

УДК 538.913

Н.Г. Крылова

науч. сотрудник научно-исследовательской лаборатории
диэлектрической спектроскопии гетерогенных систем
каф. биофизики Белорусского государственного университета
e-mail: krylovang@bsu.by

ФИНСЛЕРОВА ГЕОМЕТРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЯХ

Предложен эффективный потенциал, определяющий суммарный эффект взаимодействия молекул субфазы с молекулами ленгмюровского монослоя. Проведен анализ зависимости потенциальной функции от параметров системы, установлено существование минимума потенциальной энергии при скоростях сжатия монослоя выше некоторой критической величины. Положение и глубина этого минимума меняются с ростом скорости сжатия. На основе анализа процессов гетерогенной нуклеации в монослое предложена специальная параметризация конфигурационного пространства системы, учитывающая распределение по временам релаксации зародышей фаз в процессе фазового перехода жидкость – кристаллическое состояние. Проведена финслерова геометризация электрокапиллярного взаимодействия в монослое, построена метрическая функция полученного финслерова пространства системы, выведены уравнения для геодезических, которые описывают конфигурацию системы в процессе сжатия.

Введение

Технология Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) позволяет формировать двумерные высокоупорядоченные наноразмерные объекты на основе органических амфифильных соединений [1]. Кроме того, эта технология перспективна для создания упорядоченных кластеров неорганических наноматериалов (углеродные нанотрубки, металлические наночастицы и др.) с высокой плотностью упаковки для задач наноэлектроники и нанофотоники [2]. Формирование трехмерных ЛБ-пленок достигается посредством последовательного переноса сжатых до кристаллического состояния двумерных ЛБ-монослоев на твердую подложку. При этом структура доменов сжатых монослоев на поверхности жидкой субфазы сохраняется при их переносе [3].

В этой связи важной является задача моделирования процессов кристаллизации ленгмюровских монослоев, это может обеспечить эффективный выбор параметров формирования ЛБ-монослоев с заданными характеристиками. Настоящая работа посвящена именно такому моделированию.

При сжатии монослоя на поверхности полярной жидкости наблюдается ряд последовательных фазовых переходов из состояния двумерного газа в кристаллическое [1; 4]. Критические значения параметров фазовых переходов и структура сжатых монослоев зависят от свойств амфифильных молекул и параметров водной субфазы (pH , наличие ионов металлов). Чаще всего при теоретическом описании двумерных фазовых переходов используется теория среднего поля Ландау [5], при этом фазовый переход описывается как результат изменения симметрии. Также используются методы молекулярной динамики с полуэмпирическими парными потенциалами [5; 6] (например, потенциал Леннарда-Джонса [7; 8]), описывающими взаимодействие гидрофобных частей молекул.

Однако задача моделирования процессов кристаллизации ленгмюровских монослоев до сих пор остается не решенной полностью, вследствие необходимости учитывать не только сложное взаимодействие амфифильных молекул друг с другом, но и взаимодействие с водной субфазой: а именно, образование водородных связей и двумерных кристаллогидратов, учет изменения структуры прилегающего к поверхности слоя воды под действием амфифильных молекул, наконец, нужно учитывать влияние двой-

ного электрического слоя на термодинамику фазовых переходов [1; 5; 9]. Влияние последнего на формирование ленгмюровских монослоев до сих пор не рассматривалось.

Кроме того, в известных моделях остается нерешенным ряд существенных проблем. Так, не описаны экспериментально наблюдаемые зависимости морфологии доменов фаз [10; 11], вязкости [12], температуры и поверхностного давления [13–15] фазового перехода 2D-жидкость – кристаллическое состояние от скорости сжатия монослоя V . Типичная для фазового перехода 1-го рода зависимость поверхностного натяжения π от площади монослоя S наблюдается не только в условиях квазиравновесного сжатия, но и при некоторых скоростях сжатия далеко от состояния равновесия [13]. Эти эффекты могут возникать как результат зависимости перераспределения плотности электрического заряда на границе раздела фаз от скорости V .

Наиболее сложным при построении микроскопических теорий конденсированных сред является выбор модельных потенциалов межатомных взаимодействий. На практике используются различные эффективные потенциалы взаимодействия между ближайшими атомами, которые подбираются на основе полуэмпирических соображений [16; 17]. Так, при описании монослоев Ленгмюра методами молекулярной динамики обычно используют потенциалы, учитывающие только парные взаимодействия [5]. Однако показано [18; 19], что при моделировании конденсированных состояний для непротиворечивого описания изменения симметрии при фазовых переходах типа упорядочения необходимо учитывать взаимодействия между атомами (как минимум) в одиннадцати координационных сферах. Таким образом, реалистичное описание взаимодействия между молекулами в конденсированных средах должно учитывать большое число частиц, что затрудняет моделирование таких систем методами молекулярной динамики.

На границе раздела фаз (монослой амфифильных молекул – водная среда) возникает разность потенциалов двойного электрически заряженного слоя, который создается распределением электрических зарядов ионизованных гидрофильных групп амфифильных молекул и противоионов в воде. Возникшая разность потенциалов приводит к появлению дополнительного вклада в величину поверхностного натяжения монослоя [20]. Для произвольных двухфазных систем этот вклад, называемый электрокапиллярным эффектом, описан в [20] феноменологически в рамках термодинамики. Учет электрокапиллярности позволяет простым образом ввести в рассмотрение взаимодействие амфифильных молекул с водной субфазой и учесть влияние двойного слоя на формирование ленгмюровских монослоев.

Цель настоящей работы – исследовать динамику фазового перехода жидкость – кристаллическое состояние в процессе сжатия ленгмюровских монослоев под действием электрокапиллярных сил. Для этого предложен эффективный потенциал, определяющий суммарный эффект взаимодействия молекул субфазы с молекулами ленгмюровского монослоя. На основе анализа процессов гетерогенной нуклеации в монослое предложена параметризация конфигурационного пространства системы, которая позволяет учесть распределение времен релаксации в процессе фазового перехода. Проведена финслерова геометризация взаимодействия в монослое, построена метрическая функция полученного финслерова пространства системы, выведены уравнения для геодезических, которые описывают конфигурацию системы в процессе сжатия.

