

УДК 531.19

Я. Г. Грода, Э. Э. Бильданов, Д. В. Гапанюк

Белорусский государственный технологический университет

КРИТИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С SALR-ПОТЕНЦИАЛОМ НА ПЛОСКОЙ КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

Исследована решеточная модель системы наночастиц либо макромолекул, части которой притягиваются на малых расстояниях и отталкиваются на больших (SALR – Short-range Attraction Long-range Repulsion). В качестве модели рассмотрен решеточный флюид с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на плоской квадратной решетке. Моделирование системы по методу Монте-Карло показало наличие в системе при низких температурах двух типов упорядоченных фаз. Конкретный вид упорядоченной фазы зависит от химического потенциала μ и параметра взаимодействия $|J_1| / k_B T$. Для описания обеих упорядоченных фаз исходная решетка была разделена на систему восьми идентичных подрешеток с решеточной постоянной равной $2a\sqrt{2}$, где a – решеточная постоянная исходной решетки. Это позволило определить параметр порядка δc как разность между максимальной и минимальной концентрацией частиц на подрешетках. С помощью введенного параметра порядка был определен критический параметр системы, который оказался равным $|J_1| / k_B T_c = 0,655 \pm 0,005$.

Ключевые слова: решеточный флюид, плоская квадратная решетка, SALR-потенциал, параметр порядка, критический параметр, моделирование по методу Монте-Карло.

Ya. G. Groda, E. E. Bildanau, D. V. Gapanjuk

Belarusian State Technological University

CRITICAL PARAMETER OF THE LATTICE FLUID WITH SALR-POTENTIAL ON THE SIMPLE SQUARE LATTICE

The lattice model of systems of nanoparticles or macromolecules, parts of which are attracted on small distances and repulse on the larger range is considered. The lattice fluid with small distance attractive interaction between nearest neighbors and long range repulsive interaction between next-next-nearest neighbors is considered as a model. A Monte Carlo simulation showed that two different types of ordered phases are formed in the system at sufficiently low temperatures. The specific type of phase depends on the given value of the chemical potential μ and the selected value of the interaction parameter $|J_1| / k_B T$. To describe both ordered phases, the initial square lattice was divided into a system of 8 identical sublattices with a constant $2a\sqrt{2}$, where a – is the lattice constant of the initial lattice. This makes it possible to determine the system order parameter δc as the difference between the maximum and minimum concentrations on the sublattices. With help of the introduced order parameter, it was established that the critical parameter of the model is equal to $|J_1| / k_B T_c = 0.655 \pm 0.005$.

Key words: lattice fluid, plate square lattice, SALR-potential, order parameter, critical parameter, equilibrium properties, Monte Carlo simulation.

Введение. В настоящее время наблюдается большой интерес к изучению процессов самоорганизации и самосборки в наноразмерных системах. В качестве элементов таких систем выступают надмолекулярные образования с достаточно большой молекулярной массой, что приводит к малым скоростям их теплового движения и большим, по молекулярным масштабам, характерным временам протекания процессов в них. Вместе с тем взаимодействие между этими элементами носит весьма сложный характер, и, несмотря на их достаточно

большие размеры по сравнению с молекулярными, может оставаться несущественно большим тепловой энергии $k_B T$, что обуславливает богатые возможности для разнообразных фазовых переходов в таких системах при комнатных температурах. Примерами являются растворы белковых молекул [1], глины и грунтовые взвеси [2], экосистемы [3] и многие другие.

В целом динамика частиц рассматриваемых систем состоит в том, что на близком расстоянии друг от друга они притягиваются за счет, например, ван-дер-ваальсовского притяжения, а

на более далеком происходит электростатическое отталкивание (SALR-системы, short-range attractive and long-range repulsive далеких) [4, 5]. В случае биологических молекул отталкивание может быть также обусловлено упругими деформациями липидных мембран. В любом случае притяжение между структурными элементами системы обеспечивает разделение фаз, а отталкивание – формирование кластеров в ней.

Одним из наиболее простых методов исследования общих свойств SALR-систем является рассмотрение их решеточных моделей, которые, с одной стороны, достаточно просты, что позволяет провести их детальное исследование как аналитическими методами, так и в рамках компьютерного моделирования по методу Монте-Карло, а с другой стороны, в их рамках можно получить описание большого числа общих свойств таких систем.

