

Э.Г. Манойлов, С.А. Кравченко, Б.А. Снопко

МЕТОДОЛОГИЯ ОБЪЕКТНО-ОРИЕНТИРОВАННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ: ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР

В рамках концепции объектно-ориентированного моделирования эволюции сложных статистических ансамблей рассмотрены особенности динамики формирования и пространственной самоорганизации 2D-размерных структур на твердой поверхности для различных режимов необратимой анизотропной мономолекулярной адсорбции. Разработан алгоритм, учитывающий зависимости вероятностей связывания частиц на поверхности от числа частиц-соседей и их взаимного положения. Установлена взаимосвязь между режимом необратимой адсорбции, кинетическими характеристиками процесса адсорбции и видом самоорганизованных структур на поверхности. Полученные результаты могут быть использованы для моделирования процессов адсорбции, кинетики эпитаксиального роста, разработки оптоэлектронных чувствительных элементов химических сенсоров, исследования закономерностей процесса катализа и т.п.

Ключевые слова: объектно-ориентированное моделирование, мономолекулярная адсорбция, кинетика адсорбции, самоорганизация.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время процессы адсорбции частиц на межфазных границах раздела различной природы представляют значительный интерес при рассмотрении различных физических, химических и биологических процессов. Особую значимость приобрело изучение особенностей процессов адсорбции с последующей пространственной самоорганизацией структур, образованных из адсорбированных частиц на поверхности. Следует отметить, что именно необратимая адсорбция играет ключевую роль в процессах самоорганизации на поверхности.

Для описания процессов адсорбции используются разнообразные модели и алгоритмы. Так, решеточные модели сыграли центральную роль в развитии равновесной статистической механики поверхностных процессов [1, 2]. В стандартной модели интерфейса поверхность-газ ячейки заданной решетки (обычно, квадратной) на границе раздела имеют одно из двух состояний (вакантное/занятое). Модель может учитывать взаимодействие между ближайшими соседними частицами на поверхности, и основным параметром данной модели является коэффициент заполнения поверхности θ . Кроме того, было проведено большое количество исследований зависимости θ от температуры T [3]. Также изучалась кинетика равновесного процесса адсорбции для этих моделей [4].

Повышенный интерес в рамках описываемой модели (поверхность-газ) представляет модель последовательной адсорбции, в которой состояния участков изменяются необратимо – от вакантного до занятого [5, 6]. Когда в алгоритме случайным образом выбирается адсорбционная ячейка, такой процесс называется случайной последовательной адсорбцией (random sequential adsorption – RSA). Если степень адсорбции зависит от локального окружения, такой процесс учитывает кооперативную последовательную адсорбцию (cooperative sequential adsorption – CSA) [7]. Эти типы моделей подходят для описания многих физических, химических и биологических процессов, в которых элементарные события являются необратимыми (например, вследствие формирования химической связи с поверхностью). Модели RSA и CSA являются подклассом алгоритмов, описывающих сильно неравновесные системы [8].

Отметим, что основным недостатком этих моделей является рассмотрение процессов исключительно на поверхности без учета процессов, происходящих в объеме над поверхностью адсорбции (система описывается без учета окружения), и не учитывается реальная траектория движения частиц. Большинство таких моделей, к сожалению, не позволяет проследить кинетику процесса формирования поверхностного покрытия, например при создании чувствительных слоев оптоэлектронных химических и биологических сенсоров. Все это в совокупности и обуславливает необходимость усовершенствования существующих алгоритмов для выявления дополнительных особенностей различных механизмов поверхностной адсорбции.

Цель данной работы: 1) развить методологию объектно-ориентированного моделирования процессов адсорбции, в которой движение частиц осуществляется в трехмерном пространстве в реальном времени; 2) разработать и апробировать алгоритм, позволяющий анализировать кинетические характеристики связывания частиц на поверхности в зависимости от режима адсорбции и образующиеся при этом самоорганизованные структуры. Такой подход позволит, в частности, используя концепцию компьютерного моделирования, выяснять механизмы адсорбции и прогнозировать физические и химические свойства получаемых структур.

