

ГРАНИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТИ И ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ РЕГИСТРИРУЮЩИЕ СРЕДЫ

Ю. В. Аграфонов, А. Г. Балахчи, Т. В. Бирюлина, Ю. Н. Выговский* Я. С. Дорогобид,
Л. Е. Кручинин, А. Н. Малов*, Ф. Е. Ушаков, В. В. Черный**

Иркутский государственный университет

*Иркутский филиал Института Лазерной Физики СО РАН

**Московский Институт электроники и математики

1. Введение

Физические свойства пленок существенно отличаются от свойств объемных образцов из того же вещества, что связано с влиянием, как свободной поверхности, так и границы между пленкой и подложкой на процесс формирования пленки [1]. Поверхностные и граничные слои часто характеризуются дальним порядком расположения ориентированных молекул [2], что ведет к образованию ориентированных квазикристаллических макроструктур [3, 4]. Экспериментально было установлено еще в 1930г., что формирование ориентированных граничных слоев происходит в случае контакта поверхностно-активных веществ с поверхностью твердого тела. Это обстоятельство широко используется в способе Ленгмюра-Блодгета для формирования мономолекулярных слоев полярных молекул на неорганических подложках для сверхразрешающей нанолитографии [5], и для получения мультимолекулярных слоев (У-пленок) [2].

Другим примером реального использования ориентированных граничных слоев органических жидкостей являются смазывающие процессы [2]. Исследования в этой области показали, что силовое поле твердого тела не экранируется первым слоем молекул жидкости. Но ориентация молекул полярной жидкости в первом приграничном к твердой поверхности слое играет роль “затравки”, организующей ориентацию последующих слоев. Механизмом, реализующим этот эффект, может являться взаимодействие молекулярных диполей с образованием нейтральных в целом “цепочек”, перпендикулярных к поверхности контакта. Подобные соображения стали основой эмпирической поляризационной теории де Бура и Цвиккера [2], показавшей как локальное короткодействующее, распространяясь в жидкости путем индуцирования дипольных моментов в соседних слоях, порождает дальнедействующие силы, упорядочивающие большие объемы вещества. Поэтому в граничных слоях структура жидкостей изменяется по сравнению с объемной, и тем сильнее, чем выше ее полярность и размер молекул растворенного в ней вещества. В то же время, граничные слои переходят по мере удаления от твердой подложки в объемную жидкость, что делает актуальной задачу адекватного описания и этого явления.

Успехи современной компьютерной оптики, голографии и лазерной технологии в существенной степени обусловлены прогрессом в области технологии изготовления регистрирующих сред. Однородность оптических свойств по толщине пленки может играть значительную роль при записи сверхглубоких голограмм [6], изготовлении волноводных и интегрально-оптических схем [7, 8] и полутонно-

вых дифракционных оптических элементов [9]. Неравномерность, например, светочувствительности по толщине слоя фоторезиста из-за влияния стоячих волн, неизбежно возникающих при регистрации изображения, может изменять на 50% величину поглощенной фоторезистом энергии, что, в свою очередь меняет на порядок скорость его проявления, и, как следствие, ширина линии в [5]. проявленном изображении будет варьироваться с погрешностью $\pm 0,5$ мкм. Это приводит к искажению записанной структуры, недопустимому с точки зрения практических применений.

С другой стороны, недавно разработанная технология синтеза самопроявляющихся коллоидных систем [10, 11], позволяющая в широких пределах варьировать как толщину слоев, так и его оптические параметры, дает новый импульс к исследованию процессов регистрации в существенно объемных средах. Это также делает актуальным разработку новых теоретических подходов и теорий для описания явлений граничного структурирования в жидкофазных системах.

Целью настоящей работы является физическое обоснование и разработка корреляционно-статистического способа описания структуры дипольной жидкости вблизи твердой поверхности методами теории приближений в синглетном приближении.

2. Обоснование корреляционно-статистического подхода

Адсорбционные слои жидкости структурируются вследствие ориентации молекул и притяжения диполей полярных групп соседних макромолекул [2]. Электростатические силы преобладают при взаимодействии поверхности с большими частицами, а силы Ван-дер-Ваальса - с малыми частицами [5]. Структурирование реализуется не только через электростатическое поле подложки, но и через слоистую структуру диполей молекул воды или иного растворителя, граничащих с подложкой. В случае водных растворов белковых макромолекул типа желатина время формирования граничных слоев водных диполей лежит в фемтосекундном диапазоне, и поэтому в случае желатиновых систем эта структурированная вода выступает как специфическое ориентирующее силовое поле. При этом макромолекулы могут разворачиваться в адсорбционном слое таким образом, что гидрофильные части обращены к водной связи, образуя в ней свободные петли и складки сегментов цепи. Стабилизация коллоидной системы за счет структурирования адсорбционных слоев ведет к формированию квазиупорядоченных гелей, в которых макромолекулы имеют

