

Е.Г. МАНОЙЛОВ, С.О. КРАВЧЕНКО, Б.А. СНОПОК

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: snopok@isp.kiev.ua)

## ОСОБЛИВОСТІ ПРИПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ПРИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНІЙ ІЗОТРОПНІЙ АДСОРБЦІЇ: МОДЕЛЮВАННЯ В РАМКАХ НЕРІВНОВАЖНОЇ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

УДК 539.216.2

*У рамках підходу нерівноважної динаміки з використанням алгоритму моделювання незворотної мономолекулярної ізотропної адсорбції проаналізовані процеси, які відбуваються біля межі об'ємної газової фази та твердої поверхні. Проаналізовано їх вплив на кінетику адсорбції. Виявлена складна просторова організація приповерхневого шару частинок, концентрація та кінетична енергія яких змінюється з часом. Встановлено, що локальна концентрація частинок може як зменшуватися (до ~ 60% від початкової), так і збільшуватися на різній відстані від поверхні залежно від особливостей системи та часу, які розглядаються. Одержані результати можуть бути використані для аналізу і передбачення особливостей процесів у приповерхневих шарах елементів сенсорної та електронної техніки, газодинаміки та інших областей, де балістичний характер і сама кінематика руху є домінуючим процесом, що визначає функціональні властивості системи.*

*Ключові слова:* молекулярна динаміка, ізотропна адсорбція, кінетика адсорбції, приповерхнева концентрація.

### 1. Вступ

Концепція молекулярної динаміки є сьогодні одним з найбільш ефективних способів вивчення і передбачення фізико-хімічних характеристик статистичних ансамблів частинок самої різної природи [1]. Це і структура органічних молекул, їх комплексів, конформація білкових ансамблів, розподіл частинок у нанопорах і капілярах та ін. [2]. Більшість таких підходів розроблено для аналізу рівноважних станів багаточастинкових систем, де взаємодія між окремими частинками у багатьох випадках визначається статистичними закономірностями [3]. У той самий час мало уваги приділялося кінематиці ансамблів частинок, траєкторії яких мають випадковий характер. Однак, саме

процеси мікроскопічного руху є рушійною силою тих градієнтів фізичних величин, які і зумовлюють макроскопічні зміни параметрів системи. Дійсно, саме процеси перенесення в багатьох випадках визначають ефективність технологічних процедур (термічного напилення [4], лазерної абляції [5], стабільність плазми [6] і т.п.) і функціонування технічних пристроїв (радіоелектронні лампи [7], пучки частинок у прискорювачах [8], сенсори [9] і т.п. Відмінною особливістю розглянутих вище процесів є балістичний характер руху частинок, коли вони долають без зіткнень відстані, які багаторазово перевищують їх характерний розмір. Дійсно, довжина вільного пробігу частинок газу, що становить при атмосферному тиску близько 100 нм, збільшується до, приблизно, 0,5 мм вже при 0,1 мм рт. ст., а довжина вільного пробігу електронів та іонів у плазмі часто у багато разів перевищує дов-

---

© Е.Г. МАНОЙЛОВ, С.О. КРАВЧЕНКО,  
Б.А. СНОПОК, 2017

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2017. Т. 62, № 8

713

жини вільного пробігу молекул у газах при звичайних умовах ( $\sim 10^{-6}$  см) [10]. Аналогічний тип траєкторії спостерігається і при адсорбційних процесах у безпосередній близькості від сенсорної поверхні [9, 11], коли маса макромолекулярного аналіту (наприклад, білкової молекули) багаторазово перевищує масу окремих частинок середовища. У всіх цих випадках типовою моделлю процесу є поступальний балістичний рух ансамблю частинок, які не взаємодіють, і які в тій чи іншій мірі конкурують за вільні місця на поверхні.

Найчастіше при розгляді таких процесів, зокрема адсорбційної природи, особливості перебігу реакцій на межі поділу фаз пов'язують лише з особливостями поверхні. Хоча насправді на процес формування поверхнево-зв'язаних комплексів впливають різноманітні процеси на межі поділу, у яких бере участь поверхня, адсорбовані на поверхні молекули та їхні кластери, а також вільні частинки біля поверхні (з урахуванням градієнта їхньої концентрації). Таким чином, процес адсорбції описується складною функцією багатьох змінних, яка, по суті, відображає не тільки процеси біля поверхні адсорбції, але, фактично, є результатом самоузгодженої поведінки ансамблю адсорбованих частинок на поверхні, та частинок, що вільно рухаються у приповерхневому шарі. На жаль, саме процеси переміщення частинок біля поверхні зазвичай не розглядаються при аналізі процесів адсорбції.

