МЕХАНИКА MECHANICS

УДК 339.9:658:630

Э. Э. Бильданов Белорусский государственный технологический университет

ОСНОВНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЛАМЕЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ SALR-СИСТЕМЫ В ГЕКСАГОНАЛЬНОМ ОКРУЖЕНИИ

Рассматриваются системы частиц с конкурирующим взаимодействием, проявляющих притяжение на близких дистанциях в сочетании с отталкиванием на дальних (SALR-системы), моделирующие растворы полимеров и различного рода коллоидных частиц, что приводит к спонтанным образованиям структурных фаз. Исходя из анализа большого термодинамического потенциала, определены диапазоны возможных значений химического потенциала и типы полосчатых структур для систем с конкурирующим взаимодействием на треугольной решетке с пространственным ограничением шестиугольной формы в основном состоянии без учета взаимодействия границы, а также найдены такие параметры, как число частиц и внутренняя энергия системы для этих структур.

Ключевые слова: самоорганизация, SALR-система, ламеллярная (полосчатая) структура, основное состояние, химический потенциал, внутренняя энергия.

Для цитирования: Бильданов Э. Э. Основные состояния ламеллярной структуры SALR-системы в гексагональном окружении // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2021. № 1 (242). С. 19–24.

E. E. Bildanau

Belarusian State Technological University

GROUND STATE OF THE SALR LAMELLAR STRUCTURE IN A HEXAGONAL ENVIRONMENT

Systems of particles with competing interactions, which exhibit attraction at close distances in combination with repulsion at long distances (SALR systems), simulating solutions of polymers and various kinds of colloidal particles, which leads to spontaneous formation of structural phases, are considered. Based on the analysis of a large thermodynamic potential, the ranges of possible values of the chemical potential and the types of streaky structures for systems with competing interactions on a triangular lattice with a spatial limitation of a hexagonal shape in the ground state, without taking into account the interaction of the boundary, were determined, and the following parameters were found, as the number of particles and the internal energy of the system for these structures.

Key words: self-organization, SALR system, lamellar structure, ground state, chemical potential, internal energy.

For citation: Bildanau E. E. Ground state of the SALR lamellar structure in a hexagonal environment. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2021, no. 1(242), pp. 19–24 (In Russian).

Введение. Самосборка частиц с SALR-потенциалом в объеме приводит к образованию различных периодических упорядоченных фаз кластеров, полос и пустот. Нагрев системы вызывает уменьшение параметра порядка и разрушение структурных элементов. Отдельные кластеры и сегменты продолжают свое существование в виде лабиринтных структур вплоть до критической температуры, выше которой вырождаются в однородную неупорядоченную фазу.

Ожидается, что в обратном процессе вместо охлаждения системы для ограничения количества

топологических дефектов, нарушающих структурный порядок и восстановление упорядоченного рисунка, можно наложить граничные условия, удовлетворяющие определенным требованиям симметрии. Авторами работы [1] было показано, что действительно в щелевой геометрии количество топологических дефектов в SALR-системе, образующей полосы, может быть снижено либо за счет снижения температуры, либо за счет уменьшения расстояния между параллельными ограничивающими стенками. Однако это расстояние должно быть соизмеримо с периодом структурных элементов в объемной системе. В противном случае низкотемпературные структуры будут подвержены периодическим неоднородностям, распространяющимся по всей щели в перпендикулярном направлении.

Наличие структур, образующихся в щели, но отсутствующих в неограниченной системе, наталкивает на мысль о возможности создания новых желаемых структур в самоорганизующихся системах путем заключения их в контейнеры соответствующих размеров и форм. Можно ожидать новых закономерностей, особенно когда симметрия границ отличается от симметрии фаз, присутствующих в неограниченной самоорганизующейся системе. Несмотря на ожидаемое значительное влияние ограниченности системы [2, 3] в целом, мало что известно о влиянии пространственных ограничений на упорядочение монослоев SALR-систем. Ламеллярные двумерные структуры в SALR-системе исследовались только в щелевой геометрии [1, 4] или на поверхности сферы [5, 6], на которой топологические дефекты обусловлены топологией системы. В трехмерных системах были изучены эффекты наложения периодического или замкнутого цилиндрического ограничения на гексагональную цилиндрическую фазу [7], показав стабильность спиральных структур, аналогичных тем, которые наблюдались для систем блоксополимеров [8].

