

ISSN 1561-2430 (Print)
 ISSN 2524-2415 (Online)
 УДК 539.21

Поступила в редакцию 22.09.2017
 Received 22.09.2017

Н. Г. Крылова, Г. В. Грушевская

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ СЖИМАЕМОСТИ ЛЕНГМЮРОВСКОГО МОНОСЛОЯ

Аннотация. Развивается ранее построенная геометрическая модель, описывающая динамику фазового перехода 1-го рода в конфигурационном финслеровом пространстве ленгмюровского монослоя. Изучено поведение вектора Картана и кривизны Бервальда финслерова пространства монослоя. Показано, что кривизна Бервальда существенно изменяется на этапе фазового перехода жидкости в кристаллическое состояние. Установлено соответствие между поведением кривизны Бервальда и динамикой термодинамических параметров монослоя: поверхностного давления и сжимаемости. Найденные теоретические зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными. Получено приближенное аналитическое выражение для сжимаемости как функции кривизны Бервальда при малых скоростях сжатия. Сравнение результатов численного моделирования с экспериментальными изотермами сжатия показывает, что образование зародышей фаз с большими временами релаксации определяет динамику фазового перехода при формировании монослоя с высокими скоростями сжатия.

Ключевые слова: ленгмюровский монослой, распределение времен релаксации, пространство Финслера, фазовый переход первого рода, сжимаемость

Для цитирования. Крылова, Н. Г. Геометрическое моделирование динамики сжимаемости ленгмюровского монослоя / Н. Г. Крылова, Г. В. Грушевская // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 84–96.

N. G. Krylova, H. V. Grushevskaya

Belarusian State University, Minsk, Belarus

GEOMETRICAL MODELING OF COMPRESSIBILITY DYNAMICS OF THE LANGMUIR MONOLAYER

Abstract. In the article, the previously constructed geometrical model, which describes the first-order phase transition dynamics in the configuration Finsler space of the Langmuir monolayer, is developed. The behavior both of a Cartan vector and a Berwald curvature of the Finsler space is studied. The Berwald curvature is found to change significantly during the first-order phase transition from liquid to crystal. The correspondence between the Berwald curvature behavior and the dynamics of monolayer thermodynamic parameters: surface pressure and compressibility, is established. The agreement between theoretical dependences and experimental data is shown. An approximate analytical expression is found for compressibility, as a function of the Berwald curvature at low compression rates. Comparison of numerical simulation results with the experimental isotherms reveals that the formation of phase nuclei with large relaxation times determines the phase transition dynamics during the monolayer formation with large compression rates.

Keywords: Langmuir monolayer, relaxation time distribution, Finsler space, first-order phase transition, compressibility

For citation. Krylova N. G., Grushevskaya H. V. Geometrical modeling of compressibility dynamics of the Langmuir monolayer. *Vestsi Natsyional'nei akademii navuk Belarusi. Seryia fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 84–96 (in Russian).

Введение. Для создания высокоупорядоченных тонкопленочных структур на основе органических амфифильных молекул используется технология Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ). В настоящее время такие тонкопленочные структуры рассматриваются как перспективные композитные материалы для применения в электронике, оптике, биомедицинской сенсорике [1, 2]. Формирование высокоупорядоченных ЛБ-структур реализуется при сжатии ленгмюровского слоя толщиной в одну молекулу (монослоя) на поверхности полярной жидкости (субфазы) в процессе двумерных фазовых переходов 1-го рода из состояния растянутой жидкости в жидкокристаллическое, а затем – в кристаллическое состояние [1, 3, 4].

Сжимаемость является характеристикой лэнгмюровских монослоев, которая может быть найдена из анализа экспериментальных p – S -изотерм

$$\kappa = -\frac{d \ln S}{dp},$$

где κ – коэффициент сжимаемости, p – поверхностное давление, S – площадь монослоя, приходящаяся на одну молекулу. Величина сжимаемости характеризует фазовое состояние монослоя. На практике измеряют сжимаемость, усредненную по достаточно широкому диапазону значений давления, относящегося к одному фазовому состоянию [5]. Для области фазового перехода характерно нелинейное поведение коэффициента сжимаемости [6, 7], которое содержит информацию о термодинамике и структуре монослоя. Экспериментально показано, что протекание фазовых переходов изменяется в зависимости от условий формирования монослоев, таких как ионный состав субфазы, температура, скорость сжатия [4, 8–14]. В настоящей работе будет изучено влияние скорости сжатия на поведение коэффициента сжимаемости, при этом в основу анализа положена разработанная ранее модель, учитывающая перераспределение плотности заряда двойного электрически заряженного слоя Гельмгольца и переориентацию диполей на границе раздела фаз в зависимости от скорости сжатия [15–17].

В [15–17] рассмотрен круглый монослой, имеющий в начальный момент времени радиус R_0 , поверхностную плотность молекул n_0 и сжимающийся с постоянной радиальной скоростью V . Динамика такого монослоя моделируется в фазовом пространстве $\{\vec{r}, \vec{r}, t, \dot{\xi}\}$, которое определяет расширенное конфигурационное пространство. Здесь полярные координаты $\vec{r} \equiv \{r, \phi\}$ и время t определяют радиус-вектор и время возникновения зародыша кристаллической фазы; $\dot{\xi}$, \dot{r} и $\dot{\phi}$ обозначают производные от координат t , r , ϕ по эволюционному параметру s . Величина $\dot{\xi}$ обозначает время релаксации, а \dot{r} и $\dot{\phi}$ – радиальную и угловую компоненты скорости зародыша фазы. При таком рассмотрении эволюционный параметр s определяет число образовавшихся зародышей кристаллической фазы макроскопической системы [15].

Метрическая функция F^2 3-мерного финслерова пространства задается выражениями [15–17]:

$$F^2 = A \frac{\dot{\xi}^3}{\dot{r}} + B \dot{\xi}^2 - C \frac{(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2)}{2}, \quad (1)$$

$$A = \tilde{p} V r^5 e^{\frac{2Vt}{r}}, \quad B = \Lambda^2 - \tilde{p} \left(P e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{45} (Vt)^5 \left(-1 + \gamma \frac{Vt}{r} \right) \text{Ei} \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right), \quad C = m a_c^2 n_c, \quad (2)$$

$$\tilde{p} = \frac{q^2 k}{5 \epsilon \epsilon_0 n_c R_0^2}, \quad P = -\frac{4}{3} r^5 + \frac{16}{15} (Vt) r^4 + \frac{1}{30} (Vt)^2 r^3 + \frac{1}{45} (Vt)^3 r^2 + \frac{1}{45} (Vt)^4 r + \frac{2}{45} (Vt)^5,$$

где k – коэффициент, характеризующий ориентационную релаксацию поверхностных диполей; q – заряд гидрофильной группы молекулы в водной субфазе; ϵ – диэлектрическая проницаемость субфазы; n_c и a_c – поверхностная плотность и критический размер зародыша кристаллической фазы (зародыш с размерами выше критического растет, а ниже критического – распадается); Λ^2 – максимальная кинетическая энергия, которую может иметь зародыш кристаллической фазы в момент своего образования; феноменологический параметр $\gamma = 1,14$; Ei – интегральная показательная функция.

В [15] показано, что использование такого конфигурационного пространства позволяет учитывать образование зародышей фаз с различными временами релаксации $\dot{\xi}$, а вид метрической функции определяется эффективным потенциалом, описывающим поворот диполей и перераспределение плотности заряда двойного слоя.

Целью настоящей работы является установление зависимости между термодинамическими параметрами монослоя (поверхностное давление, сжимаемость) и геометрической характеристикой конфигурационного финслерова пространства – кривизной Бервальда.

