

РЕФЕРАТ

Отчет 69 с., 1 кн., 51 рис., 52 источн.

РЕШЕТОЧНЫЙ ФЛЮИД, КВАДРАТНАЯ РЕШЕТКА, ТРЕУГОЛЬНАЯ РЕШЕТКА, ПРОСТАЯ КУБИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА, КОНКУРИРУЮЩИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ПАРАМЕТР ПОРЯДКА, АЛГОРИТМ МОНТЕ-КАРЛО, ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА, КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ, АДСОРБЦИЯ ЧАСТИЦ, ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ, КИНЕТИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ, САМОДИФФУЗИЯ, КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ, ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Объектом исследования служат различные типы решеточных систем, моделирующих самоорганизации и самосборки в сложных физических системах.

Целью исследования является разработка аналитических методов изучения, алгоритмов моделирования и исследование с их помощью процессов самоорганизации и самосборки в физико-химических системах с конкурирующими взаимодействиями в рамках модели решеточного флюида.

В процессе работы использовались методы равновесной и неравновесной статистической механики, компьютерного моделирования.

При выполнении работы получены следующие результаты:

Разработаны алгоритмы и выполнено моделирование по методу Монте-Карло равновесных свойств решеточного флюида с отталкиванием ближайших и притяжением третьих соседей на треугольной решетке и притяжением ближайших и отталкиванием четвертых соседей на квадратной решетке;

Для всех типов рассмотренных систем веден геометрический параметр порядка, определены критические параметры решеточных флюидов, построены фазовые диаграмма и исследованы их равновесные свойства;

Исследованы особенности перехода решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на треугольной решетке в равновесное состояние в процессе моделирования. Изучены эффекты критического замедления в области упорядоченного фазового состояния;

Исследован решеточный флюид с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на треугольной решетке конечных размеров и определены условия возникновения спиралевидных и кольцевидных структур в данной системе. В рамках щелевой модели изучено явление адсорбции при низкой концентрации осаждаемых частиц;

Исследованы транспортные свойства решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на квадратной и простой кубической решетках. Разработаны алгоритмы и выполнено компьютерное моделирование по методу Монте-Карло диффузионного процесса в указанных системах. Определены коэффициенты кинетической диффузии и самодиффузии;

Показана возможность оценки кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с конкурирующими взаимодействиями с помощью соотношения Жданова на основе информации о равновесных свойствах системы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается большой интерес к изучению процессов самоорганизации и самосборки в наноразмерных системах. Поскольку элементами таких систем являются супрамолекулярные образования с достаточно большой молекулярной массой, это приводит к малым скоростям их теплового движения и большим, по молекулярным масштабам, характерным временам процессов внутри этих системы. В то же время взаимодействие между элементами очень сложно, и, несмотря на их довольно большие размеры, его величина имеет тот же порядок, что и тепловая энергия. Это приводит к большому разнообразию возможностей для различных фазовых переходов в таких системах при комнатной температуре. Примерами описанных систем являются растворы белковых молекул [1], глины и почвенные суспензии [2], экосистемы [3] и т. д.

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 (т. н. SALR-системы, short-range attractive and long-range repulsive) [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.

Еще одним примером систем, особенности поведения которых определяются конкурирующими взаимодействиями, являются системы деформируемых коллоидных частиц, химические и физические свойства которых можно настраивать путем изменения условий окружающей среды [6–9].

Ярким примером таких систем являются микрогели, состоящие из частиц, соединенных полимерной сетью, которая может реагировать на изменение внешних условий. Наряду с чистыми микрогелями большое внимание уделяется гибридным системам HCSS-частиц (Hard Core Soft Shell), состоящим из недеформируемого неорганического ядра, заключенного в мягкую полимерную оболочку.