Модельный потенциал

Пусть некоторое количество амфифильных молекул, формирующих ЛБ-монослой, распределено на поверхности жидкой субфазы. Гидрофильные группы амфифильных молекул погружены в электролит, а гидрофобные части находятся снаружи. В воде гидрофильные группы молекул диссоциируют на положительно заряженный ион водорода и отрицательно заряженную гидрофильную группу. При этом молекулы

воды и положительно заряженные ионы электролита ориентируются таким образом, чтобы компенсировать заряд амфифильных молекул, образуя в результате двойной электрический слой толщиной D . Отрицательно заряженная гидрофильная группа и положительно заряженная «шуба» ионов и молекул воды формируют диполь. По поверхности субфазы движется барьер, сжимая монослой амфифильных молекул. Сжатие монослоя приводит к движению отрицательно заряженных молекул относительно положительно заряженной «шубы» ионов и молекул воды. Напряженность электрического поля \vec{E} двойного электрического слоя будет направлена под некоторым углом α к нормали плоскости монослоя, что создает дополнительную радиальную компоненту силы, действующую против направления движения сжимающего барьера. Тогда поверхностная энергия монослоя будет изменяться при сжатии монослоя.

Используя подход, предложенный в [21], на основе детального рассмотрения вышесказанного построено следующее приближенное выражение для плотности эффективной потенциальной энергии поверхностного натяжения U в произвольной точке монослоя с координатами (r, t) в виде

$$U(\dot{r}, r, t; V) = -p \left[P_1 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{2}{3}(Vt)^5 \left(6 - \frac{Vt}{r} \right) Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] - \frac{V}{\dot{r}} \left(P_2 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{3}(Vt)^5 Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right) \right], \quad (1)$$

где используются обозначения:

$$P_1 = -\frac{3}{4}r^5 + (Vt)r^4 + \frac{3}{4}(Vt)^2r^3 + \frac{5}{6}(Vt)^3r^2 + \frac{11}{6}(Vt)^4r - \frac{1}{3}(Vt)^5,$$

$$P_2 = r^5 + \frac{1}{2}(Vt)r^4 + \frac{1}{3}(Vt)^2r^3 + \frac{1}{3}(Vt)^3r^2 + \frac{2}{3}(Vt)^4r,$$

V – скорость сжатия монослоя; p – параметр, определяемый составом субфазы, структурой амфифильных молекул и начальной плотностью монослоя; Ei – интегральная показательная функция вида

$$Ei(z) \stackrel{def}{=} - \int_{-z}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx, \quad z = \frac{2Vt}{r}.$$

На рисунке 1 представлены графики зависимости эффективной потенциальной функции от переменной r в разные моменты времени t (а–г), для различных значений скорости V сжатия монослоя (д–и) и при разных скоростях частиц монослоя \dot{r} (к–н). Как видно из рисунка 1 (а–г), потенциал изменяется со временем таким образом, что появляется выраженный локальный минимум при некотором значении $r = r_{\min}$. Так как наличие минимума энергии определяет устойчивое положение молекул монослоя, то можно полагать, что потенциал вида (1) моделирует появление локальных структур (доменов кристаллической фазы) в монослое в процессе сжатия.

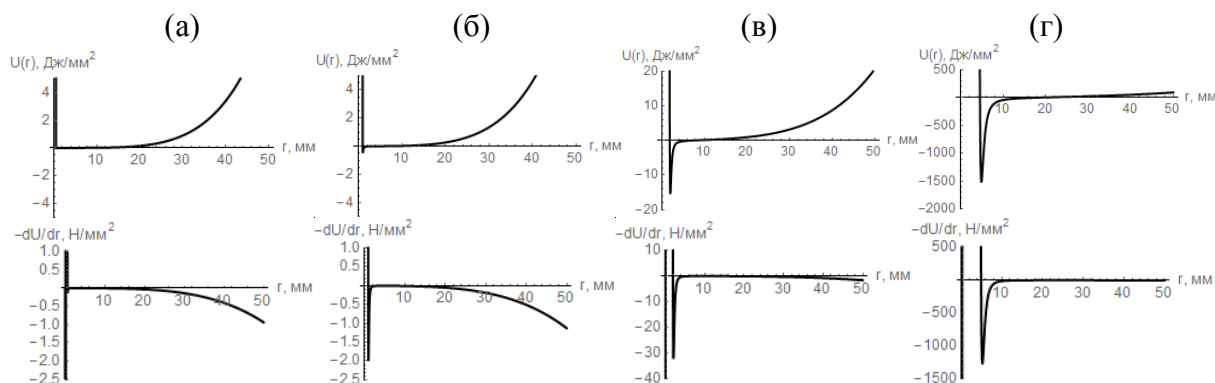
При увеличении r , что соответствует приближению к границе монослоя, потенциал монотонно растет, а сила выходит на некоторое постоянное значение при достаточных временах сжатия.

Как видно из рисунка 2 (а, б), величина r_{\min} линейно возрастает, а глубина минимума $U_{\min}(t)$ монотонно убывает при сжатии монослоя. Это можно интерпретировать как увеличение области (домена) структурированного состояния монослоя в процессе сжатия.

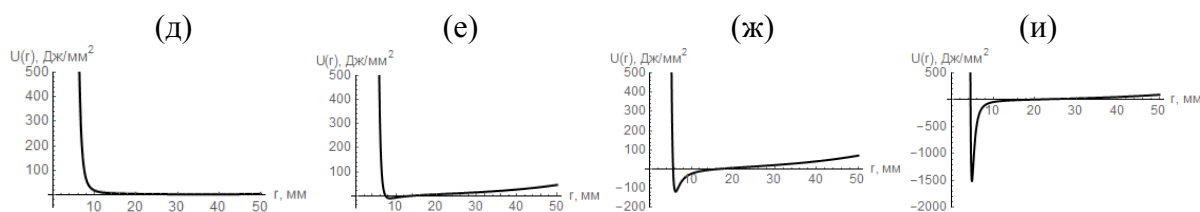
На рисунке 1 (д–н) представлено поведение потенциальной функции $U(r)$ в зависимости от V и \dot{r} при фиксированной степени сжатия монослоя ($Vt = const$).

