

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С SRLA-ПОТЕНЦИАЛОМ НА ПЛОСКОЙ ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

Я. Г. ГРОДА¹⁾, В. С. ГРИШИНА¹⁾, А. ЦЯХ²⁾, В. С. ВИХРЕНКО¹⁾

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

²⁾Институт физической химии Академии наук Польши,
ул. Каспржача, 44/52, 01-224, г. Варшава, Польша

Исследован решеточный флюид с отталкиванием ближайших и притяжением третьих соседей на треугольной решетке. Установлена возможность существования в системе двух типов упорядоченных фаз. Для локализации точек фазовых переходов введен геометрический параметр порядка, основанный на разбиении исходной решетки на систему четырех одинаковых треугольных подрешеток. С его помощью определено критическое значение параметра взаимодействия и построена фазовая диаграмма системы. Исследована зависимость критического параметра модели от отношения интенсивностей конкурирующих взаимодействий. Данные моделирования химического потенциала сопоставлены с результатами квазихимического приближения. Показано, что квазихимическое приближение позволяет адекватно оценивать равновесные свойства модели в пределах области его применимости.

Ключевые слова: решеточный флюид; треугольная решетка; конкурирующие взаимодействия; SRLA-потенциал; алгоритм Монте-Карло; параметр порядка; критический параметр; фазовая диаграмма.

Благодарность. Публикация содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке научной программы Евросоюза «Horizon-2020» (проект AMD-734276-CONIN) и Министерства образования Республики Беларусь.

Образец цитирования:

Грода ЯГ, Гришина ВС, Цях А, Вихренко ВС. Фазовая диаграмма решеточного флюида с SRLA-потенциалом на плоской треугольной решетке. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2019;3:81–91. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-3-81-91>

For citation:

Groda YaG, Grishina VS, Ciach A, Vikhrenko VS. Phase diagram of the lattice fluid with SRLA-potential on the plane triangular lattice. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2019;3:81–91. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-3-81-91>

Авторы:

Ярослав Геннадьевич Грода – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры механики и конструирования факультета химической технологии и техники.

Вера Сергеевна Гришина – аспирантка кафедры механики и конструирования факультета химической технологии и техники. Научный руководитель – В. С. Вихренко.

Алина Цях – доктор наук, профессор; профессор лаборатории сложных систем и химической обработки информации.

Вячеслав Степанович Вихренко – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры механики и конструирования факультета химической технологии и техники.

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

Vera S. Grishina, postgraduate student at the department of mechanics and engineering, faculty of chemical technology and engineering.

grishina@belstu.by

Alina Ciach, doctor of science, full professor; professor at the laboratory of complex systems and chemical information processing.

aciach@ichf.edu.pl

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

PHASE DIAGRAM OF THE LATTICE FLUID WITH SRLA-POTENTIAL ON THE PLANE TRIANGULAR LATTICE

Ya. G. GRODA^a, V. S. GRISHINA^a, A. CIACH^b, V. S. VIKHRENKO^a

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

^bInstitute of Physical Chemistry PAS, 44/52 Kasprzaka Street, Warsaw 01-224, Poland

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

The lattice system with competing interactions (repulsive between nearest neighbors and attractive between next-nearest neighbors) on a triangular lattice is studied. The possibility of existence of two types of ordered phases in the system is established. The initial lattice was splitted into a system of four identical triangular sublattices to describe the ordered phases. The geometric order parameter of the system is introduced. Using the order parameter, the critical value of the interaction parameter is determined and the phase diagram of the system is constructed. The dependence of the critical parameter of the model on the ratio of intensity of competing interactions is investigated. The simulation data for the chemical potential are compared with the results of the quasichemical approximation. It is shown that the quasichemical approximation results in an adequate assessment of the equilibrium properties of the model in the range of its applicability.

Keywords: lattice fluid; triangular lattice; competing interaction; SRLA-potential; Monte Carlo simulation; order parameter; critical parameter; phase diagram.

Acknowledgements. The project has received funding from European Union's «Horizon-2020» research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 734276 and the Ministry of Education of Belarus.

Введение

В последнее время наблюдается возросший интерес к изучению систем деформируемых коллоидных частиц, химические и физические свойства которых можно настраивать путем изменения условий окружающей среды [1–4]. Ярким примером таких систем являются микрогели, состоящие из частиц, соединенных полимерной сетью, которая реагирует 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 способны самостоятельно собираться в упорядоченные структуры на границах раздела газ – жидкость и жидкость – жидкость [5–8]. Такие высокоупорядоченные массивы частиц с твердыми ядрами могут найти применение, например, для стабилизации эмульсий [1; 2; 9], при создании биосенсорных матриц и биоинтерфейсов, где требуется изготовление макроскопических по размерам регулярных структур с нанометровой точностью расположения элементов в них [10; 11].

В [12] 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 широко известных систем с SALR-взаимодействием (short range attraction long range repulsion) [13–17]. Было показано, что полученные результаты согласуются с экспериментальными данными.

Настоящая статья посвящена исследованию методами компьютерного моделирования равновесных свойств SRLA-модели решеточного флюида на треугольной решетке.

Модель и алгоритм моделирования

Изучаемая модель представляет собой решеточный флюид, состоящий из n частиц на треугольной 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 будем полагать $J_1 > 0$, $J_3 < 0$, что соответствует отталкиванию ближайших соседей и притяжению третьих.

