ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1627–1637

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,**]

[a]Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

[b]Белорусский 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 кристаллических 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 протекание 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. KCC (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. KCC-теория является геометрическим подходом к описанию поведения вариации траекторий динамической системы [31–34]. KCC-теория систем обыкновенных дифференциальных уравнений использует пять геометрических инвариантов, которые, с точностью до координатных преобразований, определяют решения данной системы. Динамика системы исследуется в конфигурационном пространстве $(\vec{x}, \dot{\vec{x}})$ 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 трансдъюсеров 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 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $FeCl_3$ (Sigma Aldrich, США) использовались для приготовления субфазы. Значение pH доводили до 1.65 ± 0.01 путем добавления соляной кислоты (ОАО "Белхим"). Дитионил-дикетоновый 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 $C_{16}H_{33}$ использовался для синтеза дитионил-пирролового олигомера 2,5-ди(2-тиенил)пиррол (2,5-di-(2-thienyl)-pyrrole; 2,5-di(2-thienyl)-1*H*-pyrrole) с алкильной цепочкой $C_{16}H_{33}$, описываемого химической формулой 3-гексадецил-2,5-ди(2-тиенил)-1*H*-пиррол и для краткости называемого H-дитионилпиррол или H-DTP. H-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 ^{1}H и ^{13}C, соответственно, в растворе $CDCl_3$. Спектр ЯМР ^{1}H (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, см$^{-1}$: 3411, 2917, 2849, 1503, 1471, 1416, 844, 799, 711, 686. Рабочий раствор Н-дитионилпиррола (1.0×10^{-3} M) 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 ± 0.2°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}Co/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, τ > 0 можно записать следующее соотношение:

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

где a_c – размер критического зародыша кристаллической фазы. Пусть при τ = 1 образовавшийся зародыш имеет критический размер, и система находится в квазистационарном состоянии. При τ > 1 и τ < 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: $M_S = mn_c a_S^2 = mn_c a_c^2\tau$, где m – масса одной молекулы. Тогда динамика зародыша кристаллической фазы определяется его кинетической энергией

$$\frac{M_S}{2}\dot{r}^2 + \frac{M_S r^2}{2}\dot{\varphi}^2$$

и эффективным потенциалом

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

Здесь введено обозначение $\dot{\xi} = \tau$, 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

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

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

$$P_2 = r^5 + \frac{1}{2}(Vt)r^4 + \frac{1}{3}(Vt)^2 r^3 + \frac{1}{3}(Vt)^3 r^2 + \\ + \frac{2}{3}(Vt)^4 r, \quad \tilde{k} = \frac{\pi q^2 k}{15\varepsilon\varepsilon_0}\frac{n_0^2}{R_0^2},$$

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:

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

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

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

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 (2) принимает вид

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

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

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

где

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

Кинетика нуклеации определяется уравнениями Лагранжа–Эйлера:

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

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

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 $y^i\dfrac{\partial}{\partial y^i}$ вдоль геодезических приводит к системе вида

