\mathbf{r}') = \\ &= - \int d\mathbf{r}' \psi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \nabla \Phi(\mathbf{r}').\end{aligned}\quad (121)$$

Для медленно изменяющегося поля получаем $\mathbf{P}(\mathbf{r}) \approx \chi \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\chi \nabla \Phi(\mathbf{r})$, где $\chi = \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r})$ — восприимчивость приповерхностного слоя ПЖВС,

$$\rho_{\text{TP}}(\mathbf{r}) = \chi \Delta_r \Phi_Q(\mathbf{r}). \quad (122)$$

С учётом соотношения (122) преобразуем уравнение (120):

$$\Delta_r \Phi_Q(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi^2 I Q}{1 + 4\pi^2 I \chi} \delta^{(2)}(\mathbf{r}).$$

Отсюда видно, что фазовый переход наступает при условии

$$\chi = \infty, \quad (123)$$

физический смысл которого состоит в том, что пары начинают диссоциировать и свободные заряды полностью экранируют поле пробного заряда.

При температурах, немного меньших $T_{\text{ВКТ}}$, имеется лишь небольшое число пар большого размера в состоянии, близком к диссоциации. Основная часть пар имеет малые размеры. По этой причине разделим вихревые пары на два класса: пары малого размера (малые пары — МП) и близкие к состоянию диссоциации пары большого размера (большие пары — БП). За счёт облака МП возникает экранирование поля БП, которое изменяет потенциальную энергию БП.

Вычислим сначала поляризуемость α_p одиночной МП. Энергия МП во внешнем поле \mathbf{E} равна $V(\mathbf{r}) = u(r) - \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$, где энергия пары определена формулой (113). Средний дипольный момент МП в приближении слабого поля:

$$\langle \mathbf{d} \rangle = \frac{\int d^2 r \mathbf{r} \exp(-V/T)}{\int d^2 r \exp(-V/T)} \approx \alpha_p \mathbf{E}.$$

Здесь $\alpha_p = I_3/(2T I_1)$ — поляризуемость МП. Введены интегралы вида

$$I_n = \int d^2 r r^{n-1} \exp\left(-\frac{u}{T}\right) = 2\pi \int_0^\infty dr r^n \left(\frac{r}{L_T}\right)^{-\beta}, \quad (124)$$

параметр $\beta = 2\pi I/T$. Искомая восприимчивость даётся выражением $\chi = \alpha_p n_p$.

Плотность n_p при температуре, близкой к температуре перехода, может быть вычислена из следующих соображений. При $T \approx T_{\text{ВКТ}}$ пары только начинают диссоциировать и доля БП невелика. Размер типичной пары мал, и энергия взаимодействия между вихрями остаётся неэкранированной и поэтому приблизительно равной $u(r)$. Статистическая сумма газа из N_p пар на поверхности площадью S_Γ имеет вид $z = z_1^{N_p}/N_p! \approx (z_1 e/N_p)^{N_p}$, здесь $z_1 = \int d^2 r_+ d^2 r_- \exp[-u(r)/T] = \int d^2 \rho d^2 r \exp[-u(r)/T]$, где $\rho = (\mathbf{r}_+ + \mathbf{r}_-)/2$. При этом, как обычно, во избежание парадокса Гиббса введён множитель $1/N_p!$. Минимизируя свободную энергию облака пар $F_p(N_p) = -T \ln z$, находим

$N_p = z_1$, т.е. $n_p = N_p/S_\Gamma = I_1$, поэтому

$$\chi = \frac{I_3}{2T}. \quad (125)$$

Итак, для рассматриваемого в данном разделе случая $D = 0$ получаем

$$\chi = \frac{I_3}{2T} \propto \int_0^\infty dr r^{3-\beta}. \quad (126)$$

При малых r подынтегральное выражение в (126) перестаёт быть справедливым. Однако сингулярность при таких r отсутствует, поскольку эта область соответствует слиянию сердцевин вихрей, при котором все величины остаются конечными. При больших r интеграл сходится при $3 - \beta < -1$, что соответствует $T < T_{\text{ВКТ}}$, и расходится при $T > T_{\text{ВКТ}}$, что соответствует диссоциации пар при таких температурах. При этом выражение для среднеквадратичного размера пар, пропорциональное I_3 , как и должно быть, тоже расходится.

4.2.3. Случай $D \neq 0$. Особенности БКТ-перехода в двумерном газе диполей. Явления упорядочения в двумерных спиновых системах с диполь-дипольными силами, действующими между частицами, подробно изучались в работах [217–229], где показано, что такие взаимодействия между магнитными моментами атомов приводят к устойчивости дальнего ферромагнитного порядка к тепловым флуктуациям. В нашем случае это означает, что при низких температурах слой ПЖВС, прилегающий к амфильтральной поверхности, находится в сегнетоэлектрическом состоянии $\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \text{const}$ [217, 218], где $s = s_0$, или имеет, подобно куску ненамагниченного мягкого железа, доменную структуру, состоящую из поляризованных островков-доменов (см. работы [219, 220, 222, 230], в которых изучались двумерные спиновые системы).

Докажем устойчивость сегнетоэлектрического состояния поверхности слоя ПЖВС. Для этого рассмотрим случай, когда слой ПЖВС поляризован вдоль оси x , лежащей в плоскости поверхности, как показано на рис. 14. Пусть диполи отклоняются на малые углы $\theta(\mathbf{r})$, так что $\mathbf{s}(\mathbf{r}) \approx s_0(1, \theta)$. Из (109) вместо (110) получаем

$$\begin{aligned}G[\theta(\mathbf{r})] &= \frac{I}{2} \int d\mathbf{f} (\nabla \theta)^2 + \frac{1}{2} D s_0^2 \int d\mathbf{f} d\mathbf{f}' \frac{(\theta_y)_\mathbf{f} (\theta_y)_{\mathbf{f}'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) |\theta_{\mathbf{k}}|^2,\end{aligned}\quad (127)$$

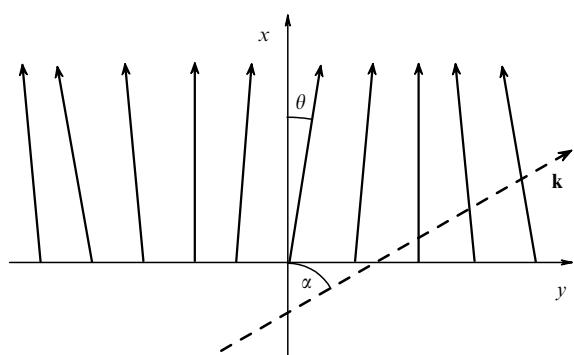


Рис. 14. Распространение сегнетоэлектрической волны с волновым вектором \mathbf{k} в приповерхностном слое воды (вид на поверхностный слой воды сверху).

где $\theta_y \equiv \partial\theta/\partial y$, $g(\mathbf{k}) = Ik^2 + 2\pi Ds_0^2 k \sin^2 \alpha$, α — угол между вектором \mathbf{k} и осью y . Отсюда следует, что среднее значение квадрата угла отклонения вектора поляризации:

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{1}{S_\Gamma} \sum_{\mathbf{k}} \langle |\theta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{T}{4\pi^2} \int_{k \lesssim 1/L_T} \frac{d^2 k}{Ik^2 + 2\pi Ds_0^2 k \sin^2 \alpha}. \quad (128)$$

Интеграл в (128) расходится при $D = 0$, т.е. в этом случае однородная поляризация неустойчива к тепловым флуктуациям, как это показано в разделе 4.2.2. Заметим, что вследствие (108) $k \lesssim 1/L_T$. Поэтому $2\pi Ds_0^2 k / (Ik^2) \gtrsim 4\pi/A \approx \varepsilon_0 \approx 88 \gg 1$, что упрощает вычисление интеграла. В результате получаем оценку

$$\langle \theta^2 \rangle \sim \frac{T}{\pi^{3/2} P_0^2 L_T^2 \sqrt{C}} \sim 2.5 \times 10^{-3} \ll 1,$$

говорящую об устойчивости сегнетоэлектрического состояния при низких температурах.

Итак, сегнетоэлектрическое упорядочение не противоречит теореме Пайерлса – Мермина [215, 216] об отсутствии дальнего порядка в двумерных системах благодаря новому явлению — дальнодействующему диполь–дипольному взаимодействию молекул в приповерхностном слое, описываемому слагаемым с коэффициентом D в (109). Это ещё одно проявление дальнодействия, своеобразное ПЖВС.

Из (128) также видно, что дальнодействующее диполь–дипольное взаимодействие и короткодействующее взаимодействие, связанное с образованием водородных связей, одинаково важны для стабилизации сегнетоэлектрического упорядочения в плёнке, в полном согласии с [227, 228]. Дальний порядок не существует, если один из этих членов отсутствует: интеграл расходится, если $D = 0$ (отсутствие диполь–дипольного взаимодействия) или если $I = 0$ (отсутствие водородных связей). Последний вывод согласуется с теоремой Ирншоу о нестабильности системы классических диполей, которая в нашем случае стабилизируется водородными связями. Он также означает, что короткодействующие межмолекулярные силы в двумерном случае определяют структуру дипольного упорядочения на больших расстояниях. Такие же наблюдения сделаны в [231–234], где рассматривались классические двумерные системы магнитных диполей, расположенных в узлах решёток различного типа. Было показано, что основное состояние двумерной решёточной системы магнитных моментов может быть ферромагнитным или антиферромагнитным в зависимости от типа решётки.

До сих пор попытки выяснить природу фазового перехода в двумерном газе диполей в основном опирались на методы ренормализационной группы [218, 220, 227, 235] и МД-расчёты [221, 223–225, 236, 237]. В [218, 223, 227], а также в разделе 4.2.2 показано, что для короткодействующих, контактных, взаимодействий, т.е. при $D = 0$, преобладающими тепловыми возбуждениями являются состояния поляризации $\mathbf{s}(\mathbf{r})$, соответствующие газу пар вихрь–антивихрь. Этот свойство справедливо и при $D \neq 0$. Согласно [227] в случае $D \neq 0$ энергия взаимодействия между вихрем и антивихрем линейно возрастает с увеличением расстояния R между их сердцевинами. По этой причине, как утверждается в [227], фаз-

овый переход, происходящий с повышением температуры, по своей природе принципиально отличается от БКТ-перехода. Физический механизм рассматриваемого в [227] перехода там не обсуждается, поскольку его невозможно установить в рамках ренормгрупповой процедуры.

В данном разделе утверждение [227] о различной природе БКТ-перехода и фазового перехода в плёнке ПЖВС, прилегающей к амфи菲尔ной поверхности, будет критически проанализировано на основе сочетания численных расчётов и простой аналитической модели. Будет показано, что, подобно происходящему в плазме, ключевую роль играет экранирование притяжения внутри больших, близких к диссоциации пар, вызванное присутствием малых вихревых пар. Это экранирование качественным образом меняет характер зависимости энергии взаимодействия между вихрем и антивихрем от расстояния R между их сердцевинами: зависимость остаётся линейной на малых расстояниях $R \lesssim L_{tr0}$, где $r_0 \sim 5$ (см. ниже), и становится логарифмической при $R \gtrsim L_{tr0}$. Следовательно, фазовый переход осуществляется по обычному механизму БКТ, связанному с диссоциацией пар.

Последний вывод согласуется с результатами расчётов по методу Монте-Карло анизотропной XY-модели Гейзенберга с дальнодействующими диполь–дипольными взаимодействиями [237, 238]. Конечно, сами по себе численные расчёты не могут установить физический механизм фазового перехода. Это можно сделать лишь на основе аналитических расчётов, представленных в данном разделе. В частности, будет установлена зависимость температуры перехода второго рода от константы диполь–дипольного взаимодействия D . Согласие этой зависимости с расчётами [237, 238] будет дополнительным подтверждением полученного здесь заключения о БКТ-механизме перехода. Будет показано, что единственным отражением влияния диполь–дипольного взаимодействия на характер БКТ-перехода является небольшое повышение температуры перехода по сравнению со значением, найденным по формуле (115).

Расчёт для случая $D \neq 0$ проведём по методу, развитому в разделе 4.2.2. Предварительно введём безразмерные переменные $\tilde{G} = G/I$, $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/L_T$, безразмерные параметры $A_0 = R_0 L_T^2 s_0^4 / I = B s_0^2 / (2A)$,

$$A = \frac{Ds_0^2 L_T}{I} = \frac{2}{A}, \quad (129)$$

а также заменим вектор поляризации вектором $\tilde{\mathbf{s}} = \mathbf{s}/s_0$. Для упрощения записи формул далее будем опускать знак тильды над всеми этими величинами.

Свободная энергия, приведённая к безразмерному виду, выражается следующим образом:

$$G[\mathbf{s}(\mathbf{r})] = G_0 + G_{dd}, \quad (130)$$

$$G_0 = \frac{1}{2} \int_{\Gamma} df \left[\sum_{\alpha, \beta=x, y} \frac{\partial s_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} \frac{\partial s_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + A_0(s^2 - 1)^2 \right], \quad (131)$$

$$G_{dd} = A \int_{\Gamma} df df' \frac{(\nabla \mathbf{s})_{\mathbf{r}} (\nabla \mathbf{s})_{\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (132)$$

Благодаря последнему слагаемому в (131) состояние газа диполей устойчиво по отношению к нестабильности Ирншоу, т.е. к коллапсу, вызванному диполь–дипольными силами (132).

Отметим, что возможные приложения модели (130) довольно обширны. Примерами могут служить такие двумерные системы, как магнетики [236], сегнетоэлектрики [239], квантовые газы [240], молекулы воды на поверхности белков в биологии [25] и т.д.

Нас интересует поведение системы при $T \approx T_{\text{ВКТ}}$, когда, как и в разделе 4.2.2, размер типичной пары велик, т.е. выполняется условие $R \gg 1$. Для больших вихревых пар имеем $\nabla s \sim 1/R$ и, соответственно, $G_0 \sim \ln R$, $G_{dd} \sim R$. Таким образом, энергия пары увеличивается линейно с возрастанием расстояния R между вихрем и антивихрем, т.е. сила их притяжения постоянна [226, 227], что сильно отличается от таковой в рассмотренной в разделе 4.2.2 модели только с контактными взаимодействиями, т.е. при $D = 0$, когда сила, действующая между вихрем и антивихрем, с возрастанием размера пары R убывает обратно пропорционально этому размеру. Это наблюдение, а также результаты [31, 227] позволяют представить энергию системы в виде (117), (118), где теперь

$$u(r) \approx 2\pi \ln(1 + \alpha r) + K_0 r \quad (133)$$

и $\alpha \sim 1$. В (133) учтено, что при $r \rightarrow 0$ вихри в парах аннигилируют, что соответствует условию $u(0) = 0$. Логарифмический вклад в $u(r)$, который возникает из-за наличия члена G_0 , описывает взаимодействие между вихрями в пределе $\Lambda \rightarrow 0$ [213]; $K_0 \equiv K_0(\Lambda)$ — коэффициент натяжения эффективной "струны", соединяющей пару вихрь – антивихрь, зависящий от "силы" взаимодействия Λ (отметим, однако, что термин "струна" употребляется здесь условно, поскольку никакой струны, т.е. подобия сгустка поляризации вблизи соединяющей вихри оси, не образуется).

В связи с этим заметим, что переход от формул (130) – (132) к модели газа пар вихрь – антивихрь описывается эффективным взаимодействием (117), параметры которого при $D \neq 0$ необходимо подбирать из сопоставления с результатами численного расчёта. Процедура выбора значений параметров α и K_0 , входящих в (133), поясняется ниже. Кроме того, сама формула (117) является приближённой и также подлежит проверке.

Кратко опишем суть дальнейших расчётов, проведённых в данном разделе. Численные расчёты показали, что зависимость всех существенных для установления природы фазового перехода величин от значений параметра Λ_0 из (131) оказывается очень слабой. Это связано с существованием в нашей задаче малого параметра $1/\ln \varepsilon_0$, где ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость (44). По этой причине расчёты проводились для $\Lambda_0 = 1$. Отметим, что, согласно (129), параметр Λ довольно велик: $\Lambda \sim 10$. Оказалось, что с возрастанием Λ основные физические величины насыщаются, выходят на асимптотические постоянные значения уже при $\Lambda \sim 1$, поэтому отпадает необходимость в трудоёмких расчётах при столь больших Λ .

Уравнение (117) с $u(r)$ из (133) при исследовании случая $D \neq 0$ является основой феноменологической модели, описывающей свойства слоя ПЖВС, прилегающего к амфи菲尔ной поверхности. Для проверки уравнения (117), а именно следующего из него свойства аддитивности энергии слоя ПЖВС по вихрям и антивихрям, была выполнена последовательность компьютерных расчётов *ab initio* в рамках молекулярной динамики с применением уравнения Ланжевена [241]. На плоскости

(x, y) вводилась решётка с узлами $i = 1, 2, \dots, N_g$. С использованием дискретного представления гамильтониана (131), (132) на этой решётке рассчитывалась ланжевеновская динамика системы при фиксированной температуре в течение продолжительных интервалов времени, что позволяло находить статистические средние системы с необходимой точностью.

Для расчёта термодинамически равновесных состояний поляризации с учётом флуктуаций численно решались уравнения Ланжевена для векторов поляризации в узлах решётки:

$$\frac{ds_i}{dt} = -\gamma \frac{\partial}{\partial s_i} (G_0 + G_{dd}) + \zeta_i(t). \quad (134)$$

Постоянная γ определяет модельное время релаксации слоя жидкости к равновесному состоянию. Член ζ_{xi} с $x = (x, y)$, описывающий случайный гауссов шум, удовлетворяет условиям $\langle \zeta_i(t) \rangle = 0$ и $\langle \zeta_{xi}(t) \zeta_{yj}(t') \rangle = -2T\gamma\delta_{xy}\delta_{ij}\delta(t - t')$. Для решения уравнений (134) использовался алгоритм Рунге – Кутты второго порядка. Уравнения интегрировались численно с достаточно малым шагом по времени, оптимальное значение которого оказалось равным $\Delta t = 0,005$. Для нахождения члена (132), описывающего диполь–дипольное взаимодействие, использовались процедуры быстрого преобразования Фурье из пакета NumPy [242], позволившие рассчитать этот член за $O(N_g \ln N_g)$ шагов. Примеры типичных картин поляризаций двумерного газа дипольных молекул при нулевой и отличной от нуля температурах, полученные таким путём, приведены на рис. 12 и 15.

Построенный алгоритм нахождения состояния системы использовался для проверки предположений, в рамках которых выведено выражение (117). Сначала был рассмотрен случай нулевой температуры, $T = 0$, для которого было проверено правило аддитивности по вихрям (117). Для этого был применён метод мнимого времени релаксации, с помощью которого можно находить локальные минимумы функционала свободной энергии в конфигурационном пространстве двумерных векторов $s_i = (s_{xi}, s_{yi})$ на узлах $i = 1, 2, \dots, N_g$ густой квадратной решётки.