Отмечаем, что наличие минимума потенциальной энергии и его глубина зависят от скорости сжатия монослоя и скорости движения молекул.

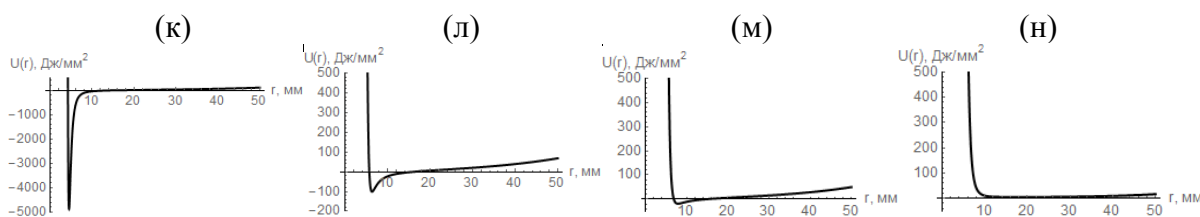
Анализ зависимости потенциальной функции $U(\dot{r}, r, t; V)$ от скорости сжатия показал, что возникновение структурированного состояния (появление локального минимума функции $U(r)$) возможно только при скоростях сжатия V выше и \dot{r} ниже некоторых критических значений (рисунок 1). Это означает, что электрокапиллярный вклад в процесс структуризации лентгмюровского монослоя играет роль в условиях достаточно высоких скоростей сжатия.



Фиксируем $\dot{r} = 0,11$ мм/с, $V = 1$ мм/с; $t = 5$ (а), 10 (б), 20 (в), 50 (г).



Фиксируем $\dot{r} = 0,11$ мм/с, $Vt = 50$ мм; $V = 0,1$ (д), 0,5 (е), 0,75 (ж), 1 мм/с (и).



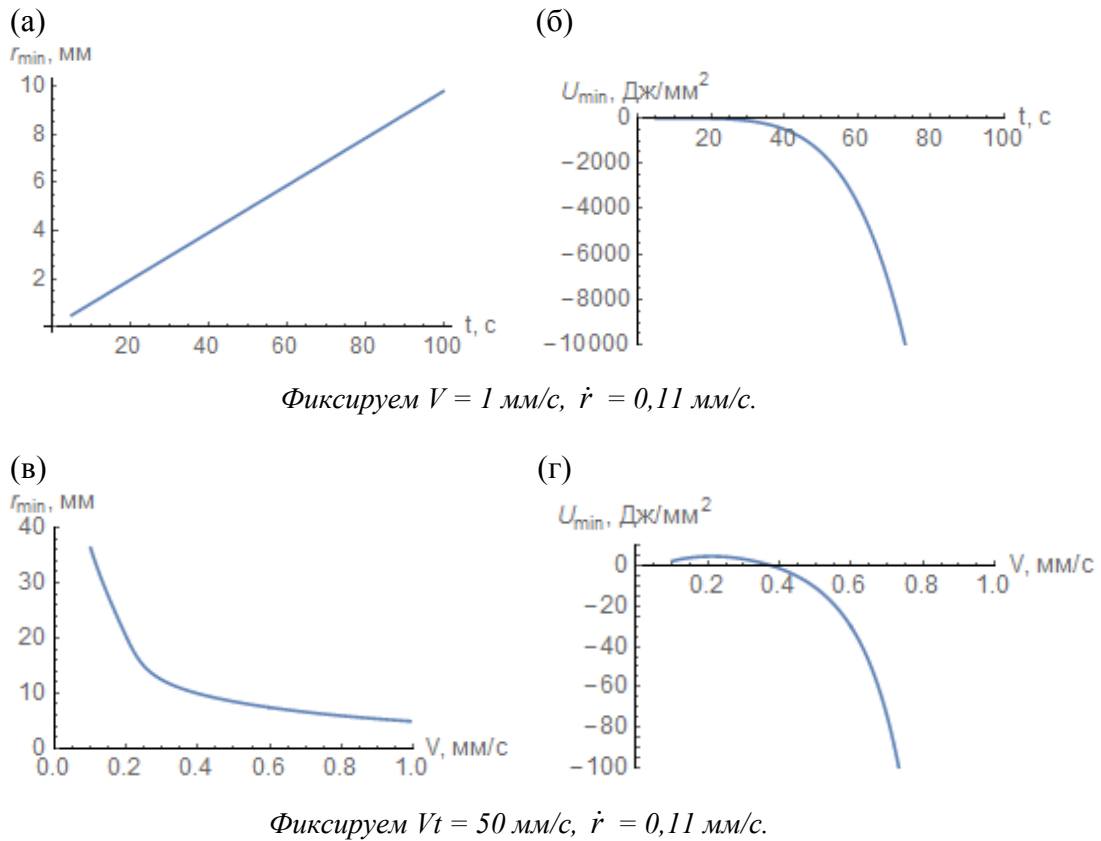
Фиксируем $V = 1$ мм/с, $Vt = 50$ мм; $\dot{r} = 0,1$ (к), 0,15 (л), 0,2 (м), 0,5 мм/с (н).

Значения параметров: $q\eta_0 = 0,3$ Кл/м², $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$, $R_0 = 1$ м, $k = 0,1$ м⁻².

Рисунок 1. – Зависимость потенциальной энергии $U(\dot{r}, r, t)$ и силы $\frac{\partial U}{\partial r}$ от r

Как видно из рисунка 2 (в–г), повышение скорости сжатия приводит к резкому углублению минимума потенциальной энергии при скоростях выше 0,3 мм/с.