$$\frac{Dy^i}{ds} = N_j^i y^j - 2G^i \equiv \varepsilon^i. \tag{6}$$

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

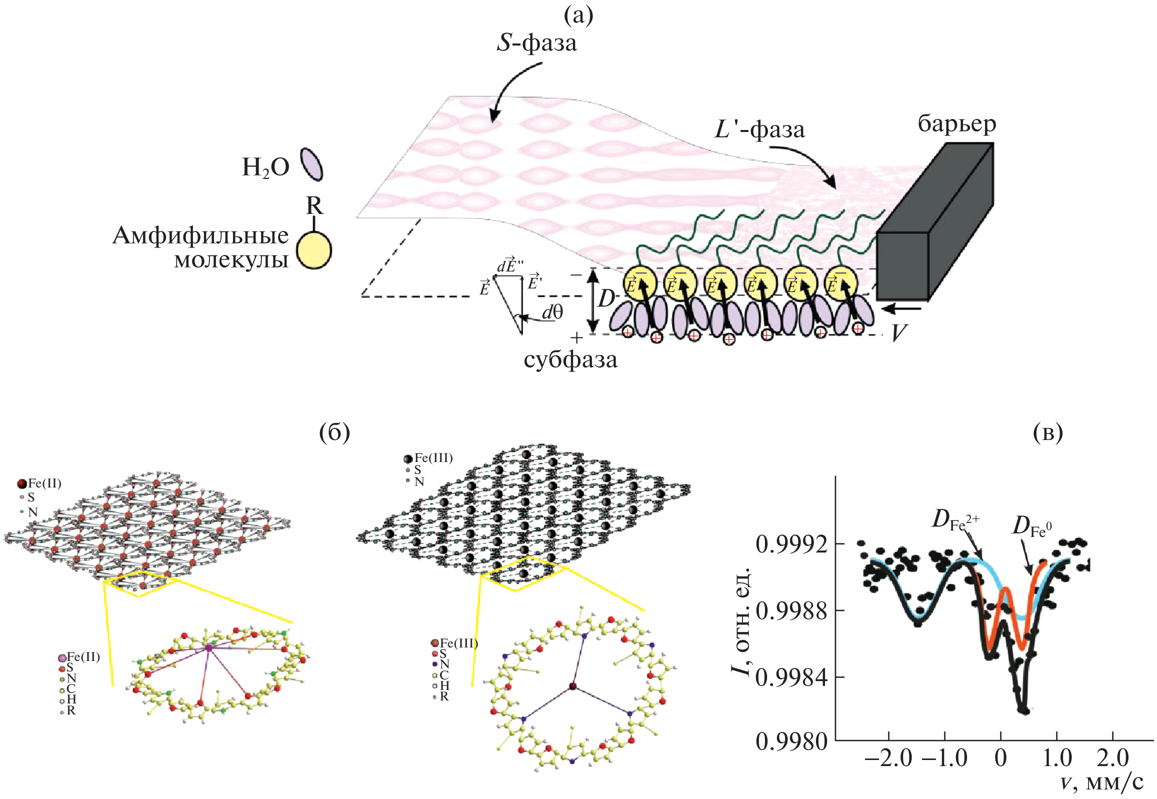

Рис. 1. Схема формирования ленгмюровского монослоя (а). Структура монослоев, формируемых (слева) октаэдрическими и (справа) плоскими комплексами Fe(II) и Fe(III), соответственно (б); на вставках изображены структуры Fe(II)DTP и Fe(III)DTP. ЯГР-спектр железосодержащей 13-монослойной ЛБ-пленки дитионилпиррола (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 $\overline{x}^i(s) = x^i(s) + \xi^i(s)\eta$. Уравнение девиации можно записать так:

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

где

$$P^i_j = 2\frac{\partial G^i}{\partial x^j} + 2G^l\frac{\partial N^i_j}{\partial y^l} - \frac{\partial N^i_j}{\partial x^l}y^l - N^i_l N^l_j - \frac{\partial N^i_j}{\partial s}, \quad (7)$$

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 H-дитионилпиррола на поверхности водных растворов солей трехвалентного железа при pH кислотной среды с образованием $HO^\bullet$ или $HO^\bullet Cl^\bullet$ в следующих процессах синтеза:

$$\text{H-DTP} + \text{Fe(OH)}_3 \xrightarrow[\text{HCl}]{} \text{Fe(II)DTP}^- +$$
$$+ \text{HO}^\bullet + \text{H}^+ \xrightarrow[\text{HCl}]{} \text{Fe(II)DTP}\cdot\text{H}_2\text{O},$$
$$\text{H-DTP} + \text{FeCl}_3 \xrightarrow[\text{HO}^\bullet\text{Cl}^\bullet]{} \text{Fe(III)DTP} + \text{HCl}.$$

Процесс формирования ленгмюровского монослоя, а также структура плоского и октаэдрического комплексов Fe(III)DTP и Fe(II)DTP, 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 $D_{Fe^{2+}}$ 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 $D_{Fe^{2+}}$ 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:

$$\Delta pS = Nk_{\mathrm{B}}T,$$

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

$$N = \int_0^t \sum_i n\left(r_i, t_i = t' + \Delta s(r_i(t'))\tau_i\right) dt' \approx$$

