Особенности поляризации тонких пленок воды в поле активной поверхности кристалла слюды

© В.С. Борисов, В.А. Карнаков, Я.В. Ежова, О.Б. Рубцова, Л.А. Щербаченко

Иркутский государственный университет, 664003 Иркутск, Россия E-mail: frenzy phoenix@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2007 г. В окончательной редакции 28 ноября 2007 г.)

> Проведены экспериментальное и теоретическое исследования зависимости диэлектрической проницаемости тонких водных пленок в поле активной поверхности кристалла слюды от их толщины. С использованием теории Кирквуда рассмотрена модель взаимодействия полярных молекул воды с полем поверхности кристалла. Сопоставление результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными позволило определить характеристики электрического поля поверхности кристалла и показало, что принятая теоретическая модель удовлетворительно описывает основные особенности поляризации тонких пленок воды.

PACS: 77.22.-d, 77.22.Ei, 77.55.+f

1. Введение

Слюда принадлежит к классу минералов, характеризующихся совершенной спайностью — способностью расщепляться на тонкие пластинки с ровной поверхностью [1,2]. При раскалывании кристалла слюды происходит разрыв преимущественно межпакетных связей, поскольку они намного слабее связей атомов внутри пакета. Поверхности расслоения содержат большое число ионов калия К⁺. Ионы ОН⁻ погружены в пакет и частично нейтрализованы им и поэтому не создают сколько-нибудь значительного электрического поля. Ионы К⁺ являются, таким образом, активными центрами, поле которых вызывает интенсивную адсорбцию полярных молекул из окружающей среды на поверхность расслоения. Молекула воды имеет наибольший дипольный момент 6.13 · 10⁻³⁰ C · m среди всех молекул атмосферы, поэтому молекулы воды вытесняют молекулы других веществ и покрывают активные центры тонкими пленками.

Система К⁺-ОН⁻ обладает дипольным моментом 3.77 · 10⁻²⁹ С · т и создает вблизи себя электрическое поле напряженностью порядка 10⁹-10¹⁰ V/m. В таком поле энергия молекул воды первого монослоя намного больше энергии их теплового движения. В результате молекулы граничной воды ориентируются нормально к поверхности кристалла и образуют оцень устойчивую к тепловым колебаниям структуру. Энергия молекул в поле центров быстро уменьшается с удалением от поверхности кристалла, и на расстоянии порядка нескольких десятков нанометров упорядоченное строение слоев нарушается тепловым движением молекул. Следует ожидать, что в сильном поле поверхности происходит вырождение дипольно-ориентационной поляризации и диэлектрическая проницаемость тонких водных пленок существенно ниже диэлектрической проницаемости объемной воды. Известно [3], что тонкие пленки характеризуются также повышенными значениями теплопроводности, поверхностного натяжения и упругости и температурной кристаллизации 173 К. Можно ожидать, что с увеличением толщины пленок свойства воды в них приближаются к свойствам обычной объемной воды, что обусловлено уменьшением влияния граничной воды и поля поверхности. В настоящей работе ставилась задача объяснить теоретически особенности поляризации тонких водных пленок, адсорбированных активной поверхностью кристаллов слюды.

2. Методика эксперимента

Поляризация тонких водных пленок исследовалась емкостным методом. В работе использовались кристаллы мусковита, обладающего правильной кристаллической структурой и меньшим числом дефектов по сравнению с кристаллами флогопита. Образцы готовились по методике [4]: на наружные поверхности тонких пластинок мусковита напылялись серебряные электроды. Затем пластинки надкалывались с торца и в раскол вводилась бидистиллированная вода, покрывавшая поверхность кристалла тонкими пленками, толщина которых (h) варьировалась от 0.17 до $12.1\,\mu$ m. Раскол герметично заклеивался расплавленным пициином. Толщина пленок и самих пластинок измерялась гелий-неоновым лазерным интерферометром Фабри-Перо с точностью до 8 nm. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_f(h)$ пленочной воды вычислялась по емкости кристалла с водой и емкости кристалла без воды [4] с учетом краевых эффектов. Электрическая емкость измерялась с помощью высокочастотного диэлькометра "Тангенс-2М" с погрешностью ±0.01 рF в направлении, перпендикулярном плоскости спайности, при температуре $T = 293 \, {\rm K}$ на частоте 10^7 Hz.



