

УДК 539.216.2

ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУР В МНОГОСЛОЙНЫХ ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНКАХ

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

В данной статье рассматривается возможность спонтанных структурных переходов в ленгмюровских пленках. На простой модели определяются условия, при которых происходят такие переходы и устанавливается, существуют ли устойчивые состояния, такие как X- или Z-структуры, при структурных переходах из Y-типа пленки.

В ленгмюровских [1] пленках гидрофобные "хвосты" молекул могут быть ориентированы к подложке и тогда называются пленками X-структуры. А когда к подложке обращены полярные головки молекул, то такие пленки называются Z-структурами. В случае, когда пленки получаются из чередующихся X- и Z-слоев, они называются Y-структурами.

Исследование структуры ленгмюровских пленок показало, что в процессе переноса монослоя на подложку, а также по окончании процесса переноса молекулы могут менять свою ориентацию, т.е. переходить из структуры одного типа в другой [2 – 4]. По результатам рентгеноструктурного анализа [5] оказалось, что иногда меняется и структура предыдущего монослоя, уже находящегося на подложке. Поэтому нас заинтересовал вопрос: а равновесна ли вообще структура ленгмюровской пленки? Если пленка способна спонтанно менять свою структуру, то возникают вопросы, связанные с динамикой и устойчивостью состояний, в которые перешла пленка. Эти проблемы и легли в основу данной работы.

В последние годы появился ряд работ, посвященных анализу деталей внутренней структуры высокоупорядоченных монослоев Ленгмюра, в том числе и рассмотрению ориентационного порядка и его возмущения [6]. Теоретическое рассмотрение данного

вопроса было основано на анализе двух типов взаимодействия амфифильных молекул: электростатическое взаимодействие полярных головных частей (головок) макромолекул и взаимодействие Ван-дер-Ваальса насыщенных углеводородных цепочек (хвостов). Были получены выражения, пригодные для описания высокосимметричных фаз, в которых все молекулы наклонены под одним и тем же углом к вертикали и параллельны. Рассматривалась проблема устойчивости таких фаз (Y-состояния). В работе также были исследованы основные энергетические состояния ансамбля вытянутых органических молекул, которые взаимодействуют между собой с помощью потенциала Леннарда-Джонса.

В работе [7] на основе математической модели диполь-дипольного взаимодействия полярных головок макромолекул проводили исследование устойчивых стационарных структур в ленгмюровских пленках, возникающих в монослое вследствие поперечной неустойчивости. Поскольку характерное расстояние между молекулами монослоя составляет единицы ангстрем, то при таких расстояниях следует учитывать диполь-дипольное взаимодействие между молекулами. Это взаимодействие приводит к отталкиванию соседних молекул и в силу "плотной" упаковки в монослое обуславливает поперечную неустойчивость молекул. Если при этом учитывать взаимодействие хвостов молекул, а также взаимодействие молекул с подложкой, то "в среднем" молекула будет находиться в состоянии движения, направленного поперек поверхности монослоя [8].

В данной работе мы рассмотрим простейшее диполь-дипольное взаимодействие первого порядка в приближении ближайших соседей. Такая модель приведет нас к решению ряда вопросов, связанных со структурными переходами в ленгмюровских пленках.

Для того, чтобы решить поставленную задачу, будем использовать следующую модель. Декартова прямоугольная система координат выбрана так, что плоскость подложки, на которую переносятся молекулы ленгмюровского монослоя, лежит в плоскости OXY, а направление роста монослоев от уровня подложки совпадает с положительным направлением оси OZ. Как известно, молекулы, составляющие ленгмюровский монослой – это молекулы с гидрофильной головкой и гидрофобным хвостом.

Представим амфифильную молекулу в виде жесткого стержня, через который проведем вектор, направленный от хвоста к головке. Тогда очевидно, что если рост пленки происходит так, что направление векторов молекул монослоев совпадает с положительным направлением оси OZ (молекулы P-типа), пленка имеет X-структуру; противоположное направление роста пленки (молекулы N-типа) соответствует Z-структуре. Если же направления векторов молекул в различных монослоях чередуются, то такая структура будет отвечать Y-структуре.

На самом деле, хвосты молекул не всегда перпендикулярны плоскости подложки. Поэтому будем проводить рассуждения относительно проекций векторов, обозначающих молекулы, на ось OZ .

Подложка, на которую наносятся молекулы, также может быть либо гидрофильной, либо гидрофобной. В этом случае гидрофильную подложку можно назвать Р-подложкой, а гидрофобную, соответственно, N-подложкой.

