

УДК 538.9

DOI: 10.17277/vestnik.2017.03.pp.527-534

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

С. П. Корендяев¹, А. В. Фирсова¹, Д. М. Мордасов¹, М. М. Мордасов²

*Кафедры: «Материалы и технология» (1), «Мехатроника и технологические измерения» (2), ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия;
mit@mail.nnn.tstu.ru*

Ключевые слова: математическое моделирование; мономолекулярная пленка; фазовое состояние; фрактальная размерность.

Аннотация: На основе сгенерированных структур мономолекулярных слоев, соответствующих их различным агрегатным состояниям, установлена связь между фрактальной размерностью и фазовым состоянием пленок Ленгмюра. Адекватность моделей структур мономолекулярных слоев подтверждена путем расчета их удельной площади в различных фазовых состояниях. Определена фрактальная размерность и установлена ее зависимость от площади, приходящейся на одну молекулу для различных фазовых состояний мономолекулярного слоя. Установлено, что изменение фрактальной размерности при фазовых переходах первого рода в самоорганизующемся мономолекулярном слое носит скачкообразный характер. Полученные результаты могут быть использованы при создании пленок с заранее заданными свойствами, а также при разработке новых бесконтактных неразрушающих методов контроля поверхностного давления в мономолекулярных пленочных структурах на поверхности жидкой субфазы.

Исследование двухмерных систем представляет собой важную задачу для развивающихся пленочных нанотехнологий. Существуют различные методики получения ультратонких пленок [1]. Малая толщина мономолекулярных пленок, малые размеры молекул в них, различные несовершенства структуры вызывают сложности применения того или иного метода. Одной из наиболее привлекательных технологий для решения такого рода задач является метод Ленгмюра–Блоджетт, заключающийся в нанесении на поверхность жидкой субфазы пленкообразующего вещества, формировании мономолекулярного слоя и снятии сформированной пленки на подложку [2]. Глубокое понимание особенностей межмолекулярного взаимодействия, которое обуславливает структуру, геометрию, распределение зарядов, поляризуемость, а также особенностей фазовых переходов в формирующемся монослое необходимо для оптимальной эксплуатации техники Ленгмюра–Блоджетт, обеспечивающей возможность получения ультратонких пленок с заданной структурой и свойствами.

На основе пленок Ленгмюра получают новые функциональные материалы и покрытия, которые требуют всестороннего изучения для реализации необходимых свойств. При разработке наноматериалов с заданными свойствами используются в основном экспериментальные методы, что не всегда позволяет найти оптимальное решение и увеличивает стоимость разработки, поэтому целесообразно активнее привлекать методы моделирования, дающие возможность прогноза состава, характеристик и свойств будущих наноматериалов. Результатом математического моделирования физико-химических процессов являются модели на базе тех или иных теоретических подходов, которые могут быть использованы не только для того, чтобы понять и охарактеризовать системы, полученные в результате экспериментов, но и чтобы прогнозировать свойства новых материалов, так как между структурными, механическими, химическими и электрическими свойствами в наноразмерной области существует сильная взаимосвязь [3 – 5].

Для получения качественных пленок необходим контроль их структуры в процессе формирования. Для контроля структуры и ориентации молекул в мономолекулярных слоях наиболее широко используют методы микроскопии (атомно-силовая, просвечивающая электронная) и спектроскопии (электронная, флуоресцентная). Несмотря на то что эти методы обладают высокой разрешающей способностью, их применение для *in situ* контроля пленок во многих случаях затруднено из-за необходимости осуществления операций пробоотбора и пробоподготовки, а также из-за сложности аппаратной реализации, требующей изменения конструкции ванн, в которых происходит формирование мономолекулярных слоев.

Наиболее широко в установках для получения монослоев применяют устройства, в основу которых положен косвенный метод измерения фазового состояния и структуры формируемых пленок по их поверхностному давлению. Несмотря на относительную простоту реализации, данный метод имеет недостатки, основным из которых является контакт чувствительного элемента с объектом контроля.

По данным многих исследователей [6, 7] наиболее перспективным методом, позволяющим работать со слоями субнанометровой толщины, отслеживать изменение их морфологии в процессе сжатия и регистрировать фазовые переходы, является угловая микроскопия Брюстера. Традиционно угловую микроскопию Брюстера применяют для качественного определения изменения морфологии формируемых монослоев. Актуальной является задача построения моделей, позволяющих по данным угловой микроскопии количественно определять характеристики структур мономолекулярных слоев в процессе их формирования на поверхностях жидких субфаз.

