

УДК 531.19+544.72

Э. Э. Бильданов, асп.; В.С. Вихренко, проф., д-р физ.-мат. наук
(БГТУ, г. Минск);

Я. Пекальски, доктор философии; А. Цях, проф., доктор;
(ИФХ ПАН, г. Варшава, Польша)

АДСОРБЦИЯ ЧАСТИЦ В КЛАСТЕРОБРАЗУЮЩИХ ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМАХ С КОНКУРИРУЮЩИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Адсорбция в сложных системах, элементы которых взаимодействуют между собой посредством конкурирующего взаимодействия (ван-дер-ваальсовское притяжение на малых расстояниях и электростатическое отталкивание на больших) играет важную роль в эффектах, обусловленных наличием разного рода ограничений в самоорганизующихся кластерообразующих системах.

В данной работе рассматривается система на плоской треугольной решетке, ограниченная двумя параллельными линиями (стенками), взаимодействующими с ограничиваемыми ими частицами. В направлении, параллельном стенкам, приняты периодические граничные условия для уменьшения влияния ограниченного объема. Гамильтониан системы определяется уравнением (1):

$$H = \frac{1}{2} \sum_x \sum_{x'} \kappa(x) V(x-x') \kappa(x') - \sum_x \mu \kappa(x) + \sum_{x_b} h \kappa(x_b), \quad (1)$$

где h – энергия взаимодействия с границей частицы, расположенной в соседнем с ней узле; x_b – радиус-векторы приграничных узлов. Отношение энергий V межчастичного отталкивания и притяжения принято равным трем согласно работе [1]. Стенки принимались нейтральными ($h=0$), притягивающими ($h<0$) или отталкивающими ($h>0$). Энергетические величины обезразмерены по энергии межчастичного притяжения.

Расстояние между стенками B и размер периодичности L выбраны достаточно большими ($L=B=80$ параметров решетки), чтобы минимизировать размерные эффекты.

Адсорбция в рассматриваемой модели определялась как

$$\Gamma(\mu) \approx \frac{1}{2} \sum_{z=0}^{L-1} [\rho(z) - \rho_c], \quad (2)$$

где $\rho(z)$ – средняя концентрация частиц на расстоянии z от стенки; ρ_c – средняя концентрация частиц в центральной трети системы, равная объемной концентрации при периодических граничных условиях.

Адсорбция исследована при различных значениях температуры

и характерах взаимодействия со стенками (рисунок 1). Диапазоны изменения безразмерного химического потенциала μ ограничены сверху значениями $(-1,0; -0,7; 0,0)$ для температур $T=(0,5; 0,7; 1,0)$, соответственно, чтобы избежать влияния фазовых переходов в системе.

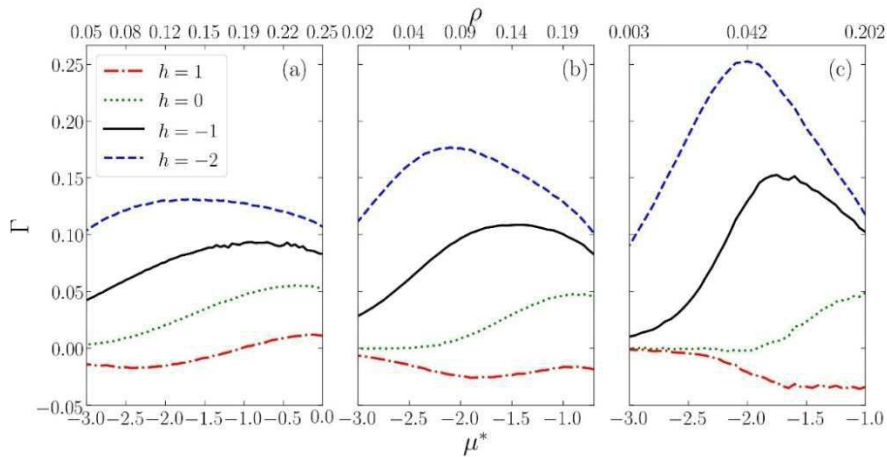


Рисунок 1 – Зависимость адсорбции Γ от химического потенциала μ для различных значений энергии h взаимодействия стенок с частицами при температурах $T=1,0$ (a), $T=0,7$ (b) и $T=0,5$ (c)

