

КИНЕТИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ В РЕШЕТОЧНОМ ФЛЮИДЕ С КОНКУРИРУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ НА ПРОСТОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Грода Я. Г., Ласовский Р. Н., Бильданов Э. Э.

УО «Белорусский государственный технологический университет», Минск

Введение. Процессы самоорганизации и самосборки могут проходить в широком спектре природных систем. К их числу относятся, например, растворы белковых молекул [1], глины и почвенные суспензии [2], экосистемы [3] и т. д. Общим свойством отмеченных систем является тот факт, что характер взаимодействия между их структурными элементами зависит сложным образом от расстояния. При этом имеется ввиду зависимость не только интенсивности взаимодействия, а в первую очередь характера этого взаимодействия. Отдельные структурные элементы могут притягиваться на близких расстояниях за счет, например, ван-дер-ваальсовского притяжения, а на более далеком отталкиваться за счет электростатических сил (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.

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, позволяют получить описание большого числа общих свойств таких систем.

В рамках решеточных моделей были исследованы равновесные свойства решеточных флюидов с притяжением ближайших и отталкиванием более далеких соседей на треугольной [6–8], квадратной [9, 10] и простой кубической решетках [11]. Для определения их термодинамических и структурных параметров было развито обобщенное квазихимическое приближение, которое продемонстрировало высокую точность получаемых с его помощью результатов. В дальнейшем было показано, что на основе информации о равновесных параметрах моделей могут быть получены адекватные оценки их транспортных характеристик [12].

В настоящей работе будет рассмотрен процесс диффузии в решеточном флюиде с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на простой кубической решетке.

Модель решеточного флюида с SALR–потенциалом. Рассматриваемая модель представляет собой решеточный флюид, состоящий из n частиц на простой кубической решетке, содержащей N решеточных узлов. Каждый из данных решеточных узлов может находиться в одном из двух состояний – быть занятым частицей либо быть вакантным. Занятие решеточного узла более чем одной частицей считается невозможным.

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 положим, что $J_1 < 0$, а $J_3 > 0$, что соответствует притяжению ближайших соседей и отталкиванию третьих. Примем, что $J_1 = -J$ и $J_3 = J^*J$, где $J^* = 3$. При этом в силу геометрии рассматриваемой системы $z_1 = 6$ и $z_3 = 8$, где z_k – k -е координационное число, т. е. число узлов-соседей k -го порядка к каждому решеточному узлу.

Равновесные свойства описанной системы были подробно исследованы в работе [11]. В частности, было установлено, что при выбранных значениях параметра J^* и параметре взаимодействия $J/k_B T$ превышающем 0,186, где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, в системе возникает упорядоченная фаза, представляющая собой чередование преимущественно заполненных и преимущественно вакантных решеточных слоев. Это позволяет определить указанное значение параметра взаимодействия как критическую температуру системы следующим соотношением

$$\frac{J}{k_B T_c} = 0,186. \quad (1)$$

Типичный вид возникающей упорядоченной фазы представлен на рисунке 1.

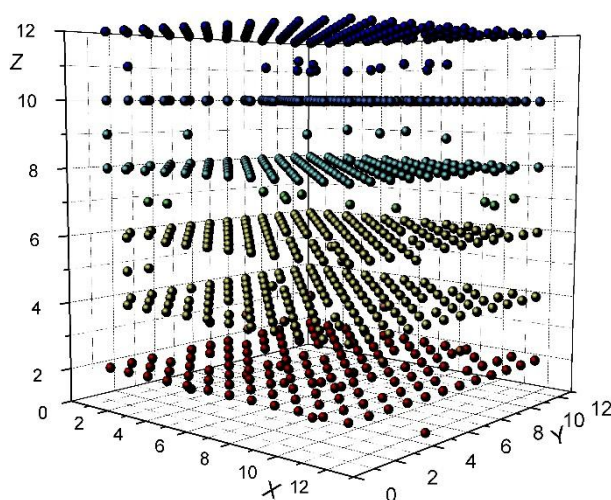


Рис. 1. Упорядоченная фаза решеточного флюида с притяжением ближайших соседей и отталкиванием третьих на простой кубической решетке при $c = 0,5$ и $J/k_B T = 0,25$

Алгоритм моделирования. Как правило, моделирование транспортных процессов в решеточном флюиде выполняется в каноническом ансамбле, т. е. при фиксированном числе частиц. Алгоритм такого моделирования для случая SALR–системы подробно описан в работе [12] применительно к модели решеточного флюида на квадратной решетке.

