

# ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОФОБНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Л. И. Меньшиков <sup>a,c\*</sup>, П. Л. Меньшиков <sup>a</sup>, П. О. Федичев <sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия

<sup>b</sup> ООО Геро, 119017, Москва, Россия

<sup>c</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет)  
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 27 июня 2016 г.,  
после переработки 27 июня 2017 г.

На основе феноменологической модели полярных жидкостей рассчитаны силы гидратации между макроскопическими телами на расстояниях  $L \lesssim 3$  нм в чистой воде. Показано, что в зависимости от свойств поверхностей тел взаимодействующие поверхности по-разному поляризуют жидкость, а смачивающие свойства поверхностей полностью характеризуются двумя параметрами. Если поверхности гидрофильные, то молекулы жидкости поляризованы перпендикулярно им, а взаимодействие является отталкивающим и короткодействующим (силы взаимодействия экспоненциально убывают на характерной длине  $\lambda \approx 0.2$  нм). Взаимодействие между гидрофобными поверхностями отличается большим разнообразием и менее изучено. Если при  $L \lesssim 3$  нм в его характере имеются универсальные свойства, то при  $L \gtrsim 3$  нм оно существенно зависит от свойств поверхностей и расстояния между ними, а также от состава полярной жидкости. В полном согласии с имеющимися экспериментами показано, что если границы раздела в основном гидрофобны, то при  $L \lesssim 3$  нм взаимодействие является притягивающим и относительно дальнедействующим ( $\lambda \approx 1.2$  нм). В этом случае результирующая поляризация молекул воды параллельна поверхностям. Показано, что силы гидратации определяются нелинейными эффектами поляризации жидкости в объеме или аналогичной нелинейностью взаимодействия воды с погруженным телом. Это означает, что силы взаимодействия не могут быть правильно рассчитаны в приближении линейного отклика. Силы, действующие между гидрофобными или гидрофильными поверхностями, по природе являются, соответственно, энтропийными или электростатическими. Показано, что гидрофобная и гидрофильная поверхности при  $L \lesssim 3$  нм отталкиваются друг от друга. Рассчитанная величина их взаимодействия согласуется с экспериментами. Предсказано существование промежуточного режима, когда тело не может упорядочить молекулы жидкости, что приводит к значительно более слабому и притягивающему взаимодействию, уменьшающемуся обратно пропорционально квадрату расстояния между поверхностями тел. Обсуждается степень отличия микроскопической структуры жидкостей, заключенных в нанобъемах, от жидкостей в больших объемах. Предложенная модель применима для количественного описания свойств воды при температурах  $T$ , удовлетворяющих условию  $0 < (T - T_c)/T_c \ll 1$ , где  $T_c \approx 230$  К — температура сегнетоэлектрического фазового перехода, наблюдаемого в переохлажденной воде. При нормальных условиях модель может быть использована для качественных оценок.

DOI: 10.7868/S0044451017120215

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Силы, действующие между гидратированными объектами нанометровых размеров, играют важную роль в различных биологических процессах и в ме-

ханизмах наносборки. Цель данной статьи состоит в анализе взаимодействий между твердыми частицами, погруженными в воду, не укладывающихся в рамки теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека. Этот тип взаимодействий преобладает при расстояниях между частицами не более 3 нм.

Расклинивающая сила между двумя гидрофильными поверхностями в чистой воде, в которой кон-

\* E-mail: mleonid1954@mail.ru

центрация растворенных ионов достаточно низка, при расстояниях между поверхностями

$$0.5 \lesssim L \lesssim 3 \text{ нм} \quad (1)$$

описывается эмпирическим выражением

$$F = -\frac{dG}{dL} = SP_{exp} \exp\left(-\frac{L}{\lambda}\right),$$

где  $5 \cdot 10^9 \text{ дин/см}^2 \lesssim P_{exp} \lesssim 5 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2$ , характерная длина  $\lambda \approx 0.2 \text{ нм}$  [1–8], что соответствует хотя и короткодействующему, но довольно сильно-му отталкиванию. Здесь и далее  $S$  — площадь поперечного сечения поверхностей,  $G(L)$  — свободная энергия Гиббса системы. Это отталкивание хорошо объясняется в рамках ряда феноменологических моделей [8–12] и по природе является электростатическим.

Существуют по крайней мере три различных режима взаимодействия между гидрофобными поверхностями, которое соответствует дальнедействующему притяжению [8, 13]. На больших расстояниях  $L \gtrsim 10 \text{ нм}$  основной вклад обеспечивают электростатические силы между противоположно заряженными участками на поверхностях погруженных в воду частиц. На промежуточных расстояниях  $3 \lesssim L \lesssim 10 \text{ нм}$  преобладает взаимодействие Ван-дер-Ваальса, которое характеризуется очень большой величиной константы Гамакера, что связано с прыжками протонов между соседними молекулами воды. Более подробный анализ, включающий стерические эффекты, волнообразные колебания бислоя, взаимодействие «выпячивания», возникающее из-за появления на поверхностях мембран выступов, взаимодействие двойных слоев, капиллярные силы, возникающие в результате самопроизвольного образования перемычек из субмикроскопических пузырьков, и другие силы [14–18], показывает, что эти эффекты часто преобладают при расстояниях между телами  $L \gtrsim 3 \text{ нм}$ . Большинство авторов полагают, что рассмотренные в данной статье эффекты структурирования воды дают основной вклад на промежуточных расстояниях (1), на которых две гидрофобные плоские поверхности притягиваются с силой

$$F = -SP'_{exp} \exp\left(-\frac{L}{\lambda'}\right)$$

примерно с таким же, как и в случае гидрофильных поверхностей, предэкспоненциальным множителем,  $P'_{exp} \sim P_{exp}$ , но с другим показателем экспоненты:  $\lambda' \approx 1.2 \text{ нм}$  [19–26].

Сложная диаграмма фазовых состояний и «аномальные» свойства воды являются следствием существования водородных связей между молекулами, энергия которых велика по сравнению с температурой, а также значительной величины статического дипольного момента молекул [27–33]. Отметим, что правильное описание диэлектрического отклика жидкости необходимо для моделирования молекулярных взаимодействий в вычислительной физической химии, биофизике и в приложениях, связанных, в частности, с разработкой лекарств [34]. С целью создания единой картины сил гидратации, действующих на нанометровых расстояниях, обратимся к феноменологическому описанию полярной жидкости [35–37], на основе которого получим теоретическую схему, позволяющую с единой точки зрения объяснить как гидрофильные, так и гидрофобные взаимодействия. Более того, предложенная модель предсказывает существование промежуточного режима, в котором погруженные в воду частицы не упорядочивают молекулы воды, а взаимодействие между частицами значительно слабее, имеет характер притяжения и на относительно малых расстояниях уменьшается обратно пропорционально квадрату расстояния между поверхностями.

## 2. МОДЕЛЬ

Используемая модель основана на близости комнатной температуры  $T$  к температуре  $T_c \approx 230 \text{ К}$  сегнетоэлектрического фазового перехода (СФП), наблюдаемого в жидкой воде [38, 39]:

$$A = \frac{T - T_c}{T_c} \ll 1. \quad (2)$$

Температура  $T_c$  была предсказана в работе [40] с точностью около 5 К в рамках простой феноменологической модели, рассмотренной ниже.

Согласно экспериментам [41, 42], статическая диэлектрическая проницаемость воды очень велика при комнатных температурах, возрастает с понижением температуры и даже устремляется к бесконечности в переохлажденной воде, если измеренные значения экстраполировать на температуру

$$T_c \approx 228 \text{ К}, \quad (3)$$

что выглядит как признак перехода  $\lambda$ -типа. Следуя более ранней идее [43], авторы работ [44, 45] указали, что фазовый переход может иметь признаки сегнетоэлектрического. С другой стороны, из-за слабого характера расходимости диэлектрической проницаемости эта особенность не была непосредственно отнесена ими к СФП. Другая причина состояла в

том, что, как оказалось, температура (3) недостижима в объемной воде из-за быстрой объемной нуклеации. Другие термодинамические величины, такие как изотермическая сжимаемость, плотность, коэффициент диффузии и вязкость, также выглядят сингулярными при температуре (3) [41, 42, 46]. Сегнетоэлектрическая гипотеза была подтверждена расчетами по молекулярной динамике (МД) различных модельных полярных жидкостей (см., например, работы [47–49]). Например, сегнетоэлектрическая жидкая фаза наблюдалась в модели так называемых мягких сфер со статическими точечными дипольными моментами, расположенными внутри сфер [47, 49–52]. Этот вывод, по-видимому, не зависит от выбора модели и был подтвержден аналогичными МД-расчетами среды, состоящей из твердых сфер [50, 53]. Сегнетоэлектрическое состояние было обнаружено также в штокмайеровской жидкости [54, 55].

К сожалению, связь СФП с  $\lambda$ -точкой в реальной воде трудно с достоверностью подтвердить в МД-моделях с конечным числом частиц по нескольким причинам. Прежде всего, вследствие дальнего действующего характера диполь-дипольных взаимодействий между молекулами моделируемая жидкость стремится к образованию сильнокоррелированных доменов, и ее рассчитанные свойства сильно зависят от граничных условий в любой системе разумного размера [49]. Из-за низких температур релаксационные процессы очень длительны [56]. Это приводит к необходимости расчета больших и сильно взаимодействующих молекулярных систем в течение очень длительных периодов времени.

Те же проблемы естественным образом препятствуют детальному теоретическому пониманию физики фазового перехода. В соответствии с теоремой Ирншоу классические системы с электростатическими взаимодействиями неустойчивы. Устойчивость обеспечивается имеющими квантовомеханическое происхождение химическими силами. К ним относятся водородные связи, играющие важную роль в упорядочении молекул воды при всех температурах вообще, но в особенности вблизи фазовых переходов [57, 58]. «Минимальная» непрерывная модель, способная предсказать более тонкие эффекты, обусловленные как водородными связями, так и дальнедействующими диполь-дипольными взаимодействиями молекул воды, была предложена в работах [35, 36, 40]. Одним из ее предсказаний является СФП в жидкой воде в температурном интервале  $T_c = -37 \div -47^\circ\text{C}$ , что удивительно близко к значению (3).

Температура замерзания может быть существенно снижена в воде, заключенной в нанопорах (см. работы [31, 32, 59, 60] и содержащиеся там ссылки). Уже для поры радиуса  $R \leq 2$  нм уменьшение температуры замерзания может достигать примерно 50 К [59] и, следовательно, фазовый переход, предсказанный при  $T = T_c$ , может наблюдаться и изучаться экспериментально. Это было сделано в работах [38, 39] путем измерения диэлектрических свойств жидкой воды, заключенной в нанопорах материала МСМ-41 диаметром  $D = 3.5$  нм и тем самым предохраненной от замерзания при температурах значительно ниже естественной точки замерзания, примерно соответствующих  $\lambda$ -точке. Обнаружено, что диэлектрическая проницаемость жидкой воды, находящейся в порах, испытывает резкий скачок от типичного значения  $\epsilon \sim 10^2$  до величины  $\epsilon \approx 2 \cdot 10^4$  в узком температурном диапазоне  $\Delta T \sim 1$  К вблизи температуры  $T_F^{exp} \approx 230$  К. Скачок диэлектрической восприимчивости является признаком СФП [61]. Недавнее наблюдение [62] эффекта Баркгаузена также подтверждает этот вывод. Диаметры пор в работах [38, 39] были намного больше толщины пристеночного слоя гидратации (около 0.4 нм [59]). Это означает, что свойства упорядочения воды в порах были очень близки к свойствам объемной жидкости при той же температуре [63–66] (см. Приложение А). По этим причинам можно утверждать, что СФП существует и в переохлажденной объемной воде, где его непосредственное наблюдение вряд ли возможно из-за быстрой объемной нуклеации.

