

# ЭФФЕКТЫ ФИНСЛЕРОВОЙ ГЕОМЕТРИИ В ФИЗИКЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ: СЛУЧАЙ МОНОСЛОЙНЫХ СИСТЕМ

Г.В. Грушевская, Н.Г. Крылова

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

grushevskaja@bsu.by, nina-kr@tut.by

Проведена геометризация взаимодействий в ЛБ-монослое таким образом, чтобы решения уравнений движения частиц в монослое аппроксимировались геодезическими в двумерном финслеровом пространстве. Исследованы эффекты двумерной финслеровой метрики в физике поверхностных явлений в случае ЛБ-монослоя. В резонансном приближении рассчитана фигуратриса для предложенной модели геометризации взаимодействий при формировании монослоя. Численное моделирование показало наличие нескольких режимов формирования структуры, зависящих от скорости сжатия и параметров двойного электрического слоя.

**Ключевые слова:** финслерова метрика, двумерное пространство, поверхностные явления, структуризация ЛБ-монослоя.

## 1 Введение

В настоящее время технология Лэнгмюра – Блоджетт (ЛБ) [1, 2] нашла важное применение при изготовлении наноструктурных материалов, включающих слои из амфифильных молекул, таких как жирные кислоты ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ), фосфолипиды и др. Амфифильные молекулы формируют на поверхности воды мономолекулярные слои (монослои), в которых гидрофильные группы погружены в воду, а гидрофобные алкановые цепочки находятся снаружи. Эти наноструктурные материалы представляют собой либо несколько бислоев (ламеллярных мицелл), либо состоят из одного монослоя и нескольких бислоев при получении мультислоев Y-типа по технологии Лэнгмюра – Блоджетт [3].

При подходящих значениях pH и температуры ЛБ-технология позволяет формировать монослои, пригодные для использования в качестве покрытий, если выполняется условие неразрушающего погружения твердой подложки в поджатый монослой на поверхности воды с последующим неразрушающим структуру монослоя нанесением. Монослои Лэнгмюра-Блоджетт являются высокоупорядоченными и анизотропными, причем их молекулярное упорядочение определяется структурой поджатого монослоя на поверхности субфазы до перенесения, [3, 4, 5], а не структурой подложки. Силы адгезии со стороны подложки могут только исказить исходную структуру монослоя. Создание таких покрытий возможно, если поджатый монослой находится в кристаллическом (твердом) состоянии.

Переносящиеся монослои (ЛБ-монослои) существуют, как уже сказано, при строго определенных значениях pH и температуры в отличие от лэнгмюровских монослоев, которые являются результатом растворения амфифильных молекул в приповерхностных слоях субфазы и неотделимы от нее, поскольку сами входят в состав субфазы. Напротив, в ЛБ-монослоях амфифильные молекулы присутствуют в виде супрамолекулярных комплексов, и поэтому происходит расслоение приповерхностных слоев субфазы на отдельные фазы: собственно ЛБ-монослой и приповерхностные слои субфазы. Моделирование процесса расслоения фаз с образованием ЛБ-монослоя проводилось в работе [6] с использованием кинетической теории среднего поля для описания реакций с диффузией.

Исследование процессов структуризации при формировании молекулярных ЛБ-монослоев представляет большой интерес в связи с применением высокоупорядоченных

ЛБ-пленок в нанoeлектронике, электрооптике, микролитографии, трибологии и биохимических датчиках [7]. Однако молекулярные механизмы структурообразования в переносимых монослоях остаются до конца невыясненными. Предполагается, что если вклад процессов растворения в кинетику формирования преобладает над процессами комплексообразования, то формируются лэнгмюровские монослои. Поэтому для описания формирования лэнгмюровских монослоев строят или высокоидеализированные крупнозернистые модели, чтобы понять влияние той или иной степени идеализации формы на механизмы, ответственные за фазовые переходы с изменением наклона хвоста в конденсированных фазах при постоянном давлении [8]; или идеализированные частично крупнозернистые модели, учитывающие гибкость гидрофобных хвостов, лежащих на поверхности, но представляющие сегменты, находящиеся вне поверхности, в виде прямостоящих жестких стержней, не вносящих вклад в энтропию системы [9]; или идеализированные крупнозернистые модели, учитывающие эффект хиральности молекул (переход из гетерохиральной фазы в однородную хиральную фазу) [10]. Эти зерненные модели не являются реалистичными физико-химическими моделями и не учитывают перераспределение плотности заряда двойного электрически заряженного слоя Гельмгольца при формировании лэнгмюровских монослоев.

Более реалистичными являются решеточные модели, учитывающие как диффузию, так и химические реакции в фазово-полевом приближении [6]. В этих моделях расслоение фаз может происходить при определенных рН и температуре. Поэтому они позволяют описывать формирование не только лэнгмюровских, но и ЛБ-монослоев [6]. Однако и в химико-физических моделях ЛБ-монослоев не учитываются процессы образования гидратных комплексов амфифильных молекул и наличие двойного электрического слоя. Механизм распада гидратных комплексов амфифильных молекул в сжатых монослоях при формировании ЛБ-структуры неизвестен. Маловероятно, что распад этих комплексов происходит при отрыве поджатого монослоя от поверхности воды. Структурный анализ методами сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) показал наличие "впадинок" на поверхности ЛБ-пленки в местах, где капельки воды растеклись между бислоями тонкой ЛБ-пленки с последующим их испарением [11]. Структурный анализ с использованием АСМ также выявил наличие капелек воды в связанном состоянии в виде бугорков между бислоями толстых ЛБ-пленок [11]. В экспериментах по рентгеновской дифракции и оптической микроскопии под углом Брюстера наблюдались холмообразные структуры для поджатых монослоев в жидкокристаллических, локально анизотропных фазах  $L_2$ ,  $L'_2$ ,  $Ov$ ,  $S$  с локально кристаллической структурой, а также для двумерных кристаллических фаз  $L'_2$ ,  $CS$  [12, 13, 14, 15]. В случае жидко-кристаллических (ЖК) фаз наблюдаемые холмообразные структуры статичны, а в случае кристаллических фаз – появляются и исчезают [15]. Наблюдаемые бугорки представляют собой выброшенную из ЖК и твердотельной фаз воду в результате процесса расслоения фаз. Для твердотельной фазы расслоение происходит по всей поверхности субфазы, и поэтому капельки воды растекаются, что дает возможность ликвидировать дефект в процессе самоорганизации (расслоения фаз).

В работе [15] было показано, что вещество, выбрасываемое из поджатого кристаллического монослоя, включает не только воду, но и избыточное число амфифильные молекул. Выброс последних приводит к минимизации площади поверхности кристаллической пленки и, следовательно, к исчезновению бугорка. Параметры этого процесса зависят от скорости поджатия монослоя [15]. В работе [16] было показано, что упорядочение молекул наблюдается в квази-равновесном состоянии монослоя не только при низких скоростях  $v$  движения барьера. Структуризация монослоев в процессе фазового перехода первого рода происходит при ряде определенных значений скорости сжатия, причем между этими значениями фазовый переход не наблюдался. При этом типичная зависимость поверхностного натяжения  $\pi$  от площади поверхности  $S$  для фазовых переходов первого рода

наблюдалась для таких скоростей сжатия, при которых процесс сжатия происходит вдали от равновесного состояния. В работе [17] мы предположили, что проблема описания структуризации монослоев может быть переформулирована геометризацией поверхностного натяжения монослоя как свойства, определяемого двумерной метрикой, зависящей от времени сжатия.

Нами будут использоваться методы дифференциальной геометрии двумерных (2D) финслеровых пространств. Как было показано в [18], геометрия финслерова 2D-пространства  $(x, y)$  может быть реализована наложением ограничений (связей) на трехмерном (3D) пространстве  $(x, y, z)$  путем введения определенной области изменения переменной  $z$  согласно условию  $dy = zdx$ . Для этого пространства, называемого пространством линейных элементов, существует такая система отсчета, где расстояние  $dl$  определяется финслеровой метрикой:  $dl = L \left( x, y, \frac{\partial y}{\partial x} \right) dx$ . Далее, мы будем развивать такого рода подход к построению финслерова пространства. Однако связи будут налагаться исходя из физики ЛБ-монослоя. В общем случае  $n$  переменных  $x^i$ , преобразующихся как  $x^{i'} = y^{i'}(x^i(t))$ , их дифференциалы преобразуются в виде  $dx^{i'} = \frac{\partial y^{i'}}{\partial x^i} dx^i$ . Так как координаты смещения являются координатами касательного вектора, то финслерово пространство является расслоением касательных пространств. Поэтому линейный элемент  $(x^i, dx^i)$  можно формально записать в виде  $(x^i, \dot{x}^i)$ , понимая, что  $\dot{x}^i$  – касательный вектор. Поэтому финслерова метрика  $F(x^i, dx^i)$  является метрикой, зависящей от направления смещения  $dx^i$ :  $F(x^i, dx^i) = F(x^i, \dot{x}^i)$  [19].

Целью работы является описание влияния перераспределения плотности электрического заряда двойного слоя на процессы структуризации ЛБ-монослоев и геометризация взаимодействий в ЛБ-монослое таким образом, чтобы решения уравнений движения частицы в монослое аппроксимировались геодезическими в двумерном финслеровом пространстве.