Следуя [243], для начального состояния, с которого начиналось решение уравнения (134), мы выбрали приближение $s^{(0)}(\mathbf{r}) = (s_x^{(0)}(x, y), s_y^{(0)}(x, y))$ такое, что

$$s_x^{(0)} + is_y^{(0)} = \frac{2W}{1 + |W|^2}, \quad (135)$$

где

$$W = \prod_{j=1}^{2N_p} (z - z_j)^{q_j},$$

$z = x + iy$, $z_j = x_j + iy_j$ — комплексная координата j -го вихря с топологическим зарядом q_j . Для топологически нейтрального газа пар $\sum_j q_j = 0$, поэтому $W \rightarrow 1$ при $z \rightarrow \infty$, что согласуется с принятым при расчётах физическим граничным условием $s \rightarrow (1, 0)$ при $r \rightarrow \infty$. На первом этапе динамики в мнимом времени при $T = 0$ мы наблюдали деформацию начальной поляризационной конфигурации с переходом к практически стабильной вихревой паре. На последующем этапе сердцевины вихрей пары начинали сближаться гораздо более мед-

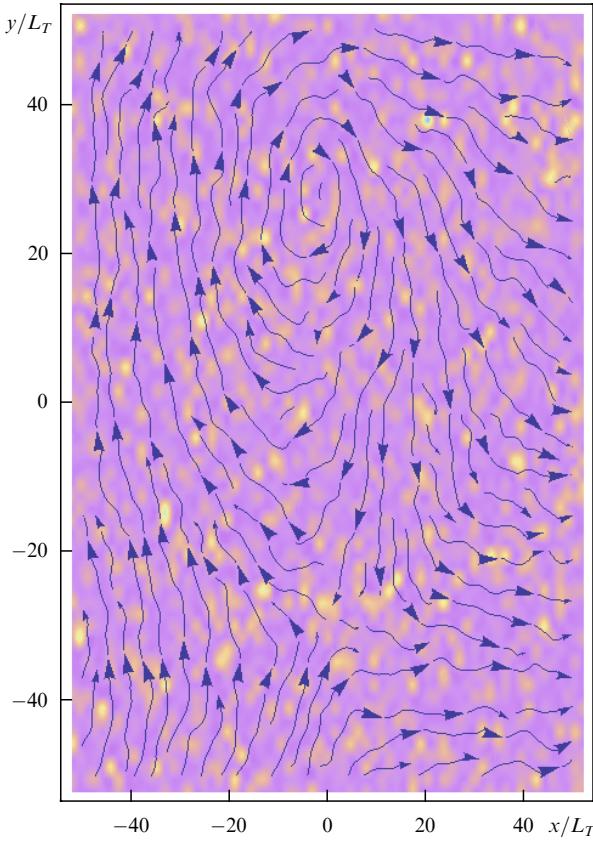


Рис. 15. Рассчитанная по методу молекулярной динамики поляризация прилегающего к амфи菲尔ной поверхности слоя ПЖВС при температуре, близкой к $T_{\text{БКТ}}$. В этом случае одновременно присутствует большое количество возникающих в результате тепловых флуктуаций пар вихрь – антивихрь. Их взаимное влияние друг на друга создаёт экранирование, в результате которого линейный характер взаимодействия внутри каждой пары сменяется логарифмическим, что приводит к возникновению БКТ-перехода.

ленно и в конце концов аннигилировали. Любая начальная конфигурация, содержащая пары, при $T = 0$ переходит в основное состояние, $s_x = 1$, $s_y = 0$. Для того чтобы придать паре устойчивость, создавался пиннинг вихрей посредством добавления в свободную энергию члена $G_{\text{pin}} = \sum_j G_j$, $G_j = \int d\mathbf{r} V_j(\mathbf{r}) [\mathbf{s}(\mathbf{r}) - \mathbf{s}_0(\mathbf{r})]^2$, где $V_j(\mathbf{r}) = -V_0 \exp [-(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)^2/a^2]$, $a \sim 1$. При $T > 0$ наряду с аннигиляцией наблюдались акты рождения пар, поэтому газ в целом оказывался равновесным.

Для проверки формулы (117) изучались многочисленные разнообразные конфигурации с различным числом вихревых пар. Для каждой из конфигураций численно воспроизводилось значение полной энергии (117), (133) с точностью до $\sim 5\%$ (примеры типичных проверенных вихревых конфигураций представлены на рис. 16). Точность, которой нам удалось достичь, естественным образом ограничена величиной возмущения, связанного с потенциалом пиннинга. Эта точность оказалось вполне достаточной для доказательства приближённого выражения (117) для энергии многовихревых конфигураций.

Численные расчёты позволили построить функциональную зависимость $K_0(\Lambda)$. Оказалось, что при $\Lambda \gtrsim \Lambda_{\text{cr}} = 0,4$ физическая конфигурация, соответствующая одиночной паре, теряет стабильность: в центре между вихрями большой пары рождается новая пара вихрь – антивихрь с малым размером. При дальнейшем

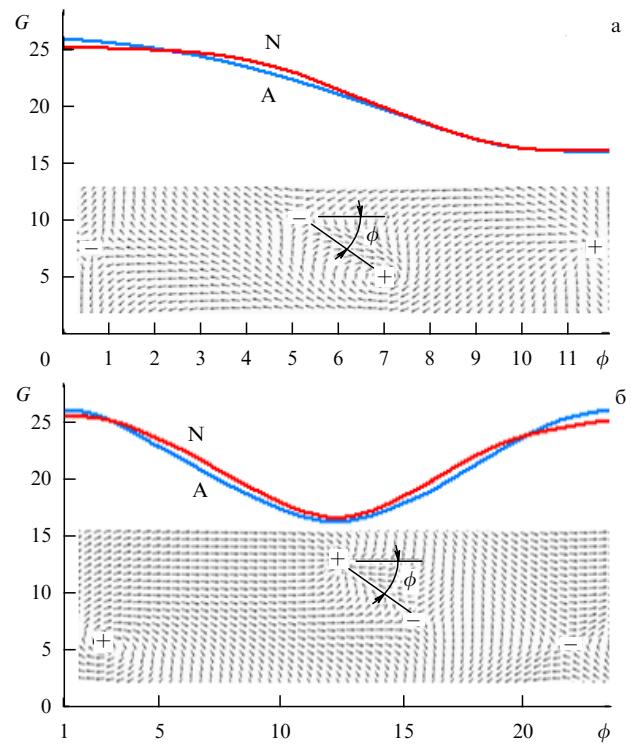


Рис. 16. Свободная энергия однородно поляризованной двумерной спиновой системы с малой вихревой парой, расположенной в центре конфигурации, описывающей большую пару вихрь – антивихрь (а) и для малой пары, немного сдвинутой относительно центра конфигурации (б) как функция угла (в единицах $\pi/12$) между осью малой пары и осью x . Кривые, обозначенные как N , соответствуют результатам численных расчётов с использованием уравнения Ланжевена, а как A — аналитическому приближению (135). Свободная энергия приведена в единицах I (см. определение применяемых в данном разделе безразмерных единиц перед формулой (129)).

увеличении Λ исходные вихри оказываются погруженными в поляризационное облако малых пар, что уменьшает эффективные топологические заряды исходных вихрей. Согласно уравнениям (117), (118) и (133) уменьшение топологического заряда эквивалентно уменьшению постоянной K_0 . Последнее означает, что с возрастанием Λ величина $K_0(\Lambda)$ стабилизируется, поэтому $K_0(\Lambda) \approx K_0(\Lambda_{\text{cr}}) \equiv K_0(\infty) \approx 3,1$ при $\Lambda > \Lambda_{\text{cr}}$. Таким образом, имеет место эффект насыщения: $K_0(\Lambda) \rightarrow K_0(\infty) \approx 3,1$ при $\Lambda \rightarrow \infty$ (см. вставку на рис. 17). Спонтанное рождение пар также следует из выражения (117): при $\Lambda > \Lambda_{\text{cr}}$ энергия большой пары уменьшается из-за появления новой малой пары в центре конфигурации.

Параметр α в формуле (133) выбирается из условия её согласования с выводом, сделанным в предыдущем абзаце: если выбрать $\alpha = K_0(\infty)/(2\pi)$, то рождение новой пары имеет место при $\Lambda = \Lambda_{\text{cr}}$, как и должно быть.

После проверки выражения для энергии (117) в численных расчётах им можно воспользоваться для установления природы фазового перехода и вывода аналитического выражения для температуры перехода. Для этого применим метод, развитый в разделе 4.2.2. По определению потенциал $\Phi(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Пуассона, $\hat{L}_{\mathbf{r}}\Phi(\mathbf{r}) = \rho_{\text{TP}}(\mathbf{r})$. Здесь линейный оператор $\hat{L}_{\mathbf{r}}$ определён так, что $\hat{L}_{\mathbf{r}}u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\delta^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ или в фурье-представлении $L_{\mathbf{k}} = -1/u_{\mathbf{k}} = \{2\pi K_0 k^{-3} + 4\pi^2 \alpha/[k^2(k + \alpha)]\}^{-1}$.

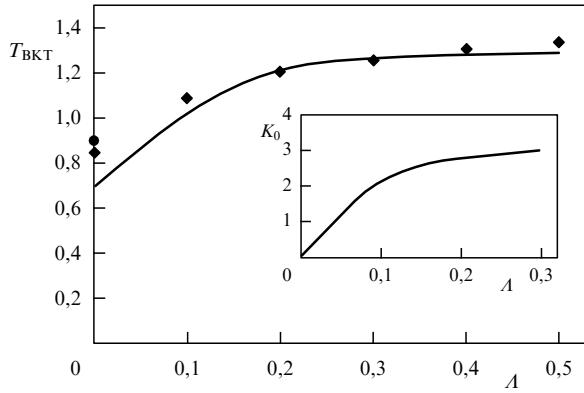


Рис. 17. Температура перехода T_{BKT} как функция "силы" диполь-дипольного взаимодействия Λ , найденная из уравнения (139) (сплошная кривая), и независимая от аддитивного приближения (117) численная оценка T_{BKT} (ромбы), полученная из МД-расчёта *ab initio*. Результат БКТ из работ [244, 245], соответствующий $\Lambda = 0$, обозначен чёрным кружком. На вставке показан эффект насыщения коэффициента натяжения пары K_0 с увеличением силы диполь-дипольного взаимодействия Λ . Зависимость $K_0 = K_0(\Lambda)$ используется для нахождения критической температуры из уравнения (138). Температура приведена в единицах I .

Уравнение для потенциала $\Phi_Q(\mathbf{r})$ пробного точечного топологического заряда Q , расположенного в начале координат, имеет вид $\hat{L}_{\mathbf{r}} \Phi_Q(\mathbf{r}) = Q\delta^{(2)}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{TP}}(\mathbf{r})$. Повторяя выкладки, проведённые в разделе 4.2.2, получаем выражение

$$\Phi_Q(\mathbf{r}) = Q \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})}{L_{\mathbf{k}} + \chi k^2}, \quad (136)$$

где χ — восприимчивость приповерхностного слоя ПЖВС, определённая в разделе 4.2.2.

На больших расстояниях, $r \gg r_0 = (2\pi K_0 \chi)^{-1}$, главный вклад в интеграл даёт область малых k , для которой слагаемым в знаменателе, пропорциональным k^3 , можно пренебречь. Таким образом, поскольку $(\ln r)_k = -2\pi/k^2$, потенциал пробного заряда ведёт себя логарифмически: $\Phi_Q(\mathbf{r}) = -(Q/2\pi\chi) \ln(r/C_1)$, $r \gg r_0$, где $C_1 \sim r_0$. В обратном пределе, т.е. при $r \ll r_0$, потенциал является линейным: $\Phi_Q(\mathbf{r}) \approx -QK_0 r$, $r \ll r_0$. Исходя из этих свойств будем использовать следующее интерполяционное выражение для потенциала: $\Phi_Q(\mathbf{r}) \approx -(Q/2\pi\chi) \ln(1 + r/r_0)$. Отсюда видно, что эффективная энергия пары размером r равна $u(r) = U(r)$, где

$$U(r) = -\Phi_{Q=1}(r) = \frac{1}{2\pi\chi} \ln \left(1 + \frac{r}{r_0} \right). \quad (137)$$

Масштаб r_0 аналогичен дебаевскому радиусу экранирования двумерных взаимодействий топологических зарядов. Чтобы увидеть это, рассмотрим для простоты случай $\alpha = 0$. Из (122) и (136) для полного заряда, находящегося внутри круга радиусом r с центром на пробном заряде, получаем

$$\begin{aligned} Q_t(r) &= Q + \int_0^r 2\pi r' dr' \rho_{\text{TP}}(r') = \\ &= Q \int_0^\infty dx \frac{x \exp(-x)}{\sqrt{x^2 + (r/r_0)^2}} \approx \frac{Q}{\sqrt{1 + (r/r_0)^2}}. \end{aligned}$$

Видно, что пробный заряд экранируется, $Q_t \approx 0$, на расстояниях, превышающих r_0 .

Этот вывод важен для установления механизма фазового перехода в слое ПЖВС, прилегающем к амфильтной поверхности. Поляризация газа малых пар приводит к подавлению линейного притяжения на больших расстояниях между вихрями и превращению его в логарифмическое. Таким образом, фазовый переход, связанный с диссоциацией пар, имеет тот же качественный характер, что и переход БКТ в системе с $D = 0$, т.е. только с контактным взаимодействием между молекулами.

Сопоставляя формулу (137) с (113) и (115), находим искомую температуру фазового перехода в приповерхностном слое ПЖВС:

$$T_{\text{BKT}} = \frac{1}{8\pi\chi}. \quad (138)$$

Отсюда и из (124), (125) и (133) получаем неявное уравнение для T_{BKT} :

$$2\pi I_3 = 1,$$

или в развернутом виде

$$8\pi \int_0^\infty dr \frac{r^3 \exp(-K_0 r/T_{\text{BKT}})}{(1 + \alpha r)^{2\pi/T_{\text{BKT}}}} = 1. \quad (139)$$

Выражение (139) позволяет сравнить результаты модельных предсказаний для T_{BKT} с результатами численного эксперимента, который обсуждается ниже.

Во избежание недоразумений отметим, что между соотношениями (123) и (138) нет противоречия. Параметр χ в (138) — это промежуточная величина, возникающая в ходе расчётов, относящихся к случаю $D \neq 0$. Логарифмической зависимости эффективной энергии взаимодействия больших пар (137) соответствует, согласно разделу 4.2.2, бесконечная величина физической восприимчивости (123).

В приведённых здесь рассуждениях, как и в разделе 4.2.2, использовалось требующее дополнительного обоснования приближение слабого поля, согласно которому $\langle \mathbf{d} \rangle \approx \alpha_p \mathbf{E}$. С целью подтверждения выполнимости этого приближения, используя уравнение (137), найдём среднюю энергию взаимодействия между вихрями при температуре, немного меньшей T_{BKT} :

$$\langle U(r) \rangle = z_p^{-1} \int_0^\infty dr U(r) g_0(r) = T_{\text{BKT}} \frac{1 - 4\tau}{-\tau(1 - 2\tau)}. \quad (140)$$

Здесь $z_p = \int_0^\infty dr g_0(r)$, $g_0(r) = r \exp[-U(r)/T]$ и $\tau = (T - T_{\text{BKT}})/T_{\text{BKT}}$. Из (137), (138) и (140) следует, что вблизи фазового перехода, при $|\tau| \ll 1$, характерный размер близкой к диссоциации пары является большим, $r_{DP} \sim r_0 \exp[1/(4|\tau|)] \gg r_0$, и топологическое "электрическое" поле мало, $\mathbf{E} = -\nabla U(r) \propto \exp[-1/(4|\tau|)]$. Малый параметр $\exp[-1/(4|\tau|)] \ll 1$ и лежит в основе вышеприведённого расчёта. Действительно, отношение характерного топологического "электрического" поля ($\sim |\nabla U(r)|$) к значению поля $\sim |U(r)|$ внутри пары малого размера (см. раздел 4.2.2) порядка указанного малого параметра. Таким образом, приближение слабого поля применимо в окрестности точки фазового перехода.

Приведённый выше анализ позволил установить природу фазового перехода. Однако этот анализ основывался на приближении (117), которое, впрочем, при проверке оказалось довольно точным. Не обращаясь к указанному приближению, приведём теперь строгое доказательство

наличия СФП в поверхностном слое жидкости и сравним его количественные выводы с предыдущим приближённым расчётом.

Для численного анализа критического поведения модели в зависимости от константы диполь-дипольного взаимодействия Λ использовался метод Биндера [246]. Вычислялось значение параметра $U_L = 1 - \langle \mathbf{s}^4 \rangle / 3 / \langle \mathbf{s}^2 \rangle^2$ ("кумулянта Биндера") как функция температуры. Здесь $\mathbf{s} = \mathbf{S} / N_g$, $\mathbf{S} = \sum_{k=1}^{N_g} \mathbf{s}_k$. Статистическое усреднение $\langle \dots \rangle$ по ансамблям, согласно одной из основных теорем статистической механики, равносильно усреднению по времени при расчёте молекулярной ланжевеновской динамики по уравнению (134). В вычислениях использовались периодические граничные условия и квадратные решётки $L \times L$ с числом независимых узлов $N_g = L^2$. Согласно [246] точка пересечения кумулянтов Биндера для различных значений размера системы L определяет истинную величину температуры фазового перехода, как показано на рис. 18.

В случае отсутствия взаимодействия, $K_0 = 0$ (или $\Lambda = 0$), из уравнения (139) находим $T_{\text{ВКТ}} \approx 0,7$, это довольно близко к результатам расчётов по методу Монте-Карло: $T_{\text{ВКТ}} \approx 0,89$ [244] и $T_{\text{ВКТ}} \approx 0,86$ [245], полученным соответственно на квадратных и треугольных решётках. Наш компьютерный расчёт в этом предельном случае даёт

$$T_{\text{ВКТ}}(\Lambda = 0) = 0,85. \quad (141)$$

При большом Λ , что, как говорилось выше, и соответствует типичным ПЖВС, температура перехода асимптотически приближается к постоянному значению $T_{\text{ВКТ}}(\infty) \approx 1,4$. Из (139) получается близкий результат: $T_{\text{ВКТ}}(\infty) \approx 1,3$. Заметим, что из аргументов [227, 228], основанных на ренормгрупповом анализе, следует значительно более высокая температура перехода: $T_c(\infty) = 2\pi$. Это означает, что в рамках ренормгруппового анализа довольно сложно учесть все диаграммы, существенные для описания экранирования. Аналогичный вывод вытекает из опубликованных результатов для случая $\Lambda = 0$. В самом деле, представив (115) в безразмерном виде, получаем $T_{\text{ВКТ}} = \pi/2 \approx 1,57$. Ренормгрупповой подход, учитывающий логарифмическое взаимодействие пар, даёт $T_{\text{ВКТ}} \approx 1,51$ [212]. И то и другое значения сильно отличаются как от приведённых выше результатов, полученных методом Монте-Карло [244, 245], так и от нашего результата (141).

4.2.4. Интересное наблюдение. Любопытный вывод получается, если применить развитый в разделах 4.2.1–4.2.3 аналитический подход к проблеме образования кварк-глюонной плазмы. Пусть в трёхмерном пространстве имеется газ пар частиц ("пи-мезонов") с линейно возрастающей энергией взаимодействия $u(r) = \sigma r$. При достаточно большом размере "пи-мезона", $r > a$, становится энергетически выгодным образование новой пары. В разделе 4.2.3 показано, что этот процесс учитывается в нашей модели: число частиц не задано заранее, а находится из условия минимума свободной энергии. Массу нового образовавшегося пи-мезона, $m \sim \sqrt{\hbar\sigma/c^3}$, и его размер, $a \sim \sqrt{\hbar c/\sigma}$, находим из баланса энергии $mc^2 \sim \sigma a$ и соотношения неопределённостей $a \sim \hbar/(mc)$. Проводя аналитический расчёт, аналогичный таковому в разделе 4.2.2, приходим к заключению, что вследствие экранирования вместо линейно возрастающего взаимо-

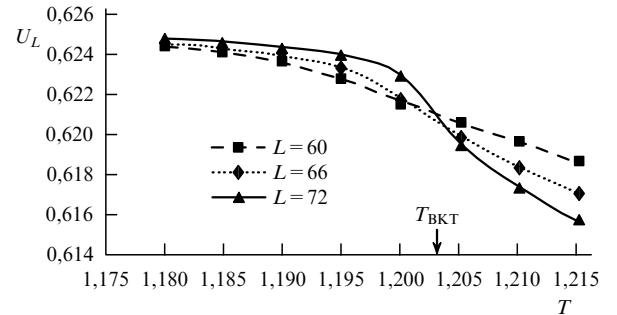


Рис. 18. Объяснение основанного на подходе Биндера [246] и независимого от приближения (117), (118) способа расчёта температуры сегнетоэлектрического фазового перехода $T_{\text{ВКТ}}$ в рамках молекулярной ланжевеновской динамики. Параметр Биндера вычислен при $\Lambda = 0,2$. Расчёт проводился на квадратной поверхности, разбитой на $L \times L$ одинаковых ячеек. Приведены значения L , соответствующие каждому расчёту. Температура приведена в единицах I .