Для исследования свойств смачиваемости поверхностей будем следовать феноменологическому подходу из работ [35–37, 67]. Рассмотрим несжимаемую полярную жидкость, такую как вода, и будем описывать ее поляризацию средним значением единичного вектора ориентации молекулярного дипольного момента,  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ ,  $0 < s < 1$ , усредненного по микроскопическому элементу объема с центром в точке  $\mathbf{r}$ , который все же достаточно велик, чтобы содержать макроскопическое число молекул. Представим свободную энергию жидкости в форме Ландау:

$$G[\mathbf{s}(\mathbf{r})] = G_B + G_S, \quad (4)$$

где  $G_S$  — поверхностная энергия погруженного в воду тела и

$$G_B(\mathbf{s}(\mathbf{r})) = P_0^2 \frac{C}{2} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} \int dV \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} + \int dV \left[ P_0^2 V(s^2) + \frac{1}{8\pi} \mathbf{E}_P^2 - \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_e(\mathbf{r}) \right] \quad (5)$$

— вклад в энергию системы от объемной жидкости. Здесь  $P_0 = n_0 d_0$ ,  $n_0$  — плотность жидкости,  $d_0$  — статический молекулярный дипольный момент. Энергетическое слагаемое Осеена [68] с  $C \approx 0.5 \text{ нм}^2$  [35–37, 40] описывает взаимодействия на малых расстояниях, такие как деформацию сети водородных связей. Плотность поляризации жидкости,  $\mathbf{P} = P_0 \mathbf{s}$ , связана с плотностью  $\rho_P = -\text{div} \mathbf{P}$  поляризационных зарядов. Поляризационное электрическое поле  $\mathbf{E}_P$  является решением уравнения Пуассона  $\text{div} \mathbf{E}_P = 4\pi \rho_P$ , а  $\mathbf{E}_e$  — внешнее электрическое поле в отсутствие жидкости. Полное поле в жидкости равно  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_e + \mathbf{E}_P$ .

Когда поляризация жидкости мала,  $s \ll 1$ , функция «уравнения состояния»  $V(\mathbf{s}^2)$ , описывающая короткодействующие силы и вклад в свободную энергию, происходящий от конфигурационной энтропии, принимает обычную форму Ландау:

$$V(\mathbf{s}^2) \approx \frac{1}{2} A s^2 + B s^4. \quad (6)$$

Здесь  $A$  и  $B$  — феноменологические положительные постоянные, зависящие от вида жидкости. Первая из них,  $A = 4\pi/(\epsilon - 1)$ , определяется дальнедействующими диполь-дипольными взаимодействиями молекул и связана с диэлектрической постоянной  $\epsilon$ . Вода характеризуется очень большим значением последней:  $\epsilon \approx 80 \gg 1$ . Следовательно, постоянная  $A$  мала:  $A \approx 0.16$ . Зависимость ее от температуры определяется формулой (2) и происходит от конфигурационной энтропии, обусловленной распределением молекулярных диполей по направлениям в пространстве. Феноменологический параметр  $B \sim 1$  зависит в основном от конфигурационной энтропии [36, 37] и, вследствие наличия малого параметра (2), может считаться постоянным. Чтобы феноменологически учесть эффекты насыщения поляризации в сильных внешних полях, при  $s \approx 1$  должно выполняться условие  $V'(s^2) \rightarrow \infty$ . Состояние объемной воды в принятой модели характеризуется двумя характерными масштабами:

$$R_D = \sqrt{\frac{C}{4\pi + A}} \approx \sqrt{\frac{C}{4\pi}}, \quad L_T = \sqrt{\frac{C}{A}} \approx R_D \sqrt{\epsilon},$$

которые примерно равны  $0.15 \leq R_D \leq 0.25 \text{ нм}$ ,  $1.1 \leq L_T \leq 1.5 \text{ нм}$ . Параметр  $R_D$  является размером сильнокоррелированных молекулярных кластеров, а  $L_T$  — размер наибольших доменов, внутри которых согласована поляризация этих молекулярных кластеров. Формально феноменология модели становится точным описанием жидкости, если  $L_T \gg \gg R_D$ .

Рассмотрим слой молекул воды, непосредственно прилегающий к поверхности  $\Gamma$  погруженного тела. Наиболее общая форма зависящего от поляризации взаимодействия жидкости с поверхностью есть

$$G_S = \frac{1}{2} \sqrt{C} P_0^2 \int_{\Gamma} df U(s^2, \cos \varphi). \quad (7)$$

Здесь и далее  $df$  — элемент площади на  $\Gamma$ ,  $s_{\perp} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{s} = s \cos \alpha$  и  $\mathbf{s}_{\parallel} = \mathbf{s} - s_{\perp} \mathbf{n}$  — нормальная и касательная к поверхности составляющие вектора  $\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{n}$  — единичная нормаль к поверхности, направленная в воду,  $\varphi$  — угол между векторами  $\mathbf{s}$  и  $\mathbf{n}$ . Функция  $U$  зависит от вида жидкости и поверхности тела и может быть получена либо из экспериментальных данных, либо из МД-расчетов. Как только функции  $U$  и  $V$  известны, минимизация полной свободной энергии (4) по независимой переменной  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  приводит к уравнению Эйлера в объеме жидкости,  $\delta G/\delta \mathbf{s} = 0$ , и дает граничные условия для векторного поля  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  на поверхности.

Если поляризация на границе достаточно мала,  $s \ll 1$ , то поверхностный вклад, определяемый уравнением (7), можно дополнительно упростить:

$$G_S = -\frac{1}{2} \sqrt{C} P_0^2 \int_{\Gamma} df (\alpha_0 s_{\parallel}^2 + \beta_0 s_{\perp}^2), \quad (8)$$

где  $\alpha_0$  и  $\beta_0$  — безразмерные материальные константы, характеризующие взаимодействие между молекулами воды и поверхностью.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

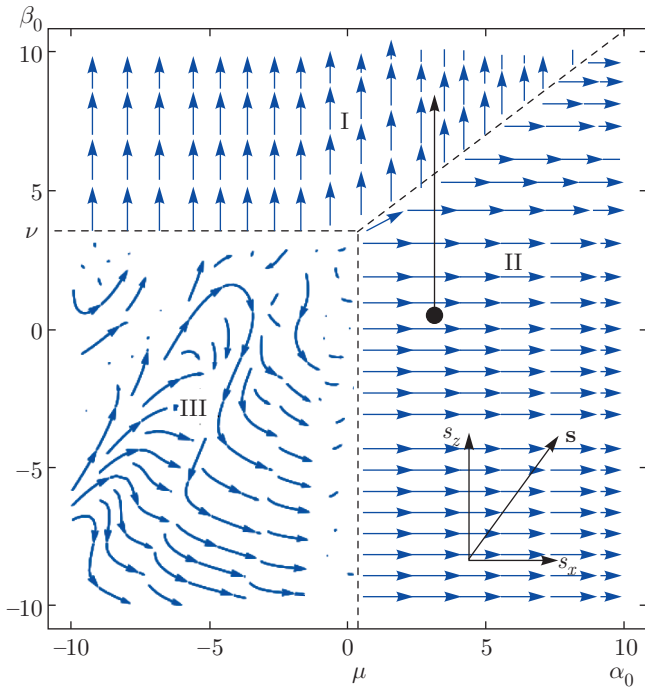
#### 3.1. Классификация видов поверхностей

Упрощенный вид граничного условия (8) позволяет сделать важные выводы о возможных типах поверхностей по отношению к их взаимодействию с водой. Рассмотрим полубесконечный объем воды, находящейся в области  $z > 0$  и соприкасающейся с бесконечной плоской твердой поверхностью, расположенной при  $z = 0$ . В отсутствие внешнего электрического поля имеем  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_P = (0, 0, -4\pi P_0 s_z)$ . Поляризация воды может быть найдена приближенно путем минимизации свободной энергии с использованием пробной функции вида

$$\mathbf{s} = (s_x^{(1)}, 0, s_z^{(1)}) \exp(-z/L_T) + (s_x^{(2)}, 0, s_z^{(2)}) \exp(-z/R_D), \quad (9)$$

где  $s_{x,z}^{(1,2)}$  — четыре вариационных параметра. Результаты вариационной оптимизации представлены





**Рис. 1.** Поляризация молекул воды на границе раздела, полученная из вариационного решения (9). По осям абсцисс и ординат отложены, значения, соответствующие проекциям  $s_x(0)$  и  $s_z(0)$ . Стрелки в областях I, II, III указывают направление поляризации ( $s_x(0), s_z(0)$ ) на поверхности. Значения безразмерных параметров  $\alpha_0$  и  $\beta_0$  приблизительно соответствуют воде. Смысл перехода из области II в область I, показанного длинной стрелкой, объясняется в тексте

на рис. 1. В зависимости от свойств материала поверхности, которые описываются двумя параметрами,  $\alpha_0$  и  $\beta_0$ , обнаруживаются три совершенно разных типа решений. Область I на плоскости  $(\alpha_0, \beta_0)$  соответствует достаточно большим значениям  $\beta_0$ , когда молекулы воды поляризованы перпендикулярно поверхности раздела,  $|s_x^{(1,2)}| \approx 0$ . Это известный признак гидрофильной поверхности. Вычисление показывает, что поляризация в объеме жидкости в этом случае экспоненциально затухает на малом расстоянии:  $s_z^{(1)} = 0, |s_z^{(2)}| \propto \exp(-z/R_D)$ . 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:  $|s_x^{(1)}| \propto \exp(-z/L_T)$ . Именно это и ожидается от гидрофобной поверхности [69, 70]. Заметим, что граница раздела между жидкостью и вакуумом представляет собой частный случай гидрофобного контакта. Наконец, область III соответствует отсутствию поляризации в рассматриваемом здесь приближении среднего поля. Из-за тепловых флукту-

аций возникает ненулевая случайная поляризация. На рис. 1 представлено ее мгновенное изображение, также полученное путем расчета на компьютере при некоторой ненулевой температуре.