Рис. 1. Экспериментальная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ε_f (1) и отношения h/ε_f (2) тонких водных пленок от их толщины.

На рис. 1 представлен график экспериментально установленной зависимости $\varepsilon_f(h)$ для h от 0.17 до 12.1 μ m.

3. Теоретическая модель

Теоретический расчет диэлектрической проницаемости полярных жидкостей, в частности воды, встречает определенные трудности, связанные с самодействием молекул посредством их влияния на ориентацию окружающих молекул. Теории Онзагера, Дебая и Ансельма [5] с разных позиций описывают поляризацию полярных жидкостей, однако результаты, близкие к экспериментальным, удается получить только для слабополярных жидкостей. Кроме того, все эти теории содержат эмпирически определяемые параметры, которые зависят от строения молекул жидкости и способа организации ближнего и дальнего порядков. В качестве теории, удовлетворительно описывающей поляризацию воды, в настоящей работе использована статистическая теория Кирквуда [5–7]. Согласно этой теории,

$$\varepsilon - 1 = \frac{9\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{4\pi n}{3} \left[\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT} g \right]. \tag{1}$$

Здесь $g = 1 + Z \langle \cos \gamma \rangle$ — структурная постоянная, Z — число ближайших соседей у каждой из молекул воды, $\langle \cos \gamma \rangle$ — среднее значение косинуса угла между направлением осей диполя данной молекулы и одной из Zсоседних. Для воды известно, что $\mu_0 = 6.13 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, $n = 3.37 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ — постоянная Лошмидта и Z = 4при T = 293 К. Величину поляризуемости электронного смещения α_e можно определить из формулы для молекулярной рефракции

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi n}{3} \alpha_e,$$
 (2)

где M = 0.018 kg/mole — молярная масса воды, $\rho = 10^3$ kg/m³ — ее плотность, а $\nu = 1.32$ — показатель преломления воды в видимом диапазоне длин волн. Тогда $A_e = 4\pi n \alpha_e/3 = 3.57$.

Значение эмпирического параметра $\langle \cos \gamma \rangle$ можно определить путем сопоставления с экспериментальными данными о диэлектрической проницаемости воды при различных температурах. Поскольку ε воды при T = 293 К равна 80, из формулы (1) следует, что структурная постоянная равна g = 3.48.

Подставляя все данные в (1), получим диэлектрическую проницаемость объемной воды в слабом поле при низких частотах и температуре T = 293 К: $\varepsilon_0 \approx 80$. Основной вклад в диэлектрическую проницаемость вносят поляризация электронного смещения и дипольноориентационная поляризация, зависящая от температуры. В сильном поле имеет место эффект насыщения и уменьшения диэлектрической проницаемости по сравнению со случаем слабого поля. Этот факт связан с тем, что в экстремальных полях система диполей находится в состоянии, устойчивом к тепловым колебаниям молекул и воздействию дополнительных внешних полей происходит вырождение дипольно-ориентационной поляризации, что означает уменьшение эффективного дипольного момента в формуле (1). Эффективный дипольный момент, согласно Онзагеру [5], складывается из собственного момента молекулы и наведенной компоненты, определяемой взаимодействием молекул друг с другом. Если формально положить $\mu_0 \approx 0$, то для диэлектрической проницаемости воды в сильном постоянном поле получаем значение $\varepsilon_e = 16.6$, обусловленное лишь поляризацией электронного смещения. Оба результата хорошо согласуются с экспериментальными данными: экстраполяция графика рис. 1 в область значений h, близких к нулю, приводит к величине є, равной 16.2. Следует отметить, что диэлектрическая проницаемость воды, обусловленная поляризацией электронного смещения, не равна квадрату показателя преломления $(\varepsilon \neq \nu^2)$. Аналогичная ситуация имеет место для ионных кристаллов, что вызвано существованием значительных некомпенсированных внутренних полей.