При формировании мономолекулярных слоев на поверхности жидкой субфазы их фазовое состояние изменяется от «газообразного» до «твердокристаллического». Каждое фазовое состояние имеет свои отличительные черты и в первую очередь характеризуется степенью упорядоченности и удельной концентрацией молекул на единице площади поверхности. «Газообразному» состоянию характерно распределение молекул по всей поверхности жидкой субфазы, при этом расстояние между ними намного больше их размера. В «жидком» состоянии расстояние между молекулами приблизительно равно их диаметру. Для «жидкокристаллического» и «твердого» состояний характерна более упорядоченная структура, они отличаются площадью A , приходящейся на одну молекулу.

Одним из эффективных методов изучения и моделирования материалов и процессов является фрактальный анализ [8, 9], при проведении которого определяют фрактальную размерность и выявляют закономерности ее изменения под влиянием вариации структурных характеристик и физических свойств как отдельных компонентов системы, так и их совокупности.

Самоорганизующаяся пленка Ленгмюра является классическим фрактальным объектом, размерность которого определяется степенью заполнения пространства и распределением в нем структурных составляющих (молекул).

Рассмотрим установление связи между фрактальной размерностью и фазовым состоянием пленок Ленгмюра. Для решения поставленной задачи сгенерированы структуры мономолекулярных слоев, соответствующих их различным агрегатным состояниям. Моделируемые слои представляют собой двухмерные структуры, состоящие из определенного числа молекул, представленных в виде окружностей. Число молекул выбиралось из условия обеспечения площади, приходящейся на одну молекулу, эквивалентной имеющимся экспериментальным данным для реальных веществ. Построение моделируемых слоев осуществлялось в программе Microsoft Office Visio 2007. Исходными данными при моделировании являлись: площади A , соответствующие определенным агрегатным состояниям, диаметры реальной $D_{p,m}$ и моделируемой $D_{m,m}$ молекул, площадь моделируемой пленки $S_{m,п}$, имеющей форму квадрата со стороной a .

При моделировании решалась задача определения числа молекул на площади моделируемой пленки, находящейся в различных фазовых состояниях.

Для обеспечения пропорциональности площадей моделируемой и реальной пленок, рассчитаем масштабный коэффициент

$$k = \frac{S_{m,m}}{S_{p,m}} = \frac{D_{m,m}^2}{D_{p,m}^2}, \quad (1)$$

где $S_{m,m}$ и $S_{p,m}$ – площади моделируемой и реальной молекул соответственно.

Число молекул, необходимых для покрытия выбранной области, определим по формуле

$$N = \frac{S_{p,п}}{A}, \quad (2)$$

где $S_{p,п}$ – площадь реальной пленки.

Площади реальной $S_{p,п}$ и моделируемой $S_{m,п}$ пленок связаны через масштабный коэффициент

$$k = \frac{S_{m,п}}{S_{p,п}}. \quad (3)$$

Приравняв правые части выражений (1) и (3) и выразив $S_{p,п}$, получим

$$S_{p,п} = S_{m,п} \frac{D_{p,m}^2}{D_{m,m}^2}. \quad (4)$$

После подстановки (4) в (2), с учетом $S_{m,п} = a^2$, найдем выражение для определения числа молекул, заполняющих моделируемую площадь,

$$N = \frac{a^2 D_{p,m}^2}{A D_{m,m}^2}. \quad (5)$$

В таблице 1 представлены результаты моделирования на примере стеариновой кислоты (длина молекулы 2,5 нм, диаметр 0,47 нм). Анализ данных табл. 1 показывает, что площади, приходящиеся на одну молекулу, в смоделированных слоях входят в диапазон литературных данных, что подтверждает адекватность сгенерированных структур реальным пленкам.

Таблица 1

Результаты моделирования мономолекулярных структур

Фазовое состояние монослоя	A , нм ² /молекулу, по данным [10]	Число молекул N	A , нм ² /молекулу, по результатам моделирования
Газообразное	более 0,240	3249	0,246
Жидкое	0,220...0,240	3600	0,222
Жидкокристаллическое	0,195...0,205	3990	0,201
Твердое	0,185...0,190	4230	0,189

Фрактальный анализ полученных моделей пленочных структур осуществлялся в программе Gwyddion 2.48. Для определения фрактальной размерности в программе реализовано четыре алгоритма: метод подсчета кубов, метод триангуляции, вариационный метод (декомпозиция) и метод спектра мощности [11, 12]. Наилучшие результаты при обработке изображений дает метод декомпозиции, который в случае плоской поверхности, заполненной двухмерными объектами круглой формы (в нашем случае – модельное представление молекул), состоит в том, что для последовательности расширяющихся плоских ячеек определяется вариация интервалов между этими объектами, рассматриваемыми как максимум рельефа, и пустотами между ними, являющимися минимумами рельефа. Фрактальная размерность определяется как угловой коэффициент линии регрессии, построенной в двойных логарифмических координатах.

