

Система ленгмюровских пленок и термодинамика структурных переходов

С. И. Валянский, С. В. Виноградов, М. А. Кононов, И. С. Недосекина,
С. Ф. Растопов, В. В. Савранский

Согласно соотношению неопределенности микроструктуры не могут находиться в состоянии покоя даже при нулевой температуре. Создание ленгмюровских пленок приводит к коллективным движениям отдельных дифильных молекул, то есть к созданию волновых движений возникающих в ленгмюровских пленках. Согласно квантовой теории волновые движения поля могут быть описаны как рождение квазичастиц. В статье показано, что наличие волновых процессов приводит к перестройке структур, собранных из набора монослоев ленгмюровских пленок. Эти процессы можно описывать, исследуя устойчивость таких многослойных структур. В данной статье рассматривается процесс спонтанного нарушения симметрии и 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.

Ключевые слова: ленгмюровские пленки, фазовый переход, термодинамическое моделирование.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-4-78-85

Введение

Постоянный интерес к структурам с характерными размерами порядка нанометров

Валянский Сергей Иванович^{1,2}, доцент, к.ф.-м.н.
E-mail: sergv3@yandex.ru

Виноградов Сергей Владимирович¹, н.с., к.ф.-м.н.
E-mail: serge-vin@yandex.ru

Кононов Михаил Анатольевич¹, с.н.с., к.ф.-м.н.,
доцент.

E-mail: mike@kapella.gpi.ru

Недосекина Ирина Сергеевна², доцент, к.ф.-м.н.
E-mail: inedosekina@yandex.ru

Растопов Станислав Федорович¹, с.н.с., к.ф.-м.н.
E-mail: stas@kapella.gpi.ru

Савранский Валерий Васильевич¹, к.ф.-м.н., зав. лаб.
E-mail: savr@nsc.gpi.ru

¹ Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

² Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС».

Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., 4.

Статья поступила в редакцию 04 июля 2022 г.

© Валянский С. И., Виноградов С. В., Кононов М. А.,
Недосекина И. С., Растопов С. Ф., Савранский В. В.,
2022

заставляет искать всё новые способы их формирования. Однако ещё не исчерпаны возможности таких простых и интересных способов создания структур, каким является ленгмюровская технология изготовления ориентированных монослоев амфифильных молекул. Но, к сожалению, ленгмюровские структуры обладают неустойчивостью к спонтанному нарушению симметрии [1–6]. В данной статье дается термодинамическое описание подобных спонтанных переходов в ленгмюровских пленках на основе теории Ландау фазовых переходов II рода [7] 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 характеристи-

ками 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 [8].

Единственное, чем жестко ограничена теория, это – соображения симметрии, которая устанавливает вид взаимодействия между различными степенями свободы и определяет число варьируемых коэффициентов в разложении потенциала. Вид взаимодействия определяет соотношения между законами, управляющими поведением различных физических величин. 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).

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. По результатам рентгеноструктурного анализа [9] известно, что иногда меняется и структура предыдущего монослоя, уже находящегося на подложке. Равновесна ли при этом структура ленгмюровской пленки? В последние годы появилось много работ, посвященных анализу деталей внутренней структуры высокоупорядоченных монослоев Ленгмюра, в том числе работы посвященные рассмотрению ориентационного порядка и его возмущения [10–12]. 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 проб-

лема устойчивости таких фаз (Y-состояния). Также были исследованы основные энергетические состояния ансамбля вытянутых органических молекул, которые взаимодействуют между собой с помощью потенциала Леннарда-Джонса.

В работах [13, 14] 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 и 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 [15].

Модель спонтанных структурных переходов в ленгмюровских пленках

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 такой структуры происходит так, что направление векторов молекул всех монослоев совпадает с положительным направлением оси OZ , то она называ-

ется 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

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

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, однако свободная энергия F 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, то тогда мы можем разложить F по степеням параметра порядка.