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

$$= \int_0^t \sum_i \left.\frac{dn}{dt'}\right|_{r_i} \Delta s(r_i(t'))\tau_i dt'.$$

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 многорелаксационный процесс фазового перехода 1-го рода характеризуется непрерывным распределением времен жизни фазовых доменов и скорость рождения зародышей фаз во всех точках монослоя в состоянии идеального газа одна и та же, то в предельном случае сплошного монослоя число зародышей равно

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

Так как

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

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

$$p(r) \sim s(r) 2k_{\mathrm{B}}TVN_{\mathrm{origin}} \int \frac{\dot{\xi}}{\pi(R_{\mathrm{bath}} - Vt)^3} dt.$$

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 $\overrightarrow{E'}$ двойного слоя постоянно подкручивается (вращается) на малый угол $d\theta$, (см. рис. 1а) равна

$$\Delta W = -2\pi q \Delta r_0 \int_0^t r(t') n(\vec{r}, t') \frac{dr}{dt'} \times$$

$$\times \int_0^{t'} \left|\vec{E}'(t'')\right| \operatorname{tg} d\theta(t'') dt' =$$

$$= \Delta\sigma - \frac{\pi q^2 D}{\varepsilon\varepsilon_0} n^2 r \Delta r_0,$$

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 $E' = \dfrac{qn(r, t'')}{\varepsilon_0 \varepsilon}$, и $\operatorname{tg}(d\theta) \approx d\theta$, то приблизительно

$$\Delta\sigma \approx -\frac{2\pi q^2}{\varepsilon\varepsilon_0 D} \Delta r_0 \int_0^t r^2(t') n^2(r, t') \frac{dr}{dt'} dt'.$$

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

$$k_{\mathrm{Fe(II)}} = \sqrt{\frac{\sum\limits_{j=\mathrm{H^+,Cl^-}} q_j^2 n_j}{\varepsilon\varepsilon_0}}, \tag{8}$$

а при формировании комплексов трехвалентного железа – как

$$k_{\mathrm{Fe(III)}} = \sqrt{\frac{q_{\mathrm{H^+}}^2(n_{\mathrm{H^+}} - n_{\mathrm{HO^\bullet Cl^\bullet}}) + q_{\mathrm{Cl^-}}^2(n_{\mathrm{Cl^-}} - n_{\mathrm{HO^\bullet Cl^\bullet}})}{\varepsilon\varepsilon_0}}. \tag{9}$$

Здесь $n_{\mathrm{H^+}}$ и $n_{\mathrm{Cl^-}}$ – концентрации ионов H^+ и Cl^- соответственно; $n_{\mathrm{HO^\bullet Cl^\bullet}}$ – концентрация $HO^\bullet Cl^\bullet$, q_j – заряд j-го иона, $j = H^+, Cl^-$. Эффективный заряд ионизированных амфифильных молекул при формировании октаэдрических и плоских комплексов FeDTP равен $qk_{\mathrm{Fe(II)}}$, $q = -2$ и $qk_{\mathrm{Fe(III)}}$, $q = -3$ соответственно. Так как $q_{\mathrm{Fe(III)}}^{\mathrm{eff}} \equiv qk_{\mathrm{Fe(III)}}$ зависит от разности $(n_j - n_{\mathrm{HO^\bullet Cl^\bullet}})$, $j = H^+, Cl^-$, он оказывается меньше, чем $q_{\mathrm{Fe(II)}}^{\mathrm{eff}} \equiv qk_{\mathrm{Fe(II)}}$ (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 ($p \sim 5$–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 результаты 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.