Кривизна Бервальда. Присутствие кубического члена в метрической функции (1) позволяет рассматривать изучаемое финслерово пространство как «искажение» некоторого риманова пространства. Будем использовать обозначения $x^j = (t, r, \phi)$ и $y^j = (\dot{\xi}, \dot{r}, \dot{\phi})$. Метрический тензор g_{ij} финслеровой модели (1) зависит от скоростей y^i :

$$g_{ij} \equiv g_{ij}(x^k, y^k) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F^2}{\partial y^i \partial y^j} = \begin{pmatrix} 3A\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} + B & -\frac{3}{2}A\left(\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}}\right)^2 & 0 \\ -\frac{3}{2}A\left(\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}}\right)^2 & A\left(\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}}\right)^3 - \frac{C}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{C}{2}r^2 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Для сопоставления финслерова пространства с его (предельным) римановым в литературе строятся специальные геометрические объекты: вектор Картана и кривизна Бервальда [18].

Вектор Картана I_i характеризует искажение финслеровой метрики (1) в сравнении с соответствующей римановой и задается равенством [18]

$$I_i = \frac{\partial}{\partial y^i} \left[\ln \sqrt{\det(g_{jk}(x^l, y^l))} \right] = \frac{1}{2} g^{jk} \frac{\partial g_{jk}}{\partial y^i}, \quad (4)$$

где $g^{ij} = g_{ij}^{-1}$. Учитывая метрический тензор (3), находим его явное выражение

$$I_i = \begin{pmatrix} \frac{3A(2A\dot{\xi}^3 + 2B\dot{r}\dot{\xi}^2 - C\dot{r}^3)}{3A^2\dot{\xi}^4 + A(4B\dot{r}\dot{\xi}^3 - 6C\dot{r}^3\dot{\xi}) - 2BC\dot{r}^4} \\ -\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} \frac{3A(2A\dot{\xi}^3 + 2B\dot{r}\dot{\xi}^2 - C\dot{r}^3)}{3A^2\dot{\xi}^4 + A(4B\dot{r}\dot{\xi}^3 - 6C\dot{r}^3\dot{\xi}) - 2BC\dot{r}^4} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 \\ -\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} I_1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

При очень малых скоростях сжатия ($V \rightarrow 0$, $A \rightarrow 0$) величина I_1 стремится к нулю, т. е. вектор Картана обращается в нуль, а финслерово пространство вырождается в риманово. Исследуем численно поведение вектора Картана, выбирая несколько значений для времени сжатия t (рис. 1, а); отмечаем рост компонент вектора Картана со временем, что коррелирует с появлением пространственных структур при сжатии монослоя.

В финслеровом пространстве (3) геодезические определяются уравнениями Лагранжа – Эйлера [19]

$$\frac{dy^i}{ds} + 2G^i = 0, \quad G^i = \frac{1}{4} g^{il} \left\{ 2 \frac{\partial g_{jl}}{\partial x^k} - \frac{\partial g_{jk}}{\partial x^l} \right\} y^j y^k; \quad (6)$$

компоненты вектора G^i в явном виде записываются так:

$$\begin{aligned} G^1 &= \frac{A}{4\Delta_2} \left[\frac{1}{2} A_t \frac{\dot{\xi}^6}{\dot{r}^4} + B_t \frac{\dot{\xi}^5}{\dot{r}^3} + \frac{1}{2} B_r \frac{\dot{\xi}^4}{\dot{r}^2} + \frac{3}{2} C_r \frac{\dot{\xi}^2 \dot{\phi}^2}{\dot{r}^2} \right] - \frac{C}{8\Delta_2} \left[2A_t \frac{\dot{\xi}^3}{\dot{r}} + B_t \dot{\xi}^2 + 3A_r \dot{\xi}^2 + 2B_r \dot{\xi} \dot{r} \right], \\ G^2 &= \frac{3}{4\Delta_2} \left[-\frac{1}{2} A_r \frac{\dot{\xi}^4}{\dot{r}^2} + \frac{1}{2} B_t \frac{\dot{\xi}^4}{\dot{r}^2} + C_r \frac{\dot{\xi} \dot{\phi}^2}{\dot{r}} \right] - \frac{B}{4\Delta_2} \left[A_t \frac{\dot{\xi}^4}{\dot{r}^2} + 2A_r \frac{\dot{\xi}^3}{\dot{r}} + B_r \dot{\xi}^2 - C_r \dot{\phi}^2 \right], \\ G^3 &= \frac{1}{r} \dot{r} \dot{\phi}, \end{aligned} \quad (7)$$

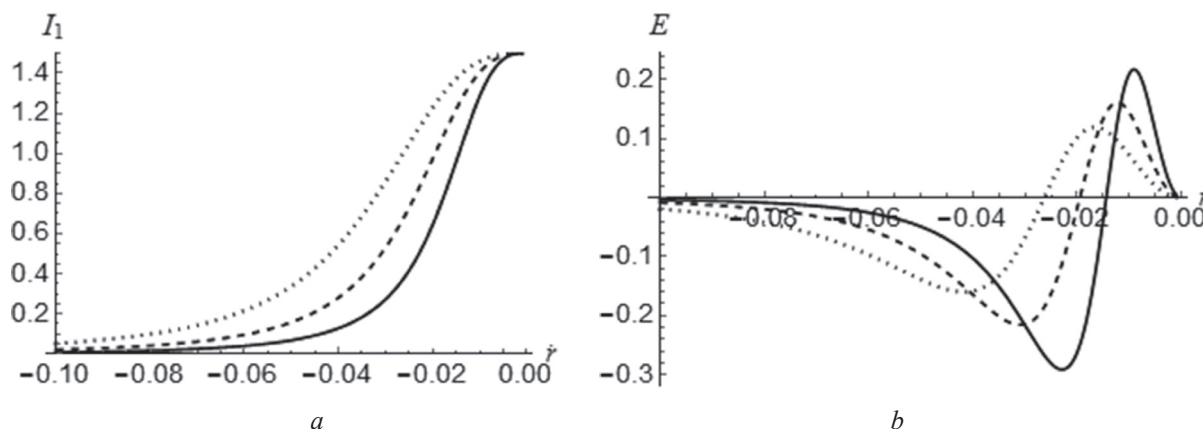


Рис. 1. Зависимость вектора Картана (а) и средней кривизны Бервальда (b) от скорости \dot{r} ; значения использованных параметров: $V = 4 \cdot 10^{-6}$ м/с, $r_0 = 0,7$ м, $qn_0 = 0,3$ Кл/м², $\varepsilon = 81$, $R_0 = 10$ м, $k = 0,1$ м⁻², $ma_c^2 n_c = 10^{-5}$, $\tilde{p} = 1$, $\Lambda^2 = 10^{-5}$, $\dot{\xi} = 1$; время сжатия: $t = 0$ с (сплошная линия), $t = 158\,000$ с (штриховая линия), $t = 250\,000$ с (пунктирная линия)

Fig. 1. Cartan vector (a) and mean Berwald curvature (b) as a function of velocity \dot{r} ; the used parameters are: $V = 4 \cdot 10^{-6}$ m/s, $r_0 = 0.7$ m, $qn_0 = 0.3$ C/m², $\varepsilon = 81$, $R_0 = 10$ m, $k = 0.1$ m⁻², $ma_c^2 n_c = 10^{-5}$, $\tilde{p} = 1$, $\Lambda^2 = 10^{-5}$, $\dot{\xi} = 1$; the compression times are: $t = 0$ s (solid line), $t = 158\,000$ s (dashed line), $t = 250\,000$ s (dotted line)