Причину зацікавленості щодо розгляду саме цих процесів легко зрозуміти, якщо врахувати переважно пружно-розсіювальний характер руху молекул на мікроскопічному рівні як для газових сумішей при нормальному тиску, так і для розведених розчинів, або частинок у плазмі. Тільки невелика кількість поверхневих зіткнень призводить до формування зв'язаного стану, тоді як переважна їх кількість формує потік у зворотному напрямку від поверхні. Це може призводити до формування специфічних динамічних станів у приповерхневому шарі, які здатні суттєво впливати на перебіг процесів в газодинамічних системах [12], або процесів, що протікають на поверхні біохімічних сенсорів [9, 11, 13] тощо.

Для опису процесів адсорбції були розроблені різноманітні моделі і алгоритми їх симуляції, які в тій чи іншій мірі враховують рушійні сили і особливості системи на межі поділу фаз. Перш за все це феноменологічні моделі, засновані на виділенні

деякого домінуючого “усередненого” по макросистемі процесу (заповнення поверхні, дифузії, зменшення концентрації частинок в об'ємі і т. п.), який зазвичай добре описується відповідними диференціальними рівняннями [14, 15]. Типовими представниками комп'ютерних симуляцій є алгоритми “клітинних автоматів” (cellular automata), які відіграли значну роль у розвитку статистичної механіки поверхневих процесів [16]. Основним недоліком цих моделей є розгляд процесів, що протікають виключно на поверхні, без урахування процесів, які відбуваються в об'ємі над поверхнею (система описується без урахування динаміки зміни концентрації частинок у поверхневому шарі) і, таким чином, не враховуються ефекти, які можуть бути зумовлені особливостями траєкторій руху частинок поблизу поверхні. Суттєва обмеженість умов, при яких вони були отримані, на жаль, в значній мірі знижує цінність їх висновків при аналізі результатів експериментів. Все це зумовлює мету даної роботи – встановити особливості просторового розподілу частинок та їх енергій на межі поділу газової та твердої поверхневої фаз, що супроводжують процеси мономолекулярної ізотропної адсорбції.

Для з'ясування особливостей процесів, що протікають в приповерхневому шарі, необхідно співставити зміни в часі концентрації та енергії частинок в цьому шарі з особливостями кінетики адсорбції. Це можливо здійснити при врахуванні переміщення частинок в об'ємній фазі та адекватній візуалізації їх спільної динаміки за допомогою моніторингу зміни градієнтів концентрації частинок в об'ємі. Це, в свою чергу, впливає на кінетику адсорбції. Основи даного підходу для деяких випадків анізотропної кооперативної і антикооперативної адсорбції розглянуті в наших попередніх роботах [17, 18].

## 2. Алгоритм обчислювального експерименту

Розроблений нами алгоритм заснований на концепції нерівноважної молекулярної динаміки, яка полягає в урахуванні межових умов на поверхні, які змінюються в процесі адсорбції [17]. Модельована система складається з ансамблю однакових частинок при температурі  $T$ , які знаходяться в контакті з термостатом в обмеженому об'ємі. Рух точкових частинок масою  $m$  описується класичними рівняннями механіки Ньютона з параметра-

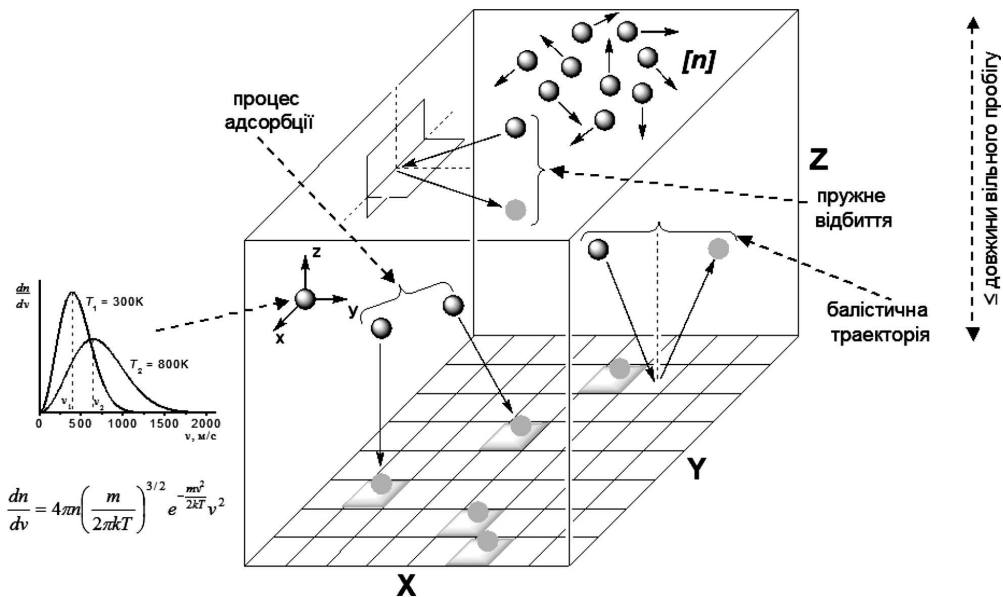


Рис. 1. Узагальнене представлення алгоритму комп'ютерної симуляції та типові характеристики віртуальної моделі реакційного простору