Результаты фрактального анализа изображений смоделированных слоев для различных фазовых состояний и их структурные параметры приведены в табл. 2.

По данным табл. 2 построен график зависимости фрактальной размерности от площади, приходящейся на одну молекулу для различных фазовых состояний мономолекулярного слоя, представленный на рис. 1.

Таблица 2

Результаты фрактального анализа полученных изображений

Фазовое состояние монослоя	Число молекул N	A , нм ² /молекулу	Фрактальная размерность D
Твердое	4230	0,189	2,88
	3990	0,201	2,87
Жидкокристаллическое	3720	0,215	2,84
	3600	0,222	2,81
	3481	0,230	2,81
Жидкое	3387	0,236	2,81
	3249	0,246	2,81
Газообразное	3136	0,255	2,80
	2981	0,268	2,80
	1600	0,500	2,73

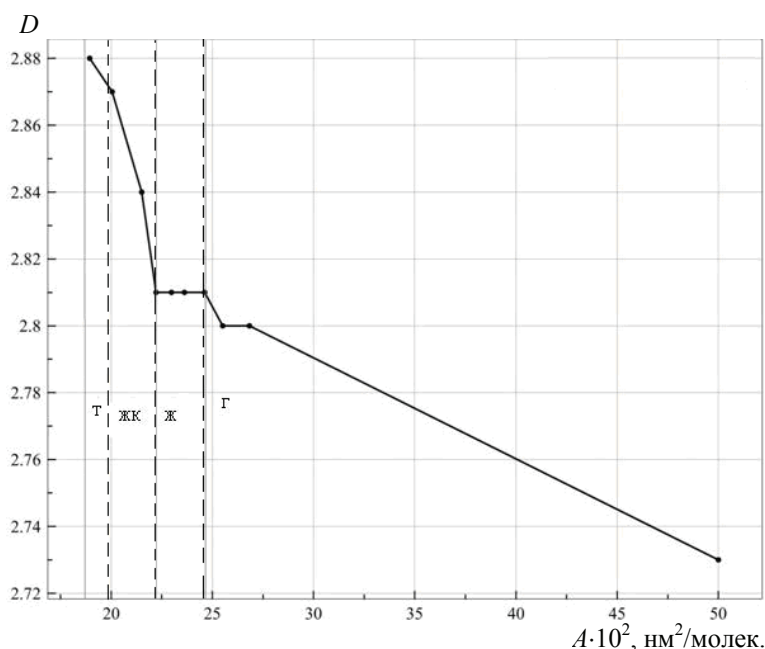


Рис. 1. Зависимость фрактальной размерности мономолекулярного слоя от его удельной молекулярной площади

На кривой, представленной на рис. 1, выделим четыре участка, переход между которыми сопровождается скачкообразным изменением фрактальной размерности. Учитывая значения границ интервалов изменения удельной молекулярной площади, можно утверждать, что эти участки соответствуют фазовым состояниям слоя – газообразному, жидкому, жидкокристаллическому и твердому, а скачки фрактальной размерности обусловлены фазовыми переходами первого рода. При изменении фазового состояния монослоя от газообразного до твердого прослеживается тенденция роста фрактальной размерности, которая, в случае плотнейшей упаковки молекул (твердая фаза), достигает значения 2,88.

Таким образом, на основе результатов проведенного моделирования мономолекулярных слоев и фрактального анализа сгенерированных изображений, установлена связь фрактальной размерности с удельной молекулярной площадью. Изменение фрактальной размерности при фазовых переходах первого рода в самоорганизующемся мономолекулярном слое носит скачкообразный характер.

Полученные результаты могут быть использованы при формировании пленок с заранее заданными свойствами, а также создании новых бесконтактных методов контроля поверхностного давления для различных фазовых состояний мономолекулярных пленочных структур на поверхности жидкой субфазы.

Список литературы

1. Коршунов, С. Е. Фазовые переходы в двумерных системах с непрерывным вырождением / С. Е. Коршунов // Успехи физ. наук. – 2006. – Т. 176, № 3. – С. 233 – 274.
2. Фирсова А. В. Установка для формирования мономолекулярных пленок / А. В. Фирсова, А. В. Медведева, Д. М. Мордасов // Проблемы техноген. безопасности и устойчивого развития : сб. науч. ст. молодых ученых, аспирантов и студентов / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2015. – Вып. 6. – С. 65 – 68.