где использованы обозначения

$$\Delta_2 = \frac{3A^2}{4} \left(\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} \right)^4 + AB \left(\frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} \right)^3 - \frac{3AC}{2} \frac{\dot{\xi}}{\dot{r}} - \frac{BC}{2}, \quad A_t = \frac{\partial A}{\partial t}, \quad A_r = \frac{\partial A}{\partial r}, \quad B_t = \frac{\partial B}{\partial t}, \quad B_r = \frac{\partial B}{\partial r}.$$

Тензор кривизны Бервальда [18] определяется равенством

$$B_{jkl}^i = \frac{\partial^3 G^i}{\partial y^j \partial y^k \partial y^l}. \quad (8)$$

На основе тензора кривизны Бервальда строится средняя кривизна Бервальда (E -кривизна):

$$E(u, v) := E_{ij}(x, y) u^i v^j, \quad (9)$$

где компоненты E -тензора определяются сверткой тензора Бервальда по верхнему и нижнему индексам

$$E_{ij} = \frac{1}{2} B_{ijm}^m = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^i \partial y^j} \left[\frac{\partial G^m}{\partial y^m} \right], \quad (10)$$

u, v – произвольные векторы касательного пространства. Выбираем радиальный и тангенциальный векторы так: $u = (0, \dot{r}, 0)$, $v = (0, 0, r\dot{\phi})$. Тогда с учетом коэффициентов G^i (7) находим явное выражение для E -кривизны

$$E = \frac{3ACr^2 \dot{r}^2 \dot{\xi}^2}{\left(3A^2 \dot{\xi}^4 + A \left(4B\dot{r}\dot{\xi}^3 - 6C\dot{r}^3 \dot{\xi} \right) - 2BC\dot{r}^4 \right)^3} \times \\ \times \left[36A^4 \dot{\xi}^8 + A^3 \left(90B\dot{r}\dot{\xi}^7 + 99C\dot{r}^3 \dot{\xi}^5 \right) + 2A^2 \dot{r}^2 \dot{\xi}^2 \left(44B^2 \dot{\xi}^4 + 90BC\dot{r}^2 \dot{\xi}^2 - 9C^2 \dot{r}^4 \right) + \right. \\ \left. + 2AB\dot{r}^3 \dot{\xi} \left(16B^2 \dot{\xi}^4 + 58BC\dot{r}^2 \dot{\xi}^2 - 9C^2 \dot{r}^4 \right) - 8B^2 C \dot{r}^6 \left(C\dot{r}^2 - 4B\dot{\xi}^2 \right) \right]. \quad (11)$$

Зависимость E -кривизны от скорости при различных временах сжатия показана на рис. 1, b. Отмечаем, что кривизна меняет знак с минуса на плюс при уменьшении $|\dot{r}|$. Заметим, что такое

же поведение кривизны наблюдается и при увеличении параметра ξ . Малые значения $|\dot{\xi}|$ соответствуют кристаллической фазе монослоя; а рост величины ξ – появлению зародышей кристаллической фазы с размерами, намного больше критического, что означает переход монослоя в кристаллическое состояние. Также из рис. 1, b следует, что E -кривизна постепенно уменьшается по мере сжатия монослоя. Можно сделать вывод, что кривизна Бервальда существенно изменяется в процессе фазового перехода.

Уравнение непрерывности в конфигурационном пространстве монослоя. Пусть $\rho(x, y)$ – статистическое распределение зародышей кристаллической фазы в ансамбле, выделяемом начальными условиями (x_0^i, y_0^i) . Рассмотрим обобщенное уравнение непрерывности [20]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial s} + \sum_{i=1}^3 \left[\frac{\delta}{\delta x^i} (\rho y^i) + \frac{\delta}{\delta y^i} (\rho \dot{y}^i) \right] &= \frac{\partial \rho}{\partial s} + \sum_{i=1}^3 \left[\frac{\partial}{\partial x^i} (\rho y^i) - N_i^j \frac{\partial}{\partial y^j} (\rho y^i) + \frac{\partial}{\partial y^i} (\rho \dot{y}^i) \right] = \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial s} + \sum_{i=1}^3 \left[\rho \frac{\partial y^i}{\partial x^i} + y^i \frac{\partial \rho}{\partial x^i} + \rho \frac{\partial \dot{y}^i}{\partial y^i} + \dot{y}^i \frac{\partial \rho}{\partial y^i} - \rho N_i^j \frac{\partial y^i}{\partial y^j} - N_i^j y^i \frac{\partial \rho}{\partial y^j} \right] = \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial s} + \sum_{i=1}^3 \left[\dot{x}^i \frac{\partial \rho}{\partial x^i} + y^i \frac{\partial \rho}{\partial y^i} \right] + \sum_{i=1}^3 \left[\rho \frac{\partial y^i}{\partial x^i} - 3\rho N_i^i - N_i^j y^i \frac{\partial \rho}{\partial y^j} \right] = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

где $N_j^i = \partial G^i / \partial y^j$ – нелинейная связность. Ввиду отсутствия выделенных пространственно-временных масштабов при фазовом переходе [21], функция распределения ρ не может зависеть от эволюционного параметра s , следовательно, имеем тождество

$$\frac{d\rho}{ds} = \frac{\partial \rho}{\partial s} + \sum_{i=1}^3 \left[\dot{x}^i \frac{\partial \rho}{\partial x^i} + y^i \frac{\partial \rho}{\partial y^i} \right] = 0. \quad (13)$$

С учетом равенства $\frac{\partial y^i}{\partial x^i} = 0$ и соотношения (13) уравнение (12) принимает вид

$$3N_i^i + N_i^j y^i \frac{\partial \ln \rho}{\partial y^j} = 0. \quad (14)$$

Коэффициенты нелинейной связности N_j^i являются однородными функциями 1-го порядка по скоростям y^k , поэтому имеет место соотношение $N_j^i = \frac{\partial N_j^i}{\partial y^k} y^k = N_{jk}^i y^k$. Тогда уравнение (14) запишется так:

$$\left(3N_{jk}^j + N_{ik}^j y^i \frac{\partial \ln \rho}{\partial y^j} \right) y^k = 0. \quad (15)$$

Соотношение (15) можно преобразовать следующим образом. Определим ковариантный вектор $Y_i = g_{ik} y^k$; его свертка с исходным вектором равна $Y_i y^i = g_{ik} y^k y^i = F^2$. Тогда имеем

$$\bar{Y}_i \equiv \frac{Y_i}{F^2}, \quad \bar{Y}_i y^i = 1.$$

Воспользовавшись последним тождеством, соотношение (15) можно записать в виде:

$$\left(3N_{jk}^j \bar{Y}_i y^i + N_{ik}^j y^i \frac{\partial \ln \rho}{\partial y^j} \right) y^k = \left(3N_{jk}^j \bar{Y}_i + N_{ik}^j \frac{\partial \ln \rho}{\partial y^j} \right) y^i y^k = 0. \quad (16)$$

В используемой геометрии уже существует объект – E -тензор со следующим свойством:

$$E_{kl} y^k y^l = 0,$$

будем предполагать, что может иметь место равенство

$$3N_{jk}^j \frac{g_{il}y^l}{F^2} + N_{ik}^j \frac{\partial \ln \rho}{\partial y^j} = \alpha E_{ik}, \quad (17)$$

где α – это некоторая функция от x^i , y^i . Ниже будем предполагать, что для получения приближенного решения можно ограничиться случаем, когда α – некоторый фиксированный числовой параметр.