спиральную вторичную структуру [11], обеспечивающую высокую светочувствительность самопроявляющегося дихромированного желатина (СПДЖ) [10]. Оптимальную для регистрации оптического излучения структуру слоя СПДЖ можно, следуя [2], рассматривать как ориентированную и состоящую из пачек макромолекул (в отличие от клубков и глобул [12]). Заметим, что, по-видимому, еще более высокие голографические характеристики СПДЖ могут быть достигнуты в мультислойных системах типа Y-пленок [2], обеспечивающих максимальную планаразацию макромолекул и, следовательно, максимальную их светочувствительность. Но при этом значительно возрастает вероятность возникновения проколов пленки и т.н. “фатальных” дефектов [5]. фактором, влияющим на свойства СПДЖ как коллоидной системы, является наличие гидратных оболочек, окружающих полярные группы макромолекул желатина и создающих упругую водную сетку. Иными словами, в желатиновом геле имеется “связанная” вода, входящая в состав сольватных оболочек и обладающая особыми свойствами. В частности, перестройка квазикристаллической структуры сольветной оболочки и расслоение фаз [13] играют, несомненно, важную роль при студении пленки СПДЖ и при экспонировании.

Поскольку молекулярный вес макромолекул желатина имеет статистическое распределение, зависящее от истории приготовления материала, а сама фотохимическая реакция при экспонировании имеет полихроматический характер [14], то, очевидно, что адекватная интерпретация подобных явлений возможна только на основе статистического подхода.

Влияние предистории или динамики процессов формирования структуры такой регистрирующей Среды как СПДЖ делает неизбежным использование корреляционных функций распределения для описания получающихся физических характеристик подобных систем.

Сразу после полива эмульсионного раствора на подложку между макромолекулами и поверхностью происходят взаимодействия различного типа в зависимости от энергии химических связей между молекулами подложки и раствора, от величины поверхностных электрических полей (возникающих вследствие асимметрии кристаллической решетки на поверхности), дипольного момента молекул растворителя и самой регистрирующей среды, температур подложки и раствора [1-4, 10, 11]. После приведения в контакт эмульсионного раствора и подложки молекулы первого будут удерживаться адгезионными силами, обусловленными поверхностными электростатическими полями подложки. Дополнительная энергия за счет этих сил делает возможным движение малых частиц на определенное расстояние вдоль поверхности или, что характерно для больших органических макромолекул, их конформационную перестройку до тех пор, пока избыточная энергия не будет потеряна на атомном остове подложки и не образуется химическая связь с устойчивым состоянием [1].

В случае СПДЖ при высоких температурах подложки (более 30° С) полное время, в течение которого макромолекула движется вдоль поверхности или перестраивает свое конформационное состояние, достаточно мало и адсорбированные частицы могут вести себя как двумерный газ [1]. Но при этом, однако, теряется спиральность их вторичной структуры, необходимой для записи оптической информации [11]. Поэтому при поливе слоев СПДЖ целесообразно обеспечивать низкую температуру подложки, когда макромолекулы раствора быстро теряют свою избыточную энергию и образуют устойчивую связь с подложкой (при сохранении спиральности вторичной структуры), но в этом случае полное время студения - формирования гелеобразной структуры слоя - достигает нескольких суток [10, 11]. Сокращение времени этого процесса возможно при использовании процедуры лазерного отжига [15].

Первые макромолекулы желатина обычно захватываются на холодной поверхности с кинетическими энергиями, зависящими от температуры эмульсионного раствора, но всегда соответствующими более высоким температурам, чем у подложки. Перемещаясь по подложке и/или меняя свое конформационное состояние макромолекула теряет избыточную энергию и конденсируется в квазитвердое вещество. Конденсация может, в свою очередь, происходить только, если имеются т.н. зародыши новой фазы, где частицы могут отдать избыточную энергию. В случае биологических макромолекул типа желатина ситуация осложняется и наличием возможности внутримолекулярной конденсации [3,4]. Высокая концентрация желатинового раствора может вести к формированию зародышей в виде “сложенных” цепей (квазикристаллическое состояние) или “бахромчатой мицеллы” (аналог аморфного состояния) [3,4]. Когда подложка в достаточной мере заполнена зародышами (зернами), на них начинают расти т.н. пространственные островки. Если температура подложки и концентрация раствора малы, то островки могут формироваться как квазимонокристаллы конденсирующегося вещества [3,4]. При выборе температурного режима следует учитывать, что температура перехода “спираль-клубок” для вторичной структуры макромолекулы в пленке составляет примерно 2/3 от подобной температуры для объемного материала [12].