действия $u(r)$ получаем эффективное взаимодействие вида $U(r) = -[2\sigma/\kappa^2 r][1 - \exp(-\kappa r)]$, куда входит характеризующий это экранирование новый размер $1/\kappa = \sigma^2 a^3 / (16\pi T^2)$. Таким образом, поляризация пион-нуклонного газа приводит к двум эффектам: 1) к появлению потенциала ионизации кварков $I_0 = 2\sigma/\kappa$ в пимезоне, возникающей вследствие возникновения корреляций между частицами ядерного вещества; 2) к замене линейного закона взаимодействия цветных зарядов при большом расстоянии между ними ($r \gg 1/\kappa$) кулоновским законом $U(r) = -(2\sigma/\kappa^2 r)$.

В этой модели, как и в обычной плазме, нет резкого фазового перехода в состояние со свободными цветовыми зарядами. Степень диссоциации "пионов" значительна, $\sim \exp(-I_0/T) \sim 0,5$ при $T \sim mc^2 \sim 150$ МэВ, чем и определяется характерная температура образования кварк-глюонной плазмы.

Естественно, представленные здесь соображения не претендуют на строгость и, конечно, могут быть подвергнуты критическому обсуждению.

4.3. Некоторые итоги

Выше в рамках ВМПЖ дано количественное определение свойств смачиваемости поверхностей при их контакте с ПЖВС. Показано, что описание этих свойств углом смачивания является неполным. Полное описание определяется двумя параметрами: α_0 и β_0 (при более точном описании, когда на поверхности присутствуют полярные группы, требуется три параметра). Каждой поверхности при определённой температуре соответствует точка на плоскости (α_0, β_0) . По признаку смачиваемости поверхности подразделяются на три типа, занимающие на плоскости (α_0, β_0) три непересекающиеся области (см. рис. 9).

При низких температурах двумерный слой ПЖВС, прилегающий к амфи菲尔ной поверхности (область II на рис. 9), находится в сегнетоэлектрическом состоянии. В этом состоянии имеется отличный от нуля параметр порядка — вектор поляризации, т.е. суммарный дипольный момент молекул, находящихся на единице площади поверхности. С повышением температуры в слое возникают тепловые флуктуации пары вихрь–антивихрь, энергия взаимодействия между которыми линейно возрастает с увеличением расстояния между вихрями в парах. Эти возбуждения в значительной степени определяют

физические свойства слоя ПЖВС. С возрастанием температуры поверхностная концентрация пар и их размеры увеличиваются. Становится существенным эффект экранирования больших пар облаком малых пар. Это приводит к замене линейной зависимости энергии взаимодействия вихрей в больших парах от расстояния между ними логарифмической зависимостью. При достижении критической температуры, величина которой зависит от свойств жидкости и поверхности, происходит диссоциация пар в духе перехода БКТ. В результате дальний порядок в приповерхностном слое разрушается и слой переходит в паразелектрическое состояние. Таким образом, механизм БКТ-перехода оказывается универсальным и применимым к гораздо более широкому классу систем, чем предполагалось ранее.

Феноменологические соотношения (100), (101) представлены в самом общем виде, поэтому они применимы к любой поверхности, в частности к амфи菲尔ной поверхности в паразелектрическом состоянии. Из приведённых в разделах 4.1, 4.2 расчётов следует возможность существования паразелектрического состояния приповерхностного слоя, а также СФП по сценарию БКТ в этом слое. Следовательно, область III на рис. 9 как раз соответствует указанному паразелектрическому состоянию, а на линии ОС, разделяющей области II и III, при изменении параметров α_0 и β_0 с изменением температуры происходит БКТ-переход. С другой стороны, при пересечении границы ОА вектор поляризации, являющийся параметром порядка, изменяется непрерывно. Отсюда ясно, что граница ОА также должна соответствовать фазовому переходу второго рода, происходящему при нагреве гидрофильной поверхности. Выше линии ОА молекулярные диполи направлены в среднем перпендикулярно поверхности. Это автоматически означает, что на поверхности тела существует крупномасштабная непрерывная сеть водородных связей, которая рвётся при нагреве, т.е. при пересечении линии ОА. Скорее всего, именно этот переколяционный переход наблюдался в МД-расчётах в работах [247–249], где изучалось состояние сети водородных связей на белково-подобных поверхностях, являющихся слабогидрофильными, что в рамках ВМПЖ соответствует $s \ll 1$.

По указанным причинам флуктуационная область III в действительности должна иметь более сложную природу, чем представлено в разделах 4.1, 4.2. Здесь возможны два предположения. Первое состоит в том, что в случае большой поверхности флуктуационная область III подразделяется на две подобласти, между которыми в плоскости (α_0, β_0) имеется граница: в одной флуктуирующий вектор поляризации касателен поверхности, а в другой — перпендикулярен. Согласно второму предположению обе составляющие флуктуирующего вектора одновременно отличны от нуля. Этот пока не изученный вопрос представляет собой интересную задачу. Что касается опытов [206], то они свидетельствуют только о существовании областей I и II.

5. Взаимодействие тел, погруженных в полярную жидкость с водородными связями

5.1. Основные особенности взаимодействия

Пусть в жидкости имеются две системы сторонних зарядов. Тогда $\rho_e(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r})$. Энергия взаимодействия

между ними даётся перекрёстным слагаемым в G_{\min} из (50), взятым при $\varepsilon_\infty = 1$ (расчёты проводятся для упрощённого вида свободной энергии (47)):

$$G_{\text{int}} = \int d^3r d^3r' \frac{\rho_1(\mathbf{r})\rho_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \\ \times \left[\frac{1}{\varepsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \exp \left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{R_d} \right) \right]. \quad (142)$$

Для пары точечных зарядов, разделённых расстоянием R , энергия взаимодействия, как следует из уравнения (142), имеет вид

$$G_{\text{int}}(R) = \frac{1}{\varepsilon(R)} \frac{q_1 q_2}{R},$$

где введено обозначение для эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(R)$, определённой соотношением

$$\frac{1}{\varepsilon(R)} = \frac{1}{\varepsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \exp \left(-\frac{R}{R_d} \right). \quad (143)$$

При значениях параметров $\varepsilon_0 \approx 88$ и (56) эта зависимость согласуется с МД-расчётом, а также с измерениями [250–254]. Отметим, что, как видно из (43) и (44), в формулу (143) входят оба пространственных масштаба векторной модели, причём масштаб L_T неявно содержится в ε_0 .

Взаимодействие макроскопических тел, однако, определяется не только сторонними зарядами (их определение дано в конце раздела 2.1.1), которые несут эти тела. МД-расчёты показывают, что и незаряженные тела поляризуют жидкость [24–27]. Как показано в разделе 4.1, в ВМПЖ у амфи菲尔ных поверхностей эта поляризация возникает самопроизвольно, если в $V(s^2)$ учёт нелинейные слагаемые $\sim s^4$ и более высокого порядка, которые отсутствуют в приближении слабого поля (22). По этой причине электрические поля, созданные поляризованными зарядами силовых конфигураций (рис. 10б и 19б) в рамках линеаризованного приближения (22), (45) следует учесть в качестве добавок к внешнему полю \mathbf{E}_e , как если бы заряды находились в вакууме, а не в жидкости. Это видно также из формулы (7). Бессиловые поляризации также несложно учесть в рамках линеаризованных уравнений ВМПЖ. Из вида полей поляризации, представленных на рис. 10 и 19, учитывая предпоследнее слагаемое в (47), заключаем, что добавка к свободной энергии ПЖВС, обусловленная самопроизвольно возникающими поляризациями, должна быть линейна по векторам \mathbf{s} и $\text{rot } \mathbf{s}$ и поэтому она может быть выражена в виде

$$G_{\text{int}} = -P_0 \int d^3r \{ \mathbf{E}_e(\mathbf{r})\mathbf{s}(\mathbf{r}) + \mathbf{J}(\mathbf{r})[\nabla \times \mathbf{s}(\mathbf{r})] \}.$$

Интегрируя по частям, получаем

$$G_{\text{int}} = -P_0 \int d^3r \mathbf{E}^{\text{eff}}(\mathbf{r})\mathbf{s}(\mathbf{r}).$$

Здесь

$$\mathbf{E}^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_e(\mathbf{r}) + [\nabla \times \mathbf{J}(\mathbf{r})], \quad (144)$$

а также введён аксиальный вектор $\mathbf{J}(\mathbf{r})$, описывающий бессиловую поляризацию жидкости погруженным в неё телом с амфи菲尔ной поверхностью (рис. 10а, 19а).

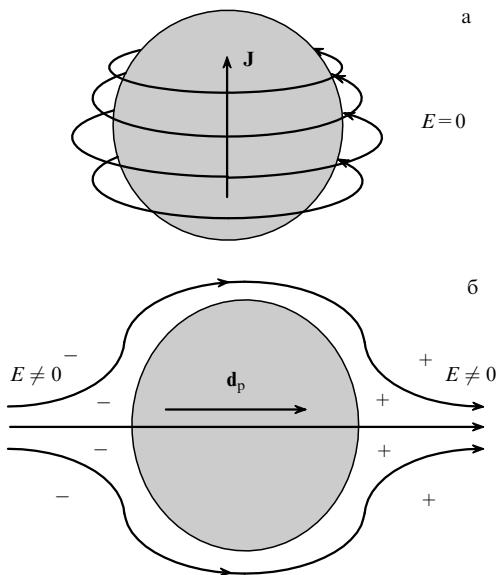


Рис. 19. Поляризация жидкости вокруг гидрофобного тела сферической формы. "Бессиловая" (а) и "силовая" (б) поляризации жидкости. В первом случае $\nabla s = 0$ и поляризационный заряд жидкости равен нулю. Во втором — отличен от нуля. Смысл векторов J и d_p поясняется в тексте.

Перенумеруем тела как $a = 1, 2, \dots, N_b$. Будем считать их размеры достаточно малыми, $\lesssim 2L_T \sim 3-4$ нм, что чаще всего справедливо в приложениях к биологии. Тогда тела можно считать точечными и положить $J(r) = \sum_a J^a \delta(r - r_a)$, где r_a — радиус-вектор a -го тела; $E_e(r) = \sum_a E_e^a(r)$, где $E_e^a(r)$ — электрическое поле, которое создавали бы сторонние и поляризационные заряды a -й частицы, находящейся в вакууме.

Рассчитаем поляризацию, создаваемую этими телами, и энергию взаимодействия их друг с другом. Для этого нужно найти минимум исходного выражения (45), в которое вместо $E_e(r)$ теперь надо подставить $E^{eff}(r)$. Запишем фурье-компоненту поляризации жидкости в виде $s_k = f_k + \xi_k$, где f_k — среднее значение вектора поляризации, ξ_k — флуктуации, отклонения от этого среднего. При выборе

$$\begin{aligned} f_{k\alpha} &= \frac{1}{P_0} \sum_{\beta} [F^{-1}(k)]_{\alpha\beta} E_{k\beta}^{eff} = \frac{1}{P_0} \left[\frac{1}{D} E_{ek\alpha} + \frac{i}{d} (\mathbf{k} \times \mathbf{J}_k)_\alpha \right] = \\ &= \frac{1}{P_0 \sqrt{V_1}} \sum_a \left[\frac{1}{D} E_{ek\alpha}^a + \frac{i}{d} (\mathbf{k} \times \mathbf{J}^a)_\alpha \right] \exp(-ikr_a), \end{aligned} \quad (145)$$

где $D = d + 4\pi$, $d = Ck^2 + A$, линейные по флуктуациям ξ_k слагаемые исчезают и остаётся неотрицательное квадратичное по этим величинам слагаемое. Последним, учитывая условия минимума свободной энергии в приближении среднего поля, пренебрегаем, что даёт

$$\begin{aligned} G &= -\frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{d} \left(|E_k^{eff}|^2 - \frac{4\pi |\hat{\mathbf{k}} E_k^{eff}|^2}{D} \right) = \\ &= \sum_k \left(\frac{|E_{ek}|^2}{8\pi\varepsilon(k)} - \frac{1}{2d} |\mathbf{k} \times \mathbf{J}_k|^2 \right) = \sum_a G_a + \sum_{a < b} u_{ab}. \end{aligned} \quad (146)$$

Здесь $G_a = G_a^e + G_a^{II}$, G_a^e — энергия a -го тела в жидкости,

$$G_a^e = \sum_k \frac{|E_{ek}^a|^2}{8\pi\varepsilon(k)},$$

G_a^{II} — энергия жидкости при её бессиловой поляризации этим телом (см. раздел 4.1), которая в принятом здесь приближении точечных тел даётся расходящимся при больших k выражением

$$-\frac{1}{2V_1d} \sum_k |\mathbf{k} \times \mathbf{J}^a|^2.$$

Ясно, что эту расходимость следует обрезать при волновых векторах порядка обратного размера тела.

Далее, в формуле (146) u_{ab} — искомая энергия взаимодействия двух тел, разделённых расстоянием $\mathbf{R} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$:

$$u_{ab}(\mathbf{R}) = u_{ab}^e + u_{ab}^J, \quad a \neq b, \quad (147)$$

где

$$u_{ab}^e = \sum_k \frac{1}{4\pi\varepsilon(k)} E_{ek}^a E_{ek,-k}^b \exp(-ik\mathbf{R}),$$

$$u_{ab}^J = -\sum_k \frac{1}{V_1d} (\mathbf{k} \times \mathbf{J}^a)(\mathbf{k} \times \mathbf{J}^b) \exp(-ik\mathbf{R}).$$

Из (145) заключаем, что в координатном представлении поляризация выражается как

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \sum_a [\mathbf{s}_a^e(\mathbf{r}) + \mathbf{s}_a^J(\mathbf{r})],$$

$$\mathbf{s}_a^e(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi CP_0} \int \frac{\exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/R_d)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{E}_e^a(\mathbf{r}') d^3r', \quad (148)$$

$$\mathbf{s}_a^J(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi CP_0} \left[\mathbf{J}^a \times \nabla_{\mathbf{r}} \frac{\exp(-R_a/L_T)}{R_a} \right],$$

где $\mathbf{R}_a = \mathbf{r} - \mathbf{r}_a$. Введём сферические координаты (R_a, θ, φ) с центром на частице и с осью z , направленной вдоль вектора \mathbf{J}^a . Отлична от нуля только азимутальная составляющая вектора $\mathbf{s}_a^J(\mathbf{r})$, которая при $R_a \ll L_T$ равна $s_\phi^a = -J^a \sin \theta / (4\pi CP_0 R_a^2)$. Отсюда в соответствии с рис. 19а для сферического тела радиусом R_0 находим $J = 4\pi CP_0 R_0^2 s_0$, где s_0 — величина поляризации на экваторе, которая с достаточным хорошим качеством совпадает с таковой для цилиндрической поверхности радиусом R_0 (см. раздел 4.1).

Теперь учтём поляризационные заряды, создаваемые амфильтальными телами в жидкости (рис. 10б и 19б). Согласно сказанному выше, эти заряды равнозначны сторонним, т.е. их поле можно включить в поле $E_e^a(r)$, созданное находящимися на a -й частице сторонними зарядами. Дипольный момент, созданный поляризационными зарядами, выражается следующим интегралом, взятым по объёму жидкости:

$$\mathbf{d}_p = \int d^3r \rho_p(\mathbf{r}) \mathbf{r} = \int d^3r (-\nabla P_0 \mathbf{s}) \mathbf{r} = P_0 \int d^3r \mathbf{s}(\mathbf{r}). \quad (149)$$

Здесь проведено интегрирование по частям и учтено, что у поверхности амфильтального тела поляризация направлена вдоль неё.

Рассмотрим для определённости цилиндр высотой H_0 и радиусом R_0 таким, что

$$L_T \ll R_0 \ll H_0. \quad (150)$$

Основной вклад в интеграл (149) даёт большая боковая поверхность, которую ввиду соотношения $R_0 \gg L_T$ (тем

самым мы отказываемся здесь от приближения точечных тел) можно считать плоской. Вектор поляризации имеет вид

$$\mathbf{s} \approx s_0 \exp\left(-\frac{\rho - R_0}{L_T}\right) \mathbf{I}.$$

Здесь ρ — расстояние от точки наблюдения \mathbf{r} до оси цилиндра, \mathbf{I} — единичный вектор, направленный вдоль оси цилиндра от отрицательного поляризационного заряда к положительному. Отсюда и из (149) получаем: $\mathbf{d}_p \approx q_p H_0 \mathbf{I}$, где q_p — величина положительного поляризационного заряда,

$$q_p = 2\pi R_0 L_T P_0 s_0, \quad (151)$$

который сосредоточен главным образом у рёбер верхнего торца цилиндра (соответственно, заряд $-q_p$ находится у рёбер нижнего торца). Действительно, в этой области вектор поляризации, подобно скорости жидкости при ламинарном течении, плавно огибает практически прямолинейный при $R_0 \gg L_T$ торцевой излом. Его величина приблизительно экспоненциально убывает при удалении от линии ребра на характерной длине $\sim L_T$, т.е. поляризация здесь близка к бессиловой. В уравнении (40) в этом случае можно пре-небречь членом с электрическим полем. Плотность поляризационного заряда составляет $\rho_p = -P_0 \nabla \mathbf{s} \sim P_0 s_0 / L_T$, а сам заряд $q_p \sim \rho_p L_T^2 2\pi R_0 \sim 2\pi L_T R_0 P_0 s_0$, чем подтверждается результат (151).

В случае $R_0 \ll L_T$ в задаче о нахождении q_p остаётся только один характерный масштаб — сам R_0 , поэтому в уравнении (40) можно оставить только первое слагаемое в левой части. Следовательно, $\nabla \mathbf{s} \sim s_0 / R_0$, $\rho_p \sim P_0 s_0 / R_0$, $q_p \sim C_0 \rho_p R_0^3 \sim C_0 R_0^2 P_0 s_0$, где $C_0 \sim 2\pi$ — постоянная, которую оцениваем из сравнения со случаем $R_0 \gg L_T$ на границе области применимости этих результатов $R_0 \sim L_T$. "Сшивание" этих двух предельных случаев даёт интерполяционное выражение для более общего в сравнении с (150) случая $R_d \ll R_0 \ll H_0$:

$$q_p = \frac{2\pi P_0 s_0 R_0^2 L_T}{\sqrt{R_0^2 + L_T^2}}.$$

Аналогично для сферы радиусом $R_0 \gg R_d$ получаем

$$\mathbf{d}_p \approx \frac{8\pi P_0 s_0 R_0^3 L_T}{3\sqrt{R_0^2 + L_T^2}} \mathbf{I}.$$

Так, при типичных для белковых тел значениях $R_0 = 0,5$ нм и $s_0 = 0,3$ эти величины соответственно составляют $d_p = 10^{-17}$ (в системе СГС, сантиметр–грамм–секунда) и $q_p \sim d_p/(2R_0) \sim 0,3e$, где e — элементарный заряд. Энергия электрического поля G_a^e , создаваемого этими зарядами, даётся делённой на 2 формулой (142), в которой следует положить $\rho_1(\mathbf{r}) = \rho_2(\mathbf{r}) = \rho_p(\mathbf{r})$, что для таких сфер даёт оценку $G_a^e \sim 0,5 \times 10^{-14}$ эрг = 50 К $\ll T$. Таким образом, электростатической энергией силовых поляризаций для наиболее распространённых биологических тел можно пре-небречь.

