УДК 539.216.2

ТЕРМОДИНАМИКА СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНКАХ

С. И. Валянский, С. В. Виноградов, М. А. Кононов, И. С. Недосекина, В. В. Савранский, А. Ю. Синенко

Следуя теории Ландау фазовых переходов II рода, рассматривается процесс спонтанного нарушения симметрии в ленгмюровских пленках.

В последнее время возник интерес к структурам с характерными размерами порядка нанометров. Одним из простых способов их создания является так называемая ленгмюровская технология изготовления ориентированных монослоев амфифильных молекул. Но, к сожалению, ленгмюровские структуры обладают неустойчивостью к спонтанному нарушению симметрии [1 – 4]. В данной статье дается термодинамическое описание подобных спонтанных переходов в ленгмюровских пленках на основе теории Ландау фазовых переходов II рода [5] для выяснения вопроса, выгоден ли энергетически процесс изменения ориентации макромолекул в ленгмюровских пленках и могут ли образовываться устойчивые состояния при таких структурных переходах.

Теория Ландау – феноменологическая. Она предполагает существование фазового перехода II рода в исследуемой системе, а также изменение симметрии в точке перехода. Цель данной феноменологической теории – установить соответствие между характеристиками симметрии и физическими характеристиками перехода, то есть найти соотношение между симметриями двух фаз. Эта цель достигается путем введения двух величин: параметра порядка и неравновесной энергии Ландау [6].

Единственное, чем жестко ограничена теория, это – соображения симметрии, которые устанавливают вид взаимодействия между различными степенями свободы и определяют число варьируемых коэффициентов в разложении потенциала. Вид взаимодействия определяет соотношения между законами, управляющими поведением различных физических величин [6]. Изменение симметрии тела при фазовом переходе II рода обладает важным свойством – симметрия одной из фаз является более высокой (симметричная фаза), а симметрия другой фазы – более низкой (несимметричная фаза). Симметричная фаза в большинстве случаев соответствует более высокой температуре относительно несимметричной фазы (точки раздела – температура перехода T_C).

Рассмотрим ленгмюровскую пленку, предполагая, что в ней при определенной температуре T_C (давление определено и не меняется) происходит фазовый переход II рода. Предположим, что симметричная фаза стабильна при $T > T_C$, а несимметричная фаза образуется при $T < T_C$. Введем декартову прямоугольную систему координат так, чтобы плоскость подложки совпадала с плоскостью OXY, а направление роста слоев совпадало бы с положительным направлением оси OZ. Как известно, молекулы, составляющие ленгмюровский монослой – это амфифильные молекулы с гидрофильной головкой и гидрофобным хвостом. Представим такую молекулу в виде жесткого стержня, через который проведем вектор, направленный от хвоста к головке. Тогда, если рост структуры происходит так, что направление векторов молекул всех монослоев совпадает с положительным направлением оси OZ, то она называется X-структурой; противоположное направление роста пленки соответствует Z-структуре. Если же направления векторов молекул в различных монослоях чередуются, то такая структура будет отвечать Y-структуре. В этих обозначениях высокосимметричная фаза будет соответствовать Y-структурам, а фазам с пониженной симметрией – X- и Z-структуры. Молекулы, векторы которых совпадают с положительным направлением оси OZ, назовем P-молекулами, а противоположно направленные – N-молекулами. Соответственно их концентрации обозначим p и n.

Введем параметр порядка, характеризующий переход пленки Y-типа в состояния X или Z, и определим его соотношением

$$\lambda = \frac{p-n}{p+n}.$$

Нетрудно видеть, что в случае $\lambda = 0$ мы имеем пленку Y-типа, $\lambda = 1$ – пленку X-типа, $\lambda = -1$ – пленку Z-типа.

При фазовом переходе II рода параметр порядка λ меняется непрерывно, тем не менее в точке перехода он имеет особенность, так как став равным нулю, он остается таковым и далее. Это значит, что хотя параметр порядка и становится малым в окрестности точки перехода, но свободная энергия F, вообще говоря, не может быть разложена в ряд по степеням параметра порядка. Но, сделав предположение о том, что особенность является слабой (т.е. проявляется в далеких членах разложения) или имеет место в очень узкой окрестности точки фазового перехода, которую мы не будем рассматривать, разложим F по степеням параметра порядка.

Надо отметить, что F – не обязательно свободная энергия в собственном смысле этого слова, а любой термодинамический потенциал, минимумом которого определяется равновесное состояние системы при данных внешних условиях. Тем не менее мы будем называть эту величину свободной энергией. При этом предполагаем, что F достаточно регулярна и ее можно разложить в ряд Тейлора вблизи точки перехода (T_C, λ_C). В силу непрерывности в окрестности перехода параметр порядка $\lambda = 0$ (или исчезающе мал). Поэтому при отыскании вида свободной энергии F можно ограничиться малыми значениями λ и $T - T_C$. Тогда F равна сумме первых членов своего разложения в ряд Тейлора. Используем и тот факт, что в нашей задаче имеется симметрия по отношению к изменению знака времени. F не меняет знак при таком преобразовании, тогда как λ меняет знак (поэтому разложение не содержит нечетных степеней).

$$F(T) = F_0 + A(T)\lambda^2 + ... \qquad (1)$$

1) $A \geq 0$ при $T > T_C$, так как полагаем, что состояние фазы при $T > T_C$ соответствует значению параметра порядка $\lambda = 0$, что отвечает минимуму свободной энергии по λ. При $\lambda \to 0$ функция F проходит через минимум при $\lambda = 0$ только если $A \geq 0$.

