

# Особенности состояния термодинамического равновесия тонкой водной пленки, находящейся в электрическом поле активных центров поверхности кристалла слюды

© В.С. Борисов, Л.А. Щербаченко

Иркутский государственный университет,  
Иркутск, Россия

E-mail: frenzy\_phoenix@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 26 марта 2009 г.)

Методами статистической физики проведено теоретическое исследование особенностей структуры тонкой полярной жидкой пленки, находящейся в электрическом поле заряженной подложки. Установлено, что электрические взаимодействия в такой системе приводят к изменению структуры полярной жидкости и образованию в ней кластеров. Получено самосогласованное нелинейное уравнение, описывающее распределение потенциала и напряженности электрического поля внутри изучаемой пленки, и исследована зависимость глубины проникновения этого поля в жидкую среду не только от электрической активности подложки и температуры, но и от степени полярности жидкости и концентрации межфазных гетерозарядов. Выявлено, что протяженность структурированных областей жидкости возрастает как при увеличении градиента потенциала внутреннего поля, так и при уменьшении температуры.

PACS: 68.15.+e, 77.22.-d

## 1. Введение

Как известно, тонкие пленки полярных жидкостей на электрически активной подложке обладают свойствами, отличными от свойств объемной фазы этих жидкостей, что обусловлено изменением структурной организации молекул граничного слоя под действием электрического поля поверхности подложки [1–4]. Такие структурированные слои жидких прослоек характеризуются наличием корреляции расположения и ориентации различных молекул, что проявляется в образовании экспериментально наблюдаемых квазикристаллических макроструктур в таких системах. В настоящее время существует несколько методов получения тонких пленок, в число которых входит широко применяемый метод Ленгмюра–Блоджетт [5], используемый для формирования мономолекулярных полярных молекул на неограниченных подложках для сверхразрешающей нанолитографии и для получения мультимолекулярных слоев ( $Y$ -пленок). Исследование закономерностей образования и структурных особенностей тонких жидких пленок имеет большое практическое значение в связи с возможностью широкого использования таких объектов в качестве модификаторов для полимерных материалов [6–8].

Проведенные ранее исследования [9] показали, что поле адсорбционных сил, образованное электрически активной поверхностью, способно распространяться на некоторое расстояние в жидкости, находящейся на этой поверхности. Эмпирическая поляризационная теория де Бура–Цвиккера [10] объясняет, как локальное короткодействие, распространяясь в жидкости путем индуцирования дипольных моментов в соседних слоях, порождает дальнедействующие силы, упорядо-

чивающие большие объемы вещества. Как показывают многочисленные исследования, выполненные методами дифракционного и оптического анализа, граничный слой с измененной структурой может включать в себя от нескольких десятков до многих тысяч молекулярных слоев [1,6,9,11]. Вместе с тем в настоящее время не существует общепринятого мнения относительно толщины граничных слоев в жидких пленках, что обусловлено, с одной стороны, различием критериев граничного состояния, используемых разными авторами, а с другой — чувствительностью структуры тонких пленок полярных жидкостей даже к малым изменениям электрофизических характеристик подложки [12]. Среди многих других вопросов в этой области нерешенными являются в том числе и такие: анализ пространственного распределения электрического поля в объеме пленки, учет взаимодействия полярных молекул жидкости и вклад процессов кластерообразования в структуру граничных слоев тонких пленок на заряженной подложке.

## 2. Теоретическая модель

В работе проведен теоретический анализ некоторых аспектов анизотропного изменения структуры тонких пленок полярных жидкостей, находящихся во внутреннем поле электрически активной подложки. В качестве модельного объекта использован кристалл слюды, заряженная поверхность которого контактирует с тонкой пленкой адсорбированной воды. Рассмотрим процесс взаимодействия поверхности кристалла слюды с окружающей его газовой средой, содержащей полярные молекулы одного вида. Установлено [6], что поверхность расщепления кристалла слюды покрыта сеткой из хаотически распределенных ионов калия и замещающих элементов

(Al, Mg, F и т.д.), которые в совокупности создают значительное электрическое поле. Электрическое поле кристалла направлено перпендикулярно его поверхности и определенным образом ориентирует полярные молекулы, поглощенные из окружающей газовой среды. В связи с отсутствием тангенциальных компонент электрического поля граница кристалла является эквипотенциальной поверхностью по отношению к порождаемому им электрическому полю. В связи с этим тепловое движение адсорбированных молекул происходит преимущественно в тонком приповерхностном слое вблизи подложки, а тонкая пленка в этом случае представляет собой пример структурированной двумерной жидкости, характеризующейся ярко выраженной анизотропией физических свойств [12].