Следует отметить, что в случае переменного внешнего поля, изменяющегося по закону $E = E_0 \sin \omega t$, диэлектрическая проницаемость зависит от частоты этого поля. Согласно уравнению Дебая [3], действительная часть диэлектрической проницаемости ε' в диэлектрике с одним видом релаксационной поляризации изменяется с частотой следующим образом:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$
 (3)

Для воды время релаксации τ есть время установления дипольно-ориентационной поляризации и составляет около $10^{-12}-10^{-13}$ s [5]. Следовательно, на частоте 10^7 Hz величина $\omega^2 \tau^2$ пренебрежимо меньше единицы. Тогда можно считать, что диэлектрическая проницаемость тонких пленок, измеренная по методике [4], соответствует ее низкочастотным значениям, вычисленным теоретически.



Рис. 2. Молекулы абсорбированной воды в поле активной поверхности кристалла слюды.

Рассмотрим теперь взаимодействие полярных молекул адсорбированной воды с активной поверхностью кристалла слюды (рис. 2). Поскольку число активных центров велико и их расположение случайно, суммарное электрическое поле **F**, создаваемое этими центрами, направлено перпендикулярно поверхности и зависит от расстояния до нее. В случае плоского расслоения направление поля **F** не зависит от направления в пространстве. В общем случае геометрия силовых линий определяется формой активной поверхности и плотностью распределенного по ней заряда.

Под действием поля поверхности молекулы воды ориентируются преимущественно в направлении вектора \mathbf{F} . Используя классическое статистическое распределение, можно вычислить среднее значение проекции дипольного момента молекул, индуцированного полем \mathbf{F} , на направление этого поля:

$$\bar{\mu}_F = \mu_0 L \left(\frac{\mu_0 F}{kT} \right), \tag{4}$$

где $L(y) = \operatorname{cth}(y) - 1/y$ — функция Ланжевена. В зависимости от величины поля **F** и температуры меняется степень ориентационной устойчивости молекул относительно тепловых колебаний. Эта устойчивость определяется безразмерным параметром $y = F/F_0$, где $F_0 = kT/\mu_0 = 6.5 \cdot 10^8 \text{ V/m}$. Поскольку величина поля **F** зависит от расстояния *h* до поверхности кристалла, $\bar{\mu}_F$ зависит от *h*. Поэтому пленки воды на поверхности кристалла слюды являются существенно неоднородными по своим параметрам системами.

Поместим теперь всю систему слюда-вода во внешнее поле напряженности **E**, параллельное **F**. Будем полагать (и дальшейшие вычисления покажут, что это правомочно), что $E \ll F$. Под действием поля среднее значение проекции дипольного момента на направление вектора **F** изменится на величину

$$\Delta \mu(E) = \bar{\mu}_{F+E} - \bar{\mu}_F$$
$$= \mu_0 \left[L \left(\frac{\mu_0(F+E)}{kT} \right) - L \left(\frac{\mu_0 F}{kT} \right) \right]. \tag{5}$$

Поскольку $E \ll F$, можно произвести разложение в ряд выражения (5) и получить

$$\Delta\mu(E,F) = \frac{\mu_0^2 E}{kT} L'(y). \tag{6}$$

Таким образом, имеет место факторизация зависимости индуцированного момента от полей E и F. Выражение (6) позволяет вычислить поляризуемость $\alpha_d(y)$ дипольной ориентации. В слабом внешнем поле поляризуемость определяется по формуле

$$\alpha_d(y) = \frac{\Delta \mu(E)}{E}.$$
 (7)

Учитывая это определение, получим выражение для $\alpha_d(y)$:

$$\alpha_d(\mathbf{y}) = \frac{\mu_0^2}{kT} L'\left(\frac{\mu_0 F}{kT}\right). \tag{8}$$

Принимая во внимание (8), при y = 0 формулу (1) можно записать в виде

$$\varepsilon - 1 = \frac{9\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{4\pi n}{3} \left[\alpha_e + g \alpha_d(0) \right], \tag{9}$$