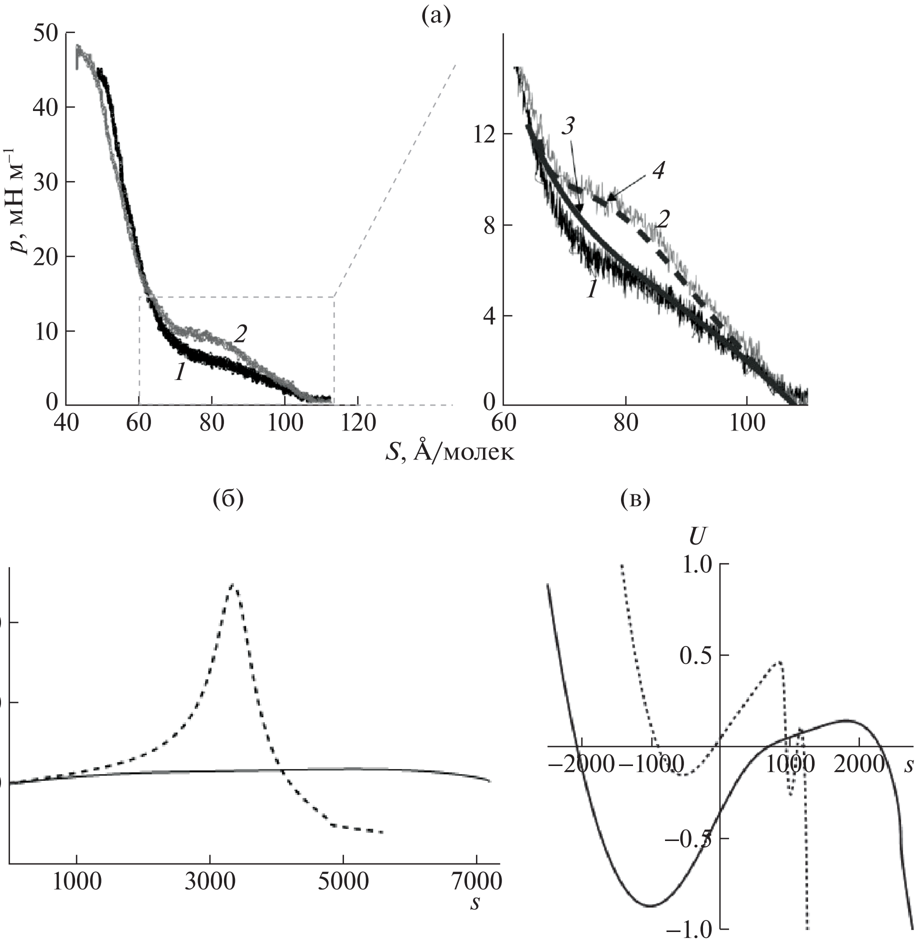

Рис. 2. Экспериментальные (*1* и *2*) и теоретические (сплошная кривая *3* и штриховая кривая *4*) изотермы (а). Теоретические распределения времен релаксаций $\dot{\xi}(s)$ при скоростях сжатия $V = 4$ мм/мин (сплошная кривая) и $V = 8$ мм/мин (пунктирная кривая) (б). Потенциалы U зародышей фазы, рассчитанные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

