



HAL
open science

Lattice fluid with attractive interaction between nearest neighbors and repulsive interaction between next-next-nearest neighbors on simple cubic lattice

Yaroslav Groda, Vyacheslav Vikhrenko, Dung Di Caprio

► **To cite this version:**

Yaroslav Groda, Vyacheslav Vikhrenko, Dung Di Caprio. Lattice fluid with attractive interaction between nearest neighbors and repulsive interaction between next-next-nearest neighbors on simple cubic lattice. Journal of the Belarusian State University. Physics, 2019, 2, pp.84-95. 10.33581/2520-2243-2019-2-84-95 . hal-02381889

HAL Id: hal-02381889

<https://hal.science/hal-02381889v1>

Submitted on 19 Oct 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial 4.0 International License

УДК 530.19

РЕШЕТОЧНЫЙ ФЛЮИД С ПРИТЯЖЕНИЕМ БЛИЖАЙШИХ И ОТТАЛКИВАНИЕМ ТРЕТЬИХ СОСЕДЕЙ НА ПРОСТОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Я. Г. ГРОДА¹⁾, В. С. ВИХРЕНКО¹⁾, Д. ДИ КАПРИО²⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Национальная высшая школа химии Парижа,
ул. Пьера и Марии Кюри, 11, 75005, г. Париж, Франция

Исследован решеточный флюид с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на простой кубической решетке. Показано, что конкурирующие взаимодействия приводят к фазовым переходам типа порядок – беспорядок. Для локализации точек фазовых переходов второго рода введен геометрический параметр порядка, с его помощью установлено критическое значение параметра взаимодействия и построена фазовая диаграмма системы. Для аналитической оценки равновесных параметров системы предложено аналитическое квазихимическое приближение. Химический потенциал, термодинамический фактор и корреляционные функции определены как в рамках развитого приближенного подхода, так и в результате моделирования решеточной системы по методу Монте-Карло. Полученная зависимость термодинамического фактора системы от концентрации свидетельствует о сильном подавлении флуктуаций, характерном для упорядоченного состояния. В свою очередь, сложный характер зависимости корреляционных функций, отражающих структурные особенности системы, от концентрации демонстрирует большое значение конкурирующих взаимодействий. Предложенный аналитический подход позволяет правильно описать качественные особенности структурных свойств систем с конкурирующими взаимодействиями и может быть использован для количественной оценки термодинамических характеристик этих систем.

Ключевые слова: решеточный флюид; простая кубическая решетка; конкурирующие взаимодействия; SALR-потенциал; параметр порядка; алгоритм Монте-Карло; критический параметр; фазовая диаграмма; квазихимическое приближение.

Благодарность. Исследования выполнены при грантовой поддержке научной программы Евросоюза «Горизонт-2020» (проект AMD-734276-CONIN), а также Института ядерных проблем Белорусского государственного университета (договор № 209/103) и Министерства образования Республики Беларусь.

Образец цитирования:

Грода ЯГ, Вихренко ВС, ди Каприо Д. Решеточный флюид с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на простой кубической решетке. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2019;2:84–95. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-2-84-95>

For citation:

Groda YaG, Vikhrenko VS, di Caprio D. Lattice fluid with attractive interaction between nearest neighbors and repulsive interaction between next-next-nearest neighbors on simple cubic lattice. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2019;2:84–95. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-2-84-95>

Авторы:

Ярослав Геннадьевич Грода – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры механики и конструирования факультета химической технологии и техники.
Вячеслав Степанович Вихренко – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры механики и конструирования факультета химической технологии и техники.
Дунг ди Каприо – доктор наук (физика); научный сотрудник.

Authors:

Yaroslav G. Groda, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of mechanics and engineering, faculty of chemical technology and engineering. yar.groda@gmail.com
Vyacheslav S. Vikhrenko, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of mechanics and engineering, faculty of chemical technology and engineering. vvikhre@gmail.com
Dung di Caprio, PhD (physics); researcher. dung.di-caprio@chimie-paristech.fr
<https://orcid.org/0000-0001-6239-7427>

LATTICE FLUID WITH ATTRACTIVE INTERACTION BETWEEN NEAREST NEIGHBORS AND REPULSIVE INTERACTION BETWEEN NEXT-NEXT-NEAREST NEIGHBORS ON SIMPLE CUBIC LATTICE

Ya. G. GRODA^a, V. S. VIKHRENKO^a, D. DI CAPRIO^b

^aBelarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus

^bNational Graduate School of Chemistry, 11 Pierre and Marie Curie Street, Paris 75005, France

Corresponding author: Ya. G. Groda (yar.groda@gmail.com)

The lattice system with competing interactions (attractive between nearest neighbors and repulsive between next-next-nearest neighbors) on a simple cubic lattice is studied. It is shown that the competing interactions lead to the order-disorder phase transitions. The geometric order parameter for localizing the second-order phase transition points is introduced. With its help the critical value of the interaction parameter was established, and the phase diagram of the system was constructed. An analytical quasi-chemical (QChA) approximation for evaluation of the equilibrium parameters of the system is proposed. The chemical potential, the thermodynamic factor, and the correlation functions are determined both within the framework of the developed approximate approach and as a result of the Monte Carlo simulation of the lattice system. The obtained dependence of the thermodynamic factor of the system on concentration indicates a strong suppression of fluctuations, characteristic for an ordered state. In turn, the complex nature of the concentration dependence of the correlation functions reflecting the structural features of the system demonstrates the important contribution of competing interactions. The proposed analytical approach allows one to correctly describe the qualitative features of the structural properties of systems with competing interactions and can be used to quantify the thermodynamic characteristics of these systems.