Поляризация жидкости, создаваемая a -м телом, на расстоянии $R_a \gg \max(R_d, H_{\max})$ от него (здесь под H_{\max}

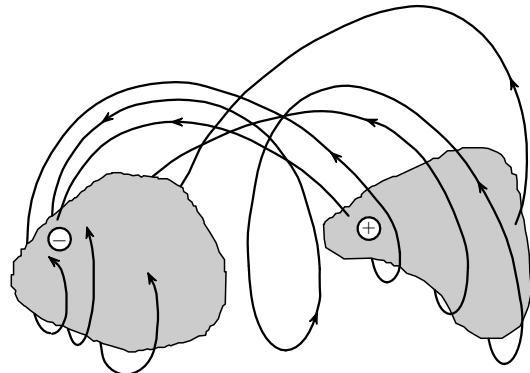


Рис. 20. Поляризация жидкости вблизи пары амфи菲尔ных тел, имеющих на поверхности сторонние заряды.

подразумевается наибольший размер тела) имеет вид:

$$\mathbf{s}_a(\mathbf{r}) = \mathbf{s}_a^e(\mathbf{r}) + \mathbf{s}_a^J(\mathbf{r}) \approx \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi\epsilon_0 P_0} \left[q_a \frac{\hat{\mathbf{R}}_a}{R_a^2} + \frac{3\hat{\mathbf{R}}_a(\mathbf{d}^a \hat{\mathbf{R}}_a) - \mathbf{d}^a}{R_a^3} \right] - \frac{\mathbf{J}^a \times \hat{\mathbf{R}}_a}{4\pi CP_0 R_a^2} \left(1 + \frac{R_a}{L_T} \right) \exp\left(-\frac{R_a}{L_T}\right). \quad (152)$$

Здесь $\hat{\mathbf{R}}_a = \mathbf{R}_a / R_a$, $\mathbf{d}^a = \mathbf{d}_e^a + \mathbf{d}_p^a$ — дипольный момент a -го тела, складывающийся из суммарного дипольного момента \mathbf{d}_e^a находящихся на нём сторонних зарядов и полярных групп, а также дипольного момента поляризационных зарядов \mathbf{d}_p^a). Пример картины поляризации воды, создаваемой двумя телами, приведён на рис. 20. Эффекты такого типа, наблюдавшиеся в МД-расчётах [28], получили название "дипольного моста между биомолекулами". Кроме того, в тех же расчётах наблюдались вихревые структуры вектора поляризации, которые связаны с последним слагаемым в (152).

Откажемся теперь от требования $R \gg H_{\max}$. В случае силовой z -поляризации, как на рис. 10б, решение даётся выражением $\mathbf{s}_a^e(\mathbf{r})$ из (148), в котором \mathbf{E}_e^a равно сумме полей сторонних зарядов и полярных групп, расположенных на теле, а также двух точечных поляризационных зарядов: q_p и $-q_p$ (однако, как показано в разделе 4.1.3, тела с z -поляризацией практически не встречаются).

Рассчитаем теперь бессиловую φ -поляризацию для тонкого ($R_0 \ll H_0$) цилиндра в произвольной точке. Для этого ввиду аддитивности полей в рассматриваемом здесь приближении (22) формулу для $\mathbf{s}_a^J(\mathbf{r})$ из (148) достаточно просуммировать по \mathbf{r}_a вдоль оси цилиндра, что даёт

$$s_\varphi^J(\rho, z) = -\frac{s_0 L_T}{2K_1(R_0/L_T)} \frac{\partial}{\partial \rho} \int_{-H_0/2}^{H_0/2} dz' \frac{\exp(-R_a/L_T)}{R_a},$$

где $R_a = \sqrt{\rho^2 + (z - z')^2}$, $z = \mathbf{r} \cdot \mathbf{I}$, причём радиус-вектор \mathbf{r} исходит из геометрического центра цилиндра, K_1 — функция Макдональда.

При расстояниях между телами $R \gg \max(R_d, H_{\max})$, введя обозначение $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$, для энергии взаимодействия между ними получаем

$$u_{ab}^e \approx \frac{1}{\epsilon_0} \bar{u}_{ab}^e, \quad (153)$$

$$\bar{u}_{ab}^e = \frac{q_a q_b}{R} - q_a \frac{\mathbf{d}^b \hat{\mathbf{R}}}{R^2} + q_b \frac{\mathbf{d}^a \hat{\mathbf{R}}}{R^2} + \frac{\mathbf{d}^a \mathbf{d}^b - 3(\mathbf{d}^a \hat{\mathbf{R}})(\mathbf{d}^b \hat{\mathbf{R}})}{R^3},$$

$$u_{ab}^J = \frac{1}{4\pi C} \bar{u}_{ab}^J, \quad (154)$$

$$\bar{u}_{ab}^J = \left[\frac{\mathbf{J}^a \mathbf{J}^b}{L_T^2 R} + \frac{3(\mathbf{J}^a \hat{\mathbf{R}})(\mathbf{J}^b \hat{\mathbf{R}}) - \mathbf{J}^a \mathbf{J}^b}{R^3} \right] \exp\left(-\frac{R}{L_T}\right).$$

Из формул (153) и (154) заключаем, что взаимодействие двух амфи菲尔ных тел, не несущих заряды и полярные группы, при силовой поляризации является дальнодействующим: $u(R) \propto 1/R^3$. В случае бессиловой поляризации это взаимодействие простирается на расстояние $\sim L_T$: $u(R) \propto \exp(-R/L_T)$. Последнее неудивительно, поскольку, как показано в разделе 3.3, этот размер аналогичен дебаевскому радиусу в физике плазмы. Кроме того, из (153) и (154) видно, что в результате появления создаваемой нейтральными телами поляризации жидкости взаимодействие между ними становится дальнодействующим, причём довольно сильным и зависящим от их пространственной ориентации. Это явление может лежать в основе одного из механизмов самосборки биологических объектов.

Выше речь шла о взаимодействиях на расстояниях, превышающих размеры тел. Для крупных тел, погруженных в жидкость, необходим детальный анализ. Рассмотрим в качестве примера два тонких параллельных цилиндра с одинаковыми радиусами R_0 и высотами $H_0 \gg R_0$, расположенных на расстоянии $R_0 \ll L \ll H_0$ друг от друга. На расстояниях от обоих цилиндров, превышающих их радиус, выполняется принцип суперпозиции $\mathbf{s}(\mathbf{r}) \approx \mathbf{s}_1(\mathbf{r}) + \mathbf{s}_2(\mathbf{r})$. Векторы $\mathbf{s}_i(\mathbf{r}) = q_i s(r_i) \hat{\phi}_i$ описывают φ -поляризации, созданные изолированными цилиндрами (рис. 10а). Зависимость $s(r_i)$ приведена в (105), "топологические заряды" $q_{1,2} = \pm 1$ определяют направления вращения вектора поляризации вокруг оси соответствующего цилиндра, r_i — расстояния от точки наблюдения \mathbf{r} до оси соответствующего цилиндра, $\varphi_{1,2}$ — азимутальные углы, отсчитываемые относительно осей этих цилиндров (см. раздел 4.2.2), $\hat{\phi}_i$ — единичные векторы, направленные вдоль градиентов этих углов. Расчёт по формуле (47) даёт выражение для энергии взаимодействия цилиндров с φ -поляризацией:

$$u \approx 20\pi q_1 q_2 P_0^2 C H_0 s_0^2 \ln\left(\frac{L_T}{R_0}\right) \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right) \frac{R_0^2}{L^2}.$$

Таким образом, при $q_1 q_2 > 0$ цилиндры отталкиваются, а при $q_1 q_2 < 0$ притягиваются.

Аналогично получаем, что два параллельных цилиндра с z -поляризацией взаимодействуют по закону

$$u \approx \frac{2\pi C P_0^2 \lambda H_0 K_0 (L/L_T)}{\ln(L_T/R_0)}.$$

Здесь $\lambda = 1$ и $\lambda = -1$ при параллельной и антипараллельной поляризациях соответственно, K_0 — функция Макдональда.

5.2. Оценка параметра в выражении для свободной энергии, характеризующего взаимодействие молекул воды с поверхностью

Оценим величину параметра β_0 в выражении (101) для поверхностной свободной энергии.

Молекулы воды, находящиеся у поверхности тела, взаимодействуют с ней как своими водородными связями, чем и определяется параметр α_0 , так и электростатически, за счёт поляризации молекул тела электричес-

ским полем, создаваемым статическим дипольным моментом \mathbf{d}_0 . Учитывая геометрию молекулы воды, заключаем, что типичное её расстояние до поверхности составляет $h \sim d_{\text{H}_2\text{O}}/2 \sim 0,15$ нм. Из (143) следует, что на таких расстояниях эффективная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(R) \sim 1,5-2$. Сравнительно небольшая величина диэлектрической проницаемости объясняется малостью h по сравнению с размером супердоменов. Энергия и взаимодействия точечного диполя с телом, обладающим типичной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_b \sim 5-7$, вычисляется по методу изображений [1, 66]:

$$u = -\frac{[\varepsilon_b - \varepsilon(R)] d_0^2}{\varepsilon(R)[\varepsilon_b + \varepsilon(R)] (2h)^3} (s_\parallel^2 + 3s_\perp^2). \quad (155)$$

На слагаемое с s_\parallel^2 здесь не нужно обращать внимания, поскольку не учитывается сравнимый по величине с (155) вклад от водородных связей и обусловленное ими выстраивание диполей вдоль поверхности [24–27]. По этой причине его следует просто отбросить. Число молекул воды, приходящееся на единицу площади поверхности, порядка $n_0 d_{\text{H}_2\text{O}}$. Из сравнения поверхностной плотности энергии $u n_0 d_{\text{H}_2\text{O}}$ с (101) для комнатной температуры получаем оценку $\beta_0 \sim 3$. Согласно рис. 9, для гидрофильных тел $\beta_0 > v \approx 3,6$, что не противоречит полученной выше оценке.

5.3. Взаимодействие между двумя плоскими параллельными поверхностями

5.3.1. Данные измерений и теоретические модели. Силы, действующие между гидратированными объектами мезоскопических размеров, играют важную роль в различных химических, физико-химических, биологических процессах, в механизмах наносборки и т.п. В ионных растворах взаимодействие между частицами описывается теорией Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека (ДЛФО) [255, 256]. Рассмотрим взаимодействие между плоскими параллельными поверхностями, разделёнными слоем чистой воды толщиной

$$0,3 \lesssim L \lesssim 3 \text{ нм}. \quad (156)$$

Под "чистой" водой подразумевается вода с достаточно низкой концентрацией n_l растворённых ионов ($n_l \lesssim 0,02 M$) (см. далее).

Согласно [257–259] существует по крайней мере три различных режима взаимодействия между гидрофобными плоскими поверхностями, которое соответствует дальнодействующему притяжению. На больших расстояниях, $L \gtrsim 10$ нм, преобладают электростатические силы между взаимно согласованными, противоположно заряженными участками на погруженных в воду поверхностях. На промежуточных расстояниях, $3 \lesssim L \lesssim 10$ нм, значительный вклад в притяжение вносит взаимодействие Ван-дер-Ваальса, которое характеризуется большой величиной константы Гамакера, что связано с прыжками протонов между соседними молекулами воды. Кроме того, существенны и другие механизмы взаимодействия, зависящие от свойств поверхностей. К таким взаимодействиям относятся [260–264]:

1) стерические эффекты: волнообразные колебания бислоя, взаимодействие "выпячивания" (protrusion-induced interaction), возникающее из-за появления на поверхностях мембран соприкасающихся между собой выступов;

2) взаимодействие двойных слоёв (в случае электролитов) [264];

3) капиллярные силы, возникающие в результате самопроизвольного образования перемычек из субмикроскопических пузырьков.

Эти многообразные механизмы взаимодействия тел в полярной жидкости, проявляющиеся при $L \gtrsim 3$ нм, а также обусловленное неравновесностью сверхдалнее взаимодействие (см. раздел 5.3.6) не имеют отношения к рассматриваемой области расстояний (156) между плоскими поверхностями. На таких расстояниях, согласно многочисленным опытам, все упомянутые выше механизмы являются несущественными и преобладает взаимодействие, характер которого выглядит универсальным, зависящим только от свойств смачиваемости поверхностей. Такое взаимодействие называют не-ДЛФО-взаимодействием. В литературе нет однозначного толкования его природы [257].

Цель этого раздела состоит в теоретическом анализе области (156) на основе ВМПЖ. При этом, следуя результатам раздела 3.5, будем считать, что микроскопические свойства слоя жидкости, находящейся между поверхностями, практически такие же, как и у объёмной.

Между двумя гидрофильными поверхностями площадью S_T в чистой воде при расстояниях (156) между ними имеется хотя и короткодействующая, но в то же время значительная по величине, так называемая расклинивающая сила отталкивания (disjoint force), которая описывается эмпирическим выражением

$$F = -\frac{dG(L)}{dL} = S_T p_{\exp} \exp\left(-\frac{L}{\lambda}\right), \quad (157)$$

где $p_{\exp} \sim 5 \times (10^9 - 10^{10})$ дин см^{-2} , $\lambda \sim 0,2$ нм [257, 265–271], $G(L)$ — свободная энергия Гиббса системы. Это отталкивание хорошо объясняется в рамках ряда феноменологических моделей [50, 51, 53, 257, 272] и по природе является электростатическим.

Согласно измерениям [273–280] две гидрофобные плоские поверхности притягиваются с силой

$$F = -S_T p'_{\exp} \exp\left(-\frac{L}{\lambda'}\right) \quad (158)$$

с примерно таким же, как и в случае гидрофильных поверхностей, предэкспоненциальным множителем, $p'_{\exp} \sim p_{\exp}$, но с совершенно другим показателем экспоненты: $\lambda' \sim 1,2$ нм.

5.3.2. Взаимодействие между амфи菲尔ными плоскими параллельными поверхностями. Пусть имеется две амфи菲尔ные поверхности, находящиеся на расстоянии L друг от друга. В этом случае поляризация жидкости параллельна поверхностям, $\mathbf{s} = [s(z), 0, 0]$, и зависит только от координаты z , поэтому электрическое поле отсутствует: $\mathbf{E}_p = \mathbf{E}_e = 0$.

Предположим сначала, что имеет место упрощённый линеаризованный вариант граничного условия (101). Из него, (47) и (98) получаем выражение для свободной энергии жидкости:

$$\begin{aligned} G[s(z)] &= -\frac{1}{2} S_T \sqrt{C} P_0^2 \alpha_0 (s_+^2 + s_-^2) + \\ &+ S_T P_0^2 \int_{-L/2}^{L/2} dz \left[\frac{C}{2} \left(\frac{ds}{dz} \right)^2 + V(s^2) \right], \end{aligned} \quad (159)$$

где $s_{\pm} \equiv s(\pm L/2)$ — поляризации молекул воды на поверхностях. Минимум свободной энергии соответствует $\delta G = 0$, что даёт граничные условия

$$\left(\alpha_0 s - \sqrt{C} s' \right)_{z=L/2} = 0, \quad \left(\alpha_0 s + \sqrt{C} s' \right)_{z=-L/2} = 0$$

и уравнение Эйлера для поляризации в объёме жидкости:

$$-Cs''(z) + 2V'(s^2)s = 0.$$

С учётом этого уравнения, проведя в (159) интегрирование по частям, получаем выражение для равновесной энергии взаимодействия:

$$G_{\min} = S_T P_0^2 \int_{-L/2}^{L/2} dz [V(s^2) - s^2 V'(s^2)]. \quad (160)$$

Отсюда видно, что взаимодействие полностью исчезает, $G = 0$, если при описании жидкости используется квадратичное приближение для уравнения состояния $V(s^2) = As^2/2$.

Следовательно, квадратичное приближение неприменимо для анализа взаимодействия между телами. Это неудивительно, поскольку для возникновения взаимодействия между поверхностями, относящимися к областям I и II (см. рис. 9), необходимо возникновение самопроизвольной поляризации приповерхностных слоёв жидкости. Как показано в разделах 4.1.2 и 4.1.3, без учёта нелинейности это невозможно. Таким образом, отличное от нуля взаимодействие между поверхностями возникает, только если сохраняется хотя бы один член в разложении Тейлора $V(s^2)$ (30), что приводит к результату

$$G(L) \approx -S_T P_0^2 B \int_{-L/2}^{L/2} dz s^4, \quad (161)$$

который в окончательном виде выражается через эллиптические интегралы и выглядит довольно громоздким. Видно, что эта энергия определяется величиной постоянной B , т.е. ориентационной энтропией жидкости. Для достаточно больших расстояний между поверхностями, $\exp(-L/L_T) \ll 1$, отсюда находим силу взаимодействия

$$F(L) = -S_T 6P_0^2 B s_0^4 \frac{L}{L_T} \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right). \quad (162)$$

Здесь $s_0 = \sqrt{\sqrt{A}(\alpha_0 - \sqrt{A})/B}$ — поляризация жидкости на изолированной поверхности (см. раздел 4.1.2), которая соответствует пределу $L \rightarrow \infty$. При $L \gg L_T$ основной вклад в интеграл (161) происходит от области, в которой $s \ll 1$, поэтому

$$s \approx s_1(z) + s_2(z) = s_0 \exp\left(-\frac{z+L/2}{L_T}\right) + s_0 \exp\left(\frac{z-L/2}{L_T}\right),$$

причём преобладает вклад от перекрёстного слагаемого $6s_0^2 s_2^2$ из выражения для s^4 .

Сопоставляя (162) с (158), при предположении $s_0 \sim 1$ получаем приведённую ранее оценку $B \sim 0,15 - 1,5$. Таким образом, можно говорить о разумном согласии этого предсказания ВМПЖ с опытами.

Отметим, что сила притяжения (162) является результатом совместного действия, описываемого осе-

еновским, энтропийным и диполь-дипольным вкладами в свободную энергию. Указанные вклады сравнимы по величине. Это означает, что полное взаимодействие представляет собой совокупное действие молекулярных сил, естественным образом описываемых двумя характерными масштабами расстояний: R_d и L_T . При расчёте предполагалось, что молекулы жидкости у поверхности поляризованы параллельно и одноравномерно по отношению не только к поверхностям, но и друг к другу. В этом случае свободная энергия взаимодействия между пластинами отрицательна, что соответствует основному состоянию системы. В случае противоположных поляризаций относительно поляризации поверхностей эта энергия положительна и поэтому такое состояние жидкости между поверхностями является метастабильным. Отметим, что зависимость (162) может усложниться, если в приповерхностных гидратных слоях воды происходят фазовые переходы второго рода, описанные в разделе 4.

Соотношение (162) выведено в предположении о слабой поляризации (22). Рассмотрим теперь противоположный случай "жёсткого" граничного условия на амфильтральной поверхности:

$$s|_{\Gamma} = s_0. \quad (163)$$

Выражение для свободной энергии жидкости между двумя гидрофобными поверхностями в этом случае приобретает вид

$$G = G_b = S_{\Gamma} P_0^2 \int_{-L/2}^{L/2} dz \left[\frac{C}{2} \left(\frac{ds}{dz} \right)^2 + V(s^2) \right], \quad (164)$$

где оставлен только вклад от объёмной жидкости и отброшен поверхностный (99). Дело в том, что по своей природе условие (163) принципиально нелинейно: что бы ни происходило в объёме, у поверхностей оно всегда выполняется. Другими словами, при любой зависимости $s(z)$, удовлетворяющей условию (163), величина поверхностной энергии не меняется: $G_s[s(z)] = \text{const}$. Действительно, поскольку в равновесии свободная энергия минимальна, условие (163) получается в предельном случае

$$R_0 \rightarrow \infty, \quad (165)$$

где параметр R_0 определён в (109).

