

УДК 531.19

Студ. Э. Э. Бильданов

Науч. рук. доц. Я. Г. Грода

(кафедра теоретической механики, БГТУ)

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМ С КОНКУРИРУЮЩИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

С конца 90-х годов прошлого века в научной среде возник интерес к наносистемам, структура которых в зависимости от термодинамических параметров может иметь вид упорядоченных кластеров [1]. Отдельными элементами таких систем могут быть глобулярные белки, заряженные липосомы в ионных растворах и другие виды полимерно-коллоидных смесей. Динамика частиц таких систем состоит в том, что на близком расстоянии друг от друга они притягиваются за счет вандерваальсовского притяжения, а на более далеком происходит электростатическое отталкивание (SALR-системы). С тех пор ученые со всего мира активно разрабатывают подходы для моделирования и изучения таких систем.

На данный момент существуют различные подходы к описанию SALR-систем. В частности, в работе [2] для моделирования SALR систем авторами был использован метода молекулярной динамики. При этом парный потенциал взаимодействия был выбран в следующем виде:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{2\alpha} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^\alpha \right] + A \frac{\exp(-r/\xi)}{r/\xi}, \quad (1)$$

где параметры α , A , ξ выбираются следующим образом: $\alpha = 100$, $A = 0.2\epsilon$, $\xi = 2\sigma$.

Так же существует подход, основанный на рассмотрении решеточных моделей SALR-систем. В рамках таких моделей отдельная частица системы может находиться в узле решетки, и динамика в ней определяется статистически, согласно алгоритму Метрополиса [3]. Энергия системы в этом случае определяется как:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N^2} n_i (-J_1 S_i^{(1)} + J_3 S_i^{(3)} - \mu), \quad (2)$$

где $n_i = 1$, если узел занят частицей, или $n_i = 0$ если он вакантен; $S_i^{(1)}$ – число первый соседей, $S_i^{(3)}$ – число третьих соседей для каждой частицы; μ – химический потенциал системы; J_1, J_3 – энергия взаимодействия между первым и третьим соседом соответственно.

Для изучения равновесных характеристик SALR-систем использовалась модель треугольной решетки, моделируемая по методу Монте-Карло. Одним из важных достоинств такого подхода по отношению к молекулярно-динамическому моделированию является относительно большая эволюция системы за один шаг моделирования.

В данной работе изучаются системы с отношением $J_3/J_1 = 3$. Фазовая диаграмма для такой системы [4] представлена на рисунке 1.

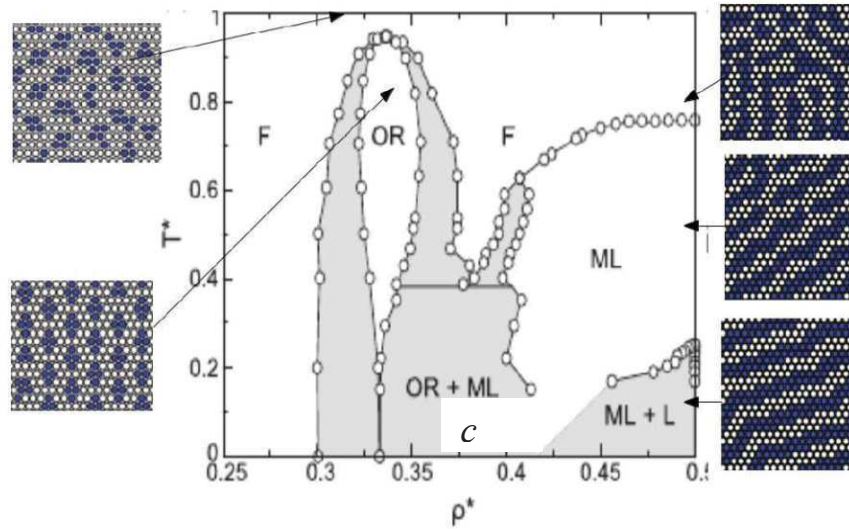


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма треугольной SALR-модели с отношением $J_3/J_1 = 3$.

На фазовой диаграмме T^* – приведенная температура меняется в диапазоне от 0 до 1, c – концентрация частиц на решетке. Для $c > 0.5$ фазовая диаграмма будет симметричной относительно $c = 0.5$. F – фаза, представляющая собой флюид, OR – упорядоченные ромбы, ML – расплавленные ламели, L – упорядоченные ламели. Заштрихованная область соответствует двухфазным областям.