Надо отметить, что F – не обязательно свободная энергия в собственном смысле этого слова, а любой термодинамический потенциал, минимумом которого определяет равновесное состояние системы при данных внешних условиях. Тем не менее, мы будем называть эту величину свободной энергией. При этом предполагаем, что величина 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 величина F равна сумме первых членов своего разложения в ряд Тей-

лора. 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).

$$F(T) = F_0 + A(T)\lambda^2 + \dots \quad (1)$$

$A > 0$ 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 $\lambda \rightarrow 0$ функция F проходит через минимум при $\lambda = 0$ только если $A \geq 0$.

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 $T = T_c$.

Обращение в нуль при $T = T_c$ коэффициента A требует изменения 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 $A = 0$ не является минимумом функции F при температуре ниже T_c . Функция F , ограниченная членами разложения до второй степени по величине λ становится отрицательной при $\lambda \rightarrow \pm\infty$.

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:

$$F = F_0 + a(T - T_c)\lambda^2 + B(T)\lambda^4. \quad (2)$$

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 [6], в этом случае будут иметь место скачкообразные переходы, не имеющие отношения к нашей задаче.

В результате такого рассмотрения из разложения (2) получим

$$F(T) = F_0 + a(T - T_c)\lambda^2 + b\lambda^4. \quad (3)$$

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: $\lambda_1 = 0$, $\lambda_{2,3} = \pm \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{2 \cdot b}}$. Определим тип точек экстремума, учитывая знаки параметров разложения.

$F''(T, \lambda_1) = 2 \cdot a(T - T_c) < 0$, т. е. λ_1 является точкой максимума,

$F''(T, \lambda_{2,3}) = 4 \cdot a(T - T_c) > 0$, т. е. $\lambda_{2,3}$ является 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 :

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

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 F – 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.

Образование структур в системе ленгмюровских пленок

Мы рассматриваем простейшее диполь - дипольное взаимодействие первого порядка в приближении ближайших соседей. Такая модель позволит решить ряд вопросов, связанных со структурными переходами в ленгмюровских пленках. Для решения поставленной задачи была использована следующая физическая 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.

Молекулы, составляющие ленгмюровские монослои – это дифильные молекулы. Как уже было сказано выше если рост пленки происходит так, что направление векторов молекул монослоев совпадают с положительным направлением оси OZ , то такая пленка имеет X -структуру, в противном случае – Z -структуру. Если же направление векторов молекул в различных монослоях чередуются, такая структура называется Y -структурой. В реальности, хвосты молекул могут иметь некоторый угол к нормали поверхности, и этот угол может меняться. Тогда наши определения остаются в силе и имеют отношение к направлению проекций векторов молекул на ось OZ .

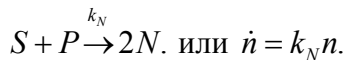
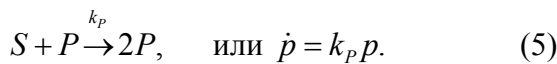
Так же выше мы определили кроме характеристики слоев и характеристики молекул. Молекулы, векторы которых совпадают с положительным направлением оси OZ , мы назвали P молекулами, а противоположно направленные – N молекулами. Подложка, на которую наносятся молекулы, также может быть либо гидрофильной, либо гидрофобной. В этом случае гидрофильную подложку можно назвать P -подложкой, а гидрофобную, соответственно, N -подложкой. Предполагая, что в пределах монослоя молекулы одинаково ориентированы, получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающую изменение по времени концентраций P - и N -молекул, обозначив их соответственно p и n :

$$\frac{dp}{dt} = f_p, \quad \frac{dn}{dt} = f_n, \quad (4)$$

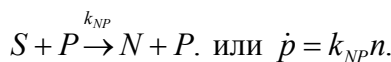
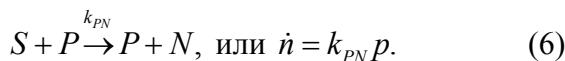
где f_p и f_n – некоторые функции, зависящие от концентрации p и n . Система (4) описывает всю динамику создания пленок из лангмюровских монослоев. Чтобы написать явный вид функций f_p и f_n , надо рассмотреть возможные реакции в процессе роста пленок.

Обозначим через S молекулы монослоя на поверхности воды, а P и N – молекулы, уже лежащие на подложке, на которые наносится следующий слой с поверхности воды.

