

Академія наук України  
Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова

На правах рукопису

Хряпа  
Валерій Михайлович

**ЕФЕКТИ ВПЛИВУ СТРУКТУРИ ПОВЕРХНІ  
НА МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ  
В ПРИПОВЕРХНЕВІЙ ОБЛАСТІ**

01.04.02 - теоретична фізика

Автореферат дисертації на здобуття  
вченого ступеня кандидата  
фізико-математичних наук

Київ - 1994 р.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00777888 (2)

Академія наук України  
Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова

На правах рукопису

Хряпа  
Валерій Михайлович

**ЕФЕКТИ ВПЛИВУ СТРУКТУРИ ПОВЕРХНІ  
НА МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ  
В ПРИПОВЕРХНЕВІЙ ОБЛАСТІ**

01.04.02 - теоретична фізика

Автореферат дисертації на здобуття  
вченого ступеня кандидата  
фізико-математичних наук

Київ - 1994 р.

ІНБ ім. В. Стефаніки  
АН України

АВ 29.319

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті теоретичної фізики  
ім.М.М.Боголюбова Академії наук України

Науковий керівник: доктор фіз.-мат. наук  
Антонченко Віктор Якович

Опоненти: доктор фіз.-мат. наук  
Гончар Микола Семенович  
доктор фіз.-мат. наук  
Чалий Олександр Васильович

Провідна організація — Фізичний факультет Київського університету  
імені Тараса Шевченка

Захист відбудеться "10" березня 1994 р. о 11:00 на  
засіданні спеціалізованої вченої ради Д016.34.01 при Інституті теоретич-  
ної фізики ім.М.М.Боголюбова Академії наук України ( 252143,  
Київ-143, вул. Метрологічна, 14-б ).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту теоре-  
тичної фізики АН України.

Автореферат розісланий "7" лютого 1994 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради

В.Є.Кузьмичев

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На перебіг багатьох фізико-хімічних, біологічних, геологічних, технологічних процесів суттєвим чином впливає вода, тому дослідження її властивостей є важливою задачею в різних галузях знань, що мають як фундаментальний так і прикладний характер. Попри певні успіхи, досягнуті в цьому напрямі, багато питань ще не мають відповідей, оскільки вода є одним з найскладніших об'єктів дослідження, що спричинено кооперативним характером взаємодії її молекул, а також наявністю домішок.

Аналітичні методи в рамках мікроскопічного підходу не завжди дозволяють розглядати особливості складних асоційованих рідин, наприклад води. Тому тепер одним з найпотужніших методів дослідження властивостей рідин є обчислювальний експеримент — застосування чисельних методів безпосередньо для розрахунків статистичних середніх фізичних величин. Під чисельними методами розуміють методи Монте-Карло та молекулярної динаміки, які крім того дозволяють отримати інформацію про властивості системи в просторі і в часі на мікроскопічному рівні, що в реальному експерименті досягти дуже важко, а в багатьох випадках взагалі неможливо.

Особливо актуальними останнім часом стали дослідження процесів, що відбуваються на межі поділу фаз. Насамперед це стосується нових технологій в галузі мікроелектроніки, а також в біології, де поверхневі явища грають важливу роль. Присутність води суттєво впливає на характер процесів у приповерхневій області. З іншого боку, під впливом поверхні змінюються властивості самої води, яку біля межі слід розглядати як принципово новий фізичний об'єкт дослідження, що має багато цікавих характеристик, відсутніх в об'ємній фазі.

Метою цієї роботи є дослідження методом обчислювального експерименту молекулярно-статистичних характеристик водних систем біля поверхні та вплив структури поверхні на зміну цих характеристик.

Наукова новизна та практичне значення роботи. Методом Монте-Карло для  $\mu VT$ -ансамбля досліджено молекулярно-статистичні характеристики системи твердих сфер в циліндричній порі в залежності від її радіуса. Порівняння одержаних результатів з аналогічними розрахунками для системи твердих сфер в плоскому паралельному каналі дозволяє

визначити зміни характеристик рідини біля циліндричної поверхні. Виконано розрахунки для дослідження впливу структури обмеженої поверхні на локальні характеристики рідини. Структура поверхні для системи твердих сфер задавалась у вигляді молекулярної шорсткості, а для води — активними центрами (зафіксованими молекулами води з потенціалом взаємодії Роулінсона). Досліджено залежності структурних та орієнтаційних характеристик тонких плівок води від густини активних центрів на обмежній поверхні. Одержані результати важливі для ефективного керування перебігом багатьох фізичних та хімічних процесів на межі поділу фаз, а також в біологічних системах, для яких характерна розвинута поверхня.