3. Абрамзон, А. А. Об агрегатном состоянии монослоев ПАВ на поверхности жидкости / А. А. Абрамзон, С. И. Голоудина // Успехи коллоидной химии : сб. ст. / АН СССР, Науч. совет по коллоид. химии и физ.-хим. механике [и др.] ; редкол.: А. И. Русанов (отв. ред.) и др. – Л., 1991. – С. 239 – 261.
4. Мордасов, Д. М. Моделирование поведения пленок Ленгмюра в условиях акустического воздействия на них / Д. М. Мордасов, А. В. Фирсова // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент : сб. тр. VIII Междунар. науч.-инновац. молодеж. конф., 27–28 окт. 2016. – Тамбов, 2016. – С. 113 – 116.
5. Столин, А. М. Общие принципы математического моделирования СВС-технологий / А. М. Столин, Л. С. Стельмах // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2014. – Т. 20, № 4. – С. 684 – 692.
6. Stepwise Collapse of Monolayers of Cycloliner Poly(organosiloxane)s at the Air/Water Interface: A Brewster-Angle Microscopy and Scanning Force Microscopy Study / A. I. Buzin [et. al] // J. Phys. Chem. B – 1999. – V. 103. – P. 11372 – 11381.
7. Stine, K. J. Brewster Angle Microscopy / K. J. Stine // Supramolecular Chemistry: from Molecules to Nanomaterials / J. W. Steed and P. A. Gale (eds). – UK, Chichester : John Wiley & Sons, Ltd, 2012. – P. 589 – 618.
8. Фрактальная размерность границ кластеров в пористых поликристаллических ВТСП-материалах / А. А. Быков [и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 543, вып. 10. – С. 1825 – 1828.
9. Мордасов, Д. М. Влияние истинной плотности частиц порошковых систем на их фрактальную размерность / М. Д. Мордасов, А. В. Фирсова, Д. М. Мордасов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2017. – Т. 23, № 2. – С. 348 – 355. doi: 10.17277/vestnik.2017.02.pp.348-355
10. Песков, Н. П. Физико-химические основы коллоидной науки / Н. П. Песков. – Л. : Химия, 1981. – 304 с.
11. Мандельброт, Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт. – М. : Институт компьютер. исслед., 2002. – 656 с.
12. Морозов, А. Д. Введение в теорию фракталов / А. Д. Морозов. – М. – Ижевск : Институт компьютер. исслед., 2002. – 160 с.

Modeling and Fractal Analysis of Molecular Film Structures

S. P. Korendyasev¹, A. V. Firsova¹, D. M. Mordasov¹, M. M. Mordasov²

Department of Materials and Technologies (1);

Department of Mechatronics and Technological Measurements (2),

TSTU, Tambov, Russia; mit@mail.nnn.tstu.ru

Keywords: fractal dimension; mathematical modeling; monomolecular film; phase state.

Abstract: The study found a relationship between the fractal dimension and the phase state of the Langmuir films, using the generated structures of monomolecular layers corresponding to their various aggregate states. The adequacy of models of monomolecular layer structures was verified by calculating their specific area in different phase states. The fractal dimension was determined and its dependence on the area per molecule for different phase states of the monomolecular layer was established. It was found that the change in the fractal dimension during phase transitions of the first kind in a self-assembled monomolecular layer has a discontinuous character. The obtained results can be used to create films with predetermined properties, as well as to develop new non-contact non-destructive methods for monitoring surface pressure in monomolecular film structures on the surface of the liquid subphase.