Например, в цикле работ [6–8] был рассмотрен решеточный флюид с притяжением ближайших соседей и отталкиванием третьих на плоской треугольной решетке. Были исследованы возможные конфигурации ансамбля частиц флюида при $T = 0$, предложено приближение среднего поля, в рамках которого построена фазовая диаграмма системы. В дальнейшем методами компьютерного моделирования было установлено существование в системе двух ламелярных фаз.

В частности, было установлено, что при определении критической температуры системы с $J_3 / |J_1| = 3$, где J_1 и J_3 – энергия взаимодействия первых и третьих соседей соответственно, критический параметр системы равен $k_B T / |J_1| = 0,95$. Полученное значение незначительно (менее чем на 5%) отличается от критического параметра решеточного флюида с взаимодействием ближайших соседей на плоской треугольной решетке.

В работе [9] авторами было развито обобщенное квазихимическое приближение, позволяющее оценивать равновесные свойства решеточных систем с SALR-потенциалом взаимодействия на решетках произвольной геометрии. Данное приближение показало свою применимость для оценки равновесных свойств модели вне области существования в ней упорядоченной фазы.

В настоящей работе представлены результаты рассмотрения аналогичной модели решеточного флюида на плоской квадратной решетке и предложен геометрический параметр порядка, позволяющий однозначно определить существование в системе упорядоченных фаз.

Модель и алгоритм моделирования. Рассматриваемая в работе модель представляет собой решеточный флюид, состоящий из n частиц

на плоской квадратной решетке, содержащей N решеточных узлов. Частицы, занимающие ближайшие решеточные узлы и узлы, являющиеся соседями третьего порядка, взаимодействуют друг с другом. Энергии взаимодействий равны J_1 и J_3 соответственно. При этом полагается, что $J_1 < 0$, а $J_3 > 0$, что соответствует притяжению ближайших соседей и отталкиванию третьих.

Моделирование равновесных характеристик рассматриваемой решеточной системы в большом каноническом ансамбле по методу Монте-Карло может быть выполнено в рамках стандартного алгоритма Метрополиса [10].

В рамках данного алгоритма первоначально рассматривается произвольное распределение некоторого числа частиц по решетке, содержащей $N = L^d$ узлов (L – линейный размер решетки, d – размерность пространства). Затем произвольным образом выбирается узел решетки. Если этот узел занят частицей, то эта частица изымается, если же он вакантен, то частица добавляется, и определяется изменение энергии δE_N . Если $\delta E_N \leq 0$, то новая конфигурация принимается, если $\delta E_N > 0$, то она принимается с вероятностью

$$W = \exp(-\beta \delta E_N). \quad (1)$$

Для этого случайным образом генерируется число W_0 из интервала $[0; 1]$, и если $W \geq W_0$, то новая конфигурация принимается. В противном случае новая конфигурация отвергается, и система возвращается в прежнее состояние. Повторение описанной процедуры n раз, где n – число частиц на решетке, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Поскольку первоначальное состояние моделируемой системы является произвольным и может существенно отличаться от равновесного, для перехода системы в состояние термодинамического равновесия требуется некоторое число МКШ. При определении средних значений термодинамических величин эти начальные шаги не учитываются.

При моделировании использовалась решетка, содержащая 2^{14} решеточных узлов в сочетании с периодическими граничными условиями.

Полная длина процедуры моделирования состояла из 70 000 МКШ. При этом первые 20 000 МКШ отводились на процесс эквипризации и не учитывались при дальнейшем усреднении.

По аналогии с работами [6–8] принималось, что $J_3 / |J_1| = 3$. При этом в силу геометрии рассматриваемой решеточной системы $z_1 = z_3 = 4$.

Результаты моделирования. Предварительное моделирование на решетке, содержащей 2^{10} решеточных узлов, показало, что при достаточно низких температурах, и, соответственно,

высоких значениях параметра взаимодействия $|J_1|/k_B T$, в зависимости от заданного значения химического потенциала μ и выбранного значения параметра взаимодействия, в системе образуются упорядоченные фазы двух различных типов. Виды этих фаз представлены на рис. 1.