Анализ зависимостей на рисунке 1 (д–и) и рисунке 2 (в) позволяет сделать вывод, что с ростом V происходит сужение потенциального минимума, и вероятность образования доменов кристаллической фазы вблизи r_{\min} должна значительно возрастать с ростом V .



Значения параметров: $q n_0 = 0.3 \text{ Кл/м}^2$, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$, $R_0 = 1 \text{ м}$, $k = 0,1 \text{ м}^{-2}$.

Рисунок 2. – Зависимость положения r_{\min} (а, в) и величины $U|_{r=r_{\min}}$ (б, г) минимума потенциальной энергии от t и V

Качественное рассмотрение

Чтобы в дальнейшем перейти от полученного потенциала к геометро-термодинамической модели сжатого монослоя, сначала рассмотрим процессы нуклеации в структурирующихся монослоях качественно. Из-за наличия двойного электрически-заряженного слоя на границе воздух – вода нужно рассматривать формирование структуры ленгмюровских монологов не из отдельных молекул поверхностно-активных соединений, а из гидратных комплексов этих молекул. Известно, что в процессе формирования двумерных кристаллических фаз степень гидратации гидрофильных групп снижается, а избыток воды (субфазы) будет выбрасываться из сжатого монослоя [22]. Экспериментально это регистрируется как появление капель воды на поверхности алкильных цепей амфифильных молекул; эффект зависит от скорости сжатия монослоя. В процессе сжатия гидрофобные части амфифильных молекул постепенно выталкиваются с поверхности субфазы, в то время как гидрофильные группы переориентируются [23; 24]. Процесс структуризации монослоя можно рассматривать как распад гидратных комплексов и выброс амфифильных молекул с поверхности субфазы, сопровождающийся разделением фаз на собственно сжатый монослой (монослой Ленгмюра – Блуджетт (ЛБ)) и поверхность субфазы. При этом процесс структуризации в ленгмюровских монослоях между растянутой жидкостью и кристаллическими фазами представляет собой эволюцию распада/образования гидратных комплексов. Такие гидратные комплексы можно рассматривать как элементарные зародыши (фазовые элементы) жидкой фа-

зы, а амфифильные молекулы в свободном состоянии (когда молекулы вытолкнуты из субфазы) – как элементарные зародыши кристаллической фазы.

Дальше будем использовать стандартную терминологию из теории фазовых переходов [25]. В определенной области температуры и давления две фазы сосуществуют равновесно. При этом вещество может оставаться однородным и сохранять свойства исходной фазы. Такое состояние вещества является метастабильным [26]. При быстрых фазовых переходах, когда происходят значительные отклонения системы от условия равновесия, одна из фаз оказывается в метастабильном состоянии. В этом смысле метастабильные состояния неизбежно сопровождают фазовые переходы. Так как метастабильное состояние всегда характеризуется некоторым временем жизни, наличие метастабильной фазы вносит в рассмотрение фактор времени, отсутствующий в термодинамике [26]. Метастабильное состояние эволюционирует к равновесному через образование и рост зародышей новой фазы. В настоящий момент процессы первичной однородной нуклеации (классическая теория нуклеации Беккера – Деринга – Зельдовича [27; 28]), а также последующий рост зародышей (в английской литературе «late Ostwald ripening stage» [28]) достаточно хорошо изучены. В то же время эволюция системы от первичной нуклеации к фазе роста зародышей описана плохо. В частности, предпринимаются попытки решения этой проблемы в рамках методов среднего поля. При этом экспериментальные данные указывают на существенную роль межчастичных взаимодействий и пространственного расположения частиц [29; 30]. Поэтому модели фазовых переходов должны учитывать эти эффекты.

В данной работе микроскопическая теория структуризации описывается как релаксация метастабильного состояния растянутой жидкости к равновесному (стабильному) кристаллическому состоянию. В классической теории нуклеации критическая энергия образования зародыша в трехмерной фазе определяется двумя факторами: определяющим образование зародыша объемным членом и поверхностным членом, который способствует его распаду. Минимизация свободной энергии межфазной границы приводит к тому, что зародыши фаз с размером выше критического растут, в то время как зародыши меньше критического размера распадаются. Вместо параметра – размер зародыша фаз, будем оперировать понятием времени релаксации гидратного комплекса. Чем больше размер гидратного комплекса, тем больше должно быть время его релаксации. При этом каждый гидратный комплекс характеризуется своим временем релаксации.

Удобно время релаксации зародыша критического размера τ_c выбрать как единицу измерения времен релаксации, т.е. ниже будем пользоваться безразмерным параметром релаксации $\tau_i/\tau_c \rightarrow \tau_i$. Определим эволюционный параметр s следующим соотношением: $\tau_i = \Delta t_i/\Delta s$. Эволюция системы в пределе бесконечного числа времен релаксации может быть описана дифференциальным соотношением (во избежание путаницы дальше вместо безразмерного τ_i будем пользоваться величиной ξ):

$$\dot{\xi} = \frac{dt}{ds}. \quad (2)$$

Переход системы из метастабильного в стабильное состояние характеризуется сужением распределения ξ времен релаксации [31], и по завершению фазового перехода (в стабильной стадии) времена релаксации возможных зародышей должны стремиться к нулю. Другими словами, это означает отсутствие гидратных комплексов в кристаллическом состоянии.

Фазовое пространство макроскопической системы складывается из фазовых элементов и описывается 2-мерными координатами и импульсами. В литературе присутст-

вуют две теории: гомогенная и гетерогенная нуклеации [32]. В теории гомогенной нуклеации считается, что все зародыши образуются мгновенно и эволюционируют одинаково; при этом время t выступает как эволюционный параметр системы. Статистическое распределение макроскопической системы с гомогенной нуклеацией, имеющей N зародышей фазы, определяется функцией распределения $p(\vec{r}_1, \vec{r}_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2; \dots; \vec{r}_N, \vec{r}_N; t)$.

