

Інститут фізики конденсованих систем імені І.Р. Юхновського
Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем імені І.Р. Юхновського
Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КУКАРКІН Назар Борисович

УДК 536, 538.9, 539.2, 544.723, 004.94

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ ФОРМИ І РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК НА СТРУКТУРНІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДЕЛЬНИХ ПЛИНІВ

104 — Фізика та астрономія

10 — Природничі науки

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідні джерела

Назар КУКАРКІН

Науковий керівник: Тарас ПАЦАГАН, доктор фізико-математичних наук,
Інститут фізики конденсованих систем імені І.Р. Юхновського Національної
академії наук України

Львів — 2026

АНОТАЦІЯ

Кукаркін Н.Б. Вплив форми і розмірів частинок на структурні та адсорбційні властивості модельних плинів. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 — Фізика та астрономія. — Інститут фізики конденсованих систем імені І.Р. Юхновського НАН України, Львів, 2026.

Дисертаційна робота присвячена вивченню впливу форми та розмірів твердих частинок на структурні та адсорбційні властивості в системах модельних плинів. Дослідження виконано методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло в канонічному та великому канонічному ансамблях із залученням аналітичних і чисельних розрахунків. Розглянуто рівноважні системи твердих частинок складної форми в об'ємній фазі, у неупорядкованому пористому середовищі та на структурованих адгезивних поверхнях.

У першій частині роботи досліджено еквімолярні бінарні суміші твердих сферичних мономерів із димерами, жорсткими та гнучкими тримерами, короткими ланцюгами спаяних сфер і сфероциліндрами. Основну увагу приділено радіальним функціям розподілу та їхнім контактним значенням між мономерами і окремими сегментами несферичних частинок. Порівняння отриманих результатів для випадків димерів і сфероциліндрів показало, що рівність виключених об'ємів цих двох типів частинок дає змогу досягнути еквівалентності термодинамічного опису, проте не забезпечує однакової локальної структури. Відмінності радіальних функцій розподілу зумовлені формою поверхні частинок, сегментною будовою ланцюгів, їхньою гнучкістю та доступністю окремих сегментів для контакту з мономерами. У неупорядкованій твердосферній матриці ці структурні особливості зберігаються і проявляються виразніше внаслідок просторового обмеження.

Окремо проаналізовано контактні значення радіальних функцій розподілу в сумішах твердих тримерів і мономерів та перевірено точність аналітичного виразу для контактного значення між цими компонентами у полімерному наближенні

Перкуса-Євіка. Показано, що його застосовність залежить від жорсткості ланцюга та співвідношення розмірів сегментів і мономерів. Для врахування впливу всіх сегментів гнучкого тримера запропоновано підхід, який ґрунтується на визначенні доступної для контакту частини поверхні сегмента. Отримані аналітичні вирази покращують опис контактних значень у границі нескінченного розведення та дають фізичне пояснення відхилень від стандартного полімерного наближення Перкуса-Євіка.

У другій частині роботи розглянуто рівноважну адсорбцію твердих дископодібних частинок на двовимірних структурованих поверхнях з круглими адгезивними ділянками, які утворюють масив впорядковано або невпорядковано розташованих доменів. Енергію притягальної взаємодії частинки з поверхнею задано пропорційною площі її контакту з доменами. Досліджено вплив розмірів доменів, ступеня покриття ними поверхні та їхнього просторового розподілу на ізотерми адсорбції і структуру адсорбованого шару. Результати показують, що адсорбційні властивості визначаються не лише загальною площею адгезивного покриття, а й співвідношенням розмірів частинок та доменів. Малі домени формують наближено однорідне поле притягання, домени, співмірні з розмірами частинок, сприяють локалізованій адсорбції, а більші домени можуть одночасно захоплювати декілька частинок. Цю модель узагальнено на бінарну суміш частинок, які відрізняються лише енергією притягання з доменами. Це дало змогу дослідити вплив геометрії поверхні безпосередньо на селективність адсорбції. Показано, що розмір і просторове розташування доменів найбільше впливають на склад адсорбованого шару за низьких і середніх значень хімічного потенціалу, коли компоненти конкурують за енергетично вигідні положення. При щільнішому заповненні роль структури поверхні зменшується через посилення обмежень пакування.

Отримані результати уточнюють вплив форми та розмірів частинок на локальну структуру модельних плинів твердих несферичних частинок і контактні значення радіальних функцій розподілу між ними. Встановлені закономірності адсорбції твердих частинок на структурованих адгезивних поверхнях можуть бути використані для керування адсорбційною ємністю та селективністю таких повер-

ХОНЬ.

Ключові слова: тверді несферичні частинки, димери, тримери, спаяні ланцюги, сфероциліндри, тверді диски, бінарна суміш, радіальна функція розподілу, контактні значення, неупорядковане пористе середовище, моделювання методом Монте-Карло, структурована адгезивна поверхня, адсорбція.

ABSTRACT

Kukarkin N.B. Effect of particle shape and size on the structural and adsorption properties of model fluids. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy on the speciality 104 — Physics and Astronomy. — Yukhnovskii Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2026.

The dissertation is devoted to studying the effects of the shape and size of hard particles on the structural and adsorption properties of model fluid systems. The study was carried out using Monte Carlo computer simulations in the canonical and grand-canonical ensembles, supplemented by analytical and numerical calculations. Equilibrium systems of hard particles of complex shape were considered in the bulk phase, in a disordered porous medium, and on patterned adhesive surfaces.

The first part of the dissertation examines equimolar binary mixtures of hard spherical monomers with dimers, rigid and flexible trimers, short chains of fused spheres, and spherocylinders. Particular attention is paid to the radial distribution functions and their contact values between the monomers and individual segments of the non-spherical particles. A comparison of the results obtained for dimers and spherocylinders showed that matching the excluded volumes of these two particle types makes it possible to achieve equivalence at the level of their thermodynamic description but does not result in identical local structures. The differences between the radial distribution functions arise from the particle surface geometry, the segmented structure of the chains, their flexibility, and the accessibility of individual segments for contact with the monomers. In a disordered hard sphere matrix, these structural features persist and become more pronounced due to spatial confinement.

The contact values of the radial distribution functions in mixtures of hard trimers and monomers were analysed separately, and the accuracy of an analytical expression for the contact value between these components, derived within the polymer Percus-Yevick approximation, was assessed. Its applicability was shown to depend on the chain rigidity and the size ratio between the segments and monomers. To account for

the influence of all segments of a flexible trimer, an approach based on determining the fraction of the segment surface accessible for contact was proposed. The resulting analytical expressions improve the description of the contact values in the infinite dilution limit and provide a physical explanation for deviations from the standard polymer Percus-Yevick approximation.

The second part of the dissertation considers the equilibrium adsorption of hard disk particles on two-dimensional patterned surfaces containing circular adhesive regions represented by arrays of domains arranged either regularly or randomly. The attractive particle-surface interaction energy was taken to be proportional to the area of overlap between a particle and the domains. The effects of the domain size, the surface coverage by the domains, and their spatial distribution on the adsorption isotherms and the structure of the adsorbed layer were investigated. The results show that the adsorption properties are determined not only by the total area of adhesive coverage but also by the size ratio between the particles and the domains. Small domains generate an approximately uniform attractive field, domains comparable in size to the particles promote localised adsorption, whereas larger domains can simultaneously accommodate several particles.

The model was extended to a binary mixture of particles differing only in the strength of their attractive interaction with the domains. This made it possible to investigate the direct influence of surface geometry on adsorption selectivity. The domain size and spatial arrangement were shown to have the strongest effect on the composition of the adsorbed layer at low and intermediate chemical potentials, where the components compete for energetically favourable positions. At higher surface loadings, the role of the surface structure diminishes because of increasingly restrictive packing constraints.

The results obtained clarify the effects of particle shape and size on the local structure of model fluids of hard non-spherical particles and on the contact values of the corresponding radial distribution functions. The identified adsorption trends for hard particles on patterned adhesive surfaces may be used to control the adsorption capacity and selectivity of such surfaces.

Keywords: hard non-spherical particles, dimers, trimers, fused chains, spherocylinders, hard disks, binary mixture, radial distribution function, contact values, disordered porous medium, Monte Carlo simulation, patterned adhesive surface, adsorption.

Список публікацій здобувача

1. Kukarkin N., Patsahan T. Contact values between segments of trimers and monomers in an equimolar binary mixture // *Mathematical Modeling and Computing*. – 2026. – Vol. 13, No. 2. – P. 448–462. DOI: [10.23939/mmc2026.02.448](https://doi.org/10.23939/mmc2026.02.448).
2. Kukarkin N., Patsahan T. Equilibrium adsorption of hard disks on patterned adhesive surfaces: a Monte Carlo simulation study // *Journal of Physical Studies*. – 2026. – Vol. 30, No. 2. – P. 2604:1–12. DOI: [10.30970/jps.30.2604](https://doi.org/10.30970/jps.30.2604).
3. Kukarkin N., Patsahan T. Monte Carlo simulation of selective adsorption in a two-component hard-disk mixture on patterned adhesive surfaces // *Condensed Matter Physics*. – 2026. – Vol. 29, No. 2. – P. 23802:1–10. DOI: [10.5488/cmp.29.23802](https://doi.org/10.5488/cmp.29.23802).
4. Кукаркін Н., Пацаган Т. Радіальні функції розподілу для нецентральных взаємодій у сумішах сферичних мономерів із короткими ланцюговими та сфероциліндричними частинками. – Львів, 2026. – 17 с. – (Препр. / НАН України, Ін-т фізики конденс. систем ім. І. Р. Юхновського; ICMP-26-02U).
5. Patsahan T., Kukarkin N. Adsorption and desorption of cells on micropatterned adhesive surfaces: A Monte Carlo simulation study // StatPhys29 satellite conference “Statistical Physics in Lviv”, June 30 – July 3, 2025, Lviv, Ukraine. Program and Abstracts, A27. – P. 47.
6. Kukarkin N., Patsahan T. Adsorption of disk-like particles on a patterned adhesive surface // Statistical Physics: Theory and Computer Simulation, August 27–29, 2025, Lviv, Ukraine. Programme and Abstracts, PS 21. – P. 107.
7. Кукаркін Н., Пацаган Т. Контактні значення між сегментами тримерів та мономерами в еквімолярній бінарній суміші // 25-та Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 30–31 жовтня 2025 р., Львів. Збірка тез, Д6. – С. 21.

ЗМІСТ

ВСТУП	11
1 Огляд літератури	22
1.1 Несферичні тверді частинки у неупорядкованій матриці	23
1.2 Контактні значення сегментів твердосферних ланцюгів	27
1.3 Адсорбція частинок на структурованій адгезивній поверхні	30
2 Несферичні тверді частинки в об'ємі та у неупорядкованій матриці	34
2.1 Модель	34
2.2 Системи твердих димерів та сфероциліндрів у неупорядкованій матриці	36
2.3 Вплив форми компоненти бінарної суміші на структурні властивості системи	41
2.3.1 Об'ємна фаза	41
2.3.2 Плин у неупорядкованій матриці	46
2.4 Висновки	49
3 Контактні значення сегментів у твердосферних ланцюгах	51
3.1 Модель та методи дослідження	52
3.2 Структурні властивості	54
3.3 Контактні значення тримерів у границі нескінченного розведення .	57
3.4 Розрахунок контактного значення середнього сегмента тримера в границі нескінченного розведення	62

3.5	Результати	65
3.6	Висновки	71
4	Адсорбція твердих дископодібних частинок на структурованих адгезивних поверхнях	73
4.1	Модель	73
4.2	Однокомпонентна система	77
4.2.1	Деталі комп'ютерного моделювання	77
4.2.2	Ізотерми адсорбції	79
4.2.3	Аналіз просторового розподілу	83
4.3	Бінарна суміш: селективна адсорбція	90
4.3.1	Деталі комп'ютерного моделювання	90
4.3.2	Ізотерми адсорбції	93
4.3.3	Селективність адсорбції	95
4.4	Висновки	97
	ВИСНОВКИ	100
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	102
	Додаток А Список публікацій здобувача	113
	Додаток Б Апробація результатів дисертації	114

Перелік умовних скорочень

МК	—	Монте-Карло,
TPТ1	—	first-order thermodynamic perturbation theory (термодинамічна теорія збурень першого порядку),
SPT	—	scaled particle theory (теорія масштабної частинки),
PPY	—	polymer Percus–Yevick approximation (полімерне наближення Перкуса–Євіка),
РФР	—	радіальна функція розподілу.

ВСТУП

Дослідження плинів твердих частинок становить важливий напрям у статистичній фізиці та фізиці м'якої речовини. Моделі таких плинів дають змогу відокремити ентропійні ефекти, зумовлені виключенням об'ємом, від впливу дисперсійних, електростатичних, асоціативних та інших міжчастинкових взаємодій. Завдяки цьому можна встановити зв'язок між формою і розмірами частинок, локальною структурою плину та його макроскопічними властивостями.

Плини твердих частинок широко використовують як систему відліку в теоріях збурень для опису систем простих та складних рідин, полімерів, колоїдних частинок та макромолекул. У таких підходах короткосяжне відштовхування враховують на рівні базисної системи (системи відліку), тоді як інші складові міжчастинкової взаємодії розглядаються як збурення. Зокрема, плин твердих сфер використовується як систему відліку в теоріях Баркера-Гендерсона [1, 2], високотемпературному наближенні та наближенні хаотичних фаз [2, 3], а також у теоріях іонних та асоціативних рідин [3, 4].

Важливе місце в описі молекулярних плинів посідає термодинамічна теорія збурень Вертгайма [5, 6]. У ній за систему відліку зазвичай беруть плин твердих сфер або ланцюгів твердих сфер, а утворення міжчастинкових зв'язків враховують як окремий внесок у вільну енергію. На цій основі побудовано статистичну асоціативну теорію рідин [7, 8], яка дає змогу описувати системи з напрямленими та нецентральними взаємодіями. У термодинамічній теорії збурень Вертгайма першого порядку асоціативний внесок визначається через інтеграли за об'ємом зв'язування, до яких входить радіальна функція розподілу системи відліку [9]. Для плинів сферичних частинок ці інтеграли часто виражають через контактне значення радіальної функції розподілу твердих сфер. Воно входить до закону дію-

чих мас, який визначає ступінь зв'язаності частинок, а отже, впливає на термодинамічні властивості асоціативного плинину. Тому точність визначення контактних значень є принципово важливою для застосування таких теорій.

Для плинів сумішей твердих сфер розроблено низку ефективних теоретичних підходів, зокрема теорію Перкуса–Євіка [10], теорію масштабної частинки [11] та теорію Мансурі–Карнагана–Старлінга–Ліланда [12, 13]. Значно складнішим є опис несферичних частинок, взаємодія яких залежить не лише від відстані між їхніми центрами, а й від форми та взаємної орієнтації. До таких систем належать видовжені жорсткі частинки (напр. сфероциліндри) [14], а також гнучкі та жорсткі ланцюги, утворені дотично з'єднаними або спаяними сферичними сегментами [15, 16].

У ланцюгових моделях важливу роль відіграють контактні значення радіальних функцій розподілу між окремими сегментами частинок. Їх розрахунок ускладнюється взаємним блокуванням сусідніх сегментів. Для жорстких ланцюгів геометрія такого блокування є сталою, тоді як для гнучких частинок вона змінюється залежно від конформації ланцюга. Одним із методів отримання радіальних функцій розподілу в таких системах є полімерне наближення Перкуса–Євіка [17, 18]. На його основі отримано аналітичний вираз для контактних значень між сегментами твердосферних ланцюгів, який можна поєднувати з термодинамічною теорією збурень Вертгайма для опису асоціативних властивостей складних молекул [19, 20]. Водночас межі застосовності полімерного наближення Перкуса–Євіка залишаються недостатньо з'ясованими. Зокрема, потребує перевірки точність цього підходу для коротких ланцюгів із сегментами різного розміру та різним ступенем гнучкості. Недостатньо досліджено також відмінності між структурою плинів спаяних ланцюгів і сфероциліндрів. Окремою проблемою є опис ланцюгових частинок у неупорядкованому пористому середовищі, де нерухомі частинки матриці створюють додаткові стеричні обмеження та змінюють доступний об'єм. Повноцінного узагальнення полімерного наближення Перкуса–Євіка для таких систем дотепер не розроблено.

Інший напрям досліджень пов'язаний із рівноважною адсорбцією твердих

частинок на просторово неоднорідних поверхнях. На відміну від однорідної поверхні, структурована поверхня містить локалізовані адгезивні ділянки – доменни [21, 22]. Тому її адсорбційні властивості визначаються не лише загальною площею адгезивного покриття та енергією взаємодії частинок з доменами, але і їхніми розмірами та просторовим розподілом цих доменів [23].

Для поверхні з круглими адгезивними доменами одним із визначальних параметрів є співвідношення між розмірами частинки та домену. Воно впливає на доступну для центра частинки область адсорбції, кількість частинок, які можуть одночасно взаємодіяти з одним доменом, і стеричне блокування сусідніх адгезивних доменів. Тому поверхні з однаковою загальною упаковкою адгезивних доменів, але з доменами різних розмірів, можуть характеризуватися різною адсорбційною здатністю [23]. Особливий інтерес становить рівноважна адсорбція бінарних сумішей, компоненти яких мають різну афінність до поверхні [24–26]. Склад адсорбованого шару в такому разі визначається конкуренцією між енергетичним виграшем від взаємодії з доменами та стеричними обмеженнями у сформованому моношарі. Структурованість поверхні може впливати на переважну адсорбцію одного з компонентів і, відповідно, на селективність розділення суміші [27, 28].

Актуальність теми. Актуальність дисертаційної роботи зумовлена необхідністю встановлення закономірностей структурних властивостей плинів твердих частинок складної форми та дослідження рівноважної адсорбції твердих частинок на просторово неоднорідних адгезивних поверхнях, що є важливим для розвитку теорії складних рідин і керування селективним розділенням частинок.

Контактні значення функцій розподілу є ключовими величинами асоціативних теорій рідин. Від точності їх визначення залежать розрахунки ступеня зв'язаності частинок, асоціативного внеску у вільну енергію та фазової поведінки системи. Для сферичних частинок ці характеристики добре досліджені, тоді як для ланцюгових і несферичних моделей наявні теоретичні підходи залишаються обмеженими. Потребує перевірки, зокрема, точність полімерного наближення Перкуса–Євіка для коротких ланцюгів, утворених сегментами різного розміру,

а також для частинок із різним ступенем гнучкості. Форма частинки та внутрішньомолекулярне блокування істотно впливають на доступність контактів між сегментами. Важливим є також дослідження таких частинок у неупорядкованому пористому середовищі, де нерухома матриця створює додаткові стеричні обмеження.

Проведене методом Монте–Карло дослідження локальної структури мономерів поблизу димерів, гнучких і жорстких тримерів, спаяних ланцюгів та сфероциліндрів дає змогу встановити вплив форми та гнучкості на контактні значення функцій розподілу в об'ємі та у матриці неупорядкованого пористого середовища. Запропоноване вдосконалення аналітичного виразу для гнучких тримерів у границі нескінченного розведення спрямоване на підвищення точності теоретичного опису систем ланцюгових частинок.

Актуальність дослідження адсорбції на структурованих поверхнях пов'язана з можливістю керувати кількістю та складом адсорбованого шару шляхом зміни геометричних параметрів поверхні. Розміри та поверхнева густина адгезивних доменів можуть змінювати адсорбційну ємність навіть за однакової загальної площі адгезивного покриття. Для бінарних сумішей геометрія доменів може також впливати на селективність адсорбції. Встановлення зв'язку між геометрією поверхні, локальним заповненням доменів, адсорбційними ізотермами та складом адсорбованого шару є важливим для розуміння механізмів рівноважного розділення частинок. Отримані результати можуть слугувати основою для подальшого моделювання поверхонь, призначених для селективного захоплення, сортування та розділення молекулярних, колоїдних або мікрочастинкових сумішей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики конденсованих систем імені І.Р. Юхновського НАН України. Представлені в дисертації результати отримані згідно планів робіт в рамках бюджетних тем НАН України “Статистична теорія складних рідин: вплив просторового обмеження та анізотропії, мезоскопічне

впорядкування та аномальні ефекти” (номер держреєстрації 0120U100202, 2022-2024 рр.) та “Асоціативні ефекти, адсорбційні явища та вплив зовнішнього поля у фізиці складних рідин” (номер держреєстрації 0125U000216, 2025-2026 рр.), а також гранту Міністерства освіти і науки України за рахунок зовнішнього інструменту допомоги Європейського Союзу для виконання зобов’язань України у Рамковій програмі Європейського Союзу з наукових досліджень та інновацій “Горизонт 2020” “Фазова поведінка іонних рідин у неупорядкованому просторовому обмеженні” (номер держреєстрації 0123U102729, 2023-2024 рр.)

Мета і завдання дослідження.

Об’єктом дослідження є рівноважні системи модельних плинів твердих частинок різної форми та розміру в об’ємі, у неупорядкованому пористому середовищі та на структурованих адгезивних поверхнях.

Предмет дослідження — структурні та адсорбційні властивості плинів твердих частинок.

Метою роботи є встановлення закономірностей впливу форми та розмірів твердих частинок на структурні властивості модельних плинів в об’ємній фазі та у неупорядкованому пористому середовищі, а також вивчення адсорбції твердих частинок на структурованій адгезивній поверхні.

Завданнями роботи є:

- методом комп’ютерного моделювання Монте–Карло дослідити структурні властивості еквімолярних сумішей твердосферних мономерів з несферичними частинками різної форми (димерами, жорсткими та гнучкими тримерами, спаяними ланцюгами, твердими сфероциліндрами) в об’ємній фазі та у неупорядкованому пористому середовищі;
- проаналізувати точність та межі застосовності полімерного наближення Перкуса–Євіка для контактних значень радіальних функцій розподілу між сегментами тримерів та сферичними мономерами; покращити наявне наближення, врахувавши стеричне блокування поверхні сегмента всіма іншими сегментами ланцюга; дослідити вплив розмірної асиметрії сегментів і моно-

мерів на точність запропонованого опису;

- побудувати двовимірну модель рівноважної адсорбції твердих дископодібних частинок на структурованій адгезивній поверхні; методом Монте-Карло у великому канонічному ансамблі встановити закономірності впливу розмірів та впорядкування адгезивних доменів на ізотерми адсорбції; дослідити селективну адсорбцію бінарної суміші частинок, що відрізняються енергією притягання з адгезивними доменами поверхні.