Определим скалярную кривизну Бервальда B_s как свертку E -тензора с метрическим тензором:

$$B_s = g^{ij} E_{ij}. \quad (18)$$

Тогда из (17) получаем уравнение

$$3g^{ik} N_{jk}^j \frac{g_{il}y^l}{F^2} + g^{ik} N_{ik}^j \frac{\partial \ln \rho}{\partial y^j} = \alpha B_s. \quad (19)$$

Согласно распределению Гиббса [22] имеем $\rho = e^{\theta(\Phi-E)}$, где Φ – термодинамический потенциал, θ – обратная температура, E – внутренняя энергия. Тогда уравнение (19) переписываем так:

$$3g^{ik} N_{jk}^j \frac{g_{il}y^l}{F^2} + \theta g^{ik} N_{ik}^j \frac{\partial \Phi}{\partial y^j} - \theta g^{ik} N_{ik}^j \frac{\partial E}{\partial y^j} = \alpha B_s. \quad (20)$$

Выражение для внутренней энергии из (20) будем использовать в виде (см. формулу (1))

$$E = \frac{C(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) + F^2}{\dot{\xi}^2} - \Lambda^2,$$

напоминаем, что точка обозначает производную по эволюционному параметру s .

Для дальнейшего будет удобно в уравнении (20) перейти от дифференцирования по переменным y^j к дифференцированию по объему. Для этого воспользуемся формулой для дифференциала объема в финслеровом пространстве $dV = \sigma_F dr d\phi dt$, которую можно записать так:

$$W \equiv \frac{dV}{(ds)^3} = \sigma_F y^1 y^2 y^3. \quad (21)$$

Справедливы следующие формулы для производных:

$$\frac{\partial}{\partial y^i} = \frac{\partial W}{\partial y^i} \frac{\partial}{\partial W} = \sigma_F y^j y^k \frac{\partial}{\partial W}, \quad i \neq j \neq k, \quad (22)$$

$$\frac{\partial}{\partial W} = \frac{1}{\sigma_F} \left(\frac{1}{y^2 y^3} \frac{\partial}{\partial y^1} + \frac{1}{y^3 y^1} \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{1}{y^1 y^2} \frac{\partial}{\partial y^3} \right). \quad (23)$$

С учетом (22)–(23) уравнение (20) преобразуем к следующему виду:

$$3g^{ik} N_{jk}^j \frac{g_{il}y^l}{F^2} + \theta \sigma_F g^{ik} \frac{\partial \Phi}{\partial W} (N_{ik}^1 y^2 y^3 + N_{ik}^2 y^1 y^3 + N_{ik}^3 y^1 y^2) - \theta g^{ik} N_{ik}^j \frac{\partial E}{\partial y^j} = \alpha B_s,$$

последнее может быть разрешено относительно $\partial \Phi / \partial W$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial W} = \frac{1}{\theta \sigma_F (\beta^1 y^2 y^3 + \beta^2 y^3 y^1 + \beta^3 y^1 y^2)} \left(\alpha B_s - 3g^{ik} N_{jk}^j \frac{g_{il}y^l}{F^2} + \theta g^{ik} N_{ik}^j \frac{\partial E}{\partial y^j} \right), \quad \beta^l \equiv g^{ik} N_{ik}^l. \quad (24)$$

Напомним стандартные определения для давления и сжимаемости через термодинамический потенциал Φ :

$$p = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_T, \quad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2}\right)^{-1}.$$

Предполагаем, что имеют смысл финслеровы обобщения этих двух определений:

$$\Delta p = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial W}\right)_T, \quad \Delta \kappa = -\frac{1}{W}\left(\frac{\partial W}{\partial \Delta p}\right)_T = \frac{1}{W}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial W^2}\right)^{-1}. \quad (25)$$

Здесь Δp и $\Delta \kappa$ – соответственно приращения поверхностного давления и сжимаемости, обусловленные зависимостью термодинамического потенциала от скоростей y^i .

Для нахождения давления p_0 невзаимодействующих зародышей фаз воспользуемся двумерным уравнением состояния идеального газа. С учетом поправок Δp и $\Delta \kappa$ поверхностное давление и сжимаемость равны

$$p = p_0 + \Delta p = \frac{N}{\pi r^2 \theta} + \Delta p, \quad \kappa = \kappa_0 \left(1 + \frac{\kappa_0}{\Delta \kappa}\right)^{-1} = \frac{\pi r^2 \theta}{N} \left(1 + \frac{\pi r^2 \theta}{N \Delta \kappa}\right)^{-1}, \quad (26)$$

где N определяет число зародышей фаз.

На рис. 2, 3 представлена зависимость приращения $\Delta p(r)$ и суммарного давления $p(r)$, определенных формулами (25) и (26) с учетом соотношения (24) и при различных скоростях сжатия и временах релаксации зародышей фаз. Функция $p(r)$ фактически определяет поведение изотермы сжатия [3]. Из поведения кривых на рис. 2 и 3 можно сделать вывод, что в условиях образования зародышей фаз только критического размера ($\xi = 1$) повышение скорости сжатия монослоя приводит к нелинейному возрастанию поверхностного давления при больших значениях r ($r > 0,1$) (см. рис. 2, *a*) и появлению области горизонтального плато на изотерме (см. рис. 3, *a*).

Формирование зародышей фаз с размерами выше критического приводит к разным эффектам в зависимости от скорости сжатия монослоя. При достаточно низких скоростях V (см. рис. 2, *b*) образование зародышей фаз с большими временами релаксации также приводит к появлению плато, однако при этом поверхностное давление снижается в области r от 0,03 до 0,15, в то время как для $r > 0,15$ давление практически не изменяется. Образование зародышей фаз выше критического размера в условиях быстрого сжатия (см. рис. 2, *c*) сопровождается существенным изменением поведения зависимости приращения $\Delta p(r)$, в этом случае в изотермах наблюдается несколько точек перегиба.

На рис. 3, *b* приведены типичные экспериментальные изотермы [7] при различных скоростях сжатия для монослоев производных дитионилпиррола. Отмечаем, что изотерма монослоя, формируемого с минимальной скоростью сжатия 2,3 мм/мин, характеризуется слабо выраженным изгибом в области фазового перехода ($p \sim 5 - 20$ мН/м).

Повышение скорости до 4 мм/мин приводит к росту давления и появлению выраженного плато в области фазового перехода; этот экспериментальный эффект коррелирует с теоретическими кривыми на рис. 3, *a*.

При дальнейшем повышении скорости сжатия до 8 и 16 мм/мин поверхностное давление уменьшается, а область плато смещается в сторону больших значений площади A . Это указывает на то, что поведение системы при таких скоростях сжатия обусловлено эффективным образованием зародышей кристаллической фазы с размерами, значительно превышающими критическое значение (см. рис. 3, *a*).