В настоящей работе мы придерживаемся теории гетерогенной нуклеации, в которой предполагается, что при изучении этапа эволюции системы от первичной нуклеации к фазе роста зародышей необходимо рассматривать образование/распад зародышей во всем диапазоне времен. В этом случае статистическое распределение макроскопической системы должно учитывать моменты образования t_i и времена релаксации τ_i зародышей, и функция распределения зависит от большего числа переменных: $p(\vec{r}_1, \vec{r}_1, t_1, \tau_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2, t_2, \tau_2; \dots; \vec{r}_N, \vec{r}_N, t_N, \tau_N)$. В макроскопической системе, когда N велико ($N \rightarrow \infty$), можно перейти к непрерывному пределу $p(\vec{r}(s), \vec{r}(s), t(s), \tau(s))$ и с учетом параметризации времен релаксации (2) функцию распределения можно параметризовать так: $p(\vec{r}(s), \vec{r}(s), t(s), \dot{\xi}(s))$.

Таким образом, смысл введенной параметризации (2) состоит в том, что новый эволюционный параметр s определяет число образованных (без вычитания распавшихся) фазовых элементов макроскопической системы. Условие (2) подразумевает, что в системе за время Δt может возникать либо большое количество малых фазовых элементов (которые быстро распадаются), либо меньшее количество долгоживущих, рост которых будет приводить к формированию новой фазы. Таким образом, в пределе сплошной среды точка в фазовом пространстве $\{\vec{r}, \vec{r}, t, \dot{\xi}\}$ определяет расширенное конфигурационное пространство M_C , а переход от микро- к макро-состоянию системы описывается с помощью параметризации (2). Известно, что в процессах фазового перехода для реальных систем отсутствуют выделенные пространственно-временные масштабы (вследствие их самоподобия) [33], и введенная параметризация (2) согласуется с этим свойством.

Лагранжев формализм

Динамику каждого фазового элемента можно рассматривать в рамках лагранжева формализма. Из физических соображений понятно, что с ростом плотности монослоя $n(r, t)$ будет возрастать вероятность распада гидратного комплекса с образованием зародыша кристаллической фазы. Обозначим через n_c плотность элемента кристаллической фазы в критическом состоянии (в момент фазового перехода), а через a_s^2 – площадь зародыша кристаллической фазы. Как было сказано выше, зародыши фаз выше критического размера растут, в то время как зародыши меньше критического размера распадаются. Можно записать следующее соотношение:

$$a_s^2 = a_c^2 \dot{\xi}, \quad \dot{\xi} > 0, \quad (3)$$

где a_c – критический размер зародыша кристаллической фазы. При $\dot{\xi} = 1$ образовавшийся зародыш имеет критический размер и система находится в квазистационарном состоянии. При $\dot{\xi} > 1$ и $\dot{\xi} < 1$ зародыш фаз растет и распадается, соответственно. Поскольку в фазовом элементе кристаллического состояния плотность всегда равна n_c ,

то масса зародыша равна $M_s = m n_c a_s^2 = m n_c a_c^2 \dot{\xi}$. Тогда динамика зародышей кристаллической фазы определяется функцией Лагранжа:

$$L_S(t, r, \dot{r}, \dot{\varphi}) = \frac{M_s}{2} \dot{r}^2 + \frac{M_s r^2}{2} \dot{\varphi}^2 - \frac{U(\dot{r}, r, t)}{n_c} \dot{\xi}. \quad (4)$$

После учета выражения для потенциальной энергии (1) из (4) получаем

$$L_S = m a_c^2 n_c \frac{\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2}{2} \dot{\xi} + \frac{p}{n_c} \dot{\xi} \times \\ \times \left(P_1 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{2}{3} (Vt)^5 \left(6 - \frac{Vt}{r} \right) Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] - \frac{V}{\dot{r}} \left[P_2 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{3} (Vt)^5 Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right] \right). \quad (5)$$

Как отмечалось выше, при переходе от динамики отдельных фазовых элементов к макроскопической системе необходимо учитывать эволюцию функции распределения времен релаксации для отдельных зародышей фаз, и это достигается применением следующей параметризации:

$$t \rightarrow t(s), \quad \vec{r}(t) \rightarrow \vec{r}(t(s)), \quad \dot{\xi} \equiv \frac{dt}{ds}, \quad \vec{r}' = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{d\vec{r}}{ds} \frac{ds}{dt} = \frac{\vec{r}'}{\dot{\xi}} \quad (6)$$

Следует отметить, что в \vec{r}' штрих указывает на то, что производная берется не по времени, а по новому эволюционному параметру s . При этом время t перестает быть параметром системы и является независимой координатой. При такой параметризации лагранжиан (6) принимает вид:

$$L_S = m a_c^2 n_c \frac{\dot{r}'^2 + r'^2 \dot{\varphi}'^2}{2 \dot{\xi}} + \frac{p}{n_c} \dot{\xi} \times \\ \times \left(P_1 e^{\frac{2Vt}{r'}} - \frac{2}{3} (Vt)^5 \left(6 - \frac{Vt}{r'} \right) Ei \left[\frac{2Vt}{r'} \right] - \dot{\xi} \frac{V}{\dot{r}'} \left[P_2 e^{\frac{2Vt}{r'}} - \frac{4}{3} (Vt)^5 Ei \left[\frac{2Vt}{r'} \right] \right] \right). \quad (7)$$

В дальнейшем для упрощения штрихи опускаем, т.е. символ точки будет обозначать производную по параметру s .