Границы между областями на диаграмме поляризационных состояний, приведенной на рис. 1, можно найти в аналитическом виде благодаря простоте решений, полученных выше в приближении среднего поля. Для этого мы используем более простую форму пробной функции:

$$\mathbf{s} = (s_x \exp(-z/L_T), 0, s_z \exp(-z/R_D)).$$

Минимизация свободной энергии  $G$  по параметрам  $s_{x,z}$  показывает, что поверхность раздела — гидрофильная (как в области I), если  $\beta_0 > \nu = \sqrt{4\pi + A}$  при  $\alpha_0 < \mu = \sqrt{A}$ , а также если  $\beta_0 > \beta(\alpha_0) = \nu + (\alpha_0 - \mu) \sqrt{\mu/\nu}$  при  $\alpha_0 > \mu$ . Гидрофобному типу поверхности тела (как в области II) на рис. 1 соответствует часть плоскости  $\alpha_0 > \mu$  при  $\beta_0 < \beta(\alpha_0)$ . В областях I и II поверхность свободной энергии как функция поляризации имеет два локальных минимума:

$$G^{(1)} = -\frac{SP_0^2 \sqrt{C} \nu (\beta_0 - \nu)^2}{4B},$$

$$G^{(2)} = -\frac{SP_0^2 \sqrt{C} \mu (\alpha_0 - \mu)^2}{4B}.$$

Поскольку  $G^{(1)} = G^{(2)}$  вдоль линии, определяемой условием  $\beta_0 = \beta(\alpha_0)$ , в «гидрофобной» и «гидрофильной» областях II и I имеем соответственно  $G^{(2)} < G^{(1)}$  и  $G_I < G_{II}$ . Таким образом, на линии  $\beta_0 = \beta(\alpha_0)$  происходит фазовый переход первого порядка.

### 3.2. Взаимодействие между двумя плоскими поверхностями

Силы взаимодействия между плоскими поверхностями, соответствующими областям I и II на рис. 1, могут быть вычислены с использованием того же формализма. Рассмотрим сначала случай пары гидрофобных поверхностей, расположенных 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 упрощенный линеаризованный вариант граничного условия (8). В этом случае

$$G(s(z)) = -\frac{1}{2}S\sqrt{C}P_0^2\alpha_0(s_+^2 + s_-^2) + SP_0^2 \int_{-L/2}^{L/2} dz \left[ \frac{C}{2} \left( \frac{ds}{dz} \right)^2 + V(s^2) \right], \quad (10)$$

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

$$\begin{aligned} (\alpha_0 s - \sqrt{C}s')_{z=L/2} &= 0, \\ (\alpha_0 s + \sqrt{C}s')_{z=-L/2} &= 0 \end{aligned}$$

и уравнение Эйлера для поляризации в объеме жидкости:

$$-Cs''(z) + 2V'(s^2)s = 0. \quad (11)$$

Проведя в формуле (10) интегрирование по частям, с учетом уравнения (11) получаем выражение для энергии взаимодействия:

$$G = SP_0^2 \int_{-L/2}^{L/2} dz [V(s^2) - s^2 V'(s^2)]. \quad (12)$$

Отсюда видно, что взаимодействие в точности исчезает ( $G = 0$ ), если при описании жидкости используется линейное приближение для уравнения состояния  $V(s^2) = As^2/2$ . Отличное от нуля взаимодействие между поверхностями возникает, только если сохранить хотя бы еще один член в разложении Тейлора функции  $V(s^2)$  (6), что приводит к результату

$$G \approx -SP_0^2 B \int_{-L/2}^{L/2} dz s^4. \quad (13)$$

Видно, что эта энергия явно зависит от меры конфигурационной энтропии  $B$  и может быть выражена через эллиптические интегралы. Для достаточно больших расстояний между поверхностями,  $\exp(-L/L_T) \ll 1$ , отсюда находим силу взаимодействия в виде

$$F(L) = -S \cdot 4P_0^2 B s_0^4 \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right). \quad (14)$$

Здесь  $s_0 = \sqrt{(\alpha_0^2 - A)/2B}$  — поляризация жидкости на изолированной поверхности, т.е. при  $L \rightarrow \infty$ , которая вычисляется из вариационного принципа, изложенного в предыдущем разделе. Аналогичный ответ может быть получен в пределе «наибольшей»

гидрофобности (см. Приложение В), когда для упрощения аналитических расчетов может быть использована нелинейная форма граничного условия

$$s|_{\Gamma} = 1. \quad (15)$$

Отметим, что сила притяжения (14) является результатом совместного действия короткодействующих сил, описываемых осееновским слагаемым, энтропийного и диполь-дипольного взаимодействий, описываемых слагаемым с плотностью энергии жидкости  $V(s^2)$ . Все эти вклады в энергию имеют один и тот же порядок. Это означает, что полное взаимодействие представляет собой совокупный эффект молекулярных сил, естественным образом задаваемых двумя характерными масштабами расстояний,  $R_D$  и  $L_T$ . В расчете предполагалось, что молекулы жидкости поляризованы параллельно друг другу и пластинам, т.е.  $s_+ s_- > 0$ . Этот выбор соответствует основному состоянию системы, так как в этом случае свободная энергия взаимодействия между пластинами отрицательна. В противном случае ( $s_+ s_- < 0$ ) эта энергия положительна и поэтому такое состояние жидкости является метастабильным. Отметим, что зависимость (14) может усложниться, если учесть флуктуации поляризации молекул воды и фазовые переходы второго рода в приповерхностных гидратных слоях воды, описанные в работе [67].

Рассмотрим теперь пару гидрофильных тел (например, биологических мембран) с плоскими поверхностями. Как показано в предыдущем разделе, вектор поляризации молекул воды теперь перпендикулярен плоскостям. Минимизация свободной энергии  $G$  дает силу отталкивания (см. Приложение С)

$$F = SP_1 \exp(-L/R_D),$$

где  $P_1 = 2\pi P_0^2 \approx 3 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>.

Для полноты анализа в Приложении D показано, что взаимодействие между гидрофильной и гидрофобной плоскими поверхностями на расстояниях (1) является отталкивающим и его величина количественно согласуется с экспериментальными данными.

Силы гидратации в области III на рис. 1 соответствуют диапазону материальных констант  $\alpha_0 < \mu$ ,  $\beta_0 < \nu$  и вместе со средней поляризацией молекул воды в приближении среднего поля равны нулю:  $G_{III} = 0$ ,  $s = 0$ . Соответственно, энергия жидкости определяется тепловыми флуктуациями. Поток импульса между поверхностями передается посредством диполь-дипольных взаимодействий моле-

кул и их водородных связей. Зависящая от расстояния между поверхностями часть свободной энергии системы «жидкость и два погруженных тела» приводит к взаимодействию между ними точно так же, как флуктуации электромагнитного поля приводят к появлению сил Казимира [71]. С использованием процедуры регуляризации, аналогичной описанной в работе [72], в Приложении Е получено строгое выражение для энергии взаимодействия  $G(L)$ , которое в предельных случаях малых и больших расстояний имеет вид

$$G(L) \approx -\frac{TS}{2\pi L_T L} \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right), \quad L \gg L_T,$$

$$G(L) \approx -0.53 \frac{TS}{\pi L^2}, \quad L \ll L_T.$$

Отметим, что в этих предельных случаях энергия не зависит от материальных констант  $\alpha_0$  и  $\beta_0$ . 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, зависящая от расстояния между ними.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Представленная здесь простая феноменология полярной жидкости в форме уравнений (5)–(8), предложенных ранее в работах [35–37], дает довольно богатую физическую картину возможных режимов смачивания и взаимодействия между частицами в воде. В применении к расчету взаимодействия между гидрофильными плоскостями модель можно рассматривать как естественное улучшение на чисто феноменологическом уровне идей [9, 11, 12, 73–79]. В основу модели положено описание полярной жидкости параметром порядка – вектором поляризации молекул. Модель достаточно проста, но вместе с тем может применяться для широкого круга дипольных жидкостей. Она позволила получить простой способ классификации поверхностей раздела «жидкость–твердое тело» и придать таким качественным характеристикам, как гидрофобность и гидрофильность, количественный смысл. Модель описывает, в том числе и аналитически, как влияют на природу и зависимость от расстояния сил взаимодействия частиц в жидкости свойства материала их поверхностей.

Отталкивание гидрофильных тел оказывается чисто электростатическим эффектом. Поверхности

взаимодействующих частиц поляризуют диполи воды в противоположных направлениях, что приводит к появлению поляризационных зарядов в объеме жидкости между этими частицами и, следовательно, к общему электростатическому отталкиванию. Показано, что гидрофильное отталкивание и гидрофобное притяжение фактически возникают из нелинейных по поляризации членов в функционале плотности свободной энергии. В частности, силы взаимодействия между гидрофильными поверхностями возникают из-за нелинейности на границе раздела вода–частица: она является результатом сравнительно сильного (намного превышающего  $T$ ) взаимодействия молекул с полярными группами или ионами, которые находятся на гидрофильной поверхности. В случае гидрофобной поверхности молекулы воды, прилегающие к ней, поляризованы параллельно ей, потому что при всех других ориентациях они теряют больше водородных связей [69, 70]. В рамках представленной феноменологической модели это также нелинейный эффект, поскольку энергетическая «стоимость» одной водородной связи велика по сравнению с температурой:  $\approx 0.25 \text{ эВ} \gg T$ .

Совершенно другой вклад в силу взаимодействия между погруженными в воду частицами был рассмотрен в работах [80, 81]. В нашей феноменологии такие силы происходят от осеевского слагаемого в энергии, учет которого является естественным способом моделирования короткодействующих взаимодействий, таких как водородная связь. Так как короткодействующие силы быстро исчезают на расстояниях порядка  $R_D$ , малые тела размером не более  $R_D$  характеризуются энергией гидратации, которая пропорциональна их объему, что согласуется с выводами работ [80, 81]. Этот тип гидрофобных взаимодействий дает пренебрежимо малый эффект на больших расстояниях, таких как (1).

В рамках предлагаемой модели все свойства поверхности раздела жидкость–тело описываются двумя материальными постоянными параметрами,  $\alpha_0$  и  $\beta_0$ . Микроскопический расчет этих параметров не является целью представленного феноменологического анализа. В зависимости от свойств поверхности раздела в термодинамическом пределе, соответствующем ее большой площади ( $S \rightarrow \infty$ ), прямая линия  $\beta_0 = \beta(\alpha_0)$  на рис. 1 представляет собой линию фазового перехода первого рода, разделяющую две области в плоскости параметров  $\alpha_0$  и  $\beta_0$ . Это обстоятельство объясняет опыт работы [82], в которой было сообщено о резком изменении угла смачивания воды после того, как ультрафиолетовым излу-

чением с поверхности металлооксида  $\text{TiO}_2$  был удален гидрофобный гексан. Это означает, что химически адсорбированные ионы  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  [83] и дипольные гидроксильные группы [84] изменяют смачивающие свойства поверхности, увеличивая  $\beta_0$  на величину, достаточную для пересечения границы областей I и II, как показано стрелкой на рис. 1.