ми, специфічними для кожної окремої частинки. В об'ємі частинки не взаємодіють і не зіштовхуються одна з одною, взаємодія частинок з усіма стінками, що обмежують об'єм, є абсолютно пружними (рис. 1). У даній роботі розглянуто ізотропний тип незворотної мономолекулярної адсорбції, в якому імовірність зв'язування частинок на поверхні постійна і не залежить від ефектів ближньої дії раніше адсорбованих частинок. Для з'ясування особливостей просторового структурування приповерхневого шару, нами були розглянуті такі режими:

- 1) *режим з кінцевим числом частинок ансамблю*, при якому нові частинки не додаються в об'єм після їх адсорбції на поверхню: число частинок в об'ємі зменшується в процесі адсорбції;
- 2) *режим нескінченного джерела*, який моделюється додаванням частинок на верхню грань з квазінескінченного простору (що являє собою подвійний об'єм комірки): число частинок в об'ємі не змінюється в процесі адсорбції;
- 3) *режим "перемішування" частинок в об'ємі* після їх додавання, при якому після кожного акту адсорбції відбувається переініціалізація системи (тобто довільне перемішування частинок в об'ємі). Даний режим моделює флуктуації імпульсу частинок при випадкових зіткненнях між собою.

Обчислювальні експерименти здійснювали таким чином. На початковому етапі проводили ініціалізацію системи з довільним розміщенням частинок у просторі з заданим режимом розподілу швидкостей (розподіл Максвелла, якщо не вказано інакше). Через заданий час  $\Delta t$  розраховували нові положення кожної частинки. Якщо частинка опинялася за межами верхньої або бічних стінок, її нове положення розраховували відповідно до закону пружного відбиття. Якщо частинка перетинала адсорбуючу поверхню, то реалізовувалася одна з можливостей:

- 1) якщо центр зв'язування частинки на поверхні вже зайнятий раніше адсорбованою частинкою, тоді відбувається пружне відбиття частинки від поверхні;
- 2) якщо центр зв'язування вільний, тоді відбувалася адсорбція – незворотне зв'язування частинки на поверхні;
- 3) якщо відбувалася адсорбція частинки на поверхню в режимі нескінченного джерела, в об'єм додавалася нова частинка на верхню грань комірки подвійного об'єму в довільному місці з модулем вектора швидкості, що дорівнює модулю вектора швидкості частинки, яка прикріпилася до поверхні; напрямком вектора швидкості доданої частинки при цьому вибирався довільно. Таким чином,

підтримували постійним число частинок в об'ємі і їх сумарну кінетичну енергію. Додавання нових частинок на верхню грань розглядалося як надходження частинок з квазінескінченного джерела, розташованого над верхньою межею.

Моделювання проводили при температурі  $T_0 = 300$  К для  $N = 2,5 \cdot 10^6$  частинок в об'ємі  $V = 1 \times 1 \times 1$  м<sup>3</sup> ( $C_0 = 2,5 \cdot 10^6$  м<sup>-3</sup>); маса окремої частинки дорівнювала  $m = 5,3 \cdot 10^{-26}$  кг (32 Да). Число центрів прикріплення частинок на поверхні становило  $A = 2,5 \cdot 10^5$ , дискретизація часу –  $\Delta t = 10^{-5}$  с.

Використані в даній роботі величини просторових розмірів елементів системи вибрані виходячи з зручності представлення кінцевих результатів при використанні в системі SI величин, типових для рівнянь Максвелла. Вибір таких величин є довільним, оскільки геометричні розміри реакційного простору зумовлені середньою швидкістю частинок і часовою дискретизацією процедури обчислювального експерименту, яка може змінюватися в широкому діапазоні значень. Як частинки, так і центри зв'язування є матеріальними точками і фізичного розміру не мають. Конкретні величини параметрів моделювання не впливають на загальність отриманих результатів, оскільки розраховані залежності визначаються відносними величинами швидкостей частинок та співвідношенням числа центрів прикріплення частинок на поверхні та частинок, які знаходяться в об'ємі реакційного простору ( $N/A = 10$ ).

У результаті моделювання будували залежність ступеня заповнення поверхні від часу –  $S(t)$ , яку апроксимували з використанням функції розтягнутої експоненти [19–21]:

$$S(t) = A \left( 1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^\beta} \right), \quad (1)$$

де  $A$  – число центрів прикріплення частинок на поверхні,  $\tau$  – масштабний коефіцієнт, який має розмір часу,  $\beta$  – параметр розтягнутості, пов'язаний з розподілом елементарних процесів на межі поділу фаз [21].

Для встановлення просторового розподілу частинок в об'ємі розраховували залежність концентрації частинок у напрямку нормалі до площини адсорбції, як відношення числа частинок  $C$  в елементарному об'ємі  $dV$  до розміру цього об'єму ( $\Delta V = V/20$ ).