Принято считать [3,4,12], что студение коллоидных макромолекулярных систем в толстом слое аналогично эпитаксии, — т.е. происходит ориентированный рост монокристаллических пленок на квазимонокристаллической подложке, в качестве которой следует рассматривать первый адсорбированный на твердой поверхности слой макромолекул. Подобно термически напыленным пленкам, можно предположить, что при чересчур низкой температуре подложки (менее + 5°С) практически все макромолекулы желатина случайным образом адсорбируются на подложку в самых разнообразных конформационных состояниях, что приводит к образо-

ванию аморфной (клубковой) пленки СПДЖ. Можно предположить также, что, как и при термическом напылении [1], приложение постоянного электрического поля, параллельного поверхности, может улучшить однородность формируемой структуры коллоидных слоев.

Таким образом, даже схематическое рассмотрение явлений, присущих технологии синтеза голографических сред, показывает их чрезвычайное разнообразие, имеющее статистическую природу, и требующее введения формализма корреляционных функций для описания фазовых переходов и степени упорядоченности получающихся структур.

3. Синглетное приближение для дипольной жидкости вблизи поверхности.

Принципиальная возможность исследования структуры неоднородной жидкости вблизи поверхности определяется нахождением решения совместной системы уравнений для одночастичной и двухчастичной функций распределения, причем существуют несколько исходных эквивалентных точных систем уравнений [16]. Их прямое применение даже для простых систем сферически - симметричных молекул требует огромных усилий [17, 18]. Упростить задачу можно, если в уравнении для профиля плотности вместо анизотропной двухчастичной функции распределения использовать обычную объемную двухчастичную функцию распределения. Такая процедура не является однозначной. В зависимости от того, в какой исходной системе уравнений или каким способом производится упрощение, можно получить различные синглетные уравнения для профиля плотности, точность которых можно оценить лишь по конечным результатам.

Первым и наиболее распространенным методом является метод, предложенный в работе [19]. Рассматривается смесь двух компонент, в которой размеры одной из компонент становятся как угодно большими. Тогда в пределе нулевой концентрации этой компоненты функция распределения между двумя компонентами рассматривается как одночастичная функция распределения ненулевой компоненты вблизи поверхности. В работе [20] дан анализ существующих синглетных приближений, из которого видно, что при малых и средних плотностях все синглетные уравнения являются удовлетворительными. При больших плотностях, однако, ситуация меняется. Физические решения имеются лишь для синглетных уравнений, получаемых из интегральной формы точных уравнений для одночастичной и двухчастичной функций распределения [21, 22].

Исследование структуры дипольных систем как в объемном случае, так и тем более вблизи поверхности усложняется из-за наличия сложной ориентационной зависимости потенциала взаимодействия между молекулами. Вертхейм [23] впервые применил метод интегральных уравнений в среднесферическом приближении для исследования объемной структуры дипольных твердых сфер, причем ему удалось выразить решение в

удалось выразить решение в полуаналитической форме. в которой угловая зависимость функций распределения представляется в виде определенных комбинаций тригонометрических функций. Далее было показано [24], что решение Вертхейма можно улучшить, используя другие замыкания уравнения Орнштейна–Цернике. В работе [25] было указано, что удобной для анализа формой решения является его представление в виде ряда по степеням параметра диполь - дипольного взаимодействия, что позволяет, с одной стороны, разделить угловые и радиальные переменные, с другой — получить зависимость функций распределения от дипольных моментов в явном виде.

Система дипольных твердых сфер в контакте с идеальной поверхностью была рассмотрена в синглетном приближении в работах [26, 27]. По существу использовался подход, предложенный в работе [19], с той лишь разницей, что вместо уравнений Перкуса–Йевики для смесей первоначально рассматривалось точное разложение для парных функций распределения в мультикомпонентной системе [28]. Синглетное уравнение для профиля плотности получилось в результате оценок первых диаграмм разложения и введения некоторых дополнительных упрощений типа среднесферической модели или суперпозиционного приближения.

Данная работа, в которой также рассматриваются дипольные твердые сферы у твердой поверхности, отличается в следующих отношениях: 1. Мы используем синглетное уравнение, вытекающее из интегральной формы точного уравнения для одночастичной функции распределения [20 – 22]. Только это уравнение имеет физическое решение для бездипольных твердых сфер вблизи поверхности при плотностях выше $\rho = n\sigma^3 = 0.75$. (Здесь $n = N/V$ - численная плотность, σ - диаметр сферы). Отметим, что наиболее популярное синглетное уравнение [19], известное как P — Y - уравнение для профиля плотности, хотя и имеет решение выше плотности $\rho = 0.75$, приводит к отрицательным значениям локальной плотности в некоторых точках, что противоречит физическому смыслу. 2. Решение для одночастичной функции распределения ищут в виде рядов по параметру диполь- дипольного взаимодействия. как это было сделано в работе [25] для двухчастичной объемной функции распределения. 3. Расчеты ограничивались третьим порядком по параметру диполь-дипольного взаимодействия. Отметим, что основной целью является получение решений удобных для анализа и описания структурных особенностей, вызванных действием твердой поверхности на дипольные системы. Теоретического значения систем с диполь- дипольным взаимодействием является важным для исследования реальных жидкостей. так как наличие ориентационной части потенциала взаимодействия присуще большинству реальных молекулярных жидкостей. Точно так же изучение неоднородных систем важно для понимания свойств жид-

кости вблизи поверхности твердого тела, взаимодействия коллоидных частиц, поведения жидкостей в малых объемах.