Представленная модель сил гидратации применима при отсутствии или малой концентрации  $n_i$  свободных ионов, возникающих, например, в результате электролитической диссоциации солей, поверхностных полярных групп и т. п. Это обстоятельство, конечно же, следует учитывать при сопоставлении предсказаний модели с измерениями. Предельно допустимую для применимости модели величину  $n_i$  можно оценить из условия  $n_i L_T^3 \sim 1$ , которое дает ограничение  $n_i \lesssim 0.1$  моль/л. Так, в работе [85] силы гидратации измерялись в растворе  $\text{KCl}$  с концентрацией 1 моль/л. Концентрация ионов в этом случае составляет  $n_i = 1.2 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$ , что соответствует  $n_i L_T^3 \sim 10$ . В этом случае электростатические силы, действующие между ионами и молекулами воды, способны разрушить молекулярный порядок и гидрофобное притяжение в описанной здесь форме. Поэтому наша модель не применима для анализа данного опыта.

В данной работе представлена феноменологическая модель полярной жидкости. Продемонстрирована сравнительная простота и полезность модели для расчета сил гидратации, действующих между макроскопическими объектами в полярной жидкости. Она содержит два характерных пространственных масштаба,  $R_D$  и  $L_T$ , которые наблюдались при измерениях гидратационных сил [1, 13, 19–21]. Модель позволила предсказать [36, 86] СФП в переохлажденной воде вблизи  $\lambda$ -особенности, отмеченной в работах [41, 42], который впоследствии был обнаружен в опытах [38, 39, 87]. Все это свидетельствует в пользу общей согласованности и применимости модели для расчетов свойств жидкости и взаимодействий между частицами в воде. Уравнения (4)–(8) определяют минимальную модель для описания многомасштабной физики взаимодействий взвешенных частиц с водой и друг с другом, обусловленных как короткодействующими водородными связями, так и далекодействующими электростатическими и термодинамическими (энтропийными) силами.

Оценки феноменологических параметров модели были получены в наших предыдущих публикациях, цитируемых в статье. Это позволило сделать некоторые определенные не только качественные, но и количественные предсказания. Модель удовлетво-

рительно согласуется с опытами, в которых измерялось взаимодействие между двумя плоскими поверхностями, а также между плоскостью и сферическим телом. Ясно, однако, что феноменологическая теория не может претендовать на точное описание наблюдений. Ее цель — дать хотя бы качественную картину. Основные результаты таковы.

1) Характер смачивающих свойств вещества полярной жидкостью характеризуется двумя параметрами,  $\alpha_0$  и  $\beta_0$  (заметим, что, как видно из выражения (7), вместо  $\alpha_0$  и  $\beta_0$  можно выбрать другую пару параметров, например полную поляризацию  $s_0$  на границе раздела и угол  $\varphi$ ). Таким образом, каждому веществу, взаимодействующему с полярной жидкостью, соответствует определенная точка в двумерном пространстве, представленном на рис. 1, а описание смачивающих свойств краевым углом является полным только для простой жидкости, но не для полярной.

2) Указано на связь между ориентацией  $\varphi$  молекул воды вблизи поверхности и гидрофильными/гидрофобными свойствами поверхности.

3) Предсказано существование только трех видов возможных смачивающих свойств поверхностей раздела (области I, II и III на рис. 1), один из них — третий, насколько нам известно, целенаправленно в опытах еще не наблюдался.

Авторы выражают благодарность В. Г. Левадно-му и А. Н. Першину за дискуссии. Работа поддержана ООО Геро и Фондом «Сколково» (грантовое соглашение № 19 от 15.07.2011).

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Каким образом удержание в наноразмерных порах влияет на термодинамические свойства и природу фазовых переходов воды?

В этой части анализируется термодинамика воды, заключенной в небольших объемах, таких как нанопоры. Доказывается, что хотя температура замерзания в них может быть значительно ниже нуля по Цельсию, подавление нуклеации, приводящее к понижению температуры замерзания, является макроскопическим эффектом, а не следствием разницы между микроскопическими структурами воды в порах и в объеме (поровой и объемной воды). Термодинамические свойства поровой и объемной жидкости описываются макроскопической термодинамикой с одинаковыми физическими параметрами. Темпера-



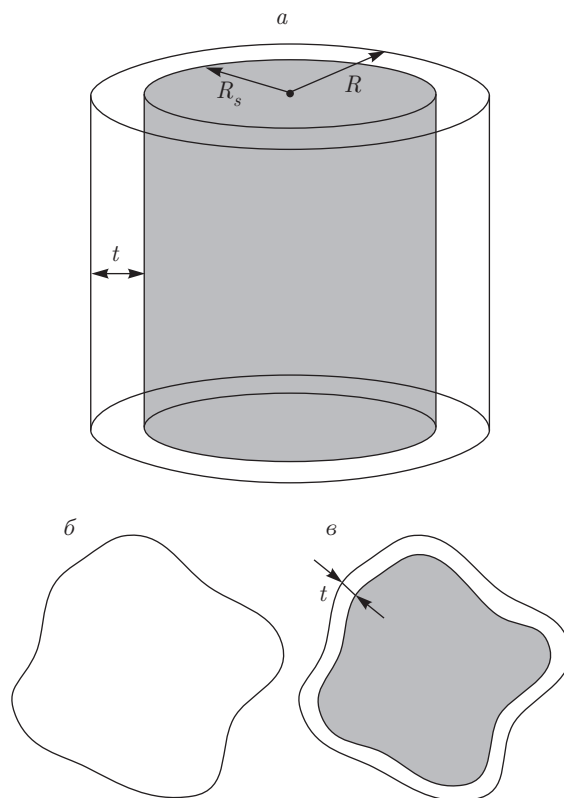
тура замерзания в поровой воде определяется простым балансом свободной энергии, в котором учитывается вклад поверхностного натяжения границы раздела между твердой и жидкой фазами. Это означает, что микроскопические свойства поровой воды, по крайней мере в порах с достаточно большими диаметрами, как было в опытах [38, 39], практически такие же, как и у объемной воды. Тот же вывод справедлив для рассмотренного в данной статье случая слоя воды, заключенного между двумя твердыми поверхностями, когда расстояние между ними велико по сравнению с размером молекулы.

Жидкая поровая вода замерзает при температурах, значительно меньших нуля по Цельсию (см., например, работы [31, 32, 59, 60, 88] и ссылки в них). Это обстоятельство было использовано в опытах [38, 39] для изучения диэлектрических свойств воды в нанопорах материала МСМ-41 в температурном интервале, соответствующем  $\lambda$ -точке в объемной жидкости. Обнаруженная там  $\lambda$ -особенность диэлектрической проницаемости в жидкой фазе является признаком наличия сегнетоэлектрической фазы, что подтверждает более ранние теоретические предсказания для объемной переохлажденной воды [36]. Обобщение этого вывода на случай объемной воды может вызвать естественную критику, так как нет четкого ответа на вопрос, как свойства поровой воды соотносятся с таковыми для объемной жидкости? В частности, насколько похожи или различны фазовые переходы и термодинамические свойства поровой и объемной жидкостей?

Этот вопрос имеет долгую историю. Детальное обсуждение существующих мнений можно найти в обзоре [89]. С одной стороны, у воды, удерживаемой в наномасштабной поре, имеется несколько отличий от объемной воды:

- 1) температура замерзания такой воды значительно ниже (так называемое явление подавления замерзания) и может достигать величины  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 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 работах [31, 32, 39, 59, 60, 90];
- 3) кроме того, опыты по рассеянию нейтронов, обработанные с применением молекулярно-динамических расчетов [63–65, 88, 91–96], указывают на то, что вода внутри наноразмерных объемов может быть довольно неоднородной.

С другой стороны, как подчеркивается в том же обзоре [89], согласно расчетам [66, 97], гидрофильные поверхности, такие как у силикатного материала



**Рис. 2.** а) Идеализированная модель цилиндрической поры. б, в) Схематическое изображение поперечного сечения образца воды, заключенного в поре при двух температурах: выше (б) и ниже (в) точки замерзания. Область ледяной фазы затемнена, незамерзающий слой толщиной  $t$  находится рядом со стенкой поры

ла МСМ-41, не оказывают серьезного влияния на микроскопические свойства воды, за исключением значительного понижения температуры замерзания. К такому же заключению приводят результаты работ [59, 60, 98], в которых при калориметрических измерениях и в опытах с использованием рассеяния рентгеновских лучей в системе МСМ-41 наблюдался лишь незначительный гистерезис. Так, в работе [60] установлено, что в материале МСМ-41 с диаметром пор 3.5 нм разница между температурами плавления и замерзания составляла лишь  $\Delta T_H \approx 1\text{ K}$ . Соответствие между свойствами воды в наноразмерных порах и в объемной воде обсуждалось также в [99–101]. Было показано, что микроструктура воды на расстояниях  $t \gtrsim 0.4\text{ nm}$  от силикатной стенки в этих двух случаях практически одинакова.

Для доказательства основного утверждения данного раздела полезно взглянуть на известные вычисления (см., например, работы [60, 102]) с новой

точки зрения. Получим выражение для величины понижения температуры замерзания  $\Delta T_f$ , используя только аргументы макроскопической термодинамики. Отметим, что в материале МСМ-41 поры практически одинаковы и расположены параллельно друг другу, поэтому достаточно рассмотреть только одну из них. Для упрощения анализа, следуя работам [60, 102], рассмотрим простую цилиндрическую пору длиной  $L$  и радиусом  $R$ , заполненную жидкой водой при температуре выше перехода замерзания (рис. 2а). В конце данного раздела приведено обобщение на случай пор с произвольной формой поперечного сечения, как на рис. 2б. При уменьшении температуры в поре появляется лед. Чтобы смоделировать существование прилегающего к стенкам поры так называемого незамерзающего слоя [32, 59, 60], допустим, что лед заполняет коаксиальный цилиндр высоты  $L$  и радиуса  $R_S = R - t$ , где  $t \approx 0.4$  нм — толщина этого слоя жидкости. Без потери общности можно пренебречь разностью плотностей молекул в жидкой и твердой фазах и считать, что  $n_S = n_L$ . При любом заданном значении давления  $P$  каждая из фаз жидкости может быть охарактеризована соответствующими химическими потенциалами (т. е. энергией Гиббса на молекулу), соответственно  $\mu_L(P, T) \equiv \mu_L$  и  $\mu_S(P, T) \equiv \mu_S$ . Тогда энергии Гиббса твердых и жидких образцов с числами молекул в них  $N_S$  и  $N_L$  равны соответственно  $G_S = N_S \mu_S(P, T)$  и  $G_L = N_L \mu_L(P, T)$ . Энергия Гиббса всей системы для некоторого промежуточного значения радиуса  $R_S$  льда состоит из трех членов [68]:

$$G(R_S) = G_S + G_L + G_{SL}, \quad (16)$$

где  $G_{SL} = A\gamma_{SL}$  — поверхностный вклад в энергию, обусловленный границей лед-жидкость,  $A = 2\pi R_S L$  — площадь этой границы,  $\gamma_{SL} = 32$  эрг/см<sup>2</sup> — коэффициент поверхностного натяжения [103]. Энергия Гиббса образования льдинки дается выражением

$$\begin{aligned} \Delta G(R_S) &= G(R_S) - G(0) = \\ &= \Delta \mu n_S \pi R_S^2 L + A\gamma_{SL}, \end{aligned} \quad (17)$$

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  $T_\infty$  — температура замерзания объемной жидкости, удовлетворяющая уравнению

$$\Delta \mu_\infty = \mu_S(P, T_\infty) - \mu_L(P, T_\infty) = 0.$$

Используя соотношения Гиббса–Дюгема,

$$d\mu_S = -s_S dT + dP/n_S,$$

где  $dP = 0$  (заметим, что замерзание происходит при  $P = \text{const}$ ) и  $s_S$  и  $s_L$  — энтропии на одну молекулу в твердом 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  $\Delta h$  — удельная теплота плавления в расчете на одну молекулу и, следовательно,

$$\Delta T_f = -C_0 / (R - t), \quad (18)$$

где  $C_0 = 2\gamma_{SL} T_\infty / \Delta H = 52.4$  нм·К и  $\Delta H = n_S \Delta h = 3.3 \cdot 10^9$  эрг/см<sup>3</sup>. Этот результат хорошо согласуется с большим числом экспериментально установленных значений, например,  $C_0 = 52.4 \pm 0.6$  нм·К [31],  $C_0 = 52 \pm 2$  нм·К [59]. Заметим, что формула (18) хорошо известна и применяется в криопорометрии [60].