Для удобства дальнейшего описания системы в рассмотрение могут быть введены параметр J , определяющий интенсивность взаимодействий в системе, и параметр J^* , равный отношению интенсивностей отталкивания и притяжения:

$$J_1 = J^*J, \quad J_3 = -J, \quad J^* = \left| \frac{J_1}{J_3} \right|.$$

Моделирование равновесных характеристик исследуемой решеточной системы может быть выполнено в большом каноническом ансамбле в рамках стандартного алгоритма Метрополиса [18], применение которого к системам с конкурирующими взаимодействиями подробно описано в [19–21]. По этому алгоритму в системе фиксируется значение химического потенциала μ , а концентрация частиц c и их распределение по решетке определяются непосредственно в ходе моделирования.

Система содержала 10 тыс. решеточных узлов в сочетании с периодическими граничными условиями. Полная длина процедуры моделирования состояла из 70 тыс. шагов алгоритма Монте-Карло (МК) [19–21], из которых первые 20 тыс. шагов отводились на процесс перехода в равновесное состояние, так называемую эквилибризацию системы. Необходимость указанной эквилибризации вызвана тем, что исходное распределение частиц по решетке выбиралось произвольным и могло существенно отличаться от равновесного.

Также следует отметить, что, в отличие от решеточных флюидов на квадратной [19; 20] и простой кубической [21] решетках, при определении координат узлов треугольной решетки более предпочтительным является использование неортогонального базиса, угол между координатными осями которого равен $\frac{\pi}{3}$, поскольку такой базис наилучшим образом отражает симметрию моделируемой системы.

Основные энергетические состояния и параметр порядка модели

Моделирование основных энергетических состояний описанной выше системы показало, что в зависимости от заданного значения химического потенциала она может находиться в одном из состояний, представленных на рис. 1.

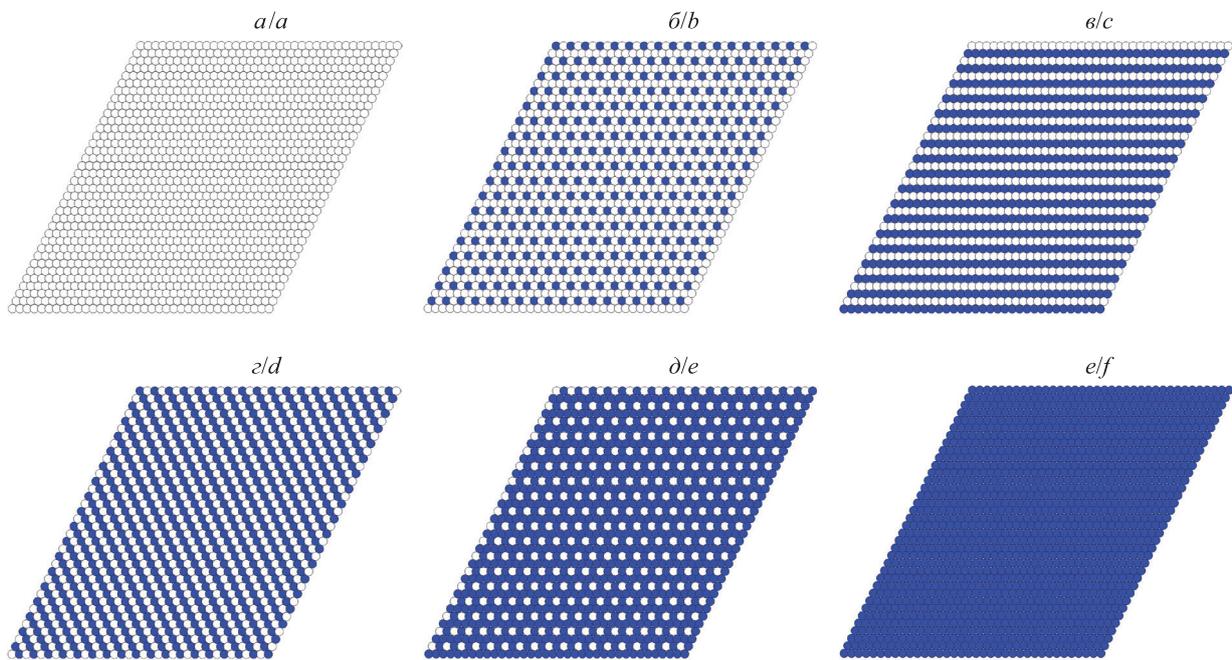


Рис. 1. Основные энергетические состояния модели при различных значениях химического потенциала μ :
 $c = 0$ (вакуум) (а); $c = 0,25$ (б); $c = 0,50$ (в, г); $c = 0,75$ (д); $c = 1,00$ (е)

Fig. 1. Ground state of the model at different values of the chemical potential μ :
 $c = 0$ (vacuum) (a); $c = 0.25$ (b); $c = 0.50$ (c, d); $c = 0.75$ (e); $c = 1.00$ (f)

Необходимо отметить, что при компьютерном моделировании основного энергетического состояния фактически рассматриваются экстремально низкие температуры, тогда как для ускорения перехода системы в равновесное состояние и, как следствие, экономии времени моделирования целесообразным является использование алгоритма отжига [22; 23]. В рамках данного подхода моделирование начинается при достаточно высокой температуре, и на каждом шаге эта температура понижается на некоторую малую величину. В частности, представленные на рис. 1 результаты получены для случая, когда моделирование основного энергетического состояния начиналось при безразмерном параметре взаимодействия $\beta J = 1,5$. Здесь

$$\beta = (k_B T)^{-1},$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – температура. Полная длина процедуры моделирования составляла $5 \cdot 10^6$ шагов алгоритма МК, при этом на каждом 100-м шаге параметр взаимодействия увеличивался на 0,01997, что эквивалентно понижению температуры. В конечном итоге это приводило к параметру взаимодействия $\beta J = 1000$.