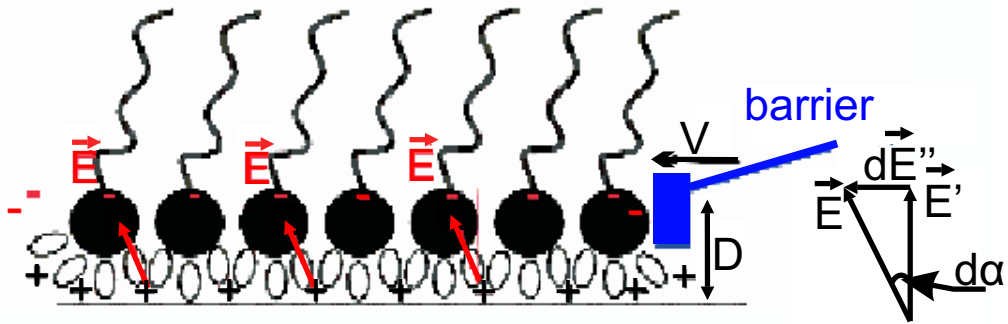
## 2 Явление электрокапиллярности

Пусть некоторое количество амфифильных молекул, формирующих ЛБ-монослой (рис. 1а), распределено на поверхности жидкой субфазы. Гидрофильные части амфифильных молекул погружены в электролит, а гидрофобные части находятся снаружи. В воде гидрофильные группы ("головки") молекул диссоциируют на положительно заряженный ион водорода и отрицательно заряженную гидрофильную "головку". При этом молекулы воды и положительно заряженные ионы электролита ориентируются таким образом, чтобы компенсировать заряд амфифильных молекул, образуя двойной электрический слой толщиной  $D$  (рис. 1а). Отрицательно заряженная "головка" молекулы и положительно заряженная "шуба" ионов и молекул воды формируют диполь (рис. 1а). По поверхности субфазы движется барьер, поджимая монослой амфифильных молекул. Для простоты, будем рассматривать формирование монослоя в случае сферически симметричной ванны. Круговой ЛБ-монослой сжимается по окружности с постоянной радиальной скоростью  $V$ . Выберем ортогональную цилиндрическую систему координат  $(r, \phi, z)$ , в которой ЛБ-монослой расположен в плоскости  $XY$  с  $z = 0$  и центром в начале координат (рис. 1б). Скорость  $\dot{r}$  молекул монослоя в точке  $(r, \phi)$  определяется как притяжением между молекулами, так и движущей силой со стороны равномерно сжимающего барьера.

### Поверхностное натяжение монослоя

Определим энергию  $\sigma$  поверхностного натяжения ЛБ-монослоя. ЛБ-монослой рассматриваем как двумерный объект. Выберем произвольную круговую область ЛБ-монослоя с границей  $L$  радиуса  $r$ , и пусть  $\tilde{\sigma}$  – потенциальная энергия точки  $(r, \phi)$  этой границы.

(a)



(б)

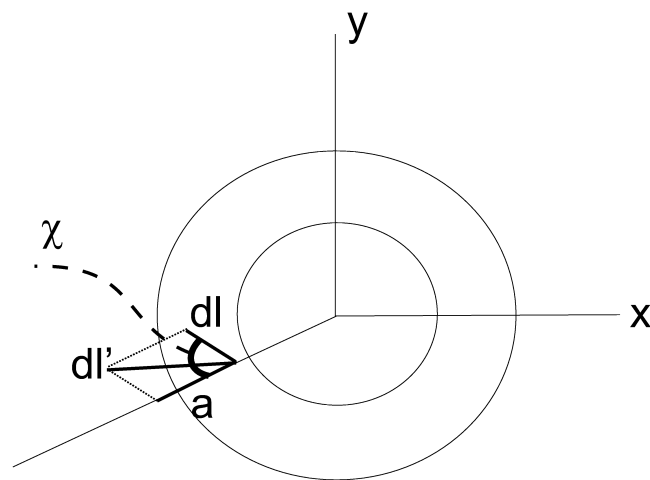


Рис. 1: (a) ЛБ-монослой и двойной электрический слой в процессе поджатия.

(б) Явление электрокапиллярности в радиальной ЛБ-ванне

Вычисляя силу  $\vec{\nabla}\tilde{\sigma}$ , которая действует в каждой точке границы, можно определить энергию поyерностного натяжения  $\sigma$  ЛБ-монослоя как

$$\sigma = \int dr \oint_L \vec{\nabla}\tilde{\sigma} d\vec{l} \equiv \int \vec{\nabla}\sigma \cdot d\vec{r}. \quad (1)$$

Отсюда следует, что

$$\vec{\nabla}\sigma = \oint_L \vec{\nabla}\tilde{\sigma} dl = 2\pi r \vec{\nabla}\tilde{\sigma} \quad (2)$$

По определению, коэффициент поyерностного натяжения  $\tilde{\pi}$  имеет смысл силы, действующей на единицу длины одномерной границы монослоя:

$$\oint_L \tilde{\pi} d\vec{l} = \vec{\nabla}\tilde{\sigma}. \quad (3)$$

Теперь, можно переписать энергию поyерностного натяжения в виде суммы

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma \quad (4)$$

где  $\sigma_0$  — энергия молекул на границе субфазы,  $\Delta\sigma$  — приращение энергии поверхностного натяжения за счет наличия заряда на границе раздела фаз [20, 21, 22]. Из теории электрокапиллярности [22, 23] известно, что зависимость коэффициента поверхностного натяжения  $\Delta\tilde{\pi}$  от электрического заряда на границе раздела фаз при фиксированном давлении  $p$  и температуре  $T$  имеет вид:

$$q\rho = - \left( \frac{d\Delta\tilde{\pi}}{d\varphi} \right)_{p,T} \quad (5)$$

где  $\varphi$  — разность потенциалов на границе раздела фаз,  $q$  — заряд одной молекулы,  $\rho \equiv \rho(r, t)$  — поверхностная плотность молекул в монослое.

Представим монослой толщиной  $D$  как плоскопараллельный конденсатор с емкостью  $C$  и зарядом  $Q$  на обкладках. Разность потенциалов  $\varphi'$  между обкладками конденсатора выражается по формуле

$$\varphi' = \frac{Q}{C} = \frac{QD}{\varepsilon\varepsilon_0 S} = \frac{q\rho(r, t)D}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (6)$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $S$  — площадь пластин конденсатора. Тогда, принимая во внимание, формулы (1) и (3), выражение (5) может быть переписано в виде:

$$q\rho S = - \frac{1}{L} \left( \frac{d\Delta\sigma}{d\varphi} \right)_{p,T}. \quad (7)$$

При дальнейшем рассмотрении задачи символ " $\Delta$ " будет опускаться. Таким образом, частица движется в двумерном пространстве (плоскости), которое равномерно сжимается (или расширяется) относительно выбранного центра. Частица будет полностью увлекаться пространством, приобретая дополнительную радиальную компоненту скорости. В рассматриваемой задаче пространство представляет собой мономолекулярный слой, а частица (молекула) увлекается остальными молекулами монослоя.

Пусть угол  $\chi$  — угол между направлением собственной скорости движения  $\dot{r}_0$  частицы и скорости  $\dot{r}_1$  деформации монослоя за счет электрокапиллярных эффектов. Тогда частица за время  $dt$  изменит направление своего движения с  $\vec{dl}$  до  $\vec{dl}'$  и пройдет расстояние  $|dl'| = |dl + a| = |\dot{r}_0 + \dot{r}_1|dt$  как показано на рис. 1б. Следовательно, метрическое пространство ЛБ-монослоя приобретает кривизну.

### 3 Метрическая функция

Поджатие монослоя барьером приводит к движению отрицательно заряженных молекул монослоя относительно положительно заряженной "шубы" ионов и молекул воды. Поэтому, вообще говоря, напряженность электрического поля  $\vec{E}$  двойного электрического слоя направлена не перпендикулярно, а под некоторым углом к плоскости монослоя, что создает дополнительную радиальную компоненту силы, действующей против направления движения барьера (рис. 1а). Угол вращения вектора напряженности электрического поля  $\vec{E}$  зависит от соотношения скоростей движения барьера и релаксационных процессов в "шубе". Обозначим напряженность вертикальной составляющей электрического поля двойного слоя через  $\vec{E}'$ :  $\vec{E}' = \vec{\nabla}\varphi'$ . За бесконечно малый интервал времени  $dt$  заряженные гидрофильные группы сдвинутся на расстояние  $\dot{r}dt\vec{i}_r$  и образуют угол  $d\alpha$  относительно вектора  $D\vec{i}_z$ . Тангенс угла  $d\alpha$  равен  $\tan d\alpha = \dot{r}dt/D$  (см. 1а). Градиент электрического поля  $\vec{E}$  также расположен под углом  $d\alpha$  к предыдущему направлению  $\vec{E}' = E'\vec{i}_z$ . Следовательно, перераспределение электрического заряда можно охарактеризовать напряженностью электрического поля  $\vec{E}$  и углом поворота:  $\cos d\alpha = E'/E$ . Тогда, в силу

неразличимости частиц, работа монослоя за время  $t$  выражается формулой

$$d\vec{r} \cdot \int d\vec{E}'' = dr \int |\vec{E}'| \tan d\alpha = \frac{1}{D} \dot{r} dr \int |\vec{E}'| dt \quad (8)$$