Сам факт, что надежно обоснованная опытами формула (18) для величины понижения температуры замерзания может быть получена с использованием только макроскопической термодинамики, свидетельствует о макроскопическом характере процесса замораживания воды в достаточно широких порах ( $R \gg t$ ) даже при очень низких температурах.

Дальнейший анализ представленных расчетов позволяет сделать ряд важных выводов. Во-первых, явление гистерезиса, отмеченное в обзоре [89] с целью подчеркнуть разницу между удерживаемой в порах и макроскопической жидкостью, полностью объясняется в рамках представленной здесь макроскопической термодинамики как следствие метастабильности жидкой и твердой фаз в процессе переохлаждения и/или перегрева жидкости [32, 60, 104]. Как и в ферромагнетике, наблюдаемая в опытах разность температур замерзания и плавления (мера гистерезиса)  $\Delta T_H$  определяется величиной барьера свободной энергии Гиббса  $\Delta G_B$ , разделяющего расплавленное и замороженное состояния поровой воды и, как таковая, зависит от скорости теплоотвода и конкретного пути преодоления этого барьера. Из выражения (17) следует, что высота барьера равна  $\Delta G_B = \pi \gamma_{SL} L (R - t) / 2$  и соответствует энергии Гиббса полузамерзшей поры с радиусом льдинки  $R_S = (R - t) / 2$ . Отметим, что из-за линейной зависимости высоты барьера от длины поры  $L$  в реальных экспериментах лед начинает появляться в виде коротких отрезков длиной около  $R$ , постепенно заполняющих всю пору.

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

$$\Delta G = 0. \quad (19)$$

По смыслу этого соотношения фазовый переход осуществляется системой в целом, а не только водой в объеме пор. Поэтому подавление кристаллизации льда в нанопорах является не микроскопическим, а скорее макроскопическим, коллективным эффектом: жидкость в объеме пор «чувствует» молекулы на границе. Этот вывод является строгим следствием термодинамики. В этой связи стоит процитировать известное высказывание Эддингтона [105]: «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 нанопорах из микроскопического рассмотрения. Одно из возможных объяснений эффекта, не требующее изменения микроскопических свойств жидкости, дано в работе [106].

Для полноты рассмотрения представим другой вывод формулы (16). В этом подходе [68], в отличие от (16), энергия Гиббса состоит только из двух слагаемых:  $G_S$  и  $G_L$ . Для общности рассмотрим случай образующейся льдинки произвольной формы, как на рис. 2б,в. В ней возникает дополнительное давление Лапласа  $\Delta P = 2\gamma_{SL}H$ , связанное с кривизной поверхности раздела. Здесь  $H$  — средняя кривизна границы твердой 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  $H = \text{const}$  во всех точках границы. При увеличении объема льдинки на  $dV_S$  число молекул в твердой фазе увеличивается на  $dN = n_S dV_S$ . Следовательно, изменение энергии Гиббса системы равно

$$dG = dG_S + dG_L,$$

где

$$dG_S = \mu_S (P + \Delta P, T) dN, \quad dG_L = -dN \mu_L (P, T)$$

— изменения энергии Гиббса в каждой из фаз. Используя соотношение Гиббса–Дюгема и математическое соотношение  $dV_S H = dA/2$ , находим, что

$$\mu_S (P + \Delta P, T) \approx \mu_S (P, T) + \delta\mu_S,$$

$$dG_S \approx [\mu_S (P, T) + \delta\mu_S] dN = \mu_S dN + \gamma_{SL} dA,$$

где  $\delta\mu_S = \Delta P/n_S$ . Энергия Гиббса  $G$  поры находится путем интегрирования  $dG$ . Результат совпадает с выражением (16). Из этого анализа следует также полезный вывод: формула (18) верна и для пор с произвольной формой поперечного сечения, если в качестве  $R$  в нее подставлять величину  $l/2\pi$ , где  $l$  — периметр этого сечения.

В этой части были представлены доводы в пользу коллективного характера фазового перехода жидкость–твердое тело в заполненных водой порах и глубокой связи между свойствами объемной воды и воды внутри пор с достаточно большим радиусом  $R \gg t \approx 0.4$  нм. Аналогичное свойство,  $L \gg t$ , выполнялось в опытах, анализируемых в данной статье, поэтому вода между двумя поверхностями, разделенными зазором (1), фактически является объемной жидкостью.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Взаимодействие между гидрофобными плоскими поверхностями

Расчет силы взаимодействия между гидрофобными растворами значительно упрощается в частном случае «предельно гидрофобного» граничного условия, когда поляризация жидкости фиксирована на границе  $\Gamma$ , равна предельной величине  $s|_{\Gamma} = 1$  и не зависит от расстояния  $L$  между плоскостями. Согласно разд. 3.2, выражение для свободной энергии жидкости между двумя гидрофобными поверхностями в этом случае имеет вид

$$G = G_B = SP_0^2 \int_{-L/2}^{L/2} dz \left[ \frac{C}{2} \left( \frac{ds}{dz} \right)^2 + V(s^2) \right].$$

Варьирование этого выражения по полю  $s(z)$  дает уравнение Эйлера, которое можно точно решить с помощью его первого интеграла

$$-\frac{1}{2} C s'^2 + V(s^2) = V_C,$$

где  $V_C = V(s_C^2)$  и  $s_C = s(0)$  — поляризация в середине слоя жидкости, как показано на рис. 3. Решение для поляризации жидкости дается неявным уравнением

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

где  $s_C$  находится из соотношения

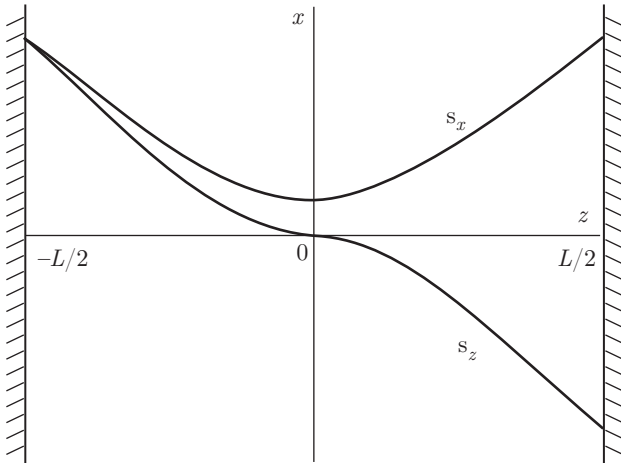


Рис. 3. Ненулевые компоненты поляризации молекул воды между двумя взаимодействующими плоскими поверхностями. Представлены графики  $s_z$  и  $s_x$  для случаев соответственно гидрофильных и гидрофобных поверхностей

$$L = \sqrt{2C} \int_{s_C}^1 \frac{ds}{\sqrt{V(s^2) - V_C}}$$

Выражение для энергии взаимодействия принимает вид

$$G = SP_0^2 \sqrt{2C} \int_{s_C}^1 ds \frac{2V(s^2) - V_C}{\sqrt{V(s^2) - V_C}} = SP_0^2 [J(L) + V_C L],$$

где

$$J(L) = 2\sqrt{2C} \int_{s_C}^1 ds \sqrt{V(s^2) - V_C}$$

Поскольку  $dJ/dL = -LdV_C/dL$ , для достаточно больших расстояний между поверхностями, а именно  $L \gg R_D$ , находим

$$F = -\frac{dG}{dL} = -SP_0^2 V_C$$

Сила взаимодействия зависит от деталей функции  $V(s^2)$ . Тем не менее вычисление может быть дополнительно упрощено при  $\exp(-L/L_T) \ll 1$ , когда главный, логарифмически большой вклад происходит от пространственной области, где  $s \ll 1$ ,  $V(s^2) \approx As^2/2$ , и поэтому

$$L \approx 2L_T \ln \frac{\beta}{s_C}, \quad \beta \sim 1,$$

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

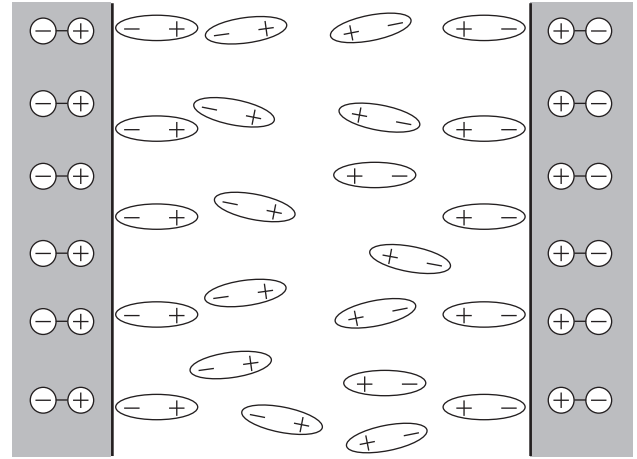


Рис. 4. Типичная поляризация молекул воды между липидными мембранами, которые затемнены. Как заряды полярных групп липидов, так и поляризация молекул воды схематически представлены соответствующими зарядовыми символами

$$F \approx -\frac{1}{2} SP_0^2 A \beta^2 \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right)$$

Заметим, что хотя мы и использовали квадратичное приближение для  $V(s^2)$ , это не означает, что взаимодействие между поверхностями можно получить в теории линейного отклика, поскольку граничное условие (15) существенно нелинейно.