Финслерова геометризация взаимодействия

В математической литературе уже много лет существует многообещающее обобщение для стандартного физического лагранжева формализма, оно основано на геометрическом подходе Финслера – Лагранжа [34–36]. При этом свойства физических систем могут исследоваться на основе применения обобщенного финслерова геометрического аппарата: связностей, кривизн и др. [37]. При геометризации электрокапиллярного взаимодействия будем придерживаться изложенного в [36] подхода. Используем обозначения $x^j = (t, r, \varphi)$ и $y^j = (\dot{\xi}, \dot{r}, \dot{\varphi})$. Финслеров интервал между двумя близкими событиями (в математической литературе чаще используется понятие квадрат метрической функции F^2) определяется формулой

$$F^2 = g_{\mu\nu}(x, y) dx^\mu dx^\nu, \quad (8)$$

где метрический тензор $g_{\mu\nu}$ зависит от координат x и скоростей y . Основным требованием к геометризации взаимодействия является то, что траектории частиц в обычном

пространстве под действием внешних сил должны в определенном смысле соответствовать геодезическим в эффективном пространстве [38]. Так как геодезические по определению являются экстремальными кривыми, а траектории частиц определяются из требования экстремальности действия S , то квадрат метрической функции F^2 выбирается пропорциональным дифференциалу действия dS [36] таким образом:

$$dS = L \dot{\xi} ds. \quad (9)$$

Локальный метрический тензор g_{ij} 3-мерного финслерова пространства задается формулой [37]

$$g_{ij}(x^k, y^k) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F^2}{\partial y^i \partial y^j}, \quad (10)$$

где F^2 определено выражением

$$F^2 = \Lambda^2 \dot{\xi}^2 - \frac{dS}{ds} = \Lambda^2 \dot{\xi}^2 - L(t(s)) \dot{\xi}. \quad (11)$$

Параметр Λ^2 имеет размерность энергии. Дополнительное слагаемое $\Lambda^2 \dot{\xi}^2$ в (11) вводится для того, чтобы функция F^2 была положительно определенной и однородной функцией второго порядка по переменной y^i (используем терминологию из [37]).

Подставляя лагранжиан L_S (7) для кристаллической фазы в формулу (11), получаем выражение для F^2 :

$$F^2 = A \frac{\dot{\xi}^3}{\dot{r}} + B \dot{\xi}^2 - C \frac{(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2)}{2}, \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} B &= \Lambda^2 - \tilde{p} \left(P_1 e^{\frac{2Vt}{r'}} - \frac{2}{3} (Vt)^5 \left(6 - \frac{Vt}{r} \right) Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right), \\ A &= \tilde{p} V \left(P_2 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{3} (Vt)^5 Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right), \quad C = ma_c^2 n_c, \quad \tilde{p} = \frac{p}{n_c}; \end{aligned} \quad (13)$$

напоминаем, что $\dot{\xi}$, \dot{r} , $\dot{\varphi}$ являются производными по параметру s . Вычисления дают явное представление для метрического тезора (пусть $i, j = t, r, \varphi$):

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} 3A \frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} + B & -\frac{3}{2} A \left(\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} \right)^2 & 0 \\ -\frac{3}{2} A \left(\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} \right)^2 & A \left(\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} \right)^3 - \frac{C}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{C}{2} r^2 \end{pmatrix}, \quad (14)$$

где A и B зависят только от x^i . Так как метрический тензор $g_{ij}(x^k, y^k)$ зависит не только от координат x^k , но и от скоростей y^k , то пространство M_C является финслеровым [37].

Пространство называется финслеровым, если его метрическая функция $F(x^i, y^i)$ удовлетворяет двум условиям:

- 1) $F(x^i, y^i) \geq 0$ для любых (x^i, y^i) , и $F(x^i, y^i) = 0$, только если $y^i = 0$;
- 2) $F(x^i, y^i)$ является однородной функцией первого порядка по y^i :
 $F(x^i, \lambda y^i) = \lambda F(x^i, y^i)$.

Непосредственно убеждаемся, что функция $F(x^i, y^i)$ (12) является однородной функцией первого порядка по переменной y^i :

$$F(\lambda \vec{r}, \lambda \dot{\xi}) = \sqrt{A \frac{(\lambda \dot{\xi})^3}{(\lambda \dot{r})} + B(\lambda \dot{\xi})^2 - C \frac{((\lambda \dot{r})^2 + r^2(\lambda \dot{\phi})^2)}{2c^2}} = \lambda F(\vec{r}, \dot{\xi}).$$

Покажем, что при выборе метрической функции F^2 согласно (12) геодезические $\vec{r}(t(s))$ в финслеровом пространстве, если потребовать выполнение равенства $\dot{\xi} = 1$, будут совпадать с решениями уравнений Эйлера – Лагранжа для системы с лагранжианом (5).

Геодезические в финслеровом пространстве определяются уравнением [39]

$$\frac{d}{ds} \frac{\partial F^2}{\partial y^i} - \frac{\partial F^2}{\partial x^i} = 0; \quad (15)$$

с учетом явного выражения для F^2 (12) очевидно, что при $\dot{\xi} = 1$ уравнения (15) совпадают с уравнениями Эйлера – Лагранжа. Напомним, что уравнения движения для лагранжиана (5) дают траектории отдельных фазовых элементов. Лагранжиан для макроскопической системы (7) и соответствующая финслерова функция (12) определяют динамику, а отвечающие уравнениям (15) геодезические описывают конфигурацию рассматриваемой системы. Из соотношения (3), определяющего размер зародышей фазы, следует, что при условии $\dot{\xi} = 1$ образуются зародыши кристаллической фазы только критического размера. В то же время все фазовые элементы не отличимы друг от друга, и поэтому достаточно лагранжиана для произвольного i -ого фазового элемента (5), чтобы описать конфигурацию макроскопической системы.