2) При $T = T_C$ коэффициент A обращается в нуль. Действительно, если $A > 0$ при $T = T_C$, тогда вследствие регулярности F и ее коэффициентов то же самое строгое неравенство будет выполняться и при температуре, немного ниже T_C. При $T < T_C$ минимум свободной энергии будет снова соответствовать равенству $\lambda = 0$, что противоречит положению о том, что при $T < T_C$ $\lambda \neq 0$. Таким образом, коэффициент A обращается в нуль при $T = T_C$.

3) Обращение в нуль при $T = T_C$ коэффициента A требует изменеия его знака при переходе. Поэтому коэффициент A становится отрицательным при $T < T_C$. Предполагая отсутствие особенностей функции $A(T)$ в точке перехода, можно в ее малой окрестности провести разложение по степеням разности $(T - T_c)$:

$$A(T) = a(T - T_C),$$

где $a > 0$.

Из условия $A < 0$ при $T < T_C$ следует, что значение параметра порядка $\lambda = 0$ не является минимумом функции F при температуре ниже T_C. Функция F, ограниченная членами разложения до второй степени по λ, становится отрицательной при $\lambda \to \pm\infty$.

Чтобы у функции F существовал минимум при конечных значениях λ и положение этого минимума можно было бы определить, необходимо учесть в разложении F в ряд по λ член четвертой степени.

Тогда, продолжая ряд (1), получим:

$$F = F_0 + a(T - T_C)\lambda^2 + B(T)\lambda^4. \tag{2}$$

Чтобы обеспечить существование минимума при конечных λ, необходимо, чтобы $B(T) > 0$ при всех $T < T_C$. Так как при $T > T_C$ никаких условий на $B(T)$ не налагается, наиболее простой функцией, удовлетворяющей этому условию глобальной минимальности, будет $B(T) = b$, где b – положительная константа.

Если $b < 0$ при $T < T_C$, то для того, чтобы получить минимум при конечных значениях λ, в разложении функции F следует оставить члены более высоких степеней. Однако, как показано в [5], в этом случае будут иметь место скачкообразные переходы, не имеющие отношения к нашей задаче.

В результате такого рассмотрения из разложения (2) получим

$$F(T) = F_0 + a(T - T_C)\lambda^2 + b\lambda^4. \tag{3}$$

Зависимость λ от температуры вблизи точки перехода в несимметричной фазе определяется условием минимума свободной энергии $F(T, \lambda)$. Можно найти значения параметра порядка, при которых эта функция достигает экстремума: $\lambda_1 = 0$, $\lambda_{2,3} = \pm\sqrt{\frac{a(T_C - T)}{2b}}$.

Определим тип точек экстремума, учитывая знаки параметров разложения.

$$F''(T, \lambda_1) = 2a(T - T_C) < 0, \text{ т.е. } \lambda_1 \text{ – является точкой максимума,}$$

$$F''(T, \lambda_{2,3}) = 4a(T - T_C) > 0, \text{ т.е. } \lambda_{2,3} \text{ – являются точками минимума.}$$

Если $\lambda_{2,3} = \pm 1$, то это отвечает X- и Z-типам пленок соответственно. Для этого должно выполняться следующее соотношение между параметрами разложения функции F:

$$\frac{a(T - T_C)}{2b} = 1.$$

Таким образом, состояния X- и Z-типов могут существовать при следующих значениях температуры и свободной энергии:

$$T_{x,z} = T_C - \frac{2b}{a} = T_C - T' < T_C,$$

$$F_{x,z} = F_0 - b = F_0 - F' < F_0.$$

Это и есть два интересующих нас устойчивых состояния в несимметричной фазе; при этом Y-состояние, которому отвечает значение параметра порядка $\lambda_1 = 0$ и значение свободной энергии F_0 при $T < T_C$ является неустойчивым.

Как мы видим, свободная энергия F имеет два одинаковых минимума, что соответствует состояниям Z- и X-типа, которые отвечают разным состояниям системы с одинаковой устойчивостью при одинаковой температуре (двукратное вырождение состояния ниже перехода).

То есть в результате спонтанного перехода ленгмюровские пленки могут перейти с равной вероятностью в X- или Z- тип.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Янклович А. И., Кузмина Т. А., Топорков С. Р. и др. Вестн. Ленингр. ун-та, N 10, 79 (1980).

[2] Янклович А. И., Чернобережский Ю. М. Вестн. Ленингр. ун-та. N 16, 84 (1980).

[3] Peng J. B., Abraham B. M., Dutta P. Thin Sol. Films, **134**, 187 (1985).

[4] Shita V., Richardson W., Filipkowski I., Garito A., Blasie J. K. J. Phys. (Paris), **47**, 1849 (1986).

[5] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1976.

[6] Толедано Ж.-К., Толедано П. Теория Ландау фазовых переходов. Пер. с англ. М., 1994.

Институт общей физики РАН Поступила в редакцию 28 ноября 1997 г.