

03

## Квазимакроскопические приграничные структуры в „непростых“ жидкостях: эксперимент и модель

© Б.А. Алтоиз, В.Н. Бондарев

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
65082 Одесса, Украина  
e-mail: altoiz41@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 сентября 2018 г.  
В окончательной редакции 29 октября 2019 г.  
Принято к публикации 9 ноября 2019 г.

Как показывают эксперименты, вблизи границы „непростой“ жидкости (например, нитробензола) с твердой подложкой может существовать протяженная — так называемая, эпитропная — фаза с признаками упорядоченного (по типу нематического жидкого кристалла) расположения молекул. Приведены новые результаты по измерению температурной зависимости толщины этой фазы в нитробензоле на металлической подложке. Эти (и полученные ранее для системы нитробензол/кварц) результаты интерпретируются в рамках модифицированной теоретической модели эпитропной фазы как „ворса“ олигомеров, сцепленных с подложкой силами адсорбции. Эффект упорядочения существенно определен „боковыми“ взаимодействиями в ансамбле адсорбированных олигомеров. Обсуждена возможность существования приграничной фазы перегретого кристалла (в частности, нитробензола), стабилизированного адсорбционными силами со стороны подложки.

**Ключевые слова:** эпитропная фаза, органические жидкости, поверхностные силы, приграничный перегретый кристалл, статистическая модель.

DOI: 10.21883/JTF.2020.05.49171.329-18

### Введение

Образование приграничных адсорбционных слоев в жидкости обусловлено силами, действующими на микроскопических расстояниях от подложки (см., например, [1]), поэтому для простых жидкостей (типа аргона) толщина приграничного слоя оказывается порядка межатомного расстояния. Однако если жидкость состоит из молекул, способных к полимеризации, толщина приграничного слоя может в принципе оказаться намного больше линейного размера молекулы, а его структура будет напоминать одноосный кристалл (модель так называемой эпитропной фазы (ЭФ) [2,3]). Так, признаки существования ЭФ толщиной  $\sim 20\text{--}100\text{ nm}$  [2,4] зафиксированы в жидкостях класса ароматических углеводородов (например, в нитробензоле) вблизи границы с лиофильной твердой подложкой (кварцевой [4–6] или сапфировой [7]). Кроме того, в работе [8] (см. также [9]) сообщалось о наблюдении ЭФ в жидкостях типа *n*-алканов на кварцевой подложке. Позднее в работе [10], посвященной спектроскопическим исследованиям жидкого гексадекана (как одного из *n*-алканов) на алюминиевой подложке, было высказано предположение о существовании тонкого ( $\sim 0.5\ \mu\text{m}$ ) приграничного слоя при температуре, примерно на  $\Delta T \approx 7\text{ K}$  превышающей температуру плавления  $T_m = 291.4\text{ K}$  гексадекана. Исследования оптических и реологических свойств ЭФ в *n*-алканах (в частности, в *n*-гексадекане) на металлической подложке посвящены работы [11,12].

В подобных жидкостях молекулы-мономеры в принципе способны образовывать более сложные конструкции, прежде всего — димеры [13]. Появление в жидком нитробензоле ассоциированных молекул — олигомеров — подтверждается экспериментальными данными работ [14,15], в которых сообщалось о переходе нитробензола в полимерное состояние под воздействием катализатора [14] или ультразвука [15]. Поскольку твердую подложку также можно рассматривать как источник „внешнего“ поля, в приграничной области могут скапливаться за счет адсорбции (при наличии эффекта смачивания) олигомеры, размеры которых и будут определять толщину ЭФ в подобных „непростых“ жидкостях.

Отметим, что наличие ЭФ в маслах и смазочных жидкостях вблизи границы с твердым телом может оказывать заметное влияние [11] на износоустойчивость узлов трения в реальных технических устройствах, поэтому углубление представлений о физических свойствах приграничных структур в жидкостях типа органических важно не только с фундаментальных, но и с прикладных позиций.

В работе [16] была предложена статистическая модель, позволившая рассчитать температурную зависимость толщины ЭФ и связать ее с такими величинами, как энергия „сцепления“ молекулы жидкости с материалом подложки, плотность активных центров на подложке, скрытая теплота плавления исходного кристалла, энергия связи молекул в олигомере. При этом в [16] удалось на приемлемом количественном уровне объяснить результаты экспериментов по измерению толщины ЭФ

нитробензола на кварце [9] в температурной области  $\Delta T \equiv T - T_m \approx 5-40$  К выше температуры плавления нитробензола. В основу модели [16] фактически была положена идея об ЭФ как о фрагменте метастабильного кристалла, продолжающего существовать в перегретом состоянии выше  $T_m$  благодаря стабилизирующему эффекту со стороны подложки.

Хотя принципиального запрета на получение перегретых кристаллов не существует полезно сослаться на известные соображения [17] о трудностях, связанных с практической реализацией перегрева на заметные значения  $\Delta T$ <sup>1</sup>. Это означает, что область температур, в которой интересующие нас кристаллы, в частности нитробензол, могут оставаться в метастабильном состоянии, едва ли простирается на большие значения  $\Delta T$ . Так, если рассматривать температурный промежуток  $\Delta T \leq 10$  К в качестве возможной области существования макроскопического перегретого кристалла нитробензола, то физическую причину появления ЭФ как структуры, подобной кристаллической, естественно связать с действием адсорбционных сил подложки, позволяющим стабилизировать перегретую фазу. Другими словами, энергия притяжения олигомеров к подложке в принципе сможет скомпенсировать теплоту перехода кристалл–жидкость в объеме ЭФ, причем толщина ЭФ (возможно, квазимакроскопическая) определится из условия энергетического баланса.