где  $d\vec{E}''$  — компонента напряженности электрического поля, располагающаяся в плоскости ЛБ-монослоя. С другой стороны, вращение электрического поля  $\vec{E}'$  дает дополнительный вклад  $\frac{e}{c} \vec{A} \cdot d\vec{R}$  в дифференциал действия  $dF$  [24]. Здесь вектор-потенциал  $\vec{A}$  удовлетворяет условию  $\vec{A} \sim \int \vec{E}' dt$ , где  $\vec{R}$  — радиус-вектор точки монослоя в 3D-пространстве. Нерелятивистскую метрическую функцию  $dl$  ЛБ-монослоя в евклидовом 3D-пространстве можно записать в виде

$$dl \equiv dF = mc^2 dt - L_0 dt + \frac{e}{c} \vec{A} \cdot d\vec{R} \quad (9)$$

где  $m$  — масса молекулы,  $L_0$  — функция Лагранжа без учета электрокапиллярности,  $c$  — скорость света. Подставляя выражение (8) в формулу (9), получаем метрическую функцию двумерного монослоя

$$dF = mc^2 dt - L_0(x, y) dt + eAdz/c \quad (10)$$

где  $dz \sim \dot{r} dr/D$ ,  $z$  — проекция радиус-вектора частицы  $\vec{R}$  на ось  $Z$ . Так как пространство монослоя имеет кривизну, то частица движется с ускорением  $a$ :  $\dot{r} \sim at$ . Это означает, что области изменения переменной  $z$  различны в разных направлениях ( $dx, dy$ ). Так как  $dz \sim at dr/D$ , то пространство, в котором движется частица в ЛБ-монослое, является пространством линейных элементов  $(x, y, z, t)$ , геометрией которого, как указывалось во введении, является геометрия Финслера.

Найдем потенциальную энергию поверхностного натяжения  $U_s(r, t)$  в точке  $r(t)$  ЛБ-монослоя в момент времени  $t$ . Для этого перепишем выражение (7) в виде:

$$-\vec{\nabla} \sigma = q\rho S \vec{\nabla} \varphi L = q\rho S \vec{E} L = q\rho S \left( \vec{E}' + \int d\vec{E}'' \right) L \quad (11)$$

Используя ортогональность векторов  $\vec{E}'$  и  $\vec{r}$ , из выражения (11) находим выражение для приращения энергии системы за время  $t$ :

$$-\int \vec{\nabla} \sigma \cdot d\vec{r} = q \int \int d\vec{E}'' \cdot d\vec{r} \rho(r, t) S L. \quad (12)$$

Учитывая, что  $\vec{E}' = \vec{\nabla} \varphi'$ , подстановка формул (6) и (8) в (12) дает выражение для дифференциала  $d\sigma$  при постоянных давлении и температуре:

$$\begin{aligned} -d\sigma &= \int \frac{\dot{r} dt}{D} q L(t) S(t) \rho(r, t) d\varphi' = \\ &= \int \frac{q^2 \dot{r}}{\varepsilon \varepsilon_0} dt L(t) S(t) \rho(r, t) d\rho = \\ &= \int \frac{q^2 \dot{r}}{2\varepsilon \varepsilon_0} dt L(t) S(t) d\rho^2 \end{aligned} \quad (13)$$

где  $L(t) = 2\pi r(t)$ . Перепишем уравнение (13) через емкость  $C$

$$-d\sigma = \int dt \frac{q^2 \dot{r} D}{2\varepsilon^2(t) \varepsilon_0^2} C(t) L(t) d\rho^2(r, t). \quad (14)$$

Интегрируя правую и левую части уравнения (14) по  $d\sigma$  и  $d\rho^2(r, t)$  соответственно, получаем выражение, описывающее зависимость энергии поверхностного натяжения монослоя от плотности заряда на границе фаз:

$$\sigma = - \int \frac{\pi q^2 \dot{r} D}{\varepsilon^2(t) \varepsilon_0^2} dt r(t) C(t) \rho^2(r, t). \quad (15)$$

Так как количество вещества должно сохраняться, а сжатие монослоя происходит равномерно, вещество, которое в момент времени  $t$  находилось в кольце радиуса  $r$  и толщиной  $dr$  за время  $dt$  перейдет в кольцо радиуса  $r + \dot{r} dt$  той же толщины  $dr$ :

$$2\pi r dr \rho(t) = 2\pi (r + \dot{r} dt) dr \rho(t + dt). \quad (16)$$

Получаем, что

$$\frac{d\rho}{\rho} = - \frac{\dot{r} dt}{r}. \quad (17)$$

Интегрируя равенство (17), находим выражение для зависимости плотности монослоя от времени и координаты:

$$\rho(r, t) = \rho_0 e^{-\int \frac{\dot{r}}{r} dt}, \quad (18)$$

где  $\rho_0$  — плотность монослоя в начальный момент времени  $t_0$ . Предположим, что диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  не зависит от времени  $t$ . Тогда, учитывая  $S(t) = \pi r^2(t)$ , выражение (15) преобразуется к виду

$$\sigma = - \frac{\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \int \dot{r} dt r^3(t) \rho^2(r, t). \quad (19)$$

Подставляя (18) в (19), получаем окончательное выражение для энергии поверхностного натяжения монослоя  $\sigma(r, t)$

$$\sigma(r, t) = - \frac{\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_0^2 \int \dot{r} dt r^3 e^{-\int_{t_0}^t \frac{2\dot{r}}{r(t')} dt'}. \quad (20)$$

Теперь можно найти приращение потенциальной энергии монослоя  $\Delta\sigma$  за время  $dt$  при изменении площади поверхности монослоя на величину  $\Delta S$ , равную площади кольца радиуса  $r$  и толщиной  $dr$ , согласно формуле (1):

$$\begin{aligned} \Delta\sigma(r, t) &= \frac{1}{2\pi r} \frac{\partial\sigma}{\partial r} \Delta S = \\ &= \frac{1}{2\pi r dr} (\sigma(r + dr, t + dt) \Delta S(r + dr, t + dt) - \sigma(r, t) \Delta S(r, t)) = \\ &= \frac{1}{2\pi r} (\sigma(r + dr, t + dt) 2\pi(r + dr) - \sigma(r, t) 2\pi r). \end{aligned} \quad (21)$$

Очевидные преобразования формулы (21) дают выражение:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma(r, t) &= \frac{1}{2\pi r} (2\pi r \sigma(r + dr, t + dt) + 2\pi dr \sigma(r + dr, t + dt) - 2\pi r \sigma(r, t)) = \\ &= \frac{1}{2\pi r} (2\pi r \cdot (\sigma(r + dr, t + dt) - \sigma(r, t)) + 2\pi dr \cdot \sigma(r + dr, t + dt)) = \\ &= \left[ \frac{\sigma(r + dr, t + dt) - \sigma(r, t + dt)}{dr} \right] dr + \\ &+ \left[ \frac{\sigma(r, t + dt) - \sigma(r, t)}{dt} \right] dt + \frac{dr}{r} \sigma(r + dr, t + dt). \end{aligned} \quad (22)$$

Согласно формуле (22), выражение для потенциальной энергии  $U_s(r, t)$  в произвольной точке монослоя с координатами  $(r, t)$  дается формулой:

$$\begin{aligned} U_s(r, t) &= \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\Delta \sigma(r, t)}{\Delta r} = \\ &= \left[ \frac{\sigma(r + dr, t + dt) - \sigma(r, t + dt)}{dr} \right] + \\ &+ \left[ \frac{\sigma(r, t + dt) - \sigma(r, t)}{dt} \right] \frac{dt}{dr} + \frac{\sigma(r + dr, t + dt)}{r}. \end{aligned} \quad (23)$$

Заметим, что при устремлении  $(dr, dt) \rightarrow 0$ , в формуле (23) появляются соответствующие производные:

$$U_s(r, t) = \sigma'_r + \frac{\sigma'_t}{\dot{r}} + \frac{\sigma}{r} \quad (24)$$

где штрих обозначает производную по соответствующему индексу.