Keywords: lattice fluid; simple cubic lattice; competing interaction; SALR-potential; order parameter; Monte Carlo simulation; critical parameter; phase diagram; quasi-chemical approximation.

Acknowledgements. The project has received funding from European Union's Horizon-2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 734276, Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (agreement No. 209/103) and the Ministry of Education of the Republic of Belarus.

Введение

В настоящее время наблюдается большой интерес к изучению процессов самоорганизации и самосборки в наноразмерных системах. Элементами таких систем являются супрамолекулярные образования с достаточно большой молекулярной массой, что приводит к малым скоростям их теплового движения и большим по молекулярным масштабам характерным временам процессов внутри этих систем. 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 обуславливает большое разнообразие 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 близких расстояниях друг от друга они притягиваются за счет, например, вандерваальсова взаимодействия, а на более далеких происходит экранированное электростатическое отталкивание (так называемые 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.

Одним из наиболее простых методов исследования общих свойств SALR-систем является рассмотрение их решеточных моделей, которые, с одной стороны, достаточно просты, что позволяет провести детальное исследование как аналитическими методами, так и в рамках компьютерного моделирования по методу Монте-Карло, а с другой стороны, дают возможность получить описание большого числа общих свойств таких систем.

Например, в работах [6; 7] рассмотрен решеточный флюид с притяжением ближайших соседей и отталкиванием третьих на плоской треугольной решетке. 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 выявлено существование

в системе кластерных и двух ламеллярных фаз. В частности, установлено, что при определении критической температуры T_c системы с $\frac{J_3}{|J_1|} = 3$ (J_1 и J_3 – энергии взаимодействия первых и третьих соседей соответственно) ее критический параметр равен $\frac{|J_1|}{k_B T_c} = 1,05$ (k_B – постоянная Больцмана). Полученное значение менее чем на 5 % отличается от критического параметра решеточного флюида со взаимодействием ближайших соседей на плоской треугольной решетке.

В работах [8; 9] рассмотрена аналогичная модель решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на плоской квадратной решетке. Моделирование системы по методу Монте-Карло показало наличие в ней при низких температурах упорядоченных фаз двух типов. Для описания обоих типов исходная решетка была разделена на систему восьми идентичных подрешеток и введен геометрический параметр порядка δc , определяющий разность концентраций на преимущественно заполненных и преимущественно вакантных подрешетках. С помощью указанного параметра найден критический параметр системы, который оказался равным $\frac{|J_1|}{k_B T_c} = 0,655 \pm 0,005$. Параметр порядка был учтен при построении аналитического квазихимического приближения (КХП), позволяющего определять термодинамические и структурные свойства модели во всей области изменения термодинамических параметров, за исключением ближайших окрестностей точек фазовых переходов. Сопоставление результатов КХП и данных моделирования показало, что с помощью развитого аналитического подхода можно получать адекватные полуколичественные результаты для любых термодинамических характеристик модели во всей области изменения термодинамических параметров.

В данной работе представлено дальнейшее развитие предлагаемых подходов для исследования равновесных свойств решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на простой кубической решетке.

Модель и алгоритм моделирования

Рассматриваемая в работе модель представляет собой решеточный флюид из n частиц на простой кубической 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 $J_1 < 0$, $J_3 > 0$, т. е. имеет место притяжение ближайших соседей и отталкивание третьих.

Моделирование равновесных характеристик рассматриваемой решеточной системы по методу Монте-Карло может быть выполнено в большом каноническом ансамбле в рамках стандартного алгоритма Метрополиса [10]. В этом случае фиксируется значение химического потенциала μ и энергий взаимодействия J_1 и J_3 , а концентрация c частиц на решетке и их распределение определяются непосредственно в ходе моделирования.

В рамках данного алгоритма первоначально рассматривается произвольное распределение некоторого числа частиц по решетке, содержащей $N = L^d$ узлов (L – линейный размер решетки; d – размерность пространства, $d = 3$ в рассматриваемом случае). Затем произвольным образом выбирается узел решетки. Если этот узел занят частицей, то эта частица изымается, если же он вакантен, то частица добавляется, и определяется изменение энергии δE_N :

$$\delta E_N = \pm(J_1 s_1 + J_3 s_3 - \mu), \quad s_1 \leq z_1, \quad s_3 \leq z_3,$$

где знак «плюс» соответствует добавлению частицы, «минус» – изъятию; μ – химический потенциал системы; s_1 и s_3 – число частиц, занимающих ближайшие решеточные узлы и узлы, являющиеся соседями третьего порядка, соответственно; z_1 и z_3 – число ближайших решеточных узлов и узлов-соседей третьего порядка соответственно.

Если $\delta E_N \leq 0$, то новая конфигурация принимается, если $\delta E_N > 0$, то она принимается с вероятностью

$$W = \exp(-\beta \delta E_N), \quad \beta = (k_B T)^{-1}.$$

Для этого случайным образом генерируется число W_0 из интервала $[0; 1]$, и если $W \geq W_0$, то новая конфигурация принимается. В противном случае новая конфигурация отвергается и система возвращается в прежнее состояние. Повторение описанной процедуры n раз, где n – число частиц на решетке, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Поскольку первоначальное состояние моделируемой системы является произвольным и может существенно отличаться от равновесного, для перехода системы в состояние термодинамического равновесия требуется некоторое число МКШ. При определении средних значений термодинамических величин эти начальные шаги не учитываются. В частности, при моделировании решеточного флюида с SALR-потенциалом на кубической решетке использовалась система, содержащая 13 824 (24^3) решеточных узлов в сочетании с периодическими граничными условиями. Полная длина процедуры моделирования состояла из 70 000 МКШ. При этом первые 20 000 МКШ отводились на процесс эквilibризации и не учитывались при дальнейшем усреднении.