Однако вне температурной области макроскопической метастабильности (т.е. для нитробензола при  $\Delta T \geq 10$  К) фаза перегретого кристалла оказывается абсолютно неустойчивой по термодинамическим соображениям [20]. В таком случае единственная возможность объяснить существование ЭФ как протяженной структуры, напоминающей нематический жидкий кристалл, состоит в признании решающей роли коллективных эффектов в ансамбле олигомеров, сцепленных с твердой подложкой силами адсорбции. При этом теоретическая модель ЭФ в области  $\Delta T \geq 10$  К в известном смысле упрощается, поскольку в этой температурной области жидкость (нитробензол) уже „не помнит“ о фазе перегретого кристалла. Таким образом, состояние среды вблизи твердой границы будет определяться только адсорбционными характеристиками подложки и корреляционными эффектами в „ворсе“ адсорбированных олигомеров [16], напоминающем аморфную структуру. Как результат, учет коллективной составляющей в статистике адсорбированных олигомеров будет играть принципиальную роль при нахождении толщины ЭФ.

<sup>1</sup> Впрочем, к настоящему времени имеется ряд примеров, когда в процессе перегрева удается избежать прямого контакта кристалла с его расплавом (см., например, [18], где сообщалось о перегреве монокристалла серебра, заключенного в непроницаемую золотую оболочку, на 25 К выше  $T_m$ ; см. также работу [19]). Следует заметить, что сама возможность фиксации метастабильной фазы перегретого кристалла иногда может быть обусловлена относительно медленной кинетикой перехода к устойчивой жидкой фазе (в случае, например, ее большой вязкости [17]).

Излагаемые в настоящей работе результаты в принципе пригодны для анализа свойств ЭФ в различных системах. Ниже мы демонстрируем применимость теоретической модели к случаю ЭФ в системе нитробензол/кварц, для которой ранее [6,9] были выполнены экспериментальные исследования толщины ЭФ в зависимости от температуры. При этом впервые особое внимание уделено анализу вопроса о возможности стабилизации приграничной фазы перегретого кристалла адсорбционными силами со стороны подложки. Кроме того, в настоящей работе приведены новые результаты по измерению температурной зависимости толщины ЭФ для системы нитробензол/металл и дана их теоретическая интерпретация. Для прояснения природы ЭФ как приграничной структуры, имитирующей состояние жидкого кристалла, предложена модель олигомера — „нити“, составленной из молекулярных димеров нитробензола (относительно расчетов энергий связи различных конфигураций таких димеров см. [21]).

## 1. Термодинамика эпиторпной фазы в температурной области перегретого кристалла

Как и в работе [16], начнем с известных [17] соображений о термодинамике плавления „объемных“ кристаллов. При  $T > T_m$  кристаллическая фаза если и может существовать, то лишь как метастабильная. Это означает, что разность свободных энергий единицы объема кристалла и жидкости при малых  $\Delta T > 0$  может быть записана в виде

$$\Delta f(T) = \lambda \Delta T / T_m, \quad (1)$$

где  $\lambda > 0$  — отнесенная к единице объема скрытая теплота плавления. Однако за счет действия внешних сил (например, приложения давления к образцу) положительная величина  $\Delta f(T)$  может быть скомпенсирована во всем объеме, и тогда прежде метастабильный при данной температуре кристалл станет устойчивым.

Если же такой образец граничит с подложкой, то при надлежащем знаке взаимодействия между ними (т.е. при наличии сил сцепления) фаза перегретого кристалла также может оказаться устойчивой, но лишь в конечной области пространства вблизи границы. Основываясь на (1), нетрудно написать выражение для толщины  $L$  этой области в зависимости от  $\Delta T > 0$ . Будем отсчитывать энергию адсорбированной молекулы от ее значения в „свободном“ (вдали от подложки) состоянии и будем рассматривать величину  $W_a$  (где  $W_a > 0$ ) как энергию адсорбции. Введем поверхностную плотность  $n_a$  активных центров (АЦ) как объектов атомной природы, на которых могут адсорбироваться молекулы; очевидно,  $n_a$  не может превышать величины  $n_0$  — полной поверхностной плотности атомов подложки. Тогда с учетом (1) для свободной энергии перегретого (нижний индекс „s/h“)

кристалла, приходящейся на единицу поверхности раздела и отсчитанной от свободной энергии „объемной“ жидкости, при наличии адсорбции будем иметь

$$\Delta E_{sh}(T, L) = -n_a W_a + \lambda L \Delta T / T_m + \sigma, \quad (2)$$

где  $\sigma > 0$  — энергия единицы поверхности раздела фаз жидкости и перегретого кристалла ( $\sigma$  предполагается относительно малой ввиду родственной природы обеих фаз). Отсюда видно, что при  $(n_a W_a - \sigma) > 0$  все состояния с  $\Delta F_{sh}(T, L) < 0$  будут энергетически выгодными, т.е. именно фаза перегретого кристалла, а не жидкости, при  $\Delta T > 0$  окажется стабильной в области, примыкающей к подложке. При этом наибольшее значение толщины  $L$  при заданном значении  $T - T_m > 0$  определится равенством

$$L_{\max}(T) = \frac{(n_a W_a - \sigma) T_m}{\lambda (T - T_m)}. \quad (3)$$

Из (3) следует, что  $L_{\max}(T \rightarrow T_m + 0) \rightarrow \infty$ , т.е. формально толщина приповерхностной фазы перегретого кристалла при наличии АЦ на подложке может сколь угодно возрасти с приближением к температуре кристаллизации „объемной“ жидкости.

