

УДК 54-1

ПРИРОДА ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПЛЕНКАХ ГИДРАТНОЙ ВОДЫ, ОКРУЖАЮЩЕЙ ПОГРУЖЕННЫЕ ТЕЛА

© 2009 Л.И. Меньшиков*, П.О. Федичев

*РНЦ "Курчатовский институт", Москва**Статья поступила 21 декабря 2008 г.*

На основе феноменологической векторной модели воды объясняется природа обнаруженного в молекулярно-динамических расчетах перколяционного фазового перехода в пленках гидратной воды, прилегающих к поверхностям погруженных тел. Переход объясняется возникновением упорядоченности в направлениях проекций дипольных моментов молекул воды на поверхность тела при температуре ниже критической, т.е. образованием сегнетоэлектрической водяной пленки. Приводится оценка этой температуры, согласующаяся с численными расчетами.

Ключевые слова: полярная жидкость, гидрофобная поверхность, сегнетоэлектрик, дальний порядок.

1. Многие свойства воды (для определенности будем говорить о жидкой воде) обусловлены водородными связями между ее молекулами [1]. С гидрофобными веществами, например, с жирами, вода не образует водородных связей, поэтому дипольные моменты \mathbf{d} ее молекул у поверхностей раздела располагаются преимущественно параллельно этим поверхностям: $d_{\perp} \approx 0$. При таком расположении эти молекулы сохраняют наибольшее число водородных связей: три из четырех. При переходе от гидрофобного к гидрофильному веществу, например, к металлу, дипольные моменты молекулы воды ориентируются почти перпендикулярно поверхности. Этот вывод получен в молекулярно-динамических (МД) расчетах [2—4]. В других МД расчетах [5—7] обнаружен перколяционный фазовый переход в слое воды, адсорбированной на поверхности тела. В этих расчетах показано, что при $T < T_{кр}$ существует бесконечная сеть неразрывных водородных связей, а при $T > T_{кр}$ эта сеть распадается на островки. Этот вывод согласуется с измерениями проводимости влагосодержащих дисперсных сред, например, кварца [8]: проводимость резко падает при нагреве образцов до некоторой температуры. Известно [1], что проводимость воды обусловлена переносом протонов по цепочке водородных связей. Обрыв цепочек означает исчезновение проводимости. Объяснение этих фактов составляет цель данной статьи. Другая цель — представить непрерывную векторную модель полярных жидкостей (ВМПЖ) [9], применение которой может существенно ускорить численные расчеты комплексов из взаимодействующих макромолекул [10].

Упорядочение диполей обнаружено экспериментально для широкого круга 2D-систем. Можно указать упорядочение магнитных дипольных моментов ионов Fe^{3+} в мономолекулярных слоях $FeCl_3$ [11, 12], электрических моментов полярных групп в биологических мембранах [13], электрических моментов адсорбированных молекул [14]. Теория дипольного упорядочения основана на результатах численных расчетов для 2D-кристаллов (см., например, [12, 15—17]). В этих расчетах обнаружено, в частности, что тип дальнего упорядочения (антиферромагнитное или ферромагнитное) существенно зависит от формы ячейки кристаллической решетки, т.е. малые масштабы существенно влияют на большие. В жидкости ячейки отсутствуют, поэто-

* E-mail: mleonid1954@mail.ru

му из [11—17] не ясно, имеется ли дальний порядок в пленках полярной жидкости. В данной работе покажем, что тела, погруженные воду, окружены устойчивым сегнетоэлектрическим слоем, в котором дипольные моменты воды упорядочены, чем и объясняются эффекты [5—8].