### ПРИЛОЖЕНИЕ С

#### Взаимодействие между гидрофильными плоскими поверхностями

Биологические мембраны состоят в основном из тонкого слоя амфипатических фосфолипидов, которые самопроизвольно располагаются так, что гидрофобные «хвостовые» области «прячутся» от окружающей полярной жидкости. В результате более гидрофильные «головные» области связываются с цитозольной и внеклеточной поверхностями полученного двойного слоя шириной около 4 нм [107], как показано на рис. 4. Рассмотрим две мембраны, разделенные заполненным водой слоем шириной  $L$ . Обычно поверхности мембраны состоят из нейтральных по суммарному заряду молекулярных групп (гидрофильных «голов»), но обладающих значительным дипольным моментом, создающим электрическое поле, которое ориентирует молекулярные диполи воды в направлении, перпендикулярном мембранным плоскостям. На языке модели имеем  $\mathbf{s} = (0, 0, s(z))$  всюду между мембранами,



$|z| < L/2$ . Граничное условие для «предельно гидрофильного» случая имеет вид

$$s(-L/2) = 1, \quad s(L/2) = -1.$$

По методу, описанному в работе [18], не составит труда рассмотреть общий случай, когда на поверхностях мембран (в данном разделе будем, для определенности, говорить о них) и в объеме имеются свободные заряды, что ведет к образованию двойных слоев. Однако, как пояснялось во Введении, при расстояниях (1) между поверхностями вклад этих зарядов в силу взаимодействия между поверхностями пренебрежимо мал. В этом случае  $\mathbf{E}_e = 0$  и  $\mathbf{E}_P = -4\pi\mathbf{P} = -4\pi P_0 \mathbf{s}$ . Выражение для свободной энергии принимает вид

$$G = G_B = SP_0^2 \times \int_{-L/2}^{L/2} dz \left[ \frac{C}{2} \left( \frac{ds}{dz} \right)^2 + V(s^2) + 2\pi s^2 \right],$$

где  $S$  — площадь поверхности мембран. Минимизация функционала энергии по функции  $s(z)$  приводит к уравнению для поляризации воды:

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

Решение схематично представлено выше на рис. 3 и может быть получено так же, как в предыдущем разделе. Сила взаимодействия дается зависимостью

$$F = S \cdot 2\pi P_0^2 \exp(-L/R_D),$$

которая наблюдается в опытах. Сила положительна, т. е. мембраны отталкиваются друг от друга. В середине слоя воды возникают поляризационные заряды (см. рис. 4), что является физической причиной отталкивания мембран. Сила убывает экспоненциально быстро на характерном расстоянии  $L \sim R_D$ .

#### ПРИЛОЖЕНИЕ D

##### Взаимодействие между гидрофильной и гидрофобной поверхностями

Такие системы называются асимметричными [108–111]. Следуя предыдущему разделу, рассмотрим случай зарядово-нейтральных поверхностей. Расположим гидрофильную («phi») и гидрофобную («rho») плоские поверхности соответственно при  $z = 0$  и  $z = L$ . Таким образом, граничные условия имеют вид

$$\begin{aligned} s_z(0) &= s_{phi}, & s_z(L) &= 0, \\ s_x(0) &= 0, & s_x(L) &= s_{pho}. \end{aligned} \quad (20)$$

В опытах в основном изучались системы со слабыми поляризационными свойствами, например такие, как слюда. В этом случае [112]  $s_{phi} \sim 0.1 \ll 1$  и  $s_{pho} \sim 0.1 \ll 1$ , следовательно,

$$s \ll 1, \quad V(s^2) \approx \frac{A}{2} s^2. \quad (21)$$

Аналогично Приложению C,  $\mathbf{E}_P = -4\pi\mathbf{P} = -4\pi P_0(0, 0, s_z(z))$ ,

$$\begin{aligned} G &= SP_0^2 \times \\ &\times \int_0^L dz \left[ \frac{C}{2} \left( \frac{ds_z}{dz} \right)^2 + \frac{C}{2} \left( \frac{ds_x}{dz} \right)^2 + V(s^2) + 2\pi s_z^2 \right] = \\ &= SP_0^2 \left[ -\frac{C}{2} s_{phi} \left( \frac{ds_z}{dz} \right)_{z=0} + \frac{C}{2} s_{pho} \left( \frac{ds_x}{dz} \right)_{z=L} \right] + \\ &+ SP_0^2 \int_{-L/2}^{L/2} dz [V(s^2) - s^2 V'(s^2)]. \quad (22) \end{aligned}$$

Уравнения Эйлера имеют вид

$$\begin{aligned} s_z''(z) - \frac{1}{R_D^2} s_z &= 0, \\ s_x''(z) - \frac{1}{L_T^2} s_x &= 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Из выражений (20)–(23) для случая двух плоских поверхностей получаем

$$s_z = s_{phi} \frac{\text{sh}\left(\frac{L-z}{R_D}\right)}{\text{sh}\left(\frac{L}{R_D}\right)}, \quad s_x = s_{pho} \frac{\text{sh}\left(\frac{z}{L_T}\right)}{\text{sh}\left(\frac{L}{L_T}\right)},$$

$$G = \frac{1}{2} SP_0^2 C \left[ \frac{s_{phi}^2}{R_D} \text{cth}\left(\frac{L}{R_D}\right) + \frac{s_{pho}^2}{L_T} \text{cth}\left(\frac{L}{L_T}\right) \right],$$

$$F = \frac{1}{2} SP_0^2 \left[ \frac{s_{phi}^2}{\text{sh}^2(L/R_D)} + \frac{s_{pho}^2}{\text{sh}^2(L/L_T)} \right].$$

В согласии с измерениями при расстояниях (1) между поверхностями эта сила описывает отталкивание. Во всех экспериментах выполнялось соотношение  $L \gg R_D$ , позволяющее упростить полученное выражение для силы:

$$F \approx \frac{SP_0^2 s_{pho}^2}{2 \text{sh}^2(L/L_T)}. \quad (24)$$

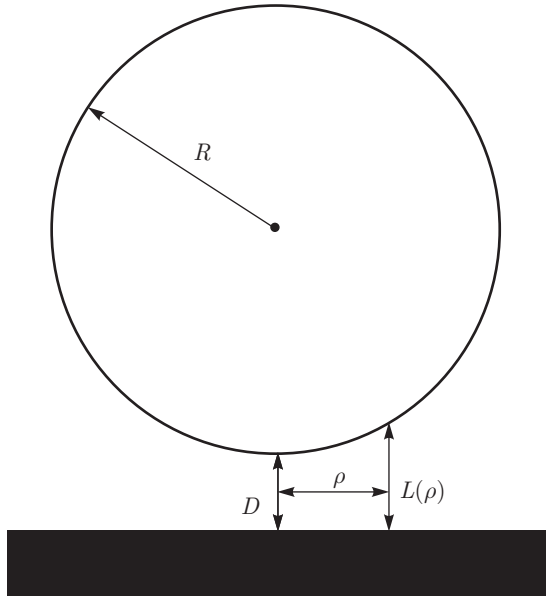


Рис. 5. Геометрия взаимодействующих тел в опытах с применением атомного силового микроскопа

Для измерения силы обычно используется атомный силовой микроскоп. К острию его кантилевера прикрепляется сферическая коллоидная частица радиусом  $R \approx 10\text{--}15$  мкм. Таким образом, это устройство измеряет силу, действующую между плоской поверхностью и сферой для расстояний  $D \ll R$  между их границами. В этом случае из (24) следует

$$\begin{aligned} \frac{F}{R} &= \frac{P_0^2 s_{pho}^2}{2} \int \frac{dS}{\text{sh}^2 [L(\rho)/L_T]} = \\ &= \frac{P_0^2 s_{pho}^2}{2} \int_0^\infty \frac{2\pi\rho d\rho}{\text{sh}^2 [L(\rho)/L_T]} = \\ &= \frac{2\pi P_0^2 s_{pho}^2 L_T}{\exp(2D/L_T) - 1}. \end{aligned} \quad (25)$$

Геометрический смысл обозначений  $\rho$ ,  $D$  и  $L(\rho) \approx D + \rho^2/2R$  объясняется на рис. 5. Выражение (25) справедливо вплоть до расстояний порядка молекулярного размера,  $D \gtrsim R_D$  и согласуется с измерениями [108–111]. Отметим, что, согласно этим же измерениям, при  $D \gtrsim 3$  нм величина силы существенно зависит от условий опыта, в частности, от наличия в воде растворенного воздуха (см. краткое обсуждение во Введении).

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### Вывод строгого выражения для энергии взаимодействия в области III

Для вычисления свободной энергии полярной жидкости во флуктуационной области III (см. рис. 1) воспользуемся уравнениями (4)–(6) и оставим только слагаемые порядка  $s^2$ . Диагонализация свободной энергии проводится путем разложения  $\mathbf{s} = \sum_n c_n \mathbf{s}_n$  поляризации по полному набору ортонормированных функций  $\{\mathbf{s}_n\}$  собственных мод задачи, что дает

$$G = P_0^2 C^{3/2} \sum_n K_n^2 |c_n|^2.$$

Здесь  $K_n^2$  — соответствующие собственные значения. Каждый из коэффициентов  $c_n = c'_n + i c''_n$  является независимой переменной.

Рассмотрим пару плоских поверхностей, отстоящих друг от друга на расстоянии  $L$ . Жидкость трансляционно-инвариантна вдоль поверхностей раздела, поэтому собственные функции мод могут быть представлены в виде

$$\mathbf{s}_n = (u_n(z), 0, v_n(z)) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{k}},$$

где  $\mathbf{p}$  — двумерный радиус-вектор, параллельный поверхности раздела. Решения характеризуются набором чисел  $n = (\mathbf{k}, P, m)$ , где  $\mathbf{k}$  — двумерный волновой вектор, а  $P = \pm 1$  — четность функции:  $u_n(-z) = P u_n(z)$ . В зависимости от четности, функции  $u_n(z)$  и  $v_n(z)$  являются линейными комбинациями  $\sin q_m^{(1,2)} z$  и  $\cos q_m^{(1,2)} z$ , где

$$q_m^{(1)} = \sqrt{K_n^2 - p^2 - A}, \quad q_m^{(2)} = \sqrt{q_m^2 - 4\pi}, \quad \mathbf{p} = \mathbf{k}\sqrt{C}.$$

В случае  $L \gg R_D$  все члены, содержащие  $q_m^{(2)}$ , малы (пропорциональны  $\exp(-L/R_D)$ ), и поэтому их вклад в силу взаимодействия пренебрежимо мал. Это связано с тем, что на достаточно больших расстояниях от поверхностей только флуктуации жидкости с  $\mathbf{E}_P = 0$  вносят вклад в термодинамические функции [35]. По аналогии с физикой плазмы, такие колебания можно назвать «бессильными».

Граничные условия для вектора поляризации на поверхностях дает характеристическое уравнение для волнового вектора  $q_m \equiv q_m^{(1)}$ :

$$f(X_m) = aX_m, \quad (26)$$

где  $X_m = q_m L/2\sqrt{C} > 0$  и  $a = 2\sqrt{C}/\alpha_0 L$ . Функция  $f(X)$  имеет период  $\pi/2$  и получается путем периодических сдвигов на  $\pi/2$  главной ветви функции

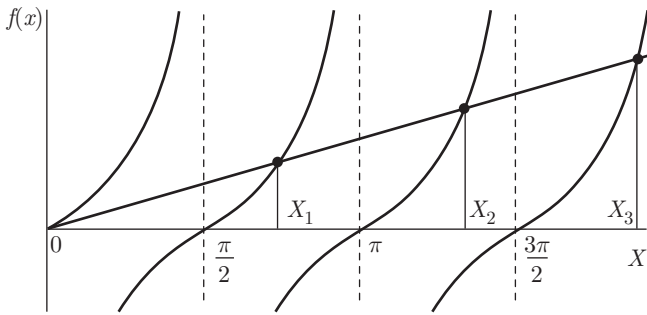


Рис. 6. Графическое решение характеристического уравнения (26). Решения  $X_1, X_2$  и т. д. получены на пересечениях  $f(X)$  и прямой  $aX$

тангенса, т. е. функции  $\text{tg } X$  для  $-\pi/2 < X < \pi/2$ . Графическое решение уравнения (26) представлено на рис. 6.