Рассмотрим погруженную в жидкость изолированную плоскую поверхность, расположенную при $z = 0$. Для доказательства выражения (164) возьмём G_s в виде последнего слагаемого в формуле (109). Отсюда, а также из (47) и (98) для энергии жидкости получаем

$$G = S_{\Gamma} P_0^2 \int_0^{\infty} dz \left[\frac{C}{2} \left(\frac{ds}{dz} \right)^2 + \frac{A}{2} s^2 \right] + G_s,$$

где

$$G_s = S_{\Gamma} R_0 [s^2(z=0) - s_0^2]^2. \quad (166)$$

Найдём наименьшее значение G для пробной функции

$$s(z) = s_1 \exp \left(-\frac{z}{L_T} \right).$$

Отсюда и из (166) с учётом (43) получаем

$$\frac{G(s_1)}{S_{\Gamma}} = R_0(s_1^2 - s_0^2)^2 + \frac{1}{2} P_0^2 \sqrt{CA} s_1^2. \quad (167)$$

Наименьшего значения (167) достигает при

$$s_1^2 = s_0^2 - \frac{P_0^2}{4R_0} \sqrt{CA}.$$

При таком значении параметра s_1 из (167) для поверхностного вклада в свободную энергию системы приходим к выражению

$$G_s = S_{\Gamma} \frac{P_0^4 CA}{16R_0}.$$

В предельном случае (165), соответствующем "жёсткому" граничному условию (163), $G_s \rightarrow 0$, что и требовалось доказать. Утверждение о нелинейном характере условия (163) следует из вида зависимости (167) от s_1 : эта зависимость содержит слагаемые с s_1^4 .

Варьирование выражения (164) по $s(z)$ даёт уравнение Эйлера, решение которого для поляризации жидкости $s(z)$ выражается неявным уравнением

$$z = \sqrt{\frac{C}{2}} \int_{s_C}^{s(z)} \frac{ds'}{\sqrt{V(s'^2) - V_C}}.$$

Здесь $V_C = V(s_C^2)$, $s_C = s(0)$ — поляризация в середине слоя жидкости, как показано на рис. 21. Величина s_C находится из соотношения

$$L = \sqrt{2C} \int_{s_C}^{s_0} \frac{ds}{\sqrt{V(s^2) - V_C}}. \quad (168)$$

Энергия взаимодействия принимает вид

$$G = S_{\Gamma} P_0^2 \sqrt{2C} \int_{s_C}^{s_0} ds \frac{2V(s^2) - V_C}{\sqrt{V(s^2) - V_C}} = S_{\Gamma} P_0^2 [J(L) + V_C L],$$

$$J(L) = 2\sqrt{2C} \int_{s_C}^{s_0} ds \sqrt{V(s^2) - V_C}.$$

Дифференцируя $J(L)$, с учётом (168) получаем

$$\frac{dJ}{dL} = -L \frac{dV_C}{dL}, \quad F(L) = -\frac{dG}{dL} = -S_{\Gamma} P_0^2 V_C.$$

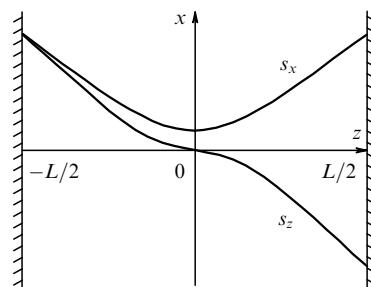


Рис. 21. Ненулевые компоненты поляризации молекул воды между двумя взаимодействующими плоскими поверхностями. Представлены графики s_z и s_x для случаев гидрофильных и гидрофобных поверхностей соответственно.

При $\exp(-L/L_T) \ll 1$ главный, логарифмически большой, вклад в интеграл (168) происходит от пространственной области, в которой $s \ll 1$ и $V(s^2) \approx As^2/2$, что даёт

$$L \approx 2L_T \ln\left(\frac{\beta s_0}{s_C}\right), \quad \beta \sim 1,$$

$$V_C \approx \frac{1}{2} A \beta^2 s_0^2 \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right),$$

$$F(L) \approx -\frac{1}{2} S_\Gamma P_0^2 A \beta^2 s_0^2 \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right).$$

Предэкспоненциальный множитель в последнем выражении согласуется с измерениями [273–280], так же как и показатель экспоненты. Здесь было использовано квадратичное приближение для $V(s^2)$ (первый член в (30)). Однако это не означает, что взаимодействие между поверхностями можно получить в теории линейного отклика, поскольку граничное условие $s|_{\Gamma} = s_0$ существенно нелинейно. Дело в том, что квадратичное приближение справедливо в пространственной области, дающей основной вклад в искомую силу взаимодействия.

5.3.3. Взаимодействие между гидрофильными плоскими поверхностями. Практический интерес к этому взаимодействию связан с биологическими мембранами, состоящими в основном из тонкого слоя амфипатических фосфолипидов, которые самопроизвольно располагаются так, что гидрофобные "хвостовые" области оказываются спрятанными от окружающей полярной жидкости, а гидрофильные полярные группы соприкасаются с водой [281], как показано на рис. 22. Совместное действие эффектов, описываемых электрическим полем E_e^Γ и слагаемым с β_0 из выражений (100), (101), ориентирует молекулярные диполи воды в направлении, перпендикулярном к мембранным плоскостям.

Итак, рассмотрим две мембранные, разделённые заполненным водой слоем шириной L . Вектор поляризации имеет теперь вид $\mathbf{s} = [0, 0, s(z)]$, а соответствующие граничные условия выражаются как $s(-L/2) = s_0$, $s(L/2) = -s_0$ (см. рис. 21).

С помощью метода, описанного в [264], нетрудно рассмотреть общий случай, когда на поверхностях мем-

бран и в объёме имеются свободные заряды, что приводит к образованию двойных слоёв. Однако при расстояниях (156) между поверхностями вклад этих зарядов в силу взаимодействия между поверхностями пренебрежимо мал, поэтому даже в этом общем случае можно положить $\mathbf{E}_e = 0$. С учётом соотношения $\mathbf{E}_p = -4\pi\mathbf{P} = -4\pi P_0 \mathbf{s}$ получаем следующее выражение для свободной энергии:

$$G[s(z)] = G_b = S_\Gamma P_0^2 \int_{-L/2}^{L/2} dz \left[\frac{C}{2} \left(\frac{ds}{dz} \right)^2 + V(s^2) + 2\pi s^2 \right],$$

минимизация которой по функции $s(z)$ приводит к уравнению для поляризации воды:

$$-C \frac{d^2 s}{dz^2} + (2V'(s^2) + 4\pi)s = 0.$$

Решение этого уравнения, схематично представленное на рис. 21, может быть получено аналогично тому, как это сделано в разделе 5.3.2. Сила взаимодействия даётся зависимостью

$$F = S_\Gamma 2\pi P_0^2 s_0^2 \exp\left(-\frac{L}{R_d}\right),$$

которая и наблюдается в [257, 265–271]. Соответствующий предэкспоненциальный множитель $F/S_\Gamma = 2\pi P_0^2 s_0^2 \approx 3s_0^2 \times 10^{10}$ дин см⁻² согласуется с данными этих опытов. Сила положительна, т.е. мембранны отталкиваются друг от друга. В середине слоя воды возникают поляризационные заряды (см. рис. 22), что и является физической причиной этого отталкивания. Сила убывает экспоненциально на характерном расстоянии $L \sim R_d \sim \lambda$.

В заключение укажем, что предложенный в данном разделе подход оказывается естественным обобщением подходов, предложенных в работах [50, 51, 57–59, 282, 283].

5.3.4. Взаимодействие между гидрофильной и гидрофобной поверхностями. В ряде опытов [284–287] изучалось взаимодействие между гидрофильной и гидрофобной поверхностями. Такие системы называются асимметричными.

Рассмотрим случай зарядово-нейтральных поверхностей. Расположим гидрофильную и гидрофобную плоские поверхности при $z = 0$ и $z = L$ соответственно. Таким образом, граничные условия имеют вид

$$s_z(0) = s_{\text{phi}}, \quad s_z(L) = 0, \quad (169)$$

$$s_x(0) = 0, \quad s_x(L) = s_{\text{pho}}.$$

В опытах в основном изучались системы со слабыми поляризационными свойствами, например, такие как слюда. В этом случае (см., например, [288]) $s_{\text{phi}} \sim 0,1 \ll 1$ и $s_{\text{pho}} \sim 0,1 \ll 1$, следовательно, $s(z) \ll 1$ и $V(s^2) \approx As^2/2$. Так же как в разделах 5.3.2, 5.3.3 получаем: $\mathbf{E}_p = -4\pi\mathbf{P} = -4\pi P_0[0, 0, s_z(z)]$,

$$G(L) = S_\Gamma P_0^2 \left[-\frac{C}{2} s_{\text{phi}} \left(\frac{ds_z}{dz} \right)_{z=0} + \frac{C}{2} s_{\text{pho}} \left(\frac{ds_x}{dz} \right)_{z=L} \right] + S_\Gamma P_0^2 \int_{-L/2}^{L/2} dz (V(s^2) - s^2 V'(s^2)). \quad (170)$$

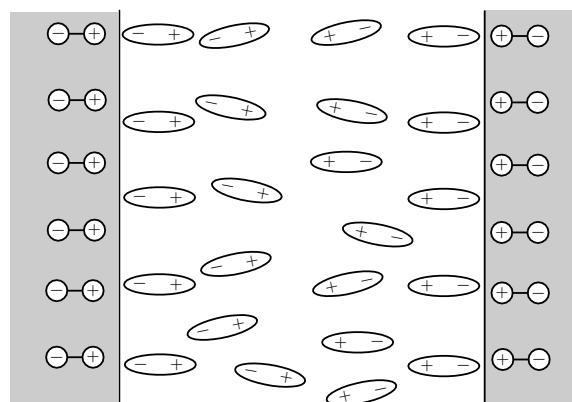


Рис. 22. Типичная поляризация молекул воды между липидными мембранами, показанных окрашенными областями. Как заряды полярных групп липидов, так и поляризация молекул воды схематически представлены соответствующими зарядовыми символами.

Уравнения Эйлера имеют вид $s_z''(z) - s_z/R_d^2 = 0$, $s_x''(z) - s_x/L_T^2 = 0$. Отсюда и из (169) для поляризации, энергии и силы взаимодействия плоских поверхностей находим соответственно

$$\begin{aligned} s_z &= s_{\text{phi}} \frac{\sinh[(L-z)/R_d]}{\sinh(L/R_d)}, \quad s_x = s_{\text{phi}} \frac{\sinh(z/L_T)}{\sinh(L/L_T)}, \\ G(L) &= \frac{1}{2} S_\Gamma P_0^2 C \left[\frac{s_{\text{phi}}^2}{R_d} \coth\left(\frac{L}{R_d}\right) + \frac{s_{\text{phi}}^2}{L_T} \coth\left(\frac{L}{L_T}\right) \right], \\ F(L) &= \frac{1}{2} S_\Gamma P_0^2 \left[\frac{s_{\text{phi}}^2}{\sinh^2(L/R_d)} + \frac{s_{\text{phi}}^2}{\sinh^2(L/L_T)} \right]. \end{aligned}$$

В согласии с измерениями при расстояниях между поверхностями (156) сила $F(L)$ описывает отталкивание. Во всех опытах выполнялось соотношение $L \gg R_d$, позволяющее упростить выражение для силы:

$$F \approx \frac{S_\Gamma P_0^2 s_{\text{phi}}^2}{2 \sinh^2(L/L_T)}. \quad (171)$$

Для измерения силы обычно используется атомный силовой микроскоп, к острию кантелеура которого прикрепляется сферическая коллоидная частица радиусом $R_0 \sim 10-15$ мкм. Таким образом, это устройство измеряет силу, действующую между плоской поверхностью и сферой при расстояниях $D \ll R_0$ между их границами. В этом случае из (171) следует:

$$\begin{aligned} \frac{F}{R_0} &= \frac{P_0^2 s_{\text{phi}}^2}{2} \int \frac{dS}{\sinh^2[L(\rho)/L_T]} = \\ &= \frac{P_0^2 s_{\text{phi}}^2}{2} \int_0^\infty \frac{2\pi\rho d\rho}{\sinh^2[L(\rho)/L_T]} = \frac{2\pi P_0^2 s_{\text{phi}}^2 L_T}{\exp(2D/L_T) - 1}. \end{aligned} \quad (172)$$

Геометрический смысл обозначений ρ , D и $L(\rho) \approx D + \rho^2/(2R_0)$ поясняется на рис. 23. Выражение (172), которое справедливо для расстояний вплоть до порядка молекулярного размера, $D \gtrsim R_d$, согласуется с измерениями [284–287]. Отметим, что, согласно этим же измерениям, при $D \gtrsim 3$ нм величина силы существенно зависит от условий опыта, в частности от наличия в воде растворённого воздуха (см. обсуждение в разделе 5.3.1).

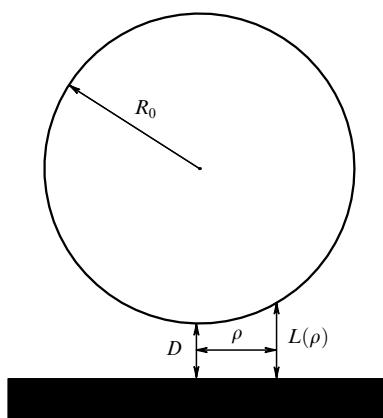


Рис. 23. Геометрия взаимодействующих тел в опытах с применением атомного силового микроскопа.

5.3.5. Взаимодействие между поверхностями из области III. Сила взаимодействия между такими поверхностями вместе со средней поляризацией молекул воды в приближении среднего поля равна нулю: $s = 0$, $G = 0$, $F = 0$. Следовательно, энергия жидкости и эта сила определяются тепловыми флуктуациями. По смыслу результирующая сила — это поток импульса, который передаётся между поверхностями по жидкости посредством диполь-дипольных взаимодействий молекул. Это снова дальнодействие.

В этом разделе предполагается, что в области III (см. рис. 9) поверхностный слой жидкости находится в паразелектрическом состоянии, причём флуктуирующий вектор поляризации параллелен поверхности. По крайней мере, это выполняется вблизи линии ОС перехода БКТ. В такое состояние жидкость переходит с возрастанием температуры при движении из сегнетоэлектрической области II в паразелектрическую область III. Зависящая от расстояния между поверхностями часть свободной энергии системы "жидкость и две поверхности" приводит к взаимодействию между этими поверхностями, точно так же как флуктуации электромагнитного поля приводят к появлению сил Казимира [289].

С использованием процедуры регуляризации, аналогичной [290], для энергии взаимодействия $G(L)$ в [49] получено выражение, которое в предельных случаях малых и больших расстояний имеет вид

$$\begin{aligned} G(L) &\approx -S_\Gamma \frac{T}{2\pi L_T} \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right), \quad L \gg L_T, \\ G(L) &\approx -0,53 S_\Gamma \frac{T}{\pi L^2}, \quad L \ll L_T. \end{aligned}$$

Отметим, что в этих предельных случаях энергия не зависит от материальных констант α_0 и β_0 . Зависящие от материала поверхностей поправки малы и могут наблюдаться только на промежуточных расстояниях $L \sim L_T$. Таким образом, между взаимодействующими поверхностями, относящимися к области III, появляется сила притяжения, которая при $L \lesssim L_T$ обратно пропорциональна кубу расстояния между ними.

5.3.6. Пример взаимодействия тел при неравновесных условиях. В работах [291–298] было обнаружено загадочное сверхдалекое взаимодействие гидрофильных поверхностей с погруженными в полярную жидкость телами. Пластина гидрофильного вещества помещалась в воду, содержащую коллоидные частицы размером порядка 1 мкм. Обнаружилось, что у поверхности пластины в течение времени порядка 1 мин образуется зона шириной в несколько сотен микрометров, в которой эти частицы отсутствуют. Такая приповерхностная область получила название исключённой зоны (exclusion-zone, EZ). Поскольку исключённая зона проявляет необычные свойства, отличающие её от объёмной воды (двулучепреломление, поглощение электромагнитных волн с длиной волны вблизи $\lambda = \lambda_0 = 270$ нм), в работе [298] было сделано предположение, что в EZ вода находится в новом, четвёртом, состоянии, отличаясь от пара, жидкости и льда наличием в нём структуры, дальнего порядка.

Наиболее детально это явление изучалось на примере гидрофильной ионообменной мембранны из нафиона (*Nafion*) [299]. Эти мембранны широко применяются в

топливных элементах и имеют важное практическое значение. Нафион представляет собой гидрофобный полимерный материал (тэфлон), к полимерным цепочкам которого прикреплены сульфогруппы, наделяющие его поверхность свойством гидрофильности. Выяснилось также, что образование EZ характерно не только для нафиона, но и для широкого круга гидрофильных поверхностей, включая поверхности биологических материалов и металлов (цинка, алюминия, олова, свинца, вольфрама). Обнаружилось также, что у поверхностей благородных металлов EZ отсутствует. Последнее обстоятельство навело авторов [297] на мысль, что в образовании EZ какую-то роль играют электрохимические процессы, происходящие на поверхности.

Известно [300–302], что в воде у поверхности нафиона образуется "лес" из полимерных цепочек, торчащих из поверхности. Принимая во внимание все эти обстоятельства, авторы [303–305] предложили модель, удовлетворительно объясняющую наблюдения и не требующую введения предположения о четвёртом состоянии воды. Изучая люминесценцию, возникающую в жидкости, удалось непосредственно наблюдать появление в области EZ "леса" из полимерных цепочек. В первоначальных работах [303–305] существование EZ объяснялось прямым выталкиванием коллоидных частиц этими цепочками. Двулучепреломление также легко объясняется в рамках этой модели: с появлением цепочек область EZ становится анизотропной, что и приводит к двулучепреломлению.

Поглощение электромагнитных волн также объясняется моделью. В результате электролитической диссоциации сульфогрупп как поверхность нафиона, так и торчащие из неё полимерные цепочки приобретают отрицательный заряд. По этой причине в равновесном состоянии цепочки должны образовывать приблизительно периодическую двумерную структуру с неким периодом a . Таким образом, нафион в воде похож на щётку с периодически расположенными щетинками. Когда волна падает на эту щётку, при выполнении резонансного условия $\lambda_0 \approx 2a$ возникает отражённая от щетинок волна (авторы [303–305] указали на сходство этого явления с фотонным кристаллом), поэтому наблюдавшееся в [293, 294] поглощение на длине волны $\lambda_0 = 270$ нм в действительности является рассеянием. Отсюда авторы [303–305] заключили, что $a \approx \lambda_0/2 \approx 135$ нм. Заметим, что приведённая величина длины волны относится к вакууму. С учётом показателя преломления воды $n_0 = 1,33$ получим $a \approx \lambda_0/(2n_0) \approx 100$ нм.

Можно уточнить это объяснение с математической точки зрения. Волна движется по среде с периодически изменяющимся показателем преломления $n(x) = n_0 + \delta n(x)$. Для оценок рассмотрим одномерную модель Кронига–Пенни:

$$\delta n(x) = -\alpha \sum_{s=-\infty}^{+\infty} \delta(x - sa). \quad (173)$$

Разумно предположить, что вследствие большого периода решётки a по сравнению с толщиной полимерных цепочек параметр α достаточно мал, так что выполняется соотношение

$$k|\alpha| \ll 1, \quad (174)$$

где $k = n_0\omega/c = n_02\pi/\lambda$ — волновой вектор в среде. Последующие выводы не зависят от знака α , поэтому

для определённости будем считать, что $\alpha > 0$. Монохроматическая волна, падающая на среду с периодически изменяющимся показателем преломления, в зависимости от её частоты ω попадает либо в разрешённую, либо в запрещённую зону. В первом случае она входит в среду, частично отражаясь, в последнем — отражается (полностью, если среда полубесконечная), как и предполагается в [303–305]. При условии (174) ширины (по частоте ω) запрещённых зон малы, а поглощение наблюдалось в довольно широкой полосе вблизи длины волны $\lambda_0 = 270$ нм. Поэтому более вероятным выглядит первый случай, когда движение волны по "щётке" характеризуется квазимпульсом $q = n_{\text{eff}}2\pi/\lambda$. Последнее соотношение и является определением наблюдаемой величины коэффициента преломления n_{eff} . Отметим, что с приближением частоты к запрещённым зонам отражение усиливается, поэтому там и должно наблюдаться наибольшее поглощение.

В рамках модели (173) попытаемся теперь качественно объяснить наблюдавшееся в [303–305] возрастание n_{eff} вблизи поверхности нафиона.