2. ВМПЖ [9] основана на приближении среднего поля. Введем средний вектор поляризации $\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{d} \rangle / d_0 = \text{const}$, где d_0 — модуль дипольного момента молекулы. Предполагается, что электрические свойства полярной жидкости являются результатом совместного действия двух типов взаимодействия между молекулами: дальнедействующего диполь-дипольного (со свободной энергией F_{dd}) и короткодействующего взаимодействия (F_{H}), обусловленного водородными связями между ними. Свободная энергия жидкости является функционалом от $\mathbf{s}(\mathbf{r})$:

$$F(\mathbf{s}(\mathbf{r})) = F_{\text{H}} + F_{\text{dd}} + F_e + F_S. \quad (1)$$

Слагаемое $F_e = -\int dV P_0 \mathbf{s}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_e(\mathbf{r})$ описывает взаимодействие поляризованной жидкости с ионами. Здесь $P_0 = n d_0 = 1,5 \cdot 10^7 \text{ В/см} = 4 \cdot 10^4 \text{ CGS}$ (численные значения приводятся для воды); n — плотность молекул; \mathbf{E}_e — внешнее электрическое поле ионов в отсутствие жидкости. Поверхностный член $F_S = F_S(\mathbf{s}_\Gamma)$ ответствен за короткодействующее взаимодействие жидкости с погруженными в нее телами; \mathbf{s}_Γ — вектор поляризации на поверхности раздела Γ жидкости и тел. Далее,

$$F_{\text{H}} = P_0^2 \int dV \left[\frac{C}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} + V(\mathbf{s}^2) \right],$$

где $C \sim 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ — феноменологическая постоянная; функция $V(\mathbf{s}^2)$ описывает короткодействующее взаимодействие молекул. Их дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие описывается слагаемым: $F_{\text{dd}} = \int dV \mathbf{E}_P^2 / 8\pi$. Здесь $\mathbf{E}_P(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \phi_P(\mathbf{r})$ и $\phi_P(\mathbf{r})$ — поле и потенциал поляризационных зарядов с плотностью $\rho_P = -\text{div} \mathbf{P}$, где $\mathbf{P} = P_0 \mathbf{s}$ — вектор электрической поляризации. Для заданной поляризации $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ потенциал $\phi_P(\mathbf{r})$ находится из уравнения Пуассона $\Delta \phi_P = -4\pi \rho_P$. Полное поле в жидкости равно $\mathbf{E} = \mathbf{E}_P + \mathbf{E}_e$.

Минимизация (1) при условии $\delta \mathbf{s}_\Gamma = 0$ дает "уравнение движения"

$$-P_0^2 C \Delta \mathbf{s} + 2P_0^2 V'(\mathbf{s}^2) \mathbf{s} - P_0 \mathbf{E} = 0. \quad (2)$$

Для бесконечной жидкости в однородном электрическом поле из (2) получаем: $2P_0^2 V'(s^2) \mathbf{s} = P_0 \mathbf{E}$. В слабом ($E \ll P_0$) поле $s \ll 1$. С точностью до $\sim s^2$ имеем: $V(s^2) \approx (A/2) s^2(\mathbf{r})$, где $A = 4\pi/(\epsilon - 1) \approx 0,16$, $\epsilon \equiv \epsilon(\omega = 0, \mathbf{k} = 0) \approx 81$. Здесь $\epsilon(\omega, \mathbf{k}) \equiv \epsilon_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) \hat{k}_\alpha \hat{k}_\beta$, $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k} / k$, $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k})$ — тензор диэлектрической проницаемости. Для статической диэлектрической проницаемости получаем:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(\omega = 0, \mathbf{k}) = \frac{ck^2 + A + 4\pi}{ck^2 + A} = \epsilon \frac{R_D^2 k^2 + 1}{L_T^2 k^2 + 1}.$$

Отсюда видно, что в векторной модели полярное вещество характеризуется двумя масштабами: $R_D = \sqrt{C/(A + 4\pi)} \sim 0,3$ и $L_T = \sqrt{C/A} \sim 2 \text{ нм}$ (в [9] они названы доменами и сверхдоменами).

В согласии с опытами (см., например, [18]) на больших масштабах ($k \ll L_T^{-1}$) $\epsilon(\mathbf{k}) \approx \epsilon$, на малых ($k \gg R_D^{-1}$) $\epsilon(\mathbf{k}) \approx 1$. Наличие двух масштабов согласуется также с частотной зависимостью $\epsilon(\omega) \equiv \epsilon(\omega, \mathbf{k} = 0)$ [1, 19, 20].