Результати моделювання процесів, що відбуваються в поверхневому шарі об'ємної фази, представлені у вигляді безрозмірних параметрів:

- відносної концентрації частинок  $C/C_0$  – це відношення числа частинок в елементарному об'ємі  $dV$  до загальної кількості частинок в об'ємі ( $C_0 = 2,5 \cdot 10^6$  м<sup>-3</sup>);

- відносної температури  $T/T_0$  – це відношення температури в елементарному об'ємі  $dV$  до середньої температури по ансамблю ( $T_0 = 300$  К);

- відносної довжини пробігу  $\lambda$  – це відношення довжини пробігу за час  $\Delta t$  частинки, що має середню по ансамблю швидкість до глибини захоплення (висоти об'єму, в якому спостерігається балістичний тип траєкторії частинок);

- відносного часу адсорбції  $t/\tau$  – це відношення часу адсорбції до характерного часу адсорбції, отриманого з апроксимації (1).

Алгоритм був реалізований у програмному середовищі “Delphi” та може бути використаний в системі MS Windows. При цьому ефективність математичного алгоритму, що використовується, дозволяє повністю завершити обчислювальний експеримент приблизно від 30 до 120 хвилин, залежно від початкових умов, на обчислювальній платформі PC з тактовою частотою процесора 2,3 ГГц.

### 3. Результати моделювання процесів адсорбції

Наявність поверхні порушує ізотропність простору, а, відповідно, і концентрацію, розподіл швидкостей і векторів руху частинок на межі розділу. Типові риси росту поверхневої плівки (механізм адсорбції) фактично визначається особливостями цього перехідного шару, який розмежовує поверхню та ізотропну “газову” фазу (модель “топографічної адсорбції” [21]). Таким чином, повинні існувати загальні залежності “структури” і “складу”, які визначають динамічний стан перехідного неоднорідного шару, від особливостей взаємодії частинок аналізу з поверхневими центрами адсорбції, типу джерела частинок, впливу середовища тощо. В рамках молекулярної динаміки найбільший інтерес викликає питання залежності мікроскопічного розподілу частинок в області перехідного шару від часу, які в узагальненій формі відображають різноманітність процесів переносу частинок поблизу поверхні. Оскільки в процесі заповнення поверхні потоки частинок виникають як в напрямку поверх-