где $g = 1 + Z \langle \cos \gamma \rangle = 3.48.$

Формула Кирквуда (1) справедлива в области слабых внешних полей и в отсутствие поля поверхности. Обобщение на случай сильных полей поверхности производится с помощью выражения (8) для поляризуемости $\alpha_d(y)$. В результате обобщения получаем формулу для вычисления диэлектрической проницаемости монослоя воды в поле активной поверхности кристалла слюды:

$$\varepsilon - 1 = \frac{9\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{4\pi n}{3} \left[\alpha_e + g\alpha_d(0)R(y) \right], \quad (10)$$

где R(y) = 3L'(y) — фактор вырождения, $y = F/F_0$ безразмерная величина, характеризующая величину поля **F**. На рис. 3 представлен график функции R(y). Из графика видно, что при больших значениях $y \gg 1$ величина R(y) становится близкой к нулю. Это значит, что вблизи поверхности кристалла, где поле очень велико, эффективный дипольный момент молекул воды много меньше дипольного момента μ_0 в отсутствие поля. В сильных полях, как уже замечалось, происходит вырождение дипольно-ориентационной поляризации и диэлектрическая проницаемость уменьшается от 80 до 16.6.



Рис. 3. Зависимость фактора вырождения от величины поля поверхности.

Из экспериментально полученной зависимости диэлектрической проницаемости от толщины пленки можно определить величину поля поверхности кристалла на различных расстояниях, т.е. определить функцию F(h). Важно отметить, что пленки воды являются неоднородными: дипольный момент меняется от одного монослоя к другому. Поэтому диэлектрическая проницаемость монослоя также зависит от расстояния *h*. Неоднородную пленку можно представить как ряд последовательно соединенных конденсаторов с емкостями C_1, C_2, \ldots, C_n . Емкость такой системы равна

$$C^{-1} = \sum_{k=1}^{n} C_k^{-1}.$$
 (11)

Поскольку $C^{-1} = (\varepsilon_0 S)^{-1} h/\varepsilon$, диэлектрическая проницаемость тонкой неоднородной пленки запишется в следующем виде:

$$\frac{h}{\varepsilon_f(h)} = \int_0^h \frac{dh'}{\varepsilon(h')},\tag{12}$$

 $\varepsilon(h')$ определяется формулой (10), в которой y = y(h').

Если известна экспериментальная зависимость $\varepsilon_f(h)$, где h принимает дискретные значения с шагом Δh из интервала [0, H], то можно определить зависимость F(h). Для этого необходимо переписать формулу (12) в следующем виде:

$$\frac{h + \Delta h}{\varepsilon_f(h + \Delta h)} - \frac{h}{\varepsilon_f(h)} \cong \frac{\Delta h}{\varepsilon(h)},$$
 при $\Delta h \ll h.$ (13)

Здесь использована теорема о среднем для интегралов или, что эквивалентно, приближенное выражение для производной. Упрощая далее выражение (13) и вводя величину $A_d = 4\pi ng \alpha_d(0)/3 = 14.15$, получим

$$\frac{1}{\varepsilon(h)} = \frac{d}{dh} \left[\frac{h}{\varepsilon_f(h)} \right],\tag{14}$$

$$R(y) = \frac{1}{A_d} \left[\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} - A_e \right].$$
(15)

Соотношение (15) определяет в неявном виде зависимость F(h).

Пусть теперь пленка воды находится между двумя активными параллельными идентичными поверхностями кристалла слюды. Электрическое поле двух плоскостей симметрично относительно плоскости, проходящей на равных расстояниях от обеих поверхностей. С учетом этой симметрии формула (12) перепишется следующим образом:

$$\frac{h}{\varepsilon_f(h)} = 2 \int_{0}^{h/2} \frac{dh'}{\varepsilon(h')}.$$
 (16)

Под величиной *h* здесь подразумевается полная толщина пленки, которая измерялась в эксперименте.



Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость тонкой водной пленки толщины h, заключенной между двумя активными поверхностями, при различной степени их активности f.



Рис. 5. Диэлектрическая проницаемость тонкой водной пленки малой толщины h при различной степени активности поверхности кристалла f.

Допустим, что поле поверхности **F** зависит от расстояния h следующим образом:

$$F(h) = F(0) \exp(-h/h_0).$$
 (17)

Введем безразмерный параметр $F(0)/F_0 = f$ и построим графики зависимостей $\varepsilon_f(h)$ при различных f. Вычисления по формулам (10) и (12) проведены в пакете Mathematica и представлены на рис. 4–6.