Рассмотрим поведение сжимаемости монослоев. Используя формулу (24), приводим выражение для приращения сжимаемости $\Delta \kappa$ к виду

$$\Delta \kappa = \frac{1}{W} \left(\frac{3}{\theta \sigma_F^2} \left(\frac{1}{y^2 y^3} \frac{\partial}{\partial y^1} + \frac{1}{y^3 y^1} \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{1}{y^1 y^2} \frac{\partial}{\partial y^3} \right) \left[\frac{\alpha B_s - 3g^{ik} N_{jk}^j g_{il} y^l / F^2 + \theta g^{ik} N_{ik}^j \partial E / \partial y^j}{(\beta^1 y^2 y^3 + \beta^2 y^3 y^1 + \beta^3 y^1 y^2)} \right] \right)^{-1}. \quad (27)$$

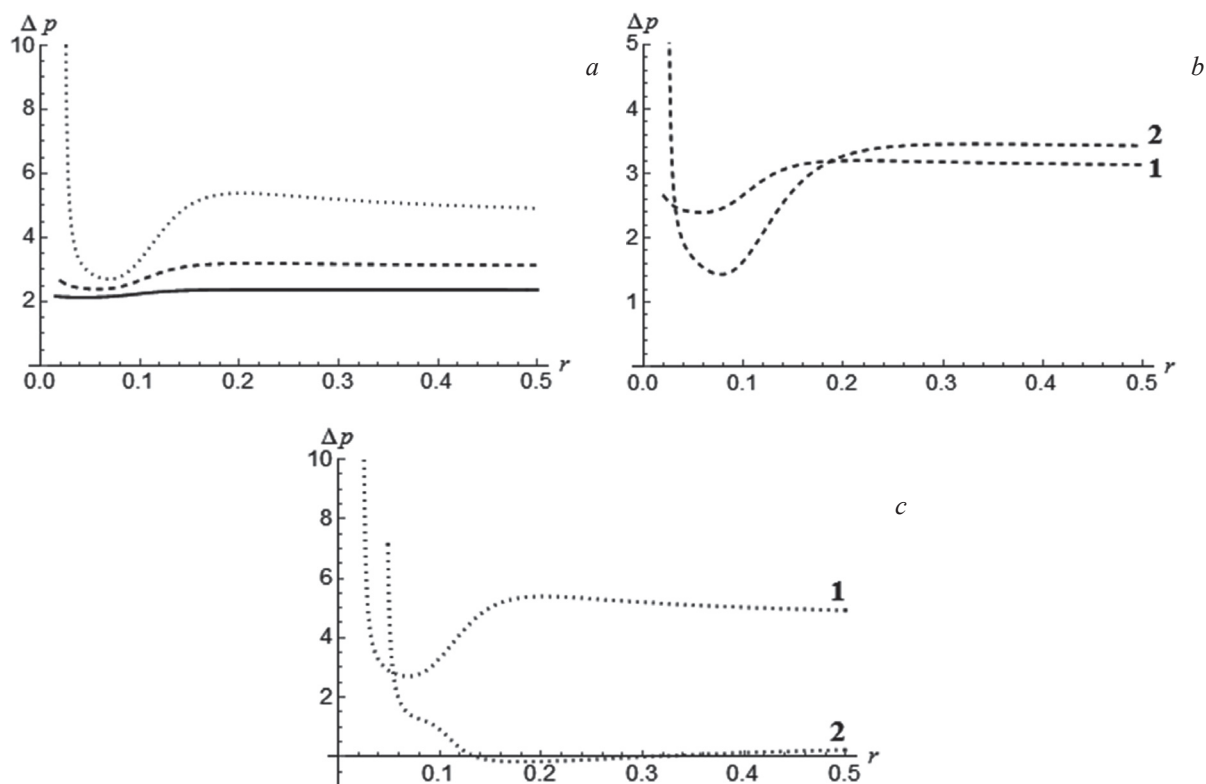


Рис. 2. Зависимость приращения поверхностного давления Δp от координаты r ; значения скорости сжатия:

$V = 1 \cdot 10^{-6}$ м/с (сплошная линия), $V = 2 \cdot 10^{-6}$ м/с (штриховые линии), $V = 3 \cdot 10^{-6}$ м/с (пунктирные линии);
величина времени релаксации: $a - \xi = 1$; $b, c - \xi = 1$ (кривая 1), $\xi = 2$ (кривая 2)

Fig. 2. Velocity-dependent surface pressure increment Δp as a function of coordinate r ; the compression rates are:

$V = 1 \cdot 10^{-6}$ m/s (solid line), $V = 2 \cdot 10^{-6}$ m/s (dashed lines), $V = 3 \cdot 10^{-6}$ m/s (dotted lines); the relaxation times are:
 $a - \xi = 1$; $b, c - \xi = 1$ (curves 1), $\xi = 2$ (curves 2)

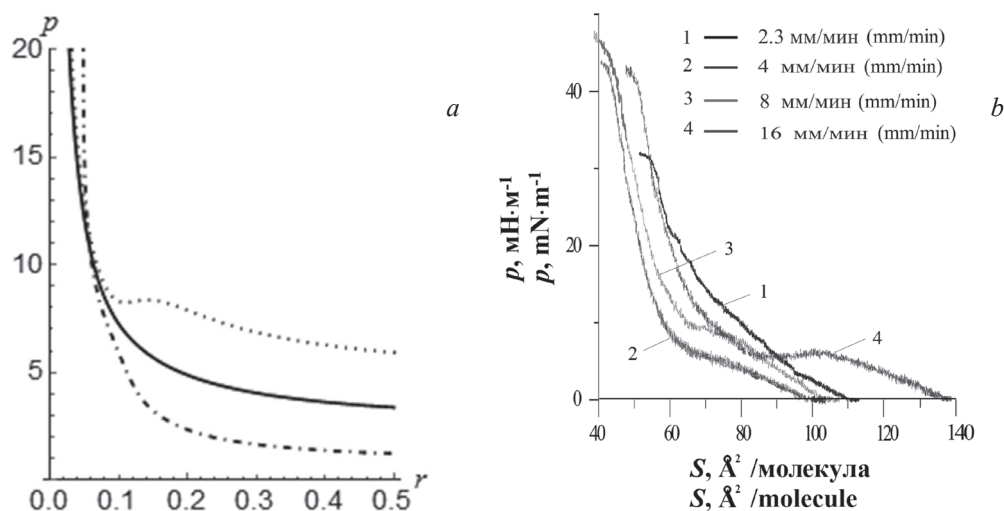


Рис. 3. Теоретические (а) и экспериментальные (б) изотермы сжатия; значения скорости сжатия и времени релаксации:

$V = 1 \cdot 10^{-6}$ м/с, $\xi = 1$ (сплошная линия); $V = 3 \cdot 10^{-6}$ м/с, $\xi = 1$ (пунктирная линия); $V = 1 \cdot 10^{-6}$ м/с,
 $\xi = 2$ (штрих-пунктирная линия)

Fig. 3. Theoretical (a) and experimental (b) compression isotherms; the compression rate values and the relaxation times are:

$V = 1 \cdot 10^{-6}$ m/s, $\xi = 1$ (dotted line); $V = 3 \cdot 10^{-6}$ m/s, $\xi = 2$ (dashed and dot line)

На рис. 4, *a, b* представлена теоретическая зависимость сжимаемости при различных скоростях сжатия и временах релаксации зародышей фаз. Отмечаем, что в условиях образования зародышей фаз с близкими к критическому значению временами релаксации повышение скорости сжатия сопровождается снижением сжимаемости (см. рис. 4, *a*). Если образуются зародыши с большими временами релаксации, то при высоких скоростях сжатия могут возникать области с отрицательной сжимаемостью (см. рис. 4, *c*). Это обусловлено обращением производной $\partial^2\Phi/\partial W^2$ в нуль в некоторых точках.

