

# ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С КОНКУРИРУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

<sup>1</sup>Грода Я.Г.\*, <sup>1</sup>Вихренко В.С., <sup>2</sup>ди Каприо Д.

<sup>1</sup>Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Высшая национальная школа химии, ул. Пьера и Марии Кюри 11, 75231 Париж, Франция

\*yar.groda@gmail.com

В настоящее время наблюдается большой интерес к изучению процессов самоорганизации и самосборки в наноразмерных системах [1–3]. В указанных системах суммирование по всем взаимодействиям 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.

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.

Рассматриваемая в докладе модель представляет собой решеточный флюид, состоящий из  $n$  частиц на 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  $J_1 = -J < 0$ , а  $J_3 = 3J > 0$ , что соответствует притяжению ближайших соседей и отталкиванию третьих.

Моделирование равновесных характеристик рассматриваемой решеточной системы в большом каноническом ансамбле по методу Монте-Карло (МК) может быть выполнено в рамках стандартного алгоритма Метрополиса [4]. При моделировании использовалась решетка, содержащая  $2^{14}$  решеточных узлов в сочетании с периодическими граничными условиями. Полная длина процедуры моделирования состояла из 70 000 шагов алгоритма Монте-Карло (МКШ). При этом первые 20 000 МКШ отводились на процесс эквilibризации и не учитывались при дальнейшем усреднении.

Предварительное моделирование на решетке, содержащей  $2^{10}$  решеточных узлов показало, что при достаточно низких температурах, в зависимости от заданного значения химического потенциала  $\mu$  и выбранного значения параметра взаимодействия, в системе образуются упорядоченные фазы двух различных типов [5].

Для описания обеих упорядоченных фаз может быть осуществлено разбиение исходной квадратной решетки на систему 8 идентичных подрешеток с постоянной  $2a\sqrt{2}$ , где  $a$  – постоянная исходной решетки. В случае полной упорядоченности системы при концентрации решеточного флюида  $c$  равной 0,5 четыре подрешетки оказываются полностью заполненными ( $p$ -подрешетки), а четыре – полностью вакантными ( $v$ -подрешетки). Это позволяет определить параметр порядка системы  $\delta c$  как разность концентраций на подрешетках

$$\delta c = (c_1^p - c_1^v) / 2. \quad (1)$$

При указанном определении параметра порядка концентрации частиц и вакансий на подрешетках и средние решеточные концентрации частиц ( $p$ ) и вакансий ( $v$ ) определяются как

$$c_1^p = c + \delta c, \quad c_0^p = 1 - c_1^p = 1 - c - \delta c, \quad c_v = c_1^v = c - \delta c, \quad c_0^v = 1 - c_1^v = 1 - c + \delta c, \\ c_p = c_p = c = c_1 = \frac{n}{N} = \frac{c_p + c_v}{2}, \quad c_0 = 1 - c. \quad (2)$$

Дальнейшее моделирование показало, что значение введенного описанным образом параметра порядка резко возрастает при приближении к  $J/k_B T_c = 0.655$  и химическом потенциале  $\mu = 4J$  ( $c = 0.5$ ), что может быть интерпретировано как наличие в системе фазового перехода типа порядок-хаос, а указанное значение параметра взаимодействия соответствует критическому параметру (обратной критической температуре) данного перехода.

Для аналитического описания равновесных свойств рассматриваемого решеточного флюида на основе введенного параметра порядка может быть развито простейшее квазихимическое приближение (КХП) [6, 7]. В рамках этого приближения для свободной энергии системы было получено следующее выражение

$$F(c, \delta c) = \frac{k_B T}{2} \sum_i c_i \left( \ln(c_i^2 - \delta c^2) - 2z_1 \ln X_i \right) - \frac{k_B T}{2} z_3 \left( \ln Z_0^p Z_0^v + c \ln \xi_v \xi_p \right) + \\ + \frac{k_B T}{2} \delta c \left( \sum_i \ln \frac{c_i + \delta c}{c_i - \delta c} - z_3 \ln \frac{\xi_p}{\xi_v} \right), \quad (3)$$

где  $z_k$  – координационные числа для соседей порядка  $k$  ( $z_1 = z_3 = 4$  в случае квадратной решетки);

$$W = \exp\left(-\frac{J_1}{k_B T}\right); \quad \Omega = \exp\left(-\frac{J_3}{k_B T}\right); \quad (4)$$

$$\eta = -\frac{c_1 - c_0}{2c_0} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0}{2c_0}\right)^2 + \frac{c_1}{c_0} W}; \quad X_0 = \sqrt{c_0 + \frac{c_1}{\eta}}; \quad X_1 = \eta X_0; \quad (5)$$

$$\xi_{p(v)} = -\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)}\right)^2 + \frac{c_1 \pm \delta c}{c_0 \mp \delta c} \Omega}; \quad Z_0^v Z_0^p = c_0^v + \frac{c_1^v}{\xi_v} = c_0^p + \frac{c_1^p}{\xi_p}. \quad (6)$$

Веденный параметр порядка может быть определен из условия экстремальности свободной энергии (3)

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

которое эквивалентно условию равенства химического потенциала на подрешетках.