В работе используются безразмерные параметры, соответствующие температуре, химическому потенциалу, свободной энергии и параметру взаимодействия третьих соседей:

$$T^* = \frac{k_B T}{J_1}, \quad \mu^* = \frac{\mu}{J_1}, \quad H^* = \frac{H}{J_1}, \quad J^* = \frac{J_3}{J_1}. \quad (3)$$

В принятых обозначениях гамильтониан системы принимает следующий вид:

$$H^* = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N^2} n_i (-S_i^{(1)} + J^* S_i^{(3)} - \mu^*). \quad (4)$$

Процедура моделирования была организована следующим образом. На треугольной решетке размерностью $N \times N$ ($N = 30$) с периодическими граничными условиями равномерно распределялись частицы с начальной концентрацией $c = 0.5$ и заданным значением химического потенциала. После чего случайным образом выбирался узел, если он был занят частицей, то эта частица убиралась, если вакантен – то наоборот добавлялась. После чего в соответствии с соотношением (4) определялось изменение внутренней энергии системы. Если энергия не увеличилась, то новая конфигурация принималась, в противном случае конфигурация принималась со вероятностью

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{t} \frac{J_1}{k_B T_C}\right), \quad (5)$$

где $J_1/k_B T_C = 1/0.95$ согласно [4], t – температура, измеренная в единицах критической T_C .

Повторение описанной процедуры n раз, где n число частиц в системе $n = cN$, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ). Для моделирования эволюции системы выполнялось порядка 10^5 МКШ. Точное число шагов зависело от заданных значений химического потенциала и температуры. При этого некоторое начальное число шагов отводилось на эквilibризацию системы, во время которой физические характеристики не вычислялись.

В ходе описанной выше процедуры моделирования были получены зависимости от концентрации термодинамического фактора, химического потенциала и корреляционные функции заполнения решеточных узлов первых и третьих соседей. Для определения данных параметров после каждого шага определялось число частиц в системе, так же и число пар частиц занимающих ближайшие решеточные узлы и узлы, являющиеся соседями 3-го порядка. После этого термодинамический фактор определялся среднеквадратическими флуктуациями числа частиц в системе

$$\left(\chi^T\right)^{-1} = \frac{\langle(\delta n)^2\rangle}{\langle n\rangle}. \quad (6)$$

а корреляционные функции ближайших и третьих соседей

$$g_k(1;1) = \frac{P_k(1;1)}{c^2}, \quad k = \{1,3\}, \quad (7)$$

где $P_k(1;1)$ – вероятность обнаружения пары решеточных узлов, являющихся соседями k -го порядка, заполненными частицами

В результате были получены зависимости изучаемых параметров системы представленные на рисунках 2 – 4.

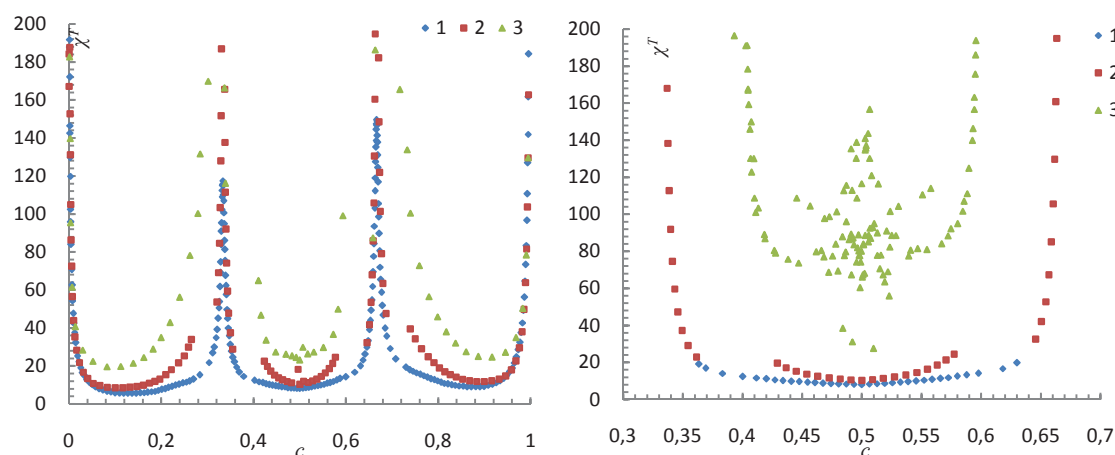


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости термодинамического фактора решеточной SALR-системы на треугольной решетке.
 $t = 0.9T_C$ (1); $0.6T_C$ (2); $0.3T_C$ (3)