По аналогии с работами [6–9] принималось, что $J_1 = -J$ и $J_3 = 3J$, где J – энергетический параметр, определяющий интенсивность взаимодействий в системе. При этом в силу геометрии рассматриваемой решеточной системы $z_1 = 6$ и $z_3 = 8$.

Параметр порядка модели

Предварительное моделирование на решетке, содержащей 1728 (12^3) решеточных узлов, показало, что при достаточно низких температурах и, соответственно, высоких значениях параметра взаимодействия $\frac{J}{k_B T}$, где T – абсолютная температура модели, в системе образуется упорядоченная фаза, вид которой представлен на рис. 1.

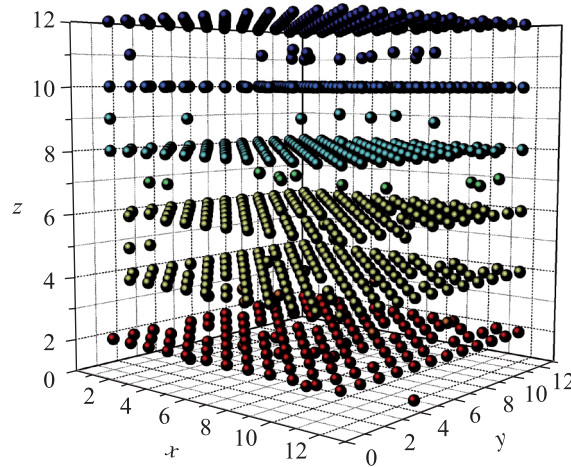


Рис. 1. Упорядоченная фаза решеточного флюида с притяжением ближайших соседей и отталкиванием третьих на простой кубической решетке при $\mu = 9J$ ($c = 0,5$) и $\frac{J}{k_B T} = 0,25$

Fig. 1. The ordered phase of lattice fluid with attractive interaction between nearest neighbors and repulsive interaction between next-next-nearest neighbors on simple cubic lattice at $\mu = 9J$ ($c = 0.5$) and $\frac{J}{k_B T} = 0.25$

Для описания упорядоченной фазы может быть предложено разбиение исходной кубической решетки на систему восьми идентичных кубических подрешеток с постоянной $2a$, где a – решеточная постоянная исходной решетки. Также можно отметить, что при таком разбиении каждый узел элементарной ячейки исходной решетки принадлежит отдельной подрешетке.

В случае полной упорядоченности системы при концентрации решеточного флюида, равной 0,5, четыре подрешетки оказываются полностью заполненными (p -подрешетки) и четыре – полностью вакантными (v -подрешетки). Это позволяет определить параметр порядка системы δc в ходе моделирования как полуразность максимальной (c_p^{\max}) и минимальной (c_v^{\min}) концентраций на подрешетках:

$$\delta c = \frac{c_p^{\max} - c_v^{\min}}{2}.$$

Введенный параметр порядка характеризует степень упорядоченности системы и обращается в нуль в неупорядоченном состоянии. Средняя концентрация c частиц на решетке и концентрации c_p и c_v частиц на p - и v -подрешетках соответственно связаны друг с другом соотношениями

$$\begin{aligned}
 c_p &= c_1^p = c + \delta c, \quad c_0^p = 1 - c_1^p = 1 - c - \delta c, \\
 c_v &= c_1^v = c - \delta c, \quad c_0^v = 1 - c_1^v = 1 - c + \delta c, \\
 c &= c_1 = \frac{n}{N} = \frac{c_1^p + c_1^v}{2}, \quad c_0 = 1 - c.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Здесь индексы 1 и 0 относятся к частицам и вакансиям соответственно.

Моделирование методом Монте-Карло показало, что при химическом потенциале $\mu = 9J$ (соответствует средней концентрации $c = 0,5$) параметр порядка является возрастающей функцией безразмерного параметра взаимодействия (рис. 2).

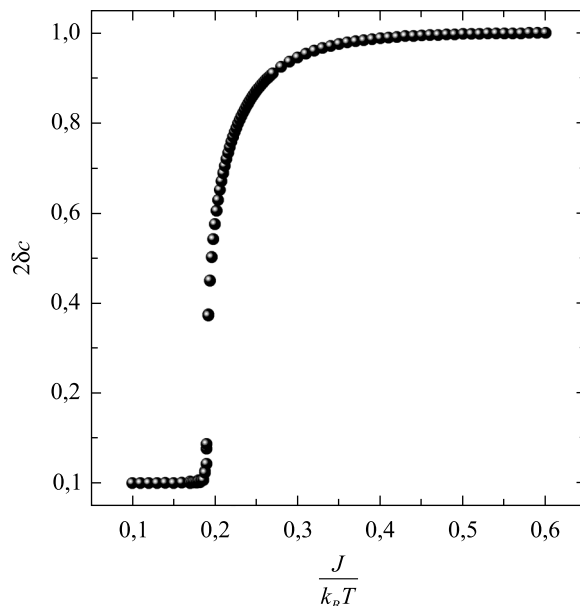


Рис. 2. Зависимость параметра порядка от параметра взаимодействия при $\mu = 9J$

Fig. 2. The order parameter versus the interaction parameter at $\mu = 9J$

Резкое возрастание параметра порядка соответствует фазовому переходу порядок – беспорядок, который является фазовым переходом второго рода и подобен фазовому переходу в системах с отталкиванием ближайших соседей [11–13]. В этом случае величина $\frac{J}{k_B T_c} = 0,186$ может быть интерпретирована как критический параметр системы.