Зависимость частоты от квазимпульса, т.е. дисперсионное соотношение $\omega = \omega(q)$, находится из уравнения [306]

$$\cos(qa) = \cos(ka) + k\alpha \sin(ka). \quad (175)$$

При условии (174) самая нижняя запрещённая зона, которой и соответствует приведённое выше резонансное условие, рассмотренное в [303–305], имеет ширину $\Delta\omega \approx 4\pi\alpha c/(an_0)^2$. Вблизи дна верхней и потолка нижней разрешённых частотных зон закон дисперсии волны имеет соответственно вид

$$\begin{aligned} \omega(q) &\approx \frac{2\pi c}{\lambda_0} + \Delta\omega + \frac{c^2}{\Delta\omega n_0^2} \left(q - \frac{\pi}{a} \right)^2, \\ \omega(q) &\approx \frac{2\pi c}{\lambda_0} - \frac{c^2}{\Delta\omega n_0^2} \left(q - \frac{\pi}{a} \right)^2. \end{aligned}$$

С приближением к поверхности толщина щетинок увеличивается хотя бы из-за их достаточно широкого распределения по длинам, слизания и т.п. Это соответствует увеличению параметра α и ширины запрещённой зоны $\Delta\omega$. Пусть частота волны ω находится в верхней разрешённой зоне, тогда

$$n_{\text{eff}} \frac{2\pi}{\lambda_0} \approx \frac{\pi}{a} - \frac{n_0}{c} \sqrt{\Delta\omega \left(\omega - \frac{2\pi c}{\lambda_0} - \Delta\omega \right)}.$$

С увеличением $\Delta\omega$ величина n_{eff} возрастает за счёт множителя в круглых скобках под знаком квадратного корня, что может объяснить наблюдения. Если частота лежит в нижней зоне, то зависимость n_{eff} от α является гораздо более медленной. Таким образом, предпочтительно первое из этих предположений. Здесь требуются дополнительные оценки с учётом степени немонохроматичности волны, оценки коэффициента α и т.д.

В результате исследований [291–298, 303–305, 307–310] был установлен ещё один механизм возникновения EZ — электрофорез, который объясняет это явление в случае металлов [297], а также поверхностей, покрытых гидрофильным монослоем [291]. Сила, действующая на коллоидные частицы, порождается квазинейтральным потоком ионов, образующихся на поверхности и на поли-

мерных цепочках. В случае нафиона данный механизм действует одновременно с указанным выше выталкиванием коллоидных частиц полимерными щётками. В пользу этого механизма говорят результаты работы [295], в которой установлено, что при инфракрасном облучении нафионной поверхности ширина EZ существенно возрастает. Для объяснения можно предположить, что излучение ускоряет электрохимические процессы, что правдоподобно. Это приводит к возрастанию потока ионов, усиливающему электрофорез. Здесь также требуется дополнительное исследование.

В [307] установлено присутствие ионов HSO_3^- в EZ. В [303] обнаружено, что на границе EZ, где полимерные цепочки упираются в коллоидные частицы, концентрация этих ионов резко убывает. Авторы [303] предположили, что щётка замедляет диффузию ионов просто из-за нехватки места в промежутках между полимерными цепочками. Тут возникает сомнение, поскольку эти промежутки велики по сравнению с размерами ионов. Имеет право на жизнь другое объяснение замедления диффузии ионов по EZ. Указанное убывание концентрации ионов, скорее всего, вызвано их диффузией по поверхности цепочек, перемежаемой их выходами в объём (bulk mediated surface diffusion) [311, 312]. Адсорбция на поверхность цепочек, очевидно, замедляет диффузию. В этом случае наблюдаемый коэффициент диффузии ионов будет иметь вид

$$D_{\text{eff}} = D \frac{h}{h_{\text{por}}} . \quad (176)$$

Здесь $h = D\tau_a/b$ — толщина слоя воды, прилегающего к поверхностям щетинок, в котором характер диффузии ионов существенно отличается от такового в основном объёме жидкости между щетинками; $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ — коэффициент диффузии ионов в объёмной воде, $b \sim 10^{-8} \text{ см}$ — характерный размер скачкообразного изменения пространственного положения иона в воде при элементарном акте их диффузии в объёме жидкости, $h_{\text{por}} = a^2/(2\pi a_0)$ — эффективный размер пористого пространства, образованного цепочками, $a_0 \sim 0,5 \text{ нм}$ — характерный радиус поперечного сечения цепочки с учётом размера самого иона. Ионы HSO_3^- на некоторое время τ_a могут адсорбироваться на полимерные цепочки с нейтрализацией по заряду или без неё. Формула (176) справедлива при условии $h \lesssim h_{\text{por}}$, которое заведомо выполняется в мезопорах между цепочками.

К двулучепреломлению, вызванному решёткой расплетённых полимерных цепей нафиона, подмешивается двулучепреломление, обусловленное оптическим отражением материала на границе раздела вода — поверхность нафиона [310]. Однако только этим отражением нельзя объяснить наблюдаемое возрастание коэффициента преломления при приближении к поверхности, обнаруженное в [303].

Таким образом, природа сверхдальнего взаимодействия гидрофильных поверхностей с коллоидными частицами постепенно становится ясной, хотя многие явления в этой области остаются непонятыми. Более того, иногда возникают новые загадки (см., например, [307]).

5.4. Обсуждение результатов

На основе ВМПЖ выше рассчитаны силы взаимодействия между погруженными в жидкость макроскопи-

ческими телами. В частности, найдена сила взаимодействия плоских поверхностей в воде при расстояниях $L \lesssim 3 \text{ нм}$ между ними. В этом случае, согласно измерениям, взаимодействие носит универсальный характер, который определяется только смачивающими свойствами поверхностей и дипольным дальнодействием молекул ПЖВС. Ограничение снизу в (156) связано с тем, что на таких расстояниях диполь-дипольное взаимодействие молекул сравнимо с короткодействующими силами. Последние в рамках рассматриваемой феноменологической модели ВМПЖ описываются осеновским слагаемым (25), которое аналогично так называемому гидрофобному взаимодействию, рассмотренному в [67, 68]. Так как короткодействующие силы исчезают на расстояниях $\sim R_d$, малые тела с размерами $\lesssim R_d$ в рамках ВМПЖ характеризуются энергией гидратации, которая пропорциональна их объёму, что согласуется с выводами [67, 68]. Этот тип взаимодействий даёт пренебрежимо малый эффект на больших расстояниях, таких как (156), которые типичны в биологии.

Если поверхности гидрофильны, то молекулы жидкости поляризованы перпендикулярно им, а взаимодействие при мезоскопических расстояниях между поверхностями $L \lesssim 3 \text{ нм}$ является отталкивающим, довольно сильным и короткодействующим, экспоненциально убывающим на характерном расстоянии $\lambda = R_d \sim 0,2\text{--}0,3 \text{ нм}$. Согласно многочисленным измерениям такой характер взаимодействия между гидрофильными поверхностями разной природы довольно универсален. Последнее справедливо, впрочем, в равновесных случаях, когда свойства поверхности, погруженной в ПЖВС, неизменны во времени. В разделе 5.3.6 дан обзор работ по исследованию поверхностей, для которых условие равновесности не выполнено. Это приводит к явлению сверхдальнего взаимодействия погруженных в жидкость тел, характеризующемуся масштабом менее 1 м.

Взаимодействие между гидрофобными поверхностями, отличающееся более значительным разнообразием, менее изучено. Если при $L \lesssim 3 \text{ нм}$ это взаимодействие является довольно универсальным, то при $L \gtrsim 3 \text{ нм}$ оно существенно зависит от способа приготовления состава полярной жидкости, газообразных и твердотельных примесей в ней, стерических свойств поверхностей и т.п. В согласии с имеющимися измерениями показано, что при $L \lesssim 3 \text{ нм}$ рассматриваемое взаимодействие является притягивающим и относительно дальнодействующим (силы взаимодействия экспоненциально убывают на мезоскопической характерной длине $\lambda = L_T \sim 1,2\text{--}1,5 \text{ нм}$). В этом случае поляризация молекул воды параллельна поверхностям.

Силы, действующие между двумя гидрофобными или двумя гидрофильными поверхностями, по своей природе являются соответственно энтропийными или электростатическими.

Гидрофобная и гидрофильная поверхности при $L \lesssim 3 \text{ нм}$ отталкиваются друг от друга. Рассчитанная величина их взаимодействия согласуется с экспериментальными результатами.

Независимо от свойств поверхностей силы гидратации определяются нелинейными эффектами поляризации жидкости в объёме или аналогичной нелинейностью взаимодействия воды с погруженным телом. Это означает, что силы взаимодействия не могут быть правильно

рассчитаны в приближении линейного отклика, использованного, например, в работе [52].

Предсказано существование промежуточного режима взаимодействия между поверхностями, когда поляризация жидкости в прилегающих к ним слоях находится в хаотическом, паразелектрическом состоянии, что приводит к значительно более слабому и притягивающему взаимодействию. При $L \lesssim L_T$ сила притяжения между такими поверхностями убывает по степенному закону, а именно обратно пропорционально кубу расстояния между ними.

Представленная модель сил гидратации применима при полном отсутствии или достаточно малой концентрации n_1 свободных ионов, возникающих, например, в результате электролитической диссоциации солей, поверхностных полярных групп и т.п. Это обстоятельство, конечно, следует учитывать при сопоставлении предсказаний модели с измерениями. Предельно допустимую для применимости ВМПЖ величину n_1 можно оценить из условия $4\pi n_1 L_T^3/3 \sim 1$, которое даёт ограничение $n_1 \lesssim 0,02$ моль. Так, в работе [313] силы гидратации измерялись в одномолярном растворе KCl. Концентрация ионов в этом случае составляла $n_1 = 1$ моль. Силы, действующие между ионами и молекулами воды в этом опыте, способны разрушить молекулярный порядок и гидрофобное притяжение в описанной здесь форме, поэтому наша модель в представленном виде неприменима для анализа данного опыта.

6. Итоговое обсуждение

Диполь-дипольное взаимодействие между молекулами полярных жидкостей с водородными связями является дальнодействующим и определяет основные свойства ПЖВС на масштабах, больших по сравнению с расстоянием между ближайшими молекулами. Как и в плазме, на таких расстояниях преобладают коллективные электрические поля. В ПЖВС важны также придающие жидкости устойчивость короткодействующие силы, среди которых особую роль играют водородные связи. Изложены результаты, полученные на основе феноменологической векторной модели полярных жидкостей, в которой жидкость описывается параметром порядка — вектором поляризации $s(\mathbf{r})$, т.е. средним значением единичных векторов направлений дипольных моментов молекул, находящихся вблизи точки \mathbf{r} . Показано, что уже простейшая, "минимальная", ВМПЖ удовлетворительно воспроизводит известные свойства жидкости на пространственных масштабах $\gtrsim 0,3$ нм. Модель содержит два пространственных масштаба: R_d и L_T . Домены имеют слабо зависящие от температуры T размеры $\sim 2R_d \sim 0,4\text{--}0,6$ нм и состоят из молекул с сильно скоррелированными дипольными моментами. При комнатной температуре вода находится в паразелектрическом состоянии. Супердомены размером $\sim 2L_T \sim 2,4\text{--}3$ нм содержат ~ 100 молекул и состоят из слабо скоррелированных по дипольным моментам доменов.

Большая величина статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 воды связана с переориентацией супердоменов во внешнем электрическом поле. В ПЖВС электрическое поле сторонних зарядов уменьшается в ϵ_0 раз на характерном размере $\sim L_T$. Термальные флуктуации в плазме характеризуются дебаевским радиусом r_D , а в ПЖВС — параметром L_T . В этом смысле L_T аналогичен

r_D . ВМПЖ сравнительно просто и в то же время детально описывает взаимодействия между макроскопическими объектами в ПЖВС.

Предсказано существование сегнетоэлектрического фазового перехода (СФП) в переохлаждённой жидкой воде при температуре $T_c \sim -40^\circ\text{C}$, что подтверждено в опытах с водонаполненными пористыми материалами. Приводятся аргументы в пользу существования СФП в объёмной воде. Вследствие дипольного дальнодействия при $T < T_c$ в воде самопроизвольно возникает дальний порядок по направлениям молекулярных диполей. С возрастанием температуры этот порядок разрушается тепловыми флуктуациями. Размер L_T является корреляционным радиусом диполей. В точке СФП он бесконечен, а с возрастанием температуры уменьшается. С приближением к СФП возрастают флуктуации вектора поляризации, что может быть если не главной, то по крайней мере одной из причин возникновения так называемых "аномальных" свойств воды.

Показано, что свойства смачиваемости тел удовлетворительно характеризуются двумя безразмерными параметрами, а при более точном описании — тремя. По этому свойству поверхности подразделяются на три типа: гидрофильные — тип I, амфи菲尔ные — тип II (в предельном случае $s \rightarrow 1$ — гидрофобные), а также на поверхности типа III, вблизи которых $s = 0$, $\langle s^2 \rangle \neq 0$. В состояниях I и II при достаточно низких температурах имеется обусловленный дипольным дальнодействием дальний порядок по направлениям диполей молекул, который разрушается с повышением температуры в результате фазового перехода второго рода, после чего поверхностные слои жидкости переходят в паразелектрическое состояние III. Показано, что переход II \rightarrow III является топологическим фазовым переходом Березинского — Костерлица — Таулеса. Обсуждаются опыты, свидетельствующие в пользу данной картины. Рассчитанные силы взаимодействия в воде между двумя плоскими поверхностями типов I—I, II—II и I—II согласуются с измерениями. Приведено выражение для силы взаимодействия поверхностей III—III, которое может быть проверено в опытах. Подходы и методы, обсуждавшиеся в настоящей статье, использованы для оценки энергии сольватации, состояний протонирования биомакромолекул, расчётов констант диссоциации комплексов белок — лиганд. Применение ВМПЖ в расчётах систем, содержащих большое число молекул воды, значительно сокращает время.

7. Заключение

В настоящей статье обобщены результаты многочисленных исследований разных авторов, в которых показано, что в полярных жидкостях с водородными связями ключевую роль играют дальнодействующие силы, и, как следствие, коллективные эффекты, порождаемые диполь-дипольными взаимодействиями между молекулами. В этом смысле имеется аналогия между ПЖВС и плазмой, где частицы взаимодействуют по закону Кулона. Короткодействующие силы в ПЖВС не менее важны, поскольку они придают жидкости устойчивость. Среди них особую роль играют водородные связи, которые вместе с диполь-дипольными взаимодействиями определяют основные свойства таких жидкостей, в частности воды.

Суммируем основные проявления дальнодействия в ПЖВС, имея в виду для конкретности воду.

1. Большая величина диэлектрической проницаемости воды при нулевой частоте $\epsilon(\omega = 0) = 88$ при нормальных условиях указывает на то, что вода представляет собой паразелектрик, по температурной шкале близкий к сегнетоэлектрику. Характер зависимости $\epsilon(\omega)$ свидетельствует о двухмасштабной структуре с различной степенью скоррелированности дипольных моментов молекул.

2. Малый масштаб $R_d \sim 0,2\text{--}0,3$ нм слабо зависит от температуры и характеризует короткодействующие силы. Это радиус домена, внутри которого тепловые флуктуации несущественны и направления дипольных моментов молекул сильно скоррелированы друг с другом.

3. Большой масштаб L_T , порождаемый диполь-дипольными взаимодействиями молекул, существенно зависит от температуры. Домены образуют кластеры, супердомены, с характерным радиусом L_T , внутри которых имеется равновесие между установлением корреляции дипольных моментов доменов и разрушением её тепловыми флуктуациями. При нормальных условиях характерный размер супердоменов $\sim 2L_T \sim 3\text{--}4$ нм и в них содержится ~ 100 молекул.

4. Ввиду указанной корреляции диполей естественным образом возникает описание свойств воды на превышающих размер молекул пространственных масштабах с помощью вектора поляризации $s(r)$ (1). Существование этого параметра порядка является прямым следствием дальнодействующего характера диполь-дипольного взаимодействия. Отсюда естественным образом вытекает описание ПЖВС в рамках феноменологической векторной модели. Математическая структура ВМПЖ, однозначно установленная в разделе 2, вполне аналогична используемой при феноменологическом описании ферромагнетизма (см. [66, §§ 39, 43]). В упрощённом подходе уравнения ВМПЖ получаются минимизацией свободной энергии (47). Для более точного описания следует учесть поляризацию электронных оболочек молекул, что приводит к более общему выражению (39).

5. Из наличия параметра порядка $s(r)$ следует (см. раздел 3), что в окрестности каждой молекулы имеется молекулярное электрическое поле E_m . Упорядочивающее действие этого поля на молекулярные диполи конкурирует с разрушающими порядок тепловыми флуктуациями, т.е. со стремлением жидкости к повышению ориентационной энтропии.

6. Параметр L_T характеризует крупномасштабные корреляции молекулярных диполей, величину тепловых флуктуаций вектора поляризации, а также расстояние, на котором диполи взаимно экранируют друг друга. В этом смысле L_T аналогичен дебаевскому радиусу r_D в плазме.

7. При понижении температуры корреляционный радиус L_T неограниченно возрастает, что приводит к сегнетоэлектрическому фазовому переходу в объёмной жидкой воде. Таким образом, СФП является ещё одним проявлением дальнодействия.

8. Вывод о наличии СФП в жидкой воде следует как из приближения среднего поля (39), (47), так и из расчёта по методу кольцевых диаграмм, не ограниченному приближением среднего поля.

9. Отмеченная в опытах [33] сингулярность температурной зависимости диэлектрической проницаемости

является прямым указанием на существование СФП в объёмной жидкой воде. В этих опытах не удалось достичнуть точки СФП, хотя до неё оставалось всего несколько градусов.

10. Препятствием в опытах [33] явилась быстрая объёмная нуклеация жидкости, превращающая её в лёд. Другая возможная причина состоит в возникновении в воде деполяризующего поля E_p , которое, как показано в разделе 3, препятствует СФП. Этот фазовый переход произойдёт при достаточно быстром понижении температуры, если раньше, чем осуществляется нуклеация, успеет образоваться доменная структура (см. [66, § 44]) с малым, в пределе — нулевым, деполяризующим полем. Если последнее не справедливо, то СФП в объёмной жидкой воде будет принципиально недостижим при любой скорости её охлаждения. Вопрос могут разрешить опыты, подобные проведённым в [40].

11. СФП удалось непосредственно наблюдать в опытах [16, 41, 42, 314] с водонаполненными пористыми материалами МСМ-41 и SBA-15 благодаря понижению температуры замерзания в малых образцах воды. Размер пор в этих опытах намного превышал размер молекул воды, что говорит об одинаковости микроскопических свойств объёмной и исследованной поровой жидкости (см. раздел 3.5).

12. Известно утверждение (см., например, [92]), что в мезо- и нанометровых капиллярах ориентация молекул воды "навязывается" внешней силой, т.е. их взаимодействием со стенками пор, что и приводит к СФП в поровой воде. Это совсем не очевидно, поскольку ряд достаточно реалистических молекулярно-динамических расчётов предсказывает существование СФП-перехода даже в объёмной воде. По нашему мнению, стенки пор способствуют образованию сегнетоэлектрического состояния по другой причине (см. раздел 3.7). Если вектор поляризации перпендикулярен стенкам поры, то возникает деполяризующее поле E_p , препятствующее фазовому переходу. Это поле обращается в нуль, когда вектор поляризации направлен вдоль поры. Другими словами, свободная энергия жидкости достигает наименьшей величины, когда вектор её поляризации направлен вдоль поры. В этом случае происходит СФП, который наблюдался в опытах не только с мезопорами [16, 41, 42, 314], но и с нанопорами [92, 93].