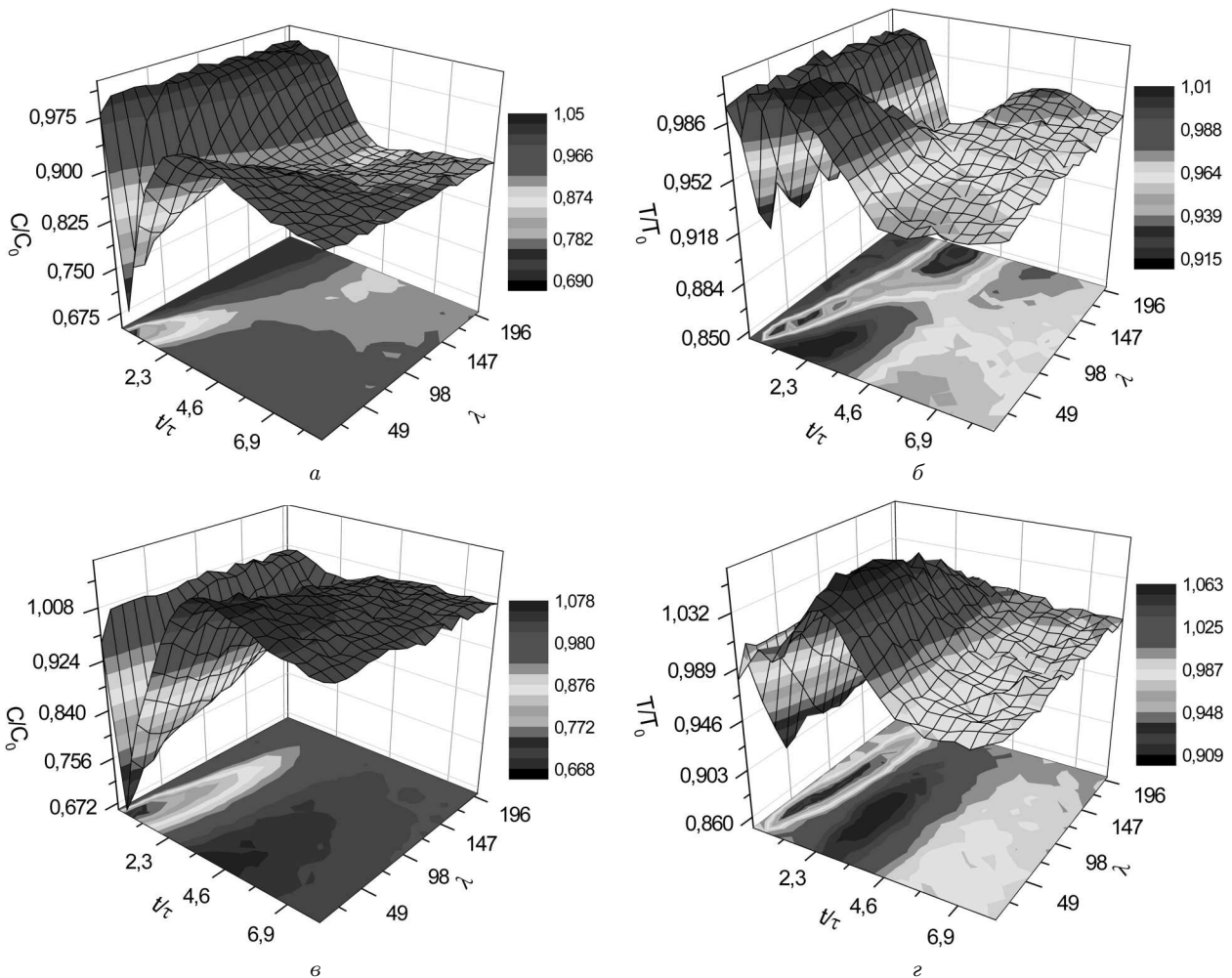


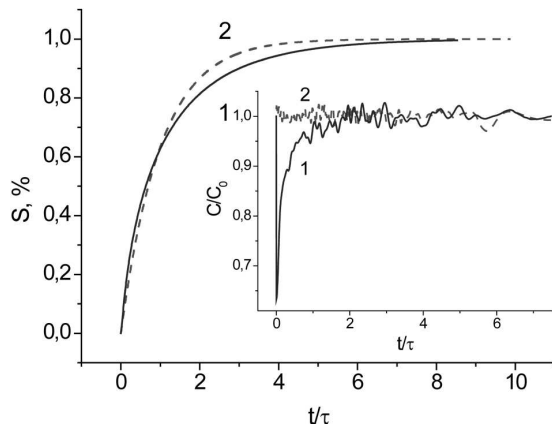
Рис. 2. Динамічні залежності зміни концентрації частинок (а, в) і температури (б, г) в об'ємній фазі уздовж нормалі до поверхні адсорбції для режиму з кінцевим числом (а, б) та нескінченного джерела (в, г) частинок

ні, так і від неї, сам приповерхневий шар є динамічним об'єктом за своєю природою. Розглянемо детально результати, отримані в процесі моделювання, для різних типів джерел частинок.

Наведені на рис. 2 динамічні залежності зміни концентрації частинок і температури в об'ємній фазі уздовж нормалі до поверхні адсорбції свідчать про те, що приповерхневий шар є складною динамічною структурою, градієнти концентрації в якій відрізняються не тільки за величиною, а також змінюють свій напрямок з плином часу. У режимі кінцевого джерела частинок, коли після кожного акту адсорбції додавання нових частинок в об'єм не здійснюється (рис. 2, а, б), рівноважний стан системи відповідає меншому числу частинок

в об'ємі. Після ініціалізації системи в початковий момент часу спостерігається різке зниження приповерхневої об'ємної концентрації частинок внаслідок необмеженого зайнятою поверхнею процесу зв'язування. Це призводить до поступового збіднення об'ємної концентрації частинок аж до верхньої межі. З плином часу спостерігається вирівнювання величини об'ємної концентрації уздовж нормалі до поверхні і її величина зменшується в порівнянні до вихідної на величину числа адсорбованих частинок. Кінетична залежність адсорбції добре описується залежністю (1) з параметром  $\beta$  близьким до 1,0 і  $\tau \approx 8,7 \cdot 10^{-4}$  с.

Зміни в розподілі локальної температури ансамблю частинок відрізняються від динаміки зміни їх



**Рис. 3.** Кінетичні залежності заповнення поверхні адсорбції частинками для режиму додавання частинок на верхню межу об'єму (1) і режиму "перемішування" (2). На вставці – відповідні їм кінетичні залежності концентрації частинок поблизу поверхні адсорбції

концентрації. Так, в початковий момент часу відбувається швидке зменшення температури в приповерхневому шарі (аналогічно зміні об'ємної концентрації) з подальшим різким зростанням, що зумовлено зменшенням числа високотемпературних частинок поблизу поверхні, які змогли швидше підійти до поверхні. З плином часу спостерігається поступове вирівнювання об'ємної температури, яка стає менше вихідної внаслідок переважної адсорбції "гарячих" частинок на поверхні.