На захист винесено такі основні положення:

1. Для циліндричної пори заповненої рідиною, отримано залежність величини тиску на внутрішню межу пори від її радіуса. Залежність має коливний характер, а величина тиску завжди більша від значення для рівноважної об'ємної фази.

2. Показано, що врахування молекулярної шорсткості поверхні не призводить до суттєвої зміни локальних властивостей рідини поблизу однорідної поверхні.

3. Показано, що введення активних центрів поверхні більше впливає на орієнтаційні характеристики плівки води, ніж на структурні, які переважно спричинені близькосюжними силами відштовхування.

4. Виявлено залежність між орієнтаційними характеристиками молекул води та густиною активних центрів поверхні. Показано, що для критичного значення густини активних центрів відбувається переорієнтація молекул і значення потенціальної енергії на молекулу наближається до відповідного значення в об'ємній фазі води.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на Всесоюзних та Міжнародних конференціях з властивостей рідин в малих об'ємах (Київ, 1986-1990 рр.), Всесоюзній конференції з колоїдної хімії та дисперсних систем (Канів, 1988 р.), на наукових зборах та семінарах Інституту теоретичної фізики АН України, Інституту фізичної хімії АН України, Інституту хімії поверхні АН України, Київського державного університету.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 8 статей. Список публікацій наведено в кінці автореферату.

Обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав та висновків. Вона викладена на 99 сторінках машинописного тексту, в тому

числі 20 рисунків та 5 таблиць. Список цитованої літератури має 112 найменувань.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі до дисертаційної роботи обгрунтовано актуальність теми, сформульовано мету роботи, її наукову новизну, а також основні положення, що їх винесено на захист.

Перша глава має оглядовий характер (крім четвертого розділу) і присвячена методам Монте-Карло та молекулярної динаміки в теорії рідин, обчислювальному експериментові в дослідженнях властивостей водних систем та характеристикам рідин в обмежених об'ємах. В четвертому розділі цієї глави викладено оригінальна робота автора, в якій запропоновано, в межах теорії багаторазового розсіяння, метод обчислення перерізів розсіяння базованих на аналогії з методами статистичної фізики, що їх використовують у дослідженнях властивостей рідин на молекулярному рівні.

Другу главу присвячено дослідженню молекулярно-статистичних характеристик системи частинок з жорстким кором в циліндричних порах. Така система моделює прості рідини, а також, в певному наближенні і воду, коли можна знехтувати орієнтацію молекул.

Рідина, що заповнює порувате тіло, взаємодіє з поверхнею пор і це викликає зміну її структури відносно стану поза дією поверхневих сил. Для плоских прошарків у випадку ліофільних поверхонь така структурна перебудова, як відомо, приводить до виникнення додаткового тиску з боку рідини на межу прошарку, який врівноважено пружною реакцією матеріалу стінки. Форма пор матеріалів з жорстким скелетом, типу поруватих адсорбентів, каталізаторів та мембран, не завжди дозволяє використовувати модель плоских прошарків, тому найчастіше для опису структури поруватих тіл використовують модель циліндричних пор.

У випадку дуже тонких пор, співвимірних з діаметром молекул, виникає необхідність врахування ефектів, пов'язаних з дискретністю молекулярної структури рідини. Як правило, верхню межу розміру мікропор покладають рівною 15—20 Å. Однак, до цієї ж категорії необхідно віднести і пори набагато більшого діаметру, в залежності від ефективного діаметру найбільших частинок, присутніх в системі. Визначною ознакою мікропори є прояв впливу стінок пори у всій області, доступній системі.

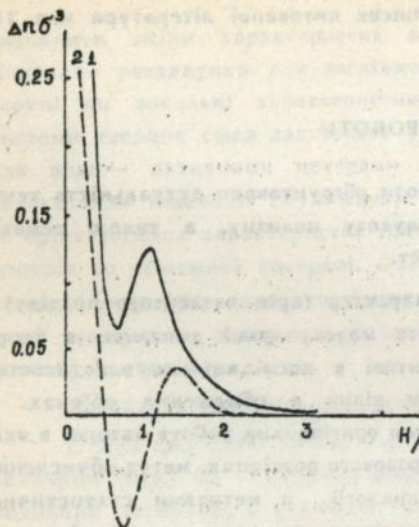


Рис. 1

В даній главі основну увагу надано близькому порядку в рідині, який зумовлений близькосяжними силами відштовхування. Тому найпростіша можлива модель потенціалів взаємодії — це модель твердих сферичних молекул, що перебувають всередині пори з твердими стінками без сил притягання. Навіть у цьому випадку густина не буде однорідною.