Уравнения для геодезических (15) формулируются с использованием символов Кристоффеля в финслеровом пространстве и имеют вид:

$$\frac{dy^i}{ds} + \Gamma^i_{jk} y^j y^k = 0,$$

где

$$\Gamma^i_{jk} = \frac{1}{2} g^{il} \left(\frac{\partial g_{kl}}{\partial x^j} + \frac{\partial g_{lj}}{\partial x^k} - \frac{\partial g_{jk}}{\partial x^l} \right) - g^{il} (C_{kml} N_j^m + C_{jml} N_k^m - C_{jkm} N_l^m).$$

Здесь $C_{ijk} := \frac{1}{2} \frac{\partial g_{ij}}{\partial y^k}$ – тензор Картана и $N_j^i := y^k \Gamma_{kj}^i$ – компоненты нелинейной связности [34; 35; 37]. Если ввести специальное обозначение для величины

$$G^i := \frac{1}{2} N_j^i y^j,$$

то уравнения для геодезических записываются так:

$$\frac{dy^i}{ds} + 2G^i = 0, \quad G^i = \frac{1}{4} g^{il} \left\{ 2 \frac{\partial g_{jl}}{\partial x^k} - \frac{\partial g_{jk}}{\partial x^l} \right\} y^j y^k.$$

Для метрики (12) имеем следующий явный вид для G^i :

$$\begin{aligned} G^1 &= \frac{A}{4\Delta_2} \left[\frac{1}{2} A_t \frac{\dot{\xi}^6}{\dot{r}^4} + B_t \frac{\dot{\xi}^5}{\dot{r}^3} + \frac{1}{2} B_r \frac{\dot{\xi}^4}{\dot{r}^2} + \frac{3}{2} Cr \frac{\dot{\xi}^2 \dot{\phi}^2}{\dot{r}^2} \right] - \frac{C}{8\Delta_2} \left[2A_t \frac{\dot{\xi}^3}{\dot{r}} + B_t \dot{\xi}^2 + 3A_r \dot{\xi}^2 + 2B_r \dot{\xi} \dot{r} \right], \\ G^2 &= \frac{3}{4} \frac{A}{\Delta_2} \left[-\frac{1}{2} A_r \frac{\dot{\xi}^4}{\dot{r}^2} + \frac{1}{2} B_t \frac{\dot{\xi}^4}{\dot{r}^2} + Cr \frac{\dot{\xi} \dot{\phi}^2}{\dot{r}} \right] - \frac{B}{4\Delta_2} \left[A_t \frac{\dot{\xi}^4}{\dot{r}^2} + 2A_r \frac{\dot{\xi}^3}{\dot{r}} + B_r \dot{\xi}^2 - Cr \dot{\phi}^2 \right], \\ G^3 &= \frac{1}{r} \dot{r} \dot{\phi}, \end{aligned} \quad (16)$$

где использованы обозначения:

$$\Delta_2 = \frac{3A^2}{4} \left(\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} \right)^4 + AB \left(\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} \right)^3 - \frac{3AC}{2} \frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} - \frac{BC}{2}, \quad A_t = \frac{\partial A}{\partial t}, A_r = \frac{\partial A}{\partial r}, B_t = \frac{\partial B}{\partial t}, B_r = \frac{\partial B}{\partial r}.$$

Дальнейший численный анализ полученных уравнений в финслеровом пространстве будет выполнен в отдельной работе.

Заклучение

Предложено эффективное потенциальное поле, которое определяет суммарное взаимодействие молекул субфазы с молекулами лэнгмюровского монослоя в условиях сжатия. Установлено наличие минимума потенциальной энергии, что должно приводить к появлению некоторой локальной структуры в монослое.

Анализ зависимостей потенциальной функции от параметров системы показывает, что минимум потенциальной энергии возникает только при достижении некоторого критического значения скорости сжатия; положение и глубина минимума меняются с ростом скорости сжатия.

Предложена специальная параметризация конфигурационного пространства системы и соответствующего лагранжиана для описания эволюции фазового перехода жидкость – кристаллическое состояние в монослое под действием электрокапиллярных сил. Проведена геометризация взаимодействия в монослое, построена финслерова метрическая функция, выведены уравнения для геодезических, которые описывают конфигурацию системы в процессе сжатия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Möhwald, H. From Langmuir monolayers to multilayer films / H. Möhwald, G. Brezesinski // Langmuir. – 2016. – Vol. 32. – P. 10445–10458.
2. Acharya, S. Soft Langmuir – Blodgett technique for hard nanomaterials / S. Acharya, J. P. Hill, K. Ariga // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 2959–2981.
3. Microscopically observed preparation of Langmuir-Blodgett films / M. Lösche [et al.] // Thin Solid Films. – 1984. – Vol. 117. – P. 269–280.
4. Блинов, Л. М. Лэнгмюровские пленки / Л. М. Блинов // Успехи физ. наук. – 1988. – Т. 155, № 3. – С. 443–480.
5. Kaganer, V. M. Structure and phase transitions in Langmuir monolayers / V. M. Kaganer, H. Möhwald, P. Dutta // Rev. Mod. Phys. – 1999. – Vol. 71, № 3. – P. 779–819.

