

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ В СИСТЕМАХ С КОНКУРИРУЮЩИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Вопрос изучения систем с конкурирующим взаимодействием является актуальным вследствие их богатых особенностей как равновесных, так и кинетических характеристик. Частицы на поверхности притягиваются друг к другу в первой координационной сфере и отталкиваются в третьей (SALR-система – Short range Attraction and Large range Repulsion). Притяжение и отталкивание обусловлены различными физико-химическими взаимодействиями. В большинстве случаев такое взаимодействие проявляет себя в коллоидных растворах глобулярных белковых молекул, заряженных липосом, где притягивающая часть взаимодействия возникает за счет ван-дер-ваальсовских сил, а отталкивающая – за счет электростатического экранирования. Подобные системы обладают богатой топологией фазовых состояний, вследствие чего в них наблюдаются различные типы кластеризации [1, 2].

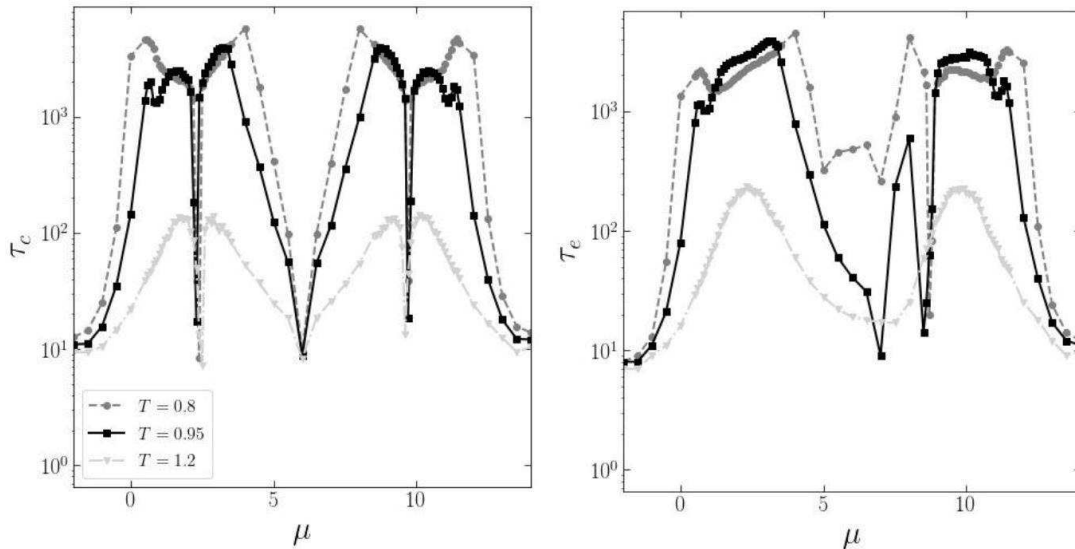
В данной работе представлены результаты исследования характеристических времен релаксации, описанных выше систем в рамках модели адсорбции/десорбции. Исследование проводилось компьютерным моделированием по методу Монте-Карло согласно алгоритму Метрополиса в большом каноническом ансамбле. Изучаемая система представляла собой двумерную плоскую поверхность в виде треугольной решетки, узлы которой могут быть заняты осажденными частицами или вакантным.

В ходе моделирования отслеживались такие характеристики как средняя решеточная концентрация частиц  $c$  и внутренняя энергия системы  $E$  при различных значениях химического потенциала осаждаемой фазы  $\mu$  и температуры  $T$ . Термодинамический гамильтониан данной системы имеет следующий вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{x}} (-J_1 S_{1,\mathbf{x}} + J_3 S_{3,\mathbf{x}}) \hat{\rho}(\mathbf{x}) - \mu n, \quad (1)$$

где  $J_1$  и  $J_3$  – энергия отталкивания первых и притяжения третьих соседей, соответственно.  $S_{1,\mathbf{x}}$  и  $S_{3,\mathbf{x}}$  – число занятых узлов в первой и третьей координационной сфере узла  $\mathbf{x}$ ;  $\hat{\rho}(\mathbf{x}) = 0(1)$  – число заполнения, если узел  $\mathbf{x}$  свободен (занят);  $n$  – число частиц в системе.

Рассматриваются системы с отношением  $|J_3/J_1| = 3$ . В работе [3] были получены фазовые диаграммы таких систем. Химический потенциал, температура и гамильтониан системы выражались в единицах энергии отталкивания первых соседей. Критическая температура в них составляет  $T_C = 0,95$ . Результаты моделирования системы и определения характерных времен релаксации (выхода системы из состояния вакуума на равновесное состояние) концентрации  $\tau_c$  и энергии  $\tau_e$  представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Характерные времена выхода SALR-системы на равновесное состояние в шагах Монте-Карло для решеточной концентрации (слева) и внутренней энергии (справа) в зависимости от химического потенциала при различных температурах**

Изменение времен релаксации однозначно коррелирует с фазовой диаграммой рассматриваемой системы [4]. Максимальные значения  $\tau_c$  соответствуют границам межфазных областей из неупорядоченного состояния в упорядоченное ромбоидальное (при  $\mu < 6$ ). В этих областях наблюдается эффект, аналогичный критическому замедлению: эквilibризация системы путем адсорбирования частиц из раствора на межфазную поверхность в области фазового перехода системы на поверхности существенно замедляется.

Минимумы в областях вблизи  $\mu = 2,4$  и  $\mu = 9,6$  соответствуют наиболее упорядоченному состоянию кластерных ромбоидальных фаз, а при  $\mu = 6$  – ламеллярной. Для времен релаксации внутренней энергии ситуация оказывается сложнее в силу более сложного характера кривых выхода на равновесие. В этом случае игра взаимодействий проявляет себя по-разному в процессе моделирования в зависимости от заселенности осаждаемой поверхности. Наличие кластер-

образования в системе приводит к сильной вариации времен релаксации в пределах нескольких порядков величины.

Следует также отметить тот факт, что при температуре несколько выше критической ( $T = 1,2$ ) на поведение времен релаксации тем не менее ощущается влияние областей образования фаз в системе. Зависимость времен выхода соответствующих характеристик на равновесные значения от химического потенциала в целом повторяют низкотемпературные зависимости, но их абсолютные значения меньше более чем на порядок величины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Seul, M. Domain shapes and patterns: the phenomenology of modulated phases / M. Seul, D. Andelman // *Science*. – 1995. – Vol.267, № 5197. – P. 476–483.
2. Pękałski, 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. Pękałski, N. G. Almarza, A. Ciach // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140, № 11. – P. 114701.
3. 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. Pękałski, A. Ciach // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140, № 16. – P. 164708.
4. Bildanau, E. Adsorption time scales of cluster-forming systems / E. Bildanau, V. Vikhrenko / arXiv:2005.01051v2.