4. Точная система уравнений и приближения

Будем исходить из точной системы двух интегральных уравнений для унарной и бинарной функций распределения:

$$\omega_1 = n \int G_2 C_{12}^* d(2) + \ln(a) \quad (1)$$

$$h_{12} - C_{12} = n \int G_3 h_{23} d(3) \quad (2)$$

$$C_{12} = h_{12} - \omega_{12} + M_{12} \quad (3)$$

$$C_{12}^* = h_{12} - \omega_{12} - \frac{1}{2} h_{12} (\omega_{12} + M_{12}^*) \quad (4)$$

где M_{12} и M_{12}^* - некоторые бридж-функционалы. Здесь $a = \exp[\beta(\mu - \mu^{id})]$ - коэффициент активности, индекс i обозначает совокупность пространственных \vec{r}_i и угловых ω_i координат частицы i . Приняты следующие обозначения для функций:

$$G_i = G_i(\vec{r}_i, \vec{\omega}_i) = \exp[-\beta\Phi_i + \omega_i] \quad (5)$$

$$G_{ij} = G_{ij}(\vec{r}_i, \vec{\omega}_i, \vec{r}_j, \vec{\omega}_j) = G_i G_j (h_{ij} + 1) \quad (6)$$

$$h_{ij} = \exp(-\beta\Phi_{ij} + \omega_{ij}) - 1 \quad (7)$$

где G_i , G_{ij} , ω_i , ω_{ij} , Φ_i , Φ_{ij} - унарная и бинарная корреляционные функции, унарный и бинарный термический потенциалы, унарный и бинарный потенциалы взаимодействия соответственно; h_{ij} - полная корреляционная функция; C_{ij} , C_{ij}^* - прямые корреляционные функции; $\beta = 1/kT$ - фактор Больцмана.

Функционалы M_{12} и M_{12}^* выражаются через неприводимые диаграммы, и для них не существует конечных выражений, однако в работе [29] установлено приближенное равенство

$$M_{ij}^* = \frac{1}{3} M_{ij} \quad (8)$$

Для M_{ij} существуют хорошо известные аппроксимации

$$M_{ij} = \begin{cases} 0 & (HNC) \\ e^{\omega_{ij}} - \omega_{ij} - 1 & (PY) \\ -\frac{1}{2} \omega_{ij}^2 & (MaS) \end{cases} \quad (9)$$

Последнее выражение было предложено в работе [29] и опробовано для пространственно однородных систем.

В том случае, когда $\Phi_i = 0$, уравнение (2) превращается в хорошо известное пространственно однородное уравнение Орнштейн - Цернике:

$$h_{12} - C_{12} = n \int h_{23} C_{13} d(3) \quad (10)$$

а уравнение (1) сводится к определению логарифма коэффициента активности:

$$\ln(a) = -n \int C_{12}^* d(2) \quad (11)$$

В общем случае уравнения (1) и (2) следует решать совместно, итерационным способом, что из-за большой емкости вычислений затруднительно. Поэтому мы пользуемся синглетным приближением.

Суть синглетного приближения в нашем случае состоит в том, что бинарный термический потенциал берется в том виде, в каком его дает пространственно однородное уравнение Орнштейна - Цернике (10):

$$\omega_{ij}(\vec{r}_i, \vec{\omega}_i, \vec{r}_j, \vec{\omega}_j) = \omega(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|; \vec{\omega}_i, \vec{\omega}_j) \quad (12)$$

Тогда уравнение (1) с учетом определения (11) имеет вид

$$\omega_1(\vec{r}_1, \vec{\omega}_1) = n \int (G_2(\vec{r}_2, \vec{\omega}_2) - 1) \times \\ \times C_{12}^*(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|; \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) d\vec{r}_2 d\vec{\omega}_2 \quad (13)$$

где $C_{12}^* = C_{12}^*[\omega]$ определяется замыканием MaS (9) и соотношением (8).

В работе [20] исследовано уравнение (13) и установлена его связь с другими аналогичными уравнениями. Получены его решения для простого центрально-симметричного потенциала Φ_{12} для твердых сфер. В следующей части мы проведем разложение уравнения (13) для потенциалов, содержащих в себе диполь-дипольное взаимодействие.