Несмотря на относительную геометрическую схожесть двух указанных систем, моделирование процесса миграции частиц в кубической решетке имеет ряд важных особенностей. В частности, применение описанного в [12] алгоритма моделирования диффузионного процесса в каноническом ансамбле приводит к тому, что при температурах ниже критической переход системы из произвольного начального состояния в равновесное упорядоченное состояние происходит чрезвычайно медленно. Вместе с тем вид этого упорядоченного состояния (см. рисунок 1), может оказывать существенное влияние на движение примесных частиц по решеточным узлам.

Для ускорения перехода системы в равновесное состояние может быть предложен алгоритм моделирования, сочетающий в себе моделирование системы в большом каноническом и каноническом ансамбле. В рамках данного подхода на первом этапе задается химический потенциал моделируемой системы, а число частиц в ней считается переменным и определяется в ходе симуляции. Фактически, на данном этапе производится описанное в [11] моделирование равновесных свойств исследуемой системы.

После перехода системы в равновесное состояние число частиц в ней фиксируется, после чего выполняется моделирование диффузионного процесса, протекающего в системе в соответствии с алгоритмом, описанным в работе [12]. Применение такого двухступенчатого алгоритма позволяет кардинально сократить время моделирования.

Моделируемая решетка содержит 1728 (12^3) решеточных узлов. Для устранения влияния размеров моделируемой системы на получаемые результаты используются периодические граничные условия.

Как и в случае плоских систем, величинами, непосредственно определяемыми в процессе моделирования, являются зависимости от времени среднего квадрата смещения центра масс системы частиц и среднего квадрата смещения отдельной частицы.

Аналитическая оценка кинетического коэффициента диффузии. Ранее в работе [13] была предложена общая теория транспортных процессов в решеточных системах. В частности, было установлено, что при рассмотрении модели решеточного флюида, в котором разрешены переходы частиц только в пределах первой координационной сферы, и в пренебрежении влияния эффектов памяти для оценки кинетического коэффициента диффузии может быть использовано соотношение Жданова [14]. С его помощью кинетический коэффициент диффузии исследуемой системы D_J может быть определен через коэффициент диффузии невзаимодействующего (ленгмюровского) решеточного газа D_0 и равновесные характеристики модели

$$D_J = D_0 \frac{\exp[\beta\mu]}{c} F(0;0), \quad (2)$$

где μ , c и $F(0;0)$ – равновесные значения химического потенциала, концентрации частиц и вероятности двум ближайшим решеточным узлам быть вакантными, соответственно.

В свою очередь коэффициент диффузии ленгмюровского решеточного газа не зависит от концентрации частиц и определяется простым соотношением [15]:

$$D_0 = \frac{z_1 w a^2}{2d}, \quad (3)$$

где z_1 – число ближайших соседних узлов ($z_1 = 6$); w – вероятность прыжка частицы в свободный соседний узел; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); d – размерность пространства ($d = 3$).

Входящие в соотношение (2) равновесные характеристики модели могут быть определены, например, в рамках квазихимического приближения (КХП) [11].

Таким образом, сочетание соотношения Жданова и квазихимического приближения дает возможность оценить кинетический коэффициент диффузии, а полученные с его помощью результаты будут сопоставлены с результатами прямого моделирования диффузионных процессов в решеточных системах.