Методи дослідження. Основним методом у роботі є комп'ютерне моделювання Монте-Карло у великому канонічному (μVT) та канонічному (NVT) ансамблях. Метод Монте-Карло в канонічному ансамблі застосовано для розрахунку структурних характеристик, зокрема радіальних функцій розподілу, на основі яких отримані контактні значення між частинками в системі. Результати моделювання порівнювались із передбаченнями наявних теоретичних підходів, таких як полімерне наближення Перкуса-Євіка та теорія масштабної частинки. Метод Монте-Карло у великому канонічному ансамблі дозволив безпосередньо розрахувати ізотерми адсорбції для плинну на структурованій адгезивній поверхні, на основі чого досліджено кількісний склад адсорбованого шару частинок та селективну адсорбцію.

Наукова новизна отриманих результатів. У цій роботі вперше систематично досліджено вплив форми та розмірів твердих несферичних частинок (димерів, жорстких і гнучких тримерів, спаяних ланцюгів, сфероциліндрів) на структурні властивості еквімолярних бінарних сумішей з твердими сферичними мономерами в об'ємній фазі та у неупорядкованому пористому середовищі.

Показано, що полімерне наближення Перкуса-Євіка досить добре передбачає контактні значення радіальних функцій розподілу між сегментами жорстких тримерів та мономерами, коли суттєвим є вплив лише найближчих сегментів, проте передбачення цього наближення систематично відхиляються від результатів моделювання, якщо несуміжні сегменти істотно впливають на контактні значе-

ння. Запропоновано модифіковану версію цього наближення, яка явно враховує стеричне блокування поверхні сегмента всіма іншими сегментами тримера. Такий підхід забезпечує краще узгодження з результатами моделювання для гнучких тримерів у широкому діапазоні розмірної асиметрії сегментів та дозволяє відтворити контактні значення між сегментами жорстких тримерів та мономерами у випадках, коли важливим є вплив не лише сусідніх, а й несуміжних сегментів.

Встановлено закономірності впливу розмірів та впорядкування адгезивних доменів на рівноважну та селективну адсорбцію твердих дископодібних частинок на структурованій адгезивній поверхні.

Особистий внесок здобувача. Постановка наукової задачі, формулювання загальної мети, напрямів та методів дослідження здійснені науковим керівником — доктором фізико-математичних наук Пацаганом Т.М. До особистого внеску автора дисертації належить:

- проведення комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло в канонічному ансамблі бінарних еквімолярних сумішей несферичних частинок з мономерами в об'ємній фазі та у неупорядкованому пористому середовищі; розрахунок радіальних функцій розподілу та контактних значень; аналіз та візуалізація результатів;
- аналіз причин відхилення контактних значень радіальних функцій розподілу мономер–сегмент для гнучких тримерів від відповідних значень для жорстких тримерів; розробка аналітичного підходу для врахування впливу всіх сегментів гнучкого тримера на контактні значення радіальних функцій розподілу сегмент–мономер і застосування його до систем тримера з різними розмірами сегментів;
- проведення моделювання адсорбції дископодібних частинок на структурованій адгезивній поверхні методом Монте-Карло у великому канонічному ансамблі та одержання залежності ступеня покриття поверхні частинками від хімічного потенціалу для одно- та двокомпонентних систем; розрахунок

коефіцієнта селективності для двокомпонентної системи; аналіз впливу розмірів та впорядкування адгезивних доменів на адсорбцію та селективність частинок.

Інтерпретація одержаних результатів, а також їхнє обговорення здійснювались спільно з науковим керівником.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи було опубліковано 7 наукових праць, серед яких: 3 статті у міжнародних фахових наукових виданнях, що належать до квартиля Q4 [29–31], 1 препринт [32] та 3 тези доповідей на конференціях [33–35].

Апробація матеріалів дисертації. Результати досліджень були представлені на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях. До них належать: 25-та Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, 2025 р.), супутня конференція StatPhys29 «Statistical Physics in Lviv» (Львів, 2025 р.) та міжнародна конференція «Statistical Physics: Theory and Computer Simulation» (Львів, 2025 р.). Окрім того, результати доповідалися на семінарах Інституту фізики конденсованих систем імені І. Р. Юхновського НАН України та на засіданнях вченої ради Інституту в межах щорічних і семестрових звітів аспіранта (Львів, 2023–2026 рр.).

Практичне значення одержаних результатів. Систематичний аналіз структурних властивостей сумішей несферичних частинок з мономерами дає розуміння того, як форма частинок впливає на структурні властивості плинів. Запропоноване покращення полімерного наближення Перкуса–Євіка забезпечує точніший аналітичний опис контактних значень радіальних функцій розподілу між сегментами коротких ланцюгів та мономерами. Ці результати є цінними для дослідників, які застосовують термодинамічну теорію збурень Вертгайма, оскільки дозволяють точніше добирати та описувати систему відліку, що є важливим для опису асоціативних молекулярних плинів та колоїдних систем.

Результати дослідження рівноважної та селективної адсорбції твердих ди-

скоподібних частинок на структурованих адгезивних поверхнях мають прикладне значення у галузях біотехнології та матеріалознавства, зокрема для проектування функціональних покриттів, сенсорів і платформ для контрольованого прикріплення наночастинок, молекул та клітин, а також у процесах їх розділення та сортування. Показано, що селективність адсорбції є найвищою, коли розміри адгезивних доменів та частинок є співмірними, а керувати нею можна зміною розмірів адгезивних доменів залежно від робочої області хімічних потенціалів. Ці висновки дають прості геометричні критерії, які можуть бути корисними для планування експериментів із застосуванням структурованих поверхонь.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, розділу, присвяченого огляду літератури, трьох розділів основної частини, у яких викладено оригінальні результати досліджень дисертанта, висновків, списку використаних джерел та двох додатків.

Основна частина роботи викладена на 90 сторінках і містить 34 рисунки та 1 таблицю. Повний обсяг дисертації становить 115 сторінок; список використаних джерел налічує 107 найменування.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання дослідження, наведено перелік та опис методів дослідження, окреслено наукову новизну отриманих результатів, зазначено особистий внесок автора дисертації, подано відомості про публікації та апробацію результатів, наведено відомості про фінансування роботи за грантами та програмами, окреслено практичне значення одержаних результатів та надано короткий огляд змісту дисертації.

У першому розділі подано огляд сучасного стану досліджень модельних систем твердих частинок. Розглянуто основні теоретичні підходи до опису плинів твердих неферичних частинок, зокрема теорію масштабної частинки та її узагальнення для плинів у неупорядкованих пористих середовищах, термодинамічну теорію збурень і багатогустинний формалізм Вертгайма для ланцюгових молекул. Окрему увагу приділено сучасним дослідженням адсорбції частинок на хімічно структурованих поверхнях. Окреслено здобутки та прогалини у відповідних на-

прямах, що визначають завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі представлено результати дослідження структурних властивостей модельних плинів, частинки яких мають складну форму. Вивчаються еквімолярні бінарні суміші, однією із компонент яких є димери, тримери (гнучкі або жорсткі), ланцюги спаяних сфер або сфероциліндри, а друга компонента — окремі сферичні мономери. Всі частинки є твердими, тобто — непроникними один для одного. Дослідження проведено в об'ємній фазі та у неупорядкованій твердосферній матриці. Основну увагу зосереджено на радіальних функціях розподілу та контактних значеннях між сферичними мономерами і певними вузлами на частинках сфероциліндрів, що відповідають вузлам нецентральної взаємодії. За допомогою комп'ютерного моделювання Монте-Карло проаналізовано вплив форми частинок, їхньої будови та розташування центрів взаємодії. Показано, як форма частинок змінює відповідні радіальні функції розподілу та їх контактні значення. Результати цього розділу опубліковані в роботі [32].

У третьому розділі проаналізовано контактні значення радіальної функції розподілу еквімолярної суміші тримерів і мономерів. Проаналізовано вплив гнучкості тримерів і розмірної асиметрії, а отримані результати систематично порівняно з передбаченнями полімерного наближення Перкуса–Євіка (РРҮ). Показано, що наближення РРҮ забезпечує добрий опис для жорстких тримерів у випадку, коли внесок від несуміжних сегментів є незначним, однак втрачає точність, коли вплив цих сегментів стає суттєвим. Запропоновано підхід, який явно враховує вплив усіх сегментів тримера на контактні значення в границі нескінченного розведення. Отримані аналітичні вирази для абсолютно гнучких тримерів демонструють істотно кращу узгодженість із результатами моделювання Монте-Карло та чисельних розрахунків при малих значеннях упаковки суміші і забезпечують чітку фізичну інтерпретацію відхилень від стандартної теорії РРҮ. Результати цього розділу опубліковані в роботі [29].

У четвертому розділі представлено результати дослідження рівноважної та селективної адсорбції твердих дископодібних частинок на структурованих адгезивних поверхнях. Поверхню представлено як двовимірну площину з круглими

адгезивними доменами, розташованими впорядковано або випадково, а частинки — як тверді диски, енергія взаємодії яких із поверхнею визначається площею контакту з доменами. Дослідження проведено методом Монте-Карло у великому канонічному ансамблі. Показано, що адсорбційна поведінка залежить не лише від загальної площі доменів, а й від геометрії структури поверхні, причому найвиразніший ефект спостерігається, коли розміри частинок і доменів є співмірними. Для двокомпонентної суміші частинок з однаковими діаметрами, але різною силою притягання до доменів, досліджено селективну адсорбцію та встановлено, що селективністю можна керувати зміною розмірів доменів залежно від робочої області хімічних потенціалів. Результати цього розділу опубліковані в роботах [30, 31].

Дисертаційна робота завершується **Висновками**, **Списком використаних джерел** та двома **Додатками**.

Декларація про використання інструментів штучного інтелекту.

Під час підготовки дисертаційної роботи генеративні мовні моделі Claude компанії Anthropic та ChatGPT компанії OpenAI використовувалися як допоміжні інструменти для мовного редагування, перекладу, поліпшення стилю викладу та уточнення окремих формулювань. Пропозиції, отримані за допомогою цих інструментів, були перевірені та за потреби відредаговані автором. Використання штучного інтелекту не замінювало самостійного виконання наукового дослідження. Автор несе відповідальність за остаточний зміст і достовірність результатів дисертаційної роботи. Використані системи: Claude (Anthropic, вебінтерфейс claude.ai) та ChatGPT Plus (OpenAI, вебінтерфейс chatgpt.com).

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Форма частинок є одним із ключових чинників, що визначають структурні та термодинамічні властивості плинів твердих частинок. Навіть за відсутності енергетичних взаємодій відхилення від сферичної симетрії породжує якісно нові явища: анізотропію виключеного об'єму, орієнтаційну залежність парних кореляцій, специфічні ефекти пакування в об'ємі та у просторово обмежених системах. Дослідження таких ефектів не лише розширює фундаментальне розуміння статистичної механіки м'якої речовини, але й становить необхідну основу для побудови теорій простих та асоціативних рідин, полімерних систем і функціональних матеріалів.

Дисертація присвячена систематичному вивченню ефектів пов'язаних з формою та розміром твердих частинок в рамках декількох моделей. Дослідження охоплює три задачі. Перша задача стосується структурних властивостей плинів несферичних та ланцюгових твердих частинок в об'ємі та у невпорядкованій матриці пористого середовища. Друга задача, що природно впливає з першої, присвячена контактним значенням радіальної функції розподілу між окремими сегментами твердосферних ланцюгів та мономерами — величинам, що відіграють центральну роль у термодинамічній теорії збурень Вертгайма і безпосередньо пов'язані з формою та гнучкістю ланцюгових молекул. Третя задача розглядає рівноважну адсорбцію твердих дископодібних частинок на структурованих адгезивних поверхнях, де співвідношення між розмірами частинок та розмірами адгезивних ділянок визначає як загальні ізотерми адсорбції, так і просторову організацію адсорбованого шару.

Спільним для всіх трьох задач є те, що досліджується вплив форми та розмірів частинок, взаємне розташування центрів взаємодії, просторовий розподіл адсорбційних ділянок — розглядаються як самостійний фізичний чинник. Методологічну основу становить метод комп'ютерного моделювання Монте-Карло у канонічному ансамблі та великому канонічному ансамблі. Результати комп'ютерного моделювання порівнюються з наявними теоретичними підходами та аналізуються причини розбіжностей. Нижче послідовно розглядаються наявні теоретичні підходи та результати комп'ютерного моделювання за кожним із трьох напрямів, формулюються відповідні прогалини в літературі та окреслюються завдання дисертаційного дослідження.

1.1. Несферичні тверді частинки у неупорядкованій матриці

Властивості плинів твердих частинок насамперед визначаються геометрією частинок та обмеженнями пакування, що виникають унаслідок їхньої непроникності. В об'ємній фазі структура таких систем формується під впливом виключеного об'єму та залежить від форми, розмірів і концентрації частинок. Просторове обмеження створює додаткові геометричні чинники, оскільки зменшує доступний для частинок об'єм і змінює умови їх локального пакування. Особливий інтерес у цьому контексті становлять плини у неупорядкованих пористих середовищах, де просторові обмеження мають складну неоднорідну структуру.

Моделі плинів твердих частинок у неупорядкованих пористих твердосферних матрицях дають змогу відокремити суто геометричні та ентропійні ефекти від енергетичних взаємодій. У найпростішому випадку матрицю розглядають як нерухому (заморожену) конфігурацію сферичних перешкод, тоді як частинки плину залишаються рухомими й утворюють рівноважну підсистему. Така модель була запропонована в роботі [36], у якій розглядалася статистична механіка плину в матриці неупорядкованого пористого середовища. Надалі цей підхід став основою для розвитку теорії в рамках так званих реплічних рівнянь Орнштейна-Церніке,

методу функціоналу густини для класичних рідин (сDFT) та теорії масштабної частинки (SPT). Остання зазнала значного розвитку впродовж останнього часу та використовується для опису системи відліку для опису складних молекулярних плинів в матриці. Для сферичних твердих частинок у пористих середовищах вже сформовано досить широку теоретичну базу. Зокрема, у роботах [37, 38] було розвинуто теорію для опису плин у твердих сфер у матриці твердих сфер та твердих сфер, що перетинаються. Важливою особливістю цих підходів є розрізнення геометричної пористості матриці, пористості пробної частинки та максимальної адсорбційної ємності матриці. Остання величина стає суттєвою при високих густинах плин у або низьких пористостях матриці, коли доступний об'єм уже не може бути описаний лише геометричною пористістю [39]. Ці результати стали методологічною основою для подальших узагальнень на частинки складнішої форми.

Перехід від сферичних до несферичних частинок суттєво ускладнює задачу. Для твердих стержнів, сфероциліндрів, інших твердих опуклих тіл або ж ланцюгових частинок важливими стають не лише виключений об'єм, упаковка та хімічний потенціал, але й орієнтаційні ступені вільності. Пориста матриця може впливати на орієнтаційні кореляції, локальне впорядкування, ефективну форму доступного простору та анізотропію трансляційного й обертального руху частинок. Узагальнення теорії масштабної частинки на плин твердих опуклих тіл у неупорядкованих пористих середовищах було запропоновано в роботах [40, 41]. Окремим методологічно важливим випадком є одновимірний плин твердих стрижнів у неупорядкованій матриці, для якого було отримано аналітичні вирази для хімічного потенціалу і тиску та перевірено роль різних типів пористості [42].

Особливий інтерес становлять моделі, в яких несферична форма частинок поєднується з нецентральними взаємодіями через локалізовані центри взаємодії. У таких системах взаємодія визначається не лише відстанню між геометричними центрами частинок, а й положенням функціональних центрів на поверхні частинки. Наприклад, у сфероциліндричній частинці асоціативний центр може бути зміщений уздовж головної осі до одного з її кінців. У цьому випадку центрально-симетричної радіальної функції розподілу вже недостатньо: необхідно розгляда-

ти орієнтаційно залежні парні функції розподілу або функції безпосередньо між центрами взаємодії, які враховують форму твеордої частинки, положення центрів взаємодії та відповідні стеричні обмеження на розміщення частинок.

Найбільш розвиненою тривимірною моделлю несферичних твердих частинок у пористій матриці є плин твердих сфероциліндрів. Для неї було побудовано розширення теорії масштабної частинки з поправками Карнагана-Старлінга та Парсонса-Лі, необхідними для покращення опису термодинаміки видовжених твердих частинок [41, 43]. Подібні дослідження проводилися також за допомогою методу функціоналу густини [44]. Хоча значна частина таких досліджень стосується ізотропно-нематичного переходу, важливим є те, що вони формують систему відліку для розвитку теорії збурень для різного роду несферичних частинок у пористому середовищі, в тому числі для коротких видовжених частинок, які не зазнають орієнтаційного впорядкування.

Подальші узагальнення включають суміші сферичних і несферичних частинок. Зокрема, було розвинуто розширення теорії масштабної частинки для бінарної суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів у невпорядкованому пористому середовищі [45]. Така система є цікавою не лише через можливість ізотропно-нематичного переходу, але й через розшарування фаз та вплив матриці на фазовий склад системи.

Не менш цікавими є моделі ланцюгових та непроникних частинок зі змінною формою у випадкових матрицях. У роботах [46, 47] досліджувалися структура та динаміка коротких ланцюгових молекул і деформівних твердих частинок у невпорядкованих пористих матрицях методами молекулярної динаміки та Монте-Карло відповідно. Розширення теорії Енскога до самодифузії твердосферного плину у матриці невпорядкованих твердих сфер розглянуто в роботі [48]. Для несферичних частинок до трансляційної дифузії додається ще й обертальна, тому відповідні структурні та динамічні характеристики можуть бути значно чутливішими до розміру пор і форми перешкод.

Класичним прикладом несферичних частинок з нецентральними взаємодіями є модель димеризованих твердих сфероциліндрів [14], де частинка є твердим

сфероциліндром із термінальним центром зв'язування типу потенціалу квадратної ями, розміщеним в одному із напівсферичних торців. Показано, що навіть просте зміщення центра взаємодії до одного з кінців несферичної частинки може істотно змінити міжчастинкові кореляції та фазову поведінку. Ця ідея розвинена у роботі [49], де теорію масштабної частинки для димеризованих сфероциліндрів у пористому середовищі поєднано з асоціативною теорією рідин. Інший близький напрям — моделювання білкових або колоїдних частинок як ланцюгів спаяних твердих сфер із локалізованими асоціативними центрами взаємодії [50, 51]. Ці роботи демонструють, що поєднання складної форми частинки та локалізованих центрів асоціативної взаємодії є окремим фізичним чинником, який не зводиться до простої ефективної сферичної моделі.

Загальною теоретичною основою для опису асоціації через локалізовані центри взаємодії є термодинамічна теорія збурень Вертгайма [5, 6] та її розвиток у вигляді підходу SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) [7, 8]. У цих теоріях внесок асоціації у вільну енергію визначається через інтеграли по об'єму зв'язування, до яких входить радіальна функція розподілу системи відліку. Для сферичних частинок такі інтеграли часто апроксимують через контактне значення радіальної функції розподілу твердих сфер. Для несферичних частинок зі зміщеними центрами взаємодії така апроксимація стає недостатньою, оскільки імовірність зв'язування залежить від форми частинки, її орієнтації, положення центрів взаємодії відносно геометричного центра та локальної структури середовища. Для побудови теорії збурень таких систем ключовим є структурний внесок системи відліку: для плинну твердих сфероциліндрів потрібна орієнтаційно залежна радіальна функція розподілу, тоді як для ланцюгів твердих або сплавлених твердих сфер природними величинами стають функції розподілу між центрами взаємодії окремих сегментів різних молекул [15, 52–54].

Важливий крок у поєднанні форми частинок, асоціації та пористого середовища зроблено в роботах, присвячених примітивним моделям іонних рідин у невпорядкованих пористих матрицях. У роботі [55] розглянуто іонну рідину, обмежену невпорядкованою матрицею нерухомих незаряджених частинок, де катіон

модельовався як ланцюг дотичних твердих сфер із зарядом на крайньому сегменті. У роботі [56] досліджено фазову поведінку примітивних моделей іонних рідин кімнатної температури в пористій матриці з урахуванням форми катіона, іонної асоціації та неупорядкованого середовища, а теоретичний опис поєднував розширену теорію масштабної частинки, теорію збурень Вертгайма та асоціативне середньо-сферичне наближення. Ці роботи слугують мотивацією досліджень, виконаних в дисертаційній роботі, оскільки поєднують несферичну форму частинок, нецентральне розташування взаємодій, асоціацію та неупорядковану пористу матрицю.

Отже, наявна література створює необхідну теоретичну основу для дослідження плинів несферичних частинок з нецентральними взаємодіями у пористих матрицях. Водночас більшість робіт зосереджена на рівняннях стану, фазових діаграмах або загальному впливі пористості. Значно менш дослідженими залишаються структурні характеристики систем відліку, необхідні для послідовної теорії збурень: радіальні функції розподілу між центрами взаємодії та контактні значення між ними. Систематичний аналіз таких характеристик для несферичних твердих частинок з нецентральними взаємодіями у неупорядкованій пористій матриці досі практично відсутній. Саме ця прогалина визначає актуальність подальшого дослідження.

1.2. Контактні значення сегментів твердосферних ланцюгів

Побудова теорії збурень для плинів несферичних і ланцюгових частинок, зокрема в пористих матрицях, розглянутих у попередньому розділі, вимагає точного знання структурних характеристик системи відліку. Контактні значення радіальної функції розподілу є ключовими величинами в теорії асоціативних рідин, оскільки вони визначають ступінь зв'язування між частинками, що взаємодіють через сильні парні притягальні сили. Термодинамічна теорія збурень Вертгайма (ТРТ) забезпечує строгий статистико-механічний підхід до опису асоціативних

рідин, у якому утворення зв'язків виникає внаслідок сильних короткосяжних і напрямлених (локалізованих) взаємодій між частинками [5, 6, 9, 57]. Найпростішими моделями таких рідин є так звані плямисті частинки, які у найпростішому представленні є твердими сферами з центрами взаємодії, або липкими плямами, на поверхні, що спричиняють зв'язування між частинками [58, 59]. В рамках термодинамічної теорії збурень система твердих сфер слугує системою відліку, тоді як асоціативний внесок, що враховує зв'язування, розглядається як збурення [5, 6]. У термодинамічній теорії збурень першого порядку (TPT1) структура системи відліку входить до асоціативного внеску через контактне значення радіальної функції розподілу, яке визначає відносну імовірність знаходження двох сферичних частинок на відстані, що дорівнює сумі їхніх радіусів. Це контактне значення явно входить у рівняння закону діючих мас, з якого отримується ступінь зв'язування та асоціативний внесок до вільної енергії Гельмгольца [5, 6]. Такий підхід дає змогу враховувати локальне пакування та ефекти виключеного об'єму, тим самим пов'язуючи мікроскопічну структуру системи асоціативних частинок з її термодинамічними властивостями. Звідси випливає, що точність TPT1 критично залежить від точності контактного значення радіальної функції розподілу системи відліку як функції густини.