5. Разложение по параметру диполь-дипольного взаимодействия

Запишем потенциал двухчастичного взаимодействия в виде

$$\beta\Phi_{12}(r_{12}, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) = \\ = \beta\Phi_{12}^{(0)}(r_{12}) + \Phi_{12}^{dd}(r_{12}, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) \quad (14)$$

здесь $\Phi_{12}^{(0)}$ - короткодействующая часть, Φ_{12}^{dd} - потенциал диполь-дипольного взаимодействия:

$$\Phi_{12}^{dd}(r_{12}, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) = -\lambda D_{12} \left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^3 \quad (15)$$

$$D_{12} = 3\gamma_1\gamma_2\Delta_{12}; \quad \gamma_1 = (\vec{p}_1^{(0)}, \vec{r}_{12}^{(0)}); \\ \gamma_2 = (\vec{p}_2^{(0)}, \vec{r}_{12}^{(0)}); \quad \Delta_{12} = (\vec{p}_1^{(0)}, \vec{p}_2^{(0)}); \quad (16)$$

где $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$; $r_{12}^{(0)} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) / r_{12}$; σ - диаметр частиц; $p_i^{(0)} = [\sin \alpha_i \cos \beta_i, \sin \alpha_i \sin \beta_i, \cos \alpha_i]$ - единичный вектор в направлении дипольного момента i -й частицы; α_i и β_i - азимутальный и полярный углы, задающие ориентацию диполя; параметр $\lambda = \beta P^2 / \sigma^3$ - безразмерный дипольный момент; P - величина дипольного момента частиц.

В работе [29] было проведено исследование пространственно однородной системы с потенциалом (14). Результаты этой работы будут нами использованы, поэтому остановимся на них подробнее. В этой работе решение уравнения (10) искали в виде

$$\omega_{12} = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \omega_{12}^{(k)} \quad (17)$$

Подставляя (17) в (10) и приравнявая члены при одинаковых степенях λ , получаем систему уравнений для нахождения $\omega_{12}^{(k)}$. В нулевом порядке по λ , $\omega_{12}^{(0)}$ является решением (10) с выключенным ди-

поль-дипольным взаимодействием, для следующих порядков найдено

$$\omega_{12}^{(1)} = 0 \quad (18)$$

$$\omega_{12}^{(2)} = A_{12}^{(2)} + B_{12}^{(2)}(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) + F_{12}^{(2)}D_{12} + H_{12}^{(2)}\Delta_{12} \quad (19)$$

где A_{12} , B_{12} , F_{12} , H_{12} – некоторые радиальные функции, являющиеся решениями полученной системы уравнений. Видно, что в (19), (20) угловая зависимость выделена явно.

Следуя [14], разложим унарный термический потенциал $\omega_1(\bar{r}_1, \bar{o}_1)$ аналогично (17)

$$\omega_1 = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \omega_1^{(k)}. \quad (20)$$

Подставим (20) в (13), учитывая (17), приравнявая в левой и правой частях (13) выражения, стоящие при одинаковых степенях λ , получим систему уравнений для определения $\omega_1^{(k)}$

$$\omega_1^{(0)} = n \int h_2^{(0)} C_{12}^{*(0)} d\bar{r}_2 \quad (21)$$

$$\omega_1^{(1)} = n \int (G_2^{(1)} C_{12}^{*(0)} + h_2^{(0)} C_{12}^{*(1)}) d\bar{r}_2 d\bar{o}_2 \quad (22)$$

$$\omega_1^{(2)} = n \int (G_2^{(2)} C_{12}^{*(0)} + h_2^{(0)} C_{12}^{*(2)} + G_2^{(1)} C_{12}^{*(1)}) d\bar{r}_2 d\bar{o}_2 \quad (23)$$

где $h_2^{(0)} = G_2^{(0)} - 1$. Уравнение (21) определяет унарную функцию в отсутствие диполь-дипольного взаимодействия частиц. Функции $G_1^{(k)}$ выражаются через $\omega_1^{(k)}$:

$$G_1^{(1)} = G_1^{(0)} \omega_1^{(1)} \quad (24)$$

$$G_1^{(2)} = G_1^{(0)} (\omega_1^{(2)} + \frac{1}{2} \omega_1^{(1)2}) \quad (25)$$

Функции $C_{12}^{*(k)}$ выражаются через $\omega_{12}^{(k)}$ согласно (4) при выбранном типе замыкания (9). Используя явные выражения для $\omega_{12}^{(k)}$, разлагая (9) в ряд по λ , нетрудно показать, что $C_{12}^{*(1)}$ пропорциональна D_{12} и, следовательно,

$$\int C_{12}^{*(1)} d\bar{o} = 0 \quad (26)$$

Поскольку $G_1^{(0)}$ не зависит от угловых переменных диполя, второе слагаемое в правой части (22) исчезает, получившееся однородное уравнение имеет тривиальное решение

$$\omega_1^{(1)} = 0; \quad G_1^{(1)} = 0 \quad (27)$$

С учетом (26) уравнения (23) упрощаются:

$$\omega_1^{(2)} = n \int (G_2^{(0)} \omega_2^{(2)} C_{12}^{*(0)} + h_2^{(0)} C_{12}^{*(2)}) d\bar{r}_2 d\bar{o}_2 \quad (28)$$