В сильном поле поляризация становится предельной: $s \rightarrow 1$ при $E \gg P_0$. Поэтому $V'(s^2) \rightarrow +\infty$ при $s \rightarrow 1$. Из физических соображений $V(1) \sim 1$. Более детальные сведения о функции $V(s^2)$ могут быть получены из расчетов по методу молекулярной динамики.

Поясним физический смысл энергии (1). Варьируя ее по полю $\mathbf{E}_e(\mathbf{r})$ при $\delta \mathbf{s}(\mathbf{r}) = 0$, получаем $\delta F = -\int dV \mathbf{P} \delta \mathbf{E}_e$. Отсюда ясно, что (1) — это полная свободная энергия системы F_{total} за вычетом энергии внешнего поля (см., например, [21], §11): $F = F_{\text{total}} - \int dV \mathbf{E}_e^2 / (8\pi)$. Другими словами,

$F = F_{\text{solv}}$, где F_{solv} — энергия сольватации тела, т.е. изменение полной свободной энергии при помещении тела в полярную жидкость.

Рассмотрим сначала гидрофобную поверхность. Как говорилось в начале статьи, с ростом s_{\parallel}^2 энергия F_S для такой поверхности должна уменьшаться, поэтому ее можно выбрать в виде $F_S = -P_0^2 \frac{1}{2} \alpha \int_{\Gamma} df s_{\parallel}^2$. Здесь α — феноменологический параметр. При $s_{\perp} \sim 1$ на площади $\sim n^{-2/3}$ сосредоточена избыточная энергия $E_H \sim 20$ кДж/моль, соответствующая одной водородной связи, поэтому $\alpha \sim 2E_H P_0^{-2} n^{2/3} \sim 5 \cdot 10^{-7}$ CGS. Минимизация F при $\delta s_{\Gamma} \neq 0$ дает граничное условие к уравнению (2): $[C \partial s_{\parallel} / \partial n - \alpha s_{\parallel}]_{\Gamma} = 0$.

Пусть жидкость имеет плоскую границу раздела площадью S и занимает полупространство $z < 0$. Найдем минимум свободной энергии (1) для пробных функций $s_x(\xi) = s_{0x} \exp(\mu \xi)$, $s_z(\xi) = s_{0z} \exp(v \xi)$, $s_y(\xi) = 0$. Здесь $\xi = z / \sqrt{C}$ — безразмерная координата; s_{0x} , s_{0z} — величины компонент поляризации на границе, которые вместе с μ и v являются вариационными параметрами задачи. Из уравнения Пуассона следует: $\mathbf{E} = (0, 0, -4\pi P_0 s_z)$. Отыщем критическое, "пороговое" условие возникновения ненулевой поляризации. В этом случае $s \ll 1$, что позволяет ограничиться в (1) разложением по степеням s^2 до членов $\sim s^4$ включительно. Наименьшая величина свободной энергии, вычисленной указанным образом, достигается для $\mu = v = \sqrt{A}$ и равна:

$$F(s_{0x}, s_{0z}) = SP_0^2 \sqrt{C} \cdot \left[\frac{1}{2} (\sqrt{A} - \alpha_0) s_{0x}^2 + \frac{1}{2} \sqrt{A} s_{0z}^2 + \frac{\sqrt{A} V''(0)}{16V'(0)} (s_{0x}^2 + s_{0z}^2)^2 \right].$$

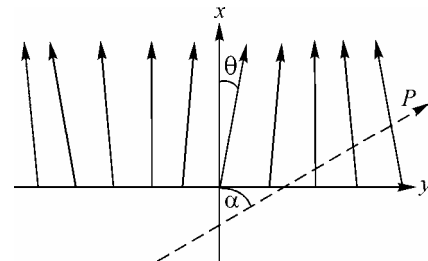
Здесь $\alpha_0 = \alpha / \sqrt{C} \sim 5$ — безразмерный параметр. Минимум F достигается при $s_{0z} = 0$ (при этом $\mathbf{E} = 0$):

$$F = SP_0^2 \sqrt{C} \cdot \left[\frac{1}{2} (\sqrt{A} - \alpha_0) s_0^2 + \frac{\sqrt{A} V''(0)}{16V'(0)} s_0^4 \right],$$