2. МЕТОДОЛОГИЯ ОБЪЕКТНО-ОРИЕНТИРОВАННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ АДОРБЦИИ

Классические способы моделирования поверхностной адсорбции в подавляющем большинстве основаны на простых аналитических подходах, в которых механизм процесса задается той или иной функциональной зависимостью [9, 10]. В этом случае для описания модели применяют системы обыкновенных дифференциальных уравнений, что накладывает определенные ограничения для всех элементов системы, предопределяя ее поведение как единой, полностью детерминированной физической системы. Кроме того, полагается, что такое усреднение возможно корректно проводить по всей системе и заданные правила выполняются одинаково в любой произвольно выбранной точке рассматриваемой системы.

Отличительной особенностью рассматриваемого объектно-ориентированного подхода к моделированию процесса адсорбции, как непосредственно следует из его названия, является возможность задания локальных правил «поведения» для отдельных элементов ансамбля, будь то частицы в объеме газа или элементы поверхности. Динамика всего ансамбля рассматривается как результат совместного действия его отдельных элементов и учитывает статистические особенности поведения больших ансамблей.

Локальность правил поведения позволяет естественным образом учитывать флуктуации концентрации частиц или внутренние шумы системы без каких-либо дополнительных предположений, ограничений и т.п. В то же время, для учета флуктуаций в моделях, построенных на системах «стохастических» дифференциальных уравнений, необходимо привлекать приближенные флуктуационно-диссипативные соотношения. Во многих случаях вывод таких соотношений является весьма трудоемкой задачей, а результаты, зачастую, представляют собой лишь приближенные решения.

В процессе разработки алгоритма адсорбции частиц из газовой фазы на твердую поверхность использовали следующие модельные допущения:

1. Рассматривается модель движущихся частиц газа в заданном объеме реакционного пространства в форме прямоугольного параллелепипеда. Нижняя грань реакционного пространства является адсорбирующей поверхностью, которая разбита на квадратную решетку (рис. 1). Размер поверхностной ячейки равен диаметру частицы. Высота параллелепипеда меньше или равна длине свободного пробега частицы. Взаимодействие частиц с его стенками является абсолютно упругим. В объеме реакционного пространства частицы не взаимодействуют между собой и не сталкиваются (предел баллистического движения).

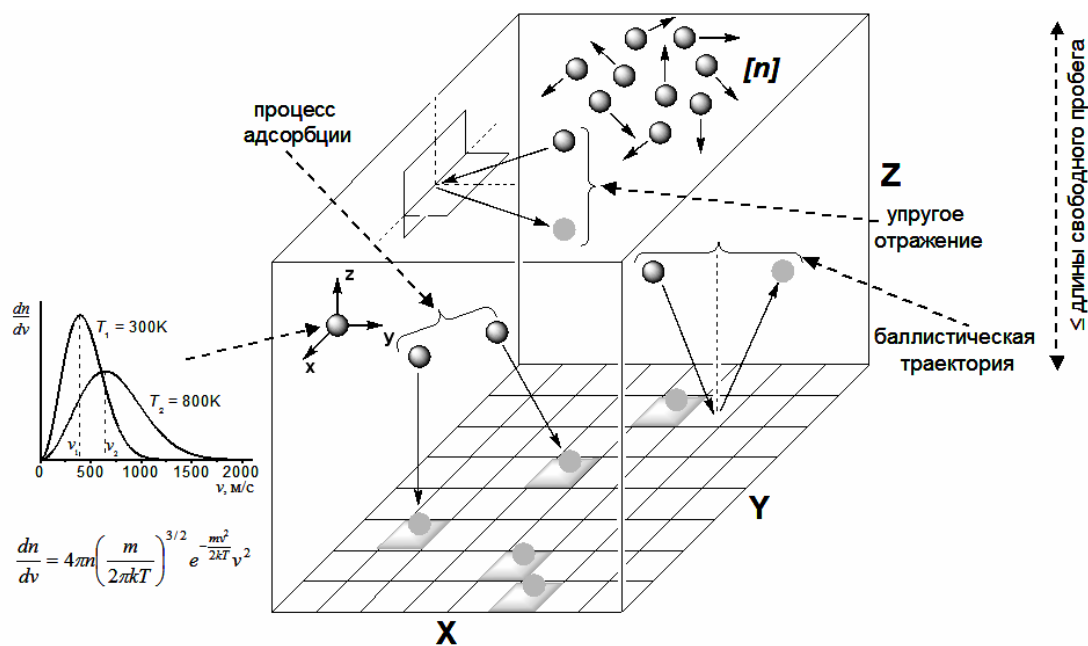


Рис. 1. Конфигурация и основные особенности виртуального реакционного пространства в объектно-ориентированной модели анизотропной мономолекулярной адсорбции.