Для розрахунку характеристик системи твердих сфер однакового діаметра  $\sigma$  потенціал міжмолекулярної взаємодії задають у вигляді

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} 0, & r_{ij} > \sigma \\ \infty, & r_{ij} < \sigma \end{cases}, \quad (1)$$

де  $r_{ij}$  — відстань між центрами мас

молекул.

Аналогічним чином задають і потенціал взаємодії молекул з внутрішньою поверхнею циліндра радіуса  $R$ :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0, & 0 < r \leq R \\ \infty, & r > R \end{cases}, \quad (2)$$

де  $r$  — відстань від центра мас молекули до осі циліндра.

Система твердих сфер при всіх значеннях  $R$  перебуває в рівновазі з об'ємною рідинною фазою. Це забезпечено проведенням розрахунків методом МК в  $\mu VT$ -ансамблі, де  $\mu = \text{const}$  — хімічний потенціал,  $V = \text{const}$  — об'єм та  $T = \text{const}$  — температура системи. Отримана в рамках цього методу величина середньої густини в порі дозволяла провести розрахунки стану системи за тих самих умов рівноваги також і методом МД.

В розрахунках використано значення  $\mu$ , що відповідає нерозмірній густині числа молекул в об'ємній фазі  $\rho_b \sigma = 0,5$ .

Середнє значення густини числа молекул в обмеженій системі можна записати

$$\rho = \rho_b + \frac{\Gamma(H)}{H}, \quad (3)$$

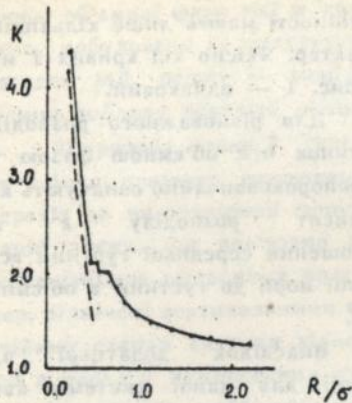


Рис. 2

де  $\Gamma(H)$  — адсорбція на одиницю поверхні, що залежить від характерного лінійного розміру системи  $H$ .

Для циліндричної пори величина адсорбції дорівнює:

$$\Gamma = \frac{1}{R} \int_0^R [\rho(r) - \rho_b] r dr, \quad (4)$$

де  $\rho(r)$  — локальне, усереднене за часом значення густини.

Розрахунки за рівнянням (4) показали, що значення  $\Gamma(R)$  практично не змінювалось вже при  $R > 4\sigma$ , чому відповідає  $\Gamma_\infty \sigma^2 = 0,28$ . Для плоских прошарків тієї ж рідини раніше отримано таке ж значення адсорбції.

На рис. 1 наведено результати порівняльних розрахунків надлишкових значень густини:

$$\Delta \rho \sigma^3 = \left[ \rho - \left( \rho_b + \frac{\Gamma_\infty}{H} \right) \right] \sigma^3 = \frac{\sigma^3}{H} (\Gamma - \Gamma_\infty) \quad (5)$$

для циліндричних (крива 1,  $H = R$ ) та плоских пор (крива 2,  $H = h$ ) в залежності від нерозмірного лінійного розміру системи  $H/\sigma$ . Як видно з порівняння графіків, перекриття межових адсорбційних шарів із зміненою густиною відбувається в циліндричній порі раніше (при  $R/\sigma < 4$ ) ніж в плоскому каналі (при  $h/\sigma < 2$ ). Перекриття в циліндричній порі веде також до більш значного росту середньої густини. Однак,