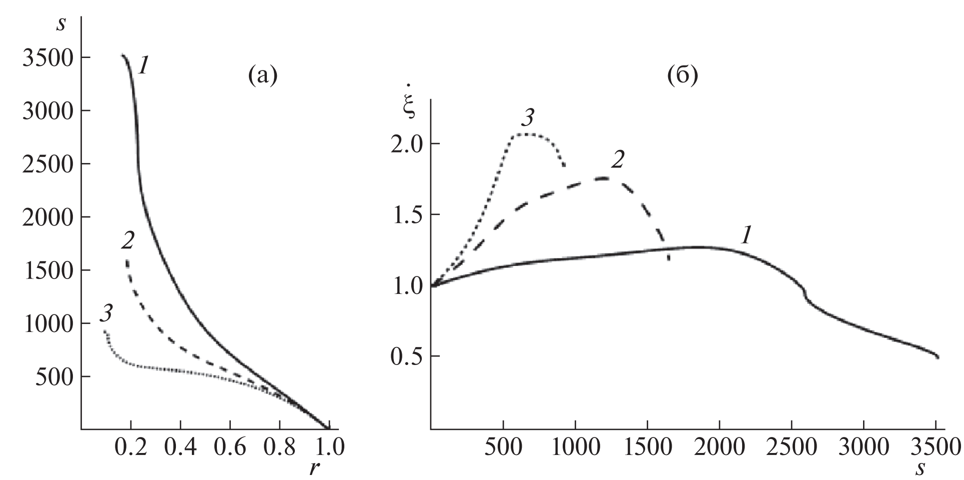

Рис. 3. Изотермы сжатия $s(r)$ (а) и распределение времен релаксаций $\dot{\xi}(s)$ (б) при различных ионных зарядах q_{eff}. Расчеты выполнены при скорости сжатия $V = 1.2$ мм/мин; $q_{\text{eff}} = 1$ (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*); $ma_c^2 n_c \times 10^5/\tilde{p} = 1$ (*1*), 0.25 (*2*), 0.11 (*3*).

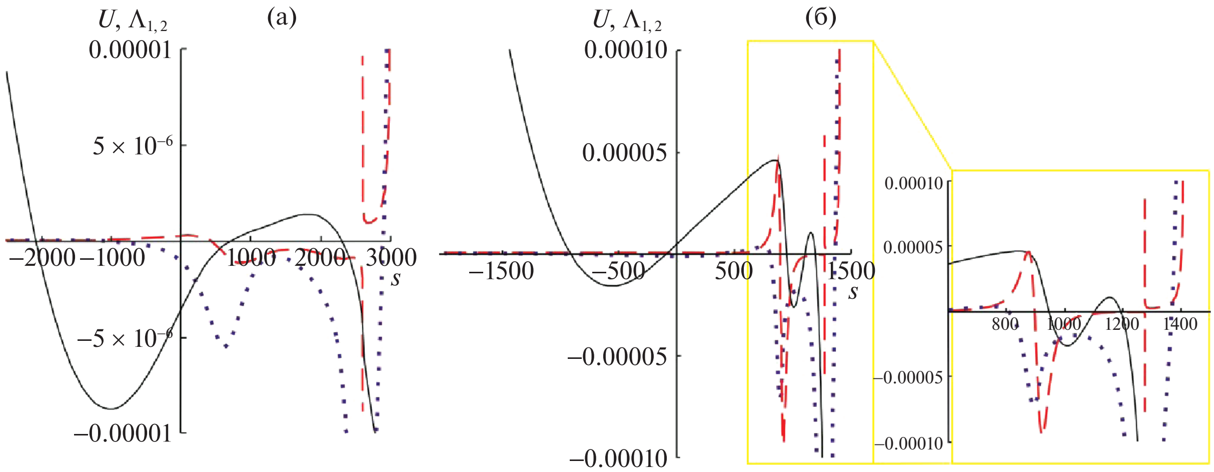

Рис. 4. Потенциалы зародышей фазы U (сплошные линии) и собственные значения второго инварианта Λ_1 (штриховые линии), Λ_2 (пунктирные линии), рассчитанные вдоль геодезических в конфигурационном пространстве. Расчеты выполнены для скоростей сжатия $V = 1.2$ (а) и 2.4 мм/мин (б).

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 монослое гидратных комплексов. Тогда в окрестности каждой ее точки $\frac{\partial(\Delta S p)}{\partial\tau} \approx \Delta r \frac{\partial(V\Delta t\, p)}{\partial\tau} \approx k_B T \frac{\partial\rho}{\partial\tau}\Delta r = k_B T\tilde{C}\Delta r$ 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^i_j [34].

Проанализируем устойчивость структуры монослоя по поведению P^i_j. Зависимости потенциала U и собственных значений Λ тензора девиации P^i_j (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: $q^{\text{eff}}_{\text{Fe(III)}} \ll q^{\text{eff}}_{\text{Fe(II)}}$. 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^i_j и соответственно теоретически предсказываемая сжимаемость монослоя расходится и меняет знак дважды, по крайней мере для одного собственного значения также, как в экспериментально наблюдаемом фазовом переходе 1-го рода. Электрокапиллярные явления на границе раздела фаз приводят к формированию доменов высокоспиновых 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., Smułek 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., Johner 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., Doring 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.* // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 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., Беленький 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., Кремп Д., Эбелинг В., Рёпке 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.