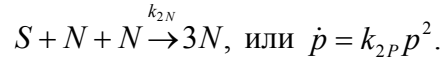
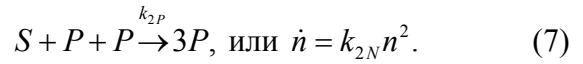
а) Первый тип реакции – это трансляция исходного расположения молекул на последующий слой



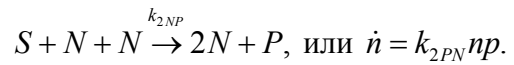
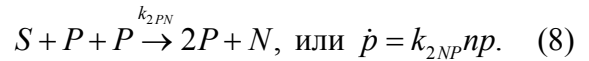
б) Но следующий слой может не повторять тот, на который он ложится. Тогда



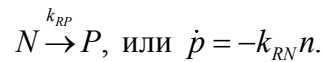
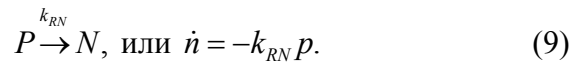
в) Кроме процессов простой трансляции возможна и более сложная, учитывающая не только влияние молекул, на которые ложится новый слой, но и молекулы предыдущего слоя



г) Так же, 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.

Теперь мы можем записать систему уравнений (4) в следующем виде:

$$\begin{cases} \dot{n} = k_N n + k_{PN} p + k_{2N} n^2 + k_{2PN} np - k_{RP} p \\ \dot{p} = k_P p + k_{NP} n + k_{2P} p^2 + k_{2NP} np - k_{RN} n \end{cases} \quad (10)$$

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 при $\lambda = 0$ мы имеем пленку Y -типа, при $\lambda = 1$ мы имеем пленку – X -типа, а при $\lambda = -1$ мы имеем пленку – Z -типа.

Теперь система (10) примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\delta}{d\tau} &= \delta [(\varepsilon_1 + \varepsilon_3 + \varepsilon_9) + (\varepsilon_2 + \varepsilon_4 + \varepsilon_{10})\lambda] + \frac{\delta^2}{2} [(\varepsilon_5 + \varepsilon_7) + 2\varepsilon_6\lambda + (\varepsilon_5 - \varepsilon_7)\lambda^2], \\ \frac{d\lambda}{d\tau} &= (\varepsilon_2 - \varepsilon_4 - \varepsilon_{10}) + 2(\varepsilon_9 - \varepsilon_3)\lambda - (\varepsilon_2 + \varepsilon_4 + \varepsilon_{10})\lambda^2 + \frac{\delta}{2}(1 - \lambda^2)[(\varepsilon_6 + \varepsilon_8) + (\varepsilon_5 - \varepsilon_7)\lambda]. \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{где } \tau = \frac{t(k_N + k_p)}{2}, \quad \varepsilon_1 = 1, \quad \varepsilon_2 = \frac{k_p - k_N}{k_p + k_N}, \quad \varepsilon_3 = \frac{k_{NP} + k_{PN}}{k_p + k_N}, \quad \varepsilon_4 = \frac{k_{PN} - k_{NP}}{k_p + k_N}, \quad \varepsilon_5 = \frac{k_{2N} + k_{2P}}{k_p + k_N},$$

$$\varepsilon_6 = \frac{k_{2P} - k_{2N}}{k_p + k_N}, \quad \varepsilon_7 = \frac{k_{2NP} + k_{2PN}}{k_p + k_N}, \quad \varepsilon_8 = \frac{k_{2NP} - k_{2PN}}{k_p + k_N}, \quad \varepsilon_9 = \frac{k_{RN} + k_{RP}}{k_p + k_N}, \quad \varepsilon_{10} = \frac{k_{RN} - k_{RP}}{k_p + k_N}.$$

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

$$\frac{d\lambda}{d\tau} = \frac{\delta}{2}(1 - \lambda^2)[(\varepsilon_6 + \varepsilon_8) + (\varepsilon_5 - \varepsilon_7)\lambda]. \quad (12)$$

Нас интересуют стационарные значения $\lambda(\tau)$. Для их нахождения из уравнения (12) получим алгебраическое уравнение

$$(1 - \lambda^2)[(\varepsilon_6 + \varepsilon_8) + (\varepsilon_5 - \varepsilon_7)\lambda] = 0. \quad (13)$$