Решение (27) можно представить в виде:

$$\omega_1^{(2)}(z_1, \alpha_1) = M_1^{(2)}(z_1) + N_1^{(2)}(z_1) \cos^2 \alpha_1 \quad (29)$$

Подставляя (29) в (28), приравнявая выражения при $\cos^2 \alpha_1$ в левой и правой частях (28), получим выражение для амплитуды $N_1^{(2)}$:

$$\begin{aligned} N_1^{(2)}(z_1) &= n_1^{(2)}(z_1) = \\ &= \frac{1}{2} n \int h_2^{(0)}(z_2) S_{12}^{(2)}(r_{12}) [3 \cos^2 \theta_{12} - 1] d\bar{r}_{12} \end{aligned} \quad (30)$$

Для нахождения $M_1^{(2)}$ проинтегрируем (28) по ориентации первого диполя, получим уравнение для среднего по ориентации диполя термического потенциала:

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_1^{(2)}(z_1) &= n \int (G_2^{(0)}(z_2) \bar{\omega}_2^{(2)}(z_2) C_{12}^{*(0)} \times \\ &\times (r_{12}) + h_2^{(0)}(z_2) \bar{C}_{12}^{*(2)}(r_{12})) d\bar{r}_{12} \end{aligned} \quad (31)$$

В формулах (30), (31) использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_1^{(2)}(z_1) &= \int \omega_1^{(2)}(z_1, \alpha_1) d\bar{o}_1 = \\ &= M_1^{(2)}(z_1) + \frac{1}{3} N_1^{(2)}(z_1) \end{aligned} \quad (32)$$

$$\bar{C}_{12}^{*(2)}(r_{12}) = \int C_{12}^{*(2)}(r_{12}, \bar{o}_1, \bar{o}_2) d\bar{o}_1 d\bar{o}_2 \quad (33)$$

Таким образом, мы нашли уравнения для амплитуд термического потенциала в первых двух порядках по λ . Отметим, что до сих пор нами не делалось никаких предположений относительно вида короткодействующей части бинарного потенциала $\Phi_{12}^{(0)}$ и унарного потенциала Φ_1 . В следующей части статьи мы рассмотрим систему твердых дипольных сфер вблизи твердой идеальной стенки и получим аналитическое решение уравнения (28) в пределе малых плотностей.

6. Твердые дипольные сферы вблизи идеальной стенки. Предел малой плотности

Запишем Короткодействующий потенциал взаимодействия для твердых тел диаметром σ :

$$\Phi_{12}^{(0)}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (34)$$

Унарный потенциал взаимодействия частиц с твердой идеальной стенкой имеет вид

$$\Phi_1(z) = \begin{cases} \infty, & r \leq z \\ 0, & r > z \end{cases} \quad (35)$$

Точно так же, как мы разлагали по λ , проведем разложение по безразмерной плотности $\rho = n\sigma^3$. Для этого представим средний по углу термический потенциал $\bar{\omega}_1^{(k)}$ и угловую амплитуду в виде

$$\bar{\omega}_1^{(k)} = \sum_{l=0}^{\infty} \rho^l \bar{\omega}_1^{(k,l)} \quad (36)$$

$$N_1^{(k)} = \sum_{l=0}^{\infty} \rho^l N_1^{(k,l)} \quad (37)$$

Здесь и далее первый индекс в скобках указывает порядок λ , а второй — порядок ρ . Поскольку во всех уравнениях перед интегралом присутствует линей-

ный множитель n , нетрудно показать, что $\bar{\omega}_1^{(k,0)} = 0, N_1^{(k,0)} = 0$.

Получим теперь амплитуды во втором порядке по λ и в первом по ρ . Для этого разлагая подынтегральные функции, входящие в (30), (31), аналогично (36), учитывая, что $\bar{\omega}_1^{(2,0)} = 0$, имеем

$$\bar{\omega}_1^{(2,1)}(z_1) = \sigma^{-3} \int h_2^{(0,0)}(z_2) C_{12}^{*(2,0)}(r_{12}) dr_{12} \quad (38)$$

$$N_1^{(2,1)}(z_1) = \frac{1}{2} \sigma^{-3} \int h_2^{(0,0)}(z_2) S_{12}^{(2,0)}(r_{12}) [3 \cos^2 \theta_{12} - 1] dr_{12} \quad (39)$$

где с учетом выбранных потенциалов (34), (35)

$$h_2^{(0,0)}(z) = \mathcal{G}(z) - 1 \quad (40)$$

$$\bar{C}_{12}^{*(2,0)}(r) = \frac{1}{3} \mathcal{G}(r - \sigma) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \quad (41)$$

$$S_{12}^{(2,0)}(r) = \frac{1}{2} \mathcal{G}(r - \sigma) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \quad (42)$$