Ранее в работе [9] были рассмотрены основные состояния системы частиц с конкурирующими взаимодействиями в правильном шестиугольнике в виде концентрических колец. Однако в неограниченной системе при решеточной концентрации частиц, близкой к 0,5, при низких температурах существует фаза ламелей в виде параллельных полос [1, 6], состоящих из двух заполненных и двух вакантных рядов. В данной работе рассматриваются условия существования такой фазы при наличии пространственного ограничения в виде правильного шестиугольника.

Основная часть. Состояние исследуемой термодинамической системы является более предпочтительным при меньшем значении большого термодинамического потенциала Ω по сравнению с альтернативной. В основном состоянии при T = 0 большой термодинамический потенциал определяется следующим образом:

$$\Omega = E - \mu N. \tag{1}$$

Определим число частиц в шестиугольнике, который заполнен параллельными полосами. Старт чередования полос можно задать сверху с двух заполненных рядов (случай *A*) или с двух пустых (случай *B*), причем распределение частиц по узлам случая *B* соответствует распределению свободных узлов (вакансий) случая A. В силу симметрии начало с одного пустого или заполненного ряда тождественно соответственно случаям A или B, получающимся из них зеркальным отражением относительно горизонтальной диагонали шестиугольника. Число частиц N в двумерной системе зависит от кратности четырем размера M стороны шестиугольника и отличается для случаев A и B. Исходя из значения остатка rот деления M на 4 (r = 0, 1, 2, 3) для обоих случаев A и B выделяются по 4 конфигурации.

Для определения числа частиц в рассматриваемом типе замкнутого окружения предлагается вариант через отсечения лишних частей в ромбовидном окружении. Отметим, что сумма числа частиц обоих вариантов A и B равна суммарному числу узлов системы $S = 3M^2 - 3M + 1$ согласно работе [9], в силу чего необязательно определять число частиц для обоих случаев в отдельности, достаточно остановиться на расчетах для случая A.

Рассмотрим на треугольной решетке ромб с числом узлов *L* на его стороне (рис. 1).



Рис. 1. Примеры основных состояний полосчатых структур в гексагональном окружении для случая *А* при *a*) *M* = 8, *r* = 0 и б) *M* = 9, *r* = 1

Этот ромб состоит из равностороннего шестиугольника с числом узлов M на стороне и двух равносторонних треугольников со сторонами (M-1), т. е. L = 2M - 1. В конфигурации частиц в ромбе, соответствующей варианту A, присутствует M рядов по 2M - 1 частиц в ряду так, что число частиц в ромбе равно M(2M - 1), число вакантных узлов – (M - 1)(2M - 1), а сумма числа вакантных и заполненных узлов равна L^2 , что подтверждает правильность вычислений.

Число частиц в треугольниках равно сумме числа частиц в каждом из его (M-1) рядов и представляет собой сумму двух арифметических прогрессий с разностями, равными 4 (период полосчатой структуры). При r = 0 или 2 эти две убывающие прогрессии рассчитываем с первого (i = 1) и второго (i = 2) рядов от основания, параллельного чередующимся полосам верхнего треугольника, и, соответственно, от второго и третьего рядов от основания нижнего треугольника. Для формирования рядов удобно воспользоваться δ-символами Кронекера. Вычитая из суммарного числа частиц, принадлежащих ромбу, частицы, принадлежащие треугольникам, находим число частиц N₀ в шестиугольнике при *r* = 0 или 2:

$$N_{0} = N_{2} = M(2M - 1) - \sum_{i=1}^{M-1} (M - i) \left(\delta_{i-1,4\left[\frac{i-1}{4}\right]} + 2\delta_{i-2,4\left[\frac{i-2}{4}\right]} + \delta_{i-3,4\left[\frac{i-3}{4}\right]} \right), (2)$$

где *i* – номер ряда в треугольниках.