где $s_0 = s_{0x}$. Таким образом, в соответствии с [2—4], при $\alpha_0 > \alpha_{\text{кр}} = \sqrt{A}$ у гидрофобной поверхности самопроизвольно возникает параллельная поверхности поляризация жидкости. При $s_z = 0$ остается еще одна степень свободы: вектор поляризации может быть повернут на угол $\theta(x, y)$ в плоскости поверхности раздела. Из (1) видно, что при $\theta(x, y) \neq \text{const}$ в энергии F_H появляется положительное слагаемое $\sim \int_{\Gamma} df (\nabla \theta)^2$. Возникающее поляризационное поле \mathbf{E}_P также

увеличивает энергию F , поскольку $F_{\text{dd}} > 0$. Видно, что минимум F достигается в случае $\theta(x, y) = \text{const}$, который и был рассмотрен. Таким образом, вблизи поверхности раздела имеется сегнетоэлектрический слой жидкости, в котором дипольные моменты молекул направлены в одну сторону.

3. Требуется еще показать, что указанный сегнетоэлектрический слой устойчив по отношению к тепловым флуктуациям. Пусть в положении равновесия дипольные моменты молекул \mathbf{d} направлены вдоль оси x . Как было показано выше, толщина слоя составляет $\lambda \sim L_T$. Рассмотрим возмущение в слое в виде волны с волновым вектором $\mathbf{p} = (p \cos \alpha, p \sin \alpha)$: $\theta(x, y) = \theta_p \cos(\mathbf{p}\mathbf{r})$ (см. рисунок). Дипольный момент каждой молекулы отклоняется на угол $\sim \theta_p$, меняясь на вектор $\delta \mathbf{d}$ с модулем $|\delta \mathbf{d}| \sim \theta_p d_0$. Для оценок полагаем, что векторы $\delta \mathbf{d}$ примерно одинаковы в полосах шириной $\sim \lambda_W = 2\pi/p$. Диполь-дипольное взаимодействие молекул убывает как $\sim r^{-3}$, поэтому каждую полосу можно разделить на ячейки размером $\sim \lambda_W$ с дипольными моментами



Волна движется по приповерхностному сегнетоэлектрическому слою полярного вещества (вид сверху)

$D \sim n_S \lambda_W^2 |\delta \mathbf{d}|$. Здесь $n_S \sim \lambda n$ — число молекул в слое, приходящееся на единицу площади поверхности. Число ячеек $\sim S/\lambda_W^2$, поэтому избыточная энергия составляет $\delta F \sim (S/\lambda_W^2) D^2 / \lambda_W^3$. Из оценки $\delta F \sim T$ находим: $\theta_p^2 \sim \lambda_W T / (S n_S^2 d_0^2)$. Средний квадрат полного угла отклонения молекулярного диполя равен: $\langle \theta^2 \rangle = \sum_p \theta_p^2 = \int dN_M \theta_p^2 \sim (T / n_S^2 d_0^2) \int d^2 p / p$. Здесь $dN_M = S d^2 p / (2\pi)^2$ —

число флуктуационных мод, приходящееся на элемент волновых векторов $d^2 p$. Видно, что расходимости $\langle \theta^2 \rangle$ на малых p нет, что означает устойчивость сегнетоэлектрического слоя по отношению к длинноволновым флуктуациям. Этот вывод согласуется с теоремой Пайерлса—Мермина [22, 23], согласно которой

$$\langle \theta^2 \rangle \sim T \int d^2 p / \omega^2(\mathbf{p}) \sim T \int d^2 p / (M p^2 + 2\pi K p \sin^2 \alpha). \quad (3)$$