Эти частицы могут самостоятельно собираться в упорядоченные структуры на границах раздела газ–жидкость и жидкость–жидкость [10–13]. Такие высокоупорядоченные массивы частиц с твердыми ядрами могут найти применение, например, для стабилизации эмульсий [6, 7, 14], при создании биосенсорных матриц и биоинтерфейсов, что требует изготовления макроскопических по размерам регулярных структур с нанометровой точностью расположения элементов в них [15, 16].

В работе [17] была предложена одномерная решеточная модель, позволяющая описать процесс самосборки HCSS-частиц на основе решеточного флюида с отталкиванием ближайших и притяжением третьих соседей (SRLA-модель, short-range repulsion long-range attraction), который в определенной мере является антиподом систем с SALR-взаимодействием [18–22]. Было показано, что полученные результаты согласуются с экспериментальными дан-

ными.

Одним из наиболее простых методов исследования общих свойств SALR- и SRLA-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 [21–22] 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 работах [23, 24] исполнителями НИР было развито квазихимическое приближение (КХП), позволяющее оценивать равновесные свойства решеточных систем с SALR-потенциалом взаимодействия на решетках произвольной геометрии. Применение данного подхода к модели решеточного флюида на треугольной решетке показало, что развитое приближение может с успехом применяться для оценки равновесных свойств модели вне области существования в ней упорядоченной фазы.

В дальнейшем исполнителями была рассмотрена аналогичная модель решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на плоской квадратной [24] и простой кубической [25] решетках.

Диффузия является одним из важнейших механизмов массопереноса в твердых телах и на их поверхностях. Во многих случаях электропроводность также может быть изучена на основе представлений о диффузии заряженных частиц [26]. Таким образом, коэффициенты диффузии являются одними из наиболее важных неравновесных характеристик систем.

Описание процесса массопереноса в рамках модели решеточного флюида становится возможным при выполнении двух условий. Первое из них состоит в существовании в системе двух характеристических времен t_1 и t_2 , определяющих время оседлой жизни частицы в некотором положении, в дальнейшем называемом решеточным узлом, и частоту колебаний частицы в этом положении, соответственно. При этом для указанных времен обязано выполняться условие $t_1 \gg t_2$.

Второе условие состоит в требовании малости воздействия мигрирующих частиц на частицы, формирующие решеточную структуру. Фактически роль последних состоит только в формировании этой структуры, т.е. профиля

потенциальной энергии, по которой могут двигаться другие частицы, часто называемые примесными (adparticles).

Коэффициенты диффузии взаимодействующих спинов в модели Изинга были рассмотрены в работах [27–30]. В дальнейшем [31, 32] на основе полуфеноменологического подхода была введена средняя вероятность перескока частицы в соседний узел и получено аналитическое выражение для коэффициента диффузии взаимодействующего решеточного флюида.

Применение квазиравновесной функции распределения непосредственно для решения основного кинетического уравнения решеточного флюида позволило получить простое выражение для средней частоты перескока частиц, содержащее только равновесные характеристики решеточного флюида и вероятность перескока в пределе малых концентраций [33]. В дальнейшем полученный результат был обобщен на случай туннельной диффузии [34] и диффузии с учетом переходов частиц между узлами, не являющимися ближайшими соседями [35, 36].

Изучение диффузионных свойств решеточного флюида на квадратной решетке при различных типах взаимодействия ближайших соседей было выполнено в цикле работ [37] с помощью компьютерного моделирования указанных систем по методу Монте-Карло.

Возросший интерес к изучению процессов самоорганизации и самосборки в наноразмерных системах и возможность их описания в рамках модели решеточных флюидов с конкурирующими потенциалами межчастичных взаимодействий делает актуальным исследование их транспортных характеристик. В частности, отдельный интерес представляет изучение возможности определения коэффициентов диффузии решеточных систем с SALR-потенциалом с помощью соотношения Жданова на основании информации о равновесных характеристиках таких систем. Определение этих характеристик возможно в рамках предложенного авторами работы квазихимического приближения.