При r = 1 или 3 суммирование начинается, как и в предыдущем случае, с первого и второго рядов для верхнего треугольника, но первого и четвертого рядов для нижнего треугольника. Следовательно, число частиц

$$N_{1} = N_{3} = M(2M - 1) - \sum_{i=1}^{M-1} (M - i) \left(2\delta_{i-1,4\left[\frac{i-1}{4}\right]} + \delta_{i-2,4\left[\frac{i-2}{4}\right]} + \delta_{i-4,4\left[\frac{i-4}{4}\right]} \right). (3)$$

Выполняя суммирование в (2) и (3), получим следующие выражения:

$$N_{0} = 2M^{2} - 5M + 8 +$$

$$+ 5\left[\frac{M-4}{4}\right] - M\left[\frac{M-4}{4}\right] + 2\left[\frac{M-4}{4}\right]^{2} +$$

$$+ 8\left[\frac{M-3}{4}\right] - 2M\left[\frac{M-3}{4}\right] + 4\left[\frac{M-3}{4}\right]^{2} +$$

$$+ 3\left[\frac{M-2}{4}\right] - M\left[\frac{M-2}{4}\right] + 2\left[\frac{M-2}{4}\right]^{2}; \quad (4)$$

$$N_{1} = 2M^{2} - 4M + 8 +$$

$$+ 6\left[\frac{M-4}{4}\right] + 2\left[\frac{M-4}{4}\right]^{2} + 4\left[\frac{M-3}{4}\right] -$$

$$- M\left[\frac{M-3}{4}\right] + 2\left[\frac{M-3}{4}\right]^{2} + 6\left[\frac{M-2}{4}\right] -$$

$$- 2M\left[\frac{M-2}{4}\right] + 4\left[\frac{M-2}{4}\right]^{2} - M\left[\frac{M-1}{4}\right]. (5)$$

Полученные выражения для различных значений *r* преобразуем с учетом следующих соотношений:

при r = 0 все [...] равны (M - 4) / 4;

при r = 1 [(M - 1) / 4] равны (M - 1) / 4, остальные (M - 5) / 4;

при r = 2 [(M - 2) / 4] равны (M - 2) / 4, остальные (M - 6) / 4;

при r = 3 [(M - 4) / 4] равны (M - 7) / 4, остальные (M - 3) / 4.

В результате числа частиц для случая *A* в зависимости от размера *M* стороны шестиугольника при различных *r* можно представить в виде

$$N_{A}(M)|_{r=0} = \frac{3}{2}M^{2} - M,$$

$$N_{A}(M)|_{r=1} = \frac{3}{2}M^{2} - M + \frac{1}{2},$$

$$N_{A}(M)|_{r=2} = \frac{3}{2}M^{2} - M + 1,$$

$$N_{A}(M)|_{r=3} = \frac{3}{2}M^{2} - M - \frac{1}{2}$$
(6)

или в более компактной форме

$$N_A(M,r) = \frac{3}{2}M^2 - M + \frac{r}{2} - 2\delta_{r,3}.$$
 (7)

При расчете числа частиц для случая *В* следует из суммарного числа узлов *S* в шестиугольнике вычесть число частиц для случая *A*. Тогда получим

$$N_{B}(M)|_{r=0} = \frac{3}{2}M^{2} - 2M + 1,$$

$$N_{B}(M)|_{r=1} = \frac{3}{2}M^{2} - 2M + \frac{1}{2},$$

$$N_{B}(M)|_{r=2} = \frac{3}{2}M^{2} - 2M,$$

$$N_{B}(M)|_{r=3} = \frac{3}{2}M^{2} - 2M + \frac{3}{2}$$
(8)

или

$$N_B(M,r) = \frac{3}{2}M^2 - 2M + 1 - \frac{r}{2} + 2\delta_{r,3}.$$
 (9)

Труды БГТУ Серия 3 № 1 2021

Далее рассчитаем внутреннюю энергию *Е* системы частиц в выделенном шестиугольнике, которую представим как сумму энергий *E_i* групп частиц:

$$E = \sum_{i=1}^{4} E_i N_i,$$
 (10)

где N_i – число групп частиц, обладающих энергией E_i .