На рис. 4, *b, d* представлены экспериментальные зависимости сжимаемости при разных скоростях сжатия. Как видно из сравнения рис. 4, *a* с рис. 4, *b* и рис. 4, *c* с рис. 4, *d* характер поведения теоретических кривых соответствует экспериментальным данным. Для высоких скоростей сжатия монослоя дитионилпиррола на эксперименте действительно наблюдаются области с отрицательной сжимаемостью (см. рис. 4, *d*). Отрицательная сжимаемость лентгмюровских монослоев в области фазового перехода из состояния растянутой жидкости в кристаллическое ранее экспериментально регистрировалась в работах [6, 10, 23]; причем в соответствии с изотермами, полученными в работе [10], область отрицательной сжимаемости появлялась при повышении скорости сжатия монослоя из метилового эфира пальмитоил- α -амино- β -гидроксимасляной кислоты.

Условие $\partial p/\partial V < 0$, соответствующее положительной сжимаемости, определяет термодинамическую устойчивость состояния вещества. При фазовых переходах обычно рассматривают достаточно медленное сжатие, при котором система близка к равновесному состоянию. Однако в условиях фазового перехода первого рода вещество переходит в метастабильное состояние, и отрицательная сжимаемость отражает неустойчивость системы по отношению к фазовому расслоению. В работах [24, 25] развиваются модели материалов (mechanical metamaterials), которые характеризуются фазовыми переходами с отрицательной сжимаемостью. Такие переходы возможны, если стабильная система дестабилизируется с энергией и скоростью, достаточными, чтобы преодолеть энергетический барьер нуклеации и достичь спинодали.

Ранее [26] нами было показано, что в рассматриваемой модели сжатие монослоя с высокими скоростями ($V = 3 \cdot 10^{-6}$ м/с) приводит к быстрому образованию малого числа зародышей с размерами, много больше критического ($\xi \approx 7$). В этом случае состояние монослоя можно представить как аналог «двумерной переохлажденной жидкости». Дальнейший переход из метастабильного в равновесное (кристаллическое) состояние будет характеризоваться отрицательной сжимаемостью [25].

Сравнение результатов численного анализа с экспериментальными данными показывает, что экспериментальные кривые лучше всего согласуются с формулами (24) и (27) в том случае, когда определяющий вклад в (24) и (27) дает слагаемое αB_s (при расчетах выбираем величину $\alpha \sim 100$). В соответствии с этим для получения простой аналитической формулы можно пренебречь слагаемыми $g^{ik} N_{jk} g_{il} y^l / F$ и $\theta g^{ik} N_{ik}^j \partial E / \partial y^j$. Также для простоты будем считать, что величины B_s и β^i не зависят от y^k . Тогда выражение (27) переписываем так:

$$(W\Delta\kappa)^{-1} = -\frac{\alpha B_s}{\theta \sigma_F^2} \frac{1}{(\beta^1 y^2 y^3 + \beta^2 y^3 y^1 + \beta^3 y^1 y^2)^2} \left(\frac{\beta^1 y^2 + \beta^2 y^1}{y^1 y^2} + \frac{\beta^1 y^3 + \beta^3 y^1}{y^1 y^3} + \frac{\beta^2 y^3 + \beta^3 y^2}{y^2 y^3} \right),$$

или

$$(W\Delta\kappa)^{-1} = -2 \frac{\alpha B_s}{\theta \sigma_F^2} \frac{1}{y^1 y^2 y^3 (\beta^1 y^2 y^3 + \beta^2 y^3 y^1 + \beta^3 y^1 y^2)}. \quad (28)$$

С учетом формулы (21) из уравнения (28) для сжимаемости $\Delta\kappa$ получаем простое аналитическое выражение

$$\Delta\kappa = -\frac{1}{2} \frac{\theta \sigma_F}{\alpha B_s} (\beta^1 y^2 y^3 + \beta^2 y^3 y^1 + \beta^3 y^1 y^2); \quad (29)$$

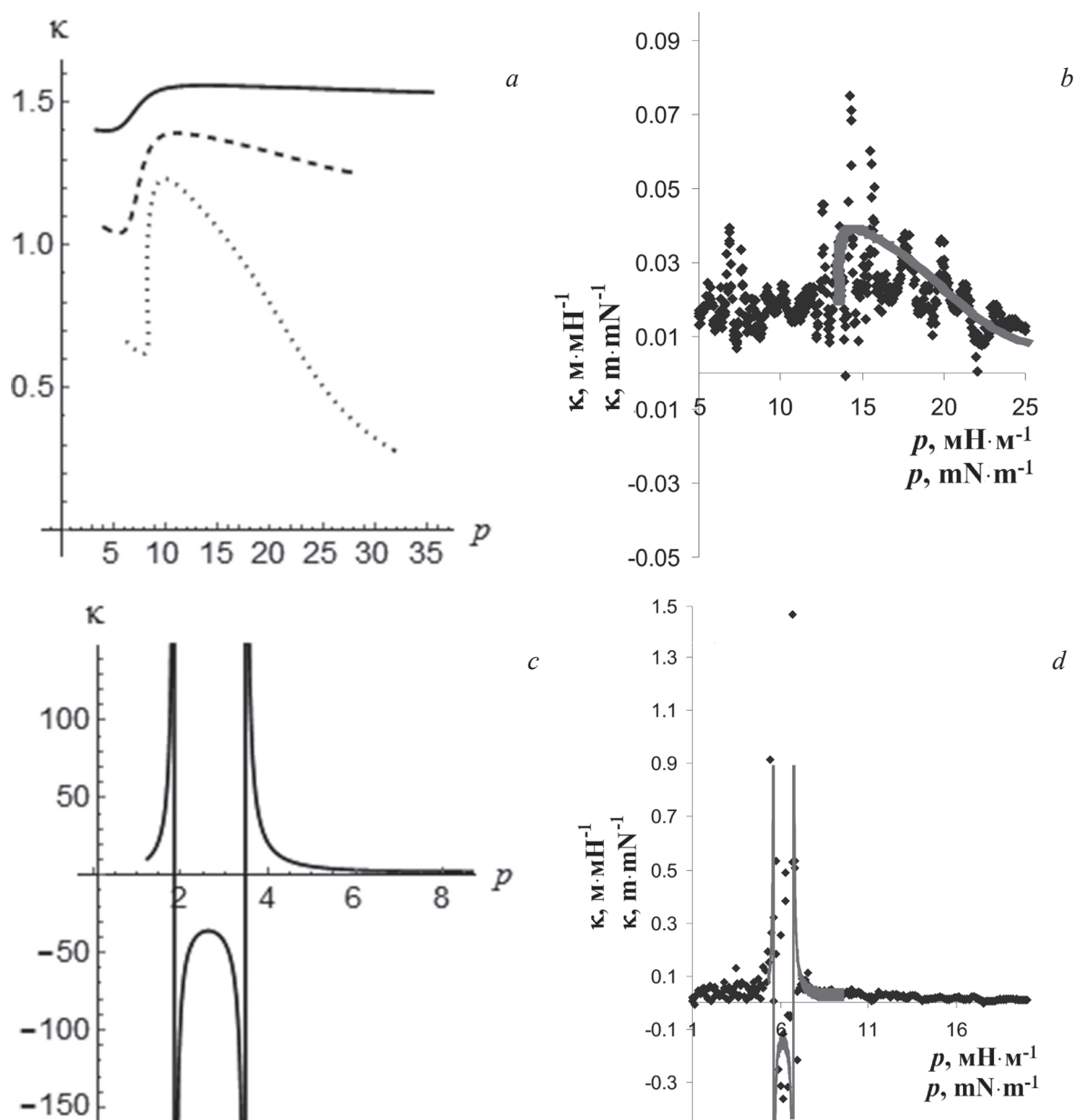


Рис. 4. Теоретические (*a* и *c*) и экспериментальные (*b* и *d*) зависимости сжимаемости монослоя κ от поверхностного давления; *a* – значения скорости сжатия: $V = 1 \cdot 10^{-6}$ м/с (сплошная линия), $V = 2 \cdot 10^{-6}$ м/с (штриховая линия), $V = 3 \cdot 10^{-6}$ м/с (пунктирная линия), величина времени релаксации: $\xi = 1$; *c* – $V = 3 \cdot 10^{-6}$ м/с, $\xi = 2$.
Вертикальные линии (*c*, *d*) соответствуют асимптотам функции