Также можно отметить, что в отличие от аналогичной системы на плоской квадратной решетке, рассмотренной в [9], рост параметра является более плавным.

Введенный описанным выше образом параметр порядка модели может использоваться для локализации точек фазовых переходов и построения ее фазовой диаграммы.

Квазихимическое приближение

Свободная энергия F рассматриваемой системы может быть представлена как сумма свободной энергии $F^{(r)}$ подобной ей базисной системы и диаграммной части $F^{(d)}$ свободной энергии [12–14]:

$$F = F^{(r)} + F^{(d)}.$$

Базисная решеточная система определяется средними потенциалами $\Phi_j^\beta(n_i^\alpha)$, описывающими взаимодействие частицы ($n_i^\alpha = 1$) или вакансии ($n_i^\alpha = 0$), находящейся в узле i на подрешетке α , с узлом j на подрешетке β . Поскольку преобразование (1) является тождественным, свободная энергия системы не зависит от выбора средних потенциалов. Это позволяет определить средние потенциалы из принципа минимальной восприимчивости [15]:

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_i^\alpha} = 0.$$

Очевидно, что свободная энергия является функцией концентраций частиц на подрешетках либо функцией средней концентрации c частиц на всей решетке и параметра порядка δc . В свою очередь, параметр порядка может быть определен из условия минимальности свободной энергии системы:

$$\frac{\partial F}{\partial \delta c} = 0,$$

которое эквивалентно условию равенства химических потенциалов на всех подрешетках.

В качестве первого приближения при вычислении свободной энергии может быть рассмотрено КХП, при котором в диаграммной части свободной энергии учитывается вклад только двухвершинных графов, т. е.

$$F = \frac{k_B T}{2} \sum_{\alpha=p} \sum_{i=0}^v c_i^\alpha \left(\ln c_i^\alpha - \sum_k z_k \ln X_i^{\alpha(k)} \right) - \\ - \frac{k_B T}{2} \sum_k \frac{z_k}{2} \sum_{\alpha, \beta=p} \sum_{i, j=0}^v c_i^\alpha c_j^\beta \left(\frac{W_{ij}^{(k)}}{X_i^{\alpha(k)} X_j^{\beta(k)}} - 1 \right),$$

где z_k – k -е координационное число, т. е. число узлов, являющихся соседями k -го порядка для выделенного узла решетки заданного типа (в случае простой кубической решетки $z_1 = 6$, $z_2 = z_3 = 8$ и т. д.); $W_{ij}^{(k)} = \exp(-J_k n_i^\alpha n_j^\beta)$, $J_2 = J_k = 0$ для $k \geq 4$;

$$X_{n_i^\alpha}^{\alpha(k)} = \exp(-\beta \varphi^{(k)}(n_i^\alpha)).$$

В рамках этого приближения диаграммная часть свободной энергии равна нулю, и средние потенциалы для ближайших соседей не зависят от подрешеточной структуры. Это позволяет записать свободную энергию в виде

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

где

$$X_0 = \sqrt{c_0 + \frac{c_1}{\eta}}; \quad X_1 = \eta X_0,$$

здесь

$$\eta = -\frac{c_1 - c_0}{2c_0} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0}{2c_0} \right)^2 + \frac{c_1}{c_0} W}, \quad W = \exp\left(-\frac{J_1}{k_B T}\right);$$

$$Z_0^v Z_0^p = c_0^v + \frac{c_1^v}{\xi_v} = c_0^p + \frac{c_1^p}{\xi_p};$$

$$\xi_{p(v)} = -\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega \delta c}{2(c_0 \mp \delta c)} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega \delta c}{2(c_0 \mp \delta c)} \right)^2 + \frac{c_1 \pm \delta c}{c_0 \mp \delta c} \Omega}, \quad \Omega = \exp\left(-\frac{J_3}{k_B T}\right).$$

Все термодинамические характеристики исследуемой системы могут быть определены на основе выражения (2) для свободной энергии. В частности, химический потенциал μ , термодинамический фактор χ_T и корреляционные функции $g_k(1; 1)$ заполнения частицами двух ближайших узлов ($k = 1$) и узлов-соседей порядка k определяются соотношениями

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c} \right)_T,$$

$$\chi_T = \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \ln c}, \quad (3)$$

$$g_k(1; 1) = \frac{2}{z_k c^2} \left(\frac{\partial F}{\partial J_k} \right)_T. \quad (4)$$

Фазовая диаграмма модели

Наиболее важной структурной характеристикой, описывающей упорядоченное состояние системы, является параметр порядка. На рис. 3 представлена зависимость этого параметра от концентрации.

Введенный параметр порядка может быть использован для построения фазовой диаграммы модели (рис. 4). Отметим, что в отличие от аналогичной системы на плоской квадратной решетке [9] результаты КХП и моделирования методом Монте-Карло достаточно близкие. В частности, как уже было отмечено выше, критический параметр модели, определенный в ходе моделирования методом Монте-Карло, оказался равным 0,186, в то же время развитие КХП дает для этой величины значение 0,192. Таким образом, данные величины отличаются всего на 3 %, тогда как для плоских решеток отличие достигает 30 %.

Необходимо также заметить, что фазовые диаграммы модели на квадратной и кубической решетках оказываются существенно более простыми по сравнению с аналогичным решеточным флюидом на треугольной решетке [7]. По всей видимости, это объясняется тем, что и квадратная, и кубическая решетки являются слабоупакованными в отличие от плотноупакованной треугольной решетки.