У режимі нескінченного джерела частинки аналогічні тим, які тільки що були адсорбовані на поверхні, вводяться на верхню межу подвоєного об'єму. Як видно з рис. 2, 6, 8, динаміка зміни об'ємної концентрації в цілому аналогічна попередньому режиму. На відміну від нього в режимі нескінченного джерела спостерігається незначне зменшення концентрації частинок поблизу верхньої межі. Це пов'язано з постійним "припливом" частинок з "верхнього об'єму", який виконує роль демпфера між перехідним шаром і нескінченим джерелом на верхній межі. Однак навіть за наявності такого демпфера градієнт концентрації поширюється далеко в об'єм. Що стосується і динаміки об'ємної температури, яка спостерігається в цьому режимі: в цілому величина температури більша, ніж в режимі кінцевого джерела і досягає максимуму далі від поверхні. Це пояснюється більш "повільним" надходженням частинок з квазінескінченного об'єму. Кінетична залежність ад-

сорбції як і для попереднього режиму описується залежністю (1) зі схожими параметрами, що наочно демонструється схожістю динаміки зміни концентрації в приповерхневому шарі в одному і в іншому випадку.

Як показано вище, наявність балістичного режиму призводить до появи концентраційних аномалій в приповерхневій області, які, ймовірно, можуть бути нівельовані під дією стохастичного процесу некорельованого руху частинок середовища. Для перевірки цього твердження був реалізований режим "перемішування" частинок в об'ємі, коли незалежно від типу джерела частинок приповерхнева концентрація частинок і температура залишаються постійними з плином часу. На рис. 3 наведені кінетичні залежності заповнення адсорбційної поверхні частинками для моделі з постійною концентрацією "без перемішування" (балістичний режим) (рис. 3, крива 1) і "з перемішуванням" (рис. 3, крива 2). На вставці рис. 3 показані кінетичні залежності зміни відношення концентрацій частинок поблизу поверхні до загальної концентрації частинок в об'ємі. Як видно, кінетичні залежності адсорбції для цих режимів різні. Режим "з перемішуванням" характеризується тим, що приповерхнева концентрація частинок не змінюється протягом всього процесу адсорбції (рис. 3, вставка, крива 2). Така поведінка відповідає класичним алгоритмам, що описують процеси адсорбції на основі клітинних автоматів, що враховують тільки факт поверхневого зв'язування [15, 16]. Швидкість надходження частинок на поверхню в режимі "перемішування" залишається незмінною в часі, що призводить до збільшення швидкості заповнення поверхні на початковому етапі процесу незворотної адсорбції. В той самий час, динаміка режиму додавання частинок на верхню межу, яка зумовлена зміною концентрації частинок у поверхневому шарі, найімовірніше більш відповідає реальним процесам в системі. Відмінність цих підходів, зокрема, безпосередньо впливає з кінетичних залежностей: різке зменшення концентрації частинок в поверхневому шарі (рис. 3, вставка, крива 1) призводить до зменшення швидкості адсорбції на початковому етапі (рис. 3, крива 1).

Треба зауважити, що всі розглянуті режими мономолекулярної ізотропної адсорбції не призводять до формування на поверхні жодних впорядкованих організованих структур чи окремих кла-

стерів (рис. 4, вставка), які формуються за наявності кооперативних взаємодій [17].

З метою демонстрації можливостей аналізу особливостей поведінки різних динамічних систем нами були розглянуті інші режими обчислювального експерименту. Результати цих симуляцій узагальнені в таблиці. Ці режими відрізняються різним поєднанням розподілу швидкостей частинок в ансамблі частинок і процесу їх додавання в об'єм після акту адсорбції. Модулі швидкостей частинок в об'ємі задавали або відповідно до розподілу Максвелла, або частинкам приписувалися постійні швидкості (як, наприклад в прискорювачах частинок перед бомбардуванням мішені). Що стосується процесу додавання, частинки після кожного акту адсорбції додавали або рівномірно в об'єм, або на нижню межу об'єму (площину адсорбції), або рівномірно в об'єм з компонентою вектора швидкості  $v_z > 0$ .

Візуалізація динамічного стану системи в різних режимах обчислювального експерименту показала, що в ряді випадків у системі виникають специфічні осциляції об'ємної концентрації частинок. Їх частота і амплітуда сильно залежать від розподілу швидкостей частинок і способу їх додавання в об'єм. Так, наприклад, на рис. 4 наведені кінетичні залежності зміни концентрації поблизу поверхні адсорбції при різних швидкісних режимах: крива 1 – розподіл модулів швидкостей по Максвеллу при  $T = 300$  К; крива 2 – отримана при однаковій швидкості всіх частинок, що дорівнює 484,3 м/с, що відповідає середній швидкості частинок по ансамблю для випадку розподілу Максвелла –  $v_{\text{ср}} = (3kT/m)^{1/2}$ . Видно, що для кривої 2 спостерігається полімодальність на відміну від кривої 1. Це спостереження свідчить про те, що в статистичному ансамблі (i) невзаємодіючих частинок, (ii) розміщених в обмеженому об'ємі простору і (iii) зі швидкостями, модулі яких розподілені відповідно до розподілу Максвелла, стійкі просторові моди не формуються. У той же час для випадку балістичного руху частинок з постійною швидкістю, формування квазіперіодичних мод концентрацій є наслідком обмеженості об'єму, в якому знаходиться ансамбль.