2. Адсорбция частиц может происходить как из конечного, так и из бесконечного источника частиц. В последнем случае, после того как частица адсорбируется на поверхность, в объем добавляется новая частица таким образом, чтобы энергия системы и концентрация частиц оставались неизменными.

3. Адсорбирующая поверхность однородная. В начальный момент времени на поверхности отсутствуют адсорбированные частицы.

4. Адсорбция частицы на поверхности является необратимой. Адсорбция частиц происходит в один слой (мономолекулярная адсорбция).

5. Вероятность связывания частицы на поверхности определяется ее положением относительно ранее адсорбированных частиц (таблица).

6. Движение частиц вдоль поверхности отсутствует.

























7. Процесс связывания отдельной частицы с поверхностью не приводит к изменению полной энергии системы.

В разработанном нами алгоритме моделирования параметрами системы являются: температура газа T , масса частицы m , начальное число частиц в объеме n , размеры реакционного пространства XYZ . Плоскость адсорбции разбита на s квадратов, ориентированных по осям x - y . Таким образом, в окружении каждой адсорбированной частицы может находиться от 0 до 8 ранее адсорбированных частиц (таблица). Для каждой из таких конфигураций локального окружения адсорбирующейся частицы вероятность адсорбции определяется константами p_0 – p_8 , величины которых не зависят друг от друга. Начальное положение частиц газа в объеме и направления векторов их скоростей выбираются случайным образом по закону равномерного распределения вероятности. Распределение модулей скоростей частиц газа задается в соответствии с законом Максвелла

$$\frac{dn}{dv} = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}},$$

где $m = 5,3 \cdot 10^{-26}$ кг – масса частицы, $n = 2,5 \cdot 10^6$ – число частиц в объеме реакционного пространства, $T = 300$ К – температура. Определяется число частиц dn , скорость которых находится в диапазоне $v+dv$.

Варианты локального окружения прикрепленной к поверхности частицы и соответствующие им вероятности для режимов изотропной, кооперативной и антикооперативной адсорбции.

	Вероятности адсорбции									
	p_0	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	
Режим изотропной адсорбции	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Режим кооперативной адсорбции	0,0001	0,1251	0,2500	0,3751	0,5000	0,6250	0,7500	0,8750	1	
Режим антикооперативной адсорбции	1	0,8750	0,7500	0,6250	0,5000	0,3751	0,2500	0,1251	0,0001	
										
										
										
										
										

Процесс моделирования осуществляли следующим образом (рис. 2). После произвольного размещения частиц в объёме реакционного пространства, рассчитывали новые положения каждой частицы через заданное время dt . Если частица оказывается за пределами боковых стенок, то ее новое положение рассчитывается в соответствии с законом упругого отражения. Если частица пересекает адсорбирующую поверхность, то определяют вероятность связывания с поверхностью на данном шаге итерации в зависимости от числа частиц окружения. На основе полученного значения вероятности определяли, прикрепится ли частица к поверхности или упруго отразится от нее. Результаты представляли в виде изображения поверхности, где серым цветом выделены занятые квадраты, белым – вакантные (рис. 1). Строили графики зависимостей от времени числа адсорбированных частиц $N(t)$ или степени заполнения поверхности $S(t)$, положения центра масс частиц в реакционном пространстве вдоль нормали к плоскости адсорбции $Z(t)$ и потока частиц на адсорбирующую поверхность $\Phi(t)$. Алгоритм реализован в среде программирования «Delphi» и может выполняться в операционной системе MS Windows.

Результаты моделирования при использовании описанного алгоритма позволяют:

1. Изучать динамику процесса адсорбции.
2. Получать и визуализировать поверхностные конфигурации структур.
3. Анализировать поверхностные структуры, используя статистические методы топографического анализа, включая фрактальный формализм.
4. Изучать особенности процессов распределения вещества в области приповерхностного слоя.