Fig. 4. Theoretical (*a* and *c*) and experimental (*b* and *d*) dependences of the monolayer compressibility κ on the surface pressure p ; *a* – compression rate values: $V = 1 \cdot 10^{-6}$ m/s (solid line), $V = 2 \cdot 10^{-6}$ m/s (dashed line), $V = 3 \cdot 10^{-6}$ m/s (dotted line), relaxation time: $\xi = 1$; *c* – $V = 3 \cdot 10^{-6}$ m/s, $\xi = 2$. The vertical lines in (*c*, *d*) correspond to the curve asymptotes

напоминаем, что точное выражение для $\Delta\kappa$ задается равенством (27). Численный анализ показывает, что рассчитанные по формулам (27) и (29) значения сжимаемости различаются незначительно при достаточно низких скоростях сжатия.

Заключение. Получены приближенные аналитические выражения для поверхностного давления и сжимаемости монослоя как функции кривизны Бервальда. Показана согласованность теоретических зависимостей с экспериментальными данными. При формировании монослоя с высокими скоростями сжатия установлена определяющая роль образования зародышей фаз с большими временами релаксации. Кривизна Бервальда расширенного конфигурационного пространства монослоя существенно изменяется на этапе фазового перехода. Эта величина определяет

поведение термодинамических характеристик монослоя и может применяться для моделирования динамики сжимаемости.

Предложенная модель динамики монослоя, зависящая от скорости сжатия, может быть использована для оценки структуры композитных ЛБ-пленок при разработке чувствительных покрытий для молекулярных и клеточных нанобиосенсоров. Кроме того, результаты моделирования могут найти применение при изучении поведения биологических мембран альвеол, которые функционируют в условиях быстрого сжатия-растяжения.

Список использованных источников

1. Moehwald, H. From Langmuir monolayers to multilayer films / H. Moehwald, G. Brezesinski // *Langmuir*. – 2016. – Vol. 32, № 41. – P. 10445–10458.
2. Acharya, S. Soft Langmuir–Blodgett technique for hard nanomaterials / S. Acharya, J. P. Hill, K. Ariga // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21, № 29. – P. 2959–2981.
3. Блинов, Л. М. Лэнгмюровские пленки / Л. М. Блинов // *Успехи физ. наук*. – 1988. – Т. 155, № 3. – С. 443–480.
4. Structures and phase transitions in Langmuir monolayers / D. Andelman [et al.] // *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers* / eds.: W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux. – New York: Springer, 1994. – P. 559–602.
5. A Langmuir-Schaefer approach for the synthesis of highly ordered organoclay thin films / L. M. Toma [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12, № 38. – P. 12188–12197.
6. Vollhardt, D. New aspects in the consideration of compressibility of Langmuir monolayers / D. Vollhardt, V. B. Fainerman // *Interfacial rheology* / eds.: R. Miller, L. Liggieri. – Boston: Brill, 2009. – P. 429–475.
7. Grushevskaya, H. V. Design and compressibility of Langmuir monolayers from organometallic nanocyclic complexes / H. V. Grushevskaya, N. G. Krylova, I. V. Lipnevich // *J. Phys. CS*. – 2016. – Vol. 741. – P. 012116.
8. Gutierrez-Campos, A. Domain growth, pattern formation, and morphology transitions in Langmuir monolayers. A new growth instability / A. Gutierrez-Campos, G. Diaz-Leines, R. Castillo // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – Vol. 114, № 15. – P. 5034–5046.
9. pH-Dependent Appearance of chiral structure in a Langmuir monolayer / A. Datta [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – Vol. 104, № 24. – P. 5797–5802.
10. Vollhardt, D. Kinetics of two-dimensional phase transition of Langmuir monolayers / D. Vollhardt, V. B. Fainerman // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – Vol. 106, № 2. – P. 345–351.
11. Грушевский, В. В. Термодинамика фазовых состояний в монослоях Лэнгмюра – Блуджетт / В. В. Грушевский, Г. В. Крылова // *Низкоразмерные системы-2: физикохимия элементов и систем с низкоразмерным структурированием (получение, диагностика, применение новых материалов и структур): сб. науч. работ. – Гродно: ГрГУ, 2005. – Вып. 4. – С. 30–36.*
12. Nandi, N. Anomalous temperature dependence of domain shape in Langmuir monolayers: Role of dipolar interaction / N. Nandi, D. Vollhardt // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108, № 49. – P. 18793–18795.
13. Lopez, J. M. Influence of coexisting phases on the surface dilatational viscosity of Langmuir monolayers / J. M. Lopez, M. J. Vogel, A. H. Hirsu // *Phys. Rev. E*. – 2004. – Vol. 70, № 5. – P. 056308.
14. Domain-growth kinetic origin of nonhorizontal phase coexistence plateaux in Langmuir monolayers: Compression rigidity of a raft-like lipid distribution / L. R. Arriaga [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – Vol. 114, № 13. – P. 4509–4520.
15. Multiple-relaxation-time Finsler-Lagrange dynamics in a compressed Langmuir monolayer / V. Balan [et al.] // *Non-linear Phenomena in Complex Systems*. – 2016. – Vol. 19, № 3. – P. 223–253.
16. Грушевская, Г. В. Эффекты финслеровой геометрии в физике поверхностных явлений: случай монослойных систем / Г. В. Грушевская, Н. Г. Крылова // *Гиперкомплексные числа в геометрии и физике*. – 2011. – Т. 8. – С. 128–146.
17. Balan, V. Finsler geometry approach to thermodynamics of first order phase transitions in monolayers / V. Balan, H. Grushevskaya, N. Krylova. // *Differential Geometry – Dynamical Systems*. – 2015. – Vol. 17. – P. 24–31.
18. Chern, S.-S. Riemann-Finsler geometry / S.-S. Chern, Z. Shen. – Singapore: World Scientific Publishing Co, 2005. – 192 p.
19. Bao, D. An Introduction to Riemann-Finsler geometry / D. Bao, S.-S. Chern, Z. Shen. – Berlin: Springer, 2000. – 435 p.
20. Voicu, N. On the fundamental equations of electromagnetism in finslerian spacetimes / N. Voicu // *Progress in Electromagnetics Research*. – 2011. – Vol. 113. – P. 83–102.
21. Гиттерман, М. Фазовые превращения. Краткое изложение и современные приложения / М. Гиттерман, В. Хэлперн. – М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»: Ин-т компьютер. иссл., 2006. – 128 с.
22. Ландау, Л. Д. Статистическая физика. Ч. 1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц // *Теоретическая физика: в 10 т. – М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1976. – Т. 5. – 584 с.*
23. Vollhardt, D. Progress in characterization of Langmuir monolayers by consideration of compressibility / D. Vollhardt, V. B. Fainerman // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 127, № 2. – P. 83–97.
24. Nicolaou, Z. G. Mechanical metamaterials with negative compressibility transitions / Z. G. Nicolaou, A. E. Motter // *Nat. Mater.* – 2012. – Vol. 11. – P. 608–613.
25. Imre, A. R. Metamaterials with negative compressibility – a novel concept with a long history / A. R. Imre // *Mater. Sci. Poland*. – 2014. – Vol. 32, № 2. – P. 126–129.

