

М.І. ЛЕБОВКА,¹ Л.А. БУЛАВІН,² М.Р. ПЕТРИК,³ М.В. ВИГОРНИЦЬКИЙ¹

¹ Інститут біологічної хімії імені Ф.Д. Овчаренка НАН України
(Вул. Вернадського, 42, Київ 03142; e-mail: lebovka@gmail.com)

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Глушкова, 4, Київ 03022)

³ Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя
(Вул. Руська, 56, Тернопіль 46001)

ВИПАДКОВА ПОСЛІДОВНА АДСОРБЦІЯ ДИСКОПРЯМОКУТНИКІВ, ПОКРИТИХ ВІДШТОВХУЮЧИМИ ОБОЛОНКАМИ

УДК 532.6

Проведено дослідження адсорбції анізотричних частинок (дископрямокутників) на двовимірній площині. Співвідношення сторін (відношення довжини до ширини $\varepsilon = l/d$) змінювали в інтервалі $\varepsilon = 1-10$. Було вивчено модифіковану модель випадкової послідовної адсорбції (RSA). У цій моделі частинки були покриті оболонками, що відштовхуються. Основними параметрами моделі є товщина проникної оболонки R_c і максимальна кількість Z_m оболонок найближчих частинок, яку може перетнути оболонка наступної осажденної частинки. Обговорено поведінку ступеня покриття поверхні в насиченому стані при різних значеннях параметрів R_c , Z_m , ε .

Ключові слова: адсорбція, двовимірні плівки, стан насичення, міжчастинкові взаємодії.

1. Вступ

Модель випадкової послідовної адсорбції (RSA) широко застосовується для вивчення структури адсорбційних шарів на поверхні [1, 2]. В цій моделі кожна наступна спроба адсорбції нової частинки супроводжується з перевіркою відсутності її перетину з раніше осадженими. Частинки в осаді фіксуються і не змінюють свого просторового положення та орієнтації. Частинки осаджуються до досягнення стану насичення (джамінгу).

Широку популярність модель RSA набула починаючи з вивчення адсорбції відрізків на одно-

вимірній лінії [3]. В даному випадку для ступеня покриття у стані насичення було отримано точне значення $\varphi_j \approx 0,748$. В результаті комп'ютерних обчислень для моделі осадження дисків на двовимірній (2D) площині було отримано $\varphi_j \approx 0,547$ [4]. На даний час модель RSA широко використовується для моделювання адсорбційних явищ при осадженні макромолекул та колоїдних частинок [5].

Для анізотричних частинок ступінь покриття поверхні у стані насичення φ_j залежить від аспектного відношення ε (це відношення довжини частинки до її ширини). Зокрема для неорієнтованих дископрямокутників максимальне значення $\varphi_j \approx 0,584$ спостерігається при $\varepsilon \approx 1,84$ і величина φ_j монотонно зменшується при подальшому зростанні ε [6]. Для частково-орієнтованих дископрямокутників спостерігалася аналогічна поведінка, причому ступінь упорядкування суттєво впливає на залежності $\varphi_j(\varepsilon)$ [7].

Цитування: Лебовка М.І., Булавін Л.А., Петрик М.Р., Вигорницький М.В. Випадкова послідовна адсорбція дископрямокутників, покритих відштовхуючими оболонками. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 5, 357 (2024).

Citation: Lebovka N.I., Bulavin L.A., Petryk M.R., Vygornitskii N.V. Random sequential adsorption of discorightangles covered with repulsive shells. *Ukr. J. Phys.* **69**, No. 5, 357 (2024). <https://doi.org/10.15407/ujpe69.5.357>.

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2024. Т. 69, № 5

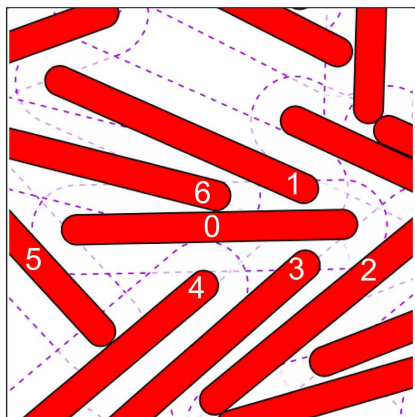


Рис. 1. Приклад фрагмента упаковки у стані насичення для дископрямокутників з аспектним відношенням $\varepsilon = 10$. Кожна частинка оточена проникною оболонкою товщиною $R_c = 1$, яка зображена пунктирною лінією. Частинка, що осаджується позначена номером 0 і при $Z_m = 6$ вона перетинає не більше шести оболонок сусідніх частинок