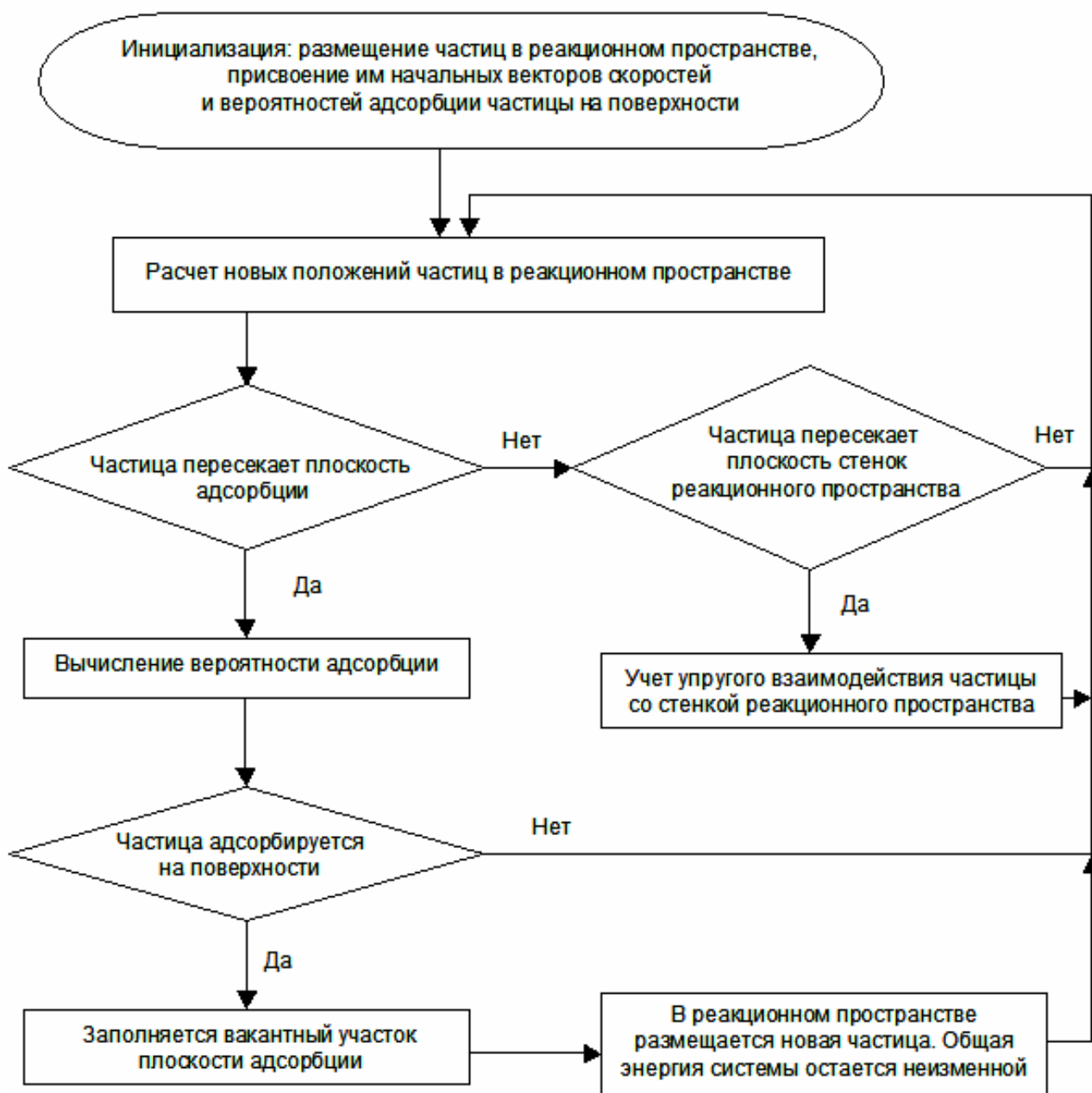


Рис. 2. Блок-схема алгоритма объектно-ориентированного моделирования адсорбции частиц на поверхности.

3. АПРОБАЦИЯ АЛГОРИТМА

Разработанный алгоритм был применен для изучения процессов адсорбции на гладкой изотропной поверхности, когда величина вероятности прикрепления частицы к поверхности зависит от ее локального окружения (таблица), а именно:

1. Режим изотропной адсорбции (I). Для этого режима вероятность адсорбции не зависит от места прикрепления частицы к поверхности, т.е. $p_0 = p_1 = p_2 = \dots = p_8$.