Отметим, что, как и в работах [1, 6, 9], рассматривается система частиц с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей, причем энергия рассматривается в единицах модуля взаимодействия первых соседей. В этом случае энергия взаимодействия первых соседей равна минус 1, а третьих соседей J (J > 0).

Для случаев A и B, в зависимости от r (всего 8 разных конфигураций) значения N_i оказываются разными, тогда как энергии групп E_i остаются одинаковыми и имеют следующие значения:

1) каждая частица в глубине сдвоенной полосы имеет четыре первых и два третьих соседа, поэтому

$$E_1 = -2 + J;$$

2) сдвоенная полоса у стенки имеет группу (ромб) из четырех частиц, образующих между собой пять связей между первыми соседями и еще три связи ближайших соседей с частицами первого типа (вклад которых должен быть разделен на 2), а также каждая из них по одной связи с третьими соседями в глубине полосы, так что

$$E_2 = -\frac{13}{2} + 2J;$$

3) у одиночной полосы у стенки следует выделить группу из двух частиц, энергия которой

$$E_3 = -\frac{3}{2} + J;$$

4) энергия не угловых частиц в одиночной полосе

$$E_4 = -1 + J.$$

В общем виде выражение (10) для внутренних энергий E_A и E_B имеет следующий вид:

$$E_{A,B}(M,r) = \\ = \left[N_{A,B}(M,r) - 8k_{A,B}(M,r) - M\gamma_{A,B}(r) \right] E_1 + \\ + 2k_{A,B}(M,r) E_2 + 2\gamma_{A,B}(r) E_3 + \\ + (M-4)\gamma_{A,B}(r) E_4,$$
(11)

где $k_{A,B}(M, r)$ – число двойных полос в шестиугольнике; $\gamma_{A,B}(r) = 1$ при наличии одиночной замыкающей (последней) полосы в шестиугольнике.

Ниже приведем окончательные выражения для всех восьми конфигураций распределения частиц в шестиугольниках.

$$k_{A}(M) = \frac{M}{2}, \quad \gamma_{A} = 0.$$

$$E_{A}(M,0) = \left(\frac{3}{2}M^{2} - 5M\right)(-2+J) +$$

$$+ M\left(-\frac{13}{2} + 2J\right),$$

$$E_{A}(M,2) = E_{A}(M,0) + (-2+J).$$
(12)

r = 1 или 3.

$$k_{A}(M) = \frac{M-1}{2}, \quad \gamma_{A} = 1.$$

$$E_{A}(M,1) = \left(\frac{3}{2}M^{2} - 6M + \frac{9}{2}\right)(-2+J) + \frac{3M\left(-\frac{5}{2}+J\right) + \left(\frac{15}{2}-4J\right)}{12}, \quad (13)$$

$$E_{A}(M,3) = E_{A}(M,1) - (-2+J).$$

Случай В r = 0 или 2.

$$k_{B}(M) = \frac{M-2}{2}, \quad \gamma_{B} = 1.$$

$$E_{B}(M,0) = \left(\frac{3}{2}M^{2} - 7M + 9\right)(-2+J) + + 3M\left(-\frac{5}{2}+J\right) + (14-6J),$$

$$E_{B}(M,2) = E_{B}(M,0) - (-2+J).$$
(14)

r = 1 или 3.

$$k_{B}(M) = \frac{M-1}{2}, \quad \gamma_{B} = 0.$$

$$E_{A}(M,1) = \left(\frac{3}{2}M^{2} - 6M + \frac{9}{2}\right)(-2+J) + + (M-1)\left(-\frac{13}{2} + 2J\right),$$

$$E_{B}(M,3) = E_{B}(M,1) + (-2+J).$$
(15)

Определим те значения химического потенциала µ, при которых термодинамически более

Труды БГТУ Серия 3 № 1 2021

выгодной оказывается та или другая конфигурация для случаев *A* или *B*.

В результате сравнения находим, что для различных значений r неравенство $\Omega_A < \Omega_B$ выполняется при

$$\mu|_{r=0} > -\frac{5}{M-1},$$

$$\mu|_{r=2} > -\frac{3}{M+1},$$

$$\mu|_{r=1} > 2 - \frac{5}{M},$$

$$\mu|_{r=3} > 2 - \frac{3}{M-2}.$$
(16)

Из (16) следует, что при $M \rightarrow \infty$, конфигурации, соответствующие случаю A, более предпочтительны для положительных значений химического потенциала, если остаток r – четное число, или при $\mu > 2$, если r – нечетное.