При наявності специфічних взаємодій між частинками, або частинками і поверхнею структура адсорбційних плівок може суттєво змінюватися. Такі ефекти детально проаналізовані для різних моделей кооперативної послідовної адсорбції (CSA) [8]. Для цих моделей спостерігалися складні структури, ефекти кластеризації та просторові кореляції. При наявності особливої структури поверхні спостерігалися також суттєві зміни в структурі покриттів [9]. Роль електростатичних взаємодій на адсорбції частинок була детально вивчена [10]. Були проведені дослідження моделей RSA осадження частинок на частково покритих [11] і неоднорідних поверхнях [12].

Вивчені також процеси формування RSA плівок дископрямокутників в тонких каналах [13] і для двохстадійних RSA моделей, наприклад, коли поверхня спочатку покривається дисками потім дископрямокутниками [14]. В цих роботах детально вивчено кінетику RSA осадження, значення ступеня покриття поверхні у стані насичення φ_j та структуру адсорбційних шарів.

У цій роботі аналізується модифікована модель RSA для осадження дископрямокутників при врахуванні відштовхувальної взаємодії між частинками. В модифікованій моделі частинки покриті відштовхувальними оболонками, які сприяють розпушуванню адсорбційних шарів. В роботі проаналізована залежність ступеня покриття поверхні у

стані насичення φ_j від параметрів моделі (товщини оболонки R_c і максимальної кількості найближчих сусідів Z_m) та аспектного відношення ε .

2. Комп'ютерна модель

Дископрямокутники випадково і послідовно осаджувались на двовимірну площину. Аспектне відношення визначалося як $\varepsilon = l/d$, де l і d це ε довжина і товщина прямокутника, відповідно. Всі довжини в моделі вимірювалися в одиницях d . Загальний розмір системи становив $L \times L$ і використовувалися періодичні граничні умови. В традиційній моделі RSA перетин осаджуваної частинки з попередньо осадженими є забороненим. У даній моделі перетин частинок був також забороненим. Кожна частинка була оточена проникною відштовхувальною оболонкою товщиною $R_c(\geq 0)$, яка на рис. 1 зображена пунктирною лінією. При кожній спробі осадження нової частинки підраховувалася кількість частинок Z , які перетинають оболонку частинки в місці осадження (частинка 0). Потім перевірялося виконання умови $Z \leq Z_m$, де $Z_m(\geq 0)$ це максимально дозволена кількість перетинів оболонок. При вдалій спробі осадження, нова частинка фіксувалася в списку осаджених частинок і робилася спроба осадження нової частинки. Наявність такої відштовхувальної оболонки фактично відповідає модифікації моделі RSA, при якій адсорбційний шар розпушується. Величина Z_m визначає інтенсивність відштовхувальних взаємодій. Зокрема, при $Z_m = 0$ вони є максимальними і поступово спадають при збільшенні Z_m . При відсутності оболонки ($R_c = 0$) або при ($Z_m \rightarrow \infty$) ця модель відповідає звичайній моделі RSA.

Осадження частинок продовжувалося до досягнення максимально можливого ступеня покриття поверхні

$$\varphi_j = N(\pi/4 + \varepsilon - 1)d^2/L^2,$$

де N це ε кількість частинок у стані насичення.

На рис. 1 наведено приклад фрагмента упаковки у стані насичення для частинок з аспектним відношенням $\varepsilon = 10$, товщиною оболонки $R_c = 1$ та $Z_m = 6$.