Для систем твердих сфер зазвичай використовується опис на основі рівняння стану Карнагана–Старлінга [60], а у випадку багатокомпонентних сумішей – рівняння Бубліка–Мансурі–Карнагана–Старлінга–Ліланда (BMCSL) [12, 13]. Ці напівемпіричні вирази забезпечують кількісно надійний опис контактного значення, що підтверджується порівнянням із результатами комп'ютерного моделювання [61–63]. Менш точним, хоча повністю аналітично виведеним альтернативним підходом є розв'язок, отриманий у межах теорії Перкуса–Євіка (PY) [10, 64–66]. Хоча наближення PY стає менш точним при високих густинах, воно забезпечує досить добрий опис при низьких і середніх густинах, та часто використовується завдяки своїй строгій аналітичній основі, яка дає змогу здійснювати систематичні узагальнення на складніші системи. В рамках цього наближення було запропоновано підхід для опису систем ланцюгових молекул із твердих сфер, відомий як

полімерне наближення Перкуса–Євіка (РРУ) [17, 18]. Аналітичні підходи до моделей ланцюгів із сплавлених твердих сфер також були розвинені в рамках подібного теоретичного підходу [16]. Пізніше цей підхід було також поширено на різні полімерні архітектури, зокрема зіркоподібні полімери та інші складні ланцюгові структури [19, 67–69]. Це стало важливим кроком вперед до вдосконалення системи відліку для ТРТ1, застосовної до полімерних систем, оскільки такий підхід дає змогу розрізняти контактні значення для крайніх і внутрішніх сегментів молекули, які не можуть бути однаковими. На відміну від системи окремих твердих сфер, сфери, з'єднані в ланцюги, зазнають постійного стеричного блокування з боку інших сегментів ланцюга, що зменшує імовірність контакту зі сферами, які належать іншим ланцюгам. У полімерах, що містять асоціативні центри, цей ефект безпосередньо впливає на ступінь зв'язування залежно від положення сегментів у ланцюзі. Нещодавнє застосування РРУ у поєднанні з ТРТ1 продемонструвало важливість врахування цього ефекту під час опису ступеня зв'язування у сумішах асоціативних полімерів і мономерів плямистих частинок [20]. Подібний підхід було також застосовано для дослідження плямистих зіркоподібних молекул в середовищі плямистих перешкод [70].

Слід зазначити, що наближення РРУ широко використовувалося в рамках методу інтегральних рівнянь Орнштейна–Церніке для дослідження систем ланцюгових молекул, яке дає можливість чисельного розрахунку радіальних функцій розподілу між сегментами [18, 71–73]. Однак суттєва перевага РРУ полягає в тому, що воно дає змогу вивести повністю аналітичний вираз у відносно простій формі, якщо не для всієї радіальної функції розподілу, то принаймні для її контактного значення [19]. А це, в свою чергу, дає можливість підвищити точність ТРТ1 без суттєвого збільшення обчислювальної складності.

Попри переваги підходу РРУ, відповідний вираз виведено за припущень, які за певних умов можуть суттєво впливати на точність розрахованого контактного значення. Зокрема, припускається, що коли сегмент одного ланцюга перебуває в контакті із сегментом іншого ланцюга, він зазнає лише впливу свого найближчого зв'язаного сусіда, тоді як наступний найближчий сусід не враховується. Це може

призводити до розбіжностей між передбаченнями ТРТ1 щодо ступеня зв'язування в системах плямистих ланцюгових молекул і результатами комп'ютерного моделювання, особливо при малих густинах [70]. Додаткового погіршення точності контактного значення, отриманого з РРҮ, слід очікувати у випадку систем із гетероядерними ланцюгами, тобто ланцюгами, у яких сегменти є різного розміру.

До останнього часу не було докладно проаналізовано контактні значення радіальних функцій розподілу між різними сегментами ланцюгів навіть для найпростіших систем ланцюгів та їх сумішей. В основному наявні теоретичні розробки стосуються усереднених контактних значень по всіх сегментах ланцюгів, що не дає необхідної інформації для належного застосування ТРТ1 до систем із гетероядерними молекулами. Спрощені аналітичні вирази типу РРҮ, хоча й здебільшого показують добре узгодження з комп'ютерним моделюванням, мають доволі обмежену точність і потребують додаткового аналізу.

1.3. Адсорбція частинок на структурованій адгезивній поверхні

Поряд із об'ємними системами, розглянутими у попередніх розділах, ефекти, спричинені формою та розміром частинок відіграють визначальну роль в адсорбції мікро- та наномасштабних частинок на хімічно структурованих поверхнях — фундаментальній проблемі науки про міжфазні явища, фізики м'якої речовини та матеріалознавства. Структуровані поверхні забезпечують можливість контролю як загальної кількості адсорбованих частинок, так і їхньої просторової організації на поверхні. Це важливо для проектування функціональних покриттів, шаблонів для колоїдного самозбирання, біосенсорів, масивів білків і наночастинок, сенсорних елементів, а також платформ для контрольованого прикріплення клітин [29, 74–81]. Подібні явища трапляються також у біофізичних системах, де процеси адсорбції охоплюють взаємодію біомолекул і живих клітин зі структурованими поверхнями, зокрема в задачах сортування клітин [27, 28]. У таких системах адсорбція визначається взаємодією між енергетичними і геометричними

ми факторами: частинки притягуються до сприятливих ділянок поверхні, тоді як їхнє латеральне розміщення обмежується взаємодіями виключеного об'єму та просторовим розподілом адсорбційних ділянок.

Центральне питання полягає в тому, як впорядкування адгезивних ділянок впливає на просторову організацію та адсорбційну поведінку частинок і біологічних об'єктів на структурованій поверхні, зокрема на їхнє латеральне розташування та кореляції. Методи комп'ютерного моделювання дають належний інструмент для систематичного дослідження цієї проблеми шляхом аналізу поверхневого покриття разом зі структурною організацією адсорбованих частинок як функції параметрів поверхневого впорядкування адгезивних ділянок.

Вплив впорядкування адгезивних ділянок на адсорбцію широко досліджувався в полімерних системах, що дало концептуальні уявлення, які можуть бути також релевантними і для адсорбції окремих частинок. Зокрема, комп'ютерне моделювання Монте-Карло продемонструвало [21, 22], що розмір хімічно відмінних поверхневих доменів відіграє ключову роль в адсорбції кополімерів: ефективна селективна адсорбція та впорядкування відбуваються лише тоді, коли розмір домену є порівнянним із характерною довжиною полімерних блоків або більшим за неї. Теоретична робота [82] додатково показала, що неупорядкована хімічна неоднорідність може підсилювати адсорбцію ефективніше, ніж періодичний поверхневий патерн з тією самою середньою силою взаємодії, завдяки формуванню розподілу локально сприятливих адсорбційних центрів.

Прості молекулярні та ґраткові моделі адсорбції на неоднорідних поверхнях додатково демонструють, що концентрація, просторове розміщення та форма активних ділянок можуть суттєво впливати на ізотерми адсорбції, локальне впорядкування та покриття поверхні [23, 83, 84]. Зокрема, рівноважні описи в рамках моделі випадкових вузлів (RSM) показують, що заморожений безлад у просторовому розподілі адсорбційних центрів призводить до нетривіальних ізотерм адсорбції, які не можна звести до поведінки однорідної поверхні, а ефекти найбільш виражені тоді, коли характерний масштаб безладу є порівнянним із розміром частинки [23].

Кінетику осадження частинок на неоднорідних і структурованих поверхнях широко досліджували в межах моделі випадкової послідовної адсорбції (RSA). Хоча ці моделі описують незворотню, а не рівноважну адсорбцію, вони дають важливе фізичне розуміння ролі структури поверхні та ефектів виключеного об'єму у формуванні адсорбованих шарів [85–89]. Зокрема, було показано, що форма та відстані між активними ділянками контролюють як кінетику, так і структуру адсорбованого шару, причому навіть малі відхилення від ідеально впорядкованої ґратки якісно змінюють характер наближення до насичення [88].

Поза межами ідеалізованих моделей структуровані поверхні відіграють ключову роль у контролі адсорбційних процесів у нанотехнологіях і біоінтерфейсах. Методи наноструктурування забезпечують точний контроль над розташуванням наночастинок і біомолекул [90], а мікро- та наноструктуровані поверхні регулюють адсорбцію білків і прикріплення клітин [91, 92]. Експериментальні дослідження демонструють, що поверхнева неоднорідність суттєво впливає на морфологію осадження колоїдних частинок [93], а структуровані термочутливі поверхні дозволяють контролювати від'єднання клітин [94]. Використання шаблонів на основі диблок-кополімерів дає змогу формувати впорядковані білкові наномасиви завдяки селективній адсорбції на адгезивних доменах [95].

Багатокомпонентна адсорбція на неоднорідних поверхнях становить особливий інтерес, оскільки в багатьох практичних ситуаціях різні адсорбати конкурують за одні й ті самі ділянки поверхні. У таких системах адсорбційна поведінка визначається не лише властивостями окремих компонентів, але й тим, як доступні адсорбційні ділянки розподіляються між ними. Адсорбція бінарних сумішей на неоднорідних поверхнях досліджувалася за допомогою різних теоретичних підходів і методів комп'ютерного моделювання, зокрема методами інтегральних рівнянь, кластерними наближеннями та методом Монте-Карло для ґраткових і неперервних моделей [24–26]. Ці дослідження показали, що неоднорідність поверхні, латеральні взаємодії та різниця в енергіях адсорбції між сортами можуть суттєво впливати на ізотерми адсорбції, склад адсорбованого шару та впорядкування на поверхні.

Бінарні та багатокомпонентні суміші частинок також вивчалися в контексті незворотного осадження. Випадкова послідовна адсорбція двокомпонентних сумішей дископодібних частинок використовувалася для аналізу того, як співвідношення розмірів частинок і відносні швидкості адсорбції впливають на покриття при насиченні та склад осадженого шару [96]. Конкурентна адсорбція частинок різної форми показала, що суміші можуть демонструвати поведінку пакування і перколяції [97], а дослідження бінарних плинів твердих стержнів на ґратках розглядали зв'язок між кінетикою адсорбції, поверхневою дифузією та термодинамічними властивостями [98]. Ці роботи підкреслюють загальну важливість конкуренції між різними адсорбованими сортами, однак часто зосереджені на незворотному осадженні, ґраткових моделях або сумішах з частинками різних розмірів чи форм.

Селективна адсорбція є особливо важливою, коли різні частинки мають різну спорідненість (афінність) до структурованої поверхні. Але у реальних системах селективність зазвичай визначається кількома факторами одночасно, включаючи розмір, форму, заряд, здатність до деформації частинок, специфічне зв'язування та кінетичні ефекти. Тому мінімальні статистико-механічні моделі є корисними для розділення енергетичного і геометричного внесків у селективну адсорбцію.

Попри численні дослідження, рівноважна адсорбція частинок на поверхнях, структурованих адгезивними ділянками, залишається порівняно мало дослідженою. Зокрема, важливо з'ясувати, як впливає розмір адгезивних ділянок на ізотерми адсорбції частинок і яку роль відіграє структурованість поверхні у селективній адсорбції.

РОЗДІЛ 2

НЕСФЕРИЧНІ ТВЕРДІ ЧАСТИНКИ В ОБ'ЄМІ ТА У НЕВПОРЯДКОВАНІЙ МАТРИЦІ

У цьому розділі методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло досліджується вплив форми частинок на структурні властивості плинів твердих частинок в об'ємній фазі та у невідпорядкованій матриці пористого середовища. Спочатку встановлюється термодинамічна еквівалентність димерів і сфероциліндрів та перевіряються передбачення теорії масштабної частинки як в об'ємній фазі, так і в матриці. Потім проводиться порівняльний аналіз радіальних функцій розподілу та їхніх контактних значень для різних типів частинок, що дозволяє виявити вплив їх форми та гнучкості ланцюга на структурні властивості системи. В якості моделей плин у розглядаються еквімолярні суміші частинок складної форми (сфероциліндри, димери, тримери або спаяні короткі ланцюги) та сферичних мономерів. Інтерес до таких моделей зумовлений можливістю їх використання як систем відліку у теорії асоціативних рідин при описі іонних рідин [55, 56], у яких катіони є складними органічними молекулами ланцюгової або видовженої форми, а аніони – простими атомарними іонами. Подібні системи відліку можуть бути використані також для опису зв'язування сфероподібних макромолекул із функціоналізованими ланцюгами, зокрема утворення полімерно-ферментних комплексів [20], де суттєву роль відіграє розташування асоціативних центрів уздовж ланцюга.

2.1. Модель

Модель побудована у вигляді суміші, яка складається з двох компонент: несферичних частинок певної форми та сферичних мономерів. В даному досліді-

дженні припускається, що суміш є еквімолярною, тобто кількість частинок обидвох компонент є однаковою. Несферичною компонентою суміші можуть бути: димери, жорсткі та гнучкі тримери, короткі спаяні ланцюги або сфероциліндри. У підрозділі 2.2 додатково розглядаються також однокомпонентні плинні димерів та сфероциліндрів для демонстрації термодинамічної еквівалентності.

На рисунках 2.1 та 2.2 схематично зображено досліджувані моделі. Димери P1 і абсолютно жорсткі тримери P2 складаються з твердих сферичних сегментів діаметром σ , дотично з'єднаних у прямолінійний ланцюг; відстань між центрами сусідніх сегментів фіксована і дорівнює σ . Гнучкі тримери PF (flexible) також складаються з трьох твердих сферичних сегментів діаметром σ , однак кут між сегментами може довільно змінюватися за умови збереження зв'язності ланцюга та відсутності перекриття сегментів. Спаяні ланцюги складаються з твердих сферичних сегментів діаметром σ ; відстань між центрами сусідніх сегментів становить $\sigma/2$, усі міжсегментні відстані фіксовані, тому такі ланцюги не згинаються і є абсолютно жорсткими. Для них розглянуто два варіанти: відстань між центрами крайніх сегментів дорівнює σ (три сегменти, O1) або 2σ (п'ять сегментів, O2). Сфероциліндри — тверді опуклі частинки діаметром σ та довжиною L ; розглянуто три випадки, для яких відстань між центрами сферичних шапок сфероциліндрів становить $11/12\sigma$ (ST – truncated), σ (S1) або 2σ (S2). Сфероциліндри ST та S2 відрізняються від S1, зображеного на рисунку 2.1, тільки відстанню між торцями. Усі сегменти ланцюгів та сфероциліндри на рисунках 2.1 і 2.2 розглядаються як тверді частинки. Мономери M представлені окремими твердими сферами діаметром σ .

Надалі крайні сегменти ланцюгів і торці сфероциліндрів (див. рисунки 2.1 і 2.2) позначатимемо великими латинськими літерами A і C з нижнім індексом, що вказує на тип частинки; середні сегменти — літерою B з аналогічним індексом. Ланцюг O2 містить два додаткових сегменти, розташованих по обидва боки від центрального сегмента B_{O2} . Оскільки висновки для них аналогічні висновкам для середніх сегментів, вони не будуть розглядатися детально.

Матриця пористого середовища складається з твердих частинок сферичної

форми діаметром $\sigma_0 = 2\sigma$. Частинки матриці розташовані випадковим чином у просторі без самоперетину і є нерухомими (замороженими), а вільний простір між ними формує пори, в яких рухаються частинки плинну.

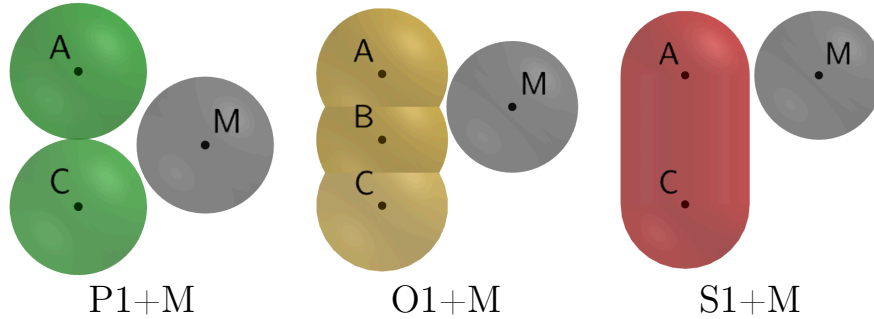


Рис. 2.1. Схематичне зображення досліджуваних моделей. Зліва направо: димер P1 (зелений) і мономер M (сірий), спаяний ланцюг O1 (жовтий) і мономер M (сірий), сфероциліндр S1 (червоний) і мономер M (сірий).

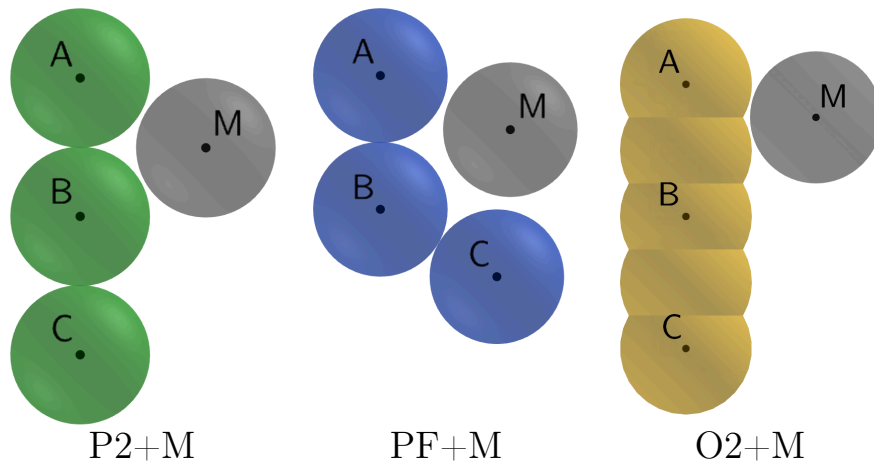


Рис. 2.2. Схематичне зображення досліджуваних моделей тримерів. Зліва на право: жорсткий тример P2 (зелений) і мономер M (сірий), гнучкий тример PF (синій) і мономер M (сірий), спаяний ланцюг O2 (жовтий) і мономер M (сірий).

2.2. Системи твердих димерів та сфероциліндрів у неупорядкованій матриці

Вибір моделі для опису системи відліку є ключовим етапом для розвинення теорії збурень. Адже форма твердих частинок має значний вклад у термодинаміку системи. Моделюючи плинні видовжених частинок, часто використовують

модель сфероциліндрів [45, 56, 99–102]. Популярною також є модель жорстких прямих ланцюгів у вигляді дотично з'єднаних між собою твердих сфер [103, 104]. Здебільшого такі моделі використовуються для опису ліотропних рідкокристалічних систем, де може виникати орієнтаційне впорядкування при умові, що відношення довжини до діаметра частинок є достатньо великим. Представлене нижче дослідження обмежується короткими частинками, які не зазнають орієнтаційного впорядкування ($L/\sigma + 1 < 3.7$) [105]. Для ізотропних систем видовжених частинок опис термодинаміки є простішим, і може бути розглянутий в термінах виключеного об'єму.

Очевидно, що виключений об'єм сфероциліндричних частинок і жорстких ланцюгів відрізняється, що при однакових густинах призводить до різних значень тиску та хімічного потенціалу цих систем. Для того щоб термодинамічні величини були однаковими пропонується підібрати таку довжину для сфероциліндрів, щоб їх виключений об'єм співпадав з виключеним об'ємом ланцюгів [103]. Для ілюстрації цього підходу нижче розглянуто найпростіший випадок — однокомпонентну систему димерів. Поряд з цим розглянуто однокомпонентні системи сфероциліндрів з різними довжинами — L та L^* , де $L = \sigma$ — довжина сфероциліндра дорівнює довжині димера, а $L^* = 11L/12$ — довжина сфероциліндра при якій його виключений об'єм дорівнює виключеному об'єму димера (див. рисунок 2.3). Беручи довжину сфероциліндрів $L^* = 11L/12$ можна досягти їх термодинамічної еквівалентності з системою димерів. Проведено розрахунки для цих трьох систем за допомогою Монте-Карло у великому канонічному ансамблі [106] та отримано залежності хімічного потенціалу від густини частинок $\rho = N/L_{box}^3$. Димери і сфероциліндри розглядалися як в об'ємі, так і в неупорядкованій матриці пористого середовища. Аналогічні залежності також розраховані з теорії масштабної частинки в наближенні SPT2b3* [102], яке повинно дуже добре відтворювати термодинаміку системи сфероциліндрів як в об'ємі, так і в матриці.

Комп'ютерне моделювання Монте-Карло (МК) у великому канонічному ансамблі виконувалося в кубічній комірці розміром $L_{box} = 24\sigma$ із накладанням граничних періодичних умов. У великому канонічному ансамблі задається хімічний

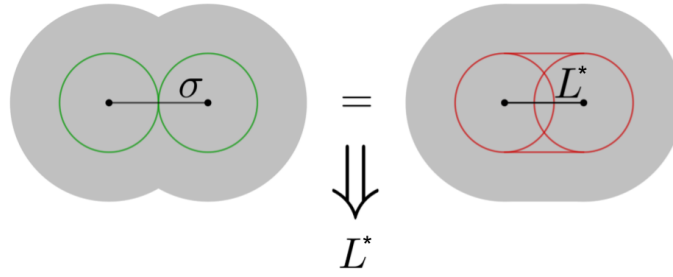


Рис. 2.3. Ілюстрація процедури підбору еквівалентного сфероциліндра для димера. Сірим кольором позначено виключений об'єм. Відстань між центрами сегментів димера σ , відстань між центрами торців сфероциліндра $L^* < L = \sigma$ підбирається з умови рівності виключених об'ємів димера та сфероциліндра.

потенціал μ , тоді як рівноважна кількість частинок пилу N в системі встановлюється відповідно до значення μ [106]. Кожен запуск моделювання складався з етапу врівноваження системи (10^6 кроків МК) та етапу збору статистики (10^5 кроків), де один крок складався з N операцій: спроб переміщення, обертання та вставляння/видалення частинки. Частка пробних переміщень становила 0.4, обертань — 0.4, а вставляння/видалення — 0.2. Максимальна відстань одного переміщення дорівнювала 0.5σ , максимальний кут обертання — 180° . Обертання частинок виконувалося у кватерніонному представленні. Для прискорення розрахунків використовувався алгоритм з'єднаних списків комірок [106] із застосуванням паралелізації OpenMP.