Во избежание недоразумений заметим, что не может идти даже речи о непосредственном влиянии поля подложки на атомы кристалла, находящиеся на больших расстояниях от границы. Так, существование устойчивого макроскопического кристалла обусловлено эффектами дальнего порядка в самом кристалле, но никак не влиянием короткодействующих приповерхностных сил. Последние, однако, играют определяющую роль в стабилизации перегретой метастабильной фазы, обеспечивая общий баланс свободной энергии в пользу кристаллического состояния в конечном объеме. При этом следует учесть, что уравнение (3) имеет физический смысл только в температурной области макроскопической метастабильности, т.е. при  $\Delta T \leq T_{sh} - T_m$ , где  $T_{sh}$  — наибольшая температура перегрева макроскопического кристалла. Ясно, что при  $T > T_{sh}$  приповерхностная фаза перегретого кристалла является абсолютно неустойчивой.

Если в свете сказанного идентифицировать стабилизированную приповерхностную фазу перегретого кристалла с обсуждаемой ЭФ, то последняя приобретает четкий физический смысл. Согласно [22], для нитробензола  $T_m = 278.7$  К,  $\lambda = 1.1 \cdot 10^8$  Дж/м<sup>3</sup> (что эквивалентно  $\lambda = 7.9 \cdot 10^{30}$  К/м<sup>3</sup>). Кроме того, задавая  $W_a = 850$  К, пренебрегая вкладом  $\sigma$  и полагая (в соответствии с [9], см. также разд. 3), что роль АЦ кварца играют гидроксильные (группы ОН), примем их поверхностную концентрацию  $n_a = 6.7 \cdot 10^{18}$  м<sup>-2</sup>. Подставив эти значения в (3),

<sup>2</sup> В зависимости от модификации поверхности SiO<sub>2</sub> концентрация силанольных (содержащих гидроксильные) групп составляет 8–16 μmol/m<sup>2</sup> [23], что соответствует  $n_a = (4.8–9.6) \cdot 10^{18}$  м<sup>-2</sup>. Что же касается оценки для  $W_a$ , то она составляет величину  $\sim 0.1$  эВ, характерную для энергии физической адсорбции молекул на реальной подложке [24].

получим зависимость

$$L_{\max}(T) = \frac{200}{\Delta T [\text{K}]} \text{ nm}, \quad (4)$$

где  $\Delta T$  [К] означает число градусов К. Таким образом, уже при  $\Delta T$  [К] = 1 толщина ЭФ в нитробензоле оценивается величиной в  $\approx 200$  нм. Если допустить, что температурная область существования макроскопического перегретого кристалла составляет  $T_{sh} - T_m \approx 5$  К, то на ее верхней границе  $L_{\max}(T_m + 5)$  К  $\approx 40$  нм. В принципе оценку для  $n_a$  можно взять и больше, подойдя вплотную к величине  $n_0$ , что приведет к соответствующему повышению толщины ЭФ.

При этом, однако, к вопросу о возможной природе ЭФ в более широком интервале температур (простирающемся на десятки К выше  $T_m$  [9]) следует подходить с других позиций.

## 2. Модель ЭФ вне температурной области перегретого кристалла

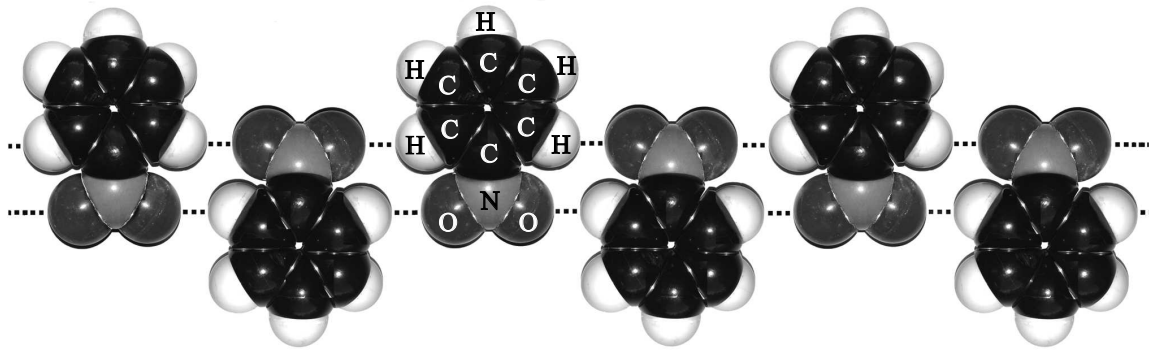
При  $T > T_{sh}$  макроскопический перегретый кристалл больше не может существовать даже как метастабильный, а вместе с ним при этом теряет устойчивость и приповерхностная структура как фаза перегретого кристалла, поэтому механизм существования ЭФ при  $\Delta T > T_{sh} - T_m$  может быть связан с тем, что при  $T = T_{sh}$  приповерхностный перегретый кристалл „плавится“ на составляющие, размеры которых превышают характерные размеры индивидуальных молекул. Так, в кристаллической решетке моноклинного нитробензола [25,26] уже усматриваются намеки на структуру, в которой можно выделить образования из двух молекул — димеры (см. рис. 3 в [26], а также рис. 5 в [27]). Такие димеры могут объединяться в нитевидные структуры — олигомеры (рис. 1), которые вблизи подложки будут сцепляться с АЦ на ее поверхности. Обратим внимание на то, что молекула нитробензола является полярной, тогда как димеры на рис. 1 — не полярны. Важно подчеркнуть, что существование таких димеров как устойчивых конструкций зафиксировано в экспериментах с нитробензолом (см., например, [27,28]).