Равновесные свойства модели

Изотермы химического потенциала представлены на рис. 5. Упорядоченная фаза в исследуемой системе существует при температуре ниже критической (βJ равно 0,20; 0,30; 0,40 и 0,50), где наблюдаются участки с резким увеличением химического потенциала с ростом концентрации частиц.

Разрывы на представленных на рис. 6 кривых (зависимости от концентрации производной по концентрации химического потенциала (или второй производной термодинамического потенциала Гиббса), или термодинамического фактора (3)) указывают на наличие фазового перехода второго рода. Высокие и резкие пики на данных кривых при $c = 0,5$ и температурах, меньших критической, соответствуют наиболее упорядоченным состояниям системы.

Термодинамический фактор является величиной, обратной величине флуктуаций концентрации частиц на решетке. После перехода от неупорядоченного состояния системы к упорядоченному флуктуации систематически снижаются до тех пор, пока не будет достигнута концентрация 0,5, при которой возможно наибольшее упорядочение системы. Физически это отражается подавлением флуктуаций в упорядоченном состоянии.

В рамках КХП химический потенциал и термодинамический фактор могут быть определены путем дифференцирования выражения (2). Однако такой подход неприменим для данных, полученных при моделировании методом Монте-Карло. В последнем случае термодинамический фактор вычислялся как величина, обратная среднеквадратичным флуктуациям числа частиц в системе, т. е.

$$\chi_T = \frac{\langle n \rangle}{\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle}.$$

Следует отметить, что термодинамический фактор χ_T играет важную роль при описании транспортных процессов в решеточных системах [16].

Локальное упорядочивание в исследуемой системе может быть описано с помощью корреляционных функций (4). Эти функции являются более информативными объектами, чем обычные функции распределения, поскольку описывают отклонения короткодействующих корреляций во взаимодействующих системах от таковых в случае невзаимодействующих (ленгмюровских) решеточных газов, в которых они равны единице. Корреляционные функции для ближайших и третьих соседей представлены на рис. 7 и 8 соответственно.

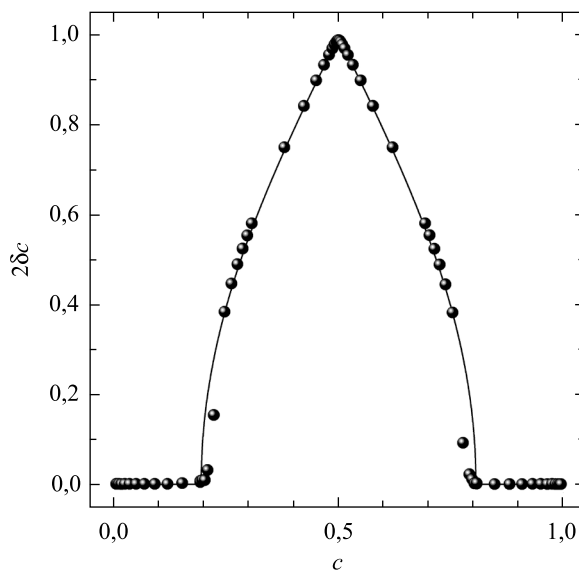


Рис. 3. Зависимость параметра порядка от концентрации при $\beta J = 0,4$.

Сплошной линией представлены результаты КХП, точками – данные моделирования методом Монте-Карло

Fig. 3. The order parameter versus concentration at $\beta J = 0.4$.

The solid line represents the QChA results, the full circles are the Monte Carlo simulation data

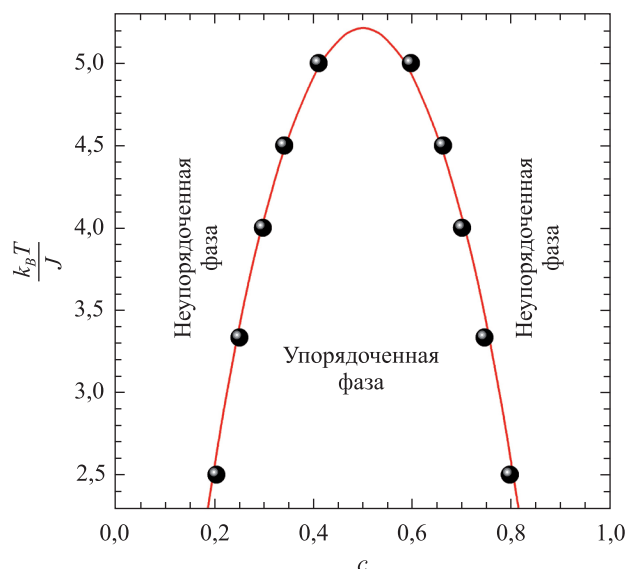


Рис. 4. Фазовая диаграмма решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на простой кубической решетке.

Сплошной линией представлены результаты КХП, точками – данные моделирования методом Монте-Карло

Fig. 4. The order-disorder phase transition curves of lattice fluid with attractive interaction between nearest neighbors and repulsive interaction between next-next-nearest neighbors on simple cubic lattice.