Отриманий результат є наслідком вибраного для моделювання виду розподілу молекул за абсолютними значеннями швидкостей. Дійсно, для розподілу Максвелла розподіл проекцій швидкості на

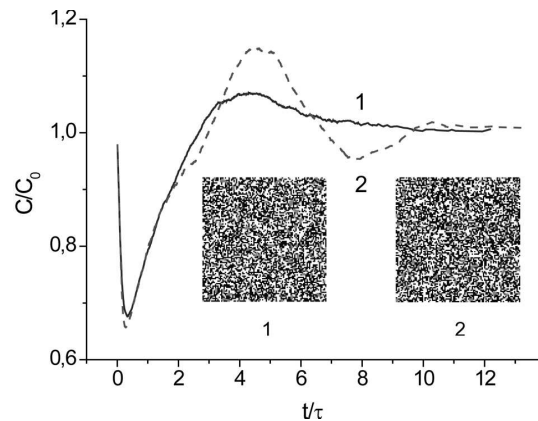


Рис. 4. Динамічні залежності зміни концентрації частинок поблизу поверхні адсорбції для випадку: розподілу модулів швидкостей по Максвеллу (1), для однакових швидкості всіх частинок (2). На вставці – відповідні фрагменти зображень поверхні при мономолекулярній ізотропній адсорбції

будь-який напрямок у газі описується нормальним розподілом Гауса [22]. Останнє означає, що для довільно вибраного напрямку, будь-які кореляції між швидкостями частинок (зокрема, спрямовані вздовж тієї ж прямої) відсутні. Таким чином, формування корельованих областей концентрацій також неможливо, оскільки частинки в газі завжди знаходяться в стані руху.

Даний, по суті своїй тривіальний результат дозволяє, проте, зробити кілька важливих висновків. Перш за все, необхідно відзначити, що згідно з М.М. Пироговим закон розподілу швидкостей молекул газу в їх хаотичному русі за наявності взаємних зіткнень дійсний лише в тому випадку, коли газ займає нескінченно великий об'єм [22]. Тому розглянутий нами варіант балістичного руху може бути корисним при розгляді проблем плазми контролю газових потоків в обмеженому об'ємі (наприклад, реактивні сопла), де домінують процеси зіткнення зі стінками. У цьому випадку можливо запобігти формуванню коливальних мод з критичними областями високої температури, якщо технічні засоби дозволяють підтримувати розподіл Максвелла частинок за швидкостями. Крім того, треба зазначити, що отриманий шляхом комп'ютерної симуляції результат підтверджує висновок про те, що для випадку ідеального газу особливості його поведінки поблизу межі поділу з твердим тілом повністю задаються виглядом функції розподілу його швидкостей.

Діаграми розподілу та профілі (суцільна крива – поблизу нижньої межі; пунктирна – в середині об'єму; точки – поблизу верхньої межі) концентрації залежно від режиму обчислювального експерименту

Характеристики режиму	Діаграми розподілу концентрації	Профілі концентрації
<p>Додавання частинок – рівномірно в об'єм. Розподіл швидкостей частинок відповідно до розподілу Максвелла. Модель об'ємної асоціації</p>		
<p>Додавання частинок – рівномірно в об'єм. Швидкості усіх частинок однакові. Модель об'ємної асоціації</p>		
<p>Додавання частинок – рівномірно в об'єм, компонента вектора <math>v_z &gt; 0</math>. Розподіл швидкостей частинок відповідно до розподілу Максвелла. Модель об'ємної асоціації і седиментації</p>		
<p>Додавання частинок – рівномірно в об'єм, компонента вектора <math>v_z &gt; 0</math>. Швидкості усіх частинок однакові. Модель об'ємної асоціації і седиментації</p>		
<p>Додавання частинок – на нижню границю об'єму. Розподіл швидкостей частинок відповідно до розподілу Максвелла. Модель лазерної абляції</p>		
<p>Додавання частинок – на нижню границю об'єму. Швидкості усіх частинок однакові. Модель лазерної абляції</p>		



Таким чином, проведений нами аналіз моделювання процесу незворотною мономолекулярної ізотропної адсорбції дозволив наочно продемонструвати необхідність врахування динамічних процесів не тільки на поверхні, і в об'ємі приповерхневого шару. Показано, що процеси, що відбуваються в цій області, можуть призводити до низки вторинних процесів, такі як локальний розігрів стінок, стійкі коливання концентрацій частинок, відмінностей в динаміці адсорбції і структурі адсорбата і т.п. Отримані результати можуть бути використані для аналізу і передбачення особливостей процесів у приповерхневих шарах різних елементів і пристроїв сенсорної та електронної техніки, газодинаміки та інших областей, де балістичний характер і сама кінематика руху є домінуючим процесом, визначальним для функціональних властивостей системи.