Если пленка состоит из полярных молекул с ионными связями, таких как молекулы воды или спиртов, возможна диссоциация этих молекул под действием электрического поля активных центров адсорбции, что приводит к частичной экранировке зарядов этих центров ионами, образовавшимися в результате диссоциации [1,12]. Электрическое взаимодействие свободных ионов с заряженной поверхностью подложки способствует образованию пространственных гетерозарядов на границах раздела фаз, которые также вносят существенный вклад в суммарную напряженность внутреннего поля в изучаемой системе.

Основное внимание в работе уделено анализу распределения внутреннего электрического поля в рассматриваемой модельной системе заряженная подложка–жидкая пленка. Потенциал этого поля  $\varphi$  содержит вклады потенциалов трех различных источников и записывается в виде

$$\varphi = \varphi_s + \varphi_i + \varphi_d, \quad (1)$$

где составляющие потенциала  $\varphi_s$ ,  $\varphi_i$  и  $\varphi_d$  образованы зарядами, распределенными по поверхности подложки с поверхностной плотностью  $\sigma_s$ , межфазными ионами жидкой среды с объемной плотностью заряда  $\rho_{vol}$  и полярными молекулами жидкости, обладающими дипольным моментом  $\mu_0$ .

Пространственное распределение электрического поля в объеме жидкой пленки с учетом принципа суперпозиции (1) описывается уравнением Пуассона [13]

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\sigma_s \delta(z)}{\epsilon_0} - \frac{\rho_{vol}}{\epsilon_0} + \nabla^2 \varphi_d. \quad (2)$$

Следует подчеркнуть, что в используемой модели тонкой жидкой пленки все источники внутреннего электрического поля расположены в однородной среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 1$  (вакуум), а процессы поляризации жидкости описываются вкладом полярных молекул  $\varphi_d$  в суммарный потенциал  $\varphi$  внутреннего электрического поля в изучаемой системе.

1) Поверхностные заряды подложки при тепловом движении способны совершать перескоки между потенциальными ямами, образованные дефектами в структуре кристаллической решетки подложки. При наличии

разности потенциалов на рассматриваемой поверхности процессы латеральной миграции зарядов постепенно приводят к выравниванию потенциалов в различных микрообластях поверхности, и тогда граница твердой подложки представляет собой эквипотенциальную поверхность. Направим оси  $Ox$  и  $Oy$  декартовой системы координат вдоль плоскости поверхности подложки, а ось  $Oz$  — перпендикулярно поверхности подложки. Поскольку пленка считается бесконечно протяженной, а поверхностная плотность зарядов подложки является постоянной, потенциал  $\varphi(\mathbf{r})$  и напряженность внутреннего электрического поля  $E(\mathbf{r})$  в пленке зависят только от координаты  $z$  (расстояние от подложки) и не зависят от поперечных координат  $x$  и  $y$ :  $d\varphi/dz \neq 0$ ,  $d\varphi/dx = 0$ ,  $d\varphi/dy = 0$ . В связи с этим в уравнении Пуассона [13] можно произвести переход от трехмерного случая к одномерному

$$\frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} = -\frac{\sigma_s \delta(z)}{\epsilon_0} - \frac{\rho_{vol}}{\epsilon_0} + \frac{d^2 \varphi_d}{dz^2}. \quad (3)$$

Следовательно, распределение потенциала  $\varphi_s(z)$ , обусловленного наличием поверхностных зарядов подложки, описывается уравнением

$$\frac{d^2 \varphi_s}{dz^2} = -\frac{\sigma_s \delta(z)}{\epsilon_0}. \quad (4)$$

Наличие сингулярной функции  $\delta(z)$  в правой части выражения (4) приводит к тому, что производная потенциала  $\varphi_s(z)$  испытывает скачок в точке  $z = 0$ , равный по величине  $-\sigma_s/\epsilon_0$ . Поэтому напряженность поля  $E_0$  вблизи поверхности подложки (точка  $z = 0$ ) равна

$$E_0 = -\varphi'(z = 0) = \sigma_s/(2\epsilon_0). \quad (5)$$

Граничное условие (5) позволяет учесть вклад заряженной подложки в формирование структуры внутреннего электрического поля в изучаемой системе.