Анализ полученных результатов показал, что нулевая концентрация ($c = 0$, вакуум) (см. рис. 1, а) соответствует значениям химического потенциала $\frac{\mu}{J} < -3$. В свою очередь, упорядоченная фаза существует: для $c = 0,25$ (см. рис. 1, б) при $-3 < \frac{\mu}{J} < -3 + 2J^*$, для $c = 0,50$ (см. рис. 1, в, г) при $-3 + 2J^* < \frac{\mu}{J} < -3 + 4J^*$, для $c = 0,75$ (см. рис. 1, д) при $-3 + 4J^* < \frac{\mu}{J} < -3 + 6J^*$. И наконец, решетка оказывается полностью заполненной частицами при $\frac{\mu}{J} > -3 + 6J^*$. Графически области существования в системе различных упорядоченных фаз представлены на рис. 2.

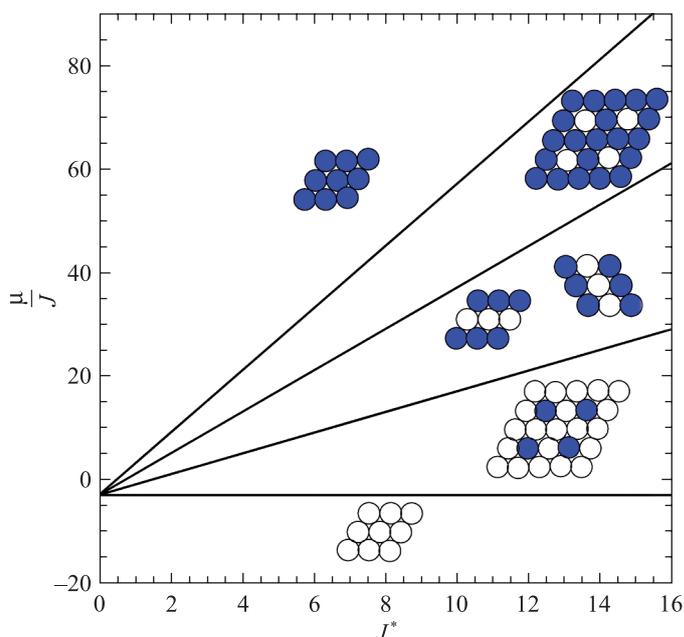


Рис. 2. Области существования упорядоченных фаз в основном энергетическом состоянии модели

Fig. 2. The areas of the existence of ordered phases in the ground state of the model

В отличие от аналогичной системы с SALR-потенциалом, рассмотренной в [16; 17], в исследуемой модели не происходит образования кластеров частиц, а возникает глобальная упорядоченная структура. Такое поведение системы может быть объяснено тем, что отталкивание между ближайшими соседями препятствует процессу кластерообразования.

Для описания всех видов упорядоченных фаз можно использовать разбиение исходной решетки на систему четырех подрешеток. На рис. 3 каждая из подрешеток также является треугольной с параметром $2a$, где a – параметр исходной решетки.

Упорядоченные состояния, представленные на рис. 1, б, д, соответствуют тому, что из четырех подрешеток заполненной или пустой оказывается только одна, и система имеет ось симметрии шестого порядка. При $c = 0,50$ (см. рис. 1, в, г) две подрешетки являются заполненными, две – пустыми, и система распадается на полосы (трех возможных ориентаций) с осью симметрии второго порядка.

Отмеченная симметрия в заполнении подрешеток позволяет по аналогии с [19–21] ввести геометрический параметр порядка δc в виде полуразности между максимальной и минимальной подрешеточными концентрациями, т. е.

$$\delta c = \frac{c_{\max} - c_{\min}}{2}, \quad (1)$$

где c_{\max} и c_{\min} – концентрации частиц на наиболее и наименее заполненных подрешетках соответственно.

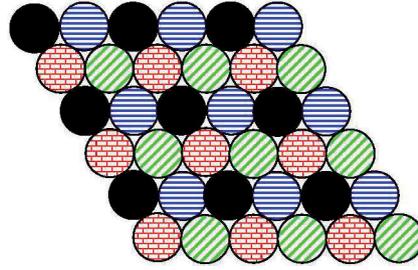


Рис. 3. Подрешеточная структура треугольной решетки с отталкиванием ближайших и притяжением третьих соседей. Одинаково окрашенные решеточные узлы принадлежат одной и той же подрешетке

Fig. 3. The sublattice structure of the triangular lattice with repulsion interaction between the nearest neighbors and attraction interaction between the next-next-nearest neighbors. The lattice sites colored in the same way belong to the same sublattices

Очевидно, что введенный параметр порядка обращается в нуль в неупорядоченном состоянии, т. е. при отсутствии подрешеточной структуры в системе. А в полностью упорядоченных состояниях (см. рис. 1, $\delta - \delta$) он оказывается равным 0,5.

На рис. 4 представлены зависимости удвоенного параметра порядка от химического потенциала, полученные в ходе МК-моделирования. Анализ этих зависимостей (а именно достаточно высокие значения параметра порядка) позволяет утверждать, что оба выбранных параметра взаимодействия βJ (1,0 и 0,842 1) соответствуют температурам, существенно меньшим критической температуры, разделяющей области существования в системе упорядоченных и неупорядоченных состояний. При этом, как и предполагалось, максимальная упорядоченность достигается вблизи концентраций, равных 0,25; 0,50 и 0,75.