2. Режим кооперативной адсорбции (II). Здесь вероятность прикрепления частицы линейно возрастает от $p_0 = 10^{-4}$ до $p_8 = 1$ с увеличением числа частиц окружения.

3. Режим антикооперативной адсорбции (III). В этом режиме с увеличением числа частиц окружения вероятность прикрепления частицы линейно убывает от $p_0 = 1$ до $p_8 = 10^{-4}$.

На рис. 3а и 3б представлены в линейном и логарифмическом масштабах по оси абсцисс кинетические зависимости степени заполнения поверхности S от времени t процесса, соответствующие отмеченным выше режимам адсорбции. Из рисунка видно, что наибольшая скорость адсорбции на начальном участке ($dS/dt, t \rightarrow 0$) и наименьшее время достижения насыщения характерны для режима изотропной адсорбции. Соответствующее ему изображение поверхности при заполнении половины ее площади (рис. 4а) показывает отсутствие какой-либо организованной структуры, что, как и следовало ожидать, говорит о формировании изотропного поверхностного слоя.

Режим кооперативной адсорбции характеризуется низкой вероятностью прикрепления частиц к незаполненной поверхности и максимальной вероятностью прикрепления в окружении восьми частиц-соседей. Кинетика адсорбции для этого режима представляет собой S-образную кривую с более медленным, чем для режима I выходом на насыщение. Это объясняется низкой начальной скоростью адсорбции на незаполненную поверхность. С увеличением числа прикрепившихся частиц («центров нуклеации»), скорость прикрепления последующих возрастает и затем снова уменьшается с уменьшением числа свободных мест прикрепления. Изображение поверхности (рис. 4б) отличается наличием четко выраженной организованной структуры. Видно, что адсорбирующиеся частицы собираются в кластеры различных размеров с изрезанными краями и заполненной внутренней частью.

И, наконец, режим антикооперативной адсорбции, представляющий собой инверсию режима II, характеризуется высокой вероятностью и соответственно скоростью адсорбции на начальном участке, близкой к скорости для режима I. Отличие состоит в том, что насыщение наступает раньше, чем для режима II, и соответствует приблизительно 85% полной площади поверхности. Дальнейшее заполнение поверхности ограничивается с одной стороны малым числом свободных центров прикрепления, а с другой – низкой вероятностью прикрепления в окружении большого числа частиц. Изображение поверхности (рис. 4в) подобно изображению для режима I, но при близком рассмотрении здесь присутствуют своеобразные малоразмерные организованные структуры различной формы.