#### 4 Численное моделирование в случае равномерной внешней деформации монослоя

Рассмотрим эффекты электрокапиллярности, возникающие в случае равномерной деформации монослоя извне. При равномерном поджатии монослоя со скоростью  $V$ , радиальная скорость сжатия складывается со скоростью молекулы в монослое, и в формуле (20) необходимо произвести замену  $\dot{r} \rightarrow \dot{r} - |V|$ :

$$\sigma(r, t) = -\frac{\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_0^2 \int (\dot{r} - |V|) dt r^3 e^{-\int_{t_0}^t \frac{2(\dot{r} - |V|)}{r(t')} dt'}. \quad (25)$$

Полагая  $r$  и  $t$  независимыми переменными и  $r(t_0 = 0) = R_0$ , интеграл (25) по  $t$  может быть вычислен как

$$\begin{aligned} \sigma(r, t) &= -\frac{\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_0^2 \int (\dot{r} - |V|) dt r^3 e^{-\int_{t_0}^t \frac{2(\dot{r} - |V|)}{r(t')} dt'} = \\ &= -\frac{\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{\rho_0^2}{R_0^2} \left( \left( -\frac{1}{3} r^6 + \frac{1}{15} (|V|t) r^5 + \frac{1}{30} (|V|t)^2 r^4 + \frac{1}{45} (|V|t)^3 r^3 + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{1}{45} (|V|t)^4 r^2 + \frac{2}{45} (|V|t)^5 r \right) \times e^{\frac{2|V|t}{r}} - \frac{4}{45} (|V|t)^6 \text{Ei} \left[ \frac{2|V|t}{r} \right] \right) \end{aligned} \quad (26)$$

где  $\text{Ei} \left[ \frac{2|V|t}{r} \right]$  — интегральная экспонента, являющаяся специальной функцией. Подставляя выражение (26) в формулу для потенциальной энергии  $U_s(r, t)$  (24) в заданной точке  $r(t)$  монослоя, получаем

$$\begin{aligned} U_s(r, t) &= -\frac{\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{\rho_0^2}{R_0^2} \left( \left( -\frac{4}{3} r^5 + \frac{16}{15} (|V|t) r^4 + \frac{1}{30} (|V|t)^2 r^3 + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{1}{45} (|V|t)^3 r^2 + \frac{1}{45} (|V|t)^4 r + \frac{2}{45} (|V|t)^5 - r^5 \frac{|V|}{\dot{r}} \right) e^{\frac{2|V|t}{r}} - \right. \\ &\left. - \frac{4}{45} \frac{( |V|t )^6}{r} \text{Ei} \left[ \frac{2|V|t}{r} \right] \right). \end{aligned} \quad (27)$$

В общем случае движения частицы в некотором потенциальном поле  $U_s(r, t)$  можно записать функцию Лагранжа  $L$  в виде:

$$L = m \frac{dr^2 + r^2 d\varphi^2}{2dt^2} - U_s(r, t). \quad (28)$$



После подстановки выражения (27) в формулу (28) получаем

$$L = m \frac{dr^2 + r^2 d\varphi^2}{2dt^2} + \frac{\pi^2 q^2 \rho_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 R_0^2} \left( \left( -\frac{4}{3} r^5 + \frac{16}{15} (|V|t) r^4 + \frac{1}{30} (|V|t)^2 r^3 + \frac{1}{45} (|V|t)^3 r^2 + \frac{1}{45} (|V|t)^4 r + \frac{2}{45} (|V|t)^5 - r^5 \frac{|V|}{\dot{r}} e^{\frac{2|V|t}{r}} - \frac{4}{45} \frac{(|V|t)^6}{r} \text{Ei} \left[ \frac{2|V|t}{r} \right] \right) \right). \quad (29)$$

Уравнение индикатрисы, которая является гиперповерхностью радиус-векторов единичной длины соответствующего центроаффинного касательного пространства с полученной метрикой, определяется по формуле:

$$dl = mc^2 dt - L dt = 1. \quad (30)$$

Подстановка выражения (29) в уравнение (30) дает

$$dl = mc^2 \dot{\xi} - m \frac{\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2}{2\dot{\xi}} - \frac{\pi^2 q^2 \rho_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 R_0^2} \left( \left( -\frac{4}{3} r^5 + \frac{16}{15} (|V|t) r^4 + \frac{1}{30} (|V|t)^2 r^3 + \frac{1}{45} (|V|t)^3 r^2 + \frac{1}{45} (|V|t)^4 r + \frac{2}{45} (|V|t)^5 - r^5 \frac{|V|}{\dot{r}} \dot{\xi} \right) e^{\frac{2|V|t}{r}} - \frac{4}{45} \frac{(|V|t)^6}{r} \text{Ei} \left[ \frac{2|V|t}{r} \right] \right) \dot{\xi} = 1 \quad (31)$$

где  $\dot{\xi}$ ,  $\dot{r}$ , и  $\dot{\varphi}$  соответствующие производные от  $t$ ,  $r$ , и  $\phi$  по эволюционному параметру  $\tau$ .

Введем параметры  $A, B, C$  так, чтобы переписать выражение (31) в виде

$$A \dot{\xi}^3 + B \dot{\xi}^2 \dot{r} - C \dot{r} \frac{(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2)}{2c^2} - \dot{\xi} \dot{r} = 0 \quad (32)$$

где

$$\begin{aligned} A &= p |V| r^5 e^{\frac{2|V|t}{r}}, \\ B &= mc^2 - p \left( \left( -\frac{4}{3} r^5 + \frac{16}{15} (|V|t) r^4 + \frac{1}{30} (|V|t)^2 r^3 + \frac{1}{45} (|V|t)^3 r^2 + \frac{1}{45} (|V|t)^4 r + \frac{2}{45} (|V|t)^5 \right) e^{\frac{2|V|t}{r}} - \frac{4}{45} \frac{(|V|t)^6}{r} \text{Ei} \left[ \frac{2|V|t}{r} \right] \right), \\ C &= mc^2, \\ p &= \frac{\pi^2 q^2 \rho_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 R_0^2}, \\ \dot{r} &= \frac{x\dot{x} + y\dot{y}}{r}. \end{aligned} \quad (33)$$

Проведем перенормировку переменных, входящих в (32), вида:

$$\dot{r}' = \frac{\dot{r}}{c}, \quad \dot{x}' = \frac{\dot{x}}{c}, \quad \dot{y}' = \frac{\dot{y}}{c}. \quad (34)$$

Индикатриса в перенормированных координатах имеет вид

$$\frac{A}{c} \dot{\xi}'^3 + B \dot{\xi}'^2 \dot{r}' - C \dot{r}' \frac{(\dot{x}'^2 + \dot{y}'^2)}{2} - \dot{\xi}' \dot{r}' = 0. \quad (35)$$

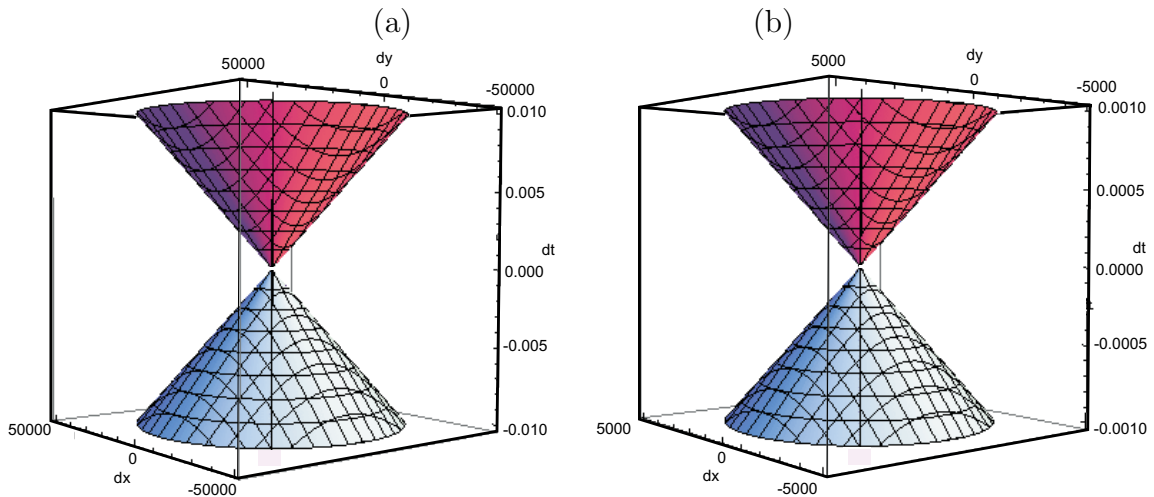


Рис. 2: Индикатрисы пространства ЛБ-монослоя для малой скорости поджатия  $V = 0,05$  в точках монослоя  $\{x_0, y_0, t_0\} = \{0.0796186, 0.1, 0.01\}$  (a),  $\{0.0796185, 0.1, 0.01\}$  (b) с  $B = 408422.0, 408421.0$  соответственно.

Сделаем замену  $dt \rightarrow -dt$ , что соответствует  $\dot{\xi} \rightarrow -\dot{\xi}$

$$-\frac{A}{c}\dot{\xi}^3 + B\dot{\xi}^2\dot{r}' - C\dot{r}'\frac{(\dot{x}'^2 + \dot{y}'^2)}{2} + \dot{\xi}\dot{r}' = 0. \quad (36)$$

Выражая  $\dot{r}'$  через  $\dot{x}'$  и  $\dot{y}'$ , получаем

$$-\frac{A}{c}\dot{\xi}^3 + B\dot{\xi}^2\frac{(x'\dot{x}' + y'\dot{y}')}{r'} - C\frac{(x'\dot{x}' + y'\dot{y}')}{r'}\frac{(\dot{x}'^2 + \dot{y}'^2)}{2} + \dot{\xi}\frac{(x'\dot{x}' + y'\dot{y}')}{r'} = 0. \quad (37)$$

Проведенное численное моделирование с использованием экспериментальных значений параметров:  $C = 4.23 \times 10^{-8}$ ,  $A = 15363.9$ ,  $4.78079 \times 10^7$  для  $V = 0.05, 15.0$  показало, что когда скорость поджатия монослоя стремится к нулю, коэффициент  $A$  также стремится к нулю, и индикатриса имеет вид двухполостного гиперболоида, что является типичным для пространства Минковского (рис. 2). Однако при высоких скоростях поджатия, существуют области пространства-времени, в которых вид индикатрисы радикально меняется (рис. 3). Это означает, что мы помещаем частицу в точку пространства с наибольшим значением потенциала  $U_s$  и, следовательно, в точку пространства с наибольшей кривизной. Это приводит к существенным ограничениям возможных значений скорости движения частица как по модулю, так и по направлению. Численное моделирование дало следующие результаты. При низких скоростях поджатия ( $V = 0.05$ ) в окрестности точки  $r_0$  от 0.0796186 до 0.0796185 вид индикатрисы не изменяется (рис. 2). Поэтому при низких скоростях классическая физика поверхностных явлений хорошо описывается в пространстве-времени Минковского. Однако при высоких скоростях поджатия ( $V = 15.0$ ) вид индикатрисы в той же окрестности точки  $r_0$  изменяется, как представлено на рис. 3. Таким образом, для описания поверхностных явлений при высоких скоростях поджатия необходимо использовать финслерово пространство с метрикой, зависящей от времени.