2) Рассмотрим термодинамическое равновесие свободных межфазных гетерозарядов (ионов) жидкой среды, образованных преимущественно в результате процессов диссоциации полярных молекул жидкости и находящихся в суммарном внутреннем электрическом поле заряженной поверхности подложки. Поскольку жидкость в целом является электронейтральной, концентрации ионов обоих знаков одинаковы:  $\bar{n}_+ = \bar{n}_- = n_i$ . В отсутствии электрического поля градиент концентрации свободных ионов равен нулю, а при наличии внутреннего поля происходит разделение положительных и отрицательных ионов и, следовательно, возникает избыточный объемный заряд. Движение свободных зарядов в пленке с хорошей степенью точности описывается классической статистической физикой, поэтому их равновесные концентрации  $n_+(\mathbf{r})$  и  $n_-(\mathbf{r})$  в различных точках пространства подчиняются распределению Больцмана [14]

$$n_{\pm}(\mathbf{r}) = n_i \exp\left(\mp \frac{q(\varphi - \varphi_{\infty})}{kT}\right), \quad (6)$$

где  $\varphi$  и  $\varphi_{\infty}$  — потенциал суммарного внутреннего электрического поля в заданной точке пленки с радиус-

вектором  $\mathbf{r}$  и потенциал на достаточно большом расстоянии от подложки, заряды положительных и отрицательных ионов по модулю одинаковы и равны  $q$ ,  $T$  — температура системы. Соответственно плотность объемного заряда жидкой пленки равна  $\rho_{\text{vol}} = q(n_+ - n_-)$ . Следует особо подчеркнуть, что в выражении (6) потенциал  $\varphi$  является суммой вкладов потенциалов от всех трех внутренних источников. Максимальный градиент концентрации свободных ионов возникает в том случае, когда электрическое поле в системе способно наиболее интенсивно изменять структуру находящейся в ней жидкости.

Из выражения (6) следует, что после адсорбции молекул жидкости поверхностью подложки распределение свободных ионов по объему пленки становится неравномерным в связи с наличием градиентов потенциала внутреннего электрического поля: вблизи подложки число положительных и отрицательных зарядов значительно отличается друг от друга. Вдали от поверхности подложки, где электрическое поле отсутствует  $E(z \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ , а потенциал стремится к постоянному значению  $\varphi_\infty$ , концентрации свободных зарядов, очевидно, совпадают со своими исходными значениями  $\bar{n}_+$  и  $\bar{n}_-$ :  $n_\pm(z \rightarrow \infty) \rightarrow \bar{n}_\pm = n_i$ . При этом плотность пространственного гетерозаряда  $\rho_{\text{vol}}$ , очевидно, равна нулю.

Вклад гетерозарядов (свободных ионов) в суммарное внутреннее электрическое поле описывается выражением

$$\frac{d^2\varphi_i}{dz^2} = -\frac{\rho_{\text{vol}}}{\epsilon_0}. \quad (7)$$

3) Рассмотрим диполь-дипольное взаимодействие полярных молекул жидкости и его вклад в потенциал суммарного внутреннего электрического поля, которое способно упорядочивать полярные молекулы в изучаемой жидкой среде. При этом молекула, ориентированная этим полем, в свою очередь создает собственное локальное поле реакции, направленное противоположно суммарному внутреннему полю и вызывающее поляризацию окружающих молекул. Электрическое поле  $E_d$ , действующее на отдельно взятую молекулу жидкости со стороны всех остальных, имеет вид

$$E_d = \sum_{j=1}^N \frac{3(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_j)\mathbf{r}_j - \boldsymbol{\mu}_j r_j^2}{\epsilon_0 r_j^5}, \quad (8)$$

где  $\boldsymbol{\mu}_j$  — дипольный момент  $j$ -й молекулы,  $\mathbf{r}_j$  — радиус-вектор от  $j$ -й молекулы до рассматриваемой,  $N$  — полное число полярных молекул жидкой фазы.