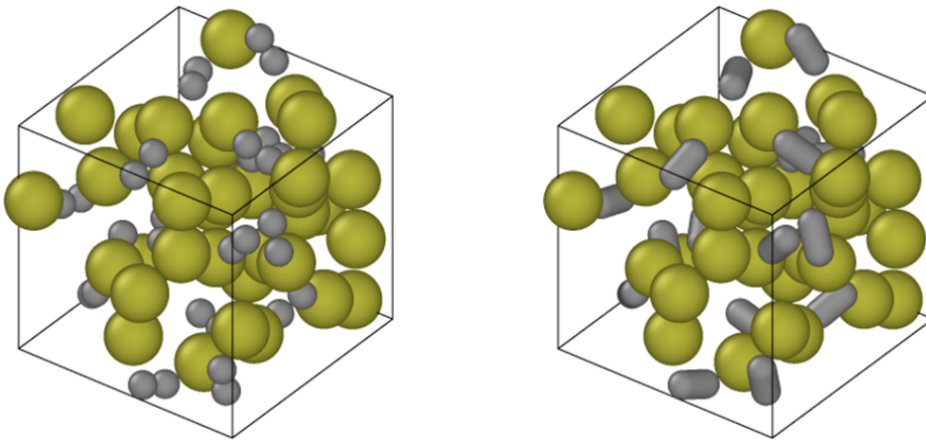


Рис. 2.4. Приклади моделей: тверді димери (ліворуч) і тверді сфероциліндри (праворуч) у неупорядкованої матриці твердих сфер. Частинки пилу позначені сірим кольором, а частинки матриці — жовтим.

Для моделювання плин у матриці необхідно було спочатку згенерувати випадкові конфігурації матричних частинок. Отримані конфігурації зберігалися для подальшого використання. Для формування початкової конфігурації плин у матриці відбувалося завантаження відповідної конфігурації матричних частинок, після чого у вільний простір між матричними частинками випадковим чином вставлялися частинки плин. У процесі моделювання частинки плин переміщалися/оберталися і вставлялися так, щоб не виникало перетину ні між ними самими, ні з матричними частинками. У представленому дослідженні розглядалися матриці з пористістю $\phi_0 = 0.8$ і 0.9 та розмірами матричних частинок $\sigma_0 = 2\sigma$. Пористість матриці визначається як $\phi_0 = 1 - \eta_0$, де $\eta_0 = \pi\rho_0\sigma_0^3$ — упаковка матричних частинок, а $\rho_0 = N_0/L_{\text{box}}^3$ — густина матричних частинок і N_0 — кількість матричних частинок. Ілюстрації систем твердих димерів і твердих сфероциліндрів в матриці випадково розташованих твердих сфер представлені на рисунку 2.4.

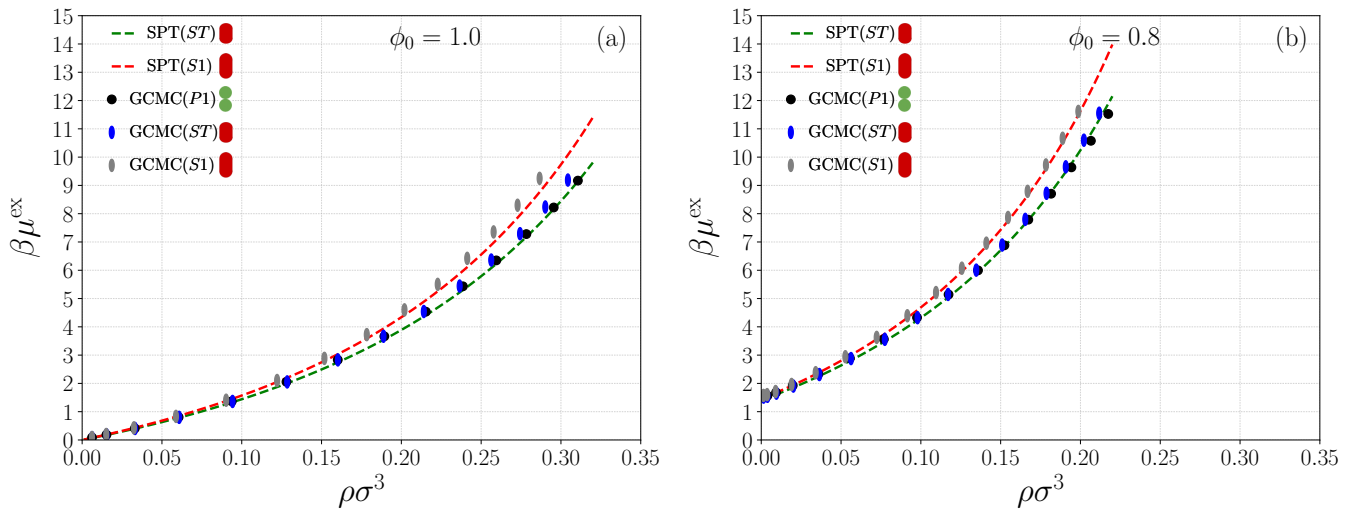


Рис. 2.5. Залежність надлишкового хімічного потенціалу плин димерів (чорні кружечки), сфероциліндрів з довжиною $L = \sigma$ (сірі еліпси) та сфероциліндрів довжиною $L^* = 11/12\sigma$ (сині еліпси), одержані з комп'ютерного моделювання. Лінії позначають передбачення теорії масштабної частинки SPT2b3* для сфероциліндрів з довжиною $L = \sigma$ (червона штрихована лінія) та сфероциліндрів довжиною $L^* = 11/12\sigma$ (зелена штрихована лінія). (a) об'ємна фаза; (b) матриця з пористістю $\phi_0 = 0.8$.

На рисунку 2.5 показано залежності надлишкового хімічного потенціалу, $\beta\mu^{\text{ex}} = \beta\mu - \beta\mu^{\text{id}}$ від густини ρ , де $\beta\mu^{\text{id}}$ — ідеальна частина хімічного потенціалу,

а $\beta = 1/k_B T$ — обернена температура. Тут представлено результати для трьох систем: димерів (P1), сфероциліндрів довжиною $L = \sigma$ (S1) та сфероциліндрів довжиною $L^* = 11/12\sigma$ (ST), для яких припускається термодинамічна еквівалентність щодо до димерів. З рисунка можна зауважити, що в об'ємній фазі хімічний потенціал сфероциліндрів S1 є вищим, ніж у димерів. Натомість, значення хімічного потенціалу сфероциліндрів ST є доволі близькими до значень димерів: при густинах $\rho\sigma^3 < 0.25$ вони практично збігаються. У матриці з пористістю $\phi_0 = 0.8$ картина зберігається — теорія SPT2b3* добре описує хімічний потенціал сфероциліндрів у широкому інтервалі густин, а різниця між результатами для димерів та вкорочених сфероциліндрів (ST) не збільшується зі зменшенням пористості матриці. Результати для матриці з пористістю $\phi_0 = 0.9$ аналогічні та тут не наводяться. Це свідчить про те, що термодинамічна еквівалентність між димерами та вкороченими сфероциліндрами (ST) зберігається і в присутності матриці. Загалом, вплив матриці у всіх випадках спричинює більші значення хімічного потенціалу, що пояснюється ефектами виключеного об'єму за рахунок присутності матричних частинок в системі. Тобто зменшення пористості ϕ призводить до зростання значень $\beta\mu^{ex}$.

Таким чином, отримані результати підтверджують два висновки. По-перше, процедура вибору L^* є коректною і дає систему, термодинамічно еквівалентну димеру як в об'ємній фазі, так і в матриці. По-друге, наближення SPT2b3* доволі точно описує термодинаміку твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованій матриці. Тому для опису коротких жорстких ланцюгів можна застосувати наближення SPT2b3*, замінивши їх термодинамічно еквівалентними сфероциліндрами. Це зручно для розвитку теорії збурень, у якій системою відліку слугують жорсткі ланцюги, для опису термодинаміки плинів із простою взаємодією. Проте для асоціативних плинів цього недостатньо, оскільки потрібно знати щонайменше ще й контактне значення радіальної функції розподілу.

Далі проаналізуємо, як форма частинок впливає на радіальну функцію розподілу на прикладі дещо складніших моделей. Це дозволить краще зрозуміти, які особливості виникають в структурних властивостях систем несферичних твердих

частинок і на що варто звернути увагу при виборі моделі системи відліку.

2.3. Вплив форми компоненти бінарної суміші на структурні властивості системи

У цьому підрозділі розглянуто різні моделі плин у вигляді суміші несферичних твердих частинок різної форми та сферичних мономерів, що описані в підрозділі 2.1 (також див. рисунки 2.1 і 2.2). Аналізується вплив форми несферичної компоненти та вплив матриці на структурні властивості бінарної еквімолярної суміші, зокрема на радіальні функції розподілу (РФР) мономерів відносно окремих сегментів несферичних частинок.

Для отримання РФР проводилося комп'ютерне моделювання Монте-Карло (МК) аналогічно до того, що виконувалося у попередньому підрозділі, проте на цей раз — у канонічному ансамблі [106]. Тобто в процесі моделювання загальна кількість частинок обох компонент у системі N була фіксованою ($N = N_1 + N_2$, де $N_1 = N_2$), а їхні рухи обмежувалися переміщеннями і обертаннями. Проте, розглядаючи моделі з гнучкими тримерами (PF), враховано ще один тип рухів — згинання, що реалізовувалося шляхом випадкового обертання крайніх сегментів навколо центрального. Такий тип руху дає тримеру змогу набувати різних конформацій зі збереженням зв'язності сегментів. Для мономерів (М) використовувалися лише рухи переміщення.

Моделювання виконувалося у два послідовні етапи: (і) етап врівноваження системи тривалістю 10^4 кроків МК, після якого (ii) виконувався робочий запуск тривалістю від 2×10^5 до 10^9 кроків МК залежно від кількості частинок у комірі, впродовж якого збиралася статистика для РФР. Усі сегменти ланцюгів та сфероциліндри моделювалися як тверді тіла, непроникні один для одного.

2.3.1. Об'ємна фаза

На рисунку 2.6 представлено радіальні функції розподілу (РФР) мономерів відносно крайніх сегментів димерів (P1+М), спаяних тримерів (O1+М) та торців

сфероциліндрів (S1+M) за двох значень густини плинину (див. моделі на рисунку 2.1). РФР спаяних ланцюгів (O1) та сфероциліндрів (S1 і ST) якісно відрізняються від РФР димерів (P1), особливо поблизу контакту між частинками, за $r < 1.25\sigma$; за більших відстаней $r > 1.25\sigma$ відмінність має радше кількісний характер. Для спаяних ланцюгів при цьому помітний згин поблизу $r \sim 1.25\sigma$. Найвиразніше відмінності проявляються за більших упаковок η . Для сфероциліндрів виникає максимум в околі $r \sim 1.08\sigma$, тоді як для спаяних ланцюгів максимум розташований при $r = 1.0\sigma$ і збігається з контактним значенням, як і для димерів (хоча для димерів воно дещо вище). Характерною особливістю сфероциліндрів є те, що контактне значення при $r = 1.0\sigma$ помітно нижче за максимум при $r \sim 1.08\sigma$. Окремої уваги потребує РФР для моделі зі сфероциліндрами ST. Попри термодинамічну еквівалентність димерам, вона якісно відрізняється від РФР димерів, і це суттєво позначається на контактному значенні: воно виявляється близьким до значень для сфероциліндрів S1 і далеким від значень для димерів P1. Отже, заміна димерів сфероциліндрами навіть за термодинамічної еквівалентності не завжди є коректною.

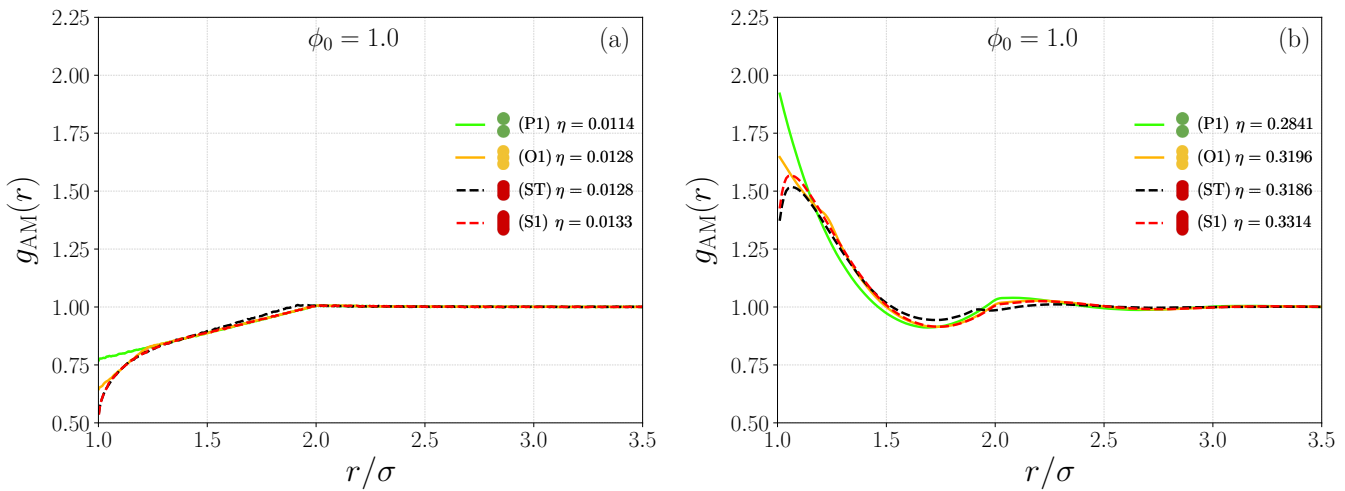


Рис. 2.6. РФР мономерів М відносно крайніх сегментів димерів P1 (зелена суцільна лінія), спаяних тримерів O1 (жовта суцільна лінія) та сфероциліндрів ST (чорна штрихована лінія) та S1 (червона штрихована лінія) в об'ємній фазі отримані з моделювання МК при різних густинах плинину: (a) $\rho = 0.014468\sigma^{-3}$ (мала упаковка); (b) $\rho = 0.361690\sigma^{-3}$ (велика упаковка). Загальну упаковку частинок в кожній із систем позначено η .

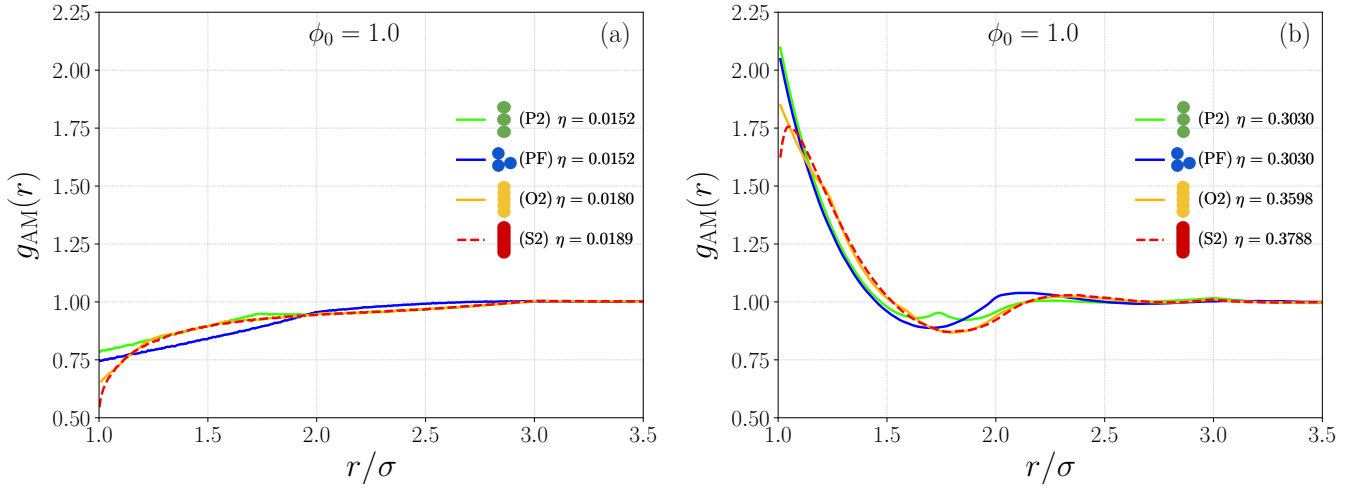


Рис. 2.7. РФР мономерів М відносно крайніх сегментів жорстких та гнучких тримерів P2 (зелена суцільна лінія), PF (синя суцільна лінія), спаяних ланцюгів O2 (жовта суцільна лінія) та сфероциліндрів S2 (червона штрихована лінія) в об'ємній фазі отримані з моделювання МК при різних густинах плин: (а) $\rho = 0.014468\sigma^{-3}$ (мала упаковка); (б) $\rho = 0.289352\sigma^{-3}$ (велика упаковка). Загальну упаковку частинок в кожній із систем позначено η .

Розглянемо тепер довші частинки. На рисунку 2.7 показано РФР мономерів відносно крайніх сегментів частинок довжиною $L = 2\sigma$ (див. моделі на рисунку 2.2). На відміну від попереднього випадку, тут розглядається також і гнучкий тример (модель PF+M). Збільшення довжини частинок впливає на РФР лише кількісно, розтягуючи її вздовж осі відстаней r . Натомість гнучкість змінює локальну структуру: характерною особливістю жорсткого тримера (P2) є злам поблизу $r \approx 1.73\sigma$, відсутній у гнучкого тримера (PF) (рисунку 2.7b), РФР якого загалом якісно схожа на РФР димера (P1).

Відмінності між моделями проявляються у контактних значеннях при $r = 1.0\sigma$. У гнучкого тримера контактне значення дещо нижче, ніж у жорсткого, а в спаяного ланцюга (O2) — ще нижче. Як і для частинок довжиною $L = \sigma$, у спаяного ланцюга контактне значення збігається з максимумом при $r = 1.0\sigma$, тоді як у сфероциліндрів максимум виникає при $r \sim 1.08\sigma$, а саме контактне значення розташоване помітно нижче, при $r = 1.0\sigma$. Наведені спостереження стосуються більших упаковок частинок (рисунку 2.7b), за яких особливості РФР виразніші

для всіх моделей. За малих упаковок контактні значення в усіх випадках менші за одиницю (рисунок 2.7а).

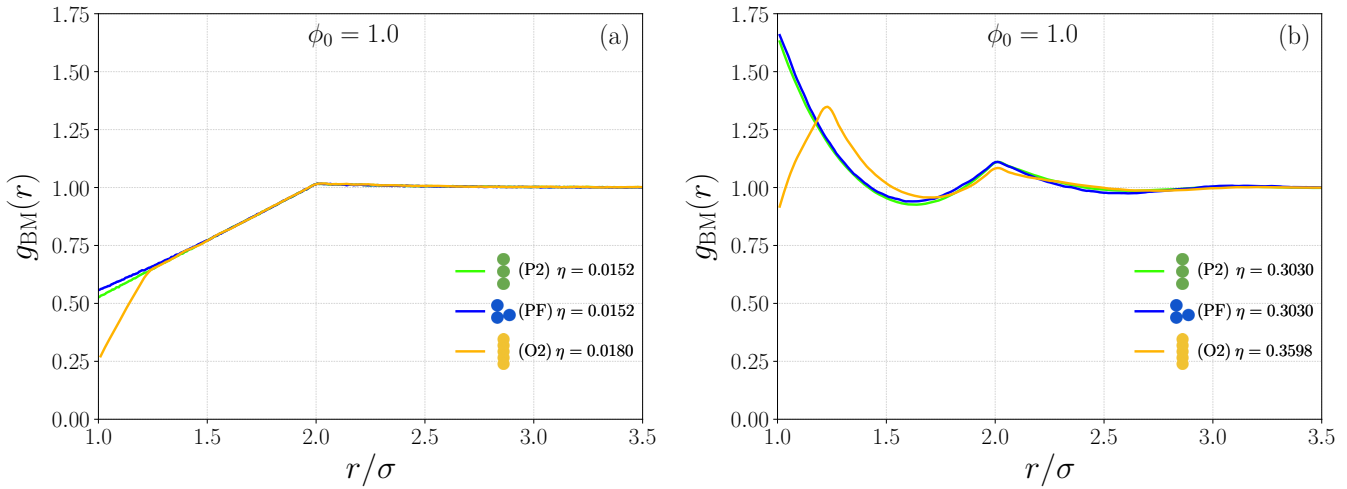


Рис. 2.8. РФР мономерів М відносно середніх сегментів тримерів Р2 (зелена суцільна лінія), РF (синя суцільна лінія) і спаяних ланцюгів О2 (жовта суцільна лінія) в об'ємній фазі отримані з моделювання МК при різних густинах плин: (а) $\rho = 0.014468\sigma^{-3}$ (мала упаковка); (б) $\rho = 0.289352\sigma^{-3}$ (велика упаковка). Загальну упаковку частинок в кожній із систем позначено η .

РФР мономерів відносно середніх сегментів тримерів і спаяних ланцюгів представлено на рисунку 2.8. Унікальною характеристикою для спаяних ланцюгів (О2) є наявність зламів в $r \approx 1.25\sigma$ та $r \approx 2.0\sigma$ при малих упаковках (рисунок 2.8а), які є прямим наслідком форми такої частинки. При більших упаковках ці злами перетворюються в максимуми. На відміну від крайніх сегментів, середні сегменти гнучких (РF) та жорстких тримерів (Р2) мають схожу за формою РФР і кількісно дуже близькі як при малих, так і при великих упаковках. Проте можна зауважити відмінність в контактних значеннях для цих двох типів ланцюгів, а саме — в гнучких ланцюгів воно є трохи більшим.

На рисунку 2.9 зібрані контактні значення РФР між мономером та несферичними частинками як функції упаковки η для всіх розглянутих моделей. Заповнені кружечки відповідають жорстким ланцюгам: чорні — жорсткі тримери (Р2), сірі — димери (Р1). Незафарбовані сині кружечки — гнучкі тримери (РF). Напівзафарбовані кружечки відповідають спаяним ланцюгам: чорні — О2, сірі —

О1. Еліпси відповідають сфероциліндрам: чорні — S2, сірі — S1, червоні — ST.

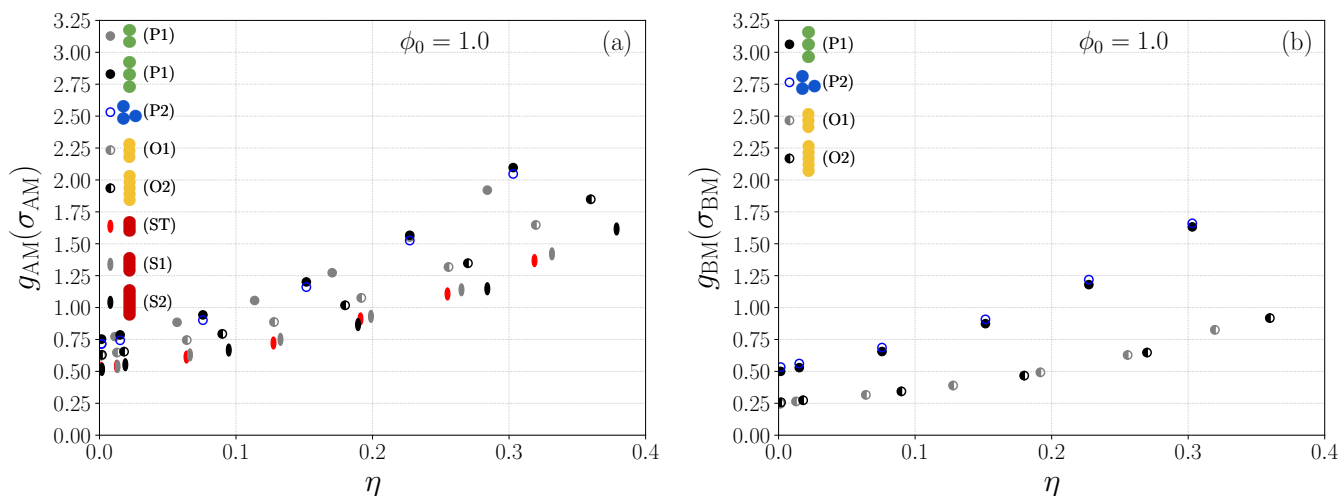


Рис. 2.9. Контактні значення між мономерами і сегментами несферичних частинок в об'ємній фазі в залежності від упаковки плинну: (а) контактні значення між мономерами і крайніми сегментами ланцюгів та торцями сфероциліндрів; (б) контактні значення між мономерами і середніми сегментами ланцюгів.