Для притягивающих стенок ($h < 0$) максимум адсорбции при низкой температуре $T=0,5$ наблюдается при значении химического потенциала, которое соответствует неупорядоченной газовой фазе в объеме. При низких значениях химического потенциала адсорбция слабая из-за очень низкой плотности частиц. С увеличением химического потенциала и соответственно объемной плотности частиц адсорбция увеличивается до промежуточного значения химического потенциала, и затем начинает уменьшаться. В более нагретой среде ($T=0,7; 1,0$) осаждение частиц на стенке становится менее интенсивным. В результате максимальные значения адсорбции уменьшаются с увеличением температуры, а пик адсорбции сглаживается.

Когда адсорбция возрастает с увеличением μ , в системе доминируют мономеры. Даже если кластеры присутствуют, когда μ превышает определенное значение, вероятность нахождения частицы в виде мономера выше, чем вероятность ее нахождения в составе какого-либо кластера. При увеличении μ плотность частиц в пристенном слое увеличивается быстрее, чем плотность в объеме, но все еще достаточно мала, так что среднее расстояние между частицами больше радиуса межчастичного отталкивания. В этом режиме низкой плотности более вероятно, что отдельные частицы, а не их кластеры, будут вводиться в систему при увеличении μ . Более того, с большой вероятностью новые частицы будут адсорбироваться на притягивающей стенке. Как следует из рисунка 1, даже нейтральная стенка эффектив-

но притягивает частицы, потому что межчастичное отталкивание в объеме не компенсируется отсутствующими соседями при $z < 0$.

Однако при μ , превышающих значения, соответствующие максимумам кривых на рисунке 1, вероятность нахождения изолированной частицы меньше, чем вероятность принадлежности частицы оптимальному кластеру. В этом случае можно ожидать, что при увеличении μ кластеры будут вводиться в систему с большей вероятностью, чем изолированные частицы. Для этого диапазона μ плотность в пристенном слое больше, а среднее расстояние между кластерами значительно меньше, чем в объеме. По этой причине межчастичное отталкивание в объеме сказывается слабее, чем в пристенной области, что обеспечивает преимущественное появление новых кластеров в объеме, а не в приповерхностной области. В результате плотность в объеме растет быстрее, чем на стенке, и при увеличении μ адсорбция уменьшается. Более того, уменьшению отталкивания между кластерами способствует возникновение ближнего порядка у стенки, который, в свою очередь, инициируется увеличением плотности среды. Этот ближний порядок проявляется колебательным характером распределения взаимной плотности частиц (описываемой корреляционной функцией) в перпендикулярном и параллельном направлениях по отношению к ограничивающей стенке. Плотность в кластерах на ближайшем к стенке и следующем за ним рядах узлов решетки приближается к $1/2$, а плотность в рядах 3 и 4 приближается к нулю при понижении температуры. Этот разреженный слой дает отрицательный вклад в адсорбцию и показывает, что притягивающая поверхность, покрытая кластерами частиц с конкурирующим взаимодействием, становится эффективно отталкивающей вследствие формирования отталкивающего барьера адсорбированными на стенке частицами. Аналогичная зона истощения наблюдалась в трехмерной системе [2]. Следует ожидать, что и другие отмеченные выше аномалии адсорбции сохранятся и в трехмерных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Almarza N. G., Pekalski J., Ciach A. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. Art. #164708.
2. Litniewski M., Ciach A. Effect of aggregation on adsorption phenomena // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 150. Art. #234702.