Здесь \mathcal{G} - функция Хевисайда. Вычисляя интегралы (38), (39), имеем

$$\bar{\omega}_1^{(2,1)}(z_1) = -\frac{\pi}{6} \begin{cases} \frac{4}{3} - \left(\frac{z_1}{\sigma} \right), & z_1 \leq \sigma \\ \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{z_1} \right)^3, & z_1 \geq \sigma \end{cases} \quad (43)$$

$$N_1^{(2,1)}(z_1) = -\frac{\pi}{12} \begin{cases} \frac{3}{2} \left(\frac{z_1}{\sigma} \right) - \left(\frac{z_1}{\sigma} \right)^3, & z_1 \leq \sigma \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{z_1} \right)^3, & z_1 \geq \sigma \end{cases} \quad (44)$$

Используя полученные результаты, выпишем термический потенциал для области $z_1 \leq \sigma$:

$$\omega_1^{(2,1)}(z_1, \alpha_1) = -\frac{\pi}{24} \left[1 + \cos^2 \alpha_1 \left(\frac{\sigma}{z_1} \right)^3 \right] \quad (45)$$

Немного более сложно получить выражения для $\omega_1^{(2,2)}$ во втором порядке по плотности ρ , используя разложения подынтегральных функций до членов первого порядка по плотности.

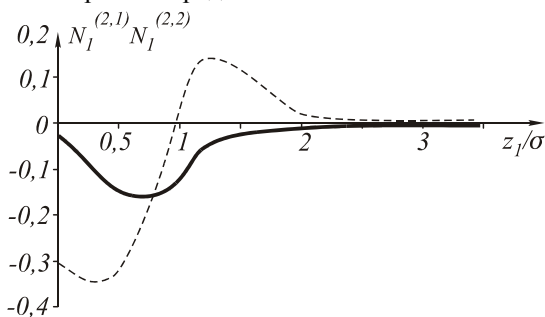


Рис. 1 Угловые амплитуды профиля плотности: сплошная линия-амплитуда $N_1^{(2,1)}$, пунктирная- амплитуда $N_1^{(2,2)}$

Мы получили угловую амплитуду $N_1^{(2,2)}$ во втором порядке по плотности. Ее аналитическое выражение оказалось достаточно громоздким, поэтому мы приводим только графическую зависимость $N_1^{(2,2)}$ от z на рис.1. Здесь же для сравнения приведена амплитуда $N_1^{(2,1)}$. Сравнение двух кривых позволяет сделать вывод об изменении характера ориентационной упорядоченности частиц в пристеночном слое с ростом плотности.

Действительно, в первом порядке по плотности функция N всюду отрицательна. Это означает, что $\exp[N \cos^2 \alpha]$ принимает наименьшее значение при $\alpha = 0$ и наибольшее при $\alpha = \pi/2$, что означает преимущественную ориентацию диполей параллельно поверхности. Вне первого слоя функция N становится положительной, что говорит о преимущественной ориентации перпендикулярно поверхности. Включение более высоких порядков по плотности должно привести к чередованию слоев с различной преимущественной ориентацией диполей. Судя по структуре уравнений второго и третьего порядка по λ , этот эффект качественно не должен зависеть от λ , так как этот параметр входит в исходные функции в виде множителей. Отметим, что близкие результаты были получены и в работах [11, 12], что естественно, так как предельные оценки независимо от использованного приближения должны стремиться к точным. Разложения, приведенные в данной работе, позволяют вычлнить и проанализировать отдельные вклады ρ и λ и проследить характер структурных особенностей этих параметров [30].

7. Заключение

Нами получены уравнения, которые позволяют рассчитать унарный потенциал в виде ряда по λ с учетом членов до третьего порядка. Интересно отметить, что угловая зависимость унарного термического потенциала во втором и третьем порядках выражается одной и той же формулой. Точно такой же факт имеет место и для угловых зависимостей бинарных термических потенциалов во втором и третьем порядках. Это совпадение связано, по видимому, с общими свойствами симметрии диполь-дипольного взаимодействия.

Предложенный подход является по существу одним из вариантов термодинамической теории возмущений, и ему, конечно, присущи все связанные с этим ограничения. Так, например, предполагалось, что параметр λ мал, что само по себе ограничивает круг изучаемых нами систем (для воды, например параметр λ примерно равен 3). Однако это не умаляет ценности предложенного подхода там, где требуются качественные оценки структурных и ориентационных эффектов, а для слабо дипольных систем предложенный подход является практически точным.

Предложенный подход обладает достаточной общностью, и применим для описания различных

связно-дисперсных систем, в которых фазы не могут перемещаться свободно, поскольку они структурно закреплены, например, в гелевой системе. Изложенный формализм применим для описания широкого класса структурно-граничных явлений таких, как фазовый переход расплав-кристалл в двухкомпонентной системе [31], расчет квантовых поправок к давлению на кривых фазового равновесия [32], кристаллизация Леннард-Джонсоновской жидкости [33] и учет влияния структуры примембранной воды на эффект лазерной биостимуляции [34]. Разработка единой теоретической модели для фазовых переходов с учетом граничных структурных эффектов представляется актуальной и для решения проблемы синтеза сверхпроводящих полимерных пленок [5].

