

**Адсорбция в двумерных кластеробразующих SALR системах**Э. Э. Бильданов<sup>a</sup>, Я. Пекальский<sup>b</sup>, В. С. Вихренко<sup>a</sup>, А. Цях<sup>b</sup><sup>a</sup> Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», 220006 Минск, Беларусь<sup>b</sup> Институт физической химии Академии наук Польши, 01-224 Варшава, Польша  
E-mail: eldar.bildanov@gmail.com**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время значительный интерес представляют системы, в которых происходит образование кластеров различных размеров и структуры вследствие конкурирующих межчастичных взаимодействий – SALR-системы (Short-range Attraction Long-range Repulsion – притяжение на малых расстояниях и отталкивание на больших). Примерами таких систем выступают растворы глобулярных белков, диблок-сополимеров, жидких кристаллов и других биологических объектов. Экспериментально такие системы наблюдаются также на границах раздела фаз как плотно упакованные структуры, чему соответствует расположение их частиц в узлах треугольной решетки. В работе использована предложенная ранее модель [1], в которой частицы, расположенные на ближайших соседних узлах, притягиваются с энергией  $-J$ , а третьи соседи отталкиваются с энергией  $3J$ . Для этой системы были исследованы основные состояния и построена фазовая диаграмма, содержащая структурированные фазы [1]. В данной работе исследуется влияние обусловленной особенностями межчастичных взаимодействий самосборки частиц в кластеры на адсорбцию на ограничивающую стенку в двумерных SALR системах [2].

**1 АДСОРБЦИОННЫЕ ИЗОТЕРМЫ.**

Величина избыточной адсорбции Гиббса  $\Gamma$  на стенке при  $z=0$  в зависимости от химического потенциала  $\mu$  адсорбируемого вещества определяется согласно выражению

$$\Gamma(\mu) = \int_0^{\infty} (\rho(z) - \rho_b) dz, \quad (1)$$

где  $\rho(z)$  и  $\rho_b$  – среднее значение плотности частиц на расстоянии  $z$  от стенки и в объеме, соответственно, при фиксированном  $\mu$ .

Предполагалось, что взаимодействие  $h$  между стенкой и частицами существует только в ближайшем к ней ряду. Стенка может быть нейтральной  $h=0$ , притягивающей  $h<0$  или отталкивающей  $h>0$ .

Моделированием по методу Монте Карло в рамках алгоритма Метрополиса получены зависимости  $\Gamma(\mu)$  для нескольких значений температуры и для различных энергий взаимодействия стенка-частица. Кроме того, были рассчитаны такие структурные характеристики как распределение размеров кластеров в объеме и около стенки, профиль плотности в перпендикулярном к стенке направлении, корреляционная функция в направлении, параллельном стенке, плотность частиц в первом пристеночном ряду и в объеме, и частичная адсорбция в слое в зависимости от расстояния  $z$  от стенки.

Обнаружены качественные отличия изотерм адсорбции SALR системы и простой жидкости. Для последней адсорбция на притягивающей стенке является неубывающей функцией химического потенциала, тогда как при наличии конкурирующего взаимодействия адсорбция характеризуется наличием максимума при значении химического

потенциала  $\mu = \mu_m$ , соответствующего неупорядоченной фазе с низкой плотностью. Эта особенность проявлялась и при нейтральной стенке.

## 2 СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ.

Исследованные структурные характеристики системы претерпевают качественное изменение при  $\mu \approx \mu_m$ . В области возрастания адсорбции  $\Gamma(\mu)$  в системе доминируют мономеры. Если при умеренном повышении объемной концентрации частиц кластеры и присутствуют, вероятность нахождения мономера больше, чем вероятность нахождения частицы в любом из кластеров. Плотность в пристеночном ряду увеличивается быстрее, чем в объеме при увеличении  $\mu$ , но она все еще достаточно мала, так что среднее расстояние между частицами больше, чем радиус отталкивания. В этом режиме низкой плотности более вероятно, что при увеличении химического потенциала отдельные частицы, а не скопления частиц, будут внедряться в систему. Более того, с большей вероятностью новые частицы будут адсорбироваться на притягивающей стенке. Даже нейтральная стенка эффективно притягивает частицы, потому что взаимное отталкивание частиц в объеме не компенсируется отсутствующими соседями при  $z < 0$ .

Однако при  $\mu > \mu_m$  вероятность нахождения изолированной частицы меньше, чем вероятность нахождения частицы, принадлежащей к оптимальному кластеру. В этом случае можно ожидать, что при увеличении  $\mu$  кластеры будут внедряться в систему с большей вероятностью, чем изолированные частицы. Более того, чтобы избежать отталкивания между скоплениями, возникает ближний порядок у стенки, характеризующийся затухающими колебаниями плотности и бинарной корреляционной функции в перпендикулярном и параллельном стенке направлениях, соответственно. При низких температурах плотность в слое кластеров около стенки (ряды 1 и 2) приближается к 0,5, а плотность в рядах 3 и 4 приближается к нулю. Этот разреженный слой вносит отрицательный вклад в адсорбцию, что и обеспечивает наличие максимума на изотерме адсорбции. Притягивающая поверхность, покрытая кластерами, становится эффективно отталкивающей. Аналогичная зона истощения наблюдалась и в трехмерной системе [3].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано нестандартное поведение изотерм адсорбции. Адсорбция уменьшается при возрастании химического потенциала свыше значения, когда кластеры начинают доминировать над мономерами в объеме, а профиль плотности в перпендикулярном к стенке направлении и корреляционная функция в приграничном слое в направлении, параллельном стенке, показывают колебательное затухание.

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.#164708.
2. Bildanau, E. Adsorption of 2D complex fluid on the interacting wall at low particle density / E. Bildanau [et al.] // Phys. Rev. E – 2020. – Vol. 101. – Art.#012801.
3. Litniewski, M. Effect of aggregation on adsorption phenomena / M. Litniewski, A. Ciach // J. Chem. Phys. – 2019. – Vol. 150. – Art. #234702.