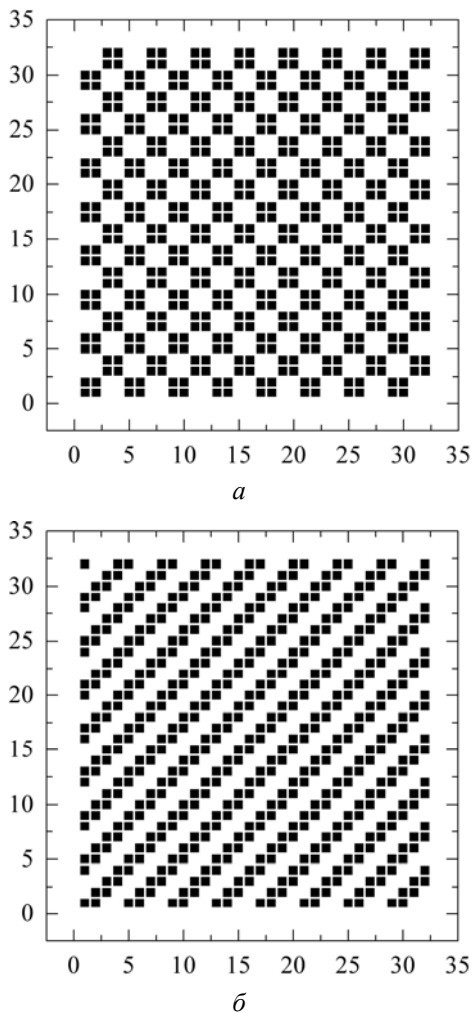


Рис. 1. Упорядоченные фазы решеточного флюида при $\mu = 4|J_1|$ и $|J_1|/k_B T = 2,0$ (а) и $3,0$ (б)

Для описания обеих упорядоченных фаз может быть осуществлено разбиение исходной квадратной решетки на систему восьми идентичных квадратных подрешеток с постоянной $2a\sqrt{2}$, где a – решеточная постоянная исходной решетки. Каждая из введенных описанных образом подрешеток повернута на угол $\pi/4$ относительно исходной.

В случае полной упорядоченности системы при концентрации решеточного флюида c равной 0,5 четыре подрешетки оказываются полностью заполненными, а четыре – полностью вакантными. Это позволяет определить параметр порядка системы δc как абсолютное значение разности максимальной и минимальной концентраций на подрешетках.

На рис. 2 представлена зависимость введенного параметра порядка от параметра взаимодействия при $\mu = 4|J_1|$, что соответствует концентрации $c = 0,5$. Анализ данной зависимости позволяет утверждать, что критический параметр системы $|J_1|/k_B T_c$ равен $0,655 \pm 0,005$.

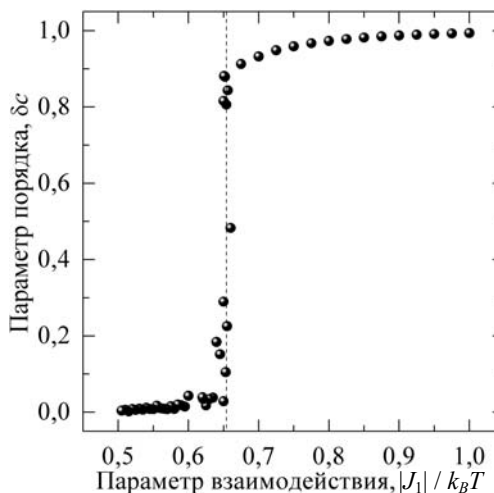


Рис. 2. Зависимость параметра порядка от параметра взаимодействия при $\mu = 4|J_1|$

На рис. 3–5 представлены полученные в ходе моделирования по методу Монте-Карло зависимости равновесных параметров модели (параметра порядка δc , химического потенциала μ и термодинамического фактора χ_T) от концентрации примесных частиц c при параметрах взаимодействия равных $|J_1|/k_B T_c = 0,81875$ и $0,54583$, что соответствует температурам $t = T/T_c = 0,8$ и $1,2$ соответственно.