Здесь $\omega^2(\mathbf{p}) = \sqrt{(M p^2 + 2\pi K p \sin^2 \alpha) / \lambda n_S I}$ — частота волны, распространяющейся по слою [9]; I — момент инерции молекулы; $M \sim C P_0^2 \lambda s_{\parallel}^2$; $K \sim \lambda M$. При $p \rightarrow 0$ закон дисперсии имеет вид $\omega(\mathbf{p}) \sim \sqrt{p}$, что объясняется дальнедействием диполь-дипольного взаимодействия. Отсюда снова следует вывод о сходимости $\langle \theta^2 \rangle$ при малых p . Для сравнения рассмотрим двумерную кристаллическую решетку, образованную адсорбированными на поверхности атомами. По ней распространяются фононы, закон дисперсии которых при $p \rightarrow 0$ имеет вид $\omega(\mathbf{p}) \sim p$ и обусловлен взаимодействием ближайших соседей. В этом случае получаем логарифмическую расходимость для среднего квадрата смещения атома при малых p : $\langle \xi^2 \rangle \sim T \int d^2 p / p^2$.

Было бы неправильно думать, что упорядочение в двумерном случае возникает только из-за диполь-дипольного взаимодействия. Такой вывод противоречил бы теореме Ирншоу [24, 25], согласно которой система классических зарядов не может находиться в равновесии. Упорядочение возникает в результате совместного действия диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей, имеющих квантово-механическую природу. Это видно из выражения (3), которое расходится при $M \rightarrow 0$. Таким образом, в 2D-слое жидкости, как и в обсуждавшихся ранее 2D-кристаллах, малые и большие масштабы взаимосвязаны.

4. Теперь рассмотрим фазовый переход в слое. Проведя интегрирование по толщине слоя в объемных слагаемых (1), запишем энергию жидкости в виде

$$F \approx \frac{1}{2} M \int_{\Gamma} df (\nabla \theta)^2 + \frac{1}{2} K \int_{\Gamma} df (\nabla \cdot \mathbf{S}) \phi(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Здесь $\phi(\mathbf{r}) = \int_{\Gamma} df' \frac{(\nabla' \cdot \mathbf{S}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$, $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y)$, $(\nabla \cdot \mathbf{S}) = -\sin \theta \cdot \theta_x + \cos \theta \cdot \theta_y$, $\theta_x \equiv \partial \theta / \partial x$, $\theta_y \equiv \partial \theta / \partial y$ (полагаем пока, что $s \approx 1$, как для воды у гидрофобной поверхности). Поведение поля θ с гамильтонианом (4) исследовано в работе [26]. Минимизируя (4), получаем: $M \Delta \theta(x, y) + K(-\sin \theta \cdot \phi_x + \cos \theta \cdot \phi_y) = 0$. Простейшее решение этого уравнения $\theta(x, y) = \text{const}$ соответствует рассмотренному выше упорядоченному состоянию. Более сложное решение $\theta(x, y) = m \arctg(y/x)$ описывает вихрь поляризации с топологическим зарядом $Q_T = m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Следующее по сложности решение — пара вихрь—антивихрь с зарядами $Q_1 = -Q_2 = 1$. Энергия этой системы

$$\Omega(L) = \Omega_1 + \pi M \log(L/\lambda) + \beta KL, \quad (5)$$

где $\beta \sim 1$; L — расстояние между сердцевинами вихрей, имеющими толщину $\sim \lambda$. В отсутствие диполь-дипольного взаимодействия ($K = 0$) приходим к известному выводу [27, 28]: при $T \ll T_{\text{БКТ}} = \pi M / 2 \sim \pi C P_0^2 \lambda$ имеется упорядоченное состояние с малой примесью пар вихрь—антивихрь. При $T = T_{\text{БКТ}}$ происходит фазовый БКТ-переход в неупорядоченное по направлениям дипольных моментов молекул состояние. Согласно [26] диполь-дипольное взаимодействие не меняет качественно эти выводы. Меняются лишь температура и характер фазового перехода.

5. Для анализа работ [5—8] выводы, полученные выше для гидрофобной поверхности, необходимо обобщить на произвольную поверхность. Для этого достаточно принять

$$F_S = -P_0^2 \frac{1}{2} \alpha \int_{\Gamma} df s_{\parallel}^2 + P_0^2 \frac{1}{2} \beta \int_{\Gamma} df s_{\perp}^2,$$

где $\beta \sim \alpha$. К граничным условиям добавляется соотношение: $[C \partial s_{\perp} / \partial n + \beta s_{\perp}]_{\Gamma} = 0$. Для температуры перехода получаем оценку: $T_{\text{БКТ}} \sim \pi C P_0^2 s_{\parallel}^2 \lambda$. При $s_{\parallel} \sim 0,1$, в согласии с [5—8], получаем: $T_{\text{БКТ}} \sim 300$ К.

