# Кинетика нуклеации в геометрической финслер-лагранжевой модели фазовых переходов в ленгмюровских монослоях

Н.Г.Крылова[1], Г.В.Грушевская[2]
[1] *Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь*
*e-mail: nina-kr@tut.by*
[2] *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
*e-mail: grushevskaja@bsu.by*

Модификация поверхности тонкими наноструктурированными пленками востребована в наноэлектронике, нанофотонике и биосенсорике. Технология Ленгмюра-Блоджетт является одной из перспектиных технологий, позволяющих формировать высокоупорядоченные наноразмерные объекты на основе органических амфифильных соединений [1]. Формирование таких структур реализуется при сжатии ленгмюровского слоя толщиной в одну молекулу (монослоя) в процессе двумерных (2D) фазовых переходов 1-го рода из состояния растянутой жидкости в жидкокристаллическое, а затем − в 2D кристаллическое состояние [2]. После чего монослой может быть перенесен на твердую подложку. Так как структура доменов сжатых монослоев на поверхности жидкой субфазы сохраняется при их переносе, теоретическое моделирование фазовых переходов в ленгмюровских монослоях является актуальной задачей. В настоящее время, описание 2D фазовых переходов реализуется в рамках теории среднего поля Ландау, или с использованием методов молекулярной динамики с полуэмпирическими парными потенциалами [3−5]. Однако, экспериментально установлено, что протекание 2D фазовых переходов существенно зависит от параметров субфазы и скорости сжатия [6, 7]. Эти эффекты обусловлены электрокапиллярными явлениями: поворотом диполей на границе раздела фаз и перераспределением плотности заряда двойного слоя Гельмгольца. При построении моделей 2D фазовых переходов первого рода электрокапиллярные явления не учитывались. Ранее [8−10] нами была предложена финслер-лагражева геометрическая теория для описания динамики ленгмюровского монослоя.

Целью данной работы является исследование электрокапиллярных эффектов в кинетике нуклеации в ленгмюровском монослое в рамках финслер-лагранжевой геометрической теории.

Рассматривает модель нуклеации, когда каждый зародыш новой (2D кристаллической) фазы характеризуется своим временем релаксации $\tau_i$; в пределе бесконечного числа времен релаксации возможен предельный переход:

$$\tau_i = \frac{\Delta t_i}{\Delta s} \quad \rightarrow \quad \tau \equiv \dot{\xi} = \frac{dt}{ds}, \tag{1}$$

где $s$ − эволюционный параметр. Динамика такого метастабильного монослоя моделируется в расширенном конфигурационном пространстве $\left(\vec{r}, \xi, \dot{\vec{r}}_{\xi}, \dot{\xi}_{s}, s\right)$. Здесь $\vec{r}$ – 2D радиус-вектор, $\xi$ – временная координата, точками обозначены производные по эволюционному параметру $s$. Метрическая функция $F$ пространства определяется из требования экстремальности геодезических в конфигурационном финслер-лагранжевом пространстве и задается в виде:

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

где $C = ma_c^2 n_c$, $A(t, r)$ и $B(t, r)$ – функции, определяемые видом эффективного $U$ потенциала электрокапиллярных сил, $a_c$ и $n_c$ − размер и плотность критического зародыша.

На основе анализа процесса переориентации диполей двойного слоя Гельмгольца при сжатии монослоя со скоростью $V$ нами был построен эффективный потенциал $U$ в точке с координатами $(r,\varphi)$ в момент времени $t$ в виде:

$$U_1(\dot{r}, r, t; V) = -\tilde{k}\left[P_1 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{2}{3}(Vt)^5\left(6 - \frac{Vt}{r}\right)Ei\left[\frac{2Vt}{r}\right] - \frac{V}{\dot{r}}\left(P_2 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{3}(Vt)^5 Ei\left[\frac{2Vt}{r}\right]\right)\right], \tag{3}$$

где

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

$$P_2 = r^5 + \frac{1}{2}(Vt)r^4 + \frac{1}{3}(Vt)^2 r^3 + \frac{1}{3}(Vt)^3 r^2 + \frac{2}{3}(Vt)^4 r, \quad \tilde{k} = \frac{q^2 k}{5\varepsilon\varepsilon_0}\frac{n_0^2}{R_0^2},$$

и упрощенный потенциал

$$U_2(\dot{r}, r, t; V) = -K\left[\left(P_3 - r^5\frac{V}{\dot{r}}\right)e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{45}(Vt)^5\left(-1 + \frac{Vt}{r}\right)Ei\left[\frac{2Vt}{r}\right]\right], \tag{4}$$

$$P_3 = -\frac{4}{3}r^5 + \frac{16}{15}(V\,t)r^4 + \frac{1}{30}(V\,t)^2 r^3 + \frac{1}{45}(Vt)^3 r^2 + \frac{1}{45}(Vt)^4 r + \frac{2}{45}(Vt)^5.$$

Тогда явный вид метрических параметров $A$ и $B$ для случая потенциала $U_1$ (3) такой:

$$A = \tilde{p}V\left(P_2 e^{\frac{2V\,t}{r}} - \frac{4}{3}(V\,t)^5 Ei\left[\frac{2V\,t}{r}\right]\right), \quad B = \Lambda^2 - \tilde{p}\left(P_1 e^{\frac{2V\,t}{r'}} - \frac{2}{3}(V\,t)^5\left(6 - \frac{V\,t}{r}\right)Ei\left[\frac{2V\,t}{r}\right]\right),$$

для потенциала $U_2$:

$$A = \tilde{p}Vr^5 e^{\frac{2V\,t}{r}}, \quad B = \Lambda^2 - \tilde{p}\left(P_3 e^{\frac{2|V\,t}{r}} - \frac{4}{45}(V\,t)^5\left(-1 + \frac{V\,t}{r}\right)\mathrm{Ei}\left[\frac{2V\,t}{r}\right]\right),$$

$\tilde{p} = \dfrac{q^2 k}{5\varepsilon\varepsilon_0 n_c}\dfrac{n_0^2}{R_0^2}$, $\Lambda$, $k$ – феноменологические постоянные, $q$ – заряд молекулы, $R_0$, $n_0$ – радиус и концентрация молекул в монослое в начальный момент времени.

Динамика системы определяется уравнениями Лагранжа-Эйлера:

$$\frac{dy^i}{ds} + 2G^i = 0, \qquad G^i = \frac{1}{4} g^{il}\left\{2\frac{\partial g_{jl}}{\partial x^k} - \frac{\partial g_{jk}}{\partial x^l}\right\} y^j y^k. \qquad (5)$$

где $g_{ij}\left(x^k, y^k\right) = \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial^2 F^2}{\partial y^i \partial y^j}$, $x^j = (t(s), r(s), \varphi(s))$ и $y^j \equiv (\dot{\xi} = \dfrac{dt}{ds}, \dot{r}(s), \dot{\varphi}(s))$.

Уравнения (5) решались численно. Результаты моделирования представлены на рис. 1.

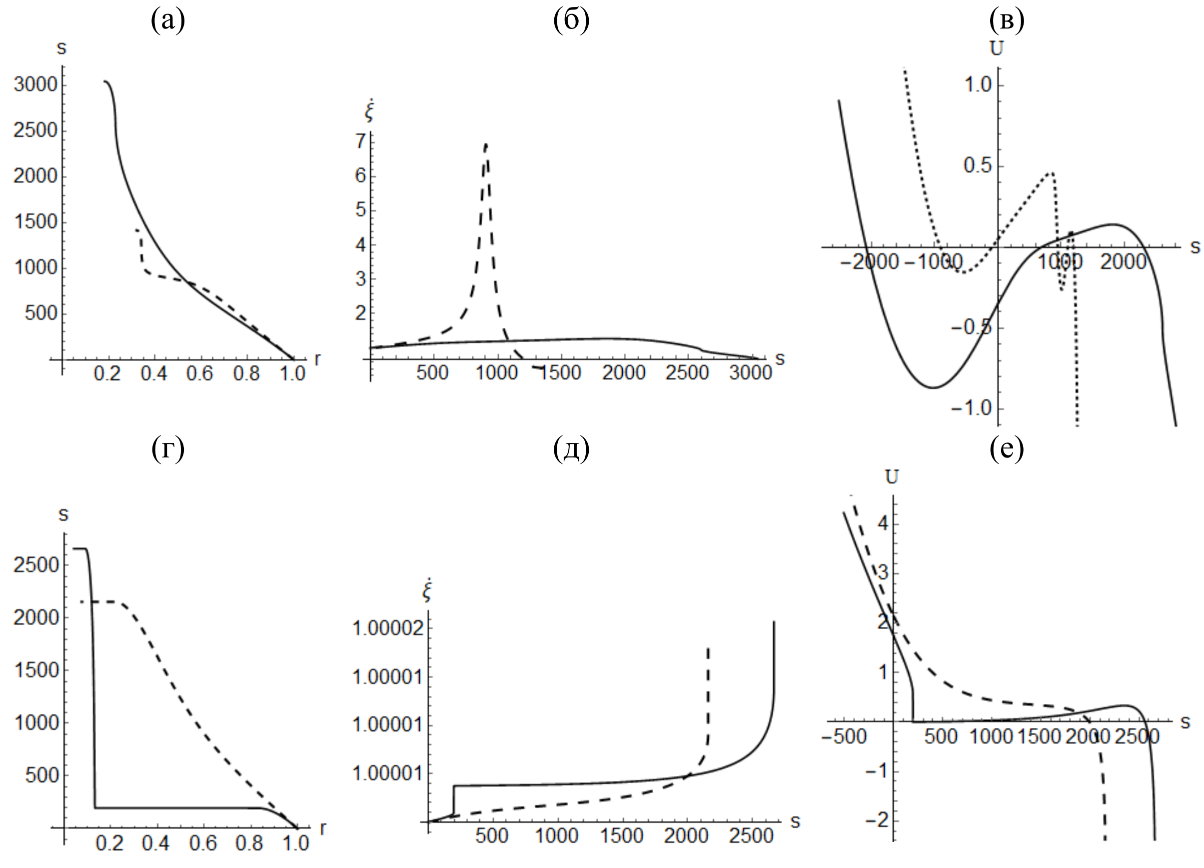


*Рис.1 Изотермы сжатия s(r) (а, г), распределение времен релаксаций* $\dot{\xi}(s)$ *(б, д) и потенциалы зародышей фазы U (в, е), рассчитанные вдоль геодезических в конфигурационном пространстве монослоя.*
*Расчеты выполнены для потенциалов* $U_1$ *(а-в) и* $U_2$ *(г-е), скоростей сжатия V = 1,2 см/мин (сплошные кривые) и 2,4 см/мин (пунктирные кривые).*

Как видно из рис.1б,д (сплошные линии), при малых скоростях $V$ сжатия монослоя скорость нуклеации можно приблизительно считать постоянной. Образование зародышей происходит с размерами близкими к критическому $\dot{\xi} = 1$; вид потенциалов при этом имеет единственный минимум, характерный для метастабильного состояния системы (см. рис.1в, е). При больших скоростях сжатия ленгмюровский монослой дестабилизируется с энергией и скоростью, достаточными, чтобы преодолеть энергетический барьер нуклеации, состояние монослоя можно характеризовать как перенасыщение фазы. Точный учет электрокапиллярных эффектов в случае использования эффективного потенциала $U_1$ показал, что при этом могут образовываться зародыши фаз с размерами значительно больше критического ($\dot{\xi} = 7$) за счет появления дополнительного локального минимума в потенциале (см. рис.1в). Зависимость потенциала $U_2(s)$ при высоких скоростях сжатия $V$ не имеет минимумов, как видно на рис.1е, вид потенциала типичен для гетерогенной нуклеации, когда при достаточно большом пересыщении нуклеация протекает безбарьерно [11]. Размеры образующихся зародышей фаз при этом возрастают с ростом времени, но остаются близкими к размеру критического зародыша. Анализ изотерм, полученных для больших и малых скоростей сжатия для разных модельных потенциалов, и сравнение с поведением экспериментальных кривых [6, 9] показывает, что потенциал $U_1$ более точно описывает кинетику нуклеации в ленгмюровских монослоях.

Таким образом, электрокапиллярные явления на границе раздела фаз приводят к формирование зародышей фаз с размерами выше критического в условиях быстрого сжатия за счет появления дополнительного локального минимума в потенциале.


[1] H. Möhwald. G. Brezesinski, Langmuir **32**, 10445 (2016).
[2] Л. М. Блинов, УФН **155**, 443 (1988).
[3] S. Karaborni, S. Toxvaerd, J. Chem. Phys. **96**, 5505 (1992).
[4] V. M. Kaganer, H. Möhwald, P. Dutta, Rev.Mod.Phys. **71**, 779 (1999).
[5] E. O’Connor, Discontinuous molecular dynamics studies of model Langmuir monolayers. Thesis, University of Prince Edward Island, Canada (2006).
[6] V. B. Fainerman, D. Vollhardt, J. Phys. Chem. B 106, 345 (2002).
[7] J. Kmetko, A. Datta, G. Evmenenko, P. Dutta, J. Phys. Chem. B 105, 10818 (2001).
[8] V. Balan, H. Grushevskaya, N. Krylova, M. Neagu, J. Nonlin. Phen. in Complex Sys 19, 223 (2016).
[9] Н.Г. Крылова, Г.В. Грушевская, В.М. Редьков, Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 3, 66 (2017).
[10] V. Balan, H.V. Grushevskaya, N.G. Krylova, G.G. Krylov, Applied Sciences **22**, 94 (2020).
[11] Ф. М. Куни, А. К. Щекин, А. П. Гринин, УФН **171**, 345 (2001).