Предполагая, что в пределах монослоя молекулы одинаково ориентированы, получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающую изменение по времени концентраций Р- и N-молекул, обозначив их соответственно p и n :

$$\frac{dp}{dt} = f_p, \quad \frac{dn}{dt} = f_n, \quad (1)$$

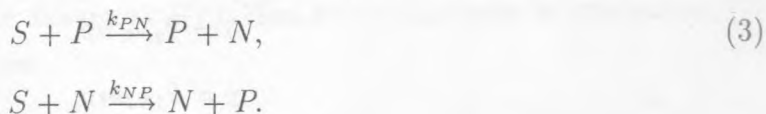
где f_p, f_n – некоторые функции, зависящие от концентраций p и n . Система (1) описывает всю динамику создания пленок из ленгмюровских монослоев.

Чтобы написать явный вид функций f_p и f_n , надо рассмотреть, какие реакции возможны в процессе роста пленки. Обозначим через S молекулы монослоя на поверхности воды, а через Р и N – молекулы, уже лежащие на подложке, на которые наносится следующий слой с поверхности воды.

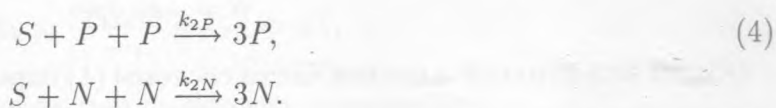
а) Первый тип реакции – это трансляция исходного расположения молекул на последующий слой



б) Но следующий слой может не повторять тот, на который он ложится. Тогда

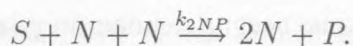


в) Кроме процессов простой трансляции возможна и более сложная, учитывающая не только влияние молекул, на которые ложится новый слой, но и молекулы предыдущего слоя

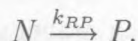
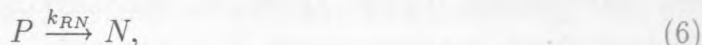


г) Также, как и в случае б), кроме процессов трансляции могут идти и процессы, ее нарушающие, т.е.





д) И, наконец, могут идти реакции не в процессе формирования монослоя, при переносе с поверхности субфазы на твердую подложку, а тогда, когда этот процесс уже прошел. Это реакции типа



Здесь $k_P, k_N, k_{PN}, k_{NP}, k_{2P}, k_{2N}, k_{2PN}, k_{2NP}, k_{RN}, k_{RP}$ – скорости соответствующих реакций.

Реакции типа (2) – (6) можно описать некоторыми дифференциальными уравнениями, а именно

$$\dot{n} = k_N n, \quad (2^*)$$

$$\dot{p} = k_P p;$$

$$\dot{n} = k_{PN} p, \quad (3^*)$$

$$\dot{p} = k_{NP} n;$$

$$\dot{n} = k_{2N} n^2, \quad (4^*)$$

$$\dot{p} = k_{2P} p^2;$$

$$\dot{n} = k_{2PN} n p, \quad (5^*)$$

$$\dot{p} = k_{2NP} n p;$$

$$\dot{p} = -k_{RN} n, \quad (6^*)$$

$$\dot{n} = -k_{RP} p.$$

Общий вид функций в правой части системы (1) определяется совместным действием рассмотренных процессов. Таким образом, можем записать итоговую систему

$$\begin{cases} \dot{n} = k_N n + k_{PN} p + k_{2N} n^2 + k_{2PN} n p - k_{RP} p \\ \dot{p} = k_P p + k_{NP} n + k_{2P} p^2 + k_{2NP} n p - k_{RN} n. \end{cases} \quad (7)$$

Для удобства анализа полученной системы введем новые переменные: $\delta = n + p$ – величину, характеризующую общее число макромолекул, и $\lambda = \frac{p-n}{p+n}$ – параметр порядка. Очевидно, что если $\lambda = 0$, то мы имеем пленку Y-типа, если $\lambda = 1$ – X-типа и, если $\lambda = -1$ – Z-типа.