*Робота виконана при підтримці проекту SPS 985140 в рамках програми NATO Science for Peace and Security.*

- L. Ben, M. Charles. *Molecular Dynamics With Deterministic and Stochastic Numerical Methods* (Springer, 2015).
- И. Тиноко, К. Зауэр, Дж. Вэнг, Дж. Паглиси. *Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках* (Техносфера, 2005).
- G.D. Billing, K.V. Mikkelsen. *Introduction to Molecular Dynamics and Chemical Kinetics* (Wiley-Interscience, 1996).
- V.A. Shchukin, D. Bimberg. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1125 (1999).
- Е.Б. Каганович, С.О. Кравченко, І.М. Крищенко, Е.Г. Манойлов. Одержання ансамбля Au (Ag) наночастинок методом імпульсного лазерного осадження. *Фізика і хімія твердого тіла* **14**, 649 (2013).
- J.P. Freidberg. *Plasma Physics and Fusion Energy* (Cambridge University Press, 2007) [ISBN: 978-0-521-85107-7].
- H.J. Reich. *Principles of Electron Tubes* (Literary Licensing LLC, 2013) [ISBN: 1258664062].
- A.W. Chao, K.H. Mess, M. Tigner. *Handbook of Accelerator Physics and Engineering* (World Scientific, 2013) [ISBN: 978-981-4415-84-2].
- N. Orgovan, D. Patko, C. Hos, S. Kurunczi, B. Szabó, J.J. Ramsden, R. Horvath. Sample handling in surface sensitive chemical and biological sensing: A practical review of basic fluidics and analyte transport. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **211**, 1 (2014).
- В.П. Будаев, Л.Н. Химченко. *Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез* (НИЦ Курчатовский институт, 2008).
- M. Malmsten. *Biopolymers at Interfaces* (CRC Press Science, 2003) [ISBN: 978-0-8247-0863-4].
- R.D. Zucker, O. Biblarz. *Fundamentals of Gas Dynamics* (Wiley, 2002) [ISBN: 978-0-471-05967-7].
- O.V. Bychuk, B. O'Shaughnessy. Anomalous diffusion at liquid surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1795 (1995).
- O.V. Bychuk, B. O'Shaughnessy. Adsorption-desorption kinetics at liquid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **167**, 193 (1994).
- I.A. Myasnikov, V.Ya. Sukharev, L.Yu. Kuprianov, S.A. Zav'yalov. *Semiconductor Sensors in Physicochemical Investigations* (Nauka, 1991) [in Russian].
- J.W. Evans. Random and cooperative sequential adsorption. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1281 (1993).
- Э.Г. Манойлов, С.А. Кравченко, Б.А. Снопок. Методология объектно-ориентированного моделирования процессов адсорбции: особенности динамики формирования и пространственной самоорганизации поверхностных структур. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* **51**, 135 (2016).
- Э.Г. Манойлов, С.А. Кравченко, Б.А. Снопок. Особенности кооперативной адсорбции, которая описывается коэффициентом прилипания, зависящим от числа соседей. *Теор. и эксп. химия* **53**, 17 (2017).
- В.А. Снопок, І.В. Kruglenko. Nonexponential relaxations in sensor arrays: Forecasting strategy for electronic nose performance. *Sensor. Actuat. B* **106**, 101 (2005).
- Р. Boltovets, S. Shinkaruk, L. Vellutini, B. Sнопок. Self-tuning interfacial architecture for Estradiol detection by surface plasmon resonance biosensor. *Biosens. Bioelectron.* **90**, 91 (2017).
- В.А. Снопок. Nonexponential kinetics of surface chemical reactions. *Theor. Exper. Chem.* **50**, 67 (2014).
- И.В. Савельев. *Курс физики. т.1. Механика. Молекулярная физика* (Наука, 1989).

Одержано 20.04.17

*E.G. Manoilov, S.A. Kravchenko, B.A. Snopok*

#### FEATURES OF NEAR-SURFACE LAYER AT MONOMOLECULAR ISOTROPIC ADSORPTION: NONEQUILIBRIUM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

S u m m a r y

Processes running in the gas phase near a solid surface have been analyzed in the framework of nonequilibrium dynamics and by simulating the irreversible monomolecular isotropic adsorption. Their influence on the adsorption kinetics is analyzed. A complicated spatial organization of particles in the near-surface layer, where the particle concentration and energy vary in time, is revealed. It is found that the local particle concentration can either decrease (down to about 60% of the initial value) or increase with the distance from the surface, depending on the system concerned. The obtained results can be used to analyze and to predict processes running in the near-surface layer of elements for the sensor and electronic engineering, gas dynamics, and other areas, where the ballistic character and the kinematics of motion dominate and govern the functional properties of the system.