Для вычисления напряженности  $E_d$  с помощью выражения (8) необходим учет химического состава и геометрии внутренних связей молекул рассматриваемой полярной жидкости. В настоящей работе предложен феноменологический подход, в рамках которого выражение (8), определяющее поле реакции молекул жидкости,

преобразуется к виду

$$E_d = -\frac{\gamma n \langle \mu \rangle}{\epsilon_0}, \quad (9)$$

где  $\langle \mu \rangle$  — среднее значение проекции дипольного момента молекулы на направление суммарного внутреннего поля,  $n$  — концентрация молекул жидкости,  $\gamma$  — эмпирический параметр, определяемый особенностями ближнего порядка в рассматриваемой жидкости. Для теоретического расчета параметра  $\gamma$  учитываются ориентация и координаты всех молекул жидкости, а затем производится усреднение по этим переменным с помощью распределения Гиббса с учетом специфики колебательных и вращательных спектров молекул. Величина  $\langle \mu \rangle_{(j)}$  в выражении (8) имеет одинаковое статистическое распределение для всех молекул-соседей, что справедливо либо для однородной по своим физическим свойствам жидкости, либо в том случае, когда изменение электрического поля на расстояниях, соизмеримых с размером молекул, пренебрежимо мало.

Процесс поляризации полярных молекул жидкости в изучаемой системе в первом приближении описывается законом Ланжевена [15]

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 L\left(\frac{\mu_0 E}{kT}\right) = \mu_0 L(\xi), \quad (10)$$

где  $L(\xi) = \text{cth} \xi - 1/\xi$  — классическая функция Ланжевена,  $\mu_0$  — собственный дипольный момент молекул,  $E$  — суммарная напряженность внутреннего электрического поля,  $T$  — равновесная температура системы.

Из выражений (10) и (9) следует, что поле реакции молекул жидкости  $E_d$  является функцией суммарной напряженности внутреннего поля  $E$  аналогично полю, создаваемому свободными ионами жидкой среды,

$$E_d = -\frac{\gamma n \mu_0}{\epsilon_0} L\left(\frac{\mu_0 E}{kT}\right). \quad (11)$$

Поскольку напряженность электрического поля равна  $E(\mathbf{r}) = -\text{grad}\varphi(\mathbf{r})$ , вклад диполь-дипольного взаимодействия молекул жидкости в суммарное внутреннее электрическое поле с учетом (11) записывается как

$$\frac{d^2\varphi_d}{dz^2} = -\frac{dE}{dz} = \frac{\gamma n \mu_0^2}{\epsilon_0 kT} L'\left(-\frac{\mu_0}{kT} \frac{d\varphi}{dz}\right) \frac{d^2\varphi}{dz^2}. \quad (12)$$

Исходя из полученных выше соотношений (4), (7) и (12) преобразуем уравнение (3) в области пространства  $z > 0$  к следующему виду:

$$\frac{d^2\varphi(z)}{dz^2} \left[ 1 + \frac{\gamma n \mu_0^2}{\epsilon_0 kT} L'\left(-\frac{\mu_0}{kT} \frac{d\varphi}{dz}\right) \right] = -\frac{q(n_+ - n_-)}{\epsilon_0}. \quad (13)$$

Подставляя в (14) концентрации положительных и отрицательных свободных ионов согласно распределению Больцмана (6), получаем нелинейное самосогласованное уравнение, описывающее распределение потенциала

суммарного внутреннего электрического поля в объеме пленки,

$$\frac{d^2\varphi(z)}{dz^2} \left[ 1 + \frac{\gamma n \mu_0^2}{\varepsilon_0 k T} L' \left( -\frac{\mu_0}{k T} \frac{d\varphi}{dz} \right) \right] = \frac{2q n_i}{\varepsilon_0} \operatorname{sh} \left( \frac{q\varphi}{k T} \right). \quad (14)$$

Полученное уравнение в совокупности с граничным условием

$$\varphi'(z=0) = -\frac{\sigma_s}{2\varepsilon_0} \quad (15)$$

позволяет определить структуру суммарного электрического поля в изучаемой системе.