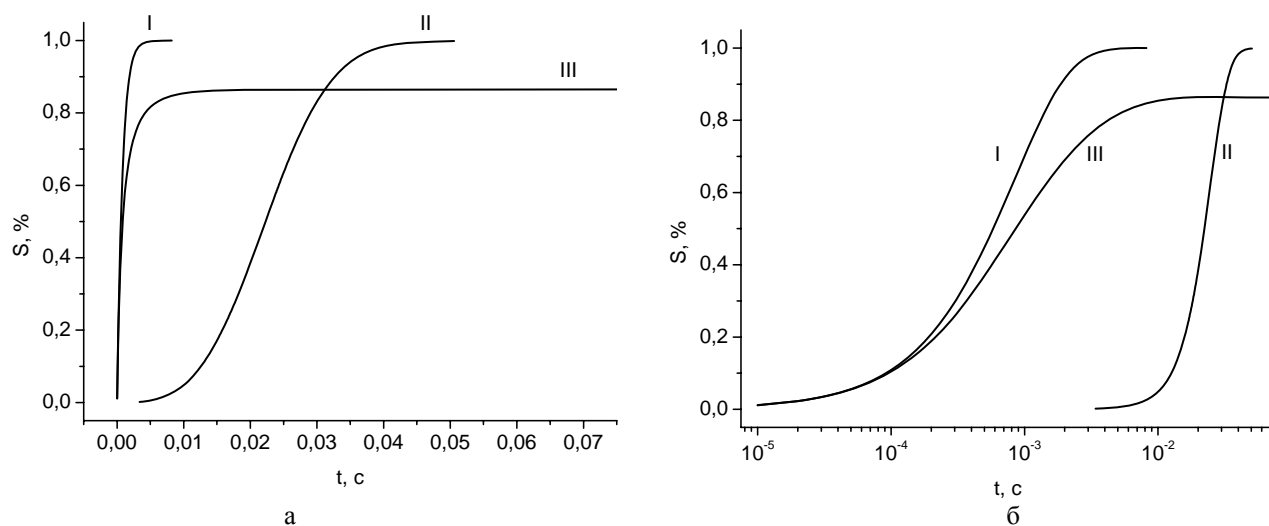


Рис. 3. Кинетические зависимости степени заполнения поверхности S от времени процесса адсорбции для режимов I, II и III в линейном (а) и в логарифмическом (б) масштабах по оси абсцисс. Распределения вероятностей присоединения отдельных частиц приведены в таблице. Число частиц в газовой фазе – $2,5 \cdot 10^6$, число центров прикрепления к поверхности – $2,5 \cdot 10^5$.