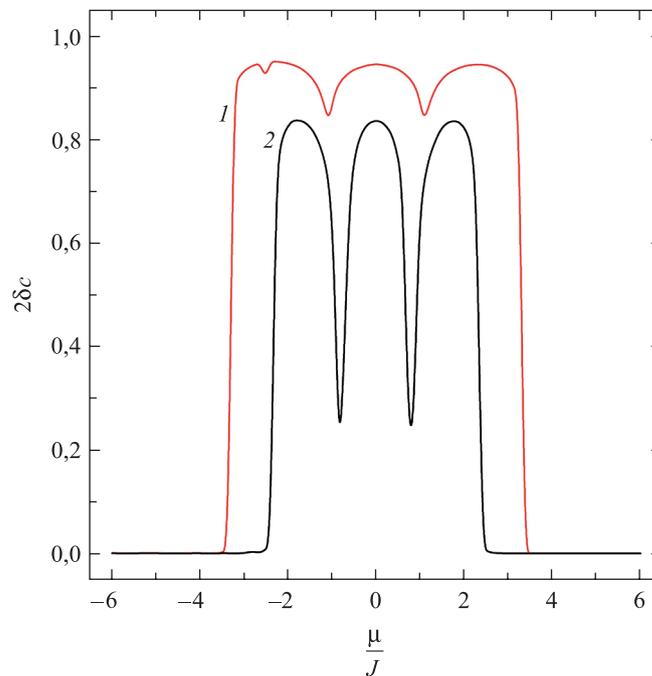


Рис. 4. Зависимость удвоенного параметра порядка от химического потенциала при $J^* = 1$ и $\beta J = 1,0$ (кривая 1), $\beta J = 0,842 1$ (кривая 2)

Fig. 4. The doubled order parameter versus chemical potential at $J^* = 1$ and $\beta J = 1.0$ (curve 1), $\beta J = 0.842 1$ (curve 2)

Критический параметр системы и ее фазовая диаграмма

По аналогии с исследованными ранее решеточными флюидами с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на квадратной [14; 15] и простой кубической решетках [16] может быть рассмотрена зависимость удвоенного параметра порядка от параметра взаимодействия при химическом потенциале $\mu = 0$, соответствующем средней концентрации $c = 0,5$ (рис. 5).

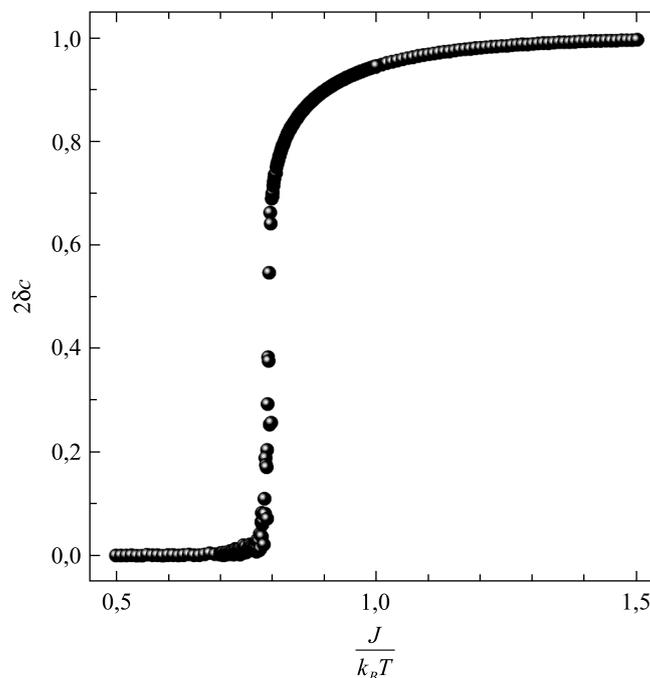


Рис. 5. Зависимость параметра порядка от параметра взаимодействия при $\mu = 0$ и $J^* = 1$

Fig. 5. The order parameter versus the interaction parameter at $\mu = 0$ and $J^* = 1$

Как и в случае систем с отталкиванием ближайших соседей [17; 18] и ранее рассмотренных систем с SLRA-взаимодействиями [14–16], имеет место резкое возрастание параметра порядка, соответствующее фазовому переходу порядок – беспорядок. Также данная зависимость позволяет оценить критическое значение параметра взаимодействия (критический параметр) исследуемой модели, которое оказывается равным $\frac{J}{k_B T_c} = 0,8$, где T_c – критическая температура системы.

Отдельно следует отметить, что, согласно проведенному моделированию, упорядоченные структуры вблизи концентраций 0,25 и 0,75 (см. рис. 1, б и д соответственно) также исчезают при указанном выше значении параметра взаимодействия. Данная величина критического параметра означает, что приведенные на рис. 4 результаты для удвоенного параметра порядка соответствуют температурам $0,8T_c$ (кривая 1) и $0,95T_c$ (кривая 2).

Из рис. 6 видно, что с увеличением притяжения третьих соседей критическая температура модели также увеличивается. Это означает, что существование упорядоченных фаз, представленных на рис. 1, сдвигается в область более высоких температур. Зависимость критического параметра взаимодействия от параметра J^* может быть приблизительно описана экспоненциальной функцией:

$$\frac{J}{k_B T_c} = 0,52 + 0,46 \exp\left(-\frac{J^*}{1,9}\right). \quad (2)$$

Из рис. 5 следует, что введенный соотношением (1) геометрический параметр порядка является достаточно надежным маркером структурных фазовых переходов порядок – беспорядок.

На рис. 7 представлена концентрационная зависимость химического потенциала рассматриваемого решеточного флюида при $J^* = 1$ и проводится сопоставление данных моделирования с результатами квазихимического приближения (КХП) [24; 25]. Необходимо отметить, что для получения кривых 3–6 использовался вариант КХП, в котором не учитывалась подрешеточная структура исследуемой системы. Очевидно, что такой подход применим лишь при температурах выше критической ($\frac{T}{T_c} = 1,05$, $\frac{T}{T_c} = 1,20$ и $\frac{T}{T_c} = 2,00$ – кривые 4, 5 и 6 соответственно). Его использование для изотермы химического потенциала при $\frac{T}{T_c} = 0,95$ (кривая 3) является не вполне корректным.