В даній роботі всі розрахунки були виконані для фіксованого значення $L = 256$, яке суттєво перевищувало довжину частинок l . Значення ε змінюва-

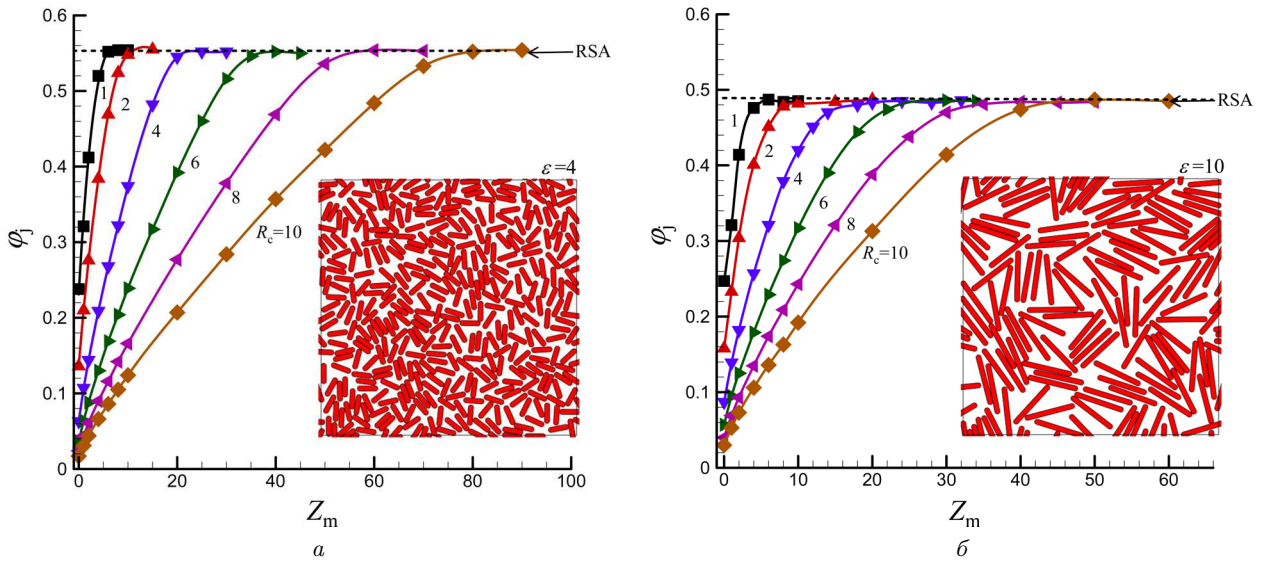


Рис. 2. Залежності ступеня покриття у стані насичення φ_j від параметра Z_m для різних товщин оболонки R_c . Дані наведено для аспектичних відношень $\varepsilon = 4$ (а) і 10 (б). Горизонтальна пунктирна лінія відповідає ступеню покриття у стані насичення для звичайної моделі RSA без відштовхування частинок. На вставках також показані приклади упаковок для звичайної моделі RSA

лося на інтервалі $1 \leq \varepsilon \leq 10$. Для кожного набору параметрів ε , R_c , Z_m генерувалося по 10–100 різних просторових розподілів частинок. Представлені в роботі значення φ_j були усереднені по різних просторових розподілах частинок. Похибки обчислень на графіках відповідають стандартній похибці середнього значення вибірки.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 2 наведено приклади поведінки ступеня покриття у стані насичення φ_j від величини Z_m для різних товщин оболонки $R_c = 1–10$ та для двох значень аспектного відношення $\varepsilon = 4$ (а) і 10 (б). Величина φ_j збільшувалася зі зростанням Z_m і поступово наближалася до значення, що відповідало ступеню покриття для звичайної моделі RSA при відсутності відштовхувальних оболонок (горизонтальна пунктирна лінія). Найбільш сильно наявність відштовхувальних оболонок проявлялось при великих значеннях R_c і $Z_m = 0$. В цьому випадку режим насичення спостерігався при досить малих φ_j . При фіксованому значенні R_c і збільшенні Z_m відштовхування між частинками послаблювалось і це призводило до ущільнення упаковок, тобто росту величини φ_j . При досить великих $Z_m > Z_m^{\text{RSA}}$ спостерігався перехід до режиму адсорбції в звичайній моделі RSA.