The solid line represents the QChA results, the full circles are the Monte Carlo simulation data

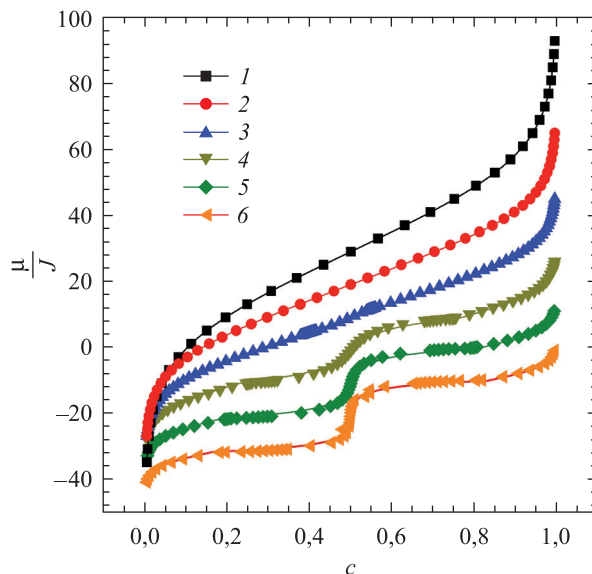


Рис. 5. Зависимость от концентрации химического потенциала системы (в единицах параметра J) при $\beta J = 0,10$ (кривая 1); $\beta J = 0,15$ (2); $\beta J = 0,20$ (3); $\beta J = 0,30$ (4); $\beta J = 0,40$ (5) и $\beta J = 0,50$ (6). Сплошной линией представлены результаты КХП, точками – данные моделирования методом Монте-Карло. Для большей наглядности каждая группа кривых смещена на 10 единиц вниз относительно предыдущей.

Положение несмещенной кривой 3 характеризуется значением $\frac{\mu}{J} = 9$ при $c = 0,5$, которое является общим для всех температур.

Таким образом, кривые 1 и 2 смещены вверх от своего исходного положения, а кривые 4, 5, 6 – вниз. Принятая нумерация кривых сохраняется на рис. 6–8

Fig. 5. The chemical potential (in units of the parameter J) versus concentration at $\beta J = 0.10$ (curves 1); $\beta J = 0.15$ (2); $\beta J = 0.20$ (3); $\beta J = 0.30$ (4); $\beta J = 0.40$ (5) and $\beta J = 0.50$ (6).

The solid lines represent the QChA results, the full circles are the Monte Carlo simulation data.

Each group of curves is shifted down by 10 units with respect to the previous one for better visibility.

The unshifted curve 3 is characterized by $\frac{\mu}{J} = 9$ at $c = 0.5$, and this point is the same for all the temperatures.

Thus, the groups of curves 1 and 2 are shifted up from their true position, while 4, 5 and 6 are shifted down.

The same curves numbers are kept in fig. 6–8

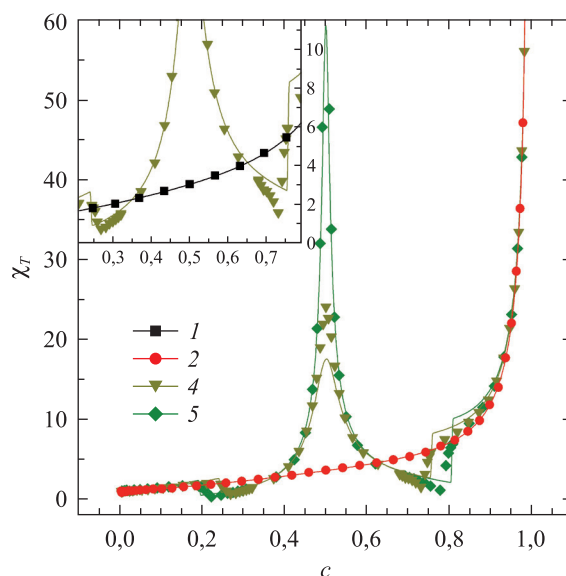


Рис. 6. Зависимость от концентрации термодинамического фактора при $\beta J = 0,10$ (кривая 1); $\beta J = 0,15$ (2); $\beta J = 0,30$ (4) и $\beta J = 0,40$ (5). Сплошной линией представлены результаты КХП, точками – данные моделирования методом Монте-Карло

Fig. 6. The thermodynamic factor versus concentration at $\beta J = 0.10$ (curves 1); $\beta J = 0.15$ (2); $\beta J = 0.30$ (4) and $\beta J = 0.40$ (5). The solid line represents the QChA results, the full circles are the Monte Carlo simulation data

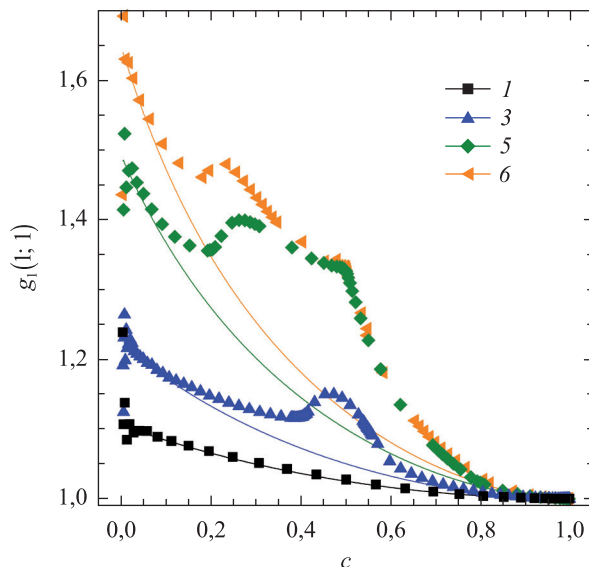


Рис. 7. Зависимость от концентрации корреляционных функций для ближайших соседей при $\beta J = 0,10$ (кривая 1); $\beta J = 0,20$ (3); $\beta J = 0,40$ (5) и $\beta J = 0,50$ (6). Сплошной линией представлены результаты КХП, точками – данные моделирования методом Монте-Карло

Fig. 7. The correlation functions for nearest neighbors versus concentration at $\beta J = 0.10$ (curves 1); $\beta J = 0.20$ (3); $\beta J = 0.40$ (5) and $\beta J = 0.50$ (6).