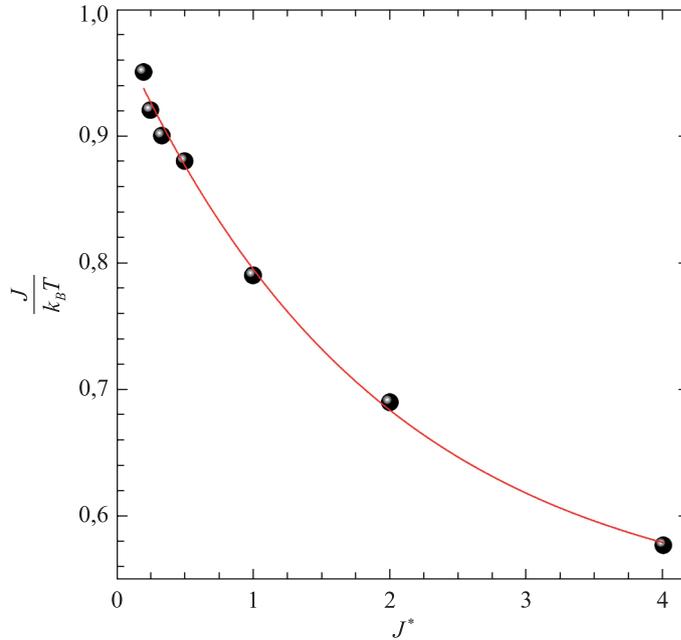


Рис. 6. Зависимость критического параметра взаимодействия $\frac{J}{k_B T_c}$ от отношения интенсивностей взаимодействия J^* ближайших и третьих соседей. Точки – результаты МК-моделирования, кривая соответствует уравнению (2)

Fig. 6. The critical interaction parameter $\frac{J}{k_B T_c}$ versus the ratio of the interaction intensities of the nearest and next-next-nearest neighbors J^* . The full circles represent the MC simulation data, the solid line corresponded expression (2)

Полученные изотермы зависимостей концентрации от химического потенциала при температурах ниже критической качественно соответствуют экспериментальным результатам работы [8]. Увеличение химического потенциала согласуется с повышением поверхностного давления, прикладываемого к пленке, состоящей из HCSS-частиц на границе раздела двух сред. Области значительного изменения концентрации частиц (а следовательно, площади в расчете на частицу) при малых вариациях химического потенциала (давления) (т. е. при большой сжимаемости системы) сменяются областями резких перепадов химического потенциала при малых изменениях концентрации.

Практически горизонтальные участки на изотермах химического потенциала при температурах ниже критической, которые четко просматриваются на кривых 1 и 2 на рис. 7, можно интерпретировать как отражающие наличие двухфазных состояний, когда различные части системы находятся в разных упорядоченных или неупорядоченном состояниях. Крайние левые точки указывают на неупорядоченное «газовое» состояние системы при низких концентрациях. Три промежуточные группы точек соответствуют концентрациям 0,25; 0,5 и 0,75. Конденсированное состояние системы ($c \approx 1$) отображается крайней правой группой точек. С одной стороны, оно может рассматриваться как упорядоченное состояние с гексагональным распределением частиц при наличии дефектов – вакансий, а с другой – как неупорядоченное распределение вакантных узлов при их низкой концентрации, что обуславливает симметрию фазовой диаграммы относительно концентрации $c = 0,5$.

Сопоставление результатов моделирования химического потенциала и подрешеточных концентраций показало, что окончание первого плоского участка ($c \approx 0,25$) соответствует преимущественному размещению частиц в системе на одной подрешетке из четырех. Параметр порядка, введенный соотношением (1), в этом случае практически равен 0,5. В результате второго фазового перехода ($0,25 < c < 0,5$) в системе заполненными являются уже две подрешетки, что соответствует упорядоченным состояниям, представленным на рис. 1, в, г. Аналогично может быть рассмотрено поведение системы и при концентрациях, больших 0,5. В этом случае в приведенных выше рассуждениях достаточно заменить преимущественно заполненные решетки на преимущественно вакантные.

Трассирующие точки на двух нижних кривых на рис. 7 (горизонтальные участки) соответствуют двухфазным состояниям системы, которые не воспроизводятся при моделировании. При увеличении химического потенциала концентрация скачком изменяется на более высокую. При понижении температуры

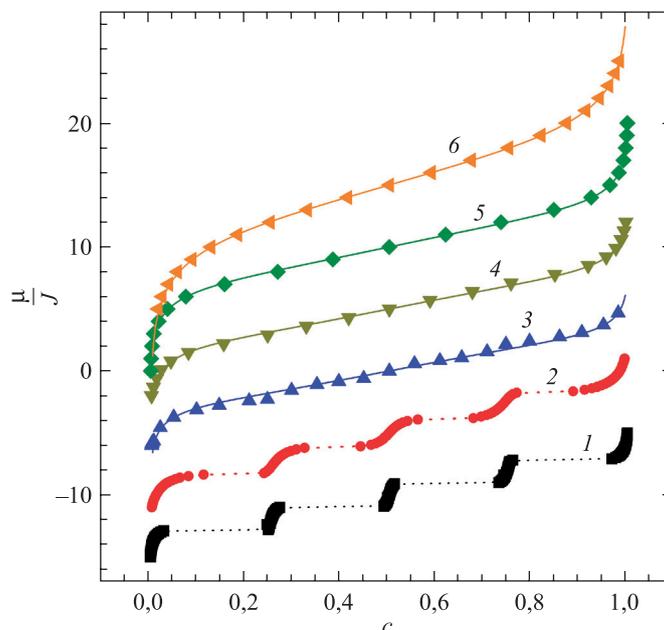


Рис. 7. Зависимость от концентрации химического потенциала системы (в единицах энергии взаимодействия ближайших соседей J) при $J^* = 1$ и $\frac{T}{T_c}$, равном 0,60 (кривая 1); 0,80 (2); 0,95 (3); 1,05 (4); 1,20 (5) и 2,00 (6).