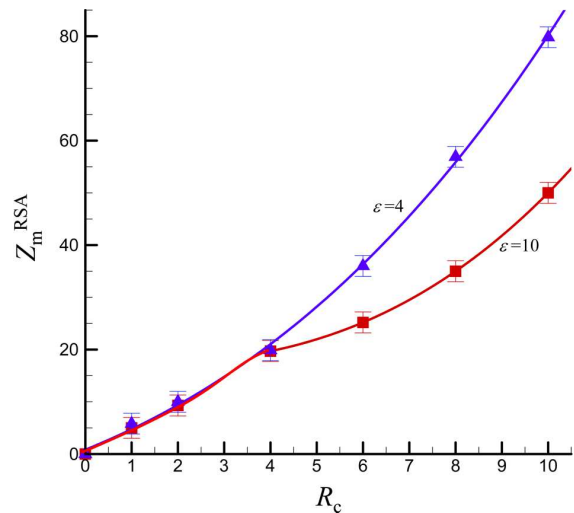


Рис. 3. Залежність граничного значення Z_m^{RSA} від товщини оболонки R_c для двох фіксованих значень аспектного відношення $\varepsilon = 4$ і 10

На рис. 3 наведено приклади залежностей величини Z_m^{RSA} від товщини відштовхувальної оболонки R_c для двох значень аспектного відношення $\varepsilon = 4$ і 10. Величина граничного значення Z_m^{RSA} , при якому спостерігався перехід до режиму звичайної моделі RSA, збільшувалася з ростом R_c . Для досить малих значень $R_c \leq 4$ поведінка

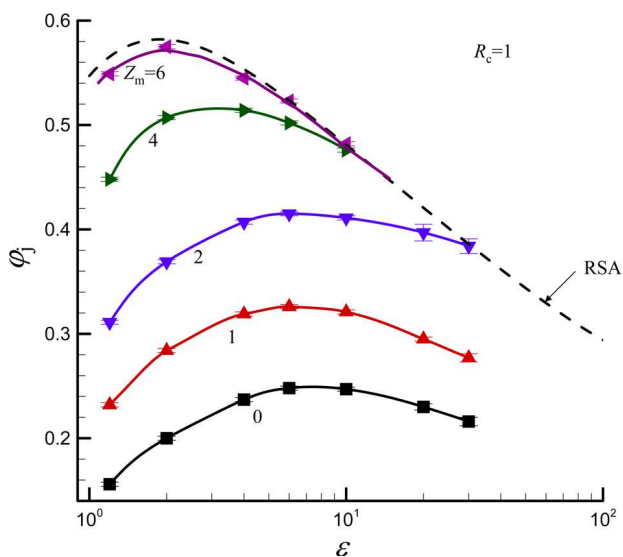


Рис. 4. Приклади залежностей ступеня покриття у стані насичення φ_j від аспектного відношення ε для різних значень максимальної кількості найближчих сусідів Z_m і фіксованої товщини оболонки $R_c = 1$. Пунктирна крива відповідає залежності φ_j від ε для звичайної моделі RSA

$Z_m^{\text{RSA}}(R_c)$ для $\varepsilon = 4$ і 10 практично не відрізнялася, але при більших R_c ця поведінка була суттєво відмінною. Наведені залежності $Z_m^{\text{RSA}}(R_c)$ в певній мірі можна розглядати як двовимірні фазові діаграми для частинок з різним значенням ε . Зокрема, при $Z_m < Z_m^{\text{RSA}}$ структура упаковок насичення була розпушеною, а при $Z_m \geq Z_m^{\text{RSA}}$ структура цих упаковок співпадала з структурою характерної для звичайної моделі RSA.

На рис. 4 наведено приклади залежностей ступеня покриття у стані насичення φ_j від аспектного відношення ε для фіксованої товщини оболонки $R_c = 1$ і різних значень максимальної кількості найближчих сусідів Z_m . Цікавою особливістю представлених залежностей є наявність максимуму $\varphi_j(\varepsilon)$, положення якого залежить від Z_m . Зазначимо, що для звичайної RSA (пунктирна крива) максимальне значення $\varphi_j \approx 0,584$ спостерігалося при $\varepsilon \approx 1,84$ [6]. При зменшенні $Z_m \rightarrow 0$ (тобто при посиленні відштовхування між частинками) величина φ_j в цьому максимумі зменшувалася і він спостерігався при більших величинах ε .

4. Висновки

Проведено дослідження адсорбції анізотричних частинок (дископрямокутників) на поверхні. Спів-

відношення сторін (відношення довжини до ширини $\varepsilon = l/d$) змінювали в інтервалі $\varepsilon = 1-10$. Використовували модифіковану модель випадкової послідовної адсорбції (RSA). У цій моделі частинки були покриті оболонками, що відштовхуються. Основними параметрами моделі є товщина проникної оболонки R_c і максимальна кількість Z_m оболонок найближчих частинок, яку може перетнути оболонка наступної осадженої частинки. Обговорено поведінку ступеня покриття поверхні в насиченому стані при різних значеннях параметрів R_c, Z_m, ε . В подальших дослідженнях планується вивчення уніфікованої моделі RSA з врахуванням притягальних і відштовхувальних взаємодій, а також детальне вивчення пористої структури упаковок цієї моделі.