Согласно результатам численного моделирования внешнего деформирующего воздействия на монослой, уравнения движения частицы, соответствующие разным видам индикатрисы, имеют место в окрестности меньшей, чем  $10^{-8}$ . Реальные размеры ванны порядка 0.2 м. Переходя от безразмерных величин к размерным, получаем, что уравнение движения в данной, независимой от времени геометрии и с данной индикатрисой является правильным в окрестности около 1 нм. Однако классические уравнения движения частицы не корректны в наноразмерной области, так как на таких масштабах диффузия

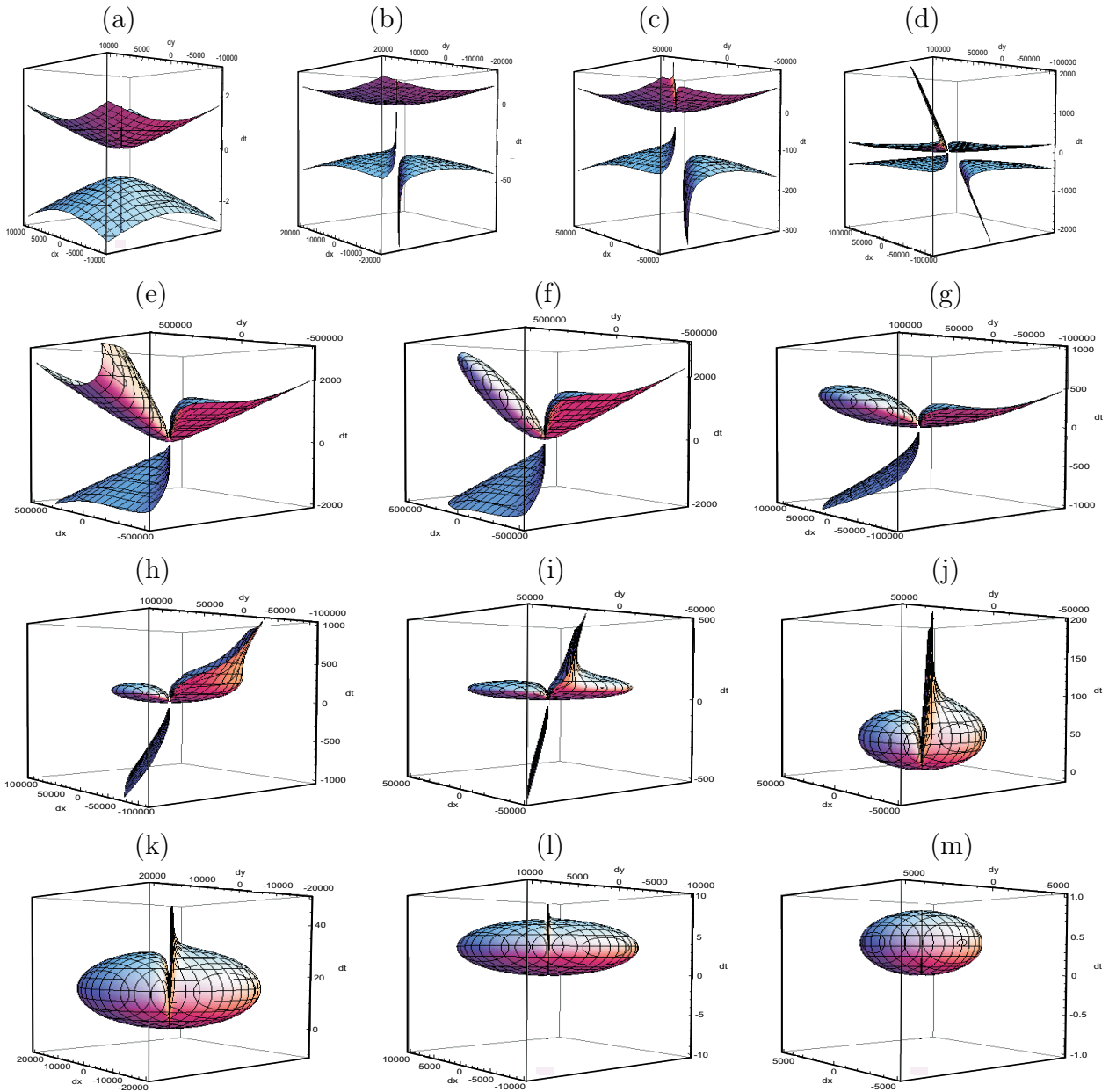


Рис. 3: Индикатрисы пространства ЛБ-монослоя при большом значении скорости поджатия  $V = 15,0$  в точках монослоя  $x_0 = 0.0796186$  (a),  $0.079618558$  (b),  $0.079618557$  (c),  $0.0796185568$  (d),  $0.0796185566$  (e),  $0.07961855657$  (f),  $0.0796185565$  (g),  $0.0796185564$  (h),  $0.0796185562$  (i),  $0.079618556$  (j),  $0.079618555$  (k),  $0.079618553$  (l),  $0.0796185$  (m) при  $B = 0.922721$  (a),  $0.0315175$  (b),  $0.0102984$  (c),  $0.00605459$  (d),  $0.00181076$  (e),  $0.00117419$  (f),  $-0.00031115$  (g),  $-0.00243306$  (h),  $-0.00667689$  (i),  $-0.0109207$  (j),  $-0.0321398$  (k),  $-0.0745781$  (l),  $-1.19919$  (m) соответственно;  $y_0 = 0.1, t_0 = 0.01$ .

частицы в монослое становится квантовоy. Поэтому описание в терминах финслеровоy пространства должно быть проквантовано. В следующем разделе будет предложен метод квантования финслеровоy метрики.

### 5 Построение фигуратрисы (гамильтониана в каждой точке)

Элемент длины  $F$  (метрика Бервальда-Мора [25, 26]) может быть определен через элемент объема  $dV$ , зависящий от дифференциалов декартовых координат  $dx, dy, dz$  изотропноy евклидовоy 3D-пространства, в виде:

$$F = (\dot{z} \wedge \dot{y} \wedge \dot{x})^{1/3}, \tag{38}$$

где  $\wedge$  — косоcимметричное произведение, поскольку элемент объема  $dV$  является 3-формой:  $dV = dz \wedge dy \wedge dx$ . Как показано на рис. 4, локально частица движется по сфере вдоль геодезических, которые являются большими кругами. Девиация геодезических в точках  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_0$  определяется углом между направлениями скоростей  $\dot{r}_1$  и  $\dot{r}_0$ .

Метрический тензор  $g_{ij}^{3D}$  определяется по формуле

$$g_{ij}^{3D} \dot{x}^i \dot{x}^j = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \dot{x}^i \partial \dot{x}^j} F^2 \right] \dot{x}^i \dot{x}^j. \tag{39}$$

Благодаря косоcимметричности метрической функции (38), можно вычислить метрический тензор  $g_{ij}^{3D}$  (39) по следующей формуле:

$$g_{ij}^{3D} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \dot{x}^i \partial \dot{x}^j} \begin{cases} (\epsilon_{ijk} \dot{x}^i \dot{x}^j \dot{x}^k)^{2/3} & i \neq j \\ (\epsilon_{123} \dot{x}^1 \dot{x}^2 \dot{x}^3)^{2/3} & i = j \end{cases}. \tag{40}$$

Учтем квазидвумерность системы, как малость компонент  $|\dot{x}_2|, |\dot{x}_1|$  по сравнению с компонентой скорости  $|\dot{x}_3|$ :  $|\dot{x}_2|, |\dot{x}_1| \ll |\dot{x}_3|$ . В этом приближении остаются только слагаемые с  $\dot{x}_2, \dot{x}_1$  в выражении (39) в декартовых координатах, и для двумерного пространства можно определить метрический тензор  $g_{ij}^{2D}$  с началом отсчета в точке  $\{\dot{z}, \dot{y}^{(0)}, \dot{x}^{(0)}\} \equiv$

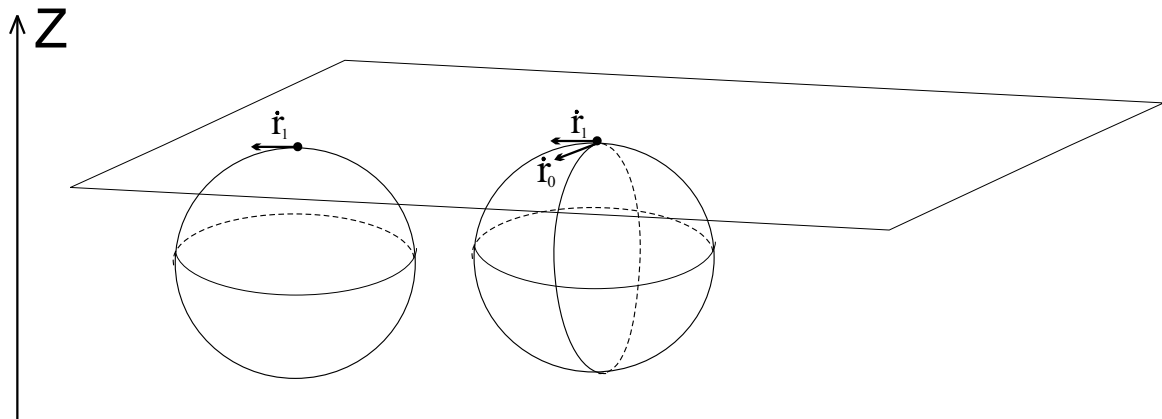


Рис. 4: Геометризация двумерным финслеровым пространством. Локально траектория частицы лежит на сфере.