13. Существование СФП позволяет объяснить природу флуктуаций, разрушающих корреляцию доменов на масштабах $\gtrsim L_T$. Как видно из (31), (32) и (43), размер супердомена L_T определяется не самой абсолютной температурой, а расстоянием до точки СФП по шкале температур. Отсюда ясно, что это обычные флуктуации параметра порядка, в данном случае вектора поляризации полярной жидкости s , имеющиеся вблизи точки фазового перехода второго рода. При уменьшении параметра A до нуля зависимость свободной энергии (57) от s становится пологой, исчезает "упругость", возвращающая величину s к равновесному значению. Амплитуда тепловых флуктуаций возрастает в результате такого "ослабления" поляризационной степени свободы жидкости.

Имеется точка зрения, что флуктуации в воде связаны с близостью к линии Видома, что и приводит к известным необычным температурным зависимостям её термодинамических характеристик [103, 123, 128–139], т.е. к появлению у воды свойств, называемых аномальными.

Согласно этой точке зрения линия Видома возникает вследствие того, что вода состоит из кластеров, которые различаются пространственной упаковкой молекул. Их взаимное превращение друг в друга и приводит к увеличению флуктуаций плотности, температуры и других величин. На основе чисто кластерной модели вряд ли можно объяснить наблюдаемую λ -особенность диэлектрической постоянной. В разделе 3.7 приводятся доводы в пользу того, что именно ослабление поляризационной степени свободы порождает линию Видома в воде.

14. Модель ВМПЖ позволила найти простой способ классификации поверхностей раздела полярной жидкости с другой средой и придать таким качественным характеристикам, как гидрофобность и гидрофильность, количественный смысл (см. раздел 4.1). Получен вывод о неполноте описания смачивающих свойств жидкости с помощью краевого угла: для этого следует использовать по меньшей мере два параметра, α_0 и β_0 , а при наиболее полном описании требуется три параметра. Из ВМПЖ следует, что по свойствам смачиваемости поверхности тел подразделяются на три типа: гидрофильные — тип I, амфи菲尔ные — тип II (в предельном случае $s \rightarrow 1$ — гидрофобные), а также на поверхности типа III, слой жидкости вблизи которых не поляризован. Последний тип, насколько нам известно, в опытах ещё не наблюдался, но, видимо, проявлялся в МД-расчётах [247–249].

15. В слое ПЖВС толщиной $\sim L_T$, прилегающем к амфи菲尔ной поверхности, при понижении температуры может происходить СФП, обусловленный дипольным дальнодействием её молекул (см. раздел 4.2). Это переход III \rightarrow II. По своей природе он аналогичен фазовому переходу Березинского–Костерица–Таулеса. Ключевую роль здесь играет взаимное экранирование поляризационных конфигураций вида "пары вихрь–антивихрь". Объём ПЖВС находится при этом в паразлектрическом состоянии.

16. Поляризация жидкости погружёнными в неё телами, также порождаемая диполь–дипольным взаимодействием молекул, приводит к дальнодействующим взаимодействиям между телами (см. раздел 5). Эти взаимодействия зависят от взаимной ориентации тел и могут играть важную роль в процессах самосборки микрообъектов.

17. Линеаризованная версия векторной модели (22), (45) воспроизводит такие важные эффекты, наблюдавшиеся в МД-расчётах, как спонтанная поляризация жидкости в окрестности макроскопических тел, возникновение вихревоподобных поляризационных структур на поверхности тела, погружённого в жидкость, и др. Бес силовые конфигурации поляризации с $\nabla s \approx 0$ и, как следствие, с малым поляризационным электрическим полем оказываются энергетически предпочтительными. Это в свою очередь и приводит к сильному дальнодействующему взаимодействию между телами, погружёнными в жидкость.

18. Существование двух масштабов, R_d и L_T , подтверждается опытами по измерению силы взаимодействия между макроскопическими объектами при мезоскопических расстояниях между их поверхностями.

Обсуждавшаяся векторная модель полярных жидкостей довольно проста, тем не менее она способна описывать многообразные свойства полярных жидкостей. Компьютерные ресурсы, необходимые для расчётов с применением ВМПЖ, сравнимы с таковыми для непре-

рывных сольватационных моделей, используемых в вычислительной биофизике (см., например, [19, 20]). В случаях, когда необходимо учесть большое количество молекул воды, существенно сокращается время численных расчётов благодаря правильному учёту эффектов дальнодействия. По этому поводу приведём такой пример. Рисунок 9 получен нами в результате минимизации свободной энергии G в ВМПЖ с применением вариационного принципа. При этом варьировалось лишь несколько параметров. Написание и отладка программы заняла примерно 1 ч. Расчёт на персональном компьютере длился 1 мин. Что касается рис. 12 и 15, то они были получены с помощью метода молекулярной динамики. Для программирования и отладки, которая в основном была связана с преодолением неустойчивостей, обусловленных дипольным дальнодействием молекул, потребовалось несколько дней. Собственно компьютерный расчёт каждого из рисунков длился 1 сут.

Построение быстрых сольватационных моделей чрезвычайно важно в задачах моделирования биомолекул, разработки лекарств и т.п. Качество таких моделей является главным ограничивающим фактором для точных предсказаний значений связывающей способности белково–лигандных комплексов. Подходы и методы, обсуждавшиеся выше, использовались для оценки энергии сольватации, состояний протонирования биомакромолекул, а также при расчётах констант диссоциации комплексов белок – лиганд [315–319].

Представляет практический интерес построение общей модели, описывающей поляризационные свойства полярных жидкостей, содержащих растворённые свободные ионы. Это может быть достигнуто объединением теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека [121, 255, 256], теории, представленной в работе [264], и разработанной нами векторной модели полярной жидкости.

Авторы благодарны Г.С. Бордонскому, Г.Д. Копосову, А.Н. Першину и Л.Н. Шестакову за полезные обсуждения.

Список литературы

- Сивухин Д В *Общий курс физики. Электричество* (М.: Наука, 1977)
- Earnshaw S *Trans. Camb. Phil. Soc.* **7** 97 (1842)
- Jackson S M, Whitworth R W *J. Phys. Chem. B* **101** 6177 (1997)
- Su X et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 1533 (1998)
- Iedema M J et al. *J. Phys. Chem. B* **102** 9203 (1998)
- Morishige K, Kawano K *J. Chem. Phys.* **110** 4867 (1999)
- Debenedetti P G *J. Phys. Condens. Matter* **15** R1669 (2003)
- Singer S J et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 135701 (2005)
- Саркисов Г Н *УФН* **176** 833 (2006); Sarkisov G N *Phys. Usp.* **49** 809 (2006)
- Jähnert S et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 6039 (2008)
- Malenkov G *J. Phys. Condens. Matter* **21** 283101 (2009)
- Cramer C J, Truhlar D G *Chem. Rev.* **99** 2161 (1999)
- Rapaport D C *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004); Пер. на русск. яз.: Рапапорт Д К *Искусство молекулярной динамики* (Ижевск: Ин-т. компют. исслед., 2012)
- Swenson J, Teixeira J *J. Chem. Phys.* **132** 014508 (2010)
- Бордонский Г С, Орлов А О *Конденсированные среды и межфазовые границы* **13** (1) 5 (2011)
- Бордонский Г С, Орлов А О *ФТТ* **56** 1575 (2014); Bordonskiy G S, Orlov A O *Phys. Solid State* **56** 1626 (2014)
- Cerveny S et al. *Chem. Rev.* **116** 7608 (2016)
- Born M *Z. Phys.* **1** 45 (1920)
- Schaefer M, Karplus M *J. Phys. Chem.* **100** 1578 (1996)
- Feig M et al. *J. Comput. Chem.* **25** 265 (2004)

21. Weeks J D, Chandler D, Andersen H C *J. Chem. Phys.* **54** 5237 (1971)
22. Huang D M, Chandler D *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97** 8324 (2000)
23. ten Wolde P R, Sun S X, Chandler D *Phys. Rev. E* **65** 11201 (2001)
24. Kohlmeyer A, Hartnig C, Spohr E J. *Mol. Liq.* **78** 233 (1998)
25. LeBarb D N, Matyushov D V *Phys. Chem. B* **114** 9246 (2010)
26. Lee C-Y, McCammon J A, Rossky P J *J. Chem. Phys.* **80** 4448 (1984)
27. Pohorille A et al. *J. Chem. Phys.* **87** 6070 (1987)
28. Higo J et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98** 5961 (2001)
29. Fedichev P O, Men'shikov L I, cond-mat/0601129
30. Меньшиков Л И, Федичев П О *Журн. физ. химии* **85** 996 (2011); Men'shikov L I, Fedichev P O *Russ. J. Phys. Chem. A* **85** 906 (2011)
31. Меньшиков Л И, Федичев П О *Журн. структурной химии* **50** 103 (2009); Men'shikov L I, Fedichev P O *J. Struct. Chem.* **50** 97 (2009)
32. Fedichev P O, Menshikov L I, arXiv:0808.0991
33. Hodge I M, Angell C A *J. Chem. Phys.* **68** 1363 (1978)
34. Stillinger F H, Hasted J B, Warshel A *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B* **278** 97 (1977)
35. Angell C A, Shuppert J, Tucker J C *J. Phys. Chem.* **77** 3092 (1973)
36. Speedy R J, Angell C A *J. Chem. Phys.* **65** 851 (1976)
37. Ter Minassian L, Pruzan P, Soulard A J. *J. Chem. Phys.* **75** 3064 (1981)
38. Angell C A, Sichina W J, Oguni M *J. Phys. Chem.* **86** 998 (1982)
39. Huang C et al. *J. Chem. Phys.* **133** 134504 (2010)
40. Sellberg J A et al. *Nature* **510** 381 (2014)
41. Fedichev P O et al. *Письма в ЖЭТФ* **94** 433 (2011); *JETP Lett.* **94** 401 (2011)
42. Bordonskiy G S et al., arXiv:1204.6401
43. Petrov O V, Furó I *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **54** 97 (2009)
44. Меньшиков Л И, Федичев П О *ЖФХ* **83** 1103 (2009); Men'shikov L I, Fedichev P O *Russ. J. Phys. Chem. A* **83** 967 (2009)
45. Fedichev P O, Menshikov L I, arXiv:0908.0632
46. Fedichev P O, Men'shikov L I *Письма в ЭЧАЯ* **9** 112 (2012); *Phys. Part. Nucl. Lett.* **9** 71 (2012)
47. Fedichev P O, Menshikov L I *Письма в ЖЭТФ* **97** 241 (2013); *JETP Lett.* **97** 214 (2013)
48. Vasiliev A Yu et al. *New J. Phys.* **16** 3011 (2014)
49. Меньшиков Л И, Меньшиков П Л, Федичев П О *ЖЭТФ* **152** 1374 (2017); Menshikov L I, Menshikov P L, Fedichev P O *JETP* **125** 1173 (2017)
50. Marčelja S, Radić N *Chem. Phys. Lett.* **42** 129 (1976)
51. Belyaev M L, Feigel'man M V, Levadny V G *Chem. Phys. Lett.* **126** 361 (1986)
52. Eriksson J C, Ljunggren S, Claesson P M *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **85** 163 (1989)
53. Leikin S, Kornyshev A A *J. Chem. Phys.* **92** 6890 (1990)
54. Frodl P, Dietrich S *Phys. Rev. A* **45** 7330 (1992)
55. Beglov D, Roux B *J. Chem. Phys.* **104** 8678 (1996)
56. Ramirez R et al. *Phys. Rev. E* **66** 031206 (2002)
57. Azuara C et al. *Biophys. J.* **95** 5587 (2008)
58. Gong H, Freed K F *Phys. Rev. Lett.* **102** 057603 (2009)
59. Koehl P, Orland H, Delarue M *Phys. Rev. Lett.* **102** 087801 (2009)
60. Иванницкий Г Р, Деев А А, Хижняк Е П *УФН* **184** 43 (2014); Ivanitskii G R, Deev A A, Khizhnyak E P *Phys. Usp.* **57** 37 (2014)
61. Терлецкий Я П, Рыбаков Ю П *Электродинамика* (М.: Высшая школа, 1990)
62. Klein L, Swift C *IEEE Trans. Antennas Propag.* **25** 104 (1977)
63. Kaatze U, Feldman Y *Meas. Sci. Technol.* **17** R17 (2006)
64. Равдель А А, Пономарева А М (Ред.) *Краткий справочник физико-химических величин* (Л.: Химия, 1983)
65. Радиг А А, Смирнов Б М *Справочник по атомной и молекулярной физике* (М.: Атомиздат, 1980); Пер. на англ. яз.: Radzig A A, Smirnov B M *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions* (Springer Series in Chemical Physics, Vol. 31) (Berlin: Springer-Verlag, 1985)
66. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Физматлит, 2005); Пер. на англ.: Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Pergamon Press, 1960)
67. Chandler D *Nature* **437** 640 (2005)
68. Chandler D *Phys. Rev. E* **48** 2898 (1993)
69. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Физматлит, 2002); Пер. на англ.: Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Pt. 1* (London: Butterworth-Heinemann, 2008)
70. Pauling L *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; an Introduction to Modern Structural Chemistry* (Ithaca, NY: Cornell Univ. Press, 1960)
71. Stogryn A *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **19** 733 (1971)
72. Liebe H J, Hufford G A, Manabe T *Int. J. Infrared Millim. Waves* **12** 659 (1991)
73. Hasted J B, Ritson D M, Collie C H *J. Chem. Phys.* **16** 1 (1948)
74. Bernal J D, Fowler R H *J. Chem. Phys.* **1** 515 (1933)
75. Гинзбург В Л *ФТТ* **2** 2031 (1960); Ginzburg V *Sov. Phys. Solid State* **2** 1824 (1960)
76. Вакс В Г, Ларкин А И, Пикин С А *ЖЭТФ* **51** 361 (1967); Vaks V G, Larkin A I, Pikin S A *Sov. Phys. JETP* **24** 240 (1967)
77. Паташинский А З, Покровский В Л *Флуктуационная теория фазовых переходов* (М.: Наука, 1982); Пер. на англ. яз.: Patashinskii A Z, Pokrovskii V L, Shepherd P J *Fluctuation Theory of Phase Transitions* (Oxford: Pergamon Press, 1979)
78. Despretz M C *J. Franklin Inst.* **24** 422 (1837)
79. Angell C A *Annu. Rev. Phys. Chem.* **34** 593 (1983)
80. Rasmussen D H, MacKenzie A P *J. Chem. Phys.* **59** 5003 (1973)
81. Angell C "Supercooled water", in *Water and Aqueous Solutions at Subzero Temperatures* (Water, A Comprehensive Treatise, Vol. 7, Ed. F Franks) (New York: Plenum Press, 1982)
82. Гинзбург В Л, Собянин А Я *УФН* **157** 153 (1976); Ginzburg V L, Sobyanin A A *Sov. Phys. Usp.* **19** 773 (1976)
83. Gell-Mann M, Brueckner K A *Phys. Rev.* **106** 364 (1957)
84. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Статистическая физика Ч. 2* (М.: Наука, 1978); Пер. на англ. яз.: Lifshitz E M, Pitaevskii L P *Statistical Physics Pt. 2* (Oxford: Pergamon Press, 1980)
85. Schreiber A, Ketelsen I, Findenegg G H *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 1185 (2001)
86. Parfenov V, Kirik S, in *Proc. of the 4th Staroverov Readings, Krasnoyarsk, 2009*, p. 319
87. Imry Y *Introduction to Mesoscopic Physics* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2002); Пер. на русск. яз.: Имри И *Введение в мезоскопическую физику* (М.: Физматлит, 2004)
88. *McGraw-Hill Dictionary of Chemistry* (New York: McGraw-Hill, 2003)
89. Fröhlich H *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss* (Oxford: Clarendon Press, 1949)
90. Johari G P et al. *J. Chem. Phys.* **130** 126102 (2009)
91. Webber B, Dore J *J. Phys. Condens. Matter.* **16** S5449 (2004)
92. Gorshunov B P et al. *Nature Commun.* **7** 12842 (2016)
93. Dressel M et al. *J. Infrared Millim. Terahertz Waves* **39** 799 (2018)
94. Stanley H E et al. *J. Non-Cryst. Solids* **357** 629 (2011)
95. Findenegg G H et al. *Chem. Phys. Chem.* **9** 2651 (2008)
96. Steytler D C, Dore J C *Mol. Phys.* **56** 1001 (1985)
97. Bellissent-Funel M-C, Lal J, Bosio L J. *Chem. Phys.* **98** 4246 (1993)
98. Takamuku T et al. *J. Phys. Chem. B* **101** 5730 (1997)
99. Mancinelli R, Bruni F, Ricci M A *J. Mol. Liq.* **159** 42 (2011)
100. Ricci M A, Bruni F, Giuliani A *Faraday Discuss.* **141** 347 (2009)
101. Bruni F, Ricci M A, Soper A K *J. Chem. Phys.* **109** 1478 (1998)
102. Awschalom D D, Warnock J *Phys. Rev. B* **35** 6779 (1987)
103. Brovchenko I, Oleinikova A *Chem. Phys. Chem.* **9** 2660 (2008)
104. Mancinelli R, Bruni F, Ricci M A *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 1277 (2010)
105. Mazza M et al. *Comput. Phys. Commun.* **180** 497 (2009)
106. Giovambattista N, Rossky P J, Debenedetti P G *Phys. Rev. E* **73** 041604 (2006)
107. Gallo P, Rovere M, Chen S-H *Phys. Chem. Lett.* **1** 729 (2010)
108. Morishige K, Nobuoka K *J. Chem. Phys.* **107** 6965 (1997)
109. Castrillón S R-V et al. *J. Phys. Chem. B* **113** 7973 (2009)
110. Solveyra E G et al. *J. Phys. Chem. B* **115** 14196 (2011)
111. Liu L et al. *J. Phys. Condens. Matter* **16** S5403 (2004)
112. Faivre C, Bellet D, Dolino G *Eur. Phys. J. B* **7** 19 (1999)
113. Hillig W B J. *Cryst. Growth* **183** 463 (1998)
114. Shimoda M et al. *J. Low Temp. Phys.* **64** 285 (1986)
115. Eddington A S *The Nature of the Physical World: Gifford Lectures* (1927) (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2012)
116. Gelfand M P, Lipowsky R *Phys. Rev. B* **36** 8725 (1987)
117. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (Л.: Наука, 1975); Пер. на англ. яз. предыдущего издания: Frenkel J *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford: The Clarendon Press, 1946)
118. Копосов Г Д, Бардюг Д Ю *Письма в ЖТФ* **33** (14) 80 (2007); Koposov G D, Bardyug D Yu *Tech. Phys. Lett.* **33** 622 (2007)
119. Sastry S et al. *Phys. Rev. E* **53** 6144 (1996)
120. Rebello L P N, Debenedetti P G, Sastry S J. *J. Chem. Phys.* **109** 626 (1998)
121. Дерягин Б В *УФН* **100** 726 (1970); Deryagin V B *Sov. Phys. Usp.* **13** 305 (1970)
122. Stillinger F H *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B* **278** 97 (1977)
123. Poole P H et al. *Nature* **360** 324 (1992)
124. Poole P H *Phys. Rev. Lett.* **73** 1632 (1994)