Таким образом, структура, изображенная на рис. 1, напоминает квазиодномерный „кристалл“ из димеров нитробензола как „элементарных ячеек“.

Принципиальная возможность существования нитевидных структур в жидком нитробензоле означает, что они могут закрепляться на АЦ твердой подложки (с энергией адсорбции —  $W_a$ ) и проявляться в виде ЭФ.

Обозначим через  $n_s(T)$  поверхностную плотность АЦ, заполненных адсорбированными „нитеями“. Тогда с повышением температуры степень заполнения АЦ будет падать, а доля вакантных АЦ  $x(T) \equiv [n_a - n_s(T)]/n_a$  будет расти согласно формуле Больцмана (см., например, [29]):

$$x(T) = e^{-W_a/T}. \quad (5)$$



**Рис. 1.** Схема фрагмента олигомера из димеров молекул нитробензола как ее структурных единиц. Пунктирами показаны межмолекулярные O–H-связи нехимической природы.

Если плотность АЦ  $n_a$  относительно мала, то адсорбированные на них олигомеры будут мало влиять друг на друга и их характеристики (прежде всего длина) будут определяться, по сути, свойствами „объемной“ жидкости. В простейшей одномерной модели среднюю длину олигомера в объеме жидкости можно представить использованным в [16] выражением

$$L_\infty(T) = l_0 e^{W_\infty/T}, \quad (6)$$

где  $W_\infty > 0$  — энергия, необходимая для создания одного разрыва на „нити“ без учета корреляционных эффектов между „нитями“, а  $l_0$  — характерный размер элемента „нити“.

Прежде чем переходить к обобщению формулы (6) на случай учета корреляционных эффектов в ансамбле олигомеров, составляющих ЭФ, заметим, что в любой жидкости как неупорядоченной среде должны в сильной мере проявляться тепловые флуктуации физических величин [20]. В качестве типичного примера проявления флуктуаций можно указать на вязкость, которая для жидкости не имеет вида простой активационной зависимости от температуры, а описывается так называемым эмпирическим законом Vogel–Tammann–Fulcher:  $\sim \exp[W_v/(T - T_g)]$ , где  $W_v$  — некоторая „высокотемпературная“ энергия активации, а  $T_g < T_m$  — температура стеклования жидкости (см., например, [30]).

Ясно, что подобную замену температуры  $T$  на разность  $T - T_g$  следует сделать и в активационной зависимости (6). Далее для обобщения этой зависимости на область ЭФ заметим, что с ростом  $n_a$  взаимовлияние адсорбированных олигомеров может стать существенным в силу возрастания „боковых“ взаимодействий между ними. Эффект таких взаимодействий можно учесть, добавив к  $W_\infty$  слагаемое  $(W_0 - W_\infty)[1 - x(T)]n_a/n_0$ , которое при  $n_a \rightarrow 0$  пропадает, а при  $[1 - x(T)]n_a \rightarrow n_0$  дает в сумме с  $W_\infty$  некую величину  $W_0$ . Последняя, таким образом, имеет физический смысл энергии разрыва олигомера в ЭФ с максимально плотным заполнением АЦ адсорбированными олигомерами. В результате для

средней длины олигомера в ЭФ получим

$$L(T) = l_0 \exp \left\{ \frac{W_\infty + (W_0 - W_\infty)[1 - x(T)]n_a/n_0}{T - T_g} \right\}, \quad (7)$$

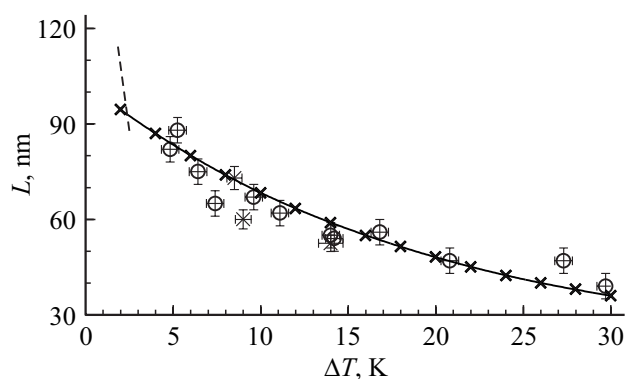
причем величину  $L(T)$  мы и будем рассматривать в качестве толщины ЭФ при  $T > T_{sh}$ .