Равновесная свободная энергия системы равна

$$G(L) = -T \ln Z,$$

где статистическая сумма задается континуальным интегралом по всем возможным поляризациям:

$$Z = \int Ds(\mathbf{r}) e^{-G/T} = \prod_n \int dc'_n dc''_n \times \exp \left\{ -\frac{1}{T} \sum_n K_n^2 [(c'_n)^2 + (c''_n)^2] \right\} = \prod_n \frac{\pi T}{P_0^2 C^{3/2} K_n^2}.$$

Получаем

$$G(L) = 2T \sum_n \ln K_n = \frac{TS}{C} \int \frac{d^2 p}{(2\pi)^2} \sum_{m=1}^{\infty} \ln K_m.$$

Здесь и далее опускаем не зависящие от  $L$  вклады в свободную энергию. Был также введен дополнительный множитель  $1/2$ , учитывающий соотношение

$$c_{-P, P, m} = c_{P, P, m}^*$$

которое означает, что только половина коэффициентов  $c_n$  является независимой.

Точно так же, как при вычислении сил Казимира [71], свободная энергия формально расходится. На следующем шаге используем соотношение

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_1^{\infty} \frac{dx}{x} \exp(-\varepsilon K_m x) = -\gamma - \ln \varepsilon K_m,$$

где  $\gamma$  — постоянная Эйлера–Маскерони. Выражение для свободной энергии принимает вид

где

$$G(L) = -\frac{TS}{2\pi C} Q,$$

$$Q = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} Q_\varepsilon(L),$$

$$Q_\varepsilon(L) = \sum_{m=1}^{\infty} F(X_m), \tag{27}$$

$$F(X_m) = \int_0^{\infty} p dp \int_1^{\infty} \frac{dx}{x} \exp(-\varepsilon K_m x),$$

$$K_m = \sqrt{p^2 + s^2(X_m)},$$

$$s(y) = \sqrt{4 \left( \frac{y}{L} \right)^2 + A} = \frac{2}{L} \sqrt{y^2 + y_0^2}.$$

Здесь введены безразмерные параметры:

$$\bar{L} = L/\sqrt{C}, \quad y_0 = \bar{L}\sqrt{A}/2 = L/2L_T.$$

Используя тождество

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} p dp \exp(-\varepsilon K_m x) &= \int_{s(X_m)}^{\infty} K_m dK_m \exp(-\varepsilon x K_m) = \\ &= -\frac{1}{\varepsilon^2} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{x} \exp[-\varepsilon x s(X_m)] \right) \end{aligned}$$

и применяя интегрирование по частям, получаем для функции  $F$  выражение

$$\begin{aligned} F(X_m) &= \int_1^{\infty} \frac{dx}{x} \left[ -\frac{1}{\varepsilon^2} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{x} \exp[-\varepsilon x s(X_m)] \right) \right] = \\ &= \frac{1}{\varepsilon^2} \int_1^{\infty} \frac{dx}{x^2} \left( \exp[-\varepsilon s(X_m)] - \frac{1}{x} \exp[-\varepsilon x s(X_m)] \right). \end{aligned}$$

Суммирование в третьем выражении в (27) проводится с использованием принципа аргумента [113]: если функция  $N(X) = f(X) - aX$  имеет нули  $X_m$  только первого порядка,  $N(X_m) = 0$ , то

$$\sum_{m=1}^{\infty} F(X_m) = \frac{1}{2\pi i} \int_C dz F(z) r(z). \tag{28}$$

Здесь  $r(z) = d(\ln N(z))/dz$  и контур  $C$  показан на рис. 7. Функция  $N(z)$  может быть выбрана в виде

$$N(z) = (\gamma z - \text{tg } z) (\text{tg } z + 1/\gamma z), \quad \gamma = 2/\alpha_0 \bar{L}.$$

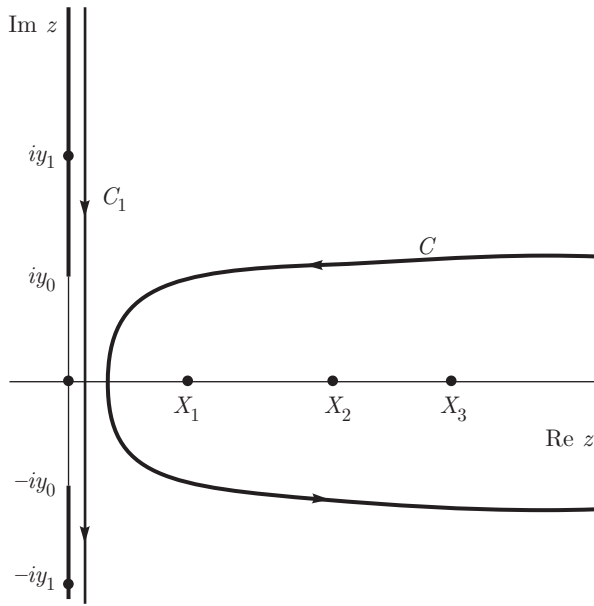


Рис. 7. Контуры интегрирования  $C$  и  $C_1$  в уравнении (28) в комплексной плоскости  $z$ . Черные точки — нули функции  $N(z) = f(X) - aX$

Заметим, что эта функция имеет также два нуля первого порядка на мнимой оси:  $N(\pm iy_1) = 0$ , где  $y_1$  — решение уравнения  $thy_1 = y_0/\lambda y_1$ .

Чтобы получить выражение, удобное для численных расчетов, деформируем контур:  $C \rightarrow C_1$ . Поскольку  $s(z) = s(-z)$  и  $r(z) = -r(-z)$ , отрезок на мнимой оси  $(-iy_0, iy_0)$  не вносит вклада в интеграл. Только два разреза, показанные на рис. 7 жирными линиями, вносят вклад. Так как  $s(0) = 2y_0/\bar{L}$  — действительное число, при  $z = i(y - i0)$  на верхнем и нижнем разрезах имеем соответственно

$$s(z) = 2i\sqrt{y^2 - y_0^2}/\bar{L}, \quad s(z) = -2i\sqrt{y^2 - y_0^2}/\bar{L}.$$

Таким образом, единственный не исчезающий вклад в  $Q_\varepsilon(L)$  происходит от участков контура  $C_1$  над точкой  $iy_0$  и ниже точки  $-iy_0$ :

$$Q_\varepsilon(L) = \frac{1}{\pi\varepsilon^2} \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} \int_1^\infty dt \times \left[ \sin(\varepsilon\mu\sqrt{t^2-1}) - \frac{\sin(\varepsilon\mu x\sqrt{t^2-1})}{x} \right] \times \frac{d}{dt} \ln \left\{ [\lambda t - \text{th}(y_0 t)] \left| \text{th}(y_0 t) - \frac{1}{\lambda t} \right| \right\}.$$

В этой формуле введена зависящая от вида материала поверхностей безразмерная величина  $\lambda = \mu/\alpha_0 > 1$ .

Интегрирование по частям по  $dt$  дает

$$Q_\varepsilon(L) = -\frac{\mu}{\pi\varepsilon} \int_1^\infty \frac{tdt}{\sqrt{t^2-1}} J(t) \times \ln \left\{ [\lambda t - \text{th}(y_0 t)] \left| \text{th}(y_0 t) - \frac{1}{\lambda t} \right| \right\}.$$

Здесь

$$J(t) = \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} \times \left[ \cos(\varepsilon\mu\sqrt{t^2-1}) - \cos(\varepsilon\mu x\sqrt{t^2-1}) \right] = \varepsilon\mu\sqrt{t^2-1} \int_1^\infty \frac{dx}{x} \sin(\varepsilon\mu x\sqrt{t^2-1}) = \varepsilon\mu\sqrt{t^2-1} g_\varepsilon(t),$$

$$g_\varepsilon(t) = \int_{\varepsilon\mu\sqrt{t^2-1}}^\infty \frac{d\tau}{\tau} \sin \tau.$$

Собрав все полученные выражения, находим

$$Q_\varepsilon(L) = -\frac{\mu^2}{\pi} \int_1^\infty t dt g_\varepsilon(t) \times \ln \left\{ [\lambda t - \text{th}(y_0 t)] \left| \text{th}(y_0 t) - \frac{1}{\lambda t} \right| \right\}.$$

После регуляризации, т.е. вычитания бесконечной не зависящей от  $L$  постоянной, получаем

$$Q_\varepsilon(L) \rightarrow \bar{Q}_\varepsilon(L) = Q_\varepsilon(L) - Q_\varepsilon(\infty) = -\frac{\mu^2}{\pi} \int_1^\infty t dt g_\varepsilon(t) \ln \left\{ \frac{[\lambda t - \text{th}(y_0 t)] |\text{th}(y_0 t) - 1/\lambda t|}{(\lambda t - 1)^2} \right\}.$$

Поскольку

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} g_\varepsilon(t) = \frac{\pi}{2},$$

окончательное выражение для свободной энергии принимает вид

$$G(L) = \frac{TS}{4\pi L_T^2} \int_1^\infty t dt \ln \left\{ \frac{[\lambda t - \text{th}(y_0 t)] |\text{th}(y_0 t) - 1/\lambda t|}{(\lambda t - 1)^2} \right\}.$$

При достаточно больших расстояниях,  $L \gg L_T$ , основной вклад в интеграл дают  $t \sim 1/y_0 \gg 1$ , где  $\text{th}(y_0 t) \approx 1 - 2 \exp(-2y_0 t)$ , и поэтому



$$G(L) \approx -\frac{TS}{2\pi L_T^2} \int_1^\infty t dt \exp\left(-\frac{L}{L_T}t\right) \approx \\ \approx -\frac{TS}{2\pi L_T L} \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right), \quad L \gg L_T.$$

При  $L \ll L_T$  наиболее важный вклад в интеграл происходит от области  $t \sim 1/y_0 \gg 1$  и, следовательно, но,

$$G(L) \approx \frac{TS}{4\pi L_T^2} \int_1^\infty t dt \ln[\text{th}(y_0 t)] = -\frac{TS}{\pi L^2} J_0,$$