Робота виконана при частковій фінансовій підтримці Національної академії наук України (проекти 0123U101080 (КПКБК 6541230), 0123U104433, М.Л, М.В) і Міністерства освіти і науки України (проекти ДІ 247-22 650 23BF05101, Л.Б. і 0122U001859, М.П).

1. N.I. Lebovka, Y.Y. Tarasevich. Two-dimensional systems of elongated particles: From diluted to dense. In: *Order, Disorder and Criticality*. Edited by Y. Holovatch (World Scientific, 2020).
2. P. Krapivsky. Random sequential covering. *J. Stat. Mech.: Theory and Experiment* **2023**, 033202 (2023).
3. A. Renyi. On a one-dimensional problem concerning random space-filling problem. *Publ. of the Math. Inst. of the Hungarian Acad. of Sci.* **3**, 109 (1958).
4. J. Feder. Random sequential adsorption. *J. Theor. Biology* **87**, 237 (1980).
5. P. Kubala, P. Batys, J. Barbasz, P. Weronki, M. Cieřla. Random sequential adsorption: An efficient tool for investigating the deposition of macromolecules and colloidal particles. *Adv. in Colloid and Interface Sci.* **306**, 102692 (2022).
6. K. Haiduk, P. Kubala, M. Cieřla. Saturated packings of convex anisotropic objects under random sequential adsorption protocol. *Phys. Rev. E* **98**, 63309 (2018).
7. N.I. Lebovka, N.V. Vygoronitskii, Y.Yu. Tarasevich. Random sequential adsorption of partially ordered discorectangles onto a continuous plane. *Phys. Rev. E* **102**, 022133 (2020).
8. J.W. Evans. Random and cooperative sequential adsorption. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1281 (1993).
9. A. Cadilhe, NAM Araújo, V. Privman. Random sequential adsorption: from continuum to lattice and pre-patterned substrates. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 065124 (2007).

10. Z. Adamczyk. Particle adsorption and deposition: Role of electrostatic interactions. *Advances in Colloid and Interface Sci.* **100**, 267 (2003).
11. Z. Adamczyk, P. Weronki, E. Musial. Colloid particle adsorption on partially covered (random) surfaces. *J. Colloid and Interface Sci.* **241**, 63 (2001).
12. M. Sadowska, M. Cieřła, Z. Adamczyk. Nanoparticle deposition on heterogeneous surfaces: Random sequential adsorption modeling and experiments. *Colloids and Surfaces A* **617**, 126296 (2021).
13. N.I. Lebovka, M.O. Tatochenko, N.V. Vygnornitskii, Y.Yu. Tarasevich. Confinement effects on the random sequential adsorption packings of elongated particles in a slit. *Phys. Rev. E* **104**, 054104 (2021).
14. N.I. Lebovka, M.R. Petryk, M.O. Tatochenko, N.V. Vygnornitskii. Two-stage random sequential adsorption of discorightangles and disks on a two-dimensional surface. *Phys. Rev. E* **108**, 024109 (2023).

Одержано 19.03.24

N.I. Lebovka, L.A. Bulavin,
M.R. Petryk, N.V. Vygnornitskii

RANDOM SEQUENTIAL
ADSORPTION OF DISCORIGHTANGLES
COVERED WITH REPULSIVE SHELLS

Adsorption of anisometric particles (discorightangles) on a two-dimensional substrate has been studied. The aspect ratio (the length-to-width ratio $\varepsilon = l/d$) was changed within the interval $\varepsilon = 1-10$. A modified random sequential adsorption (RSA) model is studied. In this model, the particles were covered with repulsive shells. The main parameters of the model are the thickness R_c of the permeable shell and the maximum number Z_m of the shells of the nearest particles that can be crossed by the shell of the next deposited particle. The behavior of the degree of surface coverage in the saturated (jammed) state at various values of the parameters R_c , Z_m , and ε is discussed.

Keywords: adsorption, two-dimensional films, jamming, interparticle interactions.