6. В заключение обсудим, почему объемная вода не является сегнетоэлектриком. Ясность дают МД расчеты [20], в которых рассмотрена система непроницаемых жестких шаров, внутри которых симметрично относительно центра закреплены точечные заряды q и $-q$. Показано, что при фиксированной температуре с ростом q возникает конденсированное сегнетоэлектрическое состояние с дальним порядком. Таким образом, дипольный момент молекул воды недостаточно велик для образования сегнетоэлектрического состояния во всем ее объеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. – М.: МГУ, 1998.
2. Lee C.Y., McCammon J.A., Rossky P.J. // J. Chem. Phys. – 1984. – **80**. – P. 4448.
3. Wilson M.A., Pohorille A., Pratt L.R. // Ibid. – 1987. – **91**. – P. 4873.
4. Kohlmeyer A., Hartnig C., Spohr E. // J. Mol. Liq. – 1998. – **78**. – P. 233.
5. Oleinikova A., Smolin N., Brovchenko I. et al. // J. Phys. Chem. – 2005. – **B109**. – P. 1988.
6. Oleinikova A., Brovchenko I., Smolin N. et al. Cond-mat/0505564, 2005.
7. Oleinikova A., Brovchenko I., Geiger A. arXiv:cond-mat/0507718, 2005.
8. Мельников А.П. Частное сообщение.
9. Fedichev P.O., Men'shikov L.I. arXiv:cond-mat/0601129v3 [cond-mat.soft] 21 Apr 2006.
10. Fedichev P.O., Men'shikov L.I., Vinnik A.A. Novel *ab initio* molecular modelling tools for drug discovery. 2006; http://www.q-pharm.com/home/contents/sci_and_tech/science.
11. Ibrahim A.K., Zimmerman G.O. // Phys. Rev. – 1987. – **B35**. – P. 1860.
12. Zimmerman G.O., Ibrahim A.K., Wu F.Y. // Ibid. – 1988. – **B37**. – P. 2059.
13. Seelig J., Macdonald P.M., Scherer P.G. // Biochem. – 1987. – **26**. – P. 7535.
14. Ruiz-Suarez J.C., Klein M.L., Moller M.A. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1988. – **61**. – P. 710.
15. Белобров П.И., Воеводин В.А., Игнатченко В.А. // ЖЭТФ. – 1985. – **88**. – P. 889.
16. Brankov J.G., Danchev D.M. // Physica. – 1987. – **A144**. – P. 128.
17. Bedanov V.M. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – **4**. – P. 75.
18. Глестон С. Введение в электрохимию. – М.: Иностран. лит., 1951.
19. Stogrin A. IEEE Transactions of Microwave Theory Tech., Vol. MTT-19. – 1971. – P. 733.
20. Boyarskii D.A., Tikhonov V.V., Komarova N.Yu. // Progress in Electromagnetic Research. – 2002. – **35**. – P. 251.
21. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982.
22. Peierls R.E. // Ann. Inst. Henry Poincare. – 1935. – **5**. – P. 122.
23. Mermin N.D. // Phys. Rev. – 1968. – **176**. – P. 250.
24. Stratton J.A. Electromagnetic Theory. – N. Y.: McGraw-Hill, 1941.
25. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 3. Электричество. – М.: Наука-Физматлит, 1996.
26. Maier P.G., Schwabl F. // Phys. Rev. B. – 2004. – **70**. – P. 134430.
27. Березинский В.Л. // ЖЭТФ. – 1971. – **32**. – P. 493.
28. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. // J. Phys. C. – 1973. – **6**. – P. 1181.
29. Ballenegger V., Hansen J.P. arXiv:cond-mat/0311654 v1 28 Nov 2003.