где

$$J_0 = -\int_0^\infty x dx \ln(\text{tg } x) \approx 0.526.$$

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. LeNeveu, R. Rand, and V. Parsegian, *Nature* **259**, 601 (1976).
2. H. Van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester (1977).
3. R. Pashley, *J. Colloid Interf. Sci.* **80**, 153 (1981).
4. R. Pashley, *J. Colloid Interf. Sci.* **83**, 531 (1981).
5. Y. I. Rabinovich, B. Derjaguin, and N. Churaev, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **16**, 63 (1982).
6. G. Peschel, P. Belouschek, M. Müller et al., *Colloid Polymer Sci.* **260**, 444 (1982).
7. R. Horn, D. Smith, and W. Haller, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 404 (1989).
8. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academ. Press (2011).
9. S. Marčelja and N. Radic, *Chem. Phys. Lett.* **42**, 129 (1976).
10. R. Kjellander and S. Marčelja, *J. Chem. Phys.* **82**, 2122 (1985).
11. M. Belaya, M. Feigel'man, and V. Levadny, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 361 (1986).
12. S. Leikin and A. Kornyshev, *J. Chem. Phys.* **92**, 6890 (1990).
13. M. U. Hammer, T. H. Anderson, A. Chaimovich et al., *Faraday Discuss.* **146**, 299 (2010).
14. W. Helfrich and R. Servuss, *Nuovo Cim. D* **3**, 137 (1984).
15. W. Helfrich, *Z. Naturforsch. A* **33**, 305 (1978).
16. J. Israelachvili and H. Wennerström, *Nature (London)* **379**, 219 (1996).
17. F. L. Leite, C. C. Bueno, A. L. Da Róz et al., *Int. J. Molec. Sci.* **13**, 12773 (2012).
18. V. A. Parsegian and D. Gingell, *Biophys. J.* **12**, 1192 (1972).
19. J. Israelachvili and R. Pashley, *Nature* **300**, 341 (1982).
20. R. M. Pashley, P. M. McGuiggan, B. W. Ninham et al., *Science* **229**, 1088 (1985).
21. P. M. Claesson and H. K. Christenson, *J. Phys. Chem.* **92**, 1650 (1988).
22. R. Pashley, *Chem. Scripta* **25**, 22 (1985).
23. P. M. Claesson, C. E. Blom, P. C. Herder, and B. W. Ninham, *J. Colloid Interf. Sci.* **114**, 234 (1986).
24. J. L. Parker, D. L. Cho, and P. M. Claesson, *J. Phys. Chem.* **93**, 6121 (1989).
25. Y. I. Rabinovich and B. Derjaguin, *Colloids and Surfaces* **30**, 243 (1988).
26. H. K. Christenson, J. Fang, B. W. Ninham, and J. L. Parker, *J. Phys. Chem.* **94**, 8004 (1990).
27. P. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1669 (2003).
28. X. Su, L. Lianos, Y. Shen, and G. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1533 (1998).
29. M. Iedema, M. Dresser, D. Doering et al., *J. Phys. Chem. B* **102**, 9203 (1998).
30. S. Singer, J. Kuo, T. Hirsch et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 135701 (2005).
31. S. Jähnert, F. Chávez, G. Schaumann et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6039 (2008).
32. K. Morishige and K. Kawano, *J. Chem. Phys.* **110**, 4867 (1999).
33. S. Jackson and R. Whitworth, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6177 (1997).
34. C. Cramer and D. Truhlar, *Chem. Rev.* **99**, 2161 (1999).
35. P. Fedichev and L. Menshikov, arXiv:cond-mat/0601129.
36. Л. И. Меньшиков, П. О. Федичев, *ЖФХ* **85**, 996 (2011).
37. L. Menshikov and P. Fedichev, *J. Struct. Chem.* **50**, 97 (2009).

38. P. Fedichev, L. Menshikov, G. Bordonskiy, and A. Orlov, Письма в ЖЭТФ **94**, 433 (2011).
39. G. Bordonskiy, A. Gurulev, A. Orlov, and K. Schegrina, arXiv:1204.6401v1.
40. P. Fedichev and L. Menshikov, arXiv:0808.0991.
41. C. Angell, J. Shuppert, and J. Tucker, J. Phys. Chem. **77**, 3092 (1973).
42. I. Hodge and C. Angell, J. Chem. Phys. **68**, 1363 (1978).
43. P. Debye, *Polar Molecules*, Chemical Catalog Company (1929).
44. C. Angell, Ann. Rev. Phys. Chem. **34**, 593 (1983).
45. F. Stillinger, Phil. Trans. Roy. Soc. London B **278**, 97 (1977).
46. R. Speedy and C. Angell, J. Chem. Phys. **65**, 851 (1976).
47. D. Wei and G. Patey, Phys. Rev. Lett. **68**, 2043 (1992).
48. I. Ponomareva, I. Naumov, I. Kornev et al., Phys. Rev. B **72**, 140102 (2005).
49. J. Weis, J. Chem. Phys. **123**, 044503 (2005).
50. J. Weis, D. Levesque, and G. Zarragoicochea, Phys. Rev. Lett. **69**, 913 (1992).
51. B. Groh and S. Dietrich, Phys. Rev. Lett. **72**, 2422 (1994).
52. V. Ballenegger and J. Hansen, Mol. Phys. **102**, 599 (2004).
53. D. Matyushov, Phys. Rev. E **76**, 11511 (2007).
54. J. Bartke and R. Hentschke, Phys. Rev. E **75**, 061503 (2007).
55. M. A. Pounds and P. A. Madden, J. Chem. Phys. **126**, 104506 (2007).
56. F. Sciortino, Chem. Phys. **258**, 307 (2000).
57. J. Bernal and R. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).
58. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. London A **205**, 163 (1951).
59. A. Schreiber, I. Ketelsen, and G. Findenegg, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 1185 (2001).
60. O. Petrov and I. Furó, Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **54**, 97 (2009).
61. H. Frohlich, *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*, Clarendon Press, Oxford (1949).
62. Г. С. Бордонский, А. О. Орлов, ФТТ **56**, 1575 (2014).
63. T. Takamuku, M. Yamagami, H. Wakita et al., J. Phys. Chem. B **101**, 5730 (1997).
64. D. Steytler and J. Dore, Mol. Phys. **56**, 1001 (1985).
65. M. Bellissent-Funel, J. Lal, and L. Bosio, J. Chem. Phys. **98**, 4246 (1993).
66. N. Giovambattista, P. Rossky, and P. Debenedetti, Phys. Rev. E **73**, 041604 (2006).
67. A. Y. Vasiliev, A. Tarkhov, L. Menshikov et al., New J. Phys. **16**, 3011 (2014).
68. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Физматлит, Москва (2010).
69. A. Kohlmeyer, C. Hartnig, and E. Spohr, J. Mol. Liq. **78**, 233 (1998).
70. D. LeBard and D. Matyushov, J. Phys. Chem. B **114**, 9246 (2010).
71. H. B. Casimir, Proc. K. Ned. Akad. Wet. **51**, 793 (1948).
72. T. H. Boyer, Ann. Phys. **56**, 474 (1970).
73. J. C. Eriksson, S. Ljunggren, and P. M. Claesson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **85**, 163 (1989).
74. P. Frodl and S. Dietrich, Phys. Rev. A **45**, 7330 (1992).
75. D. Beglov and B. Roux, J. Chem. Phys. **104**, 8678 (1996).
76. R. Ramirez, R. Gebauer, M. Mareschal, and D. Borgis, Phys. Rev. E **66**, 031206 (2002).
77. C. Azuara, H. Orland, M. Bon et al., Biophys. J. **95**, 5587 (2008).
78. H. Gong and K. Freed, Phys. Rev. Lett. **102**, 57603 (2009).
79. P. Koehl, H. Orland, and M. Delarue, Phys. Rev. Lett. **102**, 87801 (2009).
80. D. Chandler, Nature **437**, 640 (2005).
81. D. Chandler, Phys. Rev. E **48**, 2898 (1993).
82. T. Zubkov, D. Stahl, T. L. Thompson et al., J. Phys. Chem. B **109**, 15454 (2005).
83. S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Springer Science & Business Media (2013).

84. G. Caputo, C. Nobile, T. Kipp et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 701 (2008).
85. D. J. Mastropietro and W. A. Ducker, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 106101 (2012).
86. P. O. Fedichev and L. I. Menshikov, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 241 (2013).
87. G. Bordonskiy and A. Orlov, arXiv:1303.4873.
88. M. Mazza, K. Stokely, E. Strelakova et al., *Comput. Phys. Comm.* **180**, 497 (2009).
89. H. Stanley, S. Buldyrev, P. Kumar et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **357**, 629 (2011).
90. G. Findenegg, S. Jähnert, D. Akcakayiran, and A. Schreiber, *Chem. Phys. Chem.* **9**, 2651 (2008).
91. R. Mancinelli, F. Bruni, and M. Ricci, *J. Molec. Liq.* **159**, 42 (2011).
92. M. Ricci, F. Bruni, and A. Giuliani, *Faraday Discuss.* **141**, 347 (2008).
93. F. Bruni, M. Ricci, and A. Soper, *J. Chem. Phys.* **109**, 1478 (1998).
94. D. Awschalom and J. Warnock, *Phys. Rev. B* **35**, 6779 (1987).
95. I. Brovchenko and A. Oleinikova, *Chem. Phys. Chem.* **9**, 2660 (2008).
96. R. Mancinelli, F. Bruni, and M. Ricci, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1277 (2010).
97. P. Gallo, M. Rovere, and S. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 729 (2010).
98. K. Morishige and K. Nobuoka, *J. Chem. Phys.* **107**, 6965 (1997).
99. S. Romero-Vargas Castrillón, N. Giovambattista, I. A. Aksay, and P. G. Debenedetti, *J. Phys. Chem. B* **113**, 7973 (2009).
100. E. Gonzalez Solveyra, E. De La Llave, D. A. Scherlis, and V. Molinero, *J. Phys. Chem. B* **115**, 14196 (2011).
101. S. Cervený, F. Mallamace, J. Swenson et al., *Chem. Rev.* **116**, 7608 (2016).
102. C. Faivre, D. Bellet, and G. Dolino, *Eur. Phys. J. B* **7**, 19 (1999).
103. W. Hillig, *J. Crystal Growth* **183**, 463 (1998).
104. M. Shimoda, T. Mizusaki, M. Hiroi et al., *J. Low Temp. Phys.* **64**, 285 (1986).
105. A. Eddington, *The Nature of the Physical World: Gifford Lectures (1927)*, Cambridge Univ. Press (2012).
106. M. P. Gelfand and R. Lipowsky, *Phys. Rev. B* **36**, 8725 (1987).
107. E. Sackmann and R. Lipowsky, *Structure and Dynamics of Membranes*, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1995).
108. A. Faghihnejad and H. Zeng, *Langmuir* **29**, 12443 (2013).
109. E. Kokkoli and C. F. Zukoski, *J. Colloid Interf. Sci.* **230**, 176 (2000).
110. A. M. Freitas and M. M. Sharma, *J. Colloid and Interf. Sci.* **233**, 73 (2001).
111. J.-H. Lee and J. C. Meredith, *Langmuir* **27**, 10000 (2011).
112. C. Van Oss and R. Giese, *Clays and Clay Minerals* **43**, 474 (1995).
113. М. А. Евграфов, *Аналитические функции*, Наука, Москва (1991).