Для дальнейшего анализа выражения (14) целесообразно привести его к безразмерному виду, введя следующие величины:

$$\tilde{\varphi} = \frac{q\varphi}{kT}, \quad \tilde{z} = \frac{z}{h_0}, \quad \tilde{E} = -\frac{d\tilde{\varphi}}{d\tilde{z}}, \quad (16)$$

где величина  $h_0$  (дебаевская длина) имеет размерность длины и характеризует глубину проникновения внутреннего поля в пленку

$$h_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T}{2q^2 n_i}}. \quad (17)$$

Напряженность и потенциал внутреннего электрического поля выражаются через безразмерные величины  $\tilde{E}$  и  $\tilde{\varphi}$  следующим образом:

$$E = \tilde{E} \sqrt{\frac{2n_i k T}{\varepsilon_0}}, \quad \varphi = \tilde{\varphi} \left( \frac{k T}{q} \right). \quad (18)$$

Производя в уравнении (14) замену переменных согласно (16) и учитывая соотношение

$$\frac{d^2\tilde{\varphi}}{d\tilde{z}^2} = -\frac{d\tilde{E}}{d\tilde{z}} = \frac{\tilde{E}d\tilde{E}}{d\tilde{\varphi}}, \quad (19)$$

получаем

$$\tilde{E}d\tilde{E} [1 + f_d R(k_d \tilde{E})] = \operatorname{sh} \tilde{\varphi} d\tilde{\varphi}, \quad (20)$$

где использована функция  $R(\xi) = 3L'(\xi)$ , впервые введенная в работе [12], и определены следующие безразмерные параметры:

$$f_d = \frac{\gamma n \mu_0^2}{3\varepsilon_0 k T}, \quad (21)$$

$$k_d = \frac{\mu_0}{q h_0} = \sqrt{\frac{6}{\gamma} \frac{n_i}{n}} f_d. \quad (22)$$

Параметр  $f_d$  характеризует интенсивность диполь-дипольного взаимодействия молекул жидкости, а величина  $k_d$  позволяет учесть вклад гетерозарядов в суммарное внутреннее электрическое поле, который зависит от соотношения концентраций свободных ионов и полярных молекул жидкой пленки. Для значений аргумента  $0 \leq \xi < \infty$  функция  $R(\xi)$  монотонным образом изменяется от 1 до 0.

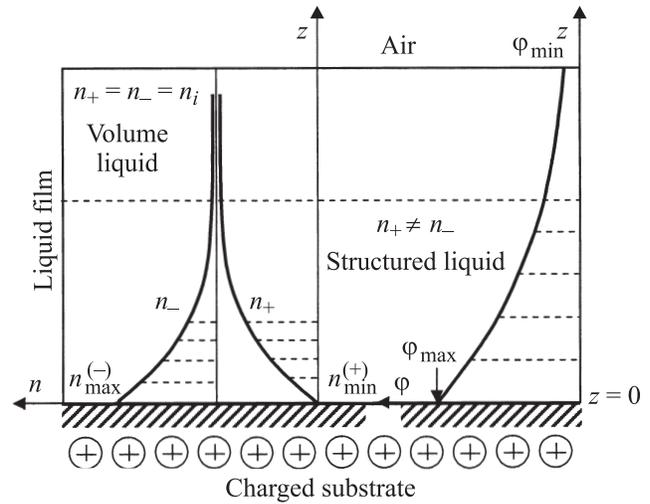
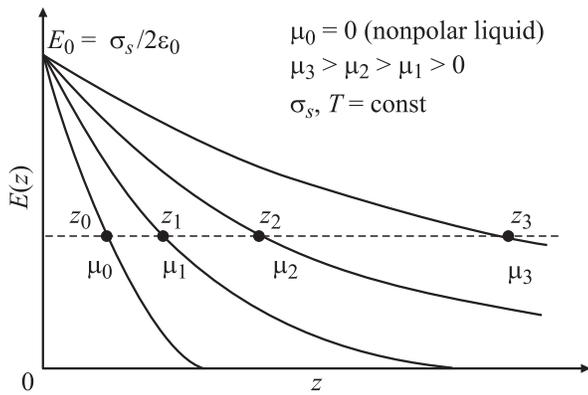


Рис. 1. Профили концентрации свободных ионов и потенциалов внутреннего электрического поля в объеме полярной жидкой пленки, находящейся на заряженной поверхности подложки ( $z$  — расстояние от поверхности подложки до заданной точки жидкости).