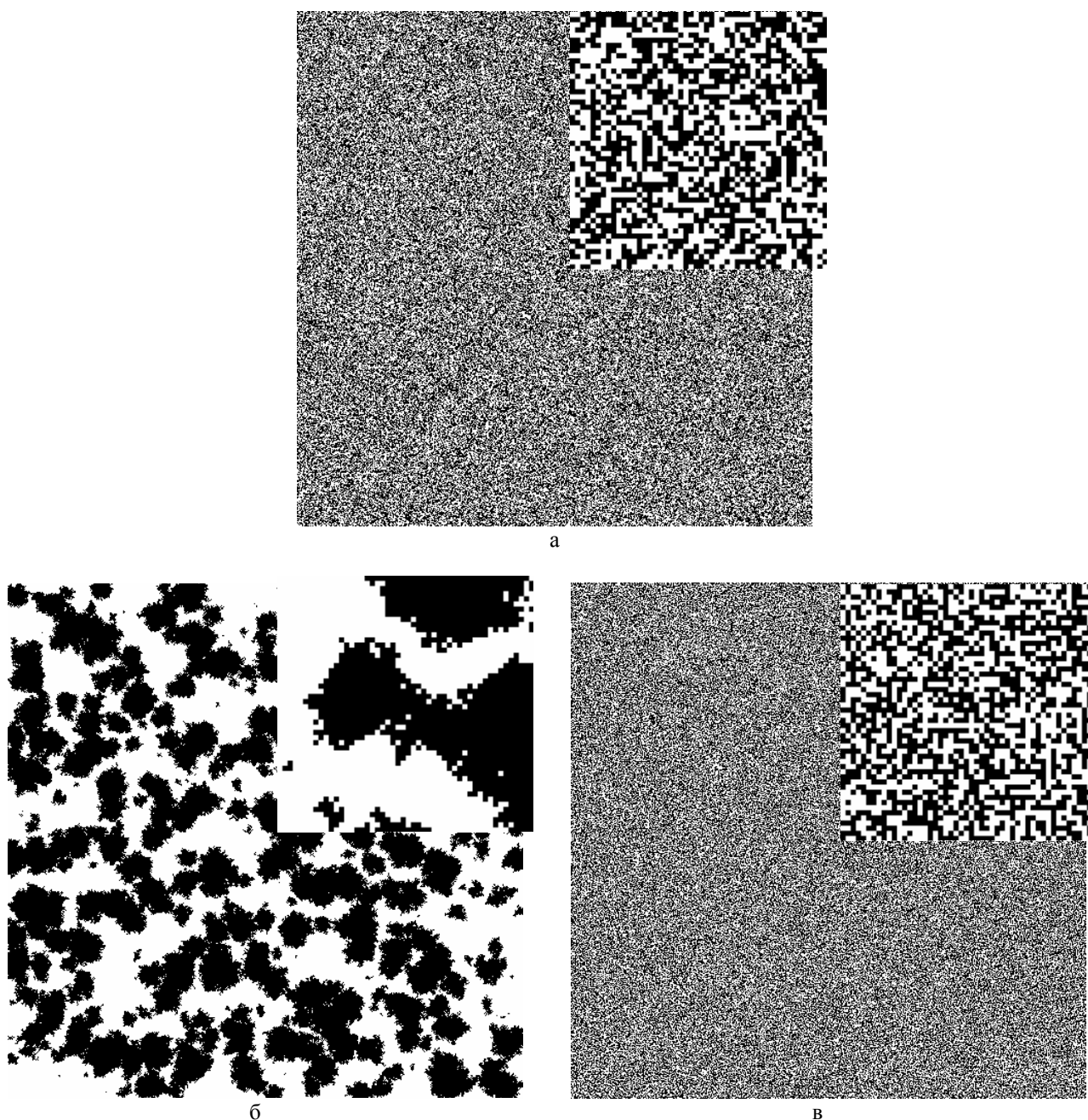


Рис. 4. Изображения поверхности (500×500 элементов) при 50% заполнении адсорбированными частицами, соответствующие режимам адсорбции: а – I, б – II, в – III. Вставка в правом верхнем углу – увеличенный в 3 раза фрагмент изображения (50×50 элементов).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый алгоритм моделирования кинетики адсорбции частиц на поверхности. Этот алгоритм позволяет исследовать динамические характеристики процесса и визуализировать формирующиеся поверхностные структуры. Алгоритм статистически корректно отражает особенности процессов на границе раздела фаз. Число частиц, используемое при моделировании процессов адсорбции в данной работе, составляло $2,5 \cdot 10^6$, число центров прикрепления к поверхности – $2,5 \cdot 10^5$. При этом эффективность использованного математического алгоритма позволяет полностью завершить

компьютерный эксперимент в течение приблизительно 30 минут на обычной вычислительной платформе с тактовой частотой процессора 2ГГц. С использованием разработанного алгоритма были проанализированы кинетические зависимости изотропного, кооперативного и антикооперативного режимов адсорбции. Продемонстрирована эффективность разработанной концепции объектно-ориентированного компьютерного моделирования для предсказания и изучения условий формирования организованных поверхностных структур в режимах кооперативной и антикооперативной адсорбции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке проекта SPS 985140 в рамках программы NATO Science for Peace and Security.

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

METHODOLOGY IN OBJECT-ORIENTED MODELING THE ADSORPTION PROCESSES: THE FEATURES OF DYNAMICS FORMATION AND SPATIAL SELF-ORGANIZATION OF SURFACE STRUCTURES

Within the concept of object-oriented modeling evolution of complex statistical ensembles, the features of formation dynamics and spatial self-organization of 2D-dimensional structures on a solid surface for different modes of irreversible anisotropic monolayer adsorption have been considered. The algorithm taking into account the dependences of probabilities of particle-surface binding on the number of adjacent particles and their arrangement has been developed. The correlation between the mode of irreversible adsorption, adsorption kinetic characteristics and type of self-organized structures on the surface has been ascertained. The obtained results can be used for modeling the adsorption process, developing the optoelectronic sensitive elements in chemical sensors, studying epitaxial growth kinetics, catalysis *etc.*

Keywords: object-oriented modeling, monomolecular adsorption, adsorption kinetics, self-organization.

1. Baxter R.J. *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*. London: Academic Press, 1989. 502 p.
2. Lavis D., Bell G. *Statistical Mechanics of Lattice Systems. Theoretical and Mathematical Physics*. London: Willey, 1999. 334 p.
3. Binder K., Landau D. P. Capillary condensation in the lattice gas model: A Monte Carlo Study. *J. Chem. Phys.* 1992. **96**. P. 1444–1454.
4. Gunton J.D., Kaski K. Kinetics of island growth in models of physisorbed and chemisorbed systems. *Surf. Sci.* 1984. **144**. P. 290–296.
5. Bartelt M.C., Privman V. Kinetics of irreversible adsorption of mixtures of pointlike and fixed-size particles: Exact results. *Phys. Rev. A*. 1991. **44**. P. R2227(R).
6. Solomon H., Weiner H. A review of the packing problem. *Communications in Statistics. Theory and Methods*. 1986. **15**. P. 2571–2607.
7. Evans J.W. *Rev. Mod. Phys.* 1993. **65**. P. 1281–1329.
8. Stanley H.E., Ostrowsky N. *Correlations and Connectivity. Geometric Aspects of Physics, Chemistry and Biology*. Dordrecht: NATO, ASI Series, 1990. **188**. 326 p.
9. Snopok B.A. Nonexponential kinetics of surface chemical reactions. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2014. **50**, No. 2. P. 67–95.
10. Снопок Б.А. Фізико-технологічні принципи побудови біохімічних сенсорів і систем аналізу складних багатокомпонентних середовищ: автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук. Київ, 2016. 44 с.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины,
41, проспект Науки,
03680 Киев, Украина

Получено 19.09.2016