Знание свободной энергии системы позволяет определить равновесные характеристики системы. Например, ее химический потенциал  $\mu$ , термодинамический фактор  $\chi_T$  и вероятность двум узлам-соседям порядка  $k$  быть занятыми частицами  $P_k(1;1)$  определяются соотношениями

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

Наиболее важной структурной характеристикой, описывающей упорядоченное стояние модели, является ее параметр порядка (1). Его зависимость от концентрации представлена на рисунке 1. Здесь же проводится сравнение результатов предложенного аналитического подхода с данными моделирования. Введенный параметр порядка может использоваться для локализации точек фазовых переходов. Полученная описанным образом фазовая диаграмма представлена на рисунке 2.

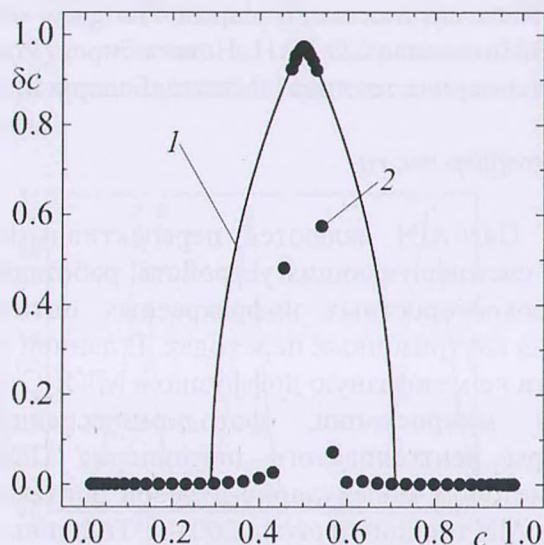


Рисунок 1. Зависимость параметра порядка от концентрации при  $J/k_B T = 0.8$ . Линией (1) представлены результаты КХП, точками (2) – данные моделирования системы по методу Монте-Карло

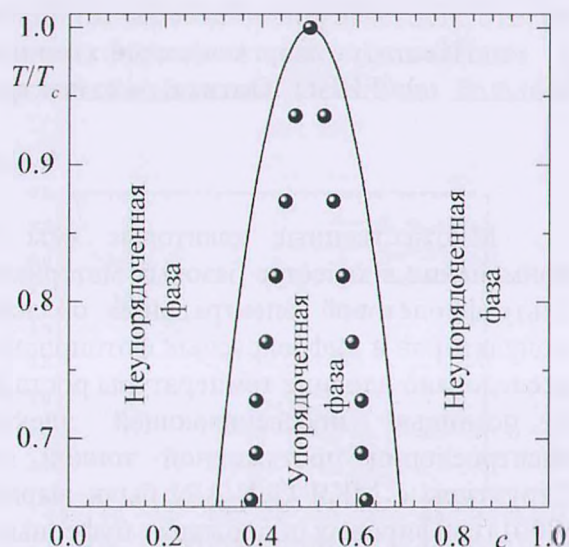


Рисунок 2. Фазовая диаграмма решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на квадратной решетке

Сопоставляя данные МК-моделирования и результаты КХП можно отметить, что последнее показывает заметно более широкую область существования в системе упорядоченной фазы. При этом в рамках данного подхода критическая температура оказывается почти на 30% выше по сравнению с данными МК-моделирования. Указанные недостатки являются типичными для квазихимического приближения. Их устранение требует более полного учета корреляций в заполнении решеточных узлов. Вместе с тем, термодинамические свойства рассматриваемого решеточного флюида, такие как химический потенциал и термодинамический фактор (см. соотношение (8)), могут быть определены в рамках данного приближения с достаточно высокой степенью точности.

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

- [1] A. Stradner [et al.] Nature. 432, 492 (2004).
- [2] A. Khaldoun [et al.] Phys. Rev. Lett. 103, 188301 (2009).
- [3] A.G. Meyra, G.J. Zarragoicoechea, V.A. Kuz. Physical Review E. 91, 052810 (2015).
- [4] C. Uebing, R.A. Gomer. J. Chem. Phys. 95, 7626 (1991).
- [5] Я.Г. Грода, Э.Э. Бильданов, Д.В. Гапанюк. Труды БГТУ. №1 (206), 24 (2018).
- [6] Ya.G. Groda, P. Argyrakis, G.S. Bokun, V.S. Vikhrenko. EPJ B, 32, 527 (2003).
- [7] Y.G. Groda, R.N. Lasovsky, V.S. Vikhrenko. Solid State Ionics, 176, 1675 (2005).