Интегрируя дифференциальное соотношение (20), получаем функциональную связь напряженности и потенциала внутреннего электрического поля в объеме пленки

$$\frac{\tilde{E}^2}{2} + \frac{3f_d}{k_d} \left[ \tilde{E} L(k_d \tilde{E}) - \ln \left( \frac{\operatorname{sh}[k_d \tilde{E}]}{k_d \tilde{E}} \right) \right] = \operatorname{ch} \tilde{\varphi} + \operatorname{const}. \quad (23)$$

В результате численного анализа полученной энергосиловой характеристики (23) с учетом третьего выражения в формуле (16) установлено изменение напряженности  $E(z)$  и потенциала  $\varphi(z)$  внутреннего электрического поля при увеличении расстояния от подложки  $z$ . Профили распределения концентрации свободных отрицательных и положительных ионов (гетерозарядов), а также распределения потенциала электрического поля в жидкой пленке при увеличении расстояния от заряженной твердой подложки в координатах  $n(z)$  и  $\varphi(z)$  соответственно представлены на рис. 1. Отмечается монотонное уменьшение этих величин при удалении от поверхности подложки ( $z$  возрастает). Для случая положительно заряженной подложки (рис. 1) под действием электростатических сил происходит перегруппировка ионов жидкости: вблизи поверхности подложки ( $z = 0$ ) концентрация положительных ионов  $n_+$  уменьшается, а концентрация  $n_-$  увеличивается согласно распределению Больцмана (6). Наличие градиентов концентрации ионов в жидкости способствует образованию адсорбционного отрицательно заряженного слоя с объемной плотностью гетерозаряда  $\rho_{\text{vol}}(z) = -q(n_- - n_+)$ , монотонно уменьшающейся при удалении от подложки. Представленные на рис. 1 градиенты концентрации свободных ионов жидкой среды свидетельствуют о проникновении внутреннего электрического поля в жидкость и изменении



**Рис. 2.** Изменение внутреннего электрического поля в жидкости при увеличении расстояния от подложки.  $E_0 = \sigma_s / (2\epsilon_0)$  — напряженность внутреннего поля на границе твердой и жидкой фаз в точке  $z = 0$ . Рассматривается случай, когда молекулы жидкости имеют различный дипольный момент  $\mu_0$ . Температура жидкости постоянна.

ее структуры. Вдали от подложки, где концентрации различных ионов одинаковы, градиенты потенциала равны нулю, а жидкость характеризуется объемными свойствами, что свидетельствует об отсутствии проникновения внутреннего электрического поля в рассматриваемую область жидкой фазы.

В результате теоретического анализа полученного в работе общего уравнения (14) установлено, что глубина проникновения электрического поля в жидкую среду связана со степенью ее активности, характеризующей собственным дипольным моментом ее молекул  $\mu_0$ . Для случая полярной жидкости самосогласованное уравнение (14) записывается в виде

$$\frac{d^2\varphi(z)}{dz^2} = \frac{1}{A(\mu_0)} \frac{2qn_i}{\epsilon_0} \operatorname{sh}\left(\frac{q\varphi}{kT}\right), \quad (24)$$

где введен коэффициент межфазного взаимодействия  $A(\mu_0)$ , характеризующий отклик полярной жидкости на воздействие суммарного внутреннего поля и интенсивность этого поля в жидкость,

$$A(\mu_0) = 1 + f_d R = 1 + \frac{\gamma n \mu_0^2}{3\epsilon_0 kT} R \left(\frac{\mu_0 E}{kT}\right). \quad (25)$$