### 3. Экспериментальные результаты и теоретический анализ

В разд. 3 мы применим представленную выше теоретическую модель к описанию экспериментальных данных по температурной зависимости толщины ЭФ нитробензола на поверхности кварца, подвергавшейся специальной обработке различных видов [5,6,9,31,32]. Кроме того, здесь мы приведем новые результаты по зависимости  $L(T)$  ЭФ для нитробензола на металлической подложке и дадим их теоретическую интерпретацию в рамках той же модели.

Толщина и степень упорядочения ЭФ нитробензола на поверхности кварца, лиофилизированной хромовой кислотой, известны из работ [4,6,9]. Информация об этих свойствах ЭФ была получена из данных по измерению дихроизма интенсивных полос поглощения и оптической анизотропии прослоек нитробензола в клиновидных кварцевых кюветках. Значения  $L(T)$ , приведенные в [9], совместно с результатами измерений методом дихроизма на усовершенствованном оборудовании в 2013 г.,<sup>3</sup> показаны на рис. 2. Там же представлены и расчеты толщины  $L(T)$  по нашей модели как в области перегретого кристалла нитробензола ( $\Delta T < 3$  К) по формуле (3), так и вне этой области ( $\Delta T > 3$  К) по формулам (5), (7). Помимо приведенных выше значений параметров:  $\lambda = 7.9 \cdot 10^{30}$  К/м<sup>3</sup>,  $T_m = 278.7$  К,  $W_a = 850$  К, при расчетах были использованы значения:  $T_g = 161$  К [30], а также  $W_\infty = 450$  К,  $W_0 = 850$  К,

<sup>3</sup> В этих измерениях принимали участие А.Ф. Бутенко и А.Ю. Поповский.



**Рис. 2.** Температурная зависимость толщины ЭФ нитробензола на кварцевой подложке, лиофилизированной хромовой кислотой. Экспериментальные (методами измерения дихроизма и оптической анизотропии) результаты показаны символами  $\circ$  [9] и  $\times$  (эксперименты 2013 г.). Штриховая линия — расчет по формуле (3), сплошная — по формулам (5), (7) (значения параметров — в тексте).

$n_0 = 9.1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ ,  $n_a = 3.65 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ ,  $l_0 = 6 \text{ \AA}$ .<sup>4</sup> Следует заметить, что оценка для  $W_\infty$  — энергии разрыва связей в олигомере — взята из естественных соображений о возможной близости этой величины к известной [22,30] температуре кипения нитробензола, а значение  $n_0$  оценено по соотношению  $n_0 \sim n_V^{2/3}$ , где  $n_V \approx 2.75 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$  — объемная плотность молекул  $\text{SiO}_2$  в кварце.

Следует сделать оговорку, что проведенные эксперименты не захватывали возможную (узкую,  $T - T_m \approx 3 \text{ K}$ , см. выше) область перегретого кристалла, поэтому расчеты, показанные штриховой кривой на рис. 2, носят характер прогноза (см. обсуждение в разд. 4). Из рис. 2 следует, что в области  $\Delta T \approx 4\text{--}30 \text{ K}$  модель на количественном уровне описывает экспериментальную зависимость  $L(T)$  ЭФ нитробензола на кварце. Это позволяет считать, что принятая в расчетах величина параметра  $n_a$  соответствует реальной концентрации АЦ кварцевой поверхности после ее лиофилизации хромовой кислотой.

Важно заметить, что сама возможность существования ЭФ непосредственно связана с адсорбционными свойствами АЦ. Как известно [33–36], различные обработки поверхности кварца позволяют изменять концентрацию  $n_a$  гидроксидов на ней. Так, согласно [33], значительное повышение  $n_a$  достигается обработкой кварцевой подложки водородным пламенем. К изменению  $n_a$  приводит и термовакuumная обработка [34–36] кварцевых стекол. Их прогрев (при  $T \leq 600 \text{ K}$ ) повышает  $n_a$ ; прокаливание ( $T \approx 1000 \text{ K}$ ), напротив, понижает  $n_a$ . Уменьшение  $n_a$  достигается также избирательной блокировкой ОН-групп на поверхности кварца путем ее химической модификации, в частности, адсорбцией мономолекулярного слоя стеариновой кислоты [9].

<sup>4</sup> В качестве характерной длины  $l_0$  мы взяли размер бензольного кольца в молекуле нитробензола.

Результаты [9] измерений толщины ЭФ нитробензола при  $T = 289 \text{ K}$  на модифицированных кварцевых подложках

Вид обработки кварца	$L$ , nm	$n_a$ , $10^{18} \text{ m}^{-2}$
Лиофилизация хромовой кислотой	54	3.65
Лиофилизация водородным пламенем	64	4.2
Термовакuumная (при $T \approx 400\text{--}600 \text{ K}$ )	65	4.25
Термовакuumная (при $T \approx 600\text{--}1000 \text{ K}$ )	20	0.6
Покрывание монослоем стеариновой кислоты	18	0.4

Примечание. В последнем столбце приведены значения  $n_a$ , при которых теоретические значения  $L$  совпадают с экспериментальными.

Корреляция между величиной  $n_a$  и параметрами ЭФ в системе кварц/нитробензол была установлена в работах [9,31,32] путем измерения толщины  $L$  ЭФ методами дихроизма и оптической анизотропии тонких прослоек нитробензола. К примеру, при  $T = 289 \text{ K}$  было установлено возрастание  $L$  с повышением концентраций  $n_a$ . Это явилось естественным основанием для качественного вывода о том, что именно гидроксилы играют роль АЦ в явлении образования ЭФ.

