

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.72;538.971

ФИНСЛЕР-ЛАГРАНЖЕВА КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРИЗАЦИИ ЛЕНГМЮРОВСКОГО МОНОСЛОЯ

© 2023 г. Н. Г. Крылова^{a,*}, Г. В. Грушевская^{b,**}

^aБелорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

^bБелорусский государственный университет, Минск, Беларусь

*e-mail: nina-kr@tut.by

**e-mail: grushevskaja@bsu.by

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 30.11.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Предложена модель синтеза наноциклических координационных комплексов железа на поверхности водного раствора солей трехвалентного железа в состоянии двумерного фазового перехода 1-го рода типа $S-L'$. В рамках финслер-лагранжева формализма, изучены электрокапиллярные эффекты в кинетике нуклеации для таких ленгмюровских монослоев. Показано, что в условиях быстрого сжатия появляется дополнительный локальный минимум в потенциале поверхностного натяжения монослоя, что обуславливает пересыщение фазы и образование зародышей (доменов) кристаллической фазы с размерами, значительно превышающими критический. Это приводит к появлению плато на изотерме сжатия и формированию многодоменной структуры монослоя. Установлено, что за счет того, что эффективный заряд гидратированных комплексов двухвалентного железа больше, чем эффективный заряд комплексов трехвалентного железа, электрокапиллярные явления на границе раздела фаз приводят к формированию доменов высокоспиновых октаэдрических комплексов двухвалентного железа с олигомерами дитионилпирролового ряда.

Ключевые слова: ленгмюровский монослой, фазовый переход 1-го рода, финслер-лагранжева геометрическая модель, высокоспиновый октаэдрический координационный комплекс железа

DOI: 10.31857/S0044453723110183, **EDN:** VKNUIX

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время технология Ленгмюра становится актуальной в связи с эффективностью ее использования для синтеза перспективных макроциклических и наноциклических гетеросоединений и для выявления механизмов взаимодействия сложных соединений с образованием стереокомплексов и супрамолекулярных систем [1–4].

Мономолекулярный слой (монослой) толщиной в одну молекулу формируется посредством сжатия двумерного (2D) газа амфифильных молекул на границе раздела фаз жидкая субфаза–воздух. Ленгмюровский монослой структурируется в процессе 2D фазового перехода 1-го рода из состояния растянутой жидкости в жидкокристаллическое состояние [5–7]. По сравнению с другими методами формирования 2D-материалов, ленгмюровская технология отличается контролируемостью процесса, а также воспроизводимостью и высоким качеством структуры формируемых монослоев [8]. Ультратонкие наноструктурированные пленки, получаемые ассемблированием кри-

сталлических монослоев, перспективны для приложений в наноэлектронике, нанофотонике, бионаносенсорике и сенсорике ионов тяжелых металлов в качестве высокоэффективных преобразователей слабых сигналов, а также для сборки молекулярных машин (устройств).

Современное описание фазовых переходов 1-го рода, называемое теорией слабой кристаллизации [9, 10], основывается на теории среднего поля Ландау, не учитывающей многочастичное взаимодействие, и дополняется методами молекулярной динамики с полуэмпирическими парными потенциалами [11–13]. Эта теория применима для описания перехода в кристаллическое состояние расплава тонкой пленки сополимера, когда амплитуда периодического потенциала мала в момент начала кристаллизации, но постепенно нарастает с переходом в кристаллическое состояние, поскольку флуктуации полимерной конфигурации незначительны из-за массивности полимера [14–16]. В общем случае временная эволюция ансамбля зародышей (доменов) новой фазы в процессе нуклеации и роста описывается

кинетическим уравнением типа уравнения Фоккера–Планка. Из-за влияния пересыщения на нуклеацию кинетика фазовых переходов оказывается сложной и для большинства систем численный анализ возможен только посредством упрощенного описания метастабильного состояния [17]. Поскольку переход в метастабильное многодоменное состояние происходит за время, много меньшее, чем характерное время фазового перехода, большинство моделей строится в предположении мгновенного возникновения метастабильного состояния. Например, в кинетической теории зарождения Беккера–Деринга–Зельдовича [18] микроскопически рассматривается образование зародышей только одного критического размера и их последующий рост (или уменьшение) за счет присоединения (потери) одной молекулы.

Экспериментально установлено, что протекающие 2D фазовых переходов 1-го рода в ленгмюровском монослое характеризуется появлением многообразной доменной структуры с распределением времен релаксации и существенно зависит от параметров субфазы и скорости сжатия [19–25]. Эти эффекты обусловлены электрокапиллярными явлениями: поворотом диполей на границе раздела фаз и перераспределением плотности заряда двойного слоя Гельмгольца. В этом случае нельзя пренебречь переходными процессами образования (рождения) и уничтожения зародышей фазы и, соответственно, процесс кристаллизации запускается только из метастабильного многодоменного состояния, потенциальная энергия которого велика.

Ранее нами была предложена финслер-лагранжева геометрическая теория для описания нуклеации ленгмюровского монослоя при различных скоростях сжатия [26–30]. В последнее время активно развиваются подходы, базирующиеся на сочетании методов теории устойчивости и методов дифференциальной геометрии, для анализа различных динамических систем. КСС (Косамби–Картана–Черна)-теория основывается на фундаментальном предположении, что имеется соответствие между динамической системой, описываемой системой дифференциальных уравнений второго порядка, и уравнениями геодезических в финслеровом или лагранжевом пространстве, ассоциированном с данной системой. КСС-теория является геометрическим подходом к описанию поведения вариации траекторий динамической системы [31–34]. КСС-теория систем обыкновенных дифференциальных уравнений использует пять геометрических инвариантов, которые, с точностью до координатных преобразований, определяют решения данной системы. Динамика системы исследуется в кон-

фигурационном пространстве $(\vec{x}, \vec{\dot{x}})$ с фундаментальной функцией (лагранжианом) L .

При сжатии ленгмюровского монослоя проводящих олигомеров тиофен-пирролового ряда на поверхности раствора солей металлов возможно образование наноциклических соединений переходных металлов и редкоземельных элементов. Перспективно использование координационных тиофен-пирроловых комплексов в качестве трансдьюсеров гибридизационного сигнала электрохимических ДНК-наносенсоров [35, 36], а тиофен-пирроловый сополимер предложено использовать в качестве стабилизатора поверхностных экситонно-фотонных состояний приэлектродных материалов полимерных солнечных элементов и полимерных полевых транзисторов [37]. Однако структурная устойчивость таких наноциклических координационных соединений изучена недостаточно.