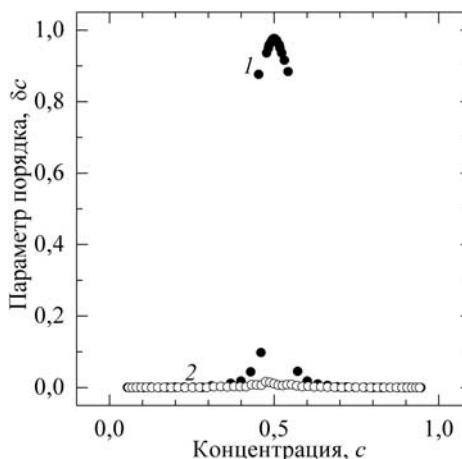


Рис. 3. Зависимость параметра порядка от концентрации примесных частиц: $\beta|J_1| = 0,81875$ (1) и $0,54583$ (2)

Можно отметить, что при $t = 0,8$ и $c = 0,50$ параметр порядка системы оказывается очень близким к единице, что свидетельствует о практически полной упорядоченности системы.

Также из данной зависимости можно оценить, что при выбранных термодинамических параметрах упорядоченная фаза существует в системе при концентрациях от 0,4 до 0,6.

При этом, как следует из представленной на рис. 4 зависимости химического потенциала системы от концентрации частиц, переход между неупорядоченной и упорядоченными фазами имеет вид фазового перехода 2-го рода.

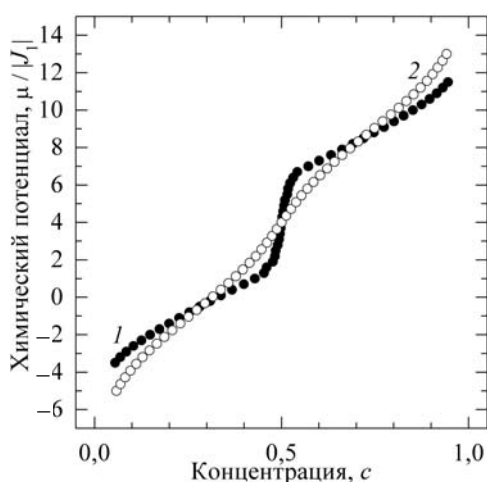


Рис. 4. Зависимость химического потенциала от концентрации примесных частиц: $\beta|J_1| = 0,81875$ (1) и $0,54583$ (2)

Резкий рост термодинамического фактора системы в области средних концентраций при температуре $t = 0,8$ (см. рис. 5) может быть объяснен тем, что данная величина является обратной к сжимаемости системы, которая, очевидно, будет резко падать при переходе системы в упорядоченную фазу.

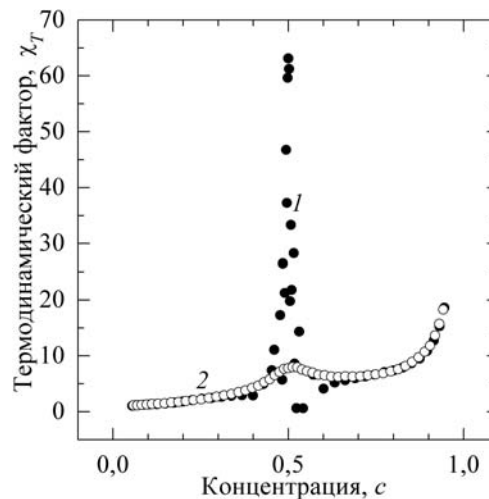


Рис. 5. Зависимость термодинамического фактора от концентрации примесных частиц: $\beta|J_1| = 0,81875$ (1) и $0,54583$ (2)

Заключение. Предложенный параметр порядка позволяет достаточно просто и наглядно определить существование в системе упорядоченной фазы. При его использовании критическая температура оказывается существенно (в 2,7 раза) большей по сравнению с решеточным флюидом с взаимодействием ближайших соседей на плоской квадратной решетке.

Применение данного параметра порядка дает принципиальную возможность для построения фазовой диаграммы исследуемой системы.

Публикация содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке Министерства образования Беларуси, а также научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN).