В рамках разработанной модели для каждого случая модификации подложки подбиралась такая величина  $n_a$ , при которой теоретическое значение  $L(T = 289 \text{ K})$  соответствовало измеренной [9] толщине ЭФ нитробензола. В таблице, наряду с результатами измерений толщины ЭФ при  $T = 289 \text{ K}$ , приведены и установленные описанным способом значения  $n_a$  (см. таблицу)

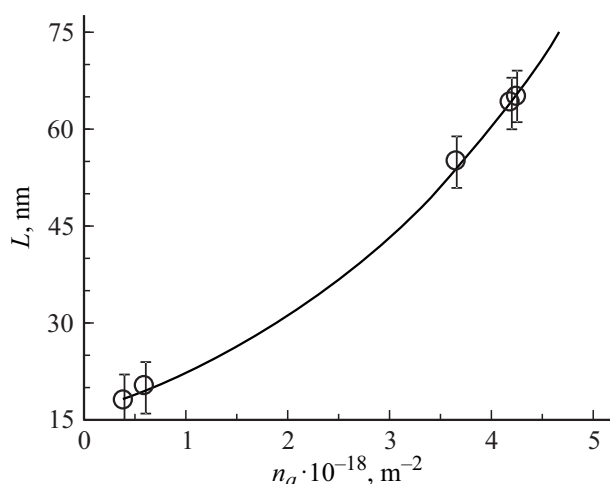
Отметим, что значения  $n_a$  на поверхностях кварца, обогащенных гидроксидными (первые три обработки), находятся в согласии с полученными из экспериментальных данных и рассчитанными методом компьютерного моделирования в [37],<sup>5</sup> а также близки к значениям, установленным экспериментально в [23] (см. примечание 3).

Из представленной на рис. 3 зависимости видно, как при одной и той же температуре с повышением концентрации АЦ (гидроксидов) на поверхности кварца возрастает толщина ЭФ нитробензола на ней.

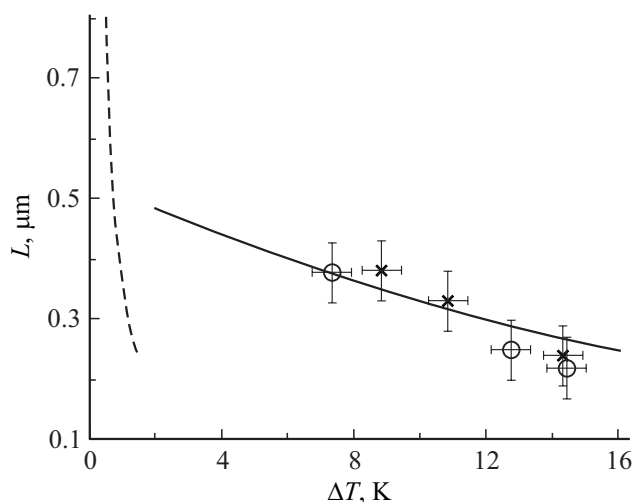
Таким образом, расчеты, основанные на построенной модели, на количественном уровне подтверждают сделанный ранее [9, 31] качественный вывод о влиянии гидроксильного покрова поверхности кварца на свойства ЭФ нитробензола и вообще на саму возможность появления ЭФ. С другой стороны, теоретический анализ экспериментальной температурной зависимости толщины ЭФ позволяет установить численное значение поверхностной плотности АЦ, что в принципе может быть положено в основу еще одного метода изучения поверхности твердого тела.

Перейдем к анализу экспериментов в системе нитробензол–металлическая подложка. В этом случае зависимость толщины  $L(T)$  ЭФ также восстанавливалась

<sup>5</sup> Этим методом установлено, что расстояние между соседними силанольными группами составляет  $0.378\text{--}0.547 \text{ nm}$ , что соответствует значениям  $n_a \approx (7\text{--}3.3) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ .



**Рис. 3.** Толщина ЭФ нитробензола при  $T = 289$  К на кварцевой подложке в зависимости от концентрации АЦ на ней. Экспериментальные значения (O) получены для подложек, поверхности которых были обработаны различными способами (см. таблицу). Линия — расчет по уравнению (7) при значениях  $n_a$ , приведенных в таблице.



**Рис. 4.** Температурная зависимость толщины ЭФ для системы нитробензол/металл. Экспериментальные результаты обозначены: O — подложка из никрома, метод дихроизма, × — подложка из стали, метод оптической анизотропии. Штриховая линия — расчет по формуле (3), сплошная — по формулам (5), (7).

из данных по измерению дихроизма и оптической анизотропии прослоек нитробензола между металлизированными (путем напыления никрома на кварцевые стекла) подложками, а также между подложками из стали (в микрополяриметрической установке [11]). Результаты этих измерений<sup>6</sup> — экспериментальная температурная зависимость толщины ЭФ нитробензола на металличе-

<sup>6</sup> В измерениях оптической анизотропии принимали участие Е.А. Шатагина, А.А. Шатагина и И.А. Шатагин, а в измерениях дихроизма — А.Ю. Поповский и А.Ф. Бутенко.