Если $\varepsilon_3 \neq \varepsilon_7$, то уравнение (13) имеет решения

$$\lambda_1 = \frac{\varepsilon_6 + \varepsilon_8}{\varepsilon_7 - \varepsilon_5} \text{ и } \lambda_{2,3} = \pm 1,$$

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

1. Если $\varepsilon_5 > \varepsilon_7$, то точки $\lambda_{2,3}$ устойчивы, λ_1 – неустойчива;

2. Если же $\varepsilon_5 < \varepsilon_7$, то ситуация обратная, т. е. точки $\lambda_{2,3}$ неустойчивы, а λ_1 – устойчива.

Если $\varepsilon_6 = \varepsilon_8 = 0$ получаем $\lambda_1 = 0$.

По смыслу задачи ε_6 близко к ε_2 , а ε_8 к ε_4 и равенство нулю этих параметров означает, что при формировании пленок скорости реакций одинаковы, как при ориентации молекул в направлении оси OZ , так и в противоположном направлении. Если же ε_6 или ε_8 отличны от нуля каждое в отдельности или одновременно, это означает, что образование пленок какой-то одной ориентации происходит с большей вероятностью, чем другой.

Значит, 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.

Наличие устойчивых состояний в эволюции многослойных пленок позволяет представить свободную энергию как функцию квадрата параметра порядка

$$F(\lambda) = \alpha\lambda^2 + \beta\lambda^4 + F_0$$

для случая $\lambda_{2,3} = \pm 1$, $\lambda_1 = 0$ [7]. Такой вид функции $F(\lambda)$ обусловлен следующим. Во-первых, она должна быть симметрична относительно преобразования $\lambda \rightarrow -\lambda$ и коль скоро мы не учитываем распределение в плоскости Oxy , т. е. при отсутствии зависимости λ от x и y , мы имеем единственный инвариант преобразования – величину λ^2 . Во-вторых, в силу того, что стационарных точек три, достаточно оставить лишь члены до четвертой степени λ .

В соответствии с приведенном выше анализом устойчивости стационарных точек $\lambda_{1,2,3}$ можно оценить и знак α . Если $\lambda_{2,3}$ – устойчивые состояния, то $\alpha < 1$. В этом случае $F(\lambda)$ имеет два минимума одинаковой глубины. И, так как минимум достигается в точках $\lambda_{2,3} = \pm 1$, соотношение между α и β будет таким; $|\alpha| = 2|\beta|$. Тип фазового перехода, имеющего место при переходе системы в состояние, где $\lambda = 1$ или $\lambda = -1$, определяется видом зависимости коэффициента α от температуры T , что, в свою очередь, определяется видом зависимости от температуры коэффициентов ε_9 и ε_{10} .

Спонтанное нарушение симметрии сопровождается появлением квазичастиц, энергия которых обращается в нуль вместе с импульсом. (Они должны иметь бесщелевой спектр, поэтому их масса покоя должна равняться нулю). На классическом языке – это колебания параметра порядка, по которому вырождена энергия системы. Они будут появляться только при фазовом переходе и в нашем случае будут соответствовать прецессии вектора поляризации вокруг оси OX .

Выводы

В данной статье, следуя теории Ландау о фазовых переходах II рода, рассматривается процесс спонтанного нарушения симметрии в лэнгмюровских 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. 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Янклович А. И., Кузмина Т. А., Топорков С. П. // Вестн. Ленингр. ун-та. 1980. № 10. С. 79.