Кинетический коэффициент диффузии. Проведенное моделирование показало, что зависимости от времени измеренного в шагах МК–алгоритма среднего квадрата смещения центра масс системы частиц и среднего квадрата смещения отдельной частицы являются с высокой степенью точности линейными. Соответственно их аппроксимация аналитической линейной функцией позволяет определить кинетический коэффициент диффузии и коэффициент самодиффузии. Зависимость кинетического коэффициента диффузии от концентрации примесных частиц представлены на рисунке 2.

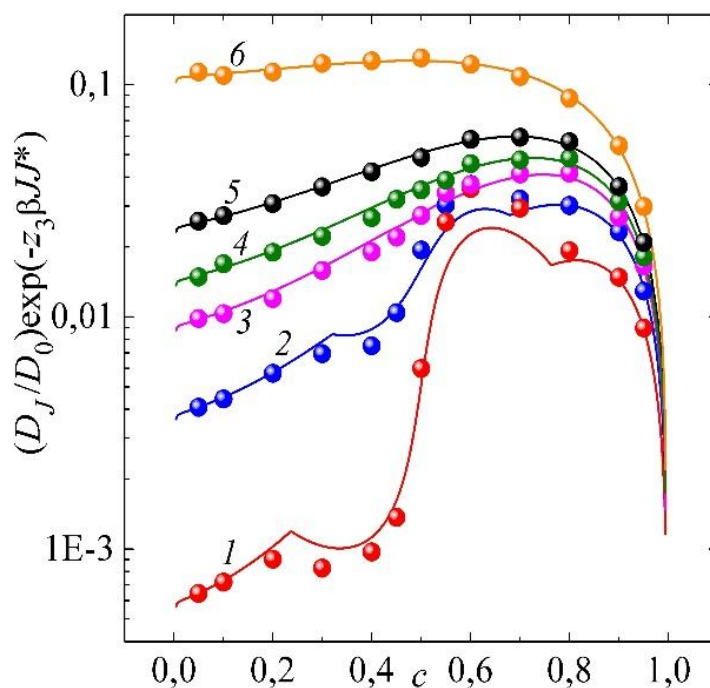


Рис. 2. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида на простой кубической решетке при $\beta J = 0,31$ (кривая 1); 0,2325 (2); 0,1958 (3); 0,1771 (4); 0,155 (5) и 0,093 (6). Линиями представлены результаты аналитических расчетов, точками – данные моделирования

На рисунке 2 также проводится сопоставление данных моделирования с результатами аналитических оценок кинетического коэффициента диффузии в соответствии с соотношением Жданова (2) в сочетании с обобщенным квазихимическим приближением, использованным для определения равновесных характеристик системы.

Проведенное сопоставление результатов показало, что, как и в случае решеточного флюида на квадратной решетке, соотношение Жданова позволят получать адекватные оценки для кинетического коэффициента диффузии во всей области изменения термодинамических параметров за исключением области существования в системе упорядоченной фазы.

Также анализ полученных зависимостей выявил одну важную особенность диффузионных характеристик пространственной системы, которая отсутствует у ее двумерного аналога: при концентрациях примесных частиц равных 0,6 и 0,7 величины коэффициентов диффузии, определенные при моделировании для температур $0,6T_c$, $0,8T_c$, $0,95T_c$ и $1,05T_c$, являются очень близкими друг к другу. Указанное обстоятельство позволяет ожидать, что зависимость коэффициентов диффузии от обратной температуры будет отличаться от линейной.

Энергия активации кинетической диффузии. На рисунке 3 представлена зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры. В качестве примера на рисунке представлены данные, соответствующие концентрации примесных частиц равной 0,1, 0,3, 0,5 и 0,8.