$\{\dot{x}^3, \dot{x}_{(0)}^2, \dot{x}_{(0)}^1\}$ :

$$\sum_{i,j=1}^2 g_{ij}^{2D} \dot{x}^i \dot{x}^j \stackrel{def}{=} \sum_{i,j=1}^3 g_{ij}^{3D} \dot{x}^i \dot{x}^j \Big|_{\{\dot{x}_{(0)}^2, \dot{x}_{(0)}^1\}} \approx \sum_{i=1}^2 a_{ii} (\dot{x}^i)^2 + \sum_{i \neq j=1}^2 a_{ij} \dot{x}^i \wedge \dot{x}^j,$$

$$a_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \dot{x}^i \partial \dot{x}^j} F^2 \right]_{\{\dot{x}_{(0)}^2, \dot{x}_{(0)}^1\}} =$$

$$= \begin{cases} -\frac{1}{9} (\dot{x}^3)^{\frac{2}{3}} \frac{(\dot{x}^i)^2}{(\dot{x}^1 \dot{x}^2)^{\frac{4}{3}}} \Big|_{\{\dot{x}_{(0)}^2, \dot{x}_{(0)}^1\}}, & i = j \\ \frac{1}{3} (\dot{x}^3)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{1}{(\dot{x}^1 \dot{x}^2)^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{3} \frac{\dot{x}^i \dot{x}^j}{(\dot{x}^1 \dot{x}^2)^{\frac{4}{3}}} \right) \Big|_{\{\dot{x}_{(0)}^2, \dot{x}_{(0)}^1\}} = \frac{2}{9} (\dot{x}^3)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{(\dot{x}^1 \dot{x}^2)^{\frac{1}{3}}} \Big|_{\{\dot{x}_{(0)}^2, \dot{x}_{(0)}^1\}}, & i \neq j \end{cases} \quad (41)$$

В силу кососимметричности формы  $\dot{x}^i \wedge \dot{x}^j = \epsilon_{ij3} \dot{x}^i \dot{x}^j$  формула (41) сводится к виду:

$$F_{(2D)}^2 = \sum_{i,j=1}^2 g_{ij}^{2D} dx^i dx^j = -\frac{1}{9} (\dot{x}^3)^{2/3} \sum_{i=1}^2 \frac{(\dot{x}_{(0)}^i)^2}{(\dot{x}_{(0)}^1 \dot{x}_{(0)}^2)^{4/3}} (dx^i)^2. \quad (42)$$

Геодезические траектории являются большими кругами сфер, так как диагональные элементы  $g_{ii}^{3D}$  равны друг другу согласно выражению:

$$g_{kk}^{3D} (\dot{x}^k)^2 = -\frac{1}{9} \frac{(\dot{x}_{(0)}^i)^2 (\dot{x}_{(0)}^j)^2 (\dot{x}^k)^2}{(\dot{x}_{(0)}^i \dot{x}_{(0)}^j \dot{x}^k)^{4/3}} = -\frac{1}{9} \frac{|\dot{x}_{(0)}^i|^2 |\dot{x}_{(0)}^j|^2 |\dot{x}_{(0)}^k|^2}{(\dot{x}_{(0)}^i \dot{x}_{(0)}^j \dot{x}_{(0)}^k)^{4/3}} (\dot{y}^k)^2. \quad (43)$$

В (43) нет суммирования по одинаковым индексам, и  $\dot{y}^k = \frac{\dot{x}^k}{|\dot{x}^k|}$ . Выражение (43) позволяет заключить, что существует такая система координат, в которой начало отсчета имеет координаты, удовлетворяющие условию  $(\dot{x}_{(0)}^i)^2 = |\dot{x}_{(0)}^1| |\dot{x}_{(0)}^2|$ . Следовательно, при условии (43) метрика (42) становится конформно-инвариантной

$$F_{(2D)}^2 = -\frac{1}{9} (\dot{x}^3)^{2/3} a \sum_{i,j=1}^2 (dx^i)^2 = -\frac{1}{9} (\dot{x}^3)^{2/3} a r^2, \quad a = \frac{|\dot{x}_{(0)}^1| |\dot{x}_{(0)}^2|}{(\dot{x}_{(0)}^1 \dot{x}_{(0)}^2)^{4/3}}. \quad (44)$$

Уравнение для фигуратрисы  $H$  можно получить из следующего выражения [19]:

$$\frac{\partial g_{ik}(x, \dot{x})}{\partial x^h} \dot{x}^i \dot{x}^k = -\frac{\partial g^{ik}(x, p)}{\partial x^h} p_i p_k, \quad \dot{x}^i = g^{ij} p_j, \quad p_i = g_{ij} \dot{x}^j, \quad (45)$$

если учесть, что

$$F^2(x, \dot{x}) = g_{ik}(x, \dot{x}) \dot{x}^i \dot{x}^k, \quad H^2(x, p) = g^{ik}(x, p) p_i p_k. \quad (46)$$

Отсюда следует, что метрическая функция  $F$  связана с гамильтонианом  $H$  следующим соотношением:

$$\frac{\partial F^2(x, \dot{x})}{\partial x^h} = -\frac{\partial H^2(x, p)}{\partial x^h}. \quad (47)$$

Теперь, продифференцируем левую часть уравнения (47) и учтем зависимость кинетической энергии только от импульса. Тогда, уравнение (47) принимает вид

$$\frac{\partial F^2(x, \dot{x})}{\partial x^h} = -H \frac{\partial V(x, \dot{x})}{\partial x^h}. \quad (48)$$

Выражение (48) может быть проквантовано посредством замены переменных на их операторные аналоги, а именно, операторы координат  $\hat{x}$  и импульса  $\hat{p}$ . Проквантованное выражение (48) имеет вид

$$\frac{\partial(\widehat{F^2})(x, \dot{x})}{\partial x^h} \Psi = -\hat{H} \frac{\partial \hat{V}(x, \dot{x})}{\partial x^h} \Psi. \quad (49)$$

Здесь  $\Psi$  — волновая функция системы. В дальнейшем, вычисления будут проводиться в координатном представлении. В координатном представлении оператор метрики и оператор потенциальной энергии  $\hat{V}$  являются некоторыми функциями:

$$\frac{\partial(F^2)(x, \dot{x})}{\partial x^h} \psi_\kappa(x) = -\hat{H} \frac{\partial V(x, \dot{x})}{\partial x^h} \psi_\kappa(x) \quad (50)$$

где  $\kappa$  обозначает набор квантовых чисел. В качестве потенциальной энергии  $V$  в (50) будем использовать модельный потенциал (24), установленный ранее:

$$V(r, \dot{r}, t) = \sigma'_r + \frac{\sigma'_t}{\dot{r}} + \frac{\sigma}{r}, \quad \sigma(r, \dot{r}, t) = -\frac{\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_0^2 \int \dot{r} dt r^3 e^{-\int_{t_0}^t \frac{2}{r} \dot{r} dt'}. \quad (51)$$

Тогда, подставляя выражение (51), учитывая коммутативность оператора  $\hat{H}$  с операторами координат и импульса, входящими в (50), и используя представление кет (бра)-векторов Дирака, перепишем диагональные элементы оператора для метрики в виде:

$$\begin{aligned} & \left\langle \psi_\kappa(x) \left| \frac{\partial F^2(x, \dot{x})}{\partial x^h} \right| \psi_\kappa(x) \right\rangle = \\ & = - \left\langle \psi_\kappa(x) \left| E_\kappa \frac{\partial}{\partial x^h} \frac{\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_0^2 \left( -2 \int \dot{r} dt e^{-\int_{t_0}^t \frac{2}{r} \dot{r} dt'} \left( 3 - 2 \frac{r \partial}{\dot{r} \partial t} \int_{t_0}^t \dot{r} dt' / r \right) - \right. \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \left. - \int \dot{r} dt e^{-\int_{t_0}^t \frac{2}{r} \dot{r} dt'} \right) r^2 \right| \psi_\kappa(x) \right\rangle = \\ & = - \left\langle \psi_\kappa(x) \left| E_\kappa \frac{\partial}{\partial x^h} \frac{\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_0^2 \left( -3 \int \dot{r} dt e^{-\int_{t_0}^t \frac{2}{r} \dot{r} dt'} \right) r^2 \right| \psi_\kappa(x) \right\rangle \end{aligned} \quad (52)$$

где  $E_\kappa, |\psi_\kappa(x)\rangle$  — собственные значения и собственные функции оператора  $\hat{H}$ . Подставляя выражение (44) в левую часть уравнения (52) для  $F^2(x, \dot{x})$ , найдем конформный фактор метрики:

$$\frac{2}{9} (\dot{x}^3)^{2/3} a = -3 E_\kappa \frac{\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_0^2 \int \dot{r} dt e^{-\int_{t_0}^t \frac{2}{r} \dot{r} dt'}. \quad (53)$$

К сожалению, из-за неизвестности множителя  $E_\kappa$ , диагональные элементы оператора метрической функции

$$\langle \psi_\kappa(x) | F^2(x, \dot{x}) | \psi_\kappa(x) \rangle$$

определены неоднозначно.