Из рис. 4 видно, что при увеличении толщины пленки ее свойства приближаются к свойствам объемной воды, не подверженной влиянию сильного электрического поля поверхности. Диэлектрическая проницаемость сверхтонких пленок линейно возрастает с ее толщиной (рис. 5). При $h/h_0 = 0$ вычисления дают формальный результат $\varepsilon_f(0) = \varepsilon(0)$, что вполне ожидаемо, поскольку очень тонкие пленки можно считать практически однородными. Отношение $h/\varepsilon_f(h)$ для толстых пленок линейно возрастает с толщиной, а для тонких имеет характерный изгиб (рис. 6), так что при $h/h_0 = 0$ это отношение равно нулю.



Рис. 6. Отношение толщины пленки к ее диэлектрической проницаемости в зависимости от толщины при степени различной активности поверхности кристалла f.



Рис. 7. Диэлектрическая проницаемость граничной воды в зависимости от степени активности поверхности.

Значение диэлектрической проницаемости граничной воды [3], наиболее сильно подверженной влиянию поля поверхности, зависит от степени активности поверхности, характеризуемой величиной f, и пропорционально R(f). На рис. 7 представлен график зависимости $\varepsilon_f(0)$ от f.

Из графика следует, что чем сильнее поле F, тем меньше ε граничной воды. Как уже было замечено, чем больше активность поверхности, тем более жестко ориентируются молекулы граничной воды и тем больше степень вырождения, а проницаемость меньше. В предельном случае $F \to \infty$ диэлектрическая проницаемость граничной воды обусловлена лишь поляризацией электронного смещения и составляет 16.6.

4. Сравнение теории и опыта

Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными, представленными на рис. 1, показывает, что принятая модель взаимодействия поверхности кристалла и пленок воды является удовлетворительной. Формула Кирквуда, обобщенная на случай сильных полей, приводит к результатам, хорошо согласующимся с опытом. Все особенности поляризации тонких пленок воды, предсказываемые теорией, подтверждаются экспериментальными данными.

Экспериментальная зависимость $\varepsilon_f(h)$ позволяет определить некоторые важные характеристики поверхности, в частности f и h_0 . Из рис. 1 видно, что ε пленок толщиной в несколько микрометров близка к є воды. Следовательно, поле поверхности пренебрежимо мало уже на расстояниях порядка 10^{-6} m. Это означает, что система двух активных поверхностей создает в пространстве между ними неоднородное поле, слабое в срединной части пленки и сильное вблизи ее границ. Вычислим значение f, исходя из представления об активной поверхности как о равномерно заряженной плоскости. Как известно, равномерно заряженная плоскость создает вблизи себя поле напряженностью $F(0) = \sigma/2\varepsilon_0$, где σ — поверхностная плотность заряда. На поверхности кристалла слюды со средней поверхностной концентрацией $\bar{n} = 2 \cdot 10^{18} \,\mathrm{m}^{-2}$ распределены ионы К⁺. Заряд каждого иона равен элементарному заряду е, поэтому плотность заряда на поверхности кристалла равна $\sigma = \bar{n}e = 0.32 \,\mathrm{C} \cdot \mathrm{m}^{-2}$. Напряженность поля вблизи поверхности, таким образом, составляет

$$F(0) = \frac{\bar{n}e}{2\varepsilon_0} = 1.8 \cdot 10^{10} \,\mathrm{V/m.}$$
(18)

При более строгом анализе следует иметь в виду, что поле вблизи данной поверхности определяется также второй поверхностью. Согласно (17), поле, создаваемое второй поверхностью вблизи первой, равно $F_{21} = F(0) \exp(-h/h_0)$, где h — расстояние между поверхностями (толщина пленки). Проведем расчет в первом приближении без учета поля F_{21} . Тогда из (18) следует, что f = 27.8.

