ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19

ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКИХ ПЛЕНОК, ОПИСЫВАЕМЫХ ДВУМЕРНОЙ МОДЕЛЬЮ ИЗИНГА С КОНКУРИРУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

© 2001 Т.О.Кузнецова, В.О.Черановский

Методами численной диагонализации для трансфер-матрицы и группы перенормировки Вайта проведено теоретическое исследование зависимости удельной теплоемкости от температуры и параметров взаимодействий для двумерной модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями. Найдены численные оценки для критической температуры, отвечающей фазовому переходу второго рода при образовании микроэмульсии.

Одной из простейших решеточных моделей тройных систем, состоящих из воды, масла и поверхностно-активного вещества (ПАВ), является модель Видома (Widom model) [1-3]. В терминах спиновых переменных эта модель эквивалентна модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями. При этом пары соседних параллельных спинов отвечают молекулам воды и масла, а пары антипараллельных спинов – молекулам ПАВ. Параметры модели Видома определяются через активности компонентов системы и энергию кривизны [1]. Равновесная термодинамика трехмерной модели Видома в настоящее время изучена достаточно хорошо. В зависимости от параметров взаимодействия между молекулами модель демонстрирует существование фазовых переходов первого и второго рода. Сравнительно меньше известно о критических свойствах модели на квазидвумерных решетках. Такие системы моделируют термодинамику тонких пленок сложных жидкостей типа микроэмульсий в пористой среде, а результаты моделирования могут найти практическое применение для повышения эффективности процессов экстракции, например, при нефтедобыче [3].

Для изучения термодинамики решеточных спиновых моделей обычно используются различные варианты приближения среднего поля и метода Монте-Карло (МК). Приближение среднего поля плохо описывает термодинамику в критических областях, особенно для низкоразмерных систем. Использование методов МК для изучения критических свойств обычно требует применения мощной компьютерной техники. В этой связи хорошей альтернативой традиционным подходам является численный метод группы перенормировки Вайта (DMRG) [4], который для двумерных систем превосходит классический метод МК по точности и скорости вычислений [5-6].

Рассмотрим квадратную решетку размерами $N \times l$, состоящую из l рядов шириной N с периодическими граничными условиями в вертикальном направлении. Пусть на этой решетке задана модель Изинга, описываемая гамильтонианом

$$H = -4J\sum_{i,j} S_i^z S_j^z + 4J'\sum_{m,n} S_m^z S_n^z\,, \qquad J,\ J' > 0 \tag{1}$$

Здесь S_i^z – z-проекция одноэлектронного спинового оператора для i-того узла решетки. J описывает "ферромагнитное" взаимодействие соседних спинов, а J' отвечает "антиферромагнитным" диагональным взаимодействиям в квадрате.

Обычно рассматривают симметричную модель Видома с равными значениями химических потенциалов воды и масла. Это позволяет значительно упростить теоретический анализ фазовой диаграммы тройной системы при незначительном нарушении адекватности описания [1-3]. Такая симметричная модель Видома отличается от (1) только наличием членов, описывающих взаимодействия спинов, расположенных по главным осям решетки на расстоянии двух периодов. Эти взаимодействия более слабые и в настоящей работе не учитываются.

Статистическая сумма решетки Z может быть записана в виде шпура l-й степени трансфер-матрицы $\mathbf{T}^{(N)}$

$$Z = Tr\left(\mathbf{T}^{(N)}\right)^{l}$$

$$\mathbf{T}^{(N)}\left(s' \mid s\right) = \exp\left(\frac{K}{2}s_1 \quad s_1'\right) \prod_{i=1}^{N-1} \mathbf{W}\left(s_i' \quad s_{i+1}' \middle| \; s_i \quad s_{i+1}\right) \exp\left(\frac{K}{2}s_N \quad s_N'\right). \qquad (2)$$

Здесь для набора спиновых переменных s_i введено векторное обозначение: $s = s_1, s_2, \ \ldots \ s_N$;

$$\mathbf{W}\left(s_i' \quad s_{i+1}' \middle| \; s_i \quad s_{i+1}\right) = \exp\left\{\frac{K}{2}\left[s_i \quad \left(s_{i+1}+s_i'\right) \; + s_{i+1}' \quad \left(s_{i+1}+s_i'\right) - 2\alpha\left(s_i s_{i+1}' + s_i' s_{i+1}\right)\right]\right\}$$

представляет собой локальный больцмановский вес для квадрата, расположенного “между” столбцами решетки; $K = \frac{J}{kT}$, $\alpha = \frac{J'}{J}$, где k – постоянная Больцмана, T – температура.

При $l >> N$ удельная свободная энергия решетки f (энергия Гемгольца) определяется максимальным собственным значением $\lambda_{\max}$ трансфер матрицы $\mathbf{T}^{(N)}$

$$f = -\frac{kT}{N}\ln\left(\lambda_{\max}\right).$$

Удельная внутренняя энергия u и удельная теплоемкость C_v определяются по известным формулам термодинамики путем численного дифференцирования свободной энергии f.

$$u(T) = f - T\frac{\partial f}{\partial T}, \quad C_v(T) = \frac{\partial u}{\partial T} \qquad (2)$$