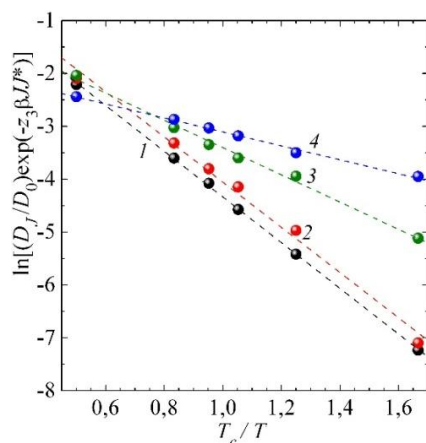


Рис. 3. Зависимость от обратной температуры кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида при $c = 0,1$ (кривая 1); $0,3$ (2); $0,5$ (3) и $0,8$ (4). Точками представлены результаты МК-моделирования, пунктирными линиями – результаты их линейной аппроксимации

Для всех представленных вариантов, а также для концентраций $0,05$, $0,2$, $0,4$, $0,9$ и $0,95$, данная зависимость является практически строго линейной. Последнее обстоятельство позволяет легко определить энергию активации кинетической диффузии с помощью линейной аппроксимации данных моделирования. Полученная описанным образом зависимость энергии активации от концентрации примесных частиц представлена на рисунке 4. В то же время зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры при концентрациях $0,6$ и $0,7$ имеет ярко выраженный нелинейный характер.

Полученный результат может быть интерпретирован как зависимость от температуры энергии активации, которая имеет место при указанных концентрациях примесных частиц. При этом анализ данных моделирования показывает, что при температурах ниже критической энергия активации становится значительно ниже, чем при высоких температурах.

Указанное поведение энергии активации обусловлено характером упорядоченной фазы, которая образуется в рассматриваемой решеточной системе. Как отмечалось выше, данная упорядоченная фаза представляет собой чередование заполненных и вакантных решеточных слоев.

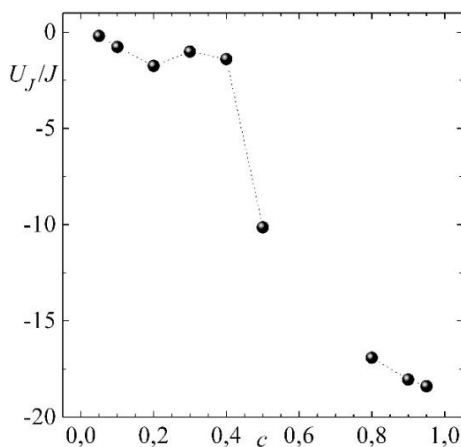


Рис. 4. Зависимость энергии активации кинетической диффузии от концентрации

Поскольку рассматриваемые концентрации превышают 0,5, то преимущественно заполненные решеточные слои заполнены практически полностью. В то же время между такими слоями находится заметное количество примесных частиц, которые не могут быть размещены на них. Каждая из этих частиц имеет около 8 соседей третьего порядка, находящихся выше и ниже ее. При этом взаимодействие между соседями третьего порядка имеет в рамках выбранной модели характер отталкивания, т. е. приводит к снижению энергетического барьера, который необходимо преодолеть частице для перехода в соседний узел в преимущественно вакантном слое. Это проявляется в снижении эффективной энергии активации и повышении кинетического коэффициента диффузии, которое можно видеть на рисунке 2.

Заключение. Выполненное моделирование диффузионных процессов в системах с конкурирующими взаимодействиями показывает, что транспортные свойства решеточного флюида с SALR-потенциалом межчастичного взаимодействия в целом соответствуют свойствам решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей. Наиболее характерной их особенностью является резкое падение коэффициента диффузии при температурах ниже критической в области средних концентраций, т. е. в той области термодинамических параметров, где система находится в макроскопически упорядоченной фазе.

В данной упорядоченной фазе при концентрации ниже 0,5, частицы преимущественно заполненных подрешеток фактически не имеют соседей третьего порядка и имеют по два ближайших соседа каждая. Характер межчастичных взаимодействий приводит к тому, что при этом расположении частиц потенциальный барьер, который должна преодолеть частица, является максимально высоким, что и приводит к снижению коэффициентов диффузии.