Согласно экспериментальным данным, $\varepsilon_f(h = 170 \text{ nm}) = 24.5$. С другой стороны, согласно теоретическим расчетам, $\varepsilon_f(h/h_0 = 6.3) = 24.5$. Отсюда делаем вывод, что $h_0 = 170/6.3$ nm. Следовательно, радиус действия поля поверхности кристалла составляет 27 nm. Данный вывод согласуется с положениями, изложенными в [8,9].

Теперь оценим величину F_{21} в данном приближении. Если h = 170 nm (минимальная толщина пленок в эксперименте), то $F_{21} = F(0) \exp(-6.3) \approx F(0)/550$. Поэтому поле F_{21} в рассматриваемой системе пренебрежимо мало, и поправки, связанные с учетом этого поля, выходят за пределы точности нашего эксперимента. Влияние поля F_{21} на получаемые результаты может быть обнаружено только в случае пленок толщиной меньше $2.3h_0$; при этом $F_{21} = 0.1F(0)$.

5. Заключение

В работе исследованы особенности поляризации тонких пленок воды, адсорбированной активной поверхностью раскола кристалла слюды. Теоретический анализ

вопроса проведен с использованием теории Кирквуда, описывающей поляризацию полярных жидкостей. Проведено обобщение теории Кирквуда на случай сильных полей, и в рамках данной теории рассмотрена модель полярных молекул воды, находящихся в поле активной поверхности кристалла. Выявлено, что вблизи поверхности кристалла эффективный дипольный момент молекул меньше дипольного момента молекул объемной воды. Введено понятие фактора вырождения, определяющего степень уменьшения эффективного дипольного момента молекул, и определена зависимость этого фактора от величины поля поверхности. Установлена зависимость є тонких пленок воды от их толщины, приведен метод определения поля поверхности на различных расстояниях от нее. Для пленок малой толщины зависимость $\varepsilon_f(h)$ является линейной. Проницаемость граничной воды зависит от активности поверхности кристалла и уменьшается до значений 16.6 в сверхсильном поле. Толстые пленки близки по своим свойствам к объемной воде, что обусловлено уменьшением влияния поля поверхности на эффективный дипольный момент молекул воды. При увеличении толщины адсорбированных прослоек их диэлектрическая проницаемость приближается к значениям 70-80, соответствующим значениям этой величины в слабом поле. Анализ экспериментальных данных показывает, что напряженность поля активной поверхности кристалла слюды-мусковита составляет около $1.8 \cdot 10^{10}$ V/m, поверхностная плотность заряда $\sigma = 0.32 \,\mathrm{C} \cdot \mathrm{m}^{-2}$, а радиус действия электрического поля поверхности $h_0 = 27$ nm. Полученные результаты подтверждают сведения [1-4] о высокой активности поверхностей расслоений, полученных при раскалывании кристаллов слюды вдоль плоскости спайности. Дальнейшее исследование особенностей поляризации тонких пленок воды связано прежде всего с построением более строгой и точной теории поляризации и электропроводности полярных жидкостей, учитывающей специфику взаимодействия молекул друг с другом и с внешним полем.

Список литературы

- М.С. Мецик. Механические свойства кристаллов слюды. ИГУ, Иркутск (1988). 316 с.
- [2] М.С. Мецик. Физика расщепления слюд. Вост.-Сиб. кн. изд-во, Иркутск (1967). 278 с.
- [3] М.С. Мецик, Г.Ю. Гладкий. Физика диэлектриков. Учебное пособие. ИГУ, Иркутск (2001). 116 с.
- [4] Л.А. Щербаченко. Автореф. докт. дис. ИГУ, Иркутск (1993). 43 с.
- [5] Г.И. Сканави. Физика диэлектриков (слабые поля). ГТТЛ, М. (1949). 500 с.
- [6] Kirkwood. J. Chem. Phys. 7, 911 (1939).
- [7] Kirkwood. J. Chem. Phys. 8, 205 (1940).
- [8] В.А. Карнаков, Я.В. Ежова, С.Д. Марчук, В.И. Донской, Л.А. Щербаченко. ФТТ 48, 1946 (2006).
 [0] Б.Р. Париков, С.Д. Карчук, В.И. Донской,
- [9] Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. Поверхностные силы. Наука, М. (1985). 399 с.