З рисунка 2.9 видно, що форма частинок суттєво впливає на контактні значення. Так, контактні значення крайніх сегментів жорстких ланцюгів є найбільшими, далі йдуть гнучкі ланцюги, спаяні ланцюги і сфероциліндри. Зі зміною форми від ланцюгів до сфероциліндрів зменшується доступна для контакту площа поверхні частинок, що спричиняє зменшення контактних значень. Хоча гнучкі та жорсткі ланцюги схожі за формою, гнучкість впливає на контактні значення: у всьому діапазоні досліджених упаковок вони є меншими за контактні значення жорстких ланцюгів. Контактні значення між мономерами та середніми сегментами демонструють схожі властивості, але у випадку гнучких тримерів контактні значення більші, ніж контактні значення середніх сегментів жорстких ланцюгів. Зі збільшенням упаковки контактні значення спаяних ланцюгів зростають повільніше ніж контактні значення простих ланцюгів, а контактні значення сфероциліндрів зростають повільніше ніж контактні значення спаяних ланцюгів.

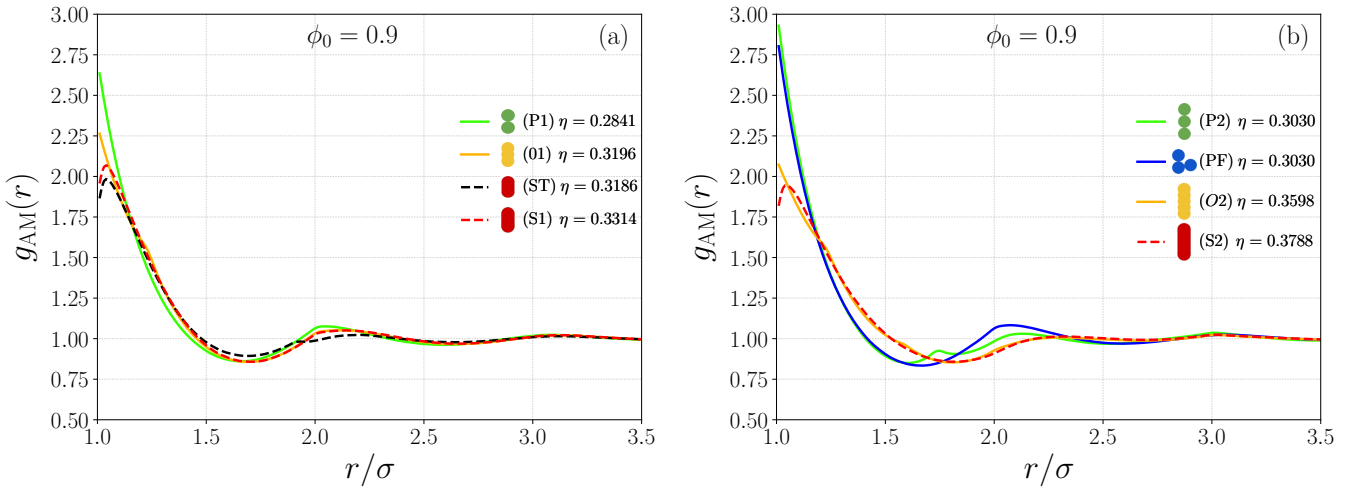


Рис. 2.10. РФР мономерів відносно крайніх сегментів ланцюгів та торців сфероциліндрів в матриці з пористістю $\phi_0 = 0.9$, отримані з моделювання МК: (a) $\rho = 0.361690\sigma^{-3}$: димери P1 (зелена суцільна лінія), спаяні тримери O1 (жовта суцільна лінія) та сфероциліндри ST (чорна штрихована лінія) та S1 (червона штрихована лінія); (b) $\rho = 0.289352\sigma^{-3}$: жорсткі тримери P2 (зелена суцільна лінія), гнучкі тримери PF (синя суцільна лінія), $\rho = 0.245949\sigma^{-3}$: спаяні ланцюги O2 (жовта суцільна лінія) та сфероциліндри S2 (червона штрихована лінія). Загальну упаковку частинок в кожній із систем позначено η .

2.3.2. Плин у неупорядкованій матриці

Плин в матриці пористого середовища досліджено при двох значеннях пористості: $\phi_0 = 0.95$ та $\phi_0 = 0.9$. В обох випадках спостерігається якісно однакова поведінка радіальних функцій розподілу, тому далі зосередимося на результатах для матриці з пористістю $\phi_0 = 0.9$, де вплив просторового обмеження проявляється виразніше. Як видно з рисунків 2.10 і 2.11а, присутність матриці переважно кількісно змінює РФР: положення основних максимумів, мінімумів і зламів зберігаються, однак їхня амплітуда зростає, а характерні особливості кривих стають виразнішими.

Зростання РФР можна пояснити зменшенням об'єму, доступного для частинок плин. Нерухомі та непроникні частинки матриці формують систему пор, у яких рухаються мономерні та несферичні частинки. Оскільки упаковка плин η визначається відносно повного об'єму комірки, локальна густина частинок у доступному просторі є вищою, ніж в об'ємній фазі за того самого значення η . Це

збільшує імовірність близького розташування частинок і, відповідно, контактні значення РФР.

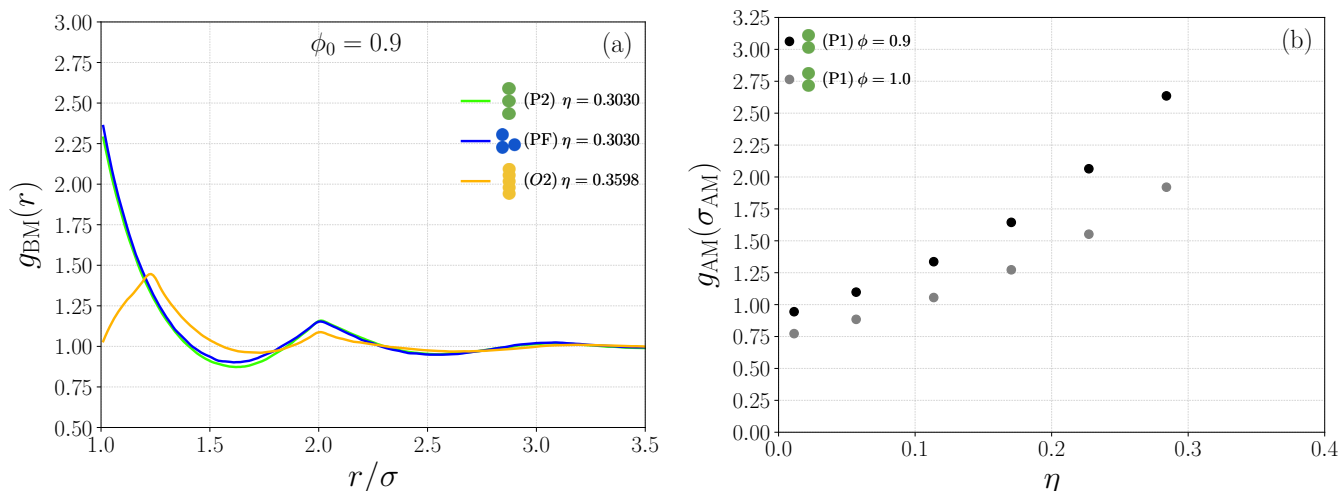


Рис. 2.11. (а) РФР мономерів М відносно середніх сегментів ланцюгів в матриці з пористістю $\phi_0 = 0.9$: (а) $\rho = 0.289352\sigma^{-3}$: жорсткі тримери Р2 (зелена суцільна лінія), гнучкі тримери РF (синя суцільна лінія), $\rho = 0.245949\sigma^{-3}$ спаяні ланцюги О1 (чорна штрихована лінія), О2 (жовта суцільна лінія); (b) контактні значення між мономерами та крайніми сегментами димерів в об'ємній фазі (сірі) та в матриці (чорні) з пористістю $\phi_0 = 0.9$.

Для коротких частинок, представлених на рисунку 2.10а, зберігаються закономірності, встановлені для об'ємної фази. Найбільше контактне значення має димер (Р1). Для спаяного ланцюга (О1) воно є нижчим через стеричне блокування крайнього сегмента, а для сфероциліндрів (ST) і (S1) зменшується ще більше. У сфероциліндрів основний максимум РФР зміщений від безпосереднього контакту до дещо більшої відстані. Отже, матриця підсилює локальні кореляції, але не усуває відмінностей, зумовлених формою поверхні частинок.

Особливо показовим є порівняння димера (Р1) і сфероциліндра (ST). Незважаючи на їхню термодинамічну еквівалентність, РФР і контактні значення цих моделей суттєво відрізняються також у матриці. Контактне значення димера залишається значно вищим, тоді як результати для (ST) є близькими до результатів для сфероциліндра (S1). Таким чином, рівність виключених об'ємів не забезпечує еквівалентності локальної структури плинів.

Аналогічна поведінка спостерігається для довших частинок на рисунку 2.10b. Найвищі значення РФР поблизу контакту отримано для жорсткого (P2) і гнучкого (PF) тримерів, тоді як для спаяного ланцюга (O2) та сфероциліндра (S2) вони є нижчими. Гнучкість тримера частково розмиває структурні особливості, характерні для жорсткого ланцюга, і ця відмінність зберігається також в матриці. Для середніх сегментів (рисунк 2.11a), РФР жорсткого та гнучкого тримерів залишаються близькими. Натомість у спаяного ланцюга (O2) доступ мономера до центрального сегмента обмежений сусідніми сегментами, внаслідок чого контактне значення зменшується, а перший максимум зміщується до більших відстаней.

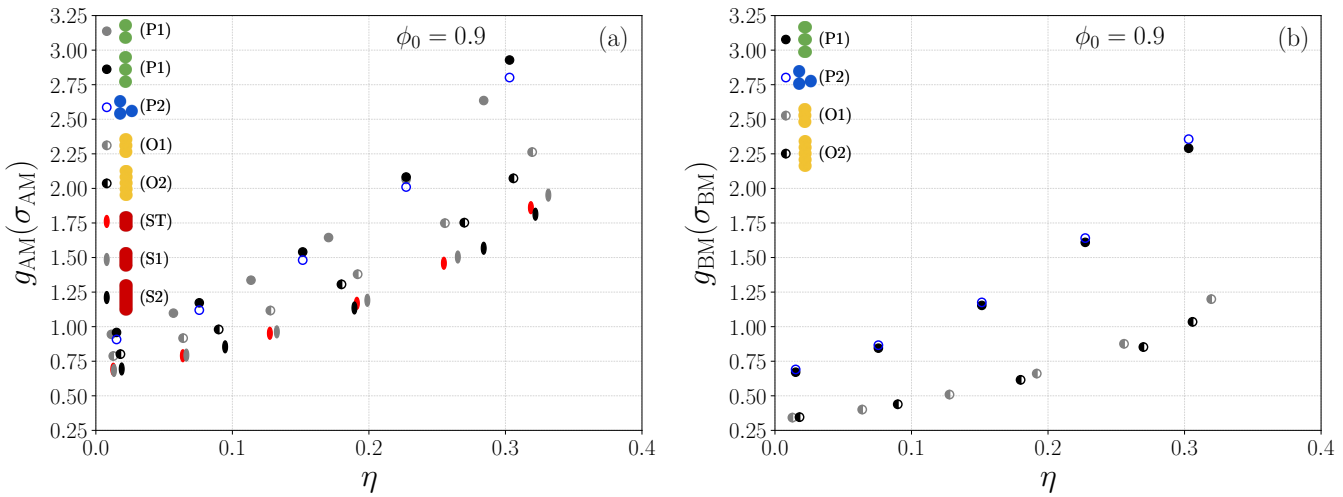


Рис. 2.12. Контактні значення між мономерами і сегментами несферичних частинок в матриці з пористістю $\phi_0 = 0.9$ в залежності від упаковки плин: (а) контактні значення між мономерами і крайніми сегментами ланцюгів та торцями сфероциліндрів; (б) контактні значення між мономерами і середніми сегментами ланцюгів

Із рисунків 2.11b та 2.12 видно, що контактні значення в матриці зростають швидше зі збільшенням упаковки, ніж в об'ємній фазі. Цей ефект спостерігається для всіх досліджених форм частинок. Водночас зберігається їхня відносна послідовність: найбільші контактні значення мають жорсткі ланцюги, нижчі — гнучкі та спаяні ланцюги, а найнижчі — сфероциліндри.

Таким чином, невпорядкована матриця підсилює локальні структурні кореляції та збільшує контактні значення, але не змінює геометричного походження

характерних особливостей РФР. Тому для опису асоціативних плинів у пористому середовищі необхідно враховувати одночасно форму частинок, доступність окремих сегментів і зменшення доступного об'єму, спричинене матрицею.

2.4. Висновки

У цьому розділі методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло досліджено термодинамічні та структурні властивості плинів несферичних твердих частинок в об'ємній фазі та у неупорядкованій твердосферній матриці.

Для однокомпонентних плинів показано, що сфероциліндр довжиною $L^* = 11\sigma/12$, підбраною з умови рівності виключених об'ємів, значно краще відтворює хімічний потенціал димерів, ніж сфероциліндр довжиною $L = \sigma$. Така узгодженість зберігається також у неупорядкованій матриці. Наближення SPT2b3* добре узгоджується з результатами моделювання для плинів сфероциліндрів як в об'ємній фазі, так і в матриці. Отже, підбір довжини сфероциліндра за виключеним об'ємом може бути використаний для наближеного термодинамічного опису коротких жорстких ланцюгів.

Водночас рівність виключених об'ємів не забезпечує однакової локальної структури плинів. Радіальні функції розподілу мономерів відносно димерів P1 і сфероциліндрів ST істотно відрізняються поблизу контакту, а контактні значення для ST є ближчими до результатів для сфероциліндрів S1, ніж для димерів. Тому моделі димерів і сфероциліндрів, подібні за термодинамічними властивостями, не є взаємозамінними для задач, у яких визначальну роль відіграють контактні значення або асоціативні центри взаємодії.

Порівняння досліджених моделей показало, що форма та внутрішня будова несферичної частинки визначають характерні особливості РФР. Для жорстких ланцюгів сегментна будова спричиняє появу зламів і додаткових максимумів, тоді як для сфероциліндрів РФР є гладшими, а перший максимум зміщений від безпосереднього контакту. Гнучкість тримера розмиває особливості, властиві жорсткому ланцюгу. Стеричне блокування поверхні сегментів у спаяних ланцюгах і

сфероциліндрах зменшує контактні значення. Для крайніх сегментів найбільші контактні значення отримано для жорстких ланцюгів, нижчі — для гнучких і спаяних ланцюгів, а найнижчі — для сфероциліндрів. Для середніх сегментів гнучких тримерів контактні значення, навпаки, дещо перевищують відповідні значення жорстких тримерів.

Невпорядкована матриця не змінює якісного характеру РФР, але робить їхні структурні особливості виразнішими та збільшує контактні значення для всіх розглянутих моделей. Таким чином, при виборі системи відліку для плинів несферичних частинок необхідно окремо враховувати її здатність відтворювати термодинамічні властивості та локальну структуру, особливо в умовах просторового обмеження.

РОЗДІЛ 3

КОНТАКТНІ ЗНАЧЕННЯ СЕГМЕНТІВ У ТВЕРДОСФЕРНИХ ЛАНЦЮГАХ

У розділі 2 продемонстровано важливість коректного опису контактних значень радіальних функцій розподілу для твердосферних ланцюгів на прикладі найпростішої моделі — твердосферних тримерів, а саме — розглянуто випадок еквімолярної суміші тримерів та сферичних мономерів та досліджено її за допомогою методу комп'ютерного моделювання Монте-Карло. Разом з тим існує можливість розрахунку контактних значень в таких системах за допомогою теорії у полімерному наближенні Перкуса-Євіка (РРУ), яке дозволяє отримати ці значення з простого аналітичного виразу. Причому він дозволяє розглядати гетероядерні ланцюги, в яких сферичні сегменти є різного розміру.

У цьому розділі проводиться детальний аналіз виразу РРУ для контактного значення шляхом його порівняння з результатами комп'ютерного моделювання Монте-Карло. Як і раніше, в якості тестової моделі розглядається твердосферний тример, і досліджується суміш цих тримерів із твердосферними мономерами. З'ясовуються умови, у яких наближення РРУ забезпечує добре узгодження з комп'ютерним моделюванням та випадки, у яких спостерігаються значні відхилення. Походження цих відхилень проаналізовано і запропоновано власний модифікований підхід, який підвищує точність передбачення контактного значення між сегментами тримера та мономерами, принаймні в області малих густин.

3.1. Модель та методи дослідження

Досліджувана модель представляє собою еквімолярну бінарну суміш тримерів і мономерів. Кожен тример складається з трьох твердосферних сегментів, які дотично з'єднані у лінійний ланцюг. Мономери представлені окремими твердими сферами. Розглядаються два граничні випадки: (i) повністю гнучкі тримери та (ii) повністю жорсткі тримери. Останні мають прямолінійну (стрижнеподібну) геометрію і характеризуються фіксованими відстанями між центрами всіх пар сегментів. Натомість у гнучких тримерах відстані між сегментами, що не є сусідніми, можуть змінюватися за умови збереження зв'язності ланцюга та відсутності перекриття сегментів. Відстані між сусідніми сегментами залишаються сталими і рівними сумі їхніх радіусів. Надалі позначатимемо сегменти тримера великими латинськими літерами А, В та С, а мономер — М. Для розрізнення гнучких і жорстких тримерів використовуються нижні індекси “F” (гнучкий) та “R” (жорсткий). Діаметр сегмента або мономера позначається σ_x , де $x \in \{A, B, C, M\}$. Приклади досліджуваних систем наведено на рисунку 3.1.



Рис. 3.1. Схематичне зображення розглянутих моделей: (а) жорсткий тример (зелений) і мономер (сірий); (б) гнучкий тример (синій) і мономер (сірий). Сегменти тримера позначено А, В, С, а мономер — М.

В загальному вигляді, контактні значення міжсегментної радіальної функції розподілу (РФР), $g_{a_ib_j}(\sigma_{a_ib_j})$, для бінарної суміші гетероядерних плинів ланцюгів

твердих сфер в наближенні РРҮ мають вигляд [20]:

$$\begin{aligned}
 g_{a_i b_j}(\sigma_{a_i b_j}) &= \frac{1}{1-\eta} + \frac{1}{4} \frac{S_n}{(1-\eta)^2} \frac{\sigma_{a_i} \sigma_{b_j}}{\sigma_{a_i b_j}} \\
 &\quad - \frac{1}{4(1-\eta)} \frac{\sigma_{a_i}}{\sigma_{a_i b_j}} \left[(1-\delta_{j1}) \frac{\sigma_{b_{j-1}}}{\sigma_{b_j b_{j-1}}} + (1-\delta_{j n_b}) \frac{\sigma_{b_{j+1}}}{\sigma_{b_j b_{j+1}}} \right] \\
 &\quad - \frac{1}{4(1-\eta)} \frac{\sigma_{b_j}}{\sigma_{a_i b_j}} \left[(1-\delta_{i1}) \frac{\sigma_{a_{i-1}}}{\sigma_{a_i a_{i-1}}} + (1-\delta_{i n_a}) \frac{\sigma_{a_{i+1}}}{\sigma_{a_i a_{i+1}}} \right] \\
 &\quad + \frac{\delta_{ab}}{8\pi\rho\sigma_{a_i b_j}} \left(\frac{(1-\delta_{1i})(1-\delta_{2i})}{\sigma_{a_i a_{i-1}} \sigma_{a_{i-1} a_{i-2}}} + \frac{(1-\delta_{i n_a})(1-\delta_{i, n_a-1})}{\sigma_{a_i a_{i+1}} \sigma_{a_{i+1} a_{i+2}}} \right) \\
 \eta &= \sum_a \rho_a \sum_i \frac{\pi \sigma_{a_i}^3}{6}, \quad S_n = \sum_a \rho_a \sum_i \pi \sigma_{a_i}^2.
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Тут a та b позначають компоненти системи, між сегментами яких обчислюється контактне значення $g_{a_i b_j}$, σ_{a_i} (σ_{b_j}) — діаметр сегмента i (j) у ланцюгу a (b), тоді як $\sigma_{a_i b_j}$ — відстань між центрами сегментів ланцюгів різних сортів, $\sigma_{a_i a_{i\pm 1}}$ ($\sigma_{b_j b_{j\pm 1}}$) — відстань між сусідніми сегментами одного ланцюга, n_a (n_b) — довжина ланцюга a (b), η — загальна упаковка всіх частинок в системі, ρ_a (ρ_b) — числова густина компонента a (b), а ρ — загальна числова густина суміші.

У цій роботі основна увага приділяється аналізу контактних значень між сегментами тримера і мономерами. Вони позначаються як $g_{AM} = g(\sigma_{AM})$ та $g_{BM} = g(\sigma_{BM})$. Розглядаючи частковий випадок — еквімолярну бінарну суміш тримерів і мономерів, вирази для відповідних контактних значень (3.1) можна спростити до наступного вигляду:

$$g_{AM} = \left[1 - \frac{1}{4} \frac{\sigma_M \sigma_B}{\sigma_{AB} \sigma_{AM}} \right] \frac{1}{1-\eta} + \frac{1}{4} \frac{S_n}{(1-\eta)^2} \frac{\sigma_A \sigma_M}{\sigma_{AM}}, \tag{3.2}$$

$$g_{BM} = \left[1 - \frac{1}{4} \frac{\sigma_M}{\sigma_{BM}} \left(\frac{\sigma_A}{\sigma_{AB}} + \frac{\sigma_C}{\sigma_{BC}} \right) \right] \frac{1}{1-\eta} + \frac{1}{4} \frac{S_n}{(1-\eta)^2} \frac{\sigma_B \sigma_M}{\sigma_{BM}}, \tag{3.3}$$

$$\eta = \rho_T v_T + \rho_M v_M,$$

$$S_n = \rho_T s_T + \rho_M s_M,$$

$$s_M = \pi \sigma_M^2,$$

$$v_M = \frac{\pi \sigma_M^3}{6},$$

$$s_T = \sum_{x \in A, B, C} \pi \sigma_x^2,$$

$$v_T = \sum_{x \in A, B, C} \frac{\pi \sigma_x^3}{6},$$

де $\rho_T = \rho_M$, а ρ_T та ρ_M позначають числові густини тримерів і мономерів відповідно.