26. Крылова, Н. Г. Динамика фазовых переходов 1-го рода в финслеровом конфигурационном пространстве ленгмюровского монослоя / Н. Г. Крылова, Г. В. Грушевская, В. М. Редьков // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2017. – № 3. – С. 66–77.

References

1. Moehwald H., Brezesinski G. From Langmuir monolayers to multilayer films. *Langmuir*, 2016, vol. 32, no. 41, pp. 10445–10458. Doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02518
2. Acharya S., Hill J. P., Ariga K. Soft Langmuir – Blodgett technique for hard nanomaterials. *Advanced Materials*, 2009, vol. 21, no. 29, pp. 2959–2981. Doi: 10.1002/adma.200802648
3. Blinov L. M. Langmuir films. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 1988, vol. 155, no. 7, pp. 443–480 (in Russian). Doi: 10.3367/ufnr.0155.198807c.0443
4. Andelman D., Brochard F., Knobler C., Rondelez F. Structures and phase transitions in Langmuir monolayers. Gelbart W. M., Ben-Shaul A., Roux D. (eds.). *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*. New York, Springer, 1994, pp. 559–602. Doi: 10.1007/978-1-4613-8389-5_12
5. Toma L. M., Gengler R. Y., Prinsen E. B., Gournis D., Rudolf P. A Langmuir-Schaefer approach for the synthesis of highly ordered organoclay thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, vol. 12, no. 38, pp. 12188–12197. Doi: 10.1039/c0cp00286k
6. Vollhardt D., Fainerman V. B. New aspects in the consideration of compressibility of Langmuir monolayers. Miller R., Liggieri L. (eds.). *Interfacial Rheology*. Boston, Brill, 2009, pp. 429–475.
7. Grushevskaya H. V., Krylova N. G., Lipnevich I. V. Design and compressibility of Langmuir monolayers from organo-metallic nanocyclic complexes. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 741, pp. 012116. Doi: 10.1088/1742-6596/741/1/012116
8. Gutierrez-Campos A., Diaz-Leines G., Castillo R. Domain growth, pattern formation, and morphology transitions in Langmuir monolayers. A new growth instability. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, vol. 114, no. 15, pp. 5034–5046. Doi: 10.1021/jp910344h
9. Datta A., Kmetko J., Yu C.-J., A. G. Richter C.-J., Chung K.-S., Bai J.-M., Dutta P. pH-Dependent appearance of chiral structure in a Langmuir monolayer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, no. 24, pp. 5797–5802. Doi: 10.1021/jp0006375
10. Vollhardt D., Fainerman V. B. Kinetics of Two-Dimensional Phase Transition of Langmuir Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, vol. 106, no. 2, pp. 345–351. Doi: 10.1021/jp012798u
11. Grushevskii V. V., Krylova H. V. The thermodynamics of phase states in Langmuir-Blodgett monolayers. *Nizkorazmernye sistemy-2: Fiziko-khimiya elementov i sistem s nizkorazmernym strukturirovaniem (poluchenie, diagnostika, primeneniye novykh materialov i struktur): sb. nauch. rabot* [Low-dimensional systems-2. Physical chemistry of elements and systems with low-dimensional structuring (acquisition, diagnostics, application of new materials and structures): a collection of scientific papers]. Grodno, Grodno State University, 2005, Is. 4, pp. 30–36 (in Russian).
12. Nandi N., Vollhardt D. Anomalous temperature dependence of domain shape in Langmuir monolayers: Role of dipolar interaction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, no. 49, pp. 18793–18795. Doi: 10.1021/jp0461697
13. Lopez J. M., Vogel M. J., Hirs A. H. Influence of coexisting phases on the surface dilatational viscosity of Langmuir monolayers. *Physical Review E*, 2004, vol. 70, no. 5, p. 056308. Doi: 10.1103/physreve.70.056308
14. Arriaga L. R., Lopez-Montero I., Ignes-Mullol J., Monroy F. Domain-growth kinetic origin of nonhorizontal phase coexistence plateaux in Langmuir monolayers: Compression rigidity of a raft-like lipid distribution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, vol. 114, no. 13, pp. 4509–4520. Doi: 10.1021/jp9118953
15. Balan V., Grushevskaya H. V., Krylova N. G., Neagu M. Multiple-relaxation-time Finsler-Lagrange dynamics in a compressed Langmuir monolayer. *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*, 2016, vol. 19, no. 3, pp. 223–253.
16. Grushevskaya G. V., Krylova N. G. Finsler geometry effects in physics of surface phenomenon: the case of monolayer system. *Giperkompleksnye chisla v geometrii i fizike = Hypercomplex numbers in geometry and physics*, 2011, vol. 8, pp. 128–146 (in Russian).
17. Balan V., Grushevskaya H., Krylova N. Finsler geometry approach to thermodynamics of first order phase transitions in monolayers. *Differential Geometry – Dynamical Systems*, 2015, vol. 17, pp. 24–31.
18. Chern S.-S., Shen Z. *Riemann-Finsler Geometry*. Singapore, World Scientific Publishing Co, 2005. 192 p. Doi: 10.1142/5263
19. Bao D., Chern S., Shen Z. *An Introduction to Riemann-Finsler Geometry*. Berlin, Springer, 2000. 435 p. Doi: 10.1007/978-1-4612-1268-3
20. Voicu N. On the fundamental equations of electromagnetism in finslerian spacetimes. *Progress in Electromagnetics Research*, 2011, vol. 113, pp. 83–102. Doi: 10.2528/PIER10122108
21. Gitterman M., Halpern V. *Phase transitions. A Brief account with modern applications*. World Scientific Publishing Co, 2004. 144 p. Doi: 10.1142/5573
22. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Theoretical physics, vol. 5. Statistical physics, part 1*. Moscow, Nauka, 1976. 584 p. (in Russian).
23. Vollhardt D., Fainerman V. B. Progress in characterization of Langmuir monolayers by consideration of compressibility. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 127, pp. 83–97. Doi: 10.1016/j.cis.2006.11.006

24. Nicolaou Z. G., Motter A. E. Mechanical metamaterials with negative compressibility transitions. *Nature Materials*, 2012, vol. 11, pp. 608–613. Doi:10.1038/nmat3331

25. Imre A. R. Metamaterials with negative compressibility – a novel concept with a long history. *Materials Science-Poland*, 2014, vol. 32, no. 2, pp. 126–129. Doi: 10.2478/s13536-013-0179-4

26. Krylova N. G., Grushevskaya H. V., Red'kov V. M. First-order phase transition dynamics in the Finsler configuration space of the Langmuir monolayer. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2017, no. 3, pp. 66–77 (in Russian).

Информация об авторах

Крылова Нина Георгиевна – научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории диэлектрической спектроскопии гетерогенных систем, физический факультет, Белорусский государственный университет (ул. Бобруйская, 5, 220030, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: krylovang@bsu.by

Грушевская Галина Владиславовна – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории диэлектрической спектроскопии гетерогенных систем, физический факультет, Белорусский государственный университет (ул. Бобруйская, 5, 220030, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: grushevskaja@bsu.by

Information about the authors

Nina G. Krylova – Researcher of the Laboratory of Dielectric Spectroscopy of Heterogeneous Systems of the Physics Faculty, Belarusian State University (5, Bobruiskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krylovang@bsu.by

Halina V. Grushevskaya – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Laboratory of Dielectric Spectroscopy of Heterogeneous Systems of the Physics Faculty, Belarusian State University (5, Bobruiskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushevskaja@bsu.by