Для нахождения $\lambda_{\max}$ мы использовали прямую диагонализацию матрицы $\mathbf{T}^{(N)}$ для решеток типа полос шириной $N = 4-7$. Величина N была ограничена возможностями доступной компьютерной техники (по литературным данным [7], в подобных расчетах она обычно не превосходит 20). Для всех N наблюдалась немонотонная зависимость C_v от температуры. С ростом N максимальное значение C_v увеличивалось и смещалось в область более высоких температур. В точке фазового перехода второго рода теплоемкость двумерной решетки должна принимать бесконечное значение. Следовательно, для заданных значений параметров взаимодействия, температуры фазовых переходов двумерной решетки можно оценить экстраполяцией значений температур, отвечающих локальным максимумам теплоемкостей полос конечной ширины, на случай $N \to \infty$. Для более точной оценки $\lambda_{\max}$ двумерной решетки был использован численный метод группы перенормировки Вайта (DMRG), модифицированный Нишино [5] для формализма трансфер-матрицы. Полная спиновая решетка разбивалась на две одинаковые подрешетки со своими трансфер-матрицами, а взаимодействие между подрешетками задавалось соответствующим больцмановским весом W. Расчеты проводились для $0 \le \alpha \le 0.5$. Во всех случаях наблюдалась монотонная зависимость удельной внутренней энергии от температуры. В то же время на графике температурной зависимости удельной теплоемкости наблюдался резкий максимум (рис.1). По положению этого максимума можно определить температуру фазового перехода второго рода T_c (конечные значения теплоемкости в точках фазового перехода объясняются ограниченной точностью численного расчета).

Как и в случае квантовых задач, точность расчетов хорошо коррелировала со спектральным критерием, предложенным Вайтом для оценки влияния собственных функций матриц плотностей спиновых подрешеток, которые не учитывались в процессе перенормировки трансфер-матриц подрешеток. Удельная внутренняя энергия и удельная теплоемкость определялись по формулам (2) численным дифференцированием при шаге $\Delta(kT) = 10^{-4}$. При $\alpha = 0$ рассматриваемая задача имеет точное решение. Сравнение результатов численного моделирования с этим решением показало, что хорошая точность (относительная погрешность при определении температуры фазового перехода T_c около 1%) достигалась уже после 100 итераций при использовании 4-х собственных векторов соответствующих редуцированных матриц плотностей для каждой из подрешеток. Увеличение числа собственных векторов до 16 приводило к небольшому улучшению оценки для T_c при существенном росте вычислительных трудностей. При $0<\alpha\le 0.5$ разница между оценками, полученными экстраполяцией результатов прямой диагонализации и методом DMRG, составляла в среднем 2%. По мере увеличения параметра α температура фазового перехода T_c монотонно уменьшалась (рис.2).

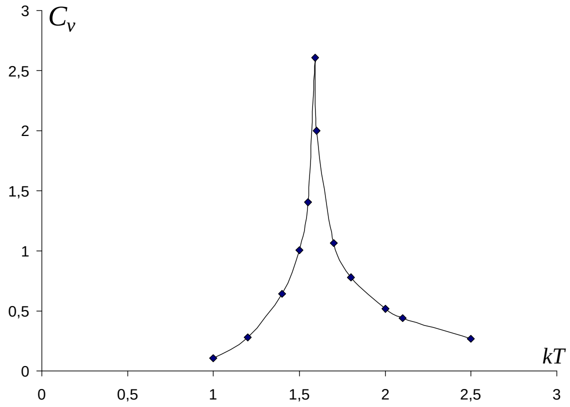

Рис.1. Зависимость удельной теплоемкости C_v (в единицах k) от температуры для $\alpha=0.2$.

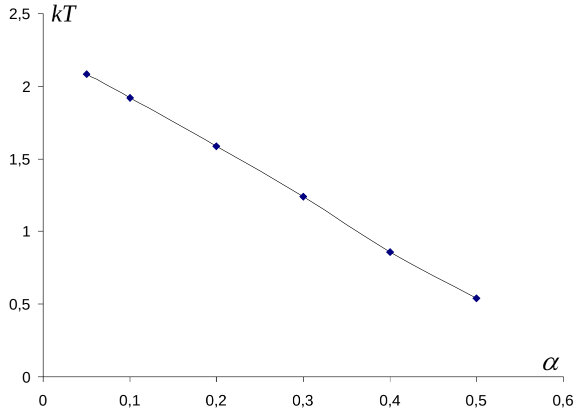

Рис.2. Зависимость температуры фазового перехода от параметра “антиферромагнитного” взаимодействия α.

Такое поведение T_c можно легко объяснить разрушением ферромагнитного упорядочения при увеличении вклада антиферромагнитных взаимодействий в полный гамильтониан решетки. На языке модели Видома это означает, что при температуре ниже T_c термодинамически стабильными будут фазы, обогащенные одним из компонентов – водой или маслом. Переход в парамагнитную фазу, согласно обычным представлениям, можно рассматривать как образование микроэмульсии.

Литература

1. Widom B. J. Chem. Phys. 1986. V.84, No.12. P.6943-6954.
2. Dawson K.A., Lipkin M.D., Widom B. J. Chem. Phys. 1988. V.88. No.8. P.5149-5156.
3. Chowdhury D., Staufer D. J. Chem. Phys. 1991. V.95. No.10. P.7664-7677.
4. White S.R. Phys.Rev.Lett. 1992. V.69. No.19 P.2863-2866.
5. Nishino T. J. Phys. Soc. Jpn. 1995. V.64. No.10. P.3598-3601.
6. Carlon E. In Density Matrix Renormalization. Lecture Notes in Physics. Springer. 1999. P.287-294.
7. Drzeviski A. In Density-Matrix Renormalization. Lecture Notes in Physics. Springer. 1999. P.295-302.

Поступила в редакцию 17 *ноября* 2001 *г.*

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). T.O.Kuznetsova, V.O.Cheranovskii. Thermodynamics of liquid films described by 2D Ising model with competing interactions.

The dependence of the specific heat of 2D Ising model with competing interactions on temperature and coupling parameters has been investigated. We used the numerical diagonalization for the standard transfer-matrix method and the density matrix renormalization group method developed by White. We found the numerical estimations for the critical temperature related to the second order phase transition with the appearance of microemulsion.