The solid line represents the QChA results, the full circles are the Monte Carlo simulation data

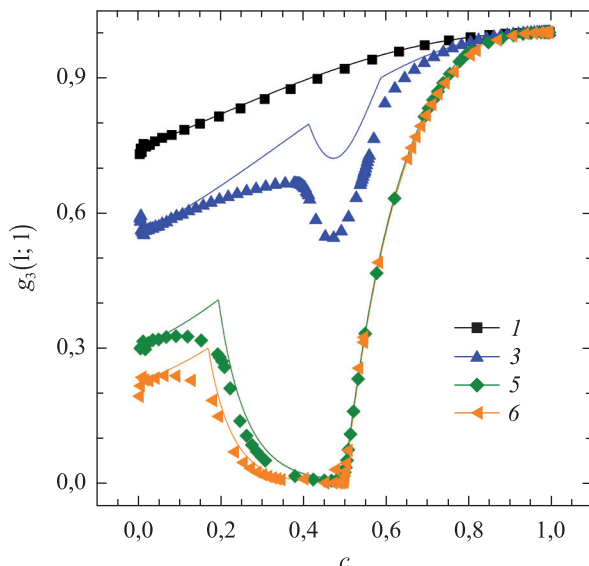


Рис. 8. Зависимость от концентрации корреляционных функций для третьих соседей при $\beta J = 0,10$ (кривая 1); $\beta J = 0,20$ (3); $\beta J = 0,40$ (5) и $\beta J = 0,50$ (6). Сплошной линией представлены результаты КХП, точками – данные моделирования методом Монте-Карло

Fig. 8. The correlation functions for the next-next-nearest neighbors versus concentration at $\beta J = 0.10$ (curves 1); $\beta J = 0.20$ (3); $\beta J = 0.40$ (5) and $\beta J = 0.50$ (6).

The solid line represents the QChA results, the full circles are the Monte Carlo simulation data

Возникающая в системе глобальная упорядоченность проявляет себя и на локальном уровне. Например, при температурах ниже критической (см. кривые 3, 5 и 6 на рис. 8) вероятность нахождения двух узлов-соседей третьего порядка, занятых частицами, становится очень низкой. Очевидно, что с ростом температуры отличия рассматриваемой системы от случая лентмюровского решеточного газа уменьшаются.

Заключение

Результаты аналитических расчетов и моделирования применительно к химическому потенциалу и термодинамическому фактору находятся в хорошем соответствии во всей области изменения термодинамических параметров, за исключением ближайших окрестностей точек фазовых переходов второго рода, в которых данные КХП обнаруживают резкие скачки на кривых термодинамического фактора.

В то же время при определении корреляционных функций результаты двух подходов удовлетворительно соответствуют друг другу лишь в неупорядоченной фазе. При этом они существенно различаются при средних концентрациях и низких температурах из-за проблем, связанных с описанием упорядоченных состояний в КХП. Наиболее значимые отличия возникают при рассмотрении корреляций в заполнении ближайших решеточных узлов.

Таким образом, разработанный аналитический подход позволяет правильно описать качественные особенности структурных свойств систем с конкурирующими взаимодействиями и может быть использован для количественной оценки термодинамических характеристик этих систем.

Библиографические ссылки

1. Stradner A, Sedgwick H, Cardinaux F, Poon WCK, Egelhaaf SU, Schurtenberger P. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids. *Nature*. 2004;432:492–495. DOI: 10.1038/Nature03109.
2. Khaldoun A, Moller P, Fall A, Wegdam G, De Leeuw B, Méheust Y, et al. Quick clay and landslides of clayey soils. *Physical Review Letters*. 2009;103(18):188301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.188301.
3. Meyra AG, Zarragoicoechea GJ, Kuz VA. Self-organization of plants in a dryland ecosystem: Symmetry breaking and critical cluster size. *Physical Review E*. 2015;91(5):052810. DOI: 10.1103/PhysRevE.91.052810.
4. Archer AJ, Pini D, Evans R, Reatto L. Model colloidal fluid with competing interactions: Bulk and interfacial properties. *Journal of Chemical Physics*. 2007;126(1):014104. DOI: 10.1063/1.2405355.
5. Pini D, Jialin G, Parola A, Reatto L. Enhanced density fluctuations in fluid systems with competing interactions. *Chemical Physics Letters*. 2000;327(3):209–215. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00763-6.
6. Pekalski J, Ciach A, Almarza NG. 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. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140:114701. DOI: 10.1063/1.4868001.
7. Almarza NG, Pekalski J, Ciach A. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140:164708. DOI: 10.1063/1.4871901.
8. Грода ЯГ, Бильданов ЭЭ, Гапанюк ДВ. Критический параметр решеточного флюида с SALR-потенциалом на плоской квадратной решетке. *Труды БГТУ. Серия 3. Физико-математические науки и информатика* [Интернет]. 2018 [процитировано 27 января 2019 г.];1(206):24–28. Доступно по: elib.belstu.by/handle/123456789/25356.
9. Groda YaG, Vikhrenko VS, di Caprio D. Equilibrium properties of the lattice system with SALR interaction potential on a square lattice: quasi-chemical approximation versus Monte Carlo simulation. *Condensed Matter Physics*. 2018;21(4):43002. DOI: 10.5488/CMP.21.43002.
10. Uebing C, Gomer RA. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. III. Repulsive nearest-neighbor and attractive next-nearest-neighbor interactions. *Journal of Chemical Physics*. 1991;95(10):7626–7652. DOI: 10.1063/1.461817.
11. Binder K, Landau DP. Phase diagrams and critical behavior in Ising square lattices with nearest- and next-nearest-neighbor interactions. *Physical Review B*. 1980;21(5):1941–1963. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.1941.
12. Groda YaG, Argyrakis P, Bokun GS, Vikhrenko VS. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction. *The European Physical Journal B*. 2003;32(4):527–535. DOI: 10.1140/epjb/e2003-00118-3.
13. Вихренко ВС, Грода ЯГ, Бокун ГС. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей [Интернет]. Минск: БГТУ; 2008 [процитировано 14 сентября 2018 г.]. 326 с. Доступно по: elib.belstu.by/handle/123456789/2716.
14. Groda YaG, Lasovsky RN, Vikhrenko VS. Equilibrium and diffusional properties of two-level lattice systems: quasichemical and diagram approximation versus Monte Carlo simulation results. *Solid State Ionics*. 2005;176(19–22):1675–1680. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.04.016.
15. Bokun GS, Groda YaG, Belov VV, Uebing C, Vikhrenko VS. The self-consistent diagram approximation for lattice systems. *European Physical Journal B*. 2000;15(2):297–304. DOI: 10.1007/s100510051128.
16. Bokun GS, Groda YaG, Uebing C, Vikhrenko VS. Statistical-mechanical description of diffusion in interacting lattice gases. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2001;296(1–2):83–105. DOI: 10.1016/S0378-4371(01)00163-7.