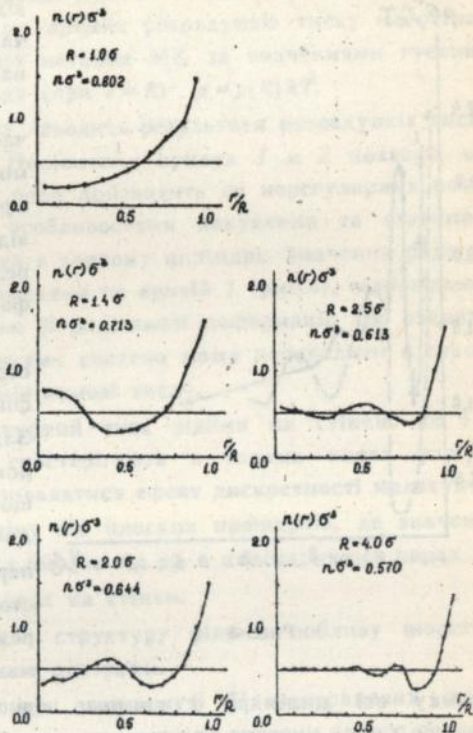


Рис. 3

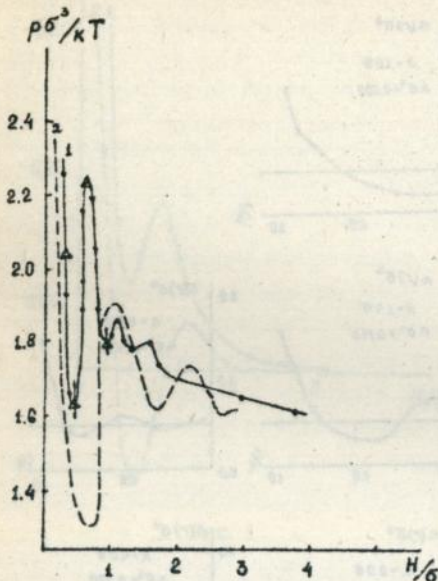


Рис. 4

відмінності мають лише кількісний характер. Якісно хід кривих 1 і 2 на рис. 1 — однаковий.

Для рівноважного розподілу частинок між об'ємною фазою та мікропорою звичайно означають коефіцієнт розподілу  $k$  як відношення середньої густини всередині пори до густини в об'ємній фазі.

Внаслідок додатньої адсорбції для даної системи коефіцієнт розподілу  $k$  більше одиниці. Залежність  $k$  від радіуса циліндра показано на рис. 2. Злам кривої, що має місце при значеннях  $R = 0,5 + 0,7\sigma$ , відображає суттєву перебудову конфігураційного простору системи під час переходу до режиму, коли частинки вже не можуть мінятися місцями вздовж на-

прямку осі циліндра і виникає однорядний рух. Оскільки при  $0 < R < 0,5\sigma$  центри мас частинок перебувають поблизу осі циліндра і система стає подібною до одномірної однорідної системи твердих стрижнів з лінійною густиною  $\rho_{\text{ліно}} = \rho S$ , де  $S = \pi R^2$  — площа перерізу циліндра, коефіцієнт розподілу можна визначити аналітично.

Приклади розрахованих методом Монте—Карло локальних густин  $\rho(r)$  числа частинок уздовж радіуса циліндра показано на рис.3. Осциляції функції  $\rho(r)$  зумовлені дискретністю молекулярної структури рідини і мають ту ж природу, що й близький порядок в об'ємній фазі. Таким чином, при  $R < 4\sigma$  система стає суттєво неоднорідною в поперечному напрямку в усьому об'ємі пори, що виключає можливість застосування континуальних (макроскопічних) підходів. Відзначимо, що зростання локальної густини поблизу стінок пори дає головний вклад у зростання середньої густини  $\rho$ .

На рис.4 крива 1 показує результати розрахунків нерозмірного тиску  $p^* = \rho\sigma^3/kT$  на стінки циліндричних пор як функції їх нерозмірного радіуса  $R/\sigma$ . Значення  $p_0^* = \rho_0\sigma^3/kT = 1,63$  відповідає тиску рівноважної з

порою об'ємної фази тієї ж модельної рідини. Точки, відмічені трикутниками, побудовано за результатами прямих розрахунків тиску на стінки методом МД, решту — знайдено методом МК за значеннями густини рідини поблизу поверхні циліндру (при  $r = R$ )  $p = \rho(R) kT$ .

Штрихова крива 2 (рис.4) наводить результати розрахунків тиску на стінки плоского прошарку. Порівняння кривих 1 и 2 показує, що перехід до циліндричної форми пори призводить до нерегулярних осциляцій тиску, що пов'язано з особливостями пакування та взаємного розташування сферичних молекул в тонкому циліндрі. Значення радіусів пор, відмічені вертикальними штрихами на кривій 1 (рис.4), відповідають стійким станам системи відносно її радіальної деформації. Це означає, що в порах з нежорсткими стінками система може переходити в стани, що відповідають найближчому мінімумові тиску.

Надлишковий мікроструктурний тиск рідини на стінки, як і у випадку плоского прошарку, спостерігають в тонких порах радіуса  $R \leq 4a$ , коли тільки і починає проявлятися ефект дискретності молекулярної структури рідини. На відміну від плоских прошарків, де значення  $p^*$  можуть бути як менше, так і більше від  $p_0^*$ , в циліндричних порах діє тільки позитивний додатковий тиск на стінки.

В третій главі розглянуто структуру рідини поблизу шорсткої поверхні та поверхні з активними центрами.