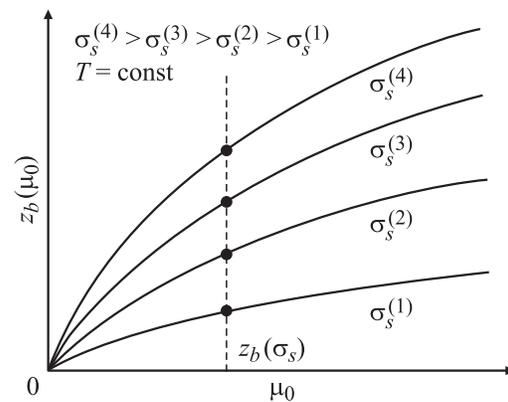
В выражении (25) параметр  $f_d$ , согласно соотношению (21), характеризует электрическое взаимодействие внутри жидкой фазы, а величина  $R$  является мерой взаимодействия суммарного внутреннего электрического поля с полярными молекулами жидкости и зависит как от дипольного момента  $\mu_0$ , так и от температуры  $T$  системы. Из уравнения (24) следует, что в полярной жидкости напряженность внутреннего поля убывает с расстоянием в  $\sqrt{A(\mu_0)}$  раз медленнее, чем в неполярной жидкости, что связано со взаимным упорядочением полярных молекул, которое обуславливает проникновение электрического поля в исследуемой жидкой среде на

значительные расстояния. Пространственное распределение внутреннего электрического поля при фиксированной плотности заряда подложки  $\sigma_s$  и постоянной температуре  $T = \text{const}$  (рис. 2) свидетельствует о том, что увеличение дипольного момента молекул от  $\mu_0$  до  $\mu_3$  приводит к монотонному возрастанию глубины проникновения этого поля в жидкую пленку от  $z_0$  до  $z_3$ . Этот результат согласуется с представлениями, развитыми в поляризационной теории де Бура–Цвиккера. Таким образом, в отличие от свободных гетерозарядов, которые частично экранируют электрическое поле подложки, полярные молекулы жидкости способствуют увеличению области жидкой фазы, подверженной структурирующему влиянию суммарного внутреннего поля, которое приводит к возрастанию концентрации молекулярных кластеров. Таким образом, впервые полученная в работе величина  $A(\mu_0)$  позволяет объяснить возникновение дальнедействующих электростатических сил в полярных жидкостях, которое связано с образованием линейных кластеров из полярных молекул при наличии структурирующего электрического поля.

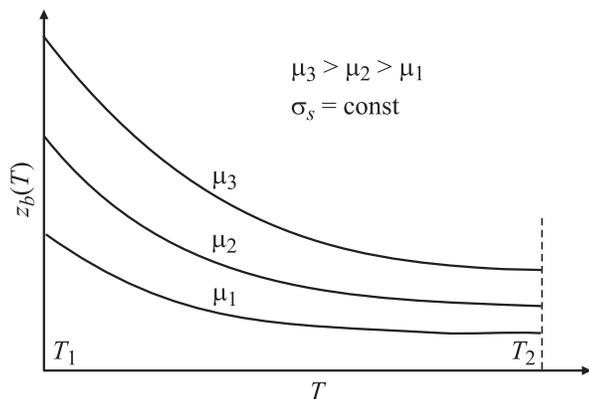
Особое внимание уделим рассмотрению вопроса о толщине граничного слоя жидкой пленки со структурой, измененной под действием электрически активной твердой подложки. Ранее в работе [12] было установлено, что степень ориентационной устойчивости полярных молекул пленки относительно тепловых колебаний определяется безразмерным параметром

$$f(z) = \frac{\mu_0 E(z)}{kT}, \quad (26)$$

где  $E(z)$  — напряженность суммарного внутреннего поля на расстоянии  $z$  от поверхности подложки. Граничный слой представляет собой ту часть пленки, в пределах которой внутреннее электрическое поле превышает величину  $kT/\mu_0$ , что соответствует выполнению неравенства  $f(z) \geq 1$ . Использование данного критерия в совокупности с решением самосогласованного уравнения (24) позволили установить зависимость толщины



**Рис. 3.** Зависимость толщины граничного слоя жидкости с измененной структурой  $z_b$  от величины дипольного момента молекул  $\mu_0$  при постоянной температуре и различной плотности поверхностного заряда подложки  $\sigma_s$ .



**Рис. 4.** Температурная зависимость толщины граничного слоя жидкости  $z_b$  с различными дипольными моментами  $\mu_0$  при фиксированной плотности поверхностного заряда подложки  $\sigma_s$ .