Сплошными линиями представлены результаты КХП, точками и пунктирной линией – данные МК-моделирования. Для большей наглядности каждая группа кривых смещена на 10 единиц вниз относительно предыдущей. Положение несмещенной кривой 3 характеризуется значением отношения $\frac{\mu}{J} = 0$ при $c = 0,50$, которое не зависит от температуры.

Таким образом, группы кривых 1 и 2 смещены вниз от своего исходного положения, а группы кривых 4, 5 и 6 – вверх

Fig. 7. The chemical potential (in units of the parameter J) versus concentration

at $J^* = 1$ and $\frac{T}{T_c} = 0.60$ (curves 1); 0.80 (2); 0.95 (3); 1.05 (4); 1.20 (5) and 2.00 (6).

The solid lines represent the QChA results, the full circles and dotted lines are the MC 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 $\frac{\mu}{J} = 0$ at $c = 0.5$, and this point is the same for all the temperatures.

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

диапазон концентраций существования упорядоченных состояний сужается, и уже при $0,5T_c$ становится практически равным нулю, что соответствует основным состояниям системы.

Совместное рассмотрение изотерм химического потенциала и параметра порядка позволяет получить фазовую диаграмму модели (рис. 8). Определенная асимметрия диаграммы обусловлена моделированием хотя и с периодическими граничными условиями, но ограниченной системы и несколько худшей статистикой при больших значениях концентрации частиц. В особенности это сказывается при температурах, близких к критической, когда длина межчастичных корреляций становится большой.

Три из четырех равновесных упорядоченных состояний системы имеют, как и в экспериментальных работах, гексагональную симметрию (при решеточных концентрациях частиц вблизи 0,25; 0,75 и 1,0, что соответствует четырехкратному уменьшению площади, приходящейся на одну частицу (см. рис. 1), тогда как пока не обнаруженные экспериментально полосчатые состояния при концентрации около 0,5 занимают узкую область на фазовой диаграмме системы (см. рис. 8).

Необходимо отметить, что в рамках рассматриваемого алгоритма моделирования определение точек фазовых переходов при температурах, близких к критической, оказывается весьма затруднительным. Эти трудности могут быть частично преодолены путем использования более сложных и требующих значительных вычислительных ресурсов так называемых кластерных алгоритмов, в которых при моделировании изменяется состояние не отдельного решеточного узла, а их некоторой группы [26].

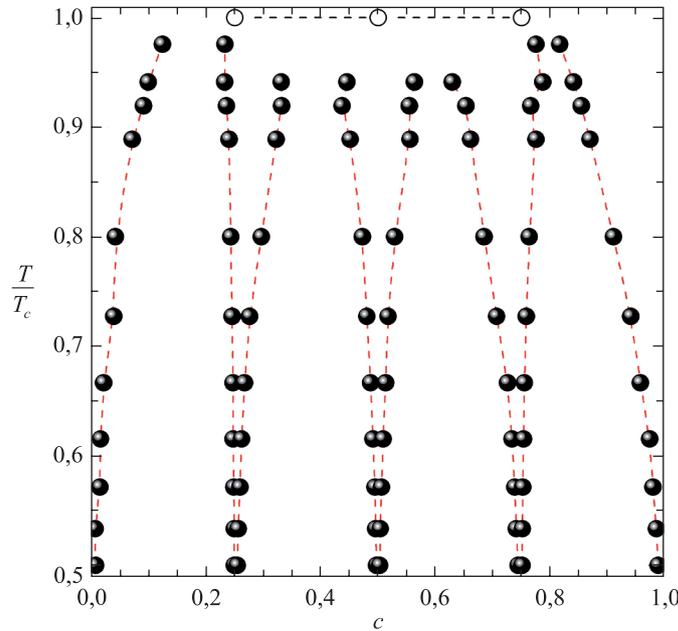


Рис. 8. Фазовая диаграмма решеточного флюида с отталкиванием ближайших и притяжением третьих соседей на треугольной решетке при $J^* = 1$, $\frac{k_B T_c}{J} = 1,25$

Fig. 8. The phase diagram of the lattice fluid on the triangular lattice with repulsion interaction between the nearest neighbors and attraction interaction between the next-next-nearest neighbors at $J^* = 1$, $\frac{k_B T_c}{J} = 1.25$

Заключение

Выполненное моделирование показывает, что использованная решеточная модель системы HCSS-частиц с конкурирующим SRLA-взаимодействием на плотноупакованной треугольной решетке качественно воспроизводит экспериментальные результаты и в перспективе может применяться для количественных исследований путем соответствующей вариации ее параметров. В отличие от систем с SALR-взаимодействием в рассматриваемой модели не наблюдается кластерообразования вследствие межчастичного отталкивания на малых расстояниях, но образуется гексагональное упорядочение в широкой области варьирования термодинамических параметров (концентрации частиц и температуры) с существенным изменением площади, приходящейся на одну частицу.