Ефекти, що виникають при перекритті біляповерхневих шарів рідини, стають суттєвими, якщо поперечні розміри системи одного порядку з ефективним діаметром частинок рідини. Використання наближення молекулярної гладкості обмежених поверхонь за таких умов перестає бути коректним, тому необхідно враховувати структуру меж твердого тіла, тобто молекулярну шорсткість. Одним з методів побудови потенціалу поверхні є усереднення такого типу:

$$e^{-\frac{\psi(z)}{kT}} = \frac{1}{S} \int_S e^{-\frac{\Phi(x,y,z)}{kT}} dx dy ,$$

де  $\Phi(x,y,z)$  — енергія взаємодії частинки рідини з активними центрами поверхні,  $z$  — координата в напрямку, перпендикулярному межі. Показано, що молекулярну шорсткість межі твердого тіла можна моделювати поверхнею, що її утворюють сфери, в які не проникають центри мас частинок рідини. В цьому наближенні

$$e^{-\frac{\psi(z)}{kT}} = 1 - \tau(z) ,$$

де  $\tau(z)$  — відношення площі перерізу сфер площиною, паралельною межі, на відстані  $z$  від неї до площі проекції цих сфер на межу.

Виконано розрахунок потенціалу поверхні для різних розподілів активних центрів на поверхні твердого тіла. З використанням теорії збурень отримано вираз для унарної функції в рідинному прошарку з молекулярною шорсткістю на межі:

$$F_1(z) = F_1^0(z) \left\{ 1 - \tau(z) - 2\pi \int_0^h dz_1 \tau(z_1) F_1^0(z_1) \int_{|z-z_1|}^{\infty} dt t [1 - g(t)] \right\},$$

де  $F_1^0(z)$  — унарна функція розподілу в рідинному прошарку з молекулярно гладкими поверхнями,  $h$  — максимальна відстань від межі до поверхні, утвореної сферами. Як видно, помітні зміни локальної густини за рахунок поля поверхні мають місце лише безпосередньо біля межі. Цей висновок підтверджують й результати розрахунків методом Монте-Карло у великому канонічному ансамблі для системи частинок з жорстким кором.

На відміну від системи частинок з жорстким кором, яка добре описує властивості простих рідин, дослідження властивостей водних систем, а також обмежених водних систем, є досить складною задачею. Ця складність полягає вже в тому, що вода складається з сферичних молекул, зв'язаних між собою водневими зв'язками. Такі системи розраховувати досить важко навіть методами обчислювального експерименту.

Результати розрахунків методом Монте-Карло плівки води, обмеженої паралельними ідеальними площинами, показали, що як і у випадку частинок з жорстким кором, така система просторово неоднорідна. Структуру мікрогустини також визначають близькосіяжні сили відштовхування. Отримані дані дозволяють припустити, що в такому випадку тетраедрична структура мережі водневих зв'язків, на відміну від об'ємної фази, може порушуватися. Ступінь деформації водневих зв'язків визначалась розподілом косинуса кута  $\theta$  між одиничним вектором  $\vec{n}$ , нормальним до площини, в якій розташовані атоми молекули води, та віссю обмеженого напрямку  $z$ . Результати розрахунків свідчать про те, що площини, в яких містяться атоми

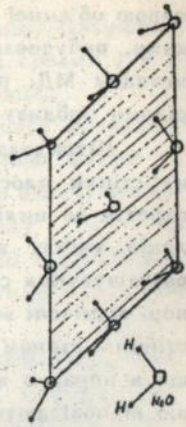


Рис.5

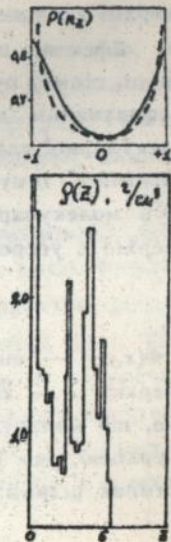


Рис.6

кисню та водню молекули води, орієнтовані найчастіше паралельно обмежним поверхням. Таким чином, в розглянутій системі має місце не тільки просторова, але й орієнтаційна впорядкованість, тобто така система має властивості рідинних кристалів.

Особливий інтерес викликає дослідження впливу конкретної структури обмежної поверхні на розглянуті характеристики просторової та орієнтаційної впорядкованості в тонких плівках води.

Як приклад врахування такої конкретної структури обмежної поверхні розглянуто плівку води біля поверхні з активними центрами. В якості активних центрів вибрано жорстко закріплені молекули води, кисні яких розташовані на відстані приблизно  $2\text{Å}$  від ідеальної обмежної поверхні. Атоми водню молекул води направлені в протилежному напрямку від плівки, причому самі молекули води розташовані в шаховому порядку на відстані  $3.11\text{Å}$  одна від одної (див. рис.5). Треба зазначити, що у вибраній моделі силове поле поверхні практично повністю визначається вкладом молекул води.