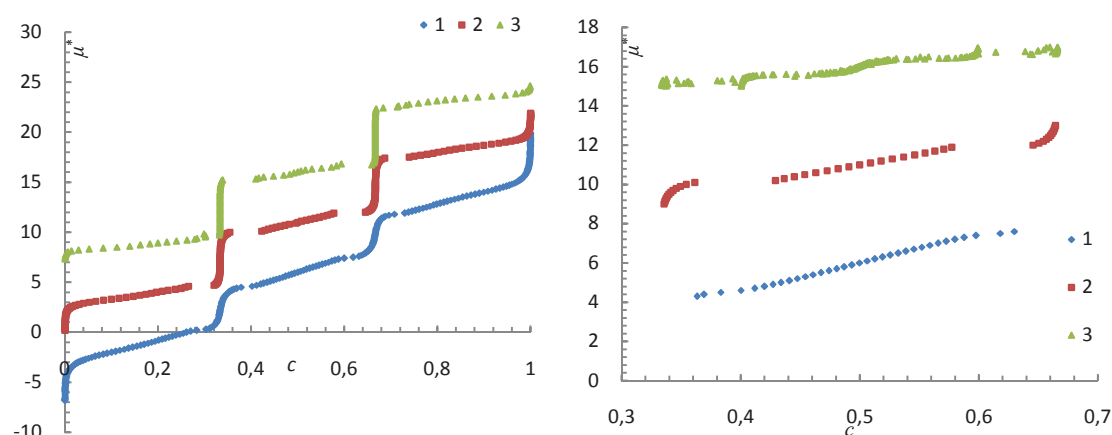


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости химического потенциала решеточной SALR системы на треугольной решетке.
 $t = 0.9T_C$ (1); $0.6T_C$ (2); $0.3T_C$ (3). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единицу вверх вдоль вертикальной оси (первоначальное положение соответствует кривой 1)

Из рисунков следует, что при концентрации $c = 1/3$ и $2/3$ наблюдается фазовый переход 2 рода, который соответствует установлению кластерной фазы типа упорядоченных ромбов (пузырей). При уменьшении температуры в области $c = 0.5$ наблюдается установление еще одной упорядоченной фазы типа ламелей.

Падение точности результатов в области низких температур обусловлено недостаточно большим количеством шагов Монте-Карло, но, несмотря на это, качественно определить поведение системы при низких температурах можно.

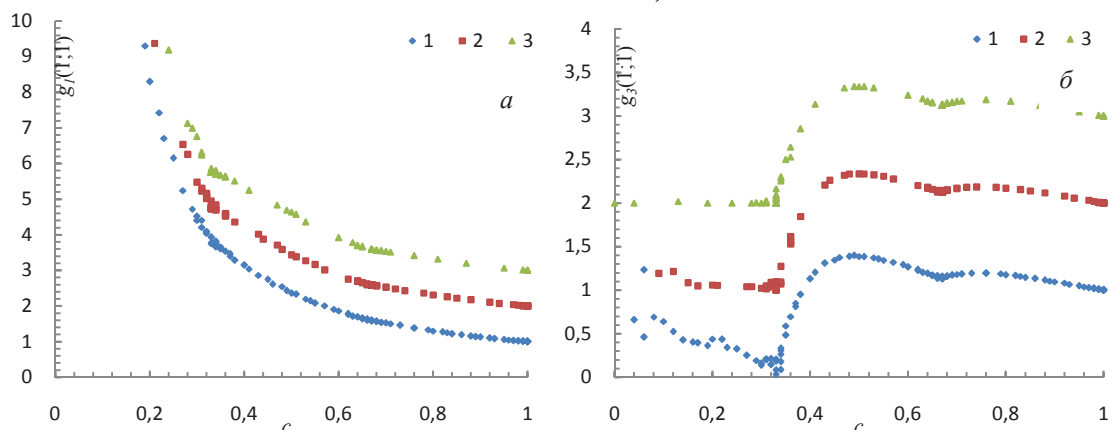


Рисунок 4 – Зависимости корреляционных функций ближайших (а) и третьих (б) соседей от концентрации частиц на решетке. $t = 0.9T_c$ (1); $0.6T_c$ (2); $0.3T_c$ (3). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 1 единицу вверх вдоль вертикальной оси (первоначальное положение соответствует кривой 1)

Из графиков зависимостей корреляционных функций также следует, что при значении концентраций $c = 1/3$ и $c = 2/3$ наблюдается скачок зависимости (на рисунке 3а он менее выражен), который соответствует фазовому переходу 2-го рода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Seul, M. Domain shapes and patterns: the phenomenology of modulated phases / M. Seul, D. Andelman // *Science*, 1995. – vol. 267. – P. 476 – 483.
2. Toledano, J. K. F. Colloidal system with competing interactions: from an arrested repulsive cluster phase to a gel / J. K. F. Toledano, F. Sciortino, E. Zaccarelli // *Soft Matter*, 2009. – vol. 5. – P. 2390 – 2398.
3. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. – М: Мир, 1982. – С. 400.
4. Almarza, N. G. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. Results of Monte-Carlo simulation / N. G. Almarza, J. Pkalski, A. Ciach // *The Journal of Chemical Physics*, 2014. – vol. 140. – DOI 10.1063/1.4871901.