В данной работе мы применяем финслер-лагранжев формализм 2D фазовых переходов 1-го рода типа $S-L'$ [12] в ленгмюровском монослое, чтобы выявить эффекты ионного состава субфазы, температуры и параметров двойного заряженного слоя Гельмгольца на синтез наноциклических координационных соединений металлов. Контролирование валентного состояния иона металла позволило бы оптимизировать процесс комплексообразования.

Целью данной работы является исследование электрокапиллярных эффектов в кинетике нуклеации в ленгмюровском монослое в состоянии 2D фазового перехода 1-го рода типа $S-L'$ и изучение изменения валентного состояния металла в процессе формирования координационных комплексов железа с олигомерами дитионилпирролового ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Реагенты

Водные растворы солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и FeCl_3 (Sigma Aldrich, США) использовались для приготовления субфазы. Значение pH довели до 1.65 ± 0.01 путем добавления соляной кислоты (ОАО “Белхим”). Дитионил-дикетонный олигомер 1,4-ди(2-тиенил)бутан-1,4-дион (1,4-bis(2-thienyl)butane-1,4-dione; дитионил-дикетон) с алкильной (углеводородной) цепочкой $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ использовался для синтеза дитионил-пирролового олигомера 2,5-ди(2-тиенил)пиррол (2,5-di-(2-thienyl)-pyrrole; 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole) с алкильной цепочкой $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, описываемого химической формулой 3-гексадецил-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол и для краткости называемого Н-дитионилпиррол или Н-DTP. Н-дитионилпиррол

получался из дитионил-дикетона в результате реакции Пааля Кнорра [38] методами Винберга–Мецелара (Wynberg–Metselaar) [39] и Кулинковича [40].

ЯМР-спектры Н-дитионилпиррола записывали на ЯМР-спектрометре “Bruker Avance 400” (Германия) с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ^1H и ^{13}C , соответственно, в растворе CDCl_3 . Спектр ЯМР ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ , м.д.: 8.11 (с, 1H), 7.34–6.93 (м, 6H), 2.64 (с, 1H), 1.71–1.58 (м, 2H), 1.46–1.21 (м, 28H), 0.88 (т, $J = 6.7$ Гц, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 MHz, CDCl_3), δ , м.д.: 127.86, 127.64, 124.65, 123.50, 122.87, 122.74, 120.99, 109.21, 32.08, 30.90, 29.86, 29.70, 29.52, 26.79, 22.85, 14.29. ИК-спектр Н-дитионилпиррола записывали на ИК-спектрометре VERTEX-70 (Bruker Austria GmbH). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3411, 2917, 2849, 1503, 1471, 1416, 844, 799, 711, 686. Рабочий раствор Н-дитионилпиррола (1.0×10^{-3} М) получали растворением в гексане.

Деионизованная вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см использовалась для приготовления водных растворов.

Методы

Метод Ленгмюра–Блоджетт. Исследуемые монослои формировали на поверхности раздела фаз водная субфаза–воздух методом растекания из раствора в ванне Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Раствор вещества в гексане выкапывался на поверхность субфазы дозатором. Поверхностное натяжение измерялось высокочувствительным резонансным индуктивным датчиком. Перед проведением экспериментов ЛБ-ванна и барьер промывались ацетоном, а затем деионизованной водой. Датчик калибровался по значениям поверхностного натяжения чистой воды и в момент отрыва пластинки Вильгельми. Поверхностное давление монослоя π на поверхности субфазы рассчитывалось как приращение относительно поверхностного натяжения чистой воды. Зависимость π – A -изотермы от начальной поверхностной концентрации вещества [41] исключалась исходным нанесением на поверхность субфазы такого количества вещества, чтобы поверхностное давление изменялось на величину менее 0.01 мН/м.

Ленгмюровские монослои формировали при температуре $17 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Воспроизводимость термодинамических характеристик монослоя проверялась многократным записыванием изотерм (не менее 5 раз) в разное время. Перенесение по Y-типу монослоев на твердые подложки осуществляли методом вертикального лифта.

Мессбауэровская спектроскопия. Валентность координационного металлоцентра комплексов, формирующих железосодержащие ЛБ-монослои устанавливалась методами ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии. ЯГР-спектры регистрировались в просвечивающей геометрии при комнатной температуре с помощью спектрометра MS2000 с источником $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (40 мКи). Все изомерные сдвиги приведены относительно α -Fe.

Численное моделирование. Финслер–Лагранжев формализм. При численном моделировании используется лагранжиан, описывающий двумерный фазовый переход 1-го рода в ленгмюровском монослое и определяемый следующим образом.

Возрастание плотности монослоя $n(\vec{r}, t)$ при его сжатии сопровождается увеличением вероятности распада гидратного комплекса с образованием зародыша кристаллической фазы. Обозначим через n_c плотность критического зародыша, а через a_s^2 – площадь зародыша кристаллической фазы. Из пропорциональности размера домена (зародыша) и его времени релаксации (жизни) τ , $\tau > 0$ можно записать следующее соотношение:

$$a_s^2 = a_c^2 \tau,$$

где a_c – размер критического зародыша кристаллической фазы. Пусть при $\tau = 1$ образовавшийся зародыш имеет критический размер, и система находится в квазистационарном состоянии. При $\tau > 1$ и $\tau < 1$ зародыш фаз имеет размер больше или меньше критического, соответственно. Полагая, что в фазовом элементе кристаллического состояния плотность равна n_c , масса зародыша выражается формулой: $M_s = m n_c a_s^2 = m n_c a_c^2 \tau$, где m – масса одной молекулы. Тогда динамика зародыша кристаллической фазы определяется его кинетической энергией

$$\frac{M_s \dot{r}^2}{2} + \frac{M_s r^2}{2} \dot{\phi}^2$$

и эффективным потенциалом

$$U_1 a_s^2 = \frac{U(\dot{r}, r, t)}{n_c} \xi.$$

Здесь введено обозначение $\xi = \tau$, и эффективный потенциал зародыша фазы, в состав которого входят N амфифильных молекул с потенциальной энергией U_1 , определяется потенциалом поверхностного натяжения U ленгмюровского монослоя в точке с координатами (r, ϕ) в момент времени t как [26–29]

$$U_1 a_s^2 = U_1 a_c^2 \tau = U_1 \frac{N}{n_c} \tau = U \frac{\tau}{n_c},$$

где

$$\begin{aligned}
 U(\dot{r}, r, t, V) = & -\tilde{k} \left[P_1 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{2}{3} (Vt)^5 \left(6 - \frac{Vt}{r} \right) Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] - \right. \\
 & \left. - \frac{V}{\dot{r}} \left(P_2 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{3} (Vt)^5 Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right) \right], \\
 P_1 = & -\frac{3}{4} r^5 + (Vt) r^4 + \frac{3}{4} (Vt)^2 r^3 + \\
 & + \frac{5}{6} (Vt)^3 r^2 + \frac{11}{6} (Vt)^4 r - \frac{1}{3} (Vt)^5, \\
 P_2 = & r^5 + \frac{1}{2} (Vt) r^4 + \frac{1}{3} (Vt)^2 r^3 + \frac{1}{3} (Vt)^3 r^2 + \\
 & + \frac{2}{3} (Vt)^4 r, \quad \tilde{k} = \frac{\pi q^2 k n_0^2}{15 \epsilon \epsilon_0 R_0^2},
 \end{aligned} \quad (1)$$