На рис. 6 наведено деякі результати виконаного розрахунку. Видно, що в даному випадку якісні закономірності такі ж, як і для плівки води поблизу ідеальної поверхні. Зменшення впорядкованості розподілу косинуса кута між вектором, нормальним до площини молекули та віссю необмеженого напрямку відображає появу можливості утворення водневих зв'язків між молекулами води в плівці та нерухомими молекулами на поверхні. Виходячи з цього можна припустити, що активні центри поверхні скоріше впливають на орієнтаційні характеристики плівки води, ніж на структурні, які переважним чином зумовлені близькосяжними силами відштовхування.

В четвертій главі розглянуто вплив гідрофільності поверхні на молекулярно-статистичні властивості межових шарів води, де досліджено зміни структури межових шарів води в залежності від ступеню гідрофільності поверхні, що її задають, наприклад, числом активних центрів на твердій поверхні. Це може допомогти зрозуміти, що відрізняє гідрофільну поверхню від гідрофобної та яке число центрів на одиниці поверхні є достатнє для переходу від стану межових шарів, характерного для гідрофобних поверхонь, до їх стану поблизу гідрофільних поверхонь. З іншого боку, встановлений на мікроскопічному рівні ефект орієнтаційної впорядкованості води може давати суттєвий вклад в зміну властивостей рідини на досить великий в порівнянні з молекулярним діаметром відстані від поверхні.

Результати розрахунку одночастинкової потенціальної енергії  $u$  та теплоємності при сталому об'ємі  $C_V$  ( $D$  — величина середньоквадратичного відхилення,  $\sigma$  — густина активних центрів,  $\text{Å}^{-2}$ ).

| Система              | $-U$<br>ккал/моль | $D_u$<br>ккал/моль | $C_V$<br>ккал<br>моль·град | $D_c$<br>ккал<br>моль·град |
|----------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|----------------------------|
| Об'ємна<br>фаза води | 11.72             | 0.04               | 18                         | 3                          |
| Плівка води          |                   |                    |                            |                            |
| $\sigma = 0$         | 10.11             | 0.05               | 18                         | 3                          |
| $\sigma = 0.05$      | 9.94              | 0.05               | 18                         | 2                          |
| $\sigma = 0.1$       | 9.8               | 0.2                | 21                         | 5                          |
| $\sigma = 0.18$      | 9.0               | 0.1                | 20                         | 4                          |
| $\sigma = 0.29$      | 8.0               | 0.1                | 22                         | 4                          |

При моделюванні поверхні активні центри розташовано в шаховому порядку. Для зменшення кількості вихідних параметрів активні центри вибрано у вигляді жорстко закріплених молекул води, дипольні моменти яких направлені перпендикулярно межі. Плівки води розташовано з боку атомів кисню моделі поверхні. Для опису взаємодії між молекулами води в плівці з активними центрами використано потенціал Роулінсона. Вздовж необмежених напрямків накладено періодичні крайові умови з розміром комірки  $9.33\text{Å} \times 9.33\text{Å}$ . Температура системи була вибрана рівною  $T = 300$  °К, усереднення в кожному з розрахунків виконано методом Монте-Карло на рівноважній ділянці марковського ланцюга, довжиною  $2 \cdot 10^6$  конфігурацій. Поверхнева густина активних центрів  $\sigma$  в розрахунках набувала значень 0.05, 0.1, 0.18 и 0.29 ( $1/\text{Å}^2$ ), що відповідало числу активних центрів в комірці періодичних крайових умов 4, 9, 16 и 25. Для перевірки та порівняння результатів, за тими самими програмами проведені також розрахунки для об'ємної фази води та для вільної плівки ( $\sigma = 0$ ).

Результати розрахунків параметрів порядку та одночастинкової енергії взаємодії молекул води з поверхнею  $u_{ext}$

| $\sigma, \text{Å}^{-2}$ | $S_n$ | $D_n$ | $S_\mu$ | $D_\mu$ | $-U_{ext}$<br>ккал/моль | $D_u$<br>ккал/моль |
|-------------------------|-------|-------|---------|---------|-------------------------|--------------------|
| 0                       | 0.19  | 0.06  | -0.18   | 0.05    | 0                       | 0,                 |
| 0.05                    | 0.17  | 0.07  | -0.19   | 0.03    | 1.06                    | 0.08               |
| 0.1                     | 0.15  | 0.04  | -0.15   | 0.03    | 1.7                     | 0.04               |
| 0.18                    | 0.0   | 0.02  | 0.0     | 0.03    | 3.79                    | 0.03               |
| 0.29                    | -0.1  | 0.02  | 0.1     | 0.02    | 7.02                    | 0.08               |

В табл.1 наведено результати розрахунку термодинамічних характеристик водних систем. Середнє значення енергії однієї частинки обчислювалось наступним чином:

$$u = \frac{1}{N} \left( \sum_{ij} \varphi_{ij} \right).$$

Тут  $N$  — число частинок та  $\varphi_{ij}$  — енергія міжчастинкової взаємодії. Величину тепломісткості визначали за формулою

$$C_V = \frac{1}{NkT} \left( \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2 \right).$$

Підвищення енергії міжмолекулярної взаємодії з ростом густини активних центрів вказує на все більший ступінь викривлення водневих зв'язків. Тепломісткість в межах похибки розрахунку стала.