6. O'Connor, E. Discontinuous molecular dynamics studies of model Langmuir monolayers / E. O'Connor // This Thesis is Approved. – Canada : University of Prince Edward Island, 2006. – 110 p.
7. Проценко, С. П. Молекулярно-динамическое моделирование метастабильных фазовых состояний. Термодинамические свойства леннард-джонсовской системы / С. П. Проценко, В. Г. Байдаков, З. Р. Козлова // Вестн. УГАТУ. – 2014. – Т. 18, № 1. – С. 214–223.
8. Karaborni, S. Molecular dynamics simulations of Langmuir monolayers: A study of structure and thermodynamics / S. Karaborni, S. Toxvaerd // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 96 (7). – P. 5505–5515.
9. Structures and phase transitions in Langmuir monolayers / D. Andelman [et al.] // Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers / Ed. W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux. – New York : Springer, 1994. – P. 559–602.
10. Nandi, N. Anomalous temperature dependence of domain shape in Langmuir monolayers: Role of dipolar interaction / N. Nandi, D. Vollhardt // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 18793–18795.
11. Gehlert, U. Nonequilibrium structures in 1-Monopalmitoyl-rac-glycerol monolayers / U. Gehlert, D. Vollhardt // Langmuir. – 1997. – Vol. 13. – P. 277–282.
12. Lopez, J. M. Influence of coexisting phases on the surface dilatational viscosity of Langmuir monolayers / J. M. Lopez, M. J. Vogel, A. H. Hirska // Phys. Rev. E. – 2004. – Vol. 70. – P. 056308.
13. Grushevskii, V. V. The thermodynamics of phase states in Langmuir – Blodgett monolayers / V. V. Grushevskii, H. V. Krylova // Low-dimensional systems. – Grodno : University, 2005. – P. 30–36.
14. Modeling of the behavior and statistical analysis of compressibility in the process of Langmuir monolayer structurization / H. V. Grushevskaya [et al.] // J. Phys. CS. – 2015. – Vol. 643.
15. Domain-growth kinetic origin of nonhorizontal phase coexistence plateaux in Langmuir monolayers: Compression rigidity of a raft-like lipid distribution / L. R. Arriaga [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114. – P. 4509–4520.
16. Erkoç, S. Empirical potential energy functions used in the simulations of materials properties / S. Erkoç // Annual reviews of computational physics V / Ed. D. Stauffer. – Singapore : World Scientific, 2001.
17. Жарков, В. Н. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах / В. Н. Жарков, В. А. Калинин. – М. : Наука, 1968.
18. Гуфан, А. Ю. Теория микроструктуры неупорядоченных твердых растворов $AA'BO_3$ и $ABV'O_3$ со структурой перовскита / А. Ю. Гуфан // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – С. 445–451.
19. Модели трехчастичных взаимодействий и теория нелинейных деформаций кристаллов / А. Ю. Гуфан [и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 4. – С. 770–781.
20. Ландау, Л. Д. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1976. – С. 142–143.
21. Multiple-relaxation-time Finsler-Lagrange dynamics in a compressed Langmuir monolayer / V. Balan [et al.] // Int. J. Nonlin. Phenom. in Complex Sys. – 2016. – Vol. 19, № 3. – P. 223–253.
22. Ramos, S. Langmuir monolayers of C17, C19, and C21 fatty acids: textures, phase transitions and localized oscillations / S. Ramos, R. Castillo // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110. – P. 7021–7030.
23. Grushevskaya, H. V. Kinetic theory of phase foliation at formation of Langmuir – Blodgett monolayers / H. V. Grushevskaya, G. Krylov, V. V. Hrushevsky // Int. J. Nonlin. Phenom. in Complex Sys. – 2004. – Vol. 7. – P. 17–33.

24. Langmuir monolayers composed of single and double tail sulfobetaine lipids / G. Hazell [et al.] // J. Colloid and Interface Sci. – 2016. – Vol. 474. – P. 190–198.
25. Ландау, Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1976. – С. 486–580.
26. Бражкин, В. В. Метастабильные фазы, фазовые превращения и фазовые диаграммы в физике и химии / В. В. Бражкин // Успехи физ. наук. – 2006. – Т. 176, № 7. – С. 745–750.
27. Анисимов, М. П. Нуклеация: теория и эксперимент / М. П. Анисимов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72 (7). – С. 664–705.
28. Slezov, V. V. Kinetics of first-order phase transitions / V. V. Slezov. – Weinheim : Wiley-VCH, 2009.
29. Sagui, C. Nucleation and growth: Decay of a metastable state / C. Sagui, D. S. O’Gorman, M. Grant // Phys. Rev. E. – 1997. – Vol. 56. – P. R21–R24.
30. Phase nucleation in curved space / L. R. Gomez [et al.] // Nature Comm. – 2015. – Vol. 6. – P. 6856.
31. Немилов, С. В. Оптическое материаловедение: физическая химия стекла / С. В. Немилов. – СПб : СПбГУ ИТМО, 2009.
32. Куни, Ф. М. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара / Ф. М. Куни, А. К. Щекин, А. П. Гринин // Успехи физ. наук. – 2001. – Т. 171, № 4. – С. 345–385.
33. Гиттерман, М. Фазовые превращения. Краткое изложение и современные приложения / М. Гиттерман, В. Хэлперн. – М. ; Ижевск : Ин-т компьютер. исслед., 2006. – С. 18.
34. Lagrange and Finsler geometry: Application to physics and biology / Eds. P. L. Antonelli, R. Miron. – Springer, 1996.
35. Balan, V. Jet single-time Lagrange geometry and its application / V. Balan, M. Neagu. – Wiley, 2011.
36. Гарасько, Г. И. Начала финслеровой геометрии для физиков / Г. И. Гарасько. – М. : ТЕТРУ, 2009.
37. Bao, D. An introduction to Riemann – Finsler geometry / D. Bao, S. S. Chern, Z. Shen. – Berlin : Springer, 2000.
38. Владимиров, Ю. С. Геометрофизика / Ю. С. Владимиров. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.
39. Muzsnay, Z. The Euler – Lagrange PDE and Finsler metrizableblity / Z. Muzsnay // Houston J. Math. – 2006. – Vol. 32. – P. 1–20.

Автор выражает благодарность В.М. Редькову и Г.В Грушевской за интерес к работе и полезные советы.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 29.08.2017

Krylova N.G. Finsler Geometrization of Electrocapillary Interaction in Langmuir Monolayers

In the paper we propose an effective potential which describes resultant interaction between a subphase and Langmuir monolayer molecules. Analysis of dependences of potential energy on system parameters has been carried out. It has been established that the potential energy has a minimum while a compression rate is higher than a some critical value. A position and a depth of the minimum are changed with the increase of compression rate. Consideration of heterogeneous nucleation process in the monolayer allows to propose a special parametrization of configuration space of the system that takes into account a distribution of relaxation times of phase nuclei at phase transition (liquid - solid state). Finsler geometrization of electrocapillary interactions in the monolayer has been carried out and a metric function of the Finsler configuration space has been constructed; geodesic equations which describe a configuration of the system under compression have been obtained.