УДК 531.19+544.72

В. С. Гришина, асп.; В. С. Вихренко, проф., д-р физ.-мат. наук
(БГТУ, г. Минск)
А. Цях, проф., доктор (ИФХ ПАН, г. Варшава, Польша)

ЛИНЕЙНОЕ НАТЯЖЕНИЕ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ SRLA СИСТЕМЫ

Монослои частиц на границах раздела двух жидкостей, имеющих структуру ядро-оболочка, находят применение в плазмонных системах, антибликовых покрытиях, подложках с предварительно нанесенным рисунком, при выращивании упорядоченных структур [1,2]. Такие частицы склонны образовывать гексагональные структуры, которые могут воспроизводиться на треугольной решетке. Они характеризуются отталкиванием между ближайшими соседями и взаимным притяжением более далеких соседей (SRLA – Short-range Repulsion Long-range Attraction взаимодействие).

Рассматривается система N частиц на треугольной решетке, содержащая M решеточных узлов. Все энергетические величины обезразмерены по энергии отталкивания ближайших соседей $J_1^* = J$. В частности, взаимное притяжение вторых соседей характеризуется величиной $J_2 = -J_2^* / J$. При увеличении химического потенциала μ состояния системы изменяются от вакуума (отсутствие частиц) последовательно до концентраций ($c = \langle N \rangle / M$ − среднее число частиц, приходящихся на узел решетки) 1/3, 2/3, 1 (конденсированное состояние). Эти четыре состояния разделены линиями сосуществования фаз $\mu = -3J_2, \quad \mu = 3 - 3J_2, \quad \mu = 6 - 3J_2$.

В большом каноническом ансамбле реализуются только отмеченные выше концентрации частиц на решетке. Для системы с фиксированным числом частиц при концентрациях, отличающихся от отмеченных выше, одновременно сосуществуют две фазы, разделенные межфазной границей, которая характеризуется дополнительной энергией образования. Эта энергия, отнесенная к единице длины границы, носит название линейного натяжения. Ориентация линии раздела фаз определяется минимумом энергии всей системы, поскольку энтропийное слагаемое при $T = 0$ зануляется. Исходя из соображений симметрии, на треугольной решетке межфазные границы могут быть параллельны (границы первого типа) или перпендикулярны (границы второго типа) трем единичным векторам $\mathbf{e}_i$ с углом $\pi/3$ между ними.

Рассмотрим в качестве примера границу раздела между вакуумом и гексагональной фазой с концентрацией $c = 1/3$. Линии раздела фаз, параллельная и перпендикулярная направлению $\mathbf{e}_1$, показаны на рисунке 1*a* (горизонтальная линия) и на рисунке 1*b* (вертикальная линия), соответственно.

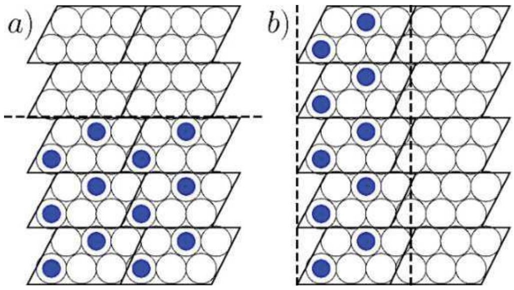

Рисунок 1 – Решетка с *M = 60* узлами, распределенными между *10* элементарными ячейками. *а)* Средняя концентрация *c = 12/60 = 0,2*, граница раздела (горизонтальная линия в середине системы) первого типа. *б)* Средняя концентрация *c = 1/6*, и границы раздела второго типа (вертикальные линии)

Линейное натяжение для линии первого типа равно $\sigma = (4J_2 / 2) / 3a = 2J_2 / 3a$, поскольку каждая частица в приграничном ряду теряет три связи, а во втором ряду – одну связь со вторыми соседями, и период последовательности частиц вдоль линии границы равен $3a$. Для линий второго типа частицы в приграничном ряду теряют по две связи каждая, а расстояние между частицами составляет $\sqrt{3}a$; линейное натяжение $\sigma = J_2 / \sqrt{3}a$. Таким образом, реализуются линии второго типа, которым соответствуют более низкие энергии.

При контакте фаз с концентрациями 1/3 и 2/3 образуются две неэквивалентные параллельные линии раздела фаз (рисунок 2). Большой термодинамический потенциал принимает вид:

$$\Omega = \omega M + (\sigma_1 + \sigma_2)L, \tag{1}$$

где ω – потенциал на узел решетки в объеме сосуществующих фаз, L – длина границы раздела, σ_i – поверхностное натяжение на границе раздела i. Увеличение энергии на каждые два горизонтальных ряда с учетом потери связей с первыми и вторыми соседями составляет $1/2+J_2$ на правой стороне и $-1/2+J_2$ на левой стороне. В результате получим $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2) / 2 = 2J_2 / 2\sqrt{3}a = J_2 / \sqrt{3}a$. Следовательно, линейное напряжение для границы второго типа такое же, как и при контакте фаз с $c = 0$ и 1/3. Такое же значение получим и для контакта фаз $c = 2/3$ и 1.

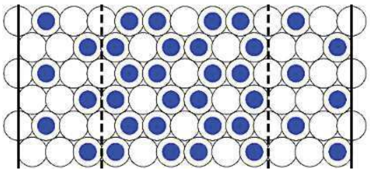

Рисунок 2 – Решетка с *M* = 72 узлами. Средняя концентрация *c* = 0,5. Две пунктирные линии раздела фаз *c* = 1/3 и 2/3перпендикулярны $\mathbf{e}_1$ (вертикальные линии). Сплошные линии соответствуют периодическим граничным условиям. На левой линии раздела фаз ближайшие соседние узлы заняты. На правой линии раздела фаз таких пар нет

Линейное натяжение для линии раздела фаз, параллельной единичному вектору $\mathbf{e}_1$, составляет $\sigma=2J_2/3a$, как и в случае контакта фаз c = 0 и 1/3. Моделирование методом Монте-Карло при низкой температуре $T = 0,1$ подтверждает появлений линий раздела фаз, перпендикулярных к единичному вектору $\mathbf{e}_1$.

Когда число частиц не велико, формируется капля фазы c = 1/3 внутри вакуума. Форма капли определяется минимумом энергии $H_s \sum_i \sigma_i L_i + \sum_j V_j$ при фиксированной площади капли. В вышеприведенном выражении σ_i и L_i – линейное натяжение и длина отрезков с ориентацией i соответственно, а V_j – энергия j-й вершины. Когда количество частиц подобрано правильно, капля имеет гексагональную форму с ребрами, перпендикулярными векторам решетки $\mathbf{e}_i$. Периметр оптимальной капли $P = 6ka\sqrt{3}$, где ka – длина ребра. Количество потерянных связей с учетом угловых частиц равно 6[(k-1)2+3] = 12k+6. Линейное натяжение $\sigma = H_s / P = (1 + 1/2k) J_2 / (a\sqrt{3})$. С другой стороны, для шестиугольной пустоты получим $\sigma = H_s / P = (1 - 1/2k) J_2 / a\sqrt{3}$. В пределе больших значений k оба значения стремятся к линейному натяжению для линии второго типа в соответствии с ориентацией сторон шестиугольника.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stable in bulk and aggregating at the interface: Comparing core–shell nanoparticles in suspension and at fluid interfaces / SA Vasudevan [et al.] // Langmuir. 2018. Vol. 34. P. 886–895.

2. Nanogels and Microgels: From Model Colloids to Applications, Recent Developments, and Future Trends / M. Karg [at al.] // Langmuir. 2019**.** Vol. *35. P.* 6231–6255.