3.2. Структурні властивості

Щоб отримати контактні значення між компонентами системи, потрібно спершу обчислити радіальні функції розподілу. З цією метою для двокомпонентної системи було проведено комп'ютерне моделювання методом Монте-Карло (МК) у канонічному ансамблі (NVT) з використанням стандартного алгоритму [106]. Комірка моделювання мала кубічну форму з довжиною ребра $L_{\text{box}} = 24\sigma$ та об'ємом $V_{\text{box}} = L_{\text{box}}^3$, де σ — одиниця довжини. Для мінімізації ефектів скінченного розміру в усіх напрямках використовувалися періодичні граничні умови. До тримерів застосовували випадкові переміщення та обертання. Крім того, до гнучких тримерів застосовувалося згинання, яке реалізовувалося шляхом випадкового обертання кінцевих сегментів навколо центрального; такий тип руху дозволяє тримеру проходити різні конформації із збереженням зв'язності між сегментами. Для мономерів використовувалися лише переміщення. Моделювання виконувалося у два послідовні етапи: (i) початковий запуск тривалістю 10^4 кроків МК для врівноваження системи; (ii) робочий запуск, під час якого відбувався збір статистичних середніх, і він тривав від 2×10^5 до 10^9 кроків залежно від кількості частинок. Радіальні функції розподілу обчислювалися на другому етапі. Всі сегменти тримерів і мономерів моделювалися як тверді сфери. Інші деталі моделювання аналогічні до тих, що використовувалися в розділі 2.

Почнемо з аналізу радіальних функцій розподілу для випадку однакових діаметрів сегментів і мономерів: $\sigma_A = \sigma_B = \sigma_C = \sigma_M = \sigma$. Як видно з рисунка 3.2, радіальні функції розподілу мономерів відносно крайніх сегментів тримера демонструють суттєві якісні та кількісні відмінності між жорсткими і гнучкими тримерами. У випадку жорстких тримерів, крім першого піку при $r = 1.0\sigma$ спостерігаються ще два чітко виражених максимуми. Один з них розташований на відстані $r \approx 1.73\sigma$ від центру крайнього сегмента, що відповідає конфігурації, в

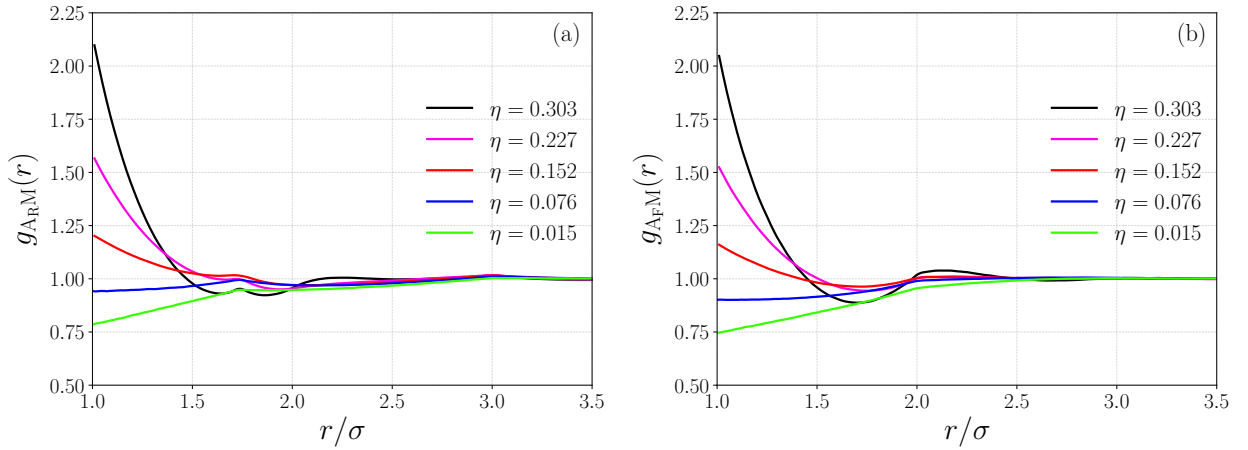


Рис. 3.2. Радіальні функції розподілу між мономерами М та крайніми сегментами тримерів А при різних упаковках η , отримані з моделювання МК: (а) жорсткий тример ($A_R M$); (б) гнучкий тример ($A_F M$).

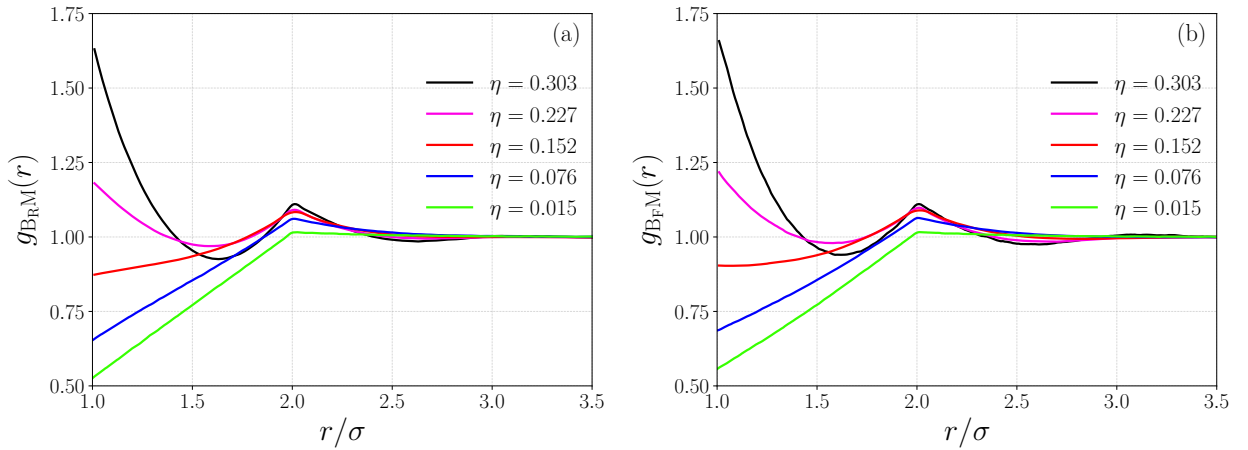


Рис. 3.3. Радіальні функції розподілу між мономерами М та центральними сегментами В тримерів при різних упаковках η , отримані з моделювання МК: (а) жорсткі тримери ($B_R M$); (б) гнучкі тримери ($B_F M$).

якій мономер одночасно контактує з сегментами B_R та C_R . Інший максимум, на відстані $r \approx 3\sigma$, пов'язаний з конфігурацією, в якій сегменти жорсткого тримера і мономер вишикувані вздовж прямої лінії. Зі збільшенням густини обидва піки стають більш вираженими.

Для гнучких тримерів пік при $r \approx 1.73\sigma$ відсутній. Така поведінка пояснюється тим, що сегмент C_F частково блокує відповідну просторову область, доступну для мономера. Натомість, у в інтервалі $2.0\sigma < r < 2.5\sigma$ формується широкий максимум. Для жорстких тримерів цей максимум з'являється лише при найвищій дослідженій упаковці. Таким чином, гнучкість тримера суттєво змінює локаль-

ну структуру порівняно з жорсткими тримерами, зумовлюючи більш згладжену радіальну функцію розподілу. З іншого боку, РФР мономерів відносно центральних сегментів тримера мають подібну форму і відрізняються лише кількісно (див. рисунок 3.3).

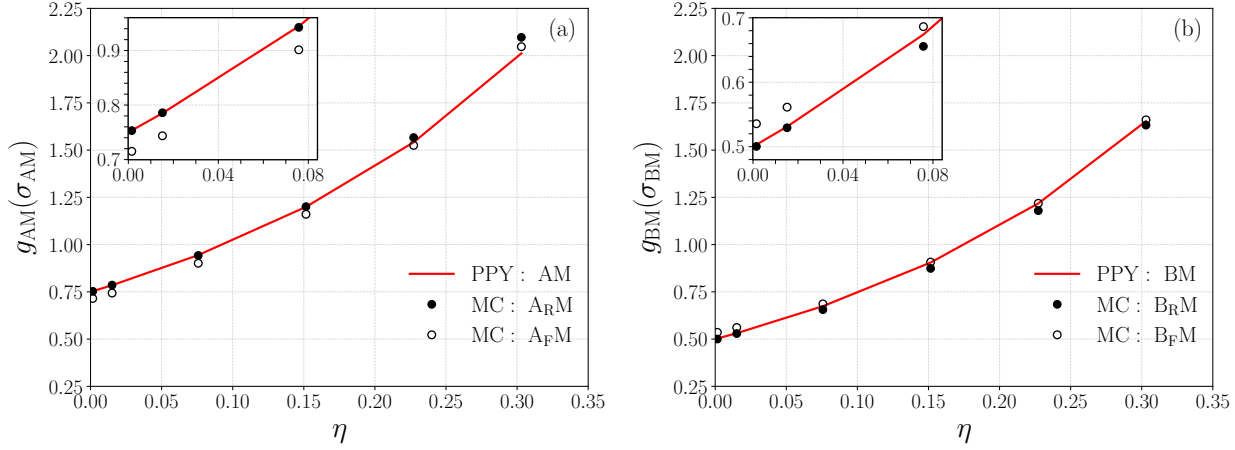


Рис. 3.4. Контактні значення між мономерами М та різними сегментами жорстких і гнучких тримерів залежно від упаковки η : (а) кінцевий сегмент (А); (б) центральний сегмент (В). Результати моделювання МК показані символами, тоді як теоретичні передбачення РРҮ — лініями. Заповнені та порожні символи відповідають жорстким і гнучким тримерам відповідно.

Перейдемо до аналізу контактних значень. Як показано на рисунку 3.4, контактні значення для гнучких тримерів (порожні символи) систематично відрізняються від контактних значень для жорстких тримерів (заповнені символи) у всьому діапазоні упаковки. Зокрема, контактне значення між мономерами та крайніми сегментами гнучких тримерів дещо нижче, ніж для жорстких, тоді як для центрального сегмента воно є вищим. Цей результат добре узгоджується з висновком, зробленим у [18] про відмінність між крайніми і внутрішніми сегментами ланцюгів. Лінії на рисунку 3.4 показують передбачення РРҮ, отримані з рівнянь (3.2) та (3.3), які при $\sigma_A = \sigma_B = \sigma_C = \sigma_M = \sigma$ зводяться до:

$$g_{AM}^{PPY} = \frac{3}{4} \frac{1}{1-\eta} + \frac{1}{4} \frac{S_n \sigma}{(1-\eta)^2}. \quad (3.4)$$

$$g_{BM}^{PPY} = \frac{1}{2} \frac{1}{1-\eta} + \frac{1}{4} \frac{S_n \sigma}{(1-\eta)^2}. \quad (3.5)$$

Загалом з рисунка 3.4 видно, що наближення РРҮ досить добре передбачає результати моделювання при різних упаковках. Однак можна помітити, що воно не відтворює належним чином особливостей, пов'язаних з гнучкістю тримерів, особливо при малих упаковках η , де теорія повинна забезпечувати якнайкращу точність. Насправді це справедливо лише для жорстких тримерів, але не для гнучких. Це можна пояснити тим, що наближення РРҮ у формулюванні (3.1) враховує лише локальний виключений об'єм двох сегментів тримера, нехтуючи при цьому положенням третього сегмента. При вищих частках пакування ця розбіжність компенсується внесками від доданків вищого порядку. Однак при малих упаковках, або в границі $\eta \rightarrow 0$, цей ефект стає суттєвим і визначає принципову різницю між гнучкими та жорсткими ланцюгами.

Нижче розглянуто одночасні взаємодії між мономером і всіма трьома сегментами тримера з метою скоригувати вищезгадане формулювання РРҮ з акцентом на границі $\eta \rightarrow 0$ (границя нескінченного розведення), де внесок дають лише перші доданки виразів (3.1)–(3.5). Це має покращити опис контактних значень між мономерами і сегментами гнучких тримерів при малих упаковках.

3.3. Контактні значення тримерів у границі нескінченного розведення

У наближенні РРҮ поведінка при малих густинах визначається першими доданками виразів (3.2) та (3.3). Ці доданки містять множники $3/4$ для контактного значення між мономерами М і крайнім сегментом А, та $1/2$ для контактного значення мономера з центральним сегментом В. В границі нескінченного розведення ці множники збігаються з відносною імовірністю контакту між мономером і відповідним сегментом. Тут відносна імовірність означає імовірність знайти мономер у контакті з даним сегментом відносно відповідної імовірності в ідеальному газі при тій самій густині. З геометричної точки зору це відповідає відношенню площі поверхні сегмента, доступної для контакту з мономером, до загальної площі сегмента. Для ланцюга дотично з'єднаних сферичних сегментів загальна площа

сегмента дорівнює площі, доступній для контакту з ідеальним газом. Таким чином, задача полягає в обчисленні середньої площі поверхні сегмента, доступної для контакту з мономером. Відповідно до цієї ідеї, спочатку відтворимо множники $3/4$ та $1/2$ для випадку жорстких тримерів при $\sigma_A = \sigma_B = \sigma_C = \sigma_M = \sigma$.

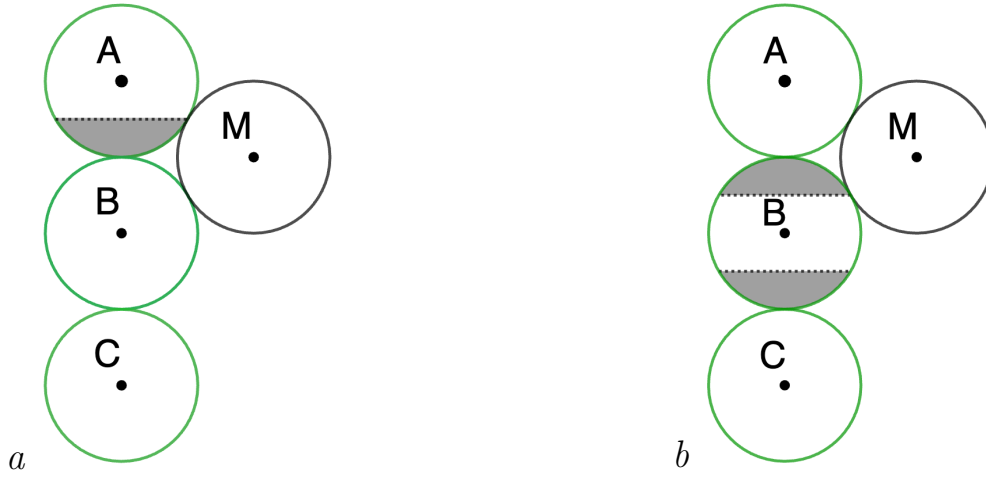


Рис. 3.5. Геометрія контакту між сегментами жорсткого тримера і мономером: (а) кінцевий сегмент і мономер; (б) центральний сегмент і мономер. Площа поверхні, недоступна для контакту, S_{xd} , позначена сірим кольором.

Введемо відносну імовірність у границі нескінченного розведення, α_{xM} , як відношення площі поверхні, доступної для контакту з мономером, до загальної площі поверхні сегмента:

$$\alpha_{xM} = \frac{S_x - S_{xd}}{S_x}, \quad x = A, B, \quad (3.6)$$

де $S_x = \pi\sigma^2$ позначає загальну площу поверхні сегмента, а S_{xd} — площу поверхні, недоступну для контакту. З урахуванням цього рівняння (3.2) та (3.3) можна переписати у загальному вигляді:

$$g_{xM}^{PPY1} = \alpha_{xM} \frac{1}{1 - \eta} + \frac{1}{4} \frac{S_n \sigma}{(1 - \eta)^2}, \quad x = A, B, \quad (3.7)$$

де $PPY1$ позначає вдосконалену версію наближення PPY , а α_{xM} є еквівалентом контактного значення між мономером M і відповідним сегментом тримера в границі нескінченного розведення в рамках наближення $PPY1$.

Щоб знайти α_{xM} для випадку жорстких тримерів, необхідно обчислити площу поверхні, недоступну для контакту, яка показана у вигляді сферичних шапок

на рисунку 3.5 (замальованих сірим). Площа однієї шапки дорівнює

$$S_c = \frac{\pi\sigma^2}{4}. \quad (3.8)$$

Для крайнього сегмента від загальної площі слід відняти площу однієї шапки, тому відношення площі поверхні, доступної для контакту, до загальної площі поверхні сегмента становить $\alpha_{AM} = 3/4$. Для центрального сегмента від загальної його площі слід відняти дві шапки, тому в цьому випадку $\alpha_{BM} = 1/2$. Ці значення точно відповідають множникам при першому доданку у рівняннях (3.4) та (3.5). Неважко показати, що для довільних розмірів сегментів величина α_{xM} , визначена у (3.6), також збігається з множником в рівняннях (3.2) та (3.3). Цей результат узгоджується зі спостереженням, що наближення РРҮ точно описує контактні значення між сегментами жорсткого тримера і мономерами при малих упаковках (див. рисунок 3.4).

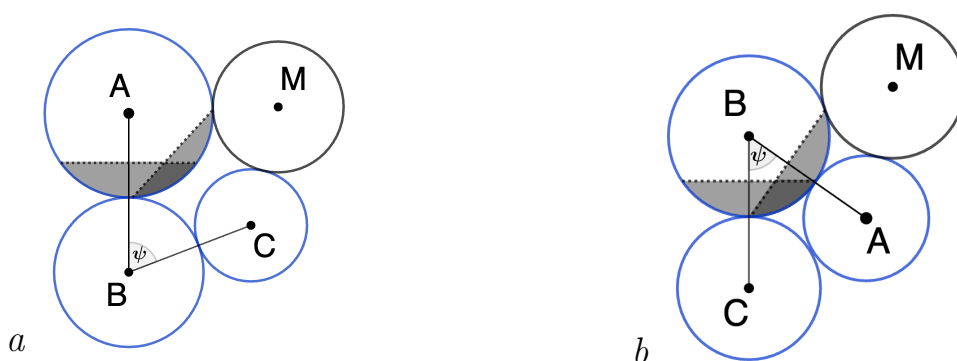


Рис. 3.6. Геометрія контакту між сегментами гнучкого тримера і мономером: (а) крайній сегмент A_F і мономер M ; (б) центральний сегмент B_F і мономер M . Площа поверхні, недоступна для контакту, S_{xd} , позначена сірим і темно-сірим кольором. Темно-сіра область, $S_{c_1c_2}$, відповідає перетину сферичних шапок. ψ позначає кут згину тримера.

Перейдемо до оцінки α_{xM} для гнучких тримерів. Як проілюстровано на рисунку 3.6а та 3.7а, сегмент C частково блокує доступну для контакту поверхню сегмента A , виключаючи сферичну шапку, розмір якої залежить від кута згину тримера ψ , а також від діаметрів сегментів і мономера. Залежно від кута згину, ця шапка може перетинатися з шапкою, утвореною сегментом B . Збільшення заблокованої площі поверхні призводить до зменшення контактного значення між

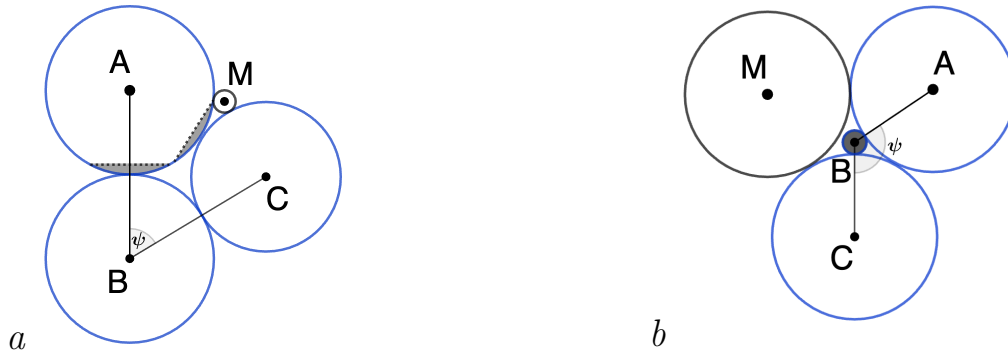


Рис. 3.7. Геометрія контакту між мономером і сегментами гнучкого тримера для окремих випадків: (а) достатньо малий мономер може проникати у внутрішню область між сегментами повністю зігнутого тримера; (б) достатньо малий центральний сегмент може бути повністю заблокований кінцевими сегментами.

сегментами гнучкого тримера і мономером. Для центрального сегмента (рисунки 3.6b та 3.7b) сферичні шапки, утворені сусідніми сегментами А та С, можуть перетинатися при певних кутах згину. Таке перетинання збільшує площу поверхні, доступну для контакту, і, відповідно, підвищує відповідне контактне значення. В обох випадках ця геометрична інтерпретація дає якісне пояснення результатів, отриманих із комп'ютерного моделювання Монте-Карло (див. рисунок 3.4).

Оскільки площа поверхні, доступна для контакту, залежить від кута згину ψ , а всі кути згину вважаються рівноімовірними, належне обчислення контактних значень потребує усереднення S_{xd} по ψ . За цих умов рівняння (3.6) можна записати у вигляді

$$\alpha_{\text{xM}} = \frac{S_{\text{x}} - \overline{S}_{\text{xd}}}{S_{\text{x}}}, \quad (3.9)$$

де

$$\overline{S}_{\text{xd}} = \frac{\int_{\psi_{\min}}^{\pi} \sin \psi S_{\text{xd}}(\psi) d\psi}{\mathcal{N}(\psi_{\min}, \pi)}, \quad (3.10)$$

$$S_{\text{xd}}(\psi) = S_{\text{c}_1}(\psi) + S_{\text{c}_2}(\psi) - S_{\text{c}_1\text{c}_2}(\psi), \quad (3.11)$$

$$\mathcal{N}(\psi_1, \psi_2) = \int_{\psi_1}^{\psi_2} \sin \psi d\psi. \quad (3.12)$$

Параметр $\psi_{\min}$ позначає мінімальний кут згину тримера, який залежить від розмірів сегментів σ_A , σ_B , σ_C , $S_{c_1}(\psi)$ та $S_{c_2}(\psi)$ позначають площі відповідних сферичних шапок, тоді як $S_{c_1c_2}(\psi)$ позначає площу їх перетину. Метод обчислення площі перетину сферичних шапок був запропонований у [107]:

$$S_{c_1c_2} = \frac{\sigma_x^2}{4} [\Omega(\theta_1, \gamma_1) + \Omega(\theta_2, \gamma_2)], \quad (3.13)$$

$$\Omega(\theta_i, \gamma_i) = 2(\beta_i - \varphi_i \cos \theta_i), \quad (3.14)$$

$$\cos \varphi_i = \frac{\tan \gamma_i}{\tan \theta_i}, \quad \cos \beta_i = \frac{\sin \gamma_i}{\sin \theta_i}, \quad (3.15)$$

$$\tan \gamma_i = \frac{\cos \theta_j - \cos \alpha \cos \theta_i}{\sin \alpha \cos \theta_i}, \quad (3.16)$$

де α позначає кут між сферичними шапками, а θ_i — полярний кут, що визначає кожну шапку, при $i, j = 1, 2$ та $i \neq j$. Рівняння (3.13) є справедливим для $0 < \alpha < \pi$ та $0 < \theta_i < \pi/2$, усі інші випадки можна звести до цього формулювання.