Наличие макроскопического гексагонального упорядочения хорошо отражается введенным параметром порядка, определяемым через разность концентраций на различных подрешетках. С его помощью может быть построена фазовая диаграмма модели и найден критический параметр системы, выявляющий области существования в ней упорядоченных фаз.

КХП адекватно отражает термодинамические характеристики системы в области неупорядоченных состояний. Для описания упорядоченных состояний необходим учет подрешеточной структуры модели. При этом следует отметить, что построение аналитических приближений для плоской треугольной решетки оказывается существенно более сложным по сравнению со слабоупакованными квадратной и простой кубической решетками. Это, в частности, обусловлено тем, что в случае треугольной решетки возможны два типа упорядоченных фаз (с осями симметрии второго и шестого порядков), которые существенно различаются по своим топологическим свойствам. При известном характере заполнения подрешеток не составляет труда выразить концентрации частиц на каждой из них через среднюю концентрацию частиц в системе и ее параметр порядка. Однако соотношения, устанавливающие такую связь, будут разными для каждого типа глобальной упорядоченности системы, что, по всей видимости, не позволит записать в рамках КХП выражение для свободной энергии решеточного флюида, пригодное для всей области изменения термодинамических параметров. Тем не менее при каждом фиксированном типе упорядоченности свободная энергия системы может быть представлена как функция средней концентрации частиц в системе и ее параметра порядка. В свою очередь, последний может быть найден из условия экстремальности свободной энергии системы.

Библиографические ссылки

1. Rey M, Fernandez-Rodriguez MA, Steinacher M, Scheidegger L, Geisel K, Richtering W, et al. Isostructural solid – solid phase transition in monolayers of soft core – shell particles at fluid interfaces: structure and mechanics. *Soft Matter*. 2016;12(15):3545–3557. DOI: 10.1039/C5SM03062E.
2. Vasudevan SA, Rauh A, Kroger M, Karg M, Isa L. Dynamics and wetting behavior of core – shell soft particles at a fluid – fluid interface. *Langmuir*. 2018;34(50):15370–15382. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03048.
3. Yunker PJ, Chen K, Gratale MD, Lohr MA, Still T, Yodh AG. Physics in ordered and disordered colloidal matter composed of poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel particles. *Reports on Progress in Physics*. 2014;77(5):056601. DOI: 10.1088/0034-4885/77/5/056601.
4. Plamper FA, Richtering W. Functional microgels and microgel systems. *Accounts of Chemical Research*. 2017;50:131–140. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00544.
5. Vogel N, Fernandez-Lopez C, Perez-Juste J, Liz-Marzan LM, Landfester K, Weiss CK. Ordered arrays of gold nanostructures from interfacially assembled Au@PNIPAM hybrid nanoparticles. *Langmuir*. 2012;28(24):8985–8993. DOI: 10.1021/la2051299.
6. Nazli KO, Pester C, Konradi A, Boker A, van Rijn P. Cross-linking density and temperature effects on the self-assembly of SiO₂-PNIPAAm core-shell particles at interfaces. *Chemistry*. 2013;19(18):5586–5594. DOI: 10.1002/chem.201203900.
7. Geisel K, Rudov AA, Potemkin II, Richtering W. Hollow and core-shell microgels at oil-water interfaces: spreading of soft particles reduces the compressibility of the monolayer. *Langmuir*. 2015;31(48):13145–13154. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03530.
8. Rauh A, Rey M, Barbera L, Zanini M, Karg M, Isa L. Compression of hard core – soft shell nanoparticles at liquid – liquid interfaces: influence of the shell thickness. *Soft Matter*. 2017;13(1):158–169. DOI: 10.1039/C6SM01020B.
9. Pinaud F, Geisel K, Masse P, Catargi B, Isa L, Richtering W, et al. Adsorption of microgels at an oil – water interface: correlation between packing and 2D elasticity. *Soft Matter*. 2014;10(36):6963–6974. DOI: 10.1039/c4sm00562g.
10. Isa L, Kumar K, Muller M, Grolig J, Textor M, Reimhult E. Particle lithography from colloidal self-assembly at liquid – liquid interfaces. *Nano*. 2010;4(10):5665–5670. DOI: 10.1021/nn101260f.
11. Geisel K, Richtering W, Isa L. Highly ordered 2D microgel arrays: compression versus self-assembly. *Soft Matter*. 2014;10(40):7968–7976. DOI: 10.1039/c4sm01166j.
12. Ciach A, Pekalski J. Exactly solvable model for self-assembly of hard core – soft shell particles at interfaces. *Soft Matter*. 2017;13(14):2603–2608. DOI: 10.1039/c7sm00191f.
13. Sear RP, Gelbart WM. Microphase separation versus the vapor-liquid transition in systems of spherical particles. *Journal of Chemical Physics*. 1999;110:4582–4588. DOI: 10.1063/1.478338.
14. Imperio A, Reatto L. A bidimensional fluid system with competing interactions: spontaneous and induced pattern formation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004;16(38):S3769–S3789. DOI: 10.1088/0953-8984/16/38/001.
15. Ciach A, Gozdz WT. Mesoscopic description of network-forming clusters of weakly charged colloids. *Condensed Matter Physics*. 2010;13(2):23603. DOI: 10.5488/CMP.13.23603.
16. 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(11):114701. DOI: 10.1063/1.4868001.
17. 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(16):164708. DOI: 10.1063/1.4871901.
18. Uebing C, Gomer R. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. *Journal of Chemical Physics*. 1991;95:7626–7652. DOI: 10.1063/1.461817.
19. 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.
20. 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.
21. 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. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-84-95.
22. Kirkpatrick S, Gellat CD, Vicci MP. Optimization by simulated annealing. *Science* [Internet; cited 2019 June 11];1983;220: 671–688. Available from: <https://www.jstor.org/stable/1690046>.
23. Zhou E, Chen X. Sequential Monte Carlo simulated annealing. *Journal of Global Optimization*. 2013;55(1):101–124. DOI: 10.1007/s10898-011-9838-3.
24. 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.
25. 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.
26. Luijten E. Introduction to cluster Monte Carlo algorithms. In: Ferrario M, Ciccotti G, Binder K, editors. *Computer Simulations in Condensed Matter Systems: From Materials to Chemical Biology*. Berlin: Springer; 2006. p. 13–38. (Lecture Notes in Physics; volume 703). DOI: 10.1007/3-540-35273-2_1.