Далее определим значения химического потенциала μ, при которых рассмотренная здесь ламеллярная структура системы оказывается термодинамически более выгодной по сравнению с кольцевой структурой, которая исследована в работе [9]. Проведенное сопоставление показывает, что кольцевая структура предпочтительнее при химических потенциалах выше некоторого его критического значения µкр. Наличие дефектов в центральной части кольцевой структуры и замыкающего ряда ламеллярной структуры приводит к зависимости µкр от размера системы М. В таблице приведены рассчитанные значения μ_{kp} при *J* = 3 и разных значениях r, где левые границы найденных интервалов значений $\mu_{\kappa p}$ соответствуют минимальным значениям M (4, 5, 6, 7 при r равном соответственно 0, 1, 2, 3), а правая граница – максимальному $M(M \to \infty)$. При отсутствии каких-либо дефектов в кольцевой и ламеллярной структурах значение μ_{kp} не зависит от размера системы.

В большом каноническом ансамбле изменение химического потенциала µ связано с изменением числа частиц в термодинамической системе. Устойчивость исследованных в работе ламеллярных структур в основном состоянии проверим, рассчитывая изменение потенциала Ω при добавлении или изъятии частицы в системе. Так, добавление частицы на плоскость со структурой полос вдали от границ изменяет термодинамический потенциал на величину $\Delta\Omega = (-2 + 4J - \mu)$, а при изъятии частицы на $\Delta\Omega = (4 - 2J + \mu)$, что при J = 3 определяет возможные значения химического потенциала, обеспечивающие устойчивое существование ламеллярной структуры, в интервале $\mu \in (2;10)$.

| Значение | либо | интервал | ы | химических |
|----------|------|----------|----|------------|
| | пот | енциалов | μı | сp |

| | μ_{KP} | | |
|---|---------------------|-------------|--|
| r | A | В | |
| 0 | 2,80 | (1,92;2,00) | |
| 1 | (2,50;2,40) | (2,06;2,29) | |
| 2 | (2,93;2,80) | (1,81;2,00) | |
| 3 | (2,39;2,40) | (2,17,2,29) | |

С учетом конкуренции со стороны кольцевых структур области существования ламеллярных структур вырождаются в узкие полосы между $\mu = 2$ и границами, указанными в таблице в колонке *A*, так как структуры случая *A* оказываются более предпочтительны по сравнению со структурами случая *B*.

Заключение. В работе получены и проанализированы условия существования ламеллярной структуры для системы с конкурирующим взаимодействием при наличии границ шестиугольной формы. Определены аналитические выражения числа частиц N, внутренней энергии E и потенциала Ω для такой системы. Установлено, что возникновение ламеллярной структуры в основном состоянии (при T = 0) возможно в узкой области изменения химического потенциала, так как образование кольцевой структуры является энергетически более выгодным, поскольку изгибы полос приводят к меньшим энергетическим затратам по сравнению с обрывами полос в приграничных областях.

Условия возникновения ламеллярных структур демонстрируют их зависимость от размера *M* системы, а также от ее кратности 4 (период ламеллярной структуры), в результате чего возможен дефект в виде одиночной полосы.

Список литературы

1. Almarza N. G., Pękalski J., Ciach A. Effects of confinement on pattern formation in two dimensional systems with competing interactions. Soft matter, 2016, vol. 12, no. 36, pp. 7551–7563. DOI: 10.1039/C6SM01400C.

2. Pękalski J., Ciach A., Almarza N. G. Bistability in a self-assembling system confined by elastic walls: Exact results in a one-dimensional lattice model. Journal of Chem. Phys., 2015, vol. 142, no. 1. DOI: 10.1063/1.4905142.

3. Pękalski J., Almarza N. G., Ciach A. Effects of rigid or adaptive confinement on colloidal self-assembly. Fixed vs. fluctuating number of confined particles. Journal of Chem. Phys., 2015, vol. 142, no. 20. DOI: 10.1063/1.4921787.