References

1. Korshunov S.E. [Phase transitions in two-dimensional systems with continuous degeneracy], *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2006, vol. 176, no. 3, pp. 233-274. (In Russ.)
2. Firsova A.V., Medvedeva A.V., Mordasov D.M. [Installation for the formation of monomolecular films], *Problemy tekhnogennoi bezopasnosti i ustoichivogo razvitiya* [Problems of technogenic security and sustainable development], Tambov, 2015, issue 6, pp. 65-68. (In Russ.)
3. Abramzon A.A., Goloudina S.I. [On the aggregate state of surfactant monolayers on the surface of a liquid], *Uspekhi kolloidnoi khimii* [Advances in colloid chemistry], Leningrad, 1991, pp. 239-261. (In Russ.)
4. Mordasov D.M., Firsova A.V. [Modeling of the behavior of Langmuir films under conditions of acoustic impact on them], *Sovremennye tverdogaznye tekhnologii: teoriya, praktika i innovatsionnyi menedzhment* [Modern Solid-Phase Technologies: Theory, Practice and Innovative Management], Proceedings of the VIII International scientific and innovative youth conference, 27-28 Oktouber, 2016, Tambov, 2016, pp. 113-116. (In Russ.)
5. Stolin A.M., Stel'makh L.S. [General Principles of Mathematical Modeling of SHS Technology], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 4, pp. 684-692. (In Russ., abstract in Eng.)
6. Buzin A.I., Godovsky Y.K., Makarova N.N., Fang J., Wang X., Knobler C.M. Stepwise Collapse of Monolayers of Cycloliner Poly(organosiloxane)s at the Air/Water Interface: A Brewster-Angle Microscopy and Scanning Force Microscopy Study, *J. Phys. Chem. B*, 1999, V. 103, pp. 11372-11381.
7. Stine K.J. Brewster Angle Microscopy, *Supramolecular Chemistry: from Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012, pp. 589-618.
8. Bykov A.A., K. Terent'ev Yu., Gokhfel'd D.M., Petrov M.I. [Fractal dimension of the boundaries of clusters in porous polycrystalline high-T c superconducting materials], *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 2012, vol. 543, issue 10, pp.1825-1828. (In Russ.)
9. Mordasov D.M., Firsova A.V., Mordasov D.M. [Effect of the True Particle Density of Powder Systems on Their Fractal Dimension], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2017, vol. 23, no. 2, pp. 348-355, doi: 10.17277/vestnik.2017.02. pp.348-355 (In Russ., abstract in Eng.)
10. Peskov N.P. *Fiziko-khimicheskie osnovy kolloidnoi nauki* [Physical and chemical foundations of colloid science], Leningrad: Khimiya, 1981, 304 p. (In Russ.)
11. Mandelbrot B. *The Fractal Geometry of Nature*, New York: W.H. Freeman and Co., 1982. 461 p.
12. Morozov A.D. *Vvedenie v teoriyu fraktalov* [Introduction to the theory of fractals], Moskva-Izhevsk: Institut komp'yuternykh issledovaniy, 2002, 160 p. (In Russ.)

Modellierung und fraktale Analyse der molekularen Schichtstrukturen

Zusammenfassung: Auf der Grundlage der erzeugten Strukturen von monomolekularen Schichten, die ihren verschiedenen Aggregatzuständen entsprechen, ist eine Beziehung zwischen der fraktalen Dimension und dem Phasenzustand der Langmuir-Filme hergestellt. Die Angemessenheit der Modelle der monomolekularen

Schichtstrukturen wird durch die Berechnung ihrer spezifischen Fläche in verschiedenen Phasenzuständen bestätigt. Die fraktale Dimension ist bestimmt und ihre Abhängigkeit von der Fläche pro Molekül für verschiedene Phasenzustände der monomolekularen Schicht ist festgestellt. Es ist auch festgestellt, dass die Änderung der fraktalen Dimension bei Phasenübergängen der ersten Art in einer selbst zusammengebauten monomolekularen Schicht einen diskontinuierlichen Charakter aufweist. Die erhaltenen Ergebnisse können verwendet werden, um Filme mit vorbestimmten Eigenschaften zu erzeugen, sowie bei der Entwicklung neuer berührungsloser zerstörungsfreier Verfahren zur Überwachung des Oberflächendrucks in monomolekularen Filmstrukturen auf der Oberfläche der flüssigen Subphase.

Modélisation et analyse fractale des structures moléculaires pelliculaires

Résumé: A la base des structures générées des couches monomoléculaires correspondant à leurs différents états agrégés est établi le lien entre la dimension fractale et l'état de phase des films de Langmuir. L'adéquation des modèles de structures des couches monomoléculaires est confirmée par le calcul de leur surface spécifique dans de différents états de phase. Est définie la dimension fractale et établi sa dépendance de la surface pour une molécule pour les différents états de phase de la couche monomoléculaire. Est établi que la mesure de la dimension fractale lors des transitions de phase de 1 rang dans une couche monomoléculaire autoorganisée porte un caractère agrégé. Les résultats obtenus peuvent être utilisés lors de la création des films avec les propriétés définies d'avance ainsi que lors de l'élaboration de nouvelles méthodes non destructives sans contact du contrôle de la pression superficielle dans les structures monomoléculaires pelliculaires sur une surface de sous-phase du liquide.

Авторы: *Корендяев Сергей Павлович* – магистрант; *Фирсова Александра Владимировна* – магистрант; *Мордасов Денис Михайлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Материалы и технология»; *Мордасов Михаил Михайлович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Мехатроника и технологические измерения», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и техническая безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.