125. Mishima O, Stanley H E *Nature* **396** 329 (1998)
126. Stanley H E et al. *Physica A* **306** 230 (2002)
127. Pettersson L G M, Nilsson A J. *Non-Cryst. Solids* **407** 399 (2015)
128. Xu L et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 16558 (2005)
129. Bertrand C E, Anisimov M A *J. Phys. Chem. B* **115** 14099 (2011)
130. Stanley H E et al. *Physica A* **205** 122 (1994)
131. Tanaka H *J. Chem. Phys.* **105** 5099 (1996)
132. Harrington S et al. *J. Chem. Phys.* **107** 7443 (1997)
133. Yamada M et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 195701 (2002)
134. Jedlovszky P, Vallauri R *J. Chem. Phys.* **122** 081101 (2005)
135. Paschek D *Phys. Rev. Lett.* **94** 217802 (2005)
136. Paschek D, Rüppert A, Geiger A *Chem. Phys. Chem.* **9** 2737 (2008)
137. Liu Y, Panagiotopoulos A Z, Debenedetti P G *J. Chem. Phys.* **131** 104508 (2009)
138. Abascal J L F, Vega C *J. Chem. Phys.* **133** 234502 (2010)
139. Kumar P, Stanley H E *J. Phys. Chem. B* **115** 14269 (2011)
140. Truskett T M et al. *J. Chem. Phys.* **111** 2647 (1999)
141. Truskett T M, Dill K A *J. Phys. Chem. B* **106** 11829 (2002)
142. Lee H K, Swendsen R H *Phys. Rev. B* **64** 214102 (2001)
143. Girardi M et al. *J. Chem. Phys.* **126** 064503 (2007)
144. Stokely K et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 1301 (2010)
145. Mishima O *Phys. Rev. Lett.* **85** 334 (2000)
146. Mallamace F et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 18387 (2007)
147. Mallamace F et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 12725 (2008)
148. Mishima O *J. Chem. Phys.* **133** 144503 (2010)
149. Kumar P et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 9575 (2007)
150. Kumar P, Franzese G, Stanley H E *Phys. Rev. Lett.* **100** 105701 (2008)
151. Chen S-H et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 12974 (2006)
152. Debenedetti P G, Stanley H E *Phys. Today* **56** (6) 40 (2003)
153. Angell C A *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 559 (2004)
154. Buldyrev S V et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 20177 (2007)
155. Han S et al. *Nat. Phys.* **6** 685 (2010)
156. Kumar P, Han S, Stanley H E *J. Phys. Condens. Matter* **21** 504108 (2009)
157. Angell C A *Science* **319** 582 (2008)
158. Limmer D T, Chandler D *J. Chem. Phys.* **138** 214504 (2013)
159. Overduin S D, Patey G N *J. Chem. Phys.* **138** 184502 (2013)
160. Holten V, Anisimov M A *Sci. Rep.* **2** 713 (2012)
161. Speedy R J *J. Phys. Chem.* **86** 982 (1982)
162. Moore E B, Molinero V *Nature* **479** 506 (2011)
163. Poole R H et al. *Comput. Mater. Sci.* **4** 373 (1995)
164. Понятовский Е Г, Синицын В В, Позднякова Т А *Письма в ЖЭТФ* **60** 352 (1994); Poniatovsky E G, Sinitsyn V V, Pozdnyakova T A *JETP Lett.* **60** 360 (1994)
165. Poniatovsky E, Sinitsyn V, Pozdnyakova T *J. Chem. Phys.* **109** 2413 (1998)
166. Poniatovsky E G, Sinitsyn V V *Physica B* **265** 121 (1999)
167. Zanotti J-M, Bellissent-Funel M-C, Chen S-H *Europhys. Lett.* **71** 91 (2005)
168. Myneni S et al. *J. Phys. Condens. Matter* **14** L213 (2002)
169. Werner Ph et al. *Science* **304** 995 (2004)
170. Tokushima T et al. *Chem. Phys. Lett.* **460** 387 (2008)
171. Huang C et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 15214 (2009)
172. English N J, Tse J S *Phys. Rev. Lett.* **106** 037801 (2011)
173. Blackman M, Lisgarten N D *Proc. R. Soc. Lond. A* **239** 93 (1957)
174. Finney J L et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 225503 (2002)
175. Zaretskii A V, Howe R, Whitworth R W *Philos. Mag. B* **63** 757 (1991)
176. Jackson S M, Whitworth R W *J. Chem. Phys.* **103** 7647 (1995)
177. Buch V, Sandler P, Sadlej J J *J. Phys. Chem. B* **102** 8641 (1998)
178. Rick S W J. *Chem. Phys.* **122** 094504 (2005)
179. Bramwell S T *Nature* **397** 212 (1999)
180. Knight C et al. *Phys. Rev. E* **73** 056113 (2006)
181. Feistel R, Wagner W *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35** 1021 (2006)
182. Fukazawa H et al. *Astrophys. J. Lett.* **652** L57 (2006)
183. Fukazawa H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **600** 279 (2009)
184. Pauling L *General Chemistry* (New York: Dover Publ., 1988); Пер. на русск. яз. предыдущего издания: Полинг Л *Общая химия* (М.: Мир, 1974)
185. Волькенштейн М В *Молекулярная биофизика* (М.: Наука, 1975); Пер. на англ. яз.: Volkenstein M *Molecular Biophysics* (New York: Academic Press, 1977)
186. Прохоров А М (Гл. ред.) *Физическая энциклопедия* (М.: Советская энциклопедия, 1988)
187. Кривоглаз М А, Смирнов А А *Теория упорядочивающих сплавов* (М.: Физматгиз, 1958); Пер. на англ. яз.: Krivoglaz M A, Smirnov A A *The Theory of Order-Disorder in Alloys* (New York: American Elsevier Publ. Co., 1964)
188. Аптекарь И Л, Понятовский Е Г *ФММ* **25** 777 (1968); Aptekar' I L, Poniatovsky E G *Fiz. Met. Metalloved.* **25** 777 (1968)
189. Понятовский Е Г, Аптекарь И Л *ФММ* **25** 1049 (1968); Poniatovsky E G, Aptekar' I L *Fiz. Met. Metalloved.* **25** 1049 (1968)
190. Moore E B, Molinero V *J. Chem. Phys.* **132** 244504 (2010)
191. Onsager L *J. Am. Chem. Soc.* **58** 1486 (1936)
192. Tomasi J, Persico M *Chem. Rev.* **94** 2027 (1994)
193. Debye P J W *Polar Molecules* (New York: The Chemical Catalog Co., 1929)
194. Stillinger F H *Science* **209** 451 (1980)
195. Wei D, Patey G N *Phys. Rev. Lett.* **68** 2043 (1992)
196. Ponomareva I et al. *Phys. Rev. B* **72** 140102(R) (2005)
197. Weis J J *J. Chem. Phys.* **123** 044503 (2005)
198. Weis J J, Levesque D, Zaragozochechea G J *Phys. Rev. Lett.* **69** 913 (1992)
199. Groh B, Dietrich S *Phys. Rev. Lett.* **72** 2422 (1994)
200. Ballenegger V, Hansen J-P *Mol. Phys.* **102** 599 (2004)
201. Matyushov D V *Phys. Rev. E* **76** 011511 (2007)
202. Bartke J, Hentschke R *Phys. Rev. E* **75** 061503 (2007)
203. Pounds M A, Madden P A *J. Chem. Phys.* **126** 104506 (2007)
204. Scirtino F *Chem. Phys.* **258** 307 (2000)
205. Sokolov A P, Hurst J, Quitmann D *Phys. Rev. B* **51** 12865(R) (1995)
206. Zubkov T et al. *J. Phys. Chem. B* **109** 15454 (2005)
207. Morrison S R *The Chemical Physics of Surfaces* (Berlin: Springer, 2013)
208. Caputo G et al. *J. Phys. Chem. C* **112** 701 (2008)
209. Maccarini M *Biointerphases* **2** MR1 (2007)
210. Березинский В Л *ЖЭТФ* **59** 907 (1970); Berezinskii V Sov. Phys. *JETP* **32** 493 (1971)
211. Березинский В Л *ЖЭТФ* **61** 1144 (1971); Berezinskii V Sov. Phys. *JETP* **34** 610 (1971)
212. Kosterlitz J M, Thouless D J *J. Phys. C* **6** 12 (1973)
213. Kosterlitz J J *Phys. C* **7** 1046 (1974)
214. Stanley H E *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford: Clarendon Press, 1971); Пер. на русск. яз.: Стенли Г *Фазовые переходы и критические явления* (М.: Мир, 1973)
215. Mermin N D, Wagner H *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133 (1966)
216. Hohenberg P C *Phys. Rev.* **158** 383 (1967)
217. Малеев С В *ЖЭТФ* **70** 2374 (1976); Maleev S V Sov. Phys. *JETP* **43** 1240 (1976)
218. Покровский В Л, Фейгельман М В *ЖЭТФ* **72** 557 (1977); Pokrovskii V L, Feigel'man M V Sov. Phys. *JETP* **45** 291 (1977)
219. Kashuba A B, Pokrovsky V L *Phys. Rev. B* **48** 10335 (1993)
220. De'Bell K et al. *Phys. Rev. B* **55** 15108 (1997)
221. Weis J-J *J. Phys. Condens. Matter* **15** S1471 (2003)
222. Giuliani A, Lebowitz J L, Lieb E H *Phys. Rev. B* **76** 184426 (2007)
223. Tomita Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 014002 (2009)
224. Alonso J J *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 1330 (2010)
225. Baek S K, Minnhagen P, Kim B J *Phys. Rev. B* **83** 184409 (2011)
226. Фейгельман М В *ЖЭТФ* **76** 784 (1979); Feigel'man M V Sov. Phys. *JETP* **49** 395 (1979)
227. Maier P G, Schwabl F *Condens. Matter Phys.* **8** 103 (2005)
228. Maier P G, Schwabl F *Phys. Rev. B* **70** 134430 (2004)
229. Fukui K, Todo S J *Comput. Phys.* **228** 2629 (2009)
230. Kaplan B, Gehring G A *J. Magn. Magn. Mater.* **128** 111 (1993)
231. Brankov J G, Danchev D M *Physica A* **144** 128 (1987)
232. Zimmerman G O, Ibrahim A K, Wu F Y *Phys. Rev. B* **37** 2059 (1988)
233. Bedanov V M, Gadiyak G V, Lozovik Yu E *Phys. Lett. A* **109** 289 (1985)
234. Белобров П И, Гехт Р С, Игнатченко В А *ЖЭТФ* **84** 1097 (1983); Belobrov P I, Gekht R S, Ignatchenko V A Sov. Phys. *JETP* **57** 636 (1983)
235. Fisher M E *Rev. Mod. Phys.* **46** 597 (1974)
236. Whitehead J P, De'Bell K J *J. Phys. Condens. Matter* **6** L731 (1994)
237. Rapini M, Dias R A, Costa B V *Phys. Rev. B* **75** 014425 (2007)
238. Mól L A S, Costa B V, arXiv:1109.1840
239. Bune A V et al. *Nature* **391** 874 (1998)
240. Baranov M A et al. *Chem. Rev.* **112** 5012 (2012)
241. Schlick T *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide* (Interdisciplinary Applied Mathematics, Vol. 21) (New York: Springer, 2010)
242. Oliphant T A *Guide to NumPy* Vol. 1 (Spanish Fork, UT: Trelgol Publ., 2006)
243. Белавин А А, Поляков А М *Письма в ЖЭТФ* **22** 503 (1975); Belavin A A, Polyakov A M *JETP Lett.* **22** 245 (1975)

244. Tobochnik J, Chester G V *Phys. Rev. B* **20** 3761 (1979)
245. Ferer M, Velgakis M J *Phys. Rev. B* **27** 314 (1983)
246. Binder K, Heermann D W *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: an Introduction* Vol. 80 (Heidelberg: Springer, 2010); Пер. на русск. яз.: Биндер К, Хеерман Д В *Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике* (М.: Физматлит, 1995)
247. Oleinikova A et al. *J. Phys. Chem. B* **109** 1988 (2005)
248. Oleinikova A et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 247802 (2005)
249. Smolin N et al. *J. Phys. Chem. B* **109** 10995 (2005)
250. Bopp P A, Kornyshev A A, Sutmann G *J. Chem. Phys.* **109** 1939 (1998)
251. Omelyan I P *Mol. Phys.* **93** 123 (1998)
252. Teschke O, Ceotto G, de Souza E F *Phys. Rev. E* **64** 011605 (2001)
253. Schaaf C, Gekle S *Phys. Rev. E* **92** 032718 (2015)
254. Fumagalli L et al. *Science* **360** 1339 (2018)
255. Дерягин Б В, Ландау Л Д *ЖЭТФ* **11** 802 (1941); Derjaguin B V, Landau L D *Acta Physicochim. URSS* **14** 633 (1941)
256. Derjaguin B V *Theory of Stability of Colloids and Thin Films* (New York: Consultants Bureau, 1989)
257. Israelachvili J N *Intermolecular and Surface Forces* (Burlington, MA: Academic Press, 2011); Пер. на русск. яз.: Израэльшвили Дж *Межмолекулярные и поверхностные силы* (М.: Научный мир, 2011)
258. Drost-Hansen W *Ind. Eng. Chem.* **61** (11) 10 (1969)
259. Hammer M U et al. *Faraday Discuss.* **146** 299 (2010)
260. Helfrich W, Servuss R-M *Nuovo Cimento D* **3** 137 (1984)
261. Helfrich W Z. *Naturwissenschaften* **A 33** 305 (1978)
262. Israelachvili J, Wennerström H *Nature* **379** 219 (1996)
263. Leite F L et al. *Int. J. Mol. Sci.* **13** 12773 (2012)
264. Parsegian V A, Gingell D *Biophys. J.* **12** 1192 (1972)
265. LeNeveu D M, Rand R P, Parsegian V A *Nature* **259** 601 (1976)
266. van Olphen H *An Introduction to Clay Colloid Chemistry: for Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists* (New York: Wiley, 1977)
267. Pashley R M *J. Colloid Interface Sci.* **80** 153 (1981)
268. Pashley R M *J. Colloid Interface Sci.* **83** 531 (1981)
269. Rabinovich Ya I, Derjaguin B V, Churaev N V *Adv. Colloid Interface Sci.* **16** 63 (1982)
270. Peschel G et al. *Colloid Polymer Sci.* **260** 444 (1982)
271. Horn R G, Smith D T, Haller W *Chem. Phys. Lett.* **162** 404 (1989)
272. Kjellander R, Marçelja S J. *Chem. Phys.* **82** 2122 (1985)
273. Israelachvili J, Pashley R *Nature* **300** 341 (1982)
274. Pashley R M et al. *Science* **229** 1088 (1985)
275. Claesson P M, Christenson H K *J. Phys. Chem.* **92** 1650 (1988)
276. Pashley R *Chem. Scripta* **25** 22 (1985)
277. Claesson P M et al. *J. Colloid Interface Sci.* **114** 234 (1986)
278. Parker J L, Cho D L, Claesson P M *J. Phys. Chem.* **93** 6121 (1989)
279. Rabinovich Ya I, Derjaguin B V *Colloids Surf.* **30** 243 (1988)
280. Christenson H K et al. *J. Phys. Chem.* **94** 8004 (1990)
281. Lipowsky R, Sackmann E (Eds) *Structure and Dynamics of Membranes* (Amsterdam: Elsevier, 1995)
282. Zhao S et al. *J. Chem. Phys.* **134** 194102 (2011)
283. Beglov D, Roux B *J. Phys. Chem. B* **101** 7821 (1997)
284. Faghihnejad A, Zeng H *Langmuir* **29** 12443 (2013)
285. Kokkoli E, Zukoski C F J. *Colloid Interface Sci.* **230** 176 (2000)
286. Freitas A M, Sharma M M J. *Colloid Interface Sci.* **233** 73 (2001)
287. Lee J-H, Meredith J C *Langmuir* **27** 10000 (2011)
288. Van Oss C, Giese R F *Clays Clay Miner.* **43** 474 (1995)
289. Casimir H B *Proc. K. Netherlands Akad. Wet.* **51** 793 (1948)
290. Boyer T H *Ann. Physics* **56** 474 (1970)
291. Zheng J, Pollack G H *Phys. Rev. E* **68** 031408 (2003)
292. Zheng J, Pollack G H, in *Water and the Cell* (Eds G H Pollack, I L Cameron, D N Wheatley) (Dordrecht: Springer, 2006)
293. Zheng J et al. *Adv. Colloid Interface Sci.* **127** 19 (2006)
294. Chai B et al. *J. Phys. Chem. A* **112** 2242 (2008)
295. Chai B, Yoo H, Pollack G H *J. Phys. Chem. B* **113** 13953 (2009)
296. Chai B, Pollack G H *J. Phys. Chem. B* **114** 5371 (2010)
297. Chai B, Mahtani A G, Pollack G H *Contemp. Mater.* **3** (1) 1 (2012)
298. Pollack G H *The Fourth Phase of Water: Beyond Solid, Liquid, and Vapor* (Seattle, WA: Ebner and Sons, 2013)
299. Mauritz K A, Moore R B *Chem. Rev.* **104** 4535 (2004)
300. Gebel G *Polymer* **41** 5829 (2000)
301. Bass M et al. *J. Phys. Chem. B* **114** 3784 (2010)
302. Bass M et al. *Macromolecules* **44** 2893 (2011)
303. Bunkin N et al. *Water* **4** 129 (2013)
304. Bunkin N F et al. *J. Phys. Chem. B* **118** 3372 (2014)
305. Бункин Н Ф и др. *ЖЭТФ* **146** 1051 (2014); Bunkin N F et al. *JETP* **119** 924 (2014)
306. Галицкий В М, Карнаков Б М, Коган В И *Задачи по квантовой механике* (М.: Наука, 1992); Пер. на англ. яз.: Galitski V, Karnakov B, Kogan V *Exploring Quantum Mechanics: a Collection of 700+ Solved Problems for Students, Lecturers, and Researchers* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2013)
307. Gudkov S V et al. *Entropy* **16** 6166 (2014)
308. Bunkin N F et al. *J. Chem. Phys.* **148** 124901 (2018)
309. Bunkin N F et al. *J. Chem. Phys.* **149** 164901 (2018)
310. Spencer P D, Riches J D, Williams E D *Fluid Phase Equilib.* **466** 103 (2018)
311. Bychuk O V, O'Shaughnessy B *J. Phys. II France* **4** 1135 (1994)
312. Перепухов А М и др. *Труды МФТИ* **7** 174 (2015)
313. Mastropietro D J, Duckett W A *Phys. Rev. Lett.* **108** 106101 (2012)
314. Bordonskiy G S, Orlov A O, arXiv:1303.4873
315. Zentner I et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **23** 1132 (2013)
316. Zentner I et al. *Chem. Med. Chem.* **8** 426 (2013)
317. Joice C et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **20** 5411 (2010)
318. Fedichev P et al. *PLoS Curr.* **3** RRN1253 (2011)
319. Timakhov R et al. *Acta Naturwissenschaften* **3** 47 (2011)

Effects of action at a distance in water

L.I. Menshikov^{(1,2,*), P.L. Menshikov^{(1), P.O. Fedichev^{(2,3,**)}}}}

⁽¹⁾ National Research Center 'Kurchatov Institute', pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Institutskii per. 9, 141700 Dolgoprudnyi, Moscow region, Russian Federation

⁽³⁾ Gero LLC, Nizhnii Susal'nyi per. 5/4, 105064, Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(*) mleonid1954@mail.ru, ^(**) peter.fedichev@gmail.com

Dipole-dipole interaction between molecules of hydrogen-bonding polar liquids (HBPLs), which has a collective and long-range nature, determines the basic large-scale properties of such liquids. We present a two-scale phenomenological vector model of polar liquids (VMPLs), wherein the liquid is described by a polarization vector. The simplest version of this model satisfactorily reproduces the well-known properties of HBPLs and interaction between macroscopic objects in a liquid. The possible existence of a ferroelectric phase transition (FPT) in supercooled liquid water is discussed. Near the FPT, fluctuations of the polarization vector increase, which may be the cause of the so-called 'anomalous' properties of water. We propose a quantitative classification of body surfaces based on the properties of their wettability by polar liquids. The ordering of dipoles of molecules located in the near-surface layers of HBPLs and phase transitions in these layers are discussed. The proposed model enables a significant reduction in computer time in numerical simulations of systems that contain a large number of water molecules.

Keywords: polar liquid, dipole-dipole interaction, phase transition, topological phase transition, ferroelectrics, paraelectrics, ferroelectric phase transition, interaction of bodies in a polar liquid, wetting, hydrophobic surfaces, hydrophilic surfaces, wetting phase transitions

PACS numbers: 61.20.Gy, 61.30.Hn

Bibliography — 319 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (5) 475–524 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.01.038721>

Received 8 April 2019, revised 19 August 2019

Physics – Uspekhi **63** (5) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.01.038721>