Як проілюстровано на рисунку 3.7, при певних співвідношеннях діаметрів сегментів тримера і мономера кути θ_i можуть виходити за межі області застосовності рівняння (3.13), що ускладнює отримання загального аналітичного розв'язку. Відповідні вирази стають більш складними і успадковують згадані вище обмеження. Для ілюстрації аналітичний вираз для контактної площі між центральним сегментом тримера і мономером наведено у наступному підрозділі. У спеціальному випадку $\sigma_A = \sigma_B = \sigma_C = \sigma_M$ обчислені значення демонструють добре узгодження з результатами комп'ютерного моделювання Монте-Карло:

$$\begin{aligned} \alpha_{AM} &= \frac{3}{4} - \frac{1}{3\pi} \left(\frac{\pi}{8} + \frac{\sqrt{2}}{6} - \frac{9}{4} \arcsin \left(\frac{1}{3} \right) - \frac{2}{3} \arctan \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) + \frac{8}{3} \arctan \left(\frac{1}{\sqrt{8}} \right) \right) \\ &= 0.7118, \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\alpha_{BM} = \frac{1}{2} + \frac{1}{12\pi} \left(\sqrt{8} + 6 \arctan \left(\frac{1}{\sqrt{8}} \right) - 3 \arccos \left(\frac{1}{3} \right) \right) = 0.5312. \quad (3.18)$$

Використовуючи запропонований підхід, вихідна задача суттєво спрощується. У загальній постановці обчислення контактних значень потребувало б інтегрування по всіх можливих конфігураціях тримера та положеннях мономера, що

призводить до чотиривимірного інтеграла з урахуванням обмежень на зв'язність ланцюга. Запропонований підхід зводить це формулювання до одновимірного інтеграла по куту згину тримера. Хоча загальний аналітичний розв'язок залишається досить складним через наявність різних режимів взаємодії, які необхідно враховувати у випадку асиметрії в розмірах сегментів тримера та мономера (див. рисунок 3.7), часткові розв'язки для фіксованих наборів параметрів можна отримати безпосередньо. Важливо, що цей підхід природно охоплює режими, в яких РРҮ не працює, тобто коли ефекти наступних сусідів стають визначальними (див. рисунок 3.10).

Альтернативно, величину $\alpha_{\text{хМ}}$ можна визначити як відношення кількості дозволених положень мономера на поверхні сегмента x до загальної кількості можливих положень за відсутності обмежень, що накладаються іншими сегментами тримера. Цей підхід легко реалізується за допомогою процедури вибірки Монте-Карло, яка включає випадкову генерацію пробного положення мономера у поєднанні з випадковим згином тримера. Конфігурація приймається, якщо між сегментами тримера і мономером не виникає перекриття. Відношення прийнятих конфігурацій до загальної кількості спроб дає значення $\alpha_{\text{хМ}}$. Цей метод еквівалентний широко відомому чисельному інтегруванню методом Монте-Карло. У поточному дослідженні цей алгоритм використовувався як додаткова перевірка аналітичних результатів.

3.4. Розрахунок контактного значення середнього сегмента тримера в границі нескінченного розведення

Розглянемо кутове усереднення заблокованої площі поверхні для випадку В_ФМ. Тут розмір сферичних шапок не залежить від кута згину ψ . Відповідно, основна задача зводиться до усереднення площі перекриття сферичних шапок по ψ . За цих умов рівняння (3.10) можна записати у такому вигляді:

$$\bar{S}_{\text{xd}} = S_c(\theta_1) + S_c(\theta_2) - \frac{\bar{S}_{c_1c_2}(\theta_1, \theta_2, \psi)}{\mathcal{N}(\psi_{\min}, \pi)}. \quad (3.19)$$

Розміри сферичних шапок залежать від діаметрів сегментів тримера та мономера. Залежно від їхніх розмірів і кута згину ψ , шапки можуть частково перекриватися, повністю перекриватися або взагалі не перетинатися (див. рисунки 3.6 та 3.7). Оскільки не існує універсального аналітичного виразу, придатного для всіх режимів (див. [107]), необхідно розрізняти різні геометричні конфігурації. З цією метою вводимо такі позначення: $\psi_{\min}$ — мінімальний кут згину; ψ_{mid} — проміжний кут, що розділяє режими повного і часткового перекриття; $\psi_{\max}$ — максимальний кут, при якому шапки перетинаються. Додатково визначимо $\theta'_i = \pi - \theta_i$ та $\psi' = \pi - \psi$.

$$\psi_{\min} = \arccos\left(\frac{\sigma_{ab}^2 + \sigma_{bc}^2 - \sigma_{ac}^2}{2\sigma_{ab}\sigma_{bc}}\right) \quad (3.20)$$

$$\psi_{\text{mid}} = \begin{cases} |\theta_2 - \theta_1|, & |\theta_2 - \theta_1| > \psi_{\min}, \\ \psi_{\min}, & |\theta_2 - \theta_1| < \psi_{\min}. \end{cases}$$

$$\psi_{\max} = \min \left[\arccos\left(\frac{\sigma_{ab}^2 + \sigma_{bm}^2 - \sigma_{am}^2}{2\sigma_{ab}\sigma_{bm}}\right) + \arccos\left(\frac{\sigma_{bm}^2 + \sigma_{bc}^2 - \sigma_{cm}^2}{2\sigma_{bm}\sigma_{bc}}\right), \pi \right] \quad (3.21)$$

У загальному випадку усереднена за кутом згину площа перетину сферичних шапок може бути записана як:

$$\bar{S}_{c_1c_2}(\theta_1, \theta_2, \psi) = A_1(\theta_1, \theta_2, \psi) + A_2(\theta_1, \theta_2, \psi). \quad (3.22)$$

Тут перший доданок враховує режим часткового перекриття, тоді як другий член відповідає повному перекриттю. Якщо певний режим не реалізується, відповідний внесок покладається рівним нулю. Розпочнемо з аналізу другого доданка

$$A_2 = \mathcal{N}(\psi_{\min}, \psi_{\text{mid}}) \min(S_c(\theta_1), S_c(\theta_2)), \quad (3.23)$$

який дорівнює площі меншої шапки. Якщо цей режим не реалізується, відповідний член зникає, оскільки $\mathcal{N}(\psi_{\min}, \psi_{\text{mid}}) = 0$, бо $\psi_{\min} = \psi_{\text{mid}}$. Явний вигляд першого

доданка залежить від відносних величин кутів шапок.

$$A_1 = \begin{cases} S_a(\theta_1, \theta_2, \psi_{mid}, \psi_{max}), & \theta_1 < \frac{\pi}{2}, \theta_2 < \frac{\pi}{2} \\ \mathcal{N}(\psi_{mid}, \psi_{max}) S_c(\theta_2) - S_a(\theta'_1, \theta_2, \psi'_{max}, \psi'_{mid}), & \theta_1 > \frac{\pi}{2} \\ \mathcal{N}(\psi_{mid}, \psi_{max}) S_c(\theta_1) - S_a(\theta_1, \theta'_2, \psi'_{max}, \psi'_{mid}), & \theta_2 > \frac{\pi}{2} \\ \mathcal{N}(\psi_{mid}, \psi_{max}) [\sigma_x^2 \pi - S_c(\theta'_1) - S_c(\theta'_2)] + S_a(\theta'_1, \theta'_2, \psi_{mid}, \psi_{max}) & \theta_1 > \frac{\pi}{2}, \theta_2 > \frac{\pi}{2} \end{cases}$$

де

$$S_a(\theta_1, \theta_2, \psi_1, \psi_2) = \frac{\sigma_x^2}{4} [\bar{\Omega}(\theta_1, \theta_2, \psi_2) - \bar{\Omega}(\theta_1, \theta_2, \psi_1)], \quad (3.24)$$

$$\bar{\Omega}(\theta_1, \theta_2, \psi) = \bar{\Omega}_1(\theta_1, \theta_2, \psi) + \bar{\Omega}_2(\theta_2, \theta_1, \psi). \quad (3.25)$$

Цей результат впливає з інтегрування рівняння (3.13), тоді як $\mathcal{N}(\psi_1, \psi_2)$ визначається згідно з рівнянням (3.12), де

$$\bar{\Omega}_1(\theta_1, \theta_2, \psi) = 2 [B(\theta_1, \theta_2, \psi) - \cos \theta_1 \Phi(\theta_1, \theta_2, \psi)], \quad (3.26)$$

$$\bar{\Omega}_2(\theta_2, \theta_1, \psi) = 2 [B(\theta_2, \theta_1, \psi) - \cos \theta_2 \Phi(\theta_2, \theta_1, \psi)], \quad (3.27)$$

$$\Phi(\theta_1, \theta_2, \psi) = -\Phi_1 - \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4, \quad (3.28)$$

$$\Phi_1 = \cos \psi \arccos \left(\frac{\cos \theta_2 - \cos \theta_1 \cos \psi}{\sin \theta_1 \sin \psi} \right) \quad (3.29)$$

$$\Phi_2 = \cos \theta_2 t \quad (3.30)$$

$$\Phi_3 = \text{sgn}(\cos \theta_2 - \cos \theta_1) \arctan \left(\frac{\sin(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}) \tan(\frac{t}{2})}{|\sin(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2})|} \right) \quad (3.31)$$

$$\Phi_4 = \text{sgn}(\cos \theta_2 + \cos \theta_1) \arctan \left(\frac{\cos(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}) \tan(\frac{t}{2})}{|\cos(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2})|} \right), \quad (3.32)$$

$$B(\theta_1, \theta_2, \psi) = -\frac{1}{2} \text{sgn}(\tan \theta_1) (B_1 + B_2 + B_3) - B_4, \quad (3.33)$$

$$B_1 = \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin t \quad (3.34)$$

$$B_2 = \frac{\cos^2 \theta_2 (1 + 2 \cos^2 \theta_1) - \cos^2 \theta_1}{2 \cos \theta_1 \cos \theta_2} t, \quad (3.35)$$

$$B_3 = \frac{\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2}{2 \cos \theta_1 \cos \theta_2} \operatorname{sgn}(\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2) \arctan \left(\frac{\sin(\theta_1 + \theta_2) \tan(\frac{t}{2})}{|\sin(\theta_2 - \theta_1)|} \right), \quad (3.36)$$

$$B_4 = \cos \psi \arccos \left(\frac{\cos \theta_2 - \cos \theta_1 \cos \psi}{\sin \theta_1 \sqrt{\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 - 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \psi}} \right), \quad (3.37)$$

$$\cos t = \frac{\cos \psi - \cos \theta_1 \cos \theta_2}{\sin \theta_1 \sin \theta_2}. \quad (3.38)$$

Аналогічний розв'язок може бути отриманий для крайнього сегмента. У цьому випадку загальна структура розв'язку подібна до отриманої для центрального сегмента. Різні аналітичні вирази виникають для різних діапазонів кутів θ_1 та θ_2 , а також виникає додатковий внесок, що відповідає інтервалу кутів згину, в якому сферичні шапки повністю перекриваються. Слід зазначити, однак, що розмір сферичних шапок явно залежить від кута згину тримера, що додатково ускладнює аналітичне виведення.

3.5. Результати

Для перевірки запропонованого підходу розглянемо отримані контактні значення між мономерами і сегментами тримерів для різних наборів параметрів. Як показано на рисунку 3.8, для випадку $\sigma_A = \sigma_B = \sigma_C = \sigma_M = \sigma$, запропонований вираз (3.7) у поєднанні з (3.17) та (3.18) точно описує контактні значення для гнучких тримерів при малих упаковках η , суттєво перевершуючи наближення РРҮ в цій області. Однак при вищих упаковках наближення РРҮ1 наслідую поведінку РРҮ, що призводить до незначного, але помітного заниження контактного значення для кінцевого сегмента і завищення для центрального. Це свідчить про необхідність подальшого вдосконалення РРҮ1 шляхом коригування другого члена у рівнянні (3.7), який відповідає за поведінку контактного значення при вищих упаковках.

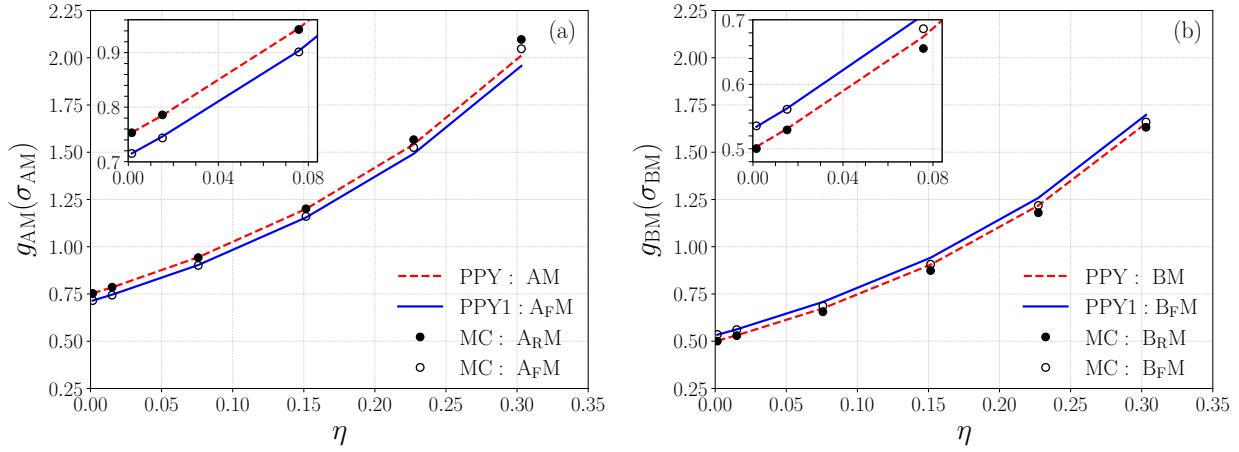


Рис. 3.8. Контактні значення між мономерами М та різними сегментами жорстких і гнучких тримерів залежно від упаковки η : (а) крайній сегмент (А); (б) центральний сегмент (В). Результати моделювання МК показані символами, де заповнені та порожні символи відповідають жорстким і гнучким тримерам відповідно. Теоретичні передбачення показані лініями: суцільна синя лінія відповідає наближенню РРУ1, штрихова червона — наближенню РРУ.

Перейдемо до аналізу контактних значень між мономером і сегментами жорстких і гнучких тримерів за умов асиметрії розмірів. Зокрема, розглянемо випадки, в яких лише один із діаметрів $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C, \sigma_M$ змінюється, тоді як інші діаметри фіксовані і дорівнюють σ . Кожен випадок розглядається окремо нижче.

На рисунку 3.9а можна спостерігати, що як при малих, так і при великих значеннях σ_A , контактні значення АМ для жорстких і гнучких тримерів збігаються до однакових границь, тобто до нуля при $\sigma_A \rightarrow 0$ та до одиниці при $\sigma_A \rightarrow \infty$ (див. таблицю 3.1). Максимальна різниця між жорсткими і гнучкими тримерами спостерігається поблизу $\sigma_A \approx \sigma$. З іншого боку, рисунок 3.9b показує, що різниця між контактними значеннями ВМ для гнучких і жорстких тримерів зростає зі збільшенням σ_A і зникає лише при $\sigma_A \rightarrow 0$, де обидва випадки наближаються до однакового значення $\alpha_{BM} = 1.0$. При достатньо великих розмірах кінцевого сегмента А контактні значення α_{BM} суттєво відрізняються і в границі $\sigma_A \rightarrow \infty$ наближаються до 0.25 та 0.359 для жорстких і гнучких тримерів відповідно (див. таблицю 3.1).

Залежність контактного значення від розміру центрального сегмента σ_B по-

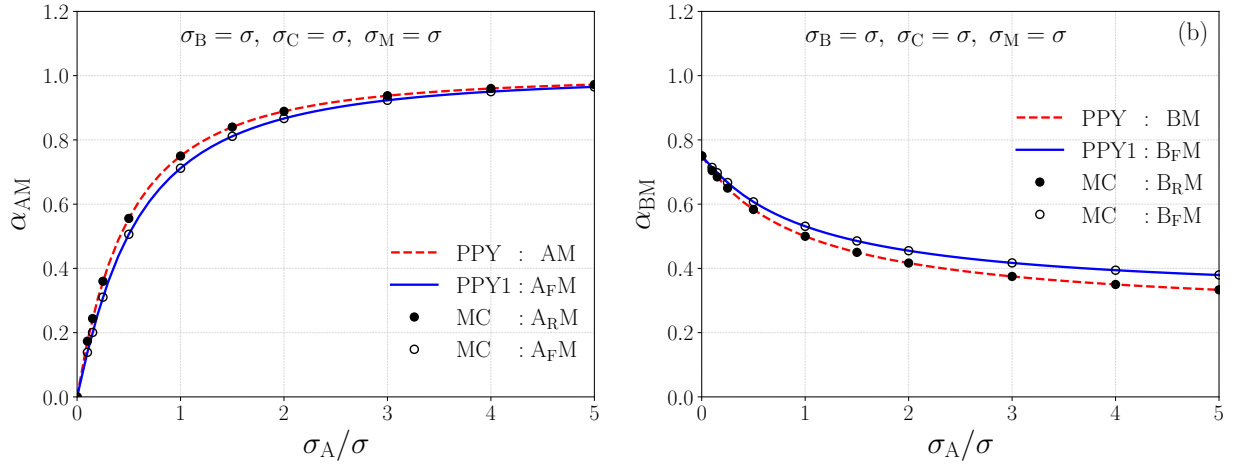


Рис. 3.9. Контактні значення між мономером М і сегментами жорстких та гнучких тримерів у границі нескінченного розведення, α_{xM} , як функція від розміру крайнього сегмента А: (а) мономер М — крайній сегмент А; (b) мономер М — центральний сегмент В. Результати чисельного інтегрування (МК) показані символами, де заповнені та порожні символи відповідають жорстким і гнучким тримерам відповідно. Теоретичні передбачення показані лініями: суцільна синя лінія відповідає наближенню РРУ1, штрихова червона — наближенню РРУ.

Табл. 3.1. Контактні значення між сегментами тримера і мономером у границі нескінченного розведення, коли один із сегментів або мономер є нескінченно великим.

σ_A	σ_B	σ_C	σ_M	A_{RM}	A_{FM}	B_{RM}	B_{FM}
∞	σ	σ	σ	1.0	1.0	0.25	0.3590
σ	∞	σ	σ	0.5	0.5	1.0	1.0
σ	σ	σ	∞	0.5	0.3985	0.0	0.2030
σ	σ	∞	σ	0.75	0.5978	0.25	0.3590
0	σ	σ	σ	0.0	0.0	0.75	0.75
σ	0	σ	σ	0.75	0.75	0.0	0.0
σ	σ	σ	0	1.0	1.0	1.0	1.0
σ	σ	0	σ	0.75	0.75	0.75	0.75

казана на рисунку 3.10. З неї видно зменшення α_{AM} та збільшення α_{BM} зі зростанням σ_B як для жорстких, так і для гнучких тримерів, тоді як різниця між ними зменшується при великих σ_B , наближаючись до граничних значень 0.5 та 1.0 для жорстких і гнучких тримерів відповідно при $\sigma_B \rightarrow \infty$ (див. таблицю 3.1). Однак коли центральний сегмент малий ($\sigma_B \ll \sigma$), контактне значення демонструє спе-

цифічну поведінку в цій області. Зокрема, при достатньо малому σ_B сегменти А та С можуть суттєво обмежити доступ мономера М до центрального сегмента В або навіть повністю заблокувати його (див. рисунок 3.7b). Така поведінка чітко простежується на рисунку 3.10b, де для гнучких тримерів при $\sigma_B = 0.1547\sigma$ з'являється особливість, де α_{BM} залишається нульовим за подальшого зменшення σ_B до нуля. Схожа ситуація спостерігається для жорстких тримерів, однак відповідний характерний розмір середнього сегмента дещо більший: $\sigma_B = 0.4141\sigma$.

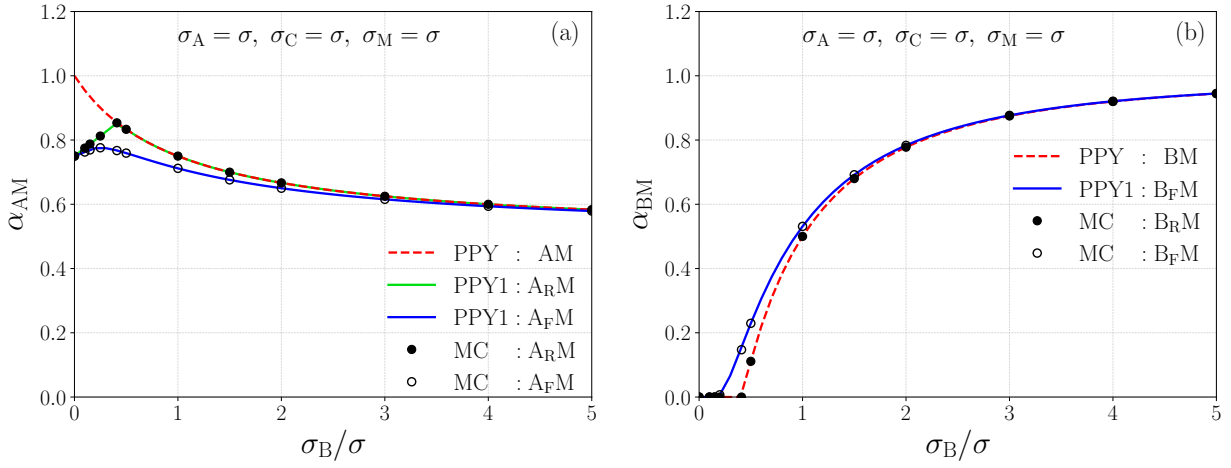


Рис. 3.10. Те саме, що на рисунку 3.9, але залежно від розміру центрального сегмента В.