V — скорость сжатия монослоя; q — заряд ионизированной молекулы; $n \equiv n(r, t)$ — плотность амфифильных молекул в ленгмюровском монослое; n_0 , R_0 — поверхностная плотность и радиус монослоя в начале сжатия, соответственно; ϵ_0 и ϵ — электрическая постоянная и диэлектрическая проницаемость воды, соответственно; Ei — специальная математическая функция (интегральная показательная функция); k — параметр модели.

Лагранжиан является разностью кинетической энергии зародыша и его эффективного потенциала:

$$\begin{aligned}
 L_S = & ma_c^2 n_c \frac{\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2}{2} \xi + \frac{\tilde{k}}{n_c} \xi \times \\
 & \times \left(P_1 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{2}{3} (Vt)^5 \left(6 - \frac{Vt}{r} \right) Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] - \right. \\
 & \left. - \frac{V}{\dot{r}} \left[P_2 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{3} (Vt)^5 Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right] \right).
 \end{aligned} \quad (2)$$

Описание функции распределения времен релаксации (жизни) фазовых доменов (зародышей фазы) достигается путем применения следующей параметризации:

$$\begin{aligned}
 t \rightarrow t(s), \quad \vec{r}(t) \rightarrow \vec{r}(t(s)), \quad \xi \equiv \frac{dt}{ds}, \\
 \vec{r} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{d\vec{r}}{ds} \frac{ds}{dt} = \frac{\vec{r}}{\xi}.
 \end{aligned}$$

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 явля-

ется независимой координатой. При такой параметризации лагранжиан (2) принимает вид

$$\begin{aligned}
 L_S = & ma_c^2 n_c \frac{\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2}{2\xi} + \frac{\tilde{k}}{n_c} \xi \times \\
 & \times \left(P_1 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{2}{3} (Vt)^5 \left(6 - \frac{Vt}{r} \right) Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] - \right. \\
 & \left. - \xi \frac{V}{\dot{r}} \left[P_2 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{3} (Vt)^5 Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right] \right).
 \end{aligned} \quad (3)$$

Квадрат метрической функции введенного конфигурационного финслер-лагранжево пространства записывается в виде:

$$F^2 = A \frac{\xi^3}{\dot{r}} + B \xi^2 - C \frac{(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2)}{2}, \quad (4)$$

где

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

Кинетика нуклеации определяется уравнениями Лагранжа—Эйлера:

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

где $g_{ij}(x^k, y^k) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F^2}{\partial y^i \partial y^j}$, $x^j = \{t, r, \phi\}$, $y^j = dx^j/ds = \{\xi, \dot{r}, \dot{\phi}\}$.

Анализ устойчивости состояний по КСС-инвариантам. Нелинейная связность N_j^i задает КСС-ковариантную производную векторного поля $\xi^i(s)$

$$\frac{D\xi^i}{ds} = \frac{d\xi^i}{ds} + N_j^i \xi^j, \quad N_j^i = \frac{\partial G^i}{\partial y^j},$$

которая применительно к векторному полю Лиувилля $y^i \frac{\partial}{\partial y^i}$ вдоль геодезических приводит к системе вида

$$\frac{Dy^i}{ds} = N_j^i y^j - 2G^i \equiv \epsilon^i. \quad (6)$$

Здесь ϵ^i — контравариантное векторное поле в пространстве $(\vec{x}, \vec{x}, s)$, интерпретируемое как внешняя сила. Это поле называют первым КСС-

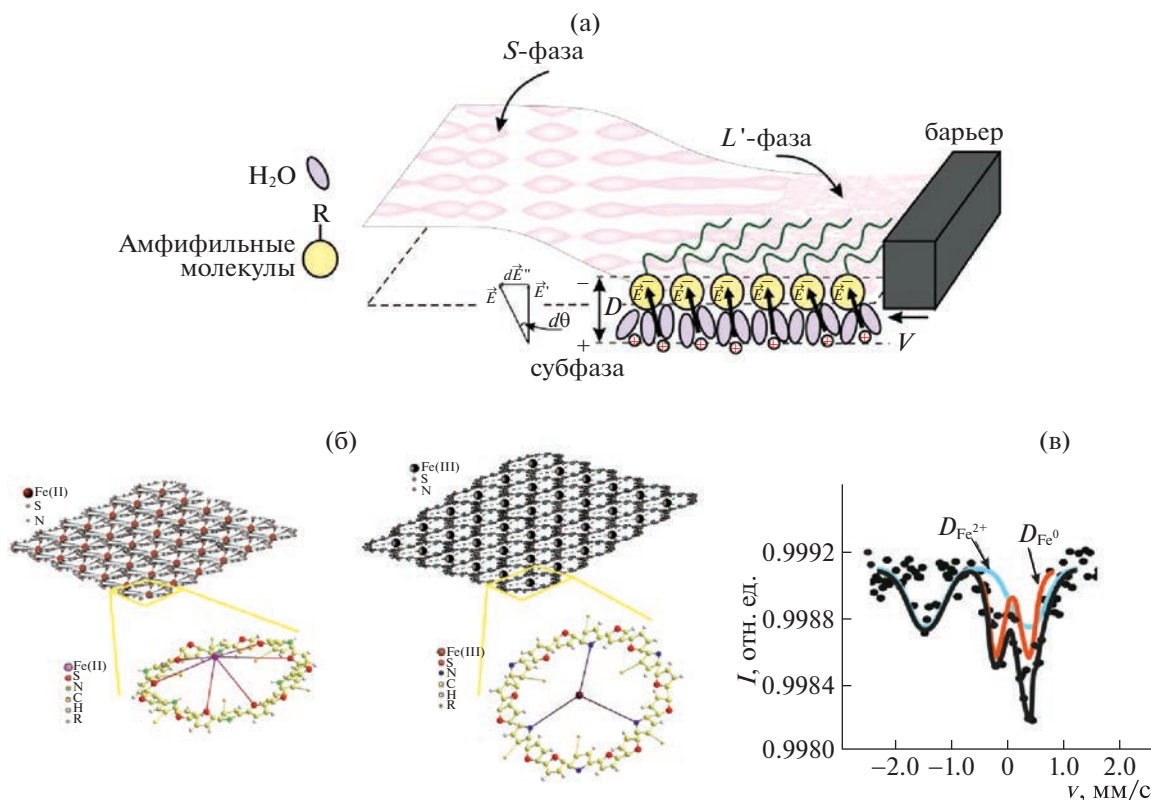


Рис. 1. Схема формирования ленгмюровского монослоя (а). Структура монослоев, формируемых (слева) октаэдрическими и (справа) плоскими комплексами Fe(II) и Fe(III), соответственно (б); на вставках изображены структуры Fe(II)ДТР и Fe(III)ДТР. ЯГР-спектр железосодержащей 13-монослойной ЛБ-пленки дитионилпиррола (в).

инвариантом. Для изучаемого статистического пространства ленгмюровского монослоя первый КСС-инвариант равен нулю, что доказывает его финслерову геометрию.

Пусть имеется близкая к $x^i(s)$ геодезическая $\bar{x}^i(s) = x^i(s) + \xi^i(s)\eta$. Уравнение девиации можно записать так:

$$\frac{D^2 \xi^i}{ds^2} = P_r^i \xi^r,$$

где

$$P_j^i = 2 \frac{\partial G^i}{\partial x^j} + 2G^i \frac{\partial N_j^i}{\partial y^i} - \frac{\partial N_j^i}{\partial x^i} y^j - N_i^i N_j^i - \frac{\partial N_j^i}{\partial s}, \quad (7)$$

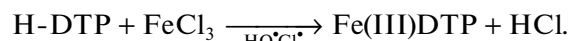
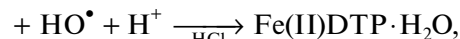
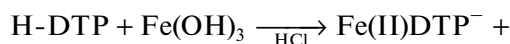
есть отклоняющий тензор кривизны, который является вторым КСС-инвариантом. Состояние (траектория) системы, описываемой обыкновенным дифференциальным уравнением второго порядка, устойчиво только тогда, когда собственные значения отклоняющего тензора кривизны (второго КСС-инварианта) строго отрицательны.

Численные расчеты выполнялись с использованием программного пакета Wolfram Mathematica 12.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модель

Мы экспериментально и численно анализировали стабильность координационных комплексов двухвалентного и трехвалентного железа, формируемых сжатием ленгмюровского монослоя Н-дитионилпиррола на поверхности водных растворов солей трехвалентного железа при pH кислотной среды с образованием $\text{HO}^\bullet$ или $\text{HO}^\bullet\text{Cl}^\bullet$ в следующих процессах синтеза:



Процесс формирования ленгмюровского монослоя, а также структура плоского и октаэдрического комплексов Fe(III)ДТР и Fe(II)ДТР, соответственно, схематически представлены на рис. 1а,б.

В ЯГР-спектре железосодержащей 13-монослойной дитионил-пирроловой ЛБ-пленке наблюдаются два дуплета, показанные на рис. 1в. Первый дуплет $D_{\text{Fe}^{2+}}$ регистрируется на скорости

v порядка (-1.6) мм/с, а второй дуплет D_{Fe^0} — на скорости v порядка (-0.3) мм/с. Такие значения v близки к $v = 1.7$ мм/с и 0.4 мм/с, характерным для дуплетов парамагнитного иона Fe^{2+} оксида металлического сплава FeCoZr и суперпарамагнитного Fe^0 в неокисленном FeCoZr , соответственно [42]. Уширенные линии $D_{\text{Fe}^{2+}}$ на рис. 1в свидетельствуют о взаимодействии ионов железа с диэлектрической 2D-матрицей. Наоборот, узость линий дуплета D_{Fe^0} на рис. 1в означает, что восстановление атомов железа сопровождается выходом этих атомов из плоскости монослоя. Таким образом, мессбауэровский спектр 13-ти FeDTP -монослойной ЛБ-пленки на рис. 1в указывает на двухвалентное состояние атомов Fe , и, соответственно, на формирование высокоспинового октаэдрического комплекса Fe(II)DTP .

Далее, мы изучаем механизм формирования монослоев наноциклических соединений FeDTP и устанавливаем причины более высокой структурной устойчивости высокоспинового октаэдрического комплекса Fe(II)DTP .

Термодинамика 2D фазовых переходов 1-го рода

В начале процесса сжатия концентрация вещества, нанесенного на поверхность субфазы, настолько мала, что уравнение состояния амфифильных молекул описывается уравнением состояния идеального газа:

$$\Delta p S = N k_B T,$$

где S — площадь монослоя, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Число зародышей (доменов) фазы N появившихся за время $\delta t_i = \delta s \tau_i$, $i = 1, 2, \dots$ в точке $\vec{r}_i(t)$ монослоя к моменту времени t равно

$$\begin{aligned} N &= \int_0^t \sum_i n(r_i, t_i = t' + \Delta s(r_i(t')) \tau_i) dt' \approx \\ &\approx \int_0^t \sum_i \left(n(r_i, t') + \frac{dn}{dt'} \bigg|_{r_i} \Delta s(r_i(t')) \tau_i \right) dt' = \\ &= \int_0^t \sum_i \frac{dn}{dt'} \bigg|_{r_i} \Delta s(r_i(t')) \tau_i dt'. \end{aligned}$$

Здесь учитывается, что первый член суммы плотностей n_i равен нулю, так как фазовый зародыш отсутствует до момента времени t' ; величина τ_i — время жизни зародыша, возникшего в точке $\vec{r}_i(t')$. Так как многогирелаксационный процесс фазового перехода 1-го рода характеризуется непрерывным распределением времен жизни фазовых доменов и скорость рождения зародышей фаз во всех точ-

ках монослоя в состоянии идеального газа одна и та же, то в предельном случае сплошного монослоя число зародышей равно

$$N = \Delta s \iiint \frac{dn}{dt} \xi r dr d\phi dt \approx \Delta s \int S \xi dn.$$

Так как

$$dn = d \frac{N_{\text{origin}}}{\pi(R_{\text{bath}} - Vt)^2} = \frac{2VN_{\text{origin}}}{\pi(R_{\text{bath}} - Vt)^3} dt,$$

результатом численного моделирования $s(r)$ является следующая оценка $\pi - A$ -изотермы сжатия ленгмюровского монослоя:

$$p(r) \sim s(r) 2k_B T V N_{\text{origin}} \int \frac{\xi}{\pi(R_{\text{bath}} - Vt)^3} dt.$$

Здесь N_{origin} — исходное количество вещества, нанесенное на поверхность ленгмюровской ванны радиуса R_{bath} .

В процессе сжатия диполи гидратных комплексов, формирующих двойной заряженный слой, начинают вращаться [26]. Работа dW , совершенная за время t и затраченная на сжатие малой кольцевой площадки толщиной Δr_0 в ленгмюровской пленке, в которой электрическое поле $\vec{E}'$ двойного слоя постоянно подкручивается (вращается) на малый угол $d\theta$, (см. рис. 1а) равна

$$\begin{aligned} \Delta W &= -2\pi q \Delta r_0 \int_0^t r(t') n(\vec{r}, t') \frac{dr}{dt'} \times \\ &\times \int_0^{t'} |\vec{E}'(t'')| \text{tg } d\theta(t'') dt' = \\ &= \Delta \sigma - \frac{\pi q^2 D}{\epsilon \epsilon_0} n^2 r \Delta r_0, \end{aligned}$$

где $2\pi r(t) n(\vec{r}, t) q \Delta r_0$ — электрический заряд кольца, $\vec{r}$ — радиус-вектор точки кольца, несущей электрический заряд q ; σ — энергия поверхностного натяжения монослоя, второй член в последнем равенстве — изменение энергии монослоя, моделируемого плоским электрическим конденсатором с расстоянием D между пластинами, вследствие изменения плотности n электрического заряда при сжатии. Так как толщина D порядка дебаевской длины очень мала, то в дальнейшем вторым вкладом пренебрегаем. Так как напряженность электрического поля плоского конденсатора равна $E' = \frac{qn(r, t'')}{\epsilon_0 \epsilon}$, и $\text{tg}(d\theta) \approx d\theta$, то приблизительно

$$\Delta \sigma \approx -\frac{2\pi q^2}{\epsilon \epsilon_0 D} \Delta r_0 \int_0^t r^2(t') n^2(r, t') \frac{dr}{dt'} dt'.$$

Это значит, что коэффициент k в (2) приблизительно обратен дебаевской длине: $k = 1/D$. Учитывая явное выражение для дебаевской длины [43], зависимость коэффициента k от состава субфазы при формировании комплексов двухвалентного железа определяется как

$$k_{\text{Fe(II)}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=\text{H}^+, \text{Cl}^-} q_j^2 n_j}{\epsilon \epsilon_0}}, \quad (8)$$

а при формировании комплексов трехвалентного железа — как

$$k_{\text{Fe(III)}} = \sqrt{\frac{q_{\text{H}^+}^2 (n_{\text{H}^+} - n_{\text{HO}^\bullet \text{Cl}^\bullet}) + q_{\text{Cl}^-}^2 (n_{\text{Cl}^-} - n_{\text{HO}^\bullet \text{Cl}^\bullet})}{\epsilon \epsilon_0}}. \quad (9)$$

Здесь n_{H^+} и n_{Cl^-} — концентрации ионов H^+ и Cl^- соответственно; $n_{\text{HO}^\bullet \text{Cl}^\bullet}$ — концентрация $\text{HO}^\bullet \text{Cl}^\bullet$, q_j — заряд j -го иона, $j = \text{H}^+, \text{Cl}^-$. Эффективный заряд ионизированных амфифильных молекул при формировании октаэдрических и плоских комплексов FeDTP равен $qk_{\text{Fe(II)}}$, $q = -2$ и $qk_{\text{Fe(III)}}$, $q = -3$ соответственно. Так как $q_{\text{Fe(III)}}^{\text{eff}} \equiv qk_{\text{Fe(III)}}$ зависит от разности $(n_j - n_{\text{HO}^\bullet \text{Cl}^\bullet})$, $j = \text{H}^+, \text{Cl}^-$, он оказывается меньше, чем $q_{\text{Fe(II)}}^{\text{eff}} \equiv qk_{\text{Fe(II)}}$ (сравни (8) и (9)).

Структурирование ленгмюровских монослоев дитионил-пирроловых комплексов трех- и двухвалентного железа

На рис. 2а приведены типичные экспериментальные изотермы при различных скоростях сжатия для монослоев производных дитионилпиррола (на субфазе FeCl_3). Отмечаем, что изотерма сжатия характеризуется изгибом (плато) в области фазового перехода ($p \sim 5\text{--}15$ мН/м). Повышение скорости с 4 до 8 мм/мин приводит к появлению более выраженного плато и к росту поверхностного давления в области фазового перехода. Эти экспериментальные факты полностью предсказываются теоретическими π - A -изотермами (см. рис. 2а). Аналогичное поведение изотерм с увеличением скорости сжатия экспериментально наблюдалось для монослоя эруковой кислоты [25]. На рис. 2б представлены зависимости времен релаксации зародышей от эволюционного параметра s . Видно, что при малых скоростях V сжатия происходит образование зародышей с размерами, близкими к критическому $\xi = 1$. С ростом скорости сжатия появляется ярко-выраженный максимум в распределении времен релаксации доменов, который свидетельствует о значительном превышении размеров образующихся доменов над критическим. Полученные результа-

ты о возрастании времени жизни доменов и появлении распределения релаксационных времен в процессе фазового перехода 1-го рода коррелируют с экспериментальными данными для DLPE (L- α -дилаурил-фосфатидилэтаноламин) монослоев, в которых при низких скоростях сжатия образуются близкие по размерам зародыши, в то время как при больших скоростях сжатия наблюдается существенный разброс зародышей по размерам [44].

Зависимость потенциала U поверхностного натяжения от эволюционного параметра s для случаев малых ($V = 1.2$ мм/мин) и больших ($V = 2.4$ мм/мин) скоростей сжатия представлен на рис. 2в. При малых скоростях сжатия потенциал имеет один минимум и изгиб, указывающий на то, что система может находиться в состоянии безразличного равновесия из-за слабого понижения ее энергии при переходе системы в метастабильное состояние. При больших скоростях сжатия величина энергетического барьера снижается настолько, что появляется второй локальный минимум в потенциале. При этом появление метастабильного состояния сопровождается скачкообразным изменением свободной энергии ленгмюровского монослоя. Чем глубже второй локальный минимум энергии поверхностного натяжения монослоя, тем выше степень пересыщения фазы из-за более длительного удержания амфифильных молекул в метастабильном состоянии.

На рис. 3 представлены результаты численного моделирования при различных значениях эффективного заряда q_{eff} . Видно, что с ростом эффективного заряда q_{eff} фазовый переход происходит при более низких поверхностных давлениях. Появление ярко-выраженного плато при повышении величины q_{eff} свидетельствует об увеличении размеров доменов. Этот результат объясняет экспериментально наблюдаемый сдвиг фазового перехода в ленгмюровском монослое стеариновой кислоты в сторону низких давлений с ростом pH, поскольку, согласно [45], повышение pH субфазы приводит к возрастанию степени диссоциации карбоксильных групп, и, соответственно, возрастанию эффективного заряда ионизированной амфифильной молекулы. Так, например, отношение диссоциированных к недиссоциированным карбоксильным группам в монослое стеариновой кислоты увеличивается с 50% : 50% до 90% : 10%, и 99% : 1% при возрастании pH с 5.8 до 6.8 и 7.8 соответственно [46]. Согласно результатам моделирования масса m амфифильной молекулы практически не влияет на процесс фазового перехода, поскольку не наблюдается видимых изменений поведения изотермы даже при увеличении m в 100 раз.

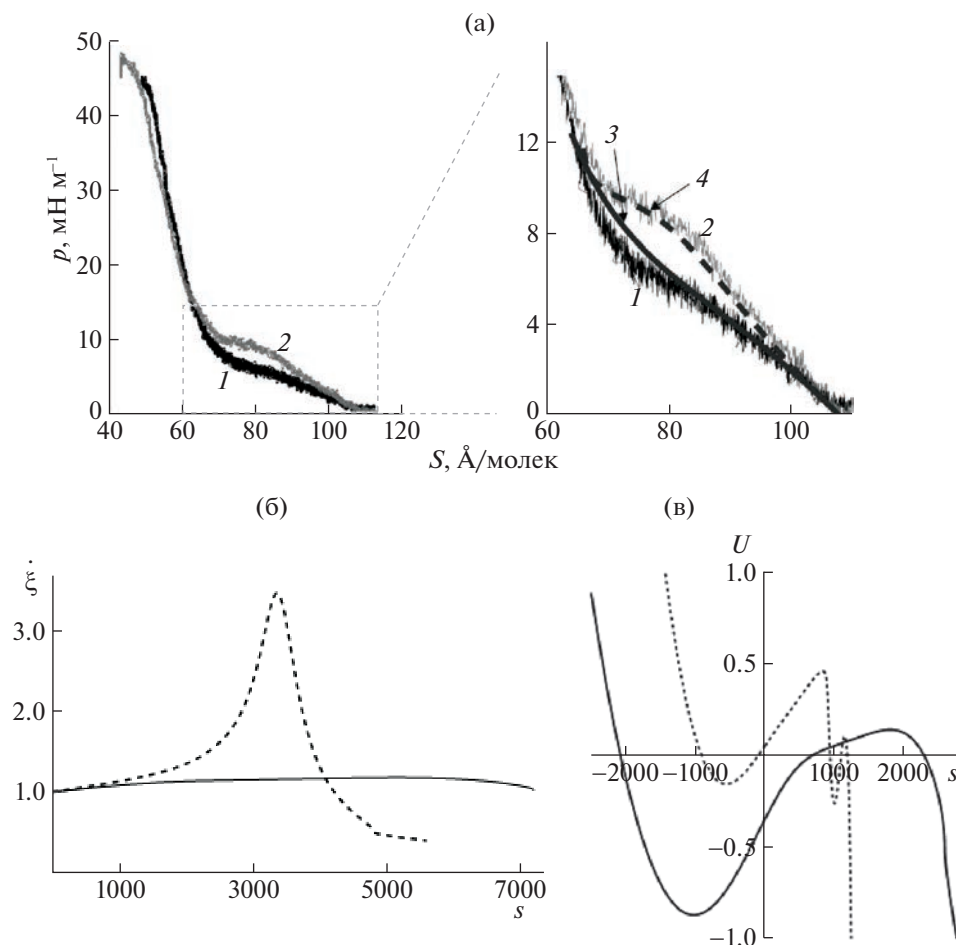


Рис. 2. Экспериментальные (1 и 2) и теоретические (сплошная кривая 3 и штриховая кривая 4) изотермы (а). Теоретические распределения времен релаксаций $\xi(s)$ при скоростях сжатия $V = 4$ мм/мин (сплошная кривая) и $V = 8$ мм/мин (пунктирная кривая) (б). Потенциалы U зародышей фазы, рассчитанные вдоль геодезических в конфигурационном пространстве монослоя при скоростях сжатия $V = 1.2$ мм/мин (сплошная) и 2.4 мм/мин (штриховая) (в). Начальные условия: $\xi_0 = 1$ с, $r_0 = 1$ м, $R_0 = 1$ м; $\dot{r}_0 = -1.75 \times 10^{-4}$ (а, б), -0.5×10^{-4} (в) м/с; значения параметров: $ma_c^2 n_c \times 10^5 / \bar{p} = 1.25$ (а, б), 1 (в); $\Lambda^2 / \bar{p} = 1.25$ (а, б), 1 (в).

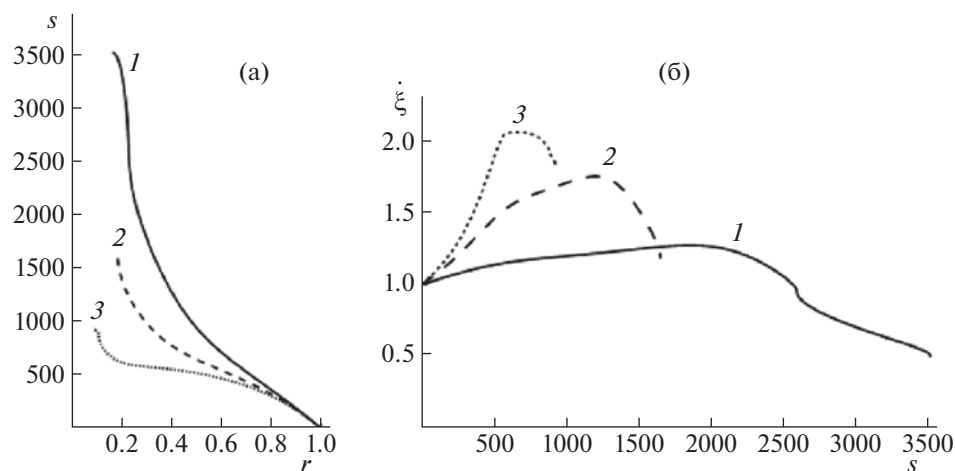


Рис. 3. Изотермы сжатия $s(r)$ (а) и распределение времен релаксаций $\xi(s)$ (б) при различных ионных зарядах q_{eff} . Расчеты выполнены при скорости сжатия $V = 1.2$ мм/мин; $q_{\text{eff}} = 1$ (1), 2 (2), 3 (3); $ma_c^2 n_c \times 10^5 / \bar{p} = 1$ (1), 0.25 (2), 0.11 (3).

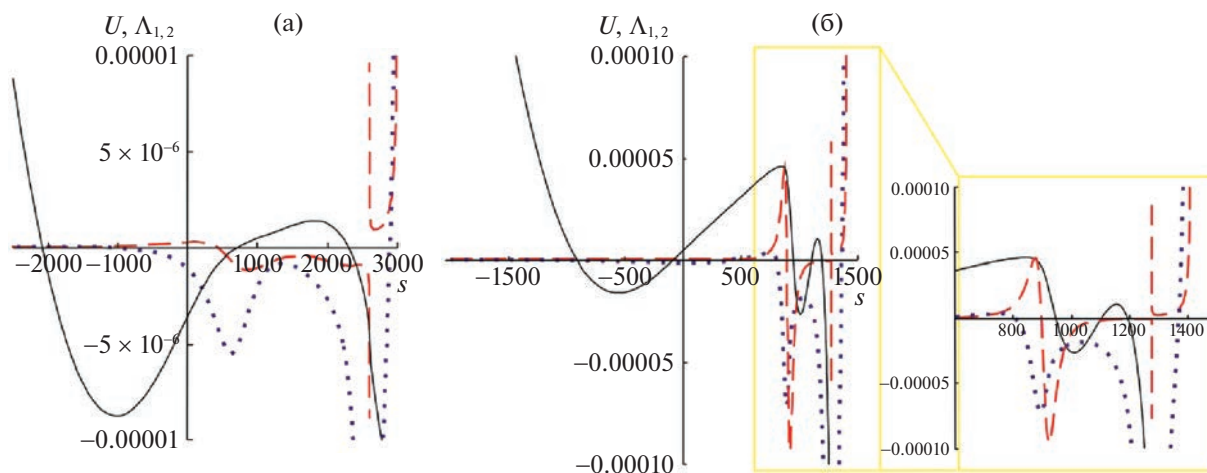


Рис. 4. Потенциалы зародышей фазы U (сплошные линии) и собственные значения второго инварианта Λ_1 (штриховые линии), Λ_2 (пунктирные линии), рассчитанные вдоль геодезических в конфигурационном пространстве. Расчеты выполнены для скоростей сжатия $V = 1.2$ (а) и 2.4 мм/мин (б).

Сжимаемость и стабильность ленгмюровских монослоев наноциклических соединений $Fe(II)$ и $Fe(III)$

Производная $dp/d\tau$ по эволюционному параметру τ определяет скорость изменения поверхностного давления p для тонкой кольцевой площадки радиуса r и толщины $V\Delta t$ в монослой гидратных комплексов. Тогда в окрестности каждой ее точки $\frac{\partial(\Delta Sp)}{\partial\tau} \approx \Delta r \frac{\partial(V\Delta t p)}{\partial\tau} \approx k_B T \frac{\partial p}{\partial\tau} \Delta r = k_B T \tilde{C} \Delta r$ и $\partial r / \partial \tau \approx -C''$, где $\rho = \partial N / \partial r$. Поскольку площадь S , приходящаяся на одну молекулу, равна $S_0 - (\delta r(\tau))^2$, можно записать формулу для коэффициента сжимаемости $\kappa = \frac{1}{S} \frac{\partial S}{\partial p}$ так:

$$\kappa = \frac{1}{\Delta r V \Delta t} \frac{\partial \Delta S}{\partial p} = \frac{1}{V \Delta t} \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial r} = \frac{2}{k_B T C''} \frac{\partial^2 \delta r}{\partial \tau^2},$$

где $C'' = C' \tilde{C}$, C' , $\tilde{C} > 0$. Вариация δr рассчитывается по формуле $\frac{\partial^2 \delta r(\tau)}{\partial \tau^2} = -K \delta r$ через флаговую кривизну K , которая определяется вторым КСС-инвариантом P_j^i [34].

Проанализируем устойчивость структуры монослоя по поведению P_j^i . Зависимости потенциала U и собственных значений Λ тензора девиации P_j^i (7) от эволюционного параметра рассчитывались вдоль геодезических, подставляя полученные численные решения уравнений Лагранжа—Эйлера для $x^j(s)$ и $y^j(s)$. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Согласно результатам моделирования, собственные значения Λ_1 , Λ_2 либо оба, либо только одно дважды меняет знак. Из сравнения рис. 4а и 4б видно, что при высоких скоростях сжатия V возникновение зародышей фаз с размерами много больше критического ($\xi \gg 1$) сопровождается появлением области неустойчивости, где конгруэнция геодезических расходится. В этой области монослой находится в метастабильном состоянии.

Согласно вышепредставленным теоретическим и экспериментальным результатам, эффективный заряд и соответственно лигандное поле октаэдрического комплекса $Fe(II)DTP$ много больше, чем эффективный заряд для $Fe(III)DTP$: $q_{Fe(III)}^{eff} \ll q_{Fe(II)}^{eff}$. Это позволяет объяснить стабильность ленгмюровского монослоя из $Fe(II)DTP$ -комплексов значительно более высокой вероятностью их синтеза, происходящего при более низком поверхностном давлении, в сравнении с вероятностью синтеза комплексов $Fe(III)DTP$, происходящего при более высоких значениях поверхностного давления, когда уже весь Н-дитионилпирол израсходован на создание стабильных доменов кристаллической фазы $Fe(II)DTP$.

Таким образом, кривизна статистического многообразия монослоя описывает характерные особенности поведения сжимаемости ленгмюровского монослоя дитионилпиррола на поверхности водного раствора солей трехвалентного железа в фазовом переходе 1-го рода типа $S-L'$. Второй КСС-инвариант P_j^i и соответственно теоретически предсказываемая сжимаемость монослоя расходится и меняет знак дважды, по крайней мере для одного соб-

ственного значения также, как в экспериментально наблюдаемом фазовом переходе 1-го рода. Электрокапиллярные явления на границе раздела фаз приводят к формированию доменов высоко-спиновых октаэдрических комплексов двухвалентного железа с дитионилпирролом. В условиях быстрого сжатия появляется дополнительный локальный минимум в потенциале поверхностного натяжения монослоя. При высоких скоростях сжатия формируется многодоменная структура монослоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rojewska M., Smutek W., Kaczorek E., Prochaska K.* // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 707.
2. *Gavande V., Kim G., Kim B. et al.* // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022. V. 742. P. 133. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2038457>
3. *Grushevskaya H.V., Lipnevich I.V., Orekhovskaya T.I.* // *J. Modern Physics*. 2013. V. 4. P. 7. <https://doi.org/10.4236/jmp.2013.412A3002>
4. *Selector S., Fedorova O., Lukovskaya E. et al.* // *J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 116. № 5. P. 1482. <https://doi.org/10.1021/jp2074122>
5. *Möhwald H., Brezesinski G.* // *Langmuir*. 2016. V. 32. P. 10445. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02518>
6. *Блинов Л.М.* // *УФН*. 1988. Т. 155. С. 443.
7. *Kundu S., Datta A.* // *Colloids and Surfaces A*. 2006. V. 289. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.07.001>
8. *Wang J., Liu B.* // *Sci. Technol. Adv. Mater*. 2019. V. 20. P. 992. <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1669220>
9. *Бразовский С.А., Дзялошинский И.Е., Муратов А.Р.* // *ЖЭТФ*. 1987. Т. 93. № 3. С. 1110 / *Brazovskii S.A., Dzyaloshinskii I.E., Muratov A.R.* // *Sov. Phys. JETP*. 1987. V. 66. Iss. 3. P. 625.
10. *Кац Е.И., Лебедев В.В., Муратов А.Р.* // *Физика твердого тела*. 1989. Т. 31. № 4. С. 189.
11. *Karaborni S., Toxvaerd S.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 5505.
12. *Kaganer V.M., Möhwald H., Dutta P.* // *Rev. Mod. Phys.* 1999. V. 71. Iss. 3. P. 779.
13. *O'Connor E.* Discontinuous molecular dynamics studies of model Langmuir monolayers: Thesis. University of Prince Edward Island, Canada, 2006. 110 p.
14. *Angerman H.Ja., Johnner A., Semenov A.N.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. Iss. 18. P. 6210.
15. *Arora A., Qin J., Morse D.C. et al.* // *Ibid.* 2016. V. 49. Iss. 13. P. 4675. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00107>
16. *Erukhimovich I., Kriksin Yu.* // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 150. P. 224701. <https://doi.org/10.1063/1.5108642>
17. *Slezov V.V.* Kinetics of first-order phase transitions. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 415 p.
18. *Becker R., Döring W.* // *Annalen der Physik*. 1935. V. 416. Iss. 8. P. 719. <https://doi.org/10.1002/andp.19354160806>
19. *Vollhardt D., Fainerman V.B.* // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 345. <https://doi.org/10.1021/jp012798u>
20. *Kmetko J., Datta A., Evmenenko G., Dutta P.* // *Ibid.* 2001. V. 105. P. 10818.
21. *Grushevskaya H.V., Krylov G.G., Krylova N.G., Lipnevich I.V.* // *IOP J. of Physics: CS*. 2015. V. 643. P. 012015. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/643/1/012015>
22. *Nandi N., Vollhardt D.* // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. Iss. 49. P. 18793. <https://doi.org/10.1021/jp0461697>
23. *Ruckenstein E., Li B.* // *Ibid.* 1998. V. 102. Iss. 6. P. 981. <https://doi.org/10.1021/jp972748i>
24. *Cai Z., Rice S.A.* // *Faraday Discuss. Chem. SOC.* 1990. V. 89. P. 211. <https://doi.org/10.1039/DC9908900211>
25. *Gellert F., Ahrens H., Wulff H., Helm C.A.* // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 698. <https://doi.org/10.3390/membranes12070698>
26. *Balan V., Grushevskaya H., Krylova N., Neagu M.* // *Int. J. Nonlin. Phen. in Complex Sys.* 2016. V. 19. № 3. P. 223.
27. *Крылова Н.Г.* // *Веснік Брэсцкага ўніверсітэта*. 2017. № 2. С. 27.
28. *Крылова Н.Г., Грушевская Г.В., Редьков В.М.* // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук*. 2017. № 3. С. 66.
29. *Balan V., Grushevskaya H.V., Krylova N.G. et al.* // *Applied Sciences*. 2019. V. 21. P. 11.
30. *Balan V., Grushevskaya H.V., Krylova N.G., Krylov G.G.* // *Ibid.* 2020. V. 22. P. 94.
31. *Antonelli P.L., Miron R. (Eds.)* Lagrange and Finsler geometry: Application to physics and biology. Springer, 1996. 328 p.
32. *Balan V.* Jet single-time Lagrange geometry and its application / V. Balan, M. Neagu — Wiley, 2011. 194 p.
33. *Атанасиу Г., Балан В., Брынзей Н., Рахула М.* Дифференциальная геометрия второго порядка и приложения: Теория Мирона-Атанасиу. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2010. 256 с.
34. *Bao D., Chern S.S., Shen Z.* An introduction to Riemann-Finsler geometry. Berlin: Springer, 2000. 431 p.
35. *Грушевская Г.В., Бабенко А.С., Крылова Н.Г. и др.* // *Наука и инновации*. 2019. № 4. С. 23.
36. *Egorova V.P., Grushevskaya H.V., Babenka A.S. et al.* // *Semiconductors*. 2020. V. 54. P. 1873. <https://doi.org/10.1134/S1063782620140092>
37. *Min J., Peng B., Wen Y. et al.* // *Synthetic Metals*. 2011. V. 161. P. 1832. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.06.015>

38. *Смирнов В.И., Афанасьев А.В., Простакишин И.С., Бельский Л.И.* // Химия гетероциклических соединений. 2013. № 3. С. 416.
39. *Wynberg H., Metselaar J.* // Synthetic Communications. 1984. V. 14. Iss. 1. P. 1.
40. *Kel'in A., Kulinkovich O.* // Folia pharm. Univ. Carol. (supplementum). 1995. V. 18. P. 96.
41. *Bhande R.S., Landge Y.A., Giri P.A.* // J. Chem. Pharm. Res. 2012. V. 4. № 6. P. 3297.
42. *Касюк Ю.В., Ларкин А.В., Федотова Ю.А.* // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2011. № 2. С. 52.
43. *Крефт В.-Д., Крем Д., Эбелинг В., Рёнке Г.* Квантовая статистика систем заряженных частиц. М.: Мир, 1988. 405 с.
44. *Helm C.A., Moehwald H.* J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 1262.
<https://doi.org/10.1021/j100316a050>
45. *Shih M.C., Bohanon T.M., Mikrut J.M. et al.* J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 2. P. 1556.
<https://doi.org/10.1063/1.462139>
46. *Gaines G.L., Jr.* Insoluble Monolayers at Liquid–Gas Interfaces. New York: Interscience, 1966. 386 p.