References

1. Stradner A, Sedgwick H, Cardinaux F, Poon WCK, Egelhaaf SU, Schurtenberger P. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids. *Nature*. 2004;432:492–495. DOI: 10.1038/Nature03109.
2. Khaldoun A, Moller P, Fall A, Wegdam G, De Leeuw B, Méheust Y, et al. Quick clay and landslides of clayey soils. *Physical Review Letters*. 2009;103(18):188301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.188301.

3. Meyra AG, Zarragoicoechea GJ, Kuz VA. Self-organization of plants in a dryland ecosystem: Symmetry breaking and critical cluster size. *Physical Review E*. 2015;91(5):052810. DOI: 10.1103/PhysRevE.91.052810.
4. Archer AJ, Pini D, Evans R, Reatto L. Model colloidal fluid with competing interactions: Bulk and interfacial properties. *Journal of Chemical Physics*. 2007;126(1):014104. DOI: 10.1063/1.2405355.
5. Pini D, Jialin G, Parola A, Reatto L. Enhanced density fluctuations in fluid systems with competing interactions. *Chemical Physics Letters*. 2000;327(3):209–215. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00763-6.
6. Pekalski J, Ciach A, Almarza NG. 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. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140:114701. DOI: 10.1063/1.4868001.
7. Almarza NG, Pekalski J, Ciach A. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140:164708. DOI: 10.1063/1.4871901.
8. Groda YaG, Bildanau EE, Gapanjuk DV. Critical parameter of the lattice fluid with SALR-potential on the simple square lattice. *Trudy BGTU. Seriya 3. Fiziko-matematicheskie nauki i informatika* [Internet]. 2018 [cited 2019 January 27];1(206):24–28. Available from: elib.belstu.by/handle/123456789/25356. Russian.
9. Groda YaG, Vikhrenko VS, di Caprio D. Equilibrium properties of the lattice system with SALR interaction potential on a square lattice: quasi-chemical approximation versus Monte Carlo simulation. *Condensed Matter Physics*. 2018;21(4):43002. DOI: 10.5488/CMP.21.43002.
10. Uebing C, Gomer RA. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. III. Repulsive nearest-neighbor and attractive next-nearest-neighbor interactions. *Journal of Chemical Physics*. 1991;95(10):7626–7652. DOI: 10.1063/1.461817.
11. Binder K, Landau DP. Phase diagrams and critical behavior in Ising square lattices with nearest- and next-nearest-neighbor interactions. *Physical Review B*. 1980;21(5):1941–1963. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.1941.
12. Groda YaG, Argyrakis P, Bokun GS, Vikhrenko VS. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction. *The European Physical Journal B*. 2003;32(4):527–535. DOI: 10.1140/epjb/e2003-00118-3.
13. Vikhrenko VS, Groda YaG, Bokun GS. Ravnovesnye i diffuzionnye kharakteristiki interkalyatsionnykh sistem na osnove reshetochnykh modelei [Internet]. Minsk: Belarusian State Technological University; 2008 [cited 2018 September 14]. 326 p. Available from: elib.belstu.by/handle/123456789/2716. Russian.
14. Groda YaG, Lasovsky RN, Vikhrenko VS. Equilibrium and diffusional properties of two-level lattice systems: quasichemical and diagram approximation versus Monte Carlo simulation results. *Solid State Ionics*. 2005;176(19–22):1675–1680. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.04.016.
15. Bokun GS, Groda YaG, Belov VV, Uebing C, Vikhrenko VS. The self-consistent diagram approximation for lattice systems. *European Physical Journal B*. 2000;15(2):297–304. DOI: 10.1007/s100510051128.
16. Bokun GS, Groda YaG, Uebing C, Vikhrenko VS. Statistical-mechanical description of diffusion in interacting lattice gases. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2001;296(1–2):83–105. DOI: 10.1016/S0378-4371(01)00163-7.

Статья поступила в редакцию 05.03.2019.
Received by editorial board 05.03.2019.