жидкого слоя с измененной структурой  $z_b$  от степени полярности жидкости при различной электрической активности поверхности подложки (рис. 3), а также от температуры при различной величине дипольного момента  $\mu_0$  (рис. 4). Теоретически обосновано, что увеличение протяженности структурированного слоя жидкости  $z_b$  связано как с повышением плотности поверхностного заряда подложки  $\sigma_s$ , так и с увеличением дипольного момента молекул жидкости (рис. 3). Вместе с тем монотонное уменьшение толщины граничного слоя при росте температуры объясняется разупорядочением молекулярных диполей жидкой среды под действием их теплового движения. Как следует из изложенного выше, доля структурированной полярной компоненты является функцией дипольного момента  $\mu_0$  не только в связи с процессами диполь-дипольного взаимодействия молекул жидкости, но и за счет изменения характерной величины напряженности поля  $kT/\mu_0$ , необходимой для упорядочения полярных молекул жидкой среды (поле насыщения). Для конкретного описания термического разрушения граничного слоя, состоящего из структурированных молекул, необходимо учитывать температурную зависимость дебаевской длины  $h_0(T)$ , коэффициента межфазного взаимодействия  $A(\mu_0, T)$  и поля насыщения  $kT/\mu_0$  согласно выражениям (17), (25) и (26).

### 3. Заключение

В работе произведен теоретический анализ пространственного распределения внутреннего электрического поля в тонких пленках полярных жидкостей. Выявлены особенности взаимодействия электрически активных компонент в неоднородных гетерогенных системах, включающих заряженную поверхность подложки и контактирующую с ней полярную жидкость. Установлено, что изменение структуры полярной жидкости и процессы кластерообразования обусловлены наличием не только электрического поля поверхностных зарядов твердой

подложки, но и также градиентов потенциала межфазных гетерозарядов и полярных молекул жидкости, находящейся на поверхности этой подложки. Впервые получен параметр межфазного взаимодействия  $A(\mu_0)$ , характеризующий отклик полярной жидкости на воздействие суммарного внутреннего поля и интенсивность проникновения этого поля в жидкость. Эти процессы сопровождаются изменением структуры рассматриваемой жидкости и образованием в ней линейных кластеров, а также уменьшением диэлектрической проницаемости и электропроводности. В работе получено нелинейное самосогласованное уравнение, количественно описывающее распределение потенциала и напряженности внутреннего электрического поля в тонких пленках полярных жидкостей и позволяющее объяснить возникновение в них дальнедействующих электростатических сил при наличии диполь-дипольного взаимодействия молекул жидкой среды. Установлено, что глубина проникновения этого поля в жидкую фазу (протяженность структурированных областей жидкости) возрастает как при повышении электрической активности твердой компоненты, так и при увеличении дипольного момента молекул жидкости.

### Список литературы

- [1] В.А. Карнаков, Я.В. Ежова, Л.А. Щербаченко, С.Д. Марчук, В.И. Донской. ФТТ **48**, 1946 (2006).
- [2] М.Д. Глинчук, Е.А. Елисеев, В.А. Стефанович. ФТТ **44**, 912 (2002).
- [3] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТТ **39**, 382 (1997).
- [4] В.А. Созаев, Р.А. Чернышова. Письма в ЖТФ **29**, 62 (2003).
- [5] С.В. Гапонов. УФН **146**, 343 (1985).
- [6] С.В. Авдейчик, В.А. Лиопо, В.А. Струк, В.Я. Прушак, А.В. Протасеня, В.В. Дмитроченко. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение. Тэхналогія, Минск (2007). 431 с.
- [7] L.E. Keunaud, T. Louen, C. Gauthier. Polymer **42**, 8759 (2001).
- [8] С.В. Авдейчик, В.А. Лиопо, В.А. Струк. Докл. НАН Беларуси **48**, 113 (2004).
- [9] Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. Поверхностные силы. Наука, М. (1985). 399 с.
- [10] Д.С. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. Химия, СПб (1995). 400 с.
- [11] Л.А. Щербаченко. Коллоид. журн. **3**, 128 (1981).
- [12] В.С. Борисов, В.А. Карнаков, Л.А. Щербаченко, Я.В. Ежова, О.Б. Рубцова. ФТТ **50**, 980 (2008).
- [13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория поля. Физматлит, М. (2006). 536 с.
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Физматлит, М. (2002). 616 с.
- [15] Г.И. Сканава. Физика диэлектриков (область слабых полей). Гостехиздат, М. (1949). 500 с.