С другой стороны, гамильтониан  $\hat{H}$  пропорционален производной по времени  $\partial/\partial t$ :

$$\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (54)$$

Подставляя выражение (54) в выражение (50) и учитывая выражение (51), находим недиагональные матричные элементы оператора метрики:

$$\begin{aligned} \langle \kappa', t | F^2(x, \dot{x}) | \kappa, t \rangle = & -i\hbar \frac{\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_0^2 \langle \kappa', t | e^{-\int_{t_0}^t \frac{2}{r} \dot{r} dt'} (-3\dot{r} + 2\ddot{r} - \dot{r}^2) r^2 | \kappa, t \rangle + \\ & + i\hbar \langle \kappa', t | V(x, \dot{x}) \frac{\partial}{\partial t} | \kappa, t \rangle, \end{aligned} \quad (55)$$

где  $|\kappa, t\rangle \equiv |\psi_\kappa(x)\rangle$ .

## 6 Резонансное приближение

Теперь рассмотрим случай квантовой системы, волновая функция которой медленно изменяется во времени:  $E \rightarrow 0$ ,  $\exp(-iEt/\hbar) \sim 1$ . Тогда, в нулевом приближении, которое назовем нулевым порядком ( $E_\kappa = 0$ ) резонансного приближения, диагональные матричные элементы (52) квантованной метрики равны нулю, и, следовательно, конформный фактор можем определить однозначно.

В нулевом порядке резонансного приближения последний член в правой части выражения (55) исчезает:

$$\langle \kappa', t | F^2(x, \dot{x}) | \kappa, t \rangle = i\hbar \frac{2\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_0^2 \langle \kappa', t | \dot{r} e^{-\int_{t_0}^t \frac{2}{r} \dot{r} dt'} r^2 | \kappa, t \rangle, \quad \kappa' \neq \kappa. \quad (56)$$

Подставляя выражение (44) в левую часть уравнения (56) для  $F^2(x, \dot{x})$ , находим недиагональные матричные элементы оператора метрики (конформного фактора):

$$\frac{2}{9} a \langle \kappa', t | (\dot{x}^3)^{2/3} | \kappa, t \rangle = -i\hbar \frac{2\pi^2 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_0^2 \langle \kappa', t | \dot{r} e^{-\int_{t_0}^t \frac{2}{r} \dot{r} dt'} | \kappa, t \rangle, \quad \kappa' \neq \kappa. \quad (57)$$

Так как уравнение (57) не содержит множитель  $E_\kappa$ , недиагональные матричные элементы задаются гамильтонианом с модельным потенциалом (51) однозначно.

**В классическом случае** ковариантная производная  $(\delta/\delta u)$  вариации  $z^i(u, v) = x^i(u + \varepsilon, v + \varepsilon) - x^i(u, v)$ ,  $\varepsilon \rightarrow 0$  геодезических  $x^i(u + \varepsilon, v + \varepsilon)$  и  $x^i(u, v)$  по параметрам  $u, v$  удовлетворяет уравнению Леви-Чивита [27, 28]

$$\frac{\delta^2 z^i}{\delta u^2} + K_j^i{}_{hk}(x, \xi) \xi^j \xi^h z^k - f''(u) \xi^i = 0 \quad (58)$$

с  $f'' = 0$  для вариации, измеренной по нормали к геодезическим, которая называется нормальной вариацией. Выразим вариацию  $z^i$  через единичный вектор  $\vec{N}$  нормали к геодезическим:

$$z^i = z N^i.$$

Тогда уравнение (58) переписывается в виде [29]

$$z'' + \left[ R_C(x, \xi, N) - g_{ij}(x, \xi) \frac{\delta N^i}{\delta u} \cdot \frac{\delta N^j}{\delta u} \right] z = 0, \quad (59)$$

$$R_C(x, \xi, N) = K_{jihk}(x, \xi)\xi^j\xi^h N^i N^k, \quad (60)$$

где  $R_C(x, \xi, N) = K_{jihk}(x, \xi)\xi^j\xi^h N^i N^k$  — скалярная кривизна [30]. Для двумерного пространства  $\frac{\delta N^i}{\delta u} = 0$ . Таким образом, окончательно уравнение (59) запишется в виде уравнения Якоби

$$z'' + R_C(x, \xi, N)z = 0. \quad (61)$$

Кривизна  $R_C$  определяется производной Шварца [31, 32]

$$\frac{\Upsilon''_{12}}{\Upsilon_{12}} - \frac{3}{2} \left( \frac{\Upsilon'_{12}}{\Upsilon_{12}} \right)^2 = 2R_C, \quad \Upsilon_{12} = \frac{\phi_1}{\phi_2} \quad (62)$$

где  $\phi_1$  и  $\phi_2$  — два различных частных интеграла уравнения (61).

**В квантовом случае**, используя технику проективных операторов [33], необходимо записать выражение (60) для  $R_C$  и, следовательно, уравнение (61) в операторной форме:

$$\begin{aligned} R_C(x, \xi, N) &= \langle m | N^i \rangle \langle \xi^j | |n \rangle \langle n | K_{jihk}(x, \xi) |l \rangle \langle l | \xi^h \rangle \langle N^k | m \rangle = \\ &= \langle m | \hat{N}^i | 0 \rangle \langle 0 | \hat{\xi}^j | 0 \rangle \langle 0 | \hat{K}_{jihk}(\hat{x}, \hat{\xi}) | 0 \rangle \langle 0 | \hat{\xi}^h | 0 \rangle \langle 0 | \hat{N}^k | m \rangle = \\ &= \text{Tr } \hat{N}^i \hat{\xi}^j \hat{K}_{jihk}(\hat{x}, \hat{\xi}) \hat{\xi}^h \hat{N}^k. \end{aligned} \quad (63)$$

Далее мы моделируем действие электрокапиллярных сил на комплекс, состоящий из гидрофильной части амфифильной молекулы в окружении диполей молекул воды, как двухуровневую квантовую систему. Физическая сущность воздействия заключается в том, что частица может приобрести скорость, позволяющую ей уйти из комплекса. Это возможно, если реализуются резонансные условия, когда частота воздействия близка к собственной частоте системы. Рассмотрим уравнение Шредингера для двухуровневой квантовой системы с взаимодействием  $V = -A\hat{d} \sin(\Delta\omega t) \cos(2\omega_0 t)$  между диполем  $\hat{d}$  и резонансным квази-монохроматическим полем, имеющим частоту  $2\omega_0$  с медленно изменяющейся амплитудой:  $\Delta\omega \ll 1$ . Так как матричные элементы  $\hat{d}$  удовлетворяют соотношениям  $\hat{d}_{12} = \hat{d}_{21} = -d$  и  $\hat{d}_{11} = \hat{d}_{22} = 0$ , задача состоит в решении системы уравнений [34, 35]

$$\hbar^2 \frac{d^2 X_{1,2}}{dt^2} + \Omega_{1,2}^2 X_{1,2} = 0, \quad (64)$$

где

$$\begin{aligned} \Omega_{1,2}^2 &= \tilde{E}'^2 \mp i\hbar V_{12} \frac{d}{dt} \left( \frac{R_D}{A d \sin(\Delta\omega t)} \right) + \hbar^2 \{V_{12}, t\} / 2, \\ V_{12} &= \frac{1}{2} A d \sin(\Delta\omega t), \\ \hbar &= 1, \end{aligned} \quad (65)$$

$R_D$  — расстройка резонанса :  $R_D = 2\omega - 2\omega_0 \rightarrow 0$ ,  $\{ \}$  — производная Шварца, имеющая вид

$$\begin{aligned} \{V_{12}, t\} &= \frac{1}{V_{12}} \frac{d^2 V_{12}}{dt^2} - \frac{3}{2V_{12}^2} \left( \frac{dV_{12}}{dt} \right)^2, \\ E' &= \frac{1}{2} \sqrt{R_D^2 + (A d)^2 \sin^2(\Delta\omega t)}. \end{aligned}$$

Предположим, что выполняется следующее условие саморасстройки резонанса:  $\Delta\omega = R_D$ . Принимая его во внимание, подстановка скалярной кривизны  $R_C(x, \xi, N)$  в (65) дает выражение

$$\left\{ \frac{1}{2} F \sin(R_D t), t \right\} = 2R_C \quad (66)$$



где  $F = Ad$ . Последнее уравнение дает расстройку резонанса  $R_D$ . Теперь можно оценить собственное значение  $\lambda$  гамильтониана  $\hat{H}$  как приблизительно равное расстройке резонанса  $R_D$ :

$$H\psi_\kappa(x) = \lambda\psi_\kappa(x) \approx \pm R_D\psi_\kappa(x)/2. \quad (67)$$

Подставляя формулу (67) в выражение (50), получаем метрическую функцию в виде:

$$\frac{\partial F^2(x, \dot{x})}{\partial x^h} = -R_D \frac{\partial V(x, p)}{\partial x^h}, \quad g^{ij} p_j = \dot{x}^i. \quad (68)$$

Физический смысл предложенной теории возмущений состоит в нахождении резонансного решения в качестве нулевого приближения задачи с модельной потенциальной энергией (51).