4. Kim E.-Y., Kim S.-C., Suh S.-H. Structure and phase behavior of two-Yukawa fluids with competing interactions in planar slit pores. Phys. Rev. E, 2012, vol. 85, no. 5. DOI: 10.1103/PhysRevE.85.051203.

5. Amazon J. J., Goh S. L., Feigenson G. W. Competition between line tension and curvature stabilizes modulated phase patterns on the surface of giant unilamellar vesicles: A simulation study. Phys. Rev. E, 2013, vol. 87, no. 2. DOI: 10.1103/PhysRevE.87.022708.

6. Pękalski J., Ciach A. Orientational ordering of lamellar structures on closed surfaces. Journal of Chem. Phys., 2018, vol. 148, no. 17. DOI:10.1063/1.5026112.

7. Serna H., Noya E. G., Góźdź W. Assembly of Helical Structures in Systems with Competing Interactions under Cylindrical Confinement. Langmuir, 2019, vol. 35, no. 3, pp. 702–708. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03382.

8. Shi A.-C., Li B. Self-assembly of diblock copolymers under confinement. Soft Matter, 2013, vol. 9, no. 5, pp. 1398–1413. DOI:10.1039/C2SM27031E.

9. Pękalski J, Bildanau E., Ciach A. Self-Assembly of Spiral Patterns in Confined System with Competing Interactions. Soft Matter, 2019, vol. 15, no. 38, pp. 7715–7721. DOI: 10.1039/C9SM01179J.

References

1. Almarza N. G., Pękalski J., Ciach A. Effects of confinement on pattern formation in two dimensional systems with competing interactions. *Soft matter*, 2016, vol. 12, no. 36, pp. 7551–7563. DOI: 10.1039/C6SM01400C.

2. Pękalski J., Ciach A., Almarza N. G. Bistability in a self-assembling system confined by elastic walls: Exact results in a one-dimensional lattice model. *Journal of Chem. Phys.*, 2015, vol. 142, no. 1. DOI: 10.1063/1.4905142.

3. Pękalski J., Almarza N. G., Ciach A. Effects of rigid or adaptive confinement on colloidal self-assembly. Fixed vs. fluctuating number of confined particles. *Journal of Chem. Phys.*, 2015, vol. 142, no. 20. DOI: 10.1063/1.4921787.

4. Kim E.-Y., Kim S.-C., Suh S.-H. Structure and phase behavior of two-Yukawa fluids with competing interactions in planar slit pores. *Phys. Rev. E*, 2012, vol. 85, no. 5. DOI: 10.1103/PhysRevE.85.051203.

5. Amazon J. J., Goh S. L., Feigenson G. W. Competition between line tension and curvature stabilizes modulated phase patterns on the surface of giant unilamellar vesicles: A simulation study. *Phys. Rev. E*, 2013, vol. 87, no. 2. DOI: 10.1103/PhysRevE.87.022708.

6. Pękalski J., Ciach A. Orientational ordering of lamellar structures on closed surfaces. *Journal of Chem. Phys*, 2018, vol. 148, no. 17. DOI:10.1063/1.5026112.

7. Serna H., Noya E. G., Góźdź W. Assembly of Helical Structures in Systems with Competing Interactions under Cylindrical Confinement. *Langmuir*, 2019, vol. 35, no. 3, pp. 702–708. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03382.

8. Shi A.-C., Li B. Self-assembly of diblock copolymers under confinement. *Soft Matter*, 2013, vol. 9, no. 5, pp. 1398–1413. DOI:10.1039/C2SM27031E.

9. Pękalski J, Bildanau E., Ciach A. Self-Assembly of Spiral Patterns in Confined System with Competing Interactions. *Soft Matter*, 2019, vol. 15, no. 38, pp. 7715–7721. DOI: 10.1039/C9SM01179J.

Информация об авторе

Бильданов Эльдар Эмирович – магистр технических наук, аспирант кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: eldar.bildanov@gmail.com

Information about the author

Bildanau Eldar Emiravich – Master of Engineering, PhD student, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: eldar.boldanov@gmail.com

Поступила после доработки 13.01.2021