Викривлення міжмолекулярних водневих зв'язків призводить до появи орієнтаційної впорядкованості молекул; ступінь цього викривлення характеризує параметр порядку. Орієнтацію молекул води в просторі можна наочно визначити за допомогою двох векторів — вектора  $\vec{n}$ , нормального до площини молекули води, та вектора дипольного моменту  $\vec{\mu}$ . Тому введемо два параметри порядку:

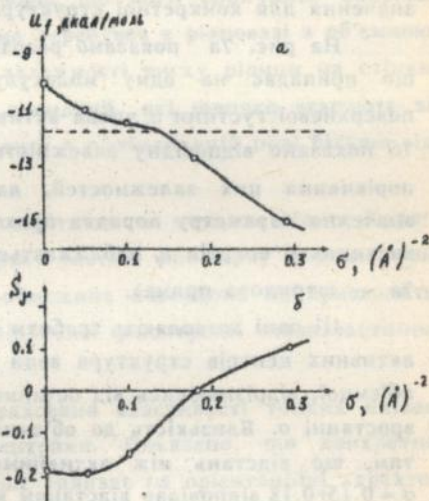


Рис. 7

$$S_{\bar{k}} = \frac{3\langle \cos^2 \beta_k \rangle - 1}{2},$$

де  $\bar{k}$  — вектор  $\bar{n}$  або  $\bar{\mu}$  та  $\beta_k$  — кут між одним з цих векторів та віссю, перпендикулярною до поверхні. Результати розрахунку параметрів порядку, а також енергії взаємодії молекул води з поверхнею наведено в табл. 2.

З порівняння даних табл. 1 і 2 випливає, що в тому випадку, коли енергія взаємодії з поверхнею складає 40% величини одночастинкової енергії, система стає розупорядкованою. Таким чином, при підвищенні густини активних центрів понад порогове значення  $(0.18 \text{ \AA})^2$ , орієнтація молекул води в біляповерхневому шарі змінюється, дипольні моменти направлені перпендикулярно поверхні. Тому можна зробити висновок про те, що гідрофільність поверхні визначається не тільки присутністю активних центрів, але й ступенем перевищення їх густиною критичного значення для конкретної структури поверхні.

На рис. 7а показано розраховані значення потенціальної енергії, що припадає на одну молекулу води  $u_j = u + u_{\text{exl}}$  в залежності від поверхневої густини  $\sigma$  числа активних центрів на стінці. Нижче, на рис. 7б показано відповідну залежність від  $\sigma$  для параметру  $S_{\mu}$ . Як видно з порівняння цих залежностей, для деякої середньої густини центрів значення параметру порядку проходить через нуль і в тій самій області значень  $\sigma$  енергія  $u_j$  наближається до  $u_b$  для об'ємної води, (на рис. 7а — штрихова пряма).

Ці дані дозволяють зробити висновок, що при деякій густині числа активних центрів структура води в обмеженому шарі стає близькою до об'ємної, відрізняючись від останньої як при  $\sigma \rightarrow 0$ , так і при подальшому зростанні  $\sigma$ . Близькість до об'ємних властивостей викликана, як видно, тим, що відстань між активними центрами на поверхні стінки при  $\sigma = 0.15 + 0.18$  відповідає відстаням між молекулами в об'ємній воді. Тому мережа водневих зв'язків в межовому шарі не відчуває помітних збурень.

Далекосяжні структурні ефекти виникають, коли поверхневі центри значно збурюють структуру води. Це відбувається як при дуже малій густині центрів (гідрофобна поверхня), так і при великій густині центрів, що відповідає гідрофільній поверхні. Головним при цьому стає невідповідність ґратки поверхневих центрів мережі водневих зв'язків води.