ских подложках — показаны на рис. 4. Здесь же представлены и расчеты  $L(T)$  по формулам (5), (7) с теми же, что и для случая кварцевой подложки, материальными параметрами нитробензола ( $\lambda$ ,  $T_m$ ,  $T_g$ ,  $l_0$ ) и значениями энергий  $W_\infty$  и  $W_a$ . Беря для металла (не различая сталь и никром) объемную плотность  $n_V \approx 8.5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , приходим к значению  $n_0 = 1.93 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$ , более высокому, чем для кварца (см. выше). В свою очередь, естественно ожидать, что энергия  $W_0$  разрыва олигомера в системе нитробензол/металл окажется выше, чем в системе нитробензол/кварц. При расчетах мы использовали величину  $W_0 = 1100 \text{ K}$ , а также более высокое, чем для системы нитробензол/кварц, значение  $n_a = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$  поверхностной плотности АЦ.

Как видно из рис. 4, толщина ЭФ нитробензола на металле при тех же температурах в 5–6 раз выше, чем на кварце.

Здесь уместно остановиться на вопросе о происхождении АЦ, приводящих к адсорбции молекул типа нитробензола на металлических подложках. Так, вплоть до настоящего времени в литературе отсутствуют сколько-нибудь определенные сведения о физико-химической природе и структуре таких АЦ. Фактически, этот вопрос пока можно обсуждать лишь с самых общих позиций, например, исходя из представлений о существовании на реальной поверхности металла окисной пленки [24] (и вдобавок, возможно, более или менее заметного гидроксильного покрова [36]). Это могло бы означать, что в реальных условиях мы, по сути, изучаем свойства приграничной фазы системы нитробензол/оксид металла, а для исследования системы нитробензол/металл следовало бы подвергнуть поверхность металлического адсорбента специальной обработке. Поэтому в настоящей работе мы даем интерпретацию экспериментальных данных в модели, отражающей специфику материала на уровне величин, допускающих непосредственное измерение (плотность АЦ, энергии связи молекул в олигомере, адсорбционные характеристики подложки). В этой связи следует обратить внимание на факт определенной „универсальности“, позволяющей уложить экспериментальные данные для нитробензола на подложках из никрома и стали, по сути, на одну кривую (рис. 4). Этот результат является естественным следствием того, что значения  $n_0$  (а потому, возможно, и  $n_a$ ) для никеля и железа оказываются близкими. С другой стороны, в обоих случаях функция  $x(T) \ll 1$  в формуле (7), так что значения функции  $L(T)$  в температурном интервале на рис. 4 мало различаются для систем нитробензол/сталь и нитробензол/никром.

Стоит также заметить, что для системы  $n$ -алкан/металл вне температурной области перегретого кристалла толщина ЭФ также весьма значительна ( $\sim 1 \mu\text{m}$ , [11,12]), прежде всего, ввиду большого размера молекул алканов (так, для гексадекана  $l_0 = 21 \text{ \AA}$ ). На рис. 4 также приведены и расчеты  $L(T)$  по формуле (3) для области „перегретого“ кристалла нитробензола. Из сравнения с рис. 2 и формулой (3) видно, что за счет

более высоких значений  $n_a$  на металлической подложке толщина „перегретого“ кристалла нитробензола на металле составляет  $L(\Delta T \approx 1 \text{ K}) \approx 335 \text{ nm}$ , что выше, чем на кварце.

#### 4. Обсуждение результатов и выводы

В настоящей работе представлена модель, проливающая свет на природу так называемой эпитропной фазы как квазимакроскопического упорядоченного слоя, располагающегося в жидкости вблизи твердой подложки. При этом способность молекул жидкости к образованию олигомеров, по-видимому, играет решающую роль для самой возможности реализации ЭФ. Хотя непосредственное действие силового поля подложки простирается вглубь жидкости на микроскопические расстояния, сам факт „зацепления“ молекул жидкости на активных центрах подложки при их достаточной поверхностной плотности способен создать упорядочивающий эффект за счет „боковых“ взаимодействий в ансамбле адсорбированных молекул. При этом толщина приповерхностного слоя сильно — через эффективную активационную энергию разрыва межмолекулярных связей — зависит от плотности АЦ, что и приводит, в конечном итоге, к возникновению слоя ЭФ с ориентационным упорядочением молекул внутри него. На примере жидкого нитробензола, граничащего с кварцевой подложкой, на которой путем физико-химической обработки созданы гидроксильные АЦ, удается с помощью оптических методов изучить свойства ЭФ и продемонстрировать количественное согласие между экспериментальными данными и теоретической моделью при реалистических значениях параметров модели. Кроме того, в настоящей работе впервые предложена структурная модель „полимерной“ нити как составляющей ЭФ. При этом в качестве элементарной ячейки подобного квазиодномерного „кристалла“ выступают димеры нитробензола, и приведены примеры таких димеров. В настоящей работе также представлены результаты новых экспериментов по наблюдению ЭФ в системе нитробензол/металл и показано, что путем надлежащего выбора параметров в рамках той же модели удается дать количественную интерпретацию этих экспериментов.

Существенно, что разработанная модель ЭФ может быть распространена и на родственные системы, прежде всего на семейство алканов, которые вблизи границы с твердой подложкой также могут образовывать ЭФ. Ввиду большого разнообразия членов семейства следует ожидать проявления интересных закономерностей в свойствах ЭФ.