Список литературы.

1. Броддай М., Мерей Дж. Физические основы микроэлектроники.–М: Мир, 1985.–496с.
2. Фридрихсберг Д.С. Курс коллоидной химии – СПб: Химия, 1995.–400с.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1– М: Мир, 1976.–624с.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2– М: Мир, 1976.–574с.
5. Моро У. Микролитография. В 2-х тт.–М: Мир, 1990.–605+632с.
6. Денисюк Ю.Н., Ганжерли Н.М., Маурер И.А. // Письма в ЖТФ, т. 21(1995) №17
7. Путилин А.Н. //В кн.: «Когерентная оптика и голография. XXV школа по голографии».– Ярославль:ЯГПУ. 1997.–с.34-44.
8. Хансперджер Р. Интегральная оптика.–М: Мир, 1985.–384с.
9. Волков Н.В., Казанский Н.Л., Соيفер В.А., Соловьев В.С. //Компьютерная оптика, вып. 17(1997), с. 91-93.
10. Vigovsky Y.N., Malov A.N., Malov S.N. Fet-schenko V.S., Коноп С.Р. //Proc. SPIE(OIST-97), v.3347 (1997) p. 314-324
11. Vigovsky V.N., Коноп С.Р., Malov A.N., Malov S.N.// Laser Physics, v. 8(1998), №4, pp.901-915
12. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул.–М.: Наука, 1989.-344с.
13. Габуда С.П. Связанная вода.–Новосибирск: Наука, 1982,-160с.
14. Крюков А.И., Шерстюк В.П., Дилунч И.И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты.– Киев: Наук. Думка, 1982.–240с.
15. Драбатуни П.А., Коноп С.П., Кручинин Л.Е., Малов А.Н., Малов С.Н.//В кн. «Люминесценция и сопутствующие явления. Тезисы IV Всероссийской школы-семинара»,–Иркутск: ИГУ, 1998.–с.66
16. Rowlinson J.S. Widom B. // Molecular Theory of Capillarity. Oxford: Clarendon Press, 1982.
17. Kjellander R., Sarman S. //Chem. Phys. Lett. 1998. V.149. №1 p.102
18. Plischke M., Henderson D. //J. Chem. Phys. 1990. V. 93. №8 p.4489
19. Henderson D., Abraham F.F., Barker J.A. //Molecular Physics. 1976 V.31. N 4 p.1291
20. Тихонов Д.А., Аграфонов Ю.В. Мартынов Г.А. и др. //Коллоид. Журн. 1991. Т.53.№5.с.911
21. Morita T., Hiroike K. //Progr. Theor. Phys. 1961 V. 25 N 4. p. 537.
22. Martynov G.A. //Molecular Physics. 1981 V. 42 N 2. p. 329.
23. Wertheim M.S. //J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 9. p. 4291.
24. Patey G.N. //Molecular Physics. 1977. V. 34. N 2. P. 427.
25. Agrafovov Yu.V., Martynov G.A., Sarkisov G.N. //Molecular Physics. 1980. V. 39. N 4. P. 963.
26. Badiali J.P., Boudh-Hir M.E. //Molecular Physic. 1984. V. 53. N 6.p. 1399
27. Badiali J.P. //Molecular Physics. 1985. V. 55. N 4. P. 939.
28. Andersen H.C., Chandler D. //J. Chem. Phys. 1976. V. 57. N 3. P. 1291
29. Martynov G.A., Sarkisov G.N. //Molecular Physics. 1983. V. 49. N 6. P. 1495
30. Аграфонов Ю.В., Тихонов Д.А., Саркисов Г.Н., Мартынов Г.А. //Коллоид. Журн. 1992. т. 54. № 1. с. 3-13.
31. Аграфонов Ю.В. Бирюлина Т.В. // кн. «Люминесценция и сопутствующие явления. Тезисы IV Всероссийской школы-семинара»,–Иркутск: ИГУ, 1998.–с. 71-73
32. Аграфонов Ю.В. Балахчи А.Г. // кн. «Люминесценция и сопутствующие явления. Тезисы IV Всероссийской школы-семинара»,–Иркутск: ИГУ, 1998.–с. 80-81
33. Аграфонов Ю.В. Ушаков Ф.Е. // кн. «Люминесценция и сопутствующие явления. Тезисы IV Всероссийской школы-семинара»,–Иркутск: ИГУ, 1998.–с. 65.
34. Аграфонов Ю.В. Балахчи А.Г., Дорогобид Я.С., Малов А.Н. // кн. «Люминесценция и сопутствующие явления. Тезисы IV Всероссийской школы-семинара»,–Иркутск: ИГУ, 1998.–с. 65-70