References

1. Rey M, Fernandez-Rodriguez MA, Steinacher M, Scheidegger L, Geisel K, Richtering W, et al. Isostructural solid – solid phase transition in monolayers of soft core – shell particles at fluid interfaces: structure and mechanics. *Soft Matter*. 2016;12(15):3545–3557. DOI: 10.1039/C5SM03062E.
2. Vasudevan SA, Rauh A, Kroger M, Karg M, Isa L. Dynamics and wetting behavior of core – shell soft particles at a fluid – fluid interface. *Langmuir*. 2018;34(50):15370–15382. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03048.

3. Yunker PJ, Chen K, Gratale MD, Lohr MA, Still T, Yodh AG. Physics in ordered and disordered colloidal matter composed of poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel particles. *Reports on Progress in Physics*. 2014;77(5):056601. DOI: 10.1088/0034-4885/77/5/056601.
4. Plamper FA, Richtering W. Functional microgels and microgel systems. *Accounts of Chemical Research*. 2017;50:131–140. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00544.
5. Vogel N, Fernandez-Lopez C, Perez-Juste J, Liz-Marzan LM, Landfester K, Weiss CK. Ordered arrays of gold nanostructures from interfacially assembled Au@PNIPAM hybrid nanoparticles. *Langmuir*. 2012;28(24):8985–8993. DOI: 10.1021/la2051299.
6. Nazli KO, Pester C, Konradi A, Boker A, van Rijn P. Cross-linking density and temperature effects on the self-assembly of SiO₂-PNIPAAm core-shell particles at interfaces. *Chemistry*. 2013;19(18):5586–5594. DOI: 10.1002/chem.201203900.
7. Geisel K, Rudov AA, Potemkin II, Richtering W. Hollow and core-shell microgels at oil-water interfaces: spreading of soft particles reduces the compressibility of the monolayer. *Langmuir*. 2015;31(48):13145–13154. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03530.
8. Rauh A, Rey M, Barbera L, Zanini M, Karg M, Isa L. Compression of hard core – soft shell nanoparticles at liquid – liquid interfaces: influence of the shell thickness. *Soft Matter*. 2017;13(1):158–169. DOI: 10.1039/C6SM01020B.
9. Pinaud F, Geisel K, Masse P, Catargi B, Isa L, Richtering W, et al. Adsorption of microgels at an oil – water interface: correlation between packing and 2D elasticity. *Soft Matter*. 2014;10(36):6963–6974. DOI: 10.1039/c4sm00562g.
10. Isa L, Kumar K, Muller M, Grolig J, Textor M, Reimhult E. Particle lithography from colloidal self-assembly at liquid – liquid interfaces. *Nano*. 2010;4(10):5665–5670. DOI: 10.1021/nn101260f.
11. Geisel K, Richtering W, Isa L. Highly ordered 2D microgel arrays: compression versus self-assembly. *Soft Matter*. 2014;10(40):7968–7976. DOI: 10.1039/c4sm01166j.
12. Ciach A, Pekalski J. Exactly solvable model for self-assembly of hard core – soft shell particles at interfaces. *Soft Matter*. 2017;13(14):2603–2608. DOI: 10.1039/c7sm00191f.
13. Sear RP, Gelbart WM. Microphase separation versus the vapor-liquid transition in systems of spherical particles. *Journal of Chemical Physics*. 1999;110:4582–4588. DOI: 10.1063/1.478338.
14. Imperio A, Reatto L. A bidimensional fluid system with competing interactions: spontaneous and induced pattern formation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004;16(38):S3769–S3789. DOI: 10.1088/0953-8984/16/38/001.
15. Ciach A, Gozdz WT. Mesoscopic description of network-forming clusters of weakly charged colloids. *Condensed Matter Physics*. 2010;13(2):23603. DOI: 10.5488/CMP.13.23603.
16. 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(11):114701. DOI: 10.1063/1.4868001.
17. 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(16):164708. DOI: 10.1063/1.4871901.
18. Uebing C, Gomer R. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. *Journal of Chemical Physics*. 1991;95:7626–7652. DOI: 10.1063/1.461817.
19. 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.
20. 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.
21. 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. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-84-95.
22. Kirkpatrick S, Gellat CD, Vicci MP. Optimization by simulated annealing. *Science* [Internet; cited 2019 June 11];1983;220:671–688. Available from: <https://www.jstor.org/stable/1690046>.
23. Zhou E, Chen X. Sequential Monte Carlo simulated annealing. *Journal of Global Optimization*. 2013;55(1):101–124. DOI: 10.1007/s10898-011-9838-3.
24. 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.
25. 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.
26. Luijten E. Introduction to cluster Monte Carlo algorithms. In: Ferrario M, Ciccotti G, Binder K, editors. *Computer Simulations in Condensed Matter Systems: From Materials to Chemical Biology*. Berlin: Springer; 2006. p. 13–38. (Lecture Notes in Physics; volume 703). DOI: 10.1007/3-540-35273-2_1.