## Заключение

Итак, получен двумерный метрический тензор для конформно-инвариантной метрики, позволяющий описать структуризацию квазидвумерного ЛБ-монослоя на поверхности воды в процессе сжатия. Предложенная в работе модель геометризации взаимодействий в формирующемся ЛБ-монослое позволила найти соответствующую фигуратрису в резонансном приближении. Проведено численное моделирование системы, которое показало наличие нескольких режимов структурирования, зависящих от скорости сжатия и параметров двойного электрического слоя.

## Литература

- [1] Blodgett K.B. // *J.Amer.Chem.Soc.*, Vol. 56, 1934, p. 495.
- [2] Blodgett K.B., Langmuir I. // *Phys.Rev.*, 51, 1937, p. 964.
- [3] Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М., Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009, с. 552.
- [4] Wöll C., Vogel V. Adhesion and Friction. Springer, Heidelberg, 1989, p. 17.
- [5] Schwartz D.K. Langmuir-Blodgett film structure // *Surface Science Reports*, Vol. 27, 1997, pp. 241–334.
- [6] Grushevskaya H.V., Krylov G., Hrushevsky V.V. Kinetic Theory of Phase Foliation at Formation of Langmuir-Blodgett Monolayers // *J. Nonlin. Phenom. in Compl.Sys.*, Vol. 7, no. 1, 2004, pp. 17–33.
- [7] Drapeza A.I., Grushevskaya H.V., Hrushevsky V.V., Lipnevich I.V., Orekhovskaya T.I., Shulitsky B.G., Sudnik Yu.M., Semenkova G.N., Krylova N.G., Kulahava T.A. Nanosensing based on LB-CNT-clusters to register a functioning of membrane-dependent biological reactions // *Proc. of Int. Conf. "Optical Techniques and Nano-Tools for Material and Life Sciences"* (ONT<sub>4</sub>MLS-2010), 15-19 june 2010, Minsk. Eds. A.N.Rubinov. V. 2. 2010, pp. 191-197.
- [8] Haas F.M., Hilfer R. Constant pressure of stiff chain molecules at surfaces // *J.Chem.Phys.*, 105, 1996, pp. 3859–3867.
- [9] Robazzi W. da S., Mokross B.J. Influence of interaction energy in fluid-fluid phase transitions on Langmuir monolayers // *Brazilian J.of Physics*, Vol. 36, no. 3B, 2006, pp. 1013–1016.
- [10] Fiore C.E., Carneiro C.E.I. Obtaining pressure versus concentration phase diagrams in spin systems from Monte Carlo simulations. arXiv: cond-mat.stat-mech/0809.4023v1, 2008.

- [11] Anishchik V.M., Dorozhkin N.N., Grushevskaya H.V., Hrushevsky V.V., Krylov G.G., Kukharensko L.V., Senyuk M.A. Dynamical instability of band structure for Fe-containing nanostructured Langmuir-Blodgett films // *Proc. SPIE*. Vol. 5219, 2003, pp. 141-150.
- [12] Andelman D., Brochard F., Knobler C., Rondelez F. *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*. Springer, Heidelberg, 1994, p. 559.
- [13] Bibo A., Knobler C., Peterson I. // *J.Phys.Chem.*, 95, 1991, p. 5591.
- [14] Kennetal R. // *J.Phys.Chem.*, 95, 1991, p. 2092.
- [15] Ramos S., Castillo R. Langmuir monolayers of C<sub>17</sub>, C<sub>19</sub>, and C<sub>21</sub> fatty acids: Textures, phase transitions, and localized oscillations // *J. of Chem.Phys.*, Vol. 110, no. 14, 1999, pp. 7021-7030.
- [16] Грушевский В.В., Крылова Г.В. Термодинамика фазовых состояний в монослоях Лэнгмюра-Блоджетт // *Низкоразмерные системы-2*, Вып. 4: сб. науч. работ / Гродненский гос. ун-т; под ред. С.А. Маскевича, В.Ф. Стельмаха, А. К. Федотова. – Гродно, 2005, с. 30-36.
- [17] Grushevskaya H.V., Krylova N.G. A Finsler geometrization of interactions at structure formation in Langmuir – Blodgett monolayers. // *Materials of 7th Int. Conf. on Non-Euclidean Geometry and its Applications*, Cluj-Napoca, Romania, 5-9 July 2010, Babes-Bolyai University, Romania, 2010, p. 29.
- [18] Рашевский П. // *Труды семинара по векторному и тензорному анализу с их приложениями к геометрии и физике*, том 5. Под ред. В.Ф. Кагана. State publishing company of technical and theoretical literature, Moscow, Leningrad, 1941, pp. 21-147
- [19] Рунд Х. Дифференциальная геометрия финслеровых пространств. Moscow, Nauka, 1981, с. 504
- [20] Lippman G. // *Ann. Chim. Phys.*, Vol. 5, 1875, p. 494.
- [21] Frumkin A. // *Actial. Sci. Ind.*, Vol. 373, 1936, p. 5.
- [22] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика of continuous mediums. Теоретическая физика. Том 8. Наука, Москва, 1982, с. 142.
- [23] Gibbs J.W. *The collected works of J. Willard Gibbs*, vol. 1. Longmans and Green, New York, 1931, p. 315.
- [24] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. Теоретическая физика. Том 2. Наука, Москва, 1988, с. 97.
- [25] Matsumoto M., Shimada H. On Finsler spaces with 1-form metric. II: Berwald – Moor’s metric  $L=(y^1y^2\dots y^n)^{1/n}$  // *Tensor*, vol. 32, no. 2, 1978, p. 275-278.
- [26] Гарасько Г.И. Основы финслеровой геометрии для физиков. ТЕТРУ, Москва, 2009, 268 с.
- [27] Levi-Civita T. Sur l’ecart géodesique // *Math. Ann.*, vol.97, 1926, pp. 291-320.
- [28] Rund H. Theory of curvature in Finsler spaces. Coll. Topologie Strasbourg. 1951, no. 4. (La Bibliotheque Nationale et Universitaire de Strasbourg, 1952);  
Rund H. Eine Krümmungstheorie der Finslerschen Räume. // *Math. Ann.* Vol. 125, 1952, pp. 1-18.
- [29] Blaschke W. *Differential geometry*. Vol. 1. ONTI, Moscow, 1935, pp. 216-218.
- [30] Эйзенхарт Л.П. Риманова геометрия. ИЛ, Москва, 1948, с. 81.
- [31] Springer C.E. *Geometry and analysis of projective spaces*. Freeman, San Francisco, 1964.
- [32] Funk P. Über zweidimensionale Räume, insbesondere über solche mit geradlinigen Extremalen und positiver kostranter Krümmung // *Math. Z.*, vol. 40. 1935, p. 86-93.

- [33] Крылова Г.В. Транспорт электрического заряда и нелинейная поляризация периодически упакованных структур в сильных электромагнитных полях. Издательский центр БГУ, Минск, 2008, 199 с.
- [34] Grushevskaja H.V. Chaos in near-hamiltonian system with singular perturbation: Applications to oscillatory model of Hodgkin-Huxley neuron // *NPCS*. Vol. 2, no. 2, 1999, pp. 11–24.
- [35] Grushevskaya H.V. Deterministic Chaos in Quantum Two-level Systems Perturbed by Kicks: Application to Models of Hodgkin-Huxley Neuron // *Prog. Theor. Phys. Suppl.* No. 139, 2000, pp. 453-459.

## FINSLER GEOMETRY EFFECTS IN SURFACE PHENOMENA PHYSICS: THE CASE OF MONOLAYER SYSTEMS

**H.V. Grushevskaya, N.G. Krylova**

*Belarusan State University, Minsk, Belarus*

grushevskaja@bsu.by, nina-kr@tut.by

Interactions in a LB-monolayer have been geometrized in such a way that solutions of equations for a motion of particles in the monolayer are approximated by geodesics of Finsler two-dimensional space. Two-dimensional Finsler metric effects in surface phenomena physics for the monolayer case were investigated. The calculations of model proposed to geometrize interactions at LB-monolayer formation were carried out in a resonance approximation. A simulation has shown that there exist several regimes of the structure formation which depend on compression speed and characteristics of double electrical layer.

**Key Words:** Finsler metric, two-dimensional space, surface phenomena, LB-monolayer structurization.