Таким чином, проведені обчислення пояснюють, в принципі, виникнення структурних сил в тонких водних прошарках та плівках (гідрофільного відштовхування та гідрофобного притягання), а також відсутність структурних ефектів при деякому проміжному ступені

гідрофільності поверхонь. Виникнення структурних сил різного знаку пов'язане з різним характером збурень мережі водневих зв'язків твердою поверхнею. Послаблення міжмолекулярних зв'язків в плівці води веде до гідрофобного притягання її поверхонь — прагнення плівки шляхом зменшення перейти в стан об'ємної фази. Підсилення міжмолекулярних зв'язків в плівці води реалізує інший спосіб її переходу в об'ємну фазу — шляхом збільшення до  $h \rightarrow \infty$ .

На закінчення розглянуто

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

1. Методами Монте-Карло та молекулярної динаміки розраховано тиск на стінки циліндричної мікропори, що його спричиняє система пружних кульок. Розглядувана система перебуває в рівновазі з об'ємною фазою тієї ж модельної рідини. На залежності тиску рідини на стінки пори від її радіуса  $R$  мають місце осциляції, які швидко згасають зі збільшенням  $R$ . Для всіх значень  $R$  тиск в циліндричній порі більше від тиску в рівноважній об'ємній фазі.

2. Для системи твердих сфер аналітично та методом Монте-Карло показано, що зміна локальних характеристик прошарку рідини при урахуванні молекулярної шорскості обмежних поверхонь не призводить до якісних змін залежностей тиску, відносної флюктуації числа частинок та адсорбції від товщини прошарку.

3. Методом Монте-Карло розраховано властивості тонких плівок води на поверхні з активними центрами. Показано, що конкретна структура обмежних поверхонь скоріше впливає на орієнтаційні характеристики плівки води ніж на структурні, що їх переважним чином викликають короткосяжні сили відштовхування.

4. Досліджено залежності молекулярно-статистичних характеристик приповерхневих шарів води від густини активних центрів. Показано, що виникнення структурних сил в тонких водних шарах та плівках (гідрофільного відштовхування та гідрофобного тяжіння), а також відсутність структурних ефектів при деякому проміжному ступеню гідрофільності, пов'язані з різним характером збурень мережі водневих зв'язків твердої поверхні.

Основні результати дисертації опубліковані в наступних статтях:

1. Енковский Л.Л., Ильин В.В., Струминский Б.В., Хряпа В.М. Методы статистической физики в теории рассеяния тяжелых ядер. — Докл. АН УССР. Сер. А. Физ. - мат. и техн. науки, 1989, N 5, — с. 47 — 51; Kiev, 1988, — 13р., — Preprint ITP — 88 — 99E.
2. Ilyin V.V., Jenkovszky L.L., Khryapa V.M., Struminsky B.V. Methods of statistical physics in heavy nucleus collision theory.—Phys. Rev. C, 1991, 44, N 1,—p.315—318.
3. Ильин В.В., Маковский Н.Н., Хряпа В.М., Чураев Н.В. Структурное давление на стенки цилиндрической поры.—Докл. АН СССР, 1986, 287, № 3,—с.667—671.
4. Ильин В.В., Маковский Н.Н., Хряпа В.М., Чураев Н.В. Микроструктурные эффекты в жидкостях, заполняющих цилиндрические поры.— Колл. журн., 1988, 50, № 7,—с.245—252.
5. Antonchenko V.Ya., Ilyin V.V., Makovsky N.N., Khryapa V.M. Short-range order in cylindrical liquid-filled micropores.—Mol. Phys., 1988, 65, N 5,—p.1171—1183.
6. Ильин В.В., Маковский Н.Н., Хряпа В.М. Влияние молекулярной шероховатости поверхности на микроскопические характеристики прослоек жидкости. Физика жидкого состояния, вып. 15, Киев: Высшая школа, 1987, с.3—10.
7. Ильин В.В., Хряпа В.М., Чураев Н.В. Гидрофильность поверхности и ее влияние на молекулярно-статистические свойства граничных слоев воды.—Киев, 1989,—16 с.—Препринт ИТФ—89—35Р; Физика много-частичных систем, Киев, Наукова думка, 1991, вып. 18,—с.50—57.
8. Ilyin V.V., Khryapa V.M. Structural forces in surface — aligned water slabs.—In: Nonlinear and turbulent processes in physics. Proceedings of the III International Workshop, Kiev: Naukova Dumka, 1988, 2, p.264—268.

Хряпа Валерій Михайлович

**ЕФЕКТИ ВПЛИВУ СТРУКТУРИ ПОВЕРХНІ  
НА МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ  
В ПРИПОВЕРХНЕВІЙ ОБЛАСТІ**

---

Зам.- 32

Формат 60×90/16

Обл.-вид ,арк.- 1.0

Підписано до друку 31.01.94 р.

Тираж 100 екз.

---

Поліграфічна дільниця ІТФ АН України

4160293

AB 29.319

**AB 29.319**