Сделав необходимые преобразования, введем обозначения

$$\tau = \frac{t(k_N + k_P)}{2},$$

$$\epsilon_1 = 1, \quad \epsilon_2 = \frac{k_P - k_N}{k_P + k_N}, \quad \epsilon_3 = \frac{k_{NP} + k_{PN}}{k_P + k_N}, \quad \epsilon_4 = \frac{k_{PN} - k_{NP}}{k_P + k_N}, \quad \epsilon_5 = \frac{k_{2N} + k_{2P}}{k_P + k_N},$$

$$\epsilon_6 = \frac{k_{2P} - k_{2N}}{k_P + k_N}, \quad \epsilon_7 = \frac{k_{2NP} + k_{2PN}}{k_P + k_N}, \quad \epsilon_8 = \frac{k_{2NP} - k_{2PN}}{k_P + k_N}, \quad \epsilon_9 = \frac{k_{RN} + k_{RP}}{k_P + k_N},$$

$$\epsilon_{10} = \frac{k_{RN} - k_{RP}}{k_P + k_N}.$$

В результате получим

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \delta[(\epsilon_1 + \epsilon_3 - \epsilon_9) + (\epsilon_2 + \epsilon_4 + \epsilon_{10})\lambda] + \frac{\delta^2}{2}[(\epsilon_5 + \epsilon_7) + 2\epsilon_6\lambda + (\epsilon_5 - \epsilon_7)\lambda^2], \quad (8)$$

$$\frac{d\lambda}{d\tau} = (\epsilon_2 - \epsilon_4 - \epsilon_{10}) + 2(\epsilon_9 - \epsilon_3)\lambda - (\epsilon_2 + \epsilon_4 + \epsilon_{10})\lambda^2 + \frac{\delta}{2}(1 - \lambda^2)[(\epsilon_6 + \epsilon_8) + (\epsilon_5 - \epsilon_7)\lambda]. \quad (9)$$

По физическому смыслу задачи $\delta(\tau) \geq 0$ – монотонно возрастающая функция, а $|\lambda(\tau)| \leq 1$. Поэтому при достаточно больших δ вместо уравнения (9) будем анализировать уравнение

$$\frac{d\lambda}{d\tau} = \frac{\delta}{2}(1 - \lambda^2)[(\epsilon_6 + \epsilon_8) + (\epsilon_5 - \epsilon_7)\lambda]. \quad (10)$$

Нас интересуют стационарные значения $\lambda(\tau)$. Для их нахождения из уравнения (10) получим алгебраическое уравнение

$$(1 - \lambda^2)[(\epsilon_6 + \epsilon_8) + (\epsilon_5 - \epsilon_7)\lambda] = 0. \quad (11)$$

Если $\epsilon_3 \neq \epsilon_7$, то уравнение (11) имеет решения

$$\lambda_1 = \frac{\epsilon_6 + \epsilon_8}{\epsilon_7 - \epsilon_5} \text{ и } \lambda_{2,3} = \pm 1,$$

т.е. при условии $\lambda_1 \leq 1$ имеют место три положения равновесия:

1) Если $\epsilon_5 > \epsilon_7$, то точки $\lambda_{2,3}$ устойчивы, λ_1 – неустойчива.

2) Если же $\epsilon_5 < \epsilon_7$, то ситуация обратна, т.е. точки $\lambda_{2,3}$ неустойчивы, а λ_1 – устойчива.

В частности, при $\epsilon_6 = \epsilon_8 = 0$ получаем $\lambda_1 = 0$. Это означает, что если скорости реакций в процессах со сложной трансляцией или с нарушением таковой равны, то получается пленка Y-типа, которая, как указывалось выше, может переходить в другие состояния.

Обращаясь к рассмотренной выше физической модели таких переходов и обобщая полученные результаты, можем сделать вывод о том, что изменение структуры пленки при спонтанном нарушении симметрии действительно может произойти и при этом могут образовываться устойчивые состояния.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Блинов Л. М. УФН, **155**, вып. 3, 443 (1988).
- [2] Янклович А. И., Кузмина Т. А., Топорков С. Р. и др. Вестн. Ленингр. ун-та. N 10, 79 (1980).
- [3] Янклович А. И., Чернобережский Ю. М. Вестн. Ленингр. ун-та. N 16, 84 (1980).
- [4] Peng J. B., Abraham V. M., Dutta P. Thin Sol. Films, **134**, 187 (1985).
- [5] Shita V., Richardson W. et al. J. de Phys., **47**, 1849 (1986).
- [6] Балашов С. И. Ориентационный порядок и его возмущение в монослоях Ленгмюра-Блоджетт. Препринт Института радиотехники и электроники РАН, N 2, с. 20, 1992.
- [7] Кислов В. В., Криксин Ю. А. Мат. моделирование, **2**, N 1, 3 (1990).
- [8] Кислов В. В., Криксин Ю. А. Мат. моделирование, **2**, N 4, 39 (1990).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 28 ноября 1997 г.