Наконец, еще один результат, который может привести к новым важным выводам, касается обсуждаемой в работе приграничной перегретой фазы. Вопрос о возможности реализации перегретого состояния кристалла поднимался неоднократно (см., например, [17–19]), однако вплоть до настоящего времени проблема, по сути,

остается на стадии дискуссии. Продемонстрированная в разд. 1 теоретическая возможность получить перегретую фазу кристалла, стабилизированную адсорбционными силами подложки, представляется перспективной в плане создания квазидвумерных конструкций, способных к перестройке, например, при изменении температуры. Поэтому прецизионное (в области нескольких градусов выше температуры плавления!) изучение квазидвумерных перегретых кристаллов может привести к следствию принципиального характера.

#### Благодарности

Авторы благодарны С.Н. Савину за прояснение химических вопросов, затронутых в настоящей работе.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
- [2] Дерягин Б.В., Алтоиз Б.А., Никитенко И.И. // ДАН СССР. 1988. Т. 300. № 2. С. 377–380.
- [3] Дерягин Б.В., Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А. // Открытия и изобретения. 1991. Вып. 12. С. 1.
- [4] Derjaguin B.V., Altoiz B.A., Nikitenko I.I. // J. Coll. Interf. Sci. 1991. Vol. 145. N 2. P. 441–446.
- [5] Derjaguin B.V., Popovskij Yu.M., Altoiz B.A. // J. Coll. Interf. Sci. 1983. Vol. 96. N 2. P. 492–503.
- [6] Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А. // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. Вып. 6. С. 1177–1179.
- [7] Сайдов Г.В., Амеличев В.А., Поляков Д.И., Юдович М.Е. // ЖФХ. 1986. Т. 60. Вып. 6. С. 1452–1455.
- [8] Derjaguin B.V., Altoiz B.A., Popovskij Yu.M. // J. Coll. Interf. Sci. 1992. Vol. 148. N 1. P. 56–62.
- [9] Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М. Физика приповерхностных слоев. Одесса: Астропринт, 1995. 154 с.
- [10] Веттегрень В.И., Тупицына А.И. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 10. С. 24–28.
- [11] Кириян С.В., Алтоиз Б.А. // Трение и износ. 2010. Т. 31. № 3. С. 312–318.
- [12] Алтоиз Б.А., Бутенко А.Ф., Кириян С.В. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 5–9.
- [13] Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я. Олигомерное состояние вещества. М.: Наука, 2005. 252 с.
- [14] Donaldson D.J., Farrington M.D., Kruus P. // J. Phys. Chem. 1979. Vol. 83. N 24. P. 3130–3135.
- [15] Sigal P., Masciantonio Ph., Fugassi P. // J. Polym. Sci. A1. 1966. Vol. 4. P. 761–769.
- [16] Алтоиз Б.А., Бондарев В.Н., Шатагина Е.А., Кириян С.В. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 7. С. 58–61.
- [17] Уббеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 420 с. [Ubbelohde A.R. Melting and crystal structure. Oxford: Clarendon Press, 1965.]
- [18] Daeges J., Gleiter H., Perepezko J.H. // Phys. Lett. A. 1986. Vol. 119. N 2. P. 79–82.

- [19] *Li K., Li Y.* // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. N 20. P. 4474–4477.
- [20] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [21] *Tsuzuki S., Honda K., Uchimaru T., Mikami M.* // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. P. 124304.
- [22] Справочник химика. М.–Л.: Химия, 1966. Т. 1. 1072 с.
- [23] *Жданов С.П.* // ЖФХ. 1962. Т. 36. С. 2098–2102.
- [24] *Киселев В.Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 400 с.
- [25] *Trotter J.* // Acta Cryst. 1959. Vol. 12. P. 884–888.
- [26] *Boese R., Bläser D., Nussbaumer M., Krygowski T.M.* // Struct. Chem. 1992. Vol. 3. N 5. P. 363–368.
- [27] *Shikata T., Sakai Yu., Watanabe J.* // AIP Adv. 2014. Vol. 4. P. 067130.
- [28] *Меринов Ю.А., Меринова Н.В.* // ЖФХ. 1984. Т. 58. № 3. С. 623–625.
- [29] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. Пер. с англ. М.: Наука, 1978. 792 с. [*Kittel Ch.* Introduction to Solid State Physics. NY: John Wiley& Sons, 1971.]
- [30] *Angell C.A., Sare J.M., Sare E.J.* // J. Phys. Chem. 1978. Vol. 82. P. 2622.
- [31] *Дерягин Б.В., Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М., Шибеева Е.Ю.* // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 6. С. 1392–1396.
- [32] *Altoiz B.A., Popovskij Yu.M., Popovskij A.Yu.* // Mol. Mat. 1995. Vol. 5. P. 113–122.
- [33] *Smith W.V.* // J. Chem. Phys. 1943. Vol. 11. P. 110.
- [34] *Жданов С.П., Киселев А.В.* // ЖФХ. 1957. Т. 31. № 9. С. 2213–2223.
- [35] *Егорова Т.С., Зарифьянц Ю.А., Киселев В.Ф.* // ЖФХ. 1962. Т. 36. С. 1458–1465.
- [36] *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
- [37] *Зайцев В.Н.* Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Харьков: Фолио, 1997. 240 с.