Литература

1. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids / Stradner A. [et al.] // Nature. 2004. Vol. 432. P. 492–495.
2. Quick clay and landslides of clayey soils / Khaldoun A. [et al.] // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 103. Art. no. 188301. 4 p.
3. Meyra A. G., Zarragoicoechea G. J., Kuz V. A. Self-organization of plants in a dryland ecosystem: Symmetry breaking and critical cluster size // Physical Review E. 2015. Vol. 91. Art. no. 052810.
4. Model colloidal fluid with competing interactions: Bulk and interfacial properties / A. J. Archer [et al.] // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. Art. no. 014104. 14 p.
5. Enhanced density fluctuations in fluid systems with competing interactions / D. Pinia [et al.] // Chem. Phys. Lett. 200. Vol. 327. P. 209–215.
6. Pekalski J., Ciach A., Almarza N. G. Periodic ordering of clusters in a one-dimensional lattice model // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138. Art. no. 144903. 34 p.
7. Pekalski J., Ciach A., Almarza N. G. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. I. Ground state, mean-field phase diagram and structure of the disordered phases // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 140. Art. no. 114701. 11 p.
8. Almarza N. G., Pekalski J., Ciach A. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 140. Art. no. 164708. 12 p.
9. Грода Я. Г., Бильданов Э. Э., Вихренко В. С. Обобщенное квазихимическое приближение для решеточной системы с SALR-потенциалом // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. 2017. № 1. С. 14–20.

10. Uebing C., Gomer R. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions // *The Journal of Chemical Physics*. 1991. Vol. 95, no. 10. P. 7626–7652.

References

1. Stradner A., Sedgwick H., Cardinaux F., Poon W., Egelhaaf S., Schurtenberger P. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids. *Nature*, 2004, vol. 432, pp. 492–495.
2. Khaldoun A., Moller P., Fall A., Wegdam G., de Leeuw B., Méheust Y., Fossum J. O., Bonn D. Quick clay and landslides of clayey soils. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 103, art. no. 188301. 4 p.
3. Meyra A. G., Zarragoicochea G. J., Kuz, V. A. Self-organization of plants in a dryland ecosystem: Symmetry breaking and critical cluster size. *Physical Review E*, 2015, vol. 91, art. no. 052810.
4. Archer A. J., Pini D., Evans R., Reatto L. Model colloidal fluid with competing interactions: Bulk and interfacial properties. *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 126, art. no. 014104. 14 p.
5. Pinia D., Jialin G., Parola A., Reatto L. Enhanced density fluctuations in fluid systems with competing interactions. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 327, pp. 209–215.
6. Pekalski J., Ciach A., Almarza N. G. Periodic ordering of clusters in a one-dimensional lattice model. *J. Chem. Phys.*, 2013, vol. 138, art. no. 144903. 34 p.
7. Pekalski J., Ciach A., Almarza N. G. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. I. Ground state, mean-field phase diagram and structure of the disordered phases. *J. Chem. Phys.*, 2014, vol. 140, art. no. 114701. 11 p.
8. Almarza N. G., Pekalski J., Ciach A. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.*, 2014, vol. 140, art. no. 164708. 12 p.
11. Groda Ya. G., Bildanau E. E., Vikhrenko V. S. Generalized quasi-chemical approximation for the lattice system with SALR-potential. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 3, Physics and mathematics. Informatics, 2017, no. 1, pp. 14–20 (In Russian).
10. Uebing C., Gomer R. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, vol. 95, no. 10, pp. 7626–7652.

Информация об авторах

Грода Ярослав Геннадьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: groda@belstu.by

Бильданов Эльдар Эмирович – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: el95dar@icloud.com

Гапанюк Дмитрий Владимирович – кандидат физико-математических наук, заместитель декана факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gapdm@mail.ru

Information about the authors

Groda Yaroslav Gennad'yevich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: groda@belstu.by

Bildanau Eldar Emirovich – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: el95dar@icloud.com

Gapanjuk Dmitry Vladimirovich – PhD (Physics and Mathematics), Vice-dean of the Chemical Technology and Engineering Faculty. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gapdm@mail.ru

Поступила 28.11.2017