Вместе с этим необходимо учитывать, что после прыжка частица из преимущественно заполненной подрешетки попадает в преимущественно вакантную, где приобретает, в случае флюида на простой кубической решетке, 8 соседей третьего порядка. Вследствие отталкивания между частицами-соседями третьего порядка ($J_3 > 0$) она в течение короткого времени возвращается на свое предыдущее место, и в результате никакого перераспределения плотности не происходит. Но иногда рассматриваемая частица после первого прыжка все же вынуждает совершить прыжок одну из соседних частиц, который и приводит к диффузионному процессу. Таким образом, результирующий прыжок оказывается обусловленным предысторией, и эффекты памяти проявляются в диффузионном процессе.

Именно влияние эффектов памяти на диффузионный процесс и приводит к тому, что соотношение Жданова (2) демонстрирует отклонение от данных моделирования при определении кинетического коэффициента диффузии.

Исследования выполнены при грантовой поддержке Министерства образования Беларуси, научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN).

ЛИТЕРАТУРА

1. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids / A. Stradner [et al.] // Nature. – 2004. – Vol 432. – P. 492–495.
2. Quick clay and landslides of clayey soils / A. Khaldoun [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 103. – art. no. 188301 (4 p.).
3. Meyra, A. G. Self-organization of plants in a dryland ecosystem: Symmetry breaking and critical cluster size / A. G. Meyra, G. J. Zarragoicoechea, V. A. Kuz // Phys. Rev. E. – 2015. – Vol. 91. – art. no. 052810 (8 p.).

4. Model colloidal fluid with competing interactions: Bulk and interfacial properties / A. J. Archer [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 126. – art. no. 014104 (14 p.).
5. Enhanced density fluctuations in fluid systems with competing interactions / D. Pini [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 327. – P. 209–215.
6. Pekalski, J. 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 / J. Pekalski, A. Ciach, N. G. Almarza // *J. Chem. Phys.* – 2014. Vol. 140. – art. no. 114701 (11 p.).
7. Almarza, N. G. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation / N. G. Almarza, J. Pekalski, A. Ciach // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140. – art. no. 164708 (12 p.).
8. Грода, Я. Г., Гришина В. С., Цях А., Вихренко В. С. Фазовая диаграмма решеточного флюида с SRLA–потенциалом на плоской треугольной решетке / Я. Г. Грода, В. С. Гришина, А. Цях, В. С. Вихренко // *Журнал БГУ. Физика.* – 2019. – № 3. – С. 81–91.
9. Groda, Ya. G., Vikhrenko V. S., di Caprio D. Equilibrium properties of the lattice system with SALR interaction potential on a square lattice: quasi-chemical approximation versus Monte Carlo simulation / Ya. G. Groda, V. S. Vikhrenko, D. di Caprio // *Cond. Matt. Phys.* – 2018. – Vol. 21, no. 4. – art. no. 43002 (10 p.).
10. Groda, Ya.G. The lattice fluid with the competing interactions on the square lattice / Ya.G. Groda, A. Ciach // *Nonlinear Dynamics and Applications* – 2020. – Vol. 26. – P. 76–88.
11. Грода, Я. Г. Решеточный флюид с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на простой кубической решетке / Я. Г. Грода, В. С. Вихренко, Д. ди Каприо // *Журнал БГУ. Физика.* – 2019. – № 2. – С. 84–95.
12. Грода, Я. Г. Транспортные свойства решеточного флюида с SALR–потенциалом на плоской квадратной решетке / Я. Г. Грода, Р. Н. Ласовский // *Журнал БГУ. Физика.* – 2020. – в печати.
13. Statistical–mechanical description of diffusion in interacting lattice gases / G. S. Bokun [et al.] // *Physica A.* – 2001. – Vol. 296, no. 1–2. – P. 83–105.
14. Zhdanov, V. P. General Equation for description of surface diffusion in the framework of the lattice gas model / V. P. Zhdanov // *Surf. Sci.* – 1985. – vol. 149. – L13–L17.
15. Kutner R. Chemical diffusion in the lattice gas of non-interacting particles // *Phys. Lett. A.* – 1981. – Vol. 81, no. 4. – P. 239–240.

Поступила: 19.01.2022