Поведінка контактного значення між мономером і крайнім сегментом А стає більш складною при малих σ_B , оскільки α_{AM} стає немонотонним у цій області. Це демонструється результатами чисельного інтегрування на рисунку 3.10a, де можна спостерігати максимум α_{AM} при $\sigma_B \approx 0.4141\sigma$ для жорстких тримерів і при $\sigma_B \approx 0.1547\sigma$ для гнучких тримерів. Слід зазначити, що наближення РРҮ не відтворює цієї поведінки для жорстких тримерів, оскільки враховує лише внешне найближчих сусідів. Відповідно, область $\sigma_B \lesssim 0.4141\sigma$ потребує додаткового розгляду. Щоб врахувати цей ефект, достатньо включити заблоковану площу поверхні, утворену сегментом С. Зокрема, заблокована площа поверхні, виражена у (3.11), має бути підставлена у (3.6), з урахуванням того, що площа перетину $S_{c_1c_2}$ відповідає площі меншої шапки. Скориговані контактні значення α_{AM} для жорстких тримерів в області $\sigma_B \lesssim 0.4141\sigma$ показані на рисунку 3.10a зеленою лі-

нією. Можна бачити, що в границі $\sigma_B \rightarrow \infty$ значення α_{AM} для жорстких тримерів збігається з відповідним значенням для гнучких тримерів, тобто $\alpha_{AM} = 0.5$. Крім того, можна бачити, що наближення РРУ1 ідеально відтворює чисельні результати для гнучких тримерів у всьому діапазоні σ_B . Це очікувано, оскільки центральна ідея запропонованого підходу полягає в явному врахуванні впливу сегмента С у гнучкому тримері, що, відповідно, покращує опис і жорстких тримерів.

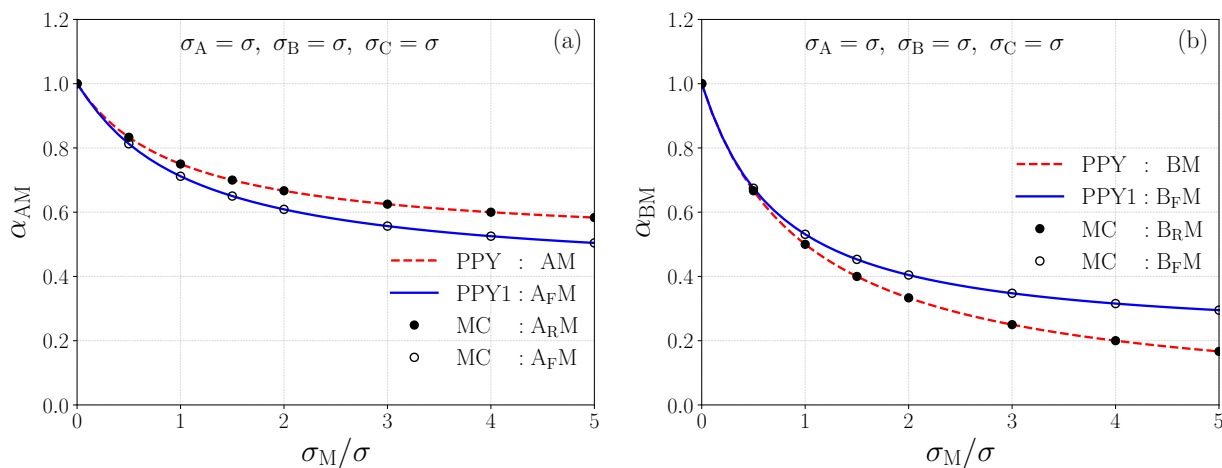


Рис. 3.11. Те саме, що на рисунку 3.9, але залежно від розміру мономера М.

Тепер розглянемо контактні значення між мономером і сегментами тримера як функцію розміру мономера σ_M . Як показано на рисунку 3.11, як α_{AM} , так і α_{BM} монотонно зменшуються зі збільшенням σ_M для жорстких і гнучких тримерів. Однак для гнучких тримерів α_{AM} зменшується швидше, ніж для жорстких, і обидва наближаються до різних граничних значень при $\sigma_M \rightarrow \infty$ (див. таблицю 3.1). Натомість α_{BM} для гнучких тримерів зменшується повільніше зі збільшенням σ_M , ніж для жорстких. Більше того, в границі $\sigma_M \rightarrow \infty$ воно наближається до скінченного значення $\alpha_{BM} = 0.203$, тоді як для жорстких тримерів контактне значення в цій границі дорівнює нулю (див. таблицю 3.1). В границі $\sigma_M \rightarrow 0$ контактне значення у всіх випадках наближається до одиниці. Також варто зазначити, що різниця між контактними значеннями для жорстких і гнучких тримерів суттєво зростає зі збільшенням розміру мономера, оскільки більший мономер сильніше відчуває вплив кінцевих сегментів. Ще однією цікавою особливістю є те, що достатньо малий мономер може проникати у внутрішню область повністю зігнутого

тримера (див. рисунок 3.7а). Це відбувається при $\sigma_M \lesssim 0.1547\sigma$, що збігається зі значенням, отриманим в аналогічному аналізі для малого центрального сегмента.

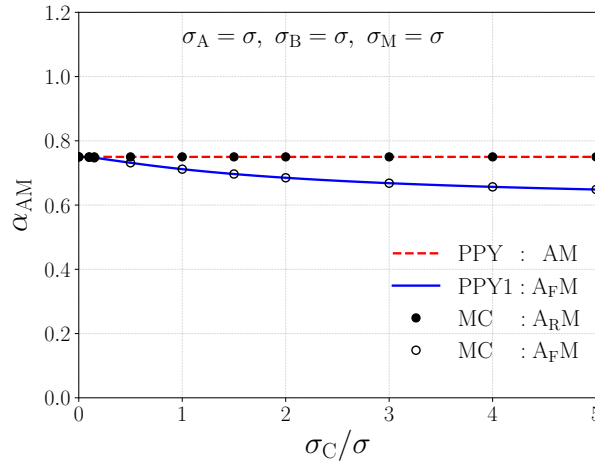


Рис. 3.12. Контактні значення між мономером М і крайнім сегментом А жорстких та гнучких тримерів у границі нескінченного розведення, α_{xM} — функція від розміру іншого крайнього сегмента С. Результати чисельного інтегрування (МК) показані символами, де заповнені та порожні символи відповідають жорстким і гнучким тримерам відповідно. Теоретичні передбачення показані лініями: суцільна синя лінія відповідає наближенню RPY1, штрихова червона — наближенню RPY.

У наближенні RPY вплив сегмента С не враховується для жорстких тримерів, оскільки включаються лише внески найближчих сусідів. Як показано на рисунку 3.12, в цьому випадку залежність контактного значення A_RM від розміру сегмента С не спостерігається, оскільки мономер недостатньо великий, щоб відчувати присутність великого сегмента С. І ця поведінка послідовно відтворюється наближенням RPY. Натомість для гнучких тримерів присутність сегмента С стає суттєвою при великих σ_C , і наближення RPY1 точно відтворює результати чисельного інтегрування в цьому випадку. В границі $\sigma_C \rightarrow \infty$ контактне значення між крайнім сегментом і мономером наближається до $\alpha_{AM} = 0.5978$.

Результати, представлені в цьому розділі, демонструють, що запропонований підхід забезпечує послідовний і точний опис контактних значень між мономером і сегментами тримера у широкому діапазоні параметрів, включаючи різні режими розмірної асиметрії. Зокрема, він успішно відтворює нетривіальні геометричні ефекти та граничні поведінки, які не описуються в рамках наближення RPY.

Водночас підхід демонструє чудове узгодження з результатами комп'ютерного моделювання і чисельного інтегрування для гнучких тримерів, для яких РРҮ1 було введено як вдосконалення РРҮ.

3.6. Висновки

Проведено систематичний аналіз контактних значень між твердосферними сегментами тримерів і мономерами в еквімолярній бінарній суміші. Досліджено вплив гнучкості ланцюга та асиметрії розмірів сегментів тримерів та мономерів в границі нескінченного розведення. Показано, що гнучкість суттєво змінює контактні значення і що при певних співвідношеннях розмірів відхилення стають значними. Врахування цих ефектів суттєво покращує опис контактних значень. Запропонований підхід дозволив встановити фізичну природу відхилень, спостережуваних у комп'ютерному моделюванні Монте-Карло, та побудувати скориговані аналітичні вирази.

Порівняння даних комп'ютерного моделювання з передбаченнями РРҮ показало, що наближення РРҮ точно описує контактні значення для повністю жорстких тримерів за умови, що його базові припущення залишаються справедливими, а саме коли внесок від наступних сусідніх сегментів є незначним.

Для повністю гнучких тримерів точні контактні значення були отримані в границі нескінченного розведення шляхом вираження імовірності контакту як відношення площі поверхні, доступної для контакту, до загальної площі поверхні сегмента. Таке формулювання явно враховує стеричне блокування з боку всіх сегментів тримера. Залежно від кута згину та діаметрів сегментів, гнучкість може або зменшувати контактне значення для кінцевих сегментів внаслідок взаємного блокування, або збільшувати його для центрального сегмента завдяки частковій компенсації виключених областей. По суті, це запропонована модифікація наближення РРҮ, яка забезпечує послідовне врахування внесків від усіх сегментів тримера при малих упаковках.

Явне врахування багаточастинкових кореляцій, імовірно, покращило б узго-

дженість з комп'ютерним моделюванням при середніх і високих густинах, де колективні ефекти пакування стають суттєвими. Збільшення довжини ланцюга або розгляд систем, в яких обидва компоненти є ланцюгами, суттєво ускладнює опис системи. У таких випадках усереднення необхідно проводити по всіх конфігураціях сегментів обох ланцюгів. Хоча повністю аналітичний розгляд загалом є нездійсненним, чисельний метод, запропонований у розділі 3.4, забезпечує прийнятний шлях для дослідження таких складних систем.

Це дослідження уточнює обмеження наближення РРҮ та встановлює фізично прозору і систематично розширювану основу для вдосконалення передбачення контактних значень у сумішах ланцюг–мономер з коректним урахуванням гнучкості ланцюга. Отримані результати безпосередньо стосуються покращення опису системи відліку в рамках термодинамічної теорії збурень Вертгайма та теоретичного моделювання асоціативних полімерних систем і систем плямистих частинок.

РОЗДІЛ 4

АДСОРБЦІЯ ТВЕРДИХ ДИСКОПОДІБНИХ ЧАСТИНОК НА СТРУКТУРОВАНИХ АДГЕЗИВНИХ ПОВЕРХНЯХ

У цьому розділі розглядається рівноважна адсорбція твердих дископодібних частинок на поверхнях, структурованих круглими адгезивними ділянками. Такі ділянки далі називатимемо доменами. Взаємодія між частинкою та доменом є притягальною і пропорційною до площі їх контакту, а взаємодія між самими частинками моделюється відштовхуванням твердих дисків. Спочатку розглядається однокомпонентна система, у якій досліджується вплив розміру доменів, їхнього ступеня покриття та просторового розподілу на ізотерми адсорбції та структуру адсорбованого шару. Потім модель узагальнюється на бінарну суміш частинок однакового розміру, але з різною за величиною енергією взаємодії з доменами. Для такої моделі досліджено селективну адсорбцію і показано вплив на неї співвідношення між розмірами частинок і доменів.

4.1. Модель

Модель, представлена в цій роботі, ґрунтується на тривимірній моделі двокомпонентної системи сферичних частинок, що адсорбуються на поверхні, структурованій адгезивними доменами [28]. У цьому дослідженні пропонується двовимірна версія цієї моделі, в якій частинки рухаються в площині структурованої поверхні, а їхня кількість контролюється хімічним потенціалом резервуара, що перебуває в термодинамічній рівновазі з адсорбованим шаром. Незважаючи на зниження вимірності, модель здатна відтворювати рівноважну адсорбцію частинок

з об'єму на структуровану поверхню та описувати формування моношару частинок — першого адсорбованого шару тривимірної системи, схематично показаної на рисунку 4.1. Суттєві геометричні та енергетичні особливості тривимірної моделі при цьому зберігаються. В рамках цієї моделі послідовно розглядаються два випадки: однокомпонентна система твердих дисків та бінарна суміш двох сортів твердих дисків з різною силою взаємодії з адгезивними доменами. Для розрізнення частинок різних сортів вводиться індекс $\alpha \in \{1, 2\}$. Для однокомпонентної системи індекс α нижче замінюється p .

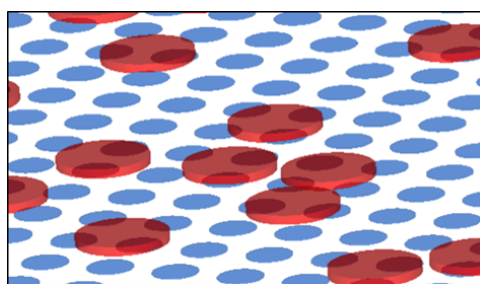


Рис. 4.1. Ілюстрація відповідної тривимірної модельної односортної системи. Частинки (червоні диски) взаємодіють з адгезивними доменами (сині диски), розташованими у квадратній ґратці. Прозорість червоних частинок використовується для ілюстрації контактної межі між частинками та доменами.

Модель описує двовимірну площину, на якій зафіксовані адгезивні ділянки-домени круглої форми діаметром $D_d = 2R_d$, які притягують частинки. Енергія цієї притягальної взаємодії пропорційна до площі перетину між частинкою та доменом. Домени можуть бути розташовані двома способами. У випадку упорядкованого розташування домени розміщені у вузлах квадратної ґратки, де параметр ґратки a визначає відстань між центрами сусідніх доменів вздовж осей X та Y , а загальна кількість доменів становить $N_d = N_x \times N_y$. У випадку невпорядкованого розташування N_d домени розподілені випадковим чином на поверхні без перетину між собою. В обох випадках положення доменів фіксовані. Частинки моделюються як тверді диски діаметром $D_\alpha = 2R_\alpha$ (див. рисунок 4.2), які можуть вільно переміщатися в площині XY за умови, що відстань між центрами будь-яких двох частинок не може бути меншою за суму їхніх радіусів.

Кількість частинок певного сорту N_α фіксована у комп'ютерному моделюванні Монте-Карло в канонічному ансамблі (NVT). Під час моделювання методом Монте-Карло у великому канонічному ансамблі (μ VT) кількість частинок може флуктувати навколо свого рівноважного значення, яке визначається хімічним потенціалом μ частинок в об'ємному резервуарі. При цьому менші значення хімічного потенціалу відповідають нижчій густині частинок в об'ємі і, відповідно, слабшій адсорбції, а вищі значення — відповідають вищій густині частинок, і сприяють сильнішій адсорбції. Для бінарної суміші сортів “1” і “2” обмежуємося симетричним випадком, коли $\mu_1 = \mu_2 = \mu$.

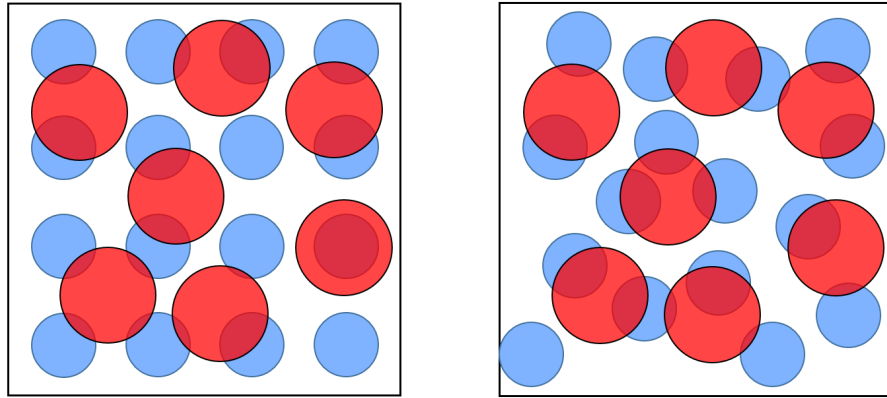


Рис. 4.2. Двовимірна модель структурованої поверхні з адгезивними доменами та адсорбованими частинками одного сорту. Частинки (червоні диски) взаємодіють з доменами (сині диски), розташованими як квадратна ґратка (лівий рисунок), або як випадкова конфігурація (правий рисунок). Кольорові позначення ті самі, що на рисунку 4.1.

Потенціальна енергія взаємодії частинки i сорту α , розташованої на поверхні в точці з координатами (x_i, y_i) , з доменами визначається як сума парних енергій взаємодії між цією частинкою і доменами, з якими вона перебуває в контакті (перетинається). Парна енергія взаємодії між частинкою і доменом вважається пропорційною до площі перетину між частинкою та доменом і залежить від відстані між їхніми центрами r_{ij} . Відповідно, потенціальна енергія взаємодії частинки i сорту α зі структурованою адгезивною поверхнею може бути записана як

$$U_{\alpha s}^{\text{ads}}(x_i, y_i) = \sum_{\{j | r_{ij} \leq r_{\alpha d}\}} A_{\alpha d} s_{\alpha d}(r_{ij}), \quad (4.1)$$

де $r_{\alpha d} = R_{\alpha} + R_d$ — радіус взаємодії між частинкою і доменом, $s_{\alpha d}(r_{ij})$ — площа перетину між частинкою і доменом, а $A_{\alpha d}$ — параметр сили притягання між частинкою і доменом; індекс d позначає адгезивний домен. Сума в рівнянні (4.1) охоплює всі домени j з координатами (x_j, y_j) , центри яких розташовані на відстані не більше $r_{\alpha d}$ від частинки i .

Площа перетину двох дисків з радіусами R_{α} та R_d , центри яких розділені відстанню

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}, \quad (4.2)$$

визначається як

$$s_{\alpha d}(r_{ij}) = \begin{cases} \min(s_{\alpha}, s_d), & r_{ij} \leq |R_{\alpha} - R_d|, \\ s_{\text{int}}(r_{ij}), & |R_{\alpha} - R_d| < r_{ij} \leq R_{\alpha} + R_d, \\ 0, & r_{ij} > R_{\alpha} + R_d, \end{cases} \quad (4.3)$$

де $s_{\alpha} = \pi R_{\alpha}^2$ та $s_d = \pi R_d^2$ — площі частинки сорту α та домену, відповідно. Площа часткового перетину $s_{\text{int}}(r_{ij})$ обчислюється за стандартною формулою для площі перетину двох кругів, центри яких розділені відстанню r_{ij} :

$$s_{\text{int}}(r_{ij}) = R_{\alpha}^2 \arccos\left(\frac{r_{ij}^2 + R_{\alpha}^2 - R_d^2}{2R_{\alpha}r_{ij}}\right) + R_d^2 \arccos\left(\frac{r_{ij}^2 + R_d^2 - R_{\alpha}^2}{2R_d r_{ij}}\right) - \frac{1}{2} \sqrt{[(R_{\alpha} + R_d)^2 - r_{ij}^2] [r_{ij}^2 - (R_d - R_{\alpha})^2]}. \quad (4.4)$$

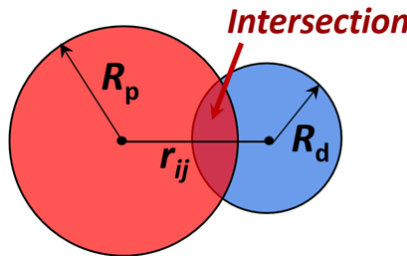


Рис. 4.3. Перетин двох дисків радіусів R_p та R_d , центри яких розділені відстанню r_{ij} . Кольорові позначення ті самі, що на рисунку 4.1.

Варто зазначити, що спрощена модель, представлена вище, зосереджена на рівноважній адсорбції та формуванні моношару частинок, не розглядаючи деталей поведінки в об'ємі. Натомість, модель призначена для відтворення основних

ефектів, що виникають внаслідок взаємодій частинка–домен, виключеного об'єму та конкуренції між частинками за найбільш вигідні положення для адсорбції.

Залежність потенціальної енергії від площі перетину відтворює здатність адгезивних доменів утримувати частинки: зі збільшенням перетину — енергія частинки зменшується, що сприяє її локалізації в адгезивній області. Адсорбційна поведінка системи визначається структурою поверхні — розміром доменів, їхнім поверхневим покриттям (упаковкою) та просторовим розташуванням.

4.2. Однокомпонентна система

У цьому підрозділі досліджується рівноважна адсорбція однокомпонентної системи твердих дисків на структурованій адгезивній поверхні. Мета полягає у з'ясуванні того, як структура адгезивної поверхні — розмір доменів, їхнє поверхнєве покриття та просторове розташування — визначає ізотерми адсорбції та структуру адсорбованого шару. Для цього проведено комп'ютерне моделювання Монте-Карло (МК) у великому канонічному ансамблі (μVT) при варіюванні розміру доменів D_d та покриття поверхні доменами σ_d . Додатково, для аналізу просторового розподілу частинок, проведено моделювання в канонічному ансамблі (NVT) при фіксованому покритті поверхні частинками σ_p .

4.2.1. Деталі комп'ютерного моделювання

Для дослідження впливу структури адгезивної поверхні на адсорбцію дископодібних частинок було проведено серію моделювань МК для однокомпонентної системи твердих дисків при варіюванні розмірів доменів D_d та покриття поверхні доменами σ_d . У всіх випадках параметр взаємодії A_{pd} , що описує енергію притягальної взаємодії частинка–домен, фіксувався значенням

$$A_{pd} = \frac{\beta A_0}{\pi R_p^2} = -12.732 D_p^{-2}, \quad (4.5)$$

що відповідає енергії повного перетину частинки з доменом, яка в десять разів перевищує теплову енергію $k_B T$, тобто $|A_0| = 10 k_B T$.

Покриття поверхні доменами визначається як

$$\sigma_d = \frac{\pi}{4} D_d^2 \rho_d, \quad (4.6)$$

де $\rho_d = N_d/L^2$ — поверхнева числова густина адгезивних доменів, N_d — загальна кількість доменів, а L — лінійний розмір квадратної комірки моделювання. Слід зазначити, що величина поверхневого покриття доменами є еквівалентною двовимірній упаковці доменів.

Розглядалися чотири розміри доменів: $D_d/D_p = 0.5, 1.0, 1.5$ та 2.0 , а покриття поверхні доменами варіювалося в діапазоні $\sigma_d = 0.256\text{--}0.785$. Для коректного порівняння результатів кожна серія моделювань проводилася або при фіксованому розмірі доменів, або при фіксованому покритті поверхні доменами. Зокрема, при дослідженні впливу розміру доменів їхня поверхнева густина коригувалася так, щоб σ_d залишалося сталим. Натомість при аналізі впливу покриття поверхні розмір доменів D_d залишався фіксованