

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С КОНКУРИРУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ В РАМКАХ КВАЗИХИМИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

Я. Г. Грода, В. С. Вихренко

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, groda@bstu.unibel.by

Рассмотрена модель решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на плоской квадратной решетке. Для описания ее равновесных свойств предложено квазихимическое приближение. Полученные результаты сопоставлены с данными моделирования решеточной системы по методу Монте-Карло.

В настоящее время наблюдается большой интерес к изучению процессов самоорганизации и самосборки в наноразмерных системах. При этом суммирование по всем взаимодействиям в них часто имеет вид SALR-потенциала, т. е. притяжения на близких расстояниях и отталкивания на более далеких (Short-range Attraction Long-range Repulsion).

В этом случае притяжение обеспечивает разделение фаз, а отталкивание – формирование кластеров. В результате частицы могут образовывать различные конфигурации на поверхностях, границах жидкостей или мембранах. Вид этих конфигураций определяется конкуренцией между тепловым движением частиц, химическим потенциалом, контролирующим число частиц, и двумя частями потенциала взаимодействия.

Рассмотрение SALR-систем целесообразно начать с решеточных моделей [1, 2], поскольку, с одной стороны, в их рамках можно получить описание большого числа их общих свойств, а, с другой стороны, решеточные модели достаточно просты, что позволяет провести их детальное исследование как аналитическими методами, так и в рамках компьютерного моделирования по методу Монте-Карло (МК-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 по аналогии с работами [1, 2] полагается, что $J_1 = -J < 0$, а $J_3 = 3J > 0$, что соответствует притяжению ближайших соседей и отталкиванию третьих.

Моделирование равновесных свойств описанной модели может быть выполнено в рамках стандартного алгоритма Метрополиса в сочетании с периодическими граничными условиями [3]. В ходе такого моделирования было установлено существование в системе при низкой температуре двух типов упорядоченных фаз [4]. Для их описания было предложено разделение исходной решетки на систему восьми идентичных подрешеток, и был введен геометрический параметр порядка δc , представляющий собой разность между максимальной и минимальной подрешеточными концентрациями. Его использование позволило определить критический параметр системы $J / k_B T_c$, который оказался равен 0.655.

Для аналитического описания равновесных свойств рассматриваемого решеточного флюида на основе введенного параметра порядка было развито простейшее квазихимическое приближение (КХП) [5]. В рамках этого приближения для свободной энергии системы получено следующее выражение

$$\begin{aligned}
 F(c, \delta c) = & \frac{k_B T}{2} \sum_i c_i \left(\ln(c_i^2 - \delta c^2) - 2z_1 \ln X_i \right) - \\
 & - \frac{k_B T}{2} z_3 \left(\ln Z_0^p Z_0^v + c \ln \xi_v \xi_p \right) + \\
 & + \frac{k_B T}{2} \delta c \left(\sum_i \ln \frac{c_i + \delta c}{c_i - \delta c} - z_3 \ln \frac{\xi_p}{\xi_v} \right),
 \end{aligned} \tag{1}$$

где $c = c_1$ и c_0 – концентрации заполненных и вакантных решеточных узлов соответственно, z_1 и z_2 – координационные числа для ближайших и третьих соседей;

$$W = \exp(-J_1 / k_B T); \quad \Omega = \exp(-J_3 / k_B T); \tag{2}$$

$$\eta = -\frac{c_1 - c_0}{2c_0} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0}{2c_0}\right)^2 + \frac{c_1}{c_0} W}; \quad X_0 = \sqrt{c_0 + \frac{c_1}{\eta}}; \quad X_1 = \eta X_0; \quad (3)$$

$$\xi_{p(v)} = -\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)}\right)^2 + \frac{c_1 \pm \delta c}{c_0 \mp \delta c} \Omega}; \quad (4)$$

$$Z_v^v Z_0^p = c_0^v + \frac{c_1^v}{\xi_v} = c_0^p + \frac{c_1^p}{\xi_p}; \quad (5)$$

$$c_1^p = c + \delta c, \quad c_0^p = 1 - c_1^p = 1 - c - \delta c, \\ c_v = c_1^v = c - \delta c, \quad c_0^v = 1 - c_1^v = 1 - c + \delta c, \quad (6)$$

$$c = c_1 = \frac{n}{N} = \frac{c_p + c_v}{2}, \quad c_0 = 1 - c.$$

Введенный параметр порядка может быть определен из условия экстремальности свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial \delta c} = 0. \quad (7)$$

В свою очередь, химический потенциал μ , термодинамический фактор χ_T и корреляционные функции $g_k(1;1)$ для заполнения двух узлов-соседей порядка k определяются соотношениями

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c}\right)_T, \quad \chi_T = \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \ln c}, \quad g_k(1;1) = \frac{2}{c^2 z_k} \left(\frac{\partial F}{\partial J_k}\right)_T. \quad (8)$$

На рис. 1 и 2 представлены зависимости химического потенциала и термодинамического фактора системы, вычисленные в соответствии с соотношениями (1)–(8), и проведено их сопоставление с данными моделирования. Проведенное сопоставление результатов двух подходов показало, что развитое приближение позволяет вычислять термодинамические параметры исследуемой системы с достаточно высокой степенью точности.

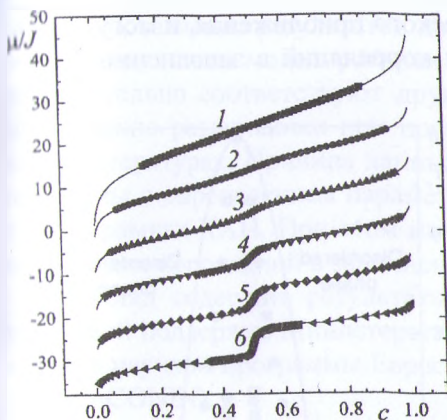


Рис. 1. Зависимость химического потенциала от концентрации при $J/k_B T = 0.3$ (1); 0.5 (2); 0.6 (3); 0.7 (4); 0.8 (5) и 1.0 (6). Сплошной линией представлены результаты КХП, точками – МК-моделирования. Каждая группа кривых смещена на 10 единиц вдоль оси μ

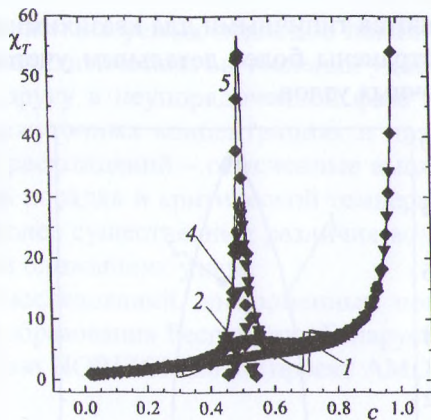


Рис. 2. Зависимость термодинамического фактора от концентрации при $J/k_B T = 0.3$ (1); 0.5 (2); 0.7 (4) и 0.8 (5). Сплошной линией представлены результаты КХП, точками – МК-моделирования

Резкий рост термодинамического фактора в области средних концентраций при низких температурах свидетельствует о существовании в системе при данных термодинамических условиях упорядоченной фазы. В свою очередь, вид зависимости химического потенциала от концентрации позволяет утверждать, что переход между упорядоченной и неупорядоченными фазами имеет характер фазового перехода второго рода.

Наиболее важным параметром определяющим структурные свойства рассматриваемой модели является ее параметр порядка. Сопоставление результатов его вычисления с данными моделирования проведено на рис. 3. Введенный параметр порядка может использоваться для локализации точек фазовых переходов и, соответственно, построения фазовой диаграммы модели. Соответствующая фазовая диаграмма приведена на рис. 4.

Можно отметить, что предложенное аналитическое приближение показывает заметно более широкую область существования в системе упорядоченной фазы. Также следует отметить, что в рамках данного подхода критическая температура оказывается почти на 30% выше по сравнению с данными МК-моделирования. Указанные недостатки яв-

ляются типичными для квазихимического приближения, и могут быть устранены более детальным учетом корреляций в заполнении решеточных узлов.

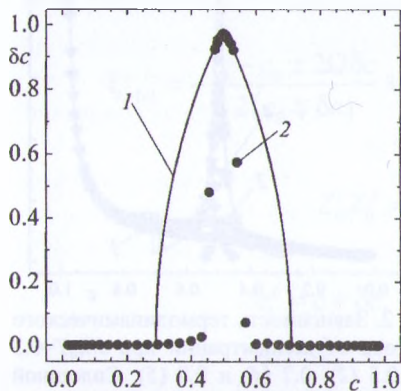


Рис. 3. Зависимость параметра порядка от концентрации при $J/k_B T = 0.8$. Линией (1) представлены результаты КХП, точками (2) – данные моделирования системы по методу Монте-Карло

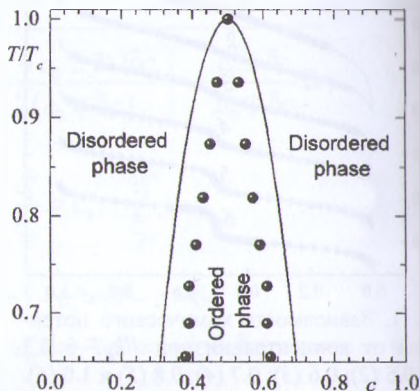


Рис. 4. Фазовая диаграмма решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на квадратной решетке

Корреляционные функции в заполнении решеточных узлов для ближайших и третьих соседей представлены на рис. 5 и 6.

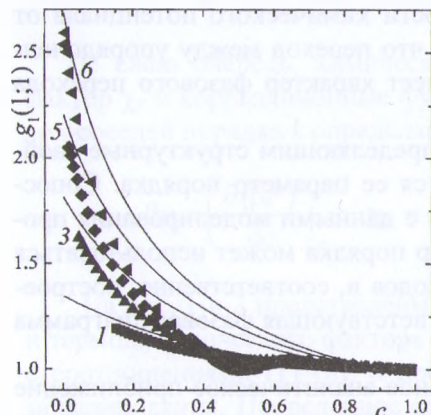


Рис. 5. Зависимость от концентрации корреляционной функции в заполнении ближайших узлов при $J/k_B T = 0.3$ (1); 0.6 (3); 0.8 (5) and 1.0 (6)

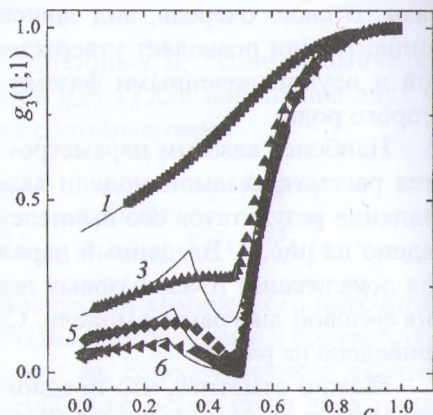


Рис. 6. Зависимость от концентрации корреляционной функции в заполнении узлов-соседей третьего порядка при $J/k_B T = 0.3$ (1); 0.6 (3); 0.8 (5) и 1.0 (6)

Сопоставление результатов двух используемых подходов показало, что результаты моделирования и аналитических вычислений удовлетворительно соответствуют друг другу в неупорядоченной фазе и значительно различаются при промежуточных концентрациях и низких температурах. Причина данных расхождений – отмеченные выше проблемы с определением параметра порядка и критической температуры в рамках КХП. При этом наиболее существенные различия возникают для корреляций в заполнении ближайших узлов.

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

Литература

1. Pekalski, J. 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. Pekalski, A. Ciach, N. G. Almarza // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140. – Art. 114701.
2. Almarza, N. G. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation / N. G. Almarza, J. Pekalski, A. Ciach // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140. – Art. 164708.
3. Uebing, C. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. / Uebing C., Gomer R. // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 95. – P. 7626–7652.
4. Грода, Я. Г. Критический параметр решеточного флюида с SALR-потенциалом на плоской квадратной решетке / Я. Г. Грода, Э. Э. Бильданов, Д. В. Гапанюк // *Труды БГТУ.* – 2018. – № 1 (206). – С. 24–28.
5. Groda, Y. G. Equilibrium and diffusion properties of two-level lattice systems: Quasi-chemical and diagrammatic approximation versus Monte Carlo simulation results / Y. G. Groda, R. N. Lasovsky, V. S. Vikhrenko // *Solid State Ionics* – 2005. – Vol. 176. – P. 1675–1680.