2. Янклович А. И., Чернобережский Ю. М. // Вестн. Ленингр. ун-та. 1980. № 16. С. 84.
3. Peng J. B., Abraham B. M., Dutta P. // Thin Sol. Films. 1985. Vol. 134. P. 187.
4. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982.
5. Алексеев А. С., Валянский С. И., Савранский В. В. // Труды ИОФАН. 1992. № 38. С. 133.
6. Vinogradov S., Kononov M. // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 2015. Vol. 9486. P. 94860Y. Doi: 10.1117/12.2176765.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976.
8. Толедано Ж.-К., Толедано П. Теория Ландау фазовых переходов. – М.: Наука, 1994.
9. Блинов Л. М. // УФН, 1988. Т. 155. № 3. С. 443.
10. Kaganer V. M., Mohwald H., Dutta P. // Rev. Mod. Phys. 1999. Vol. 71. P. 779.
11. Fainerman V. B., Vollhardt D. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103 (1). P. 145.
12. McConnell H. M. // Rev. Phys. Chem. 1991. Vol. 42 (1). P. 171.
13. Кислов В. В., Криксин Ю. А. // Математическое моделирование. 1990. Т. 2. № 1. С. 3.
14. Кислов В. В., Криксин Ю. А. Математическое моделирование. 1990. Т. 2. № 4. С. 39.
15. Shita V., Richardson W., Filipkowski I., Garito A., Blasie J. K. // J. Phys. (Paris). 1986. Vol. 47. P. 1849.

PACS: 05.70.Fh

System of langmuir films and thermodynamics of structural transitions

S. I. Valyanskii^{1,2}, S. V. Vinogradov¹, M. A. Kononov¹, I. S. Nedosekina², S. F. Rastopov¹, and V. V. Savranskii¹

¹ Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
38 Vavilov st., Moscow, 119991, Russia
E-mail: sergv3@yandex.ru

² National Research Technological University "MISIS"
4 Leninsky st., Moscow, 119049, Russia

Received July 04, 2022

According to the ratio of uncertainty of the microstructure, they cannot be at rest even at zero temperature. The creation of Langmuir films leads to the collective movements of individual piercing molecules, that is, to the creation of wave movements arising in Langmuir films. According to quantum theory, the wave movements of the field can be described as the birth of quasiplayers. The article shows that the presence of wave processes leads to the restructuring of structures created from a set of monolayer of Langmuir films. These processes can be described by examining the stability of such multilayer structures. This article discusses the process of spontaneous violation of symmetry and the possibility of spontaneous structural transitions in Langmuir films. The simple model determines the conditions under which such

transitions occur and establish, whether stable states, such as X or Z structures, exist with structural transitions from Y-type of film.

Keywords: langmuir films, wave structures, phase transitions, thermodynamic modeling.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-4-78-85

REFERENCES

1. A. I. Yanklovich, T. A. Kuzmina, and S. R. Toporkov, Vestn. Leningrad. University, No. 10, 79 (1980).
2. A. I. Yanklovich and Yu. M. Chernoberezhsk, Vestn. Leningrad. University, No. 16, 84 (1980).
3. J. B. Peng, B. M. Abraham, and P. Dutta, Thin Sol. Films **134**, 187 (1985).
4. A. Z. Patashinsky and V. L. Pokrovsky, *Fliciting theory of phase transition*. (Science, Moscow, 1982).
5. A. S. Alekseev, S. I. Valyansky, and V. V. Savranskii, Proceedings of Jofan, No. 38, 133 (1992).
6. S. Vinogradov and M. Kononov, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering **9486**, 94860Y (2015). DOI: 10.1117/12.2176765.
7. L. D. Landau and E. M. Lifshits, *Statistical physics*. (Science, Moscow, 1976).
8. J.-K. Toledo and P. Toledo, *Theory of Landau Phase transitions*. (Science, Moscow, 1994).
9. L. M. Blinov, UFN **155** (3), 443 (1988).
10. V. M. Kaganer, H. Mohwald, and P. Dutta, Rev. Mod. Phys. **71**, 779 (1999).
11. V. B. Fainerman and D. Vollhardt, J. Phys. Chem. B. **103** (1), 145 (1999).
12. H. M. McConnell, Rev. Phys. Chem. **42** (1), 171 (1991).
13. V. V. Kislov and Yu. A. Krixin, Mathematical modeling **2** (1), 3 (1990).
14. V. V. Kislov and Yu. A. Krixin, Mathematical modeling **2** (4), 39 (1990).
15. V. Shita, W. Richardson, I. Filipkowski, A. Garito, and J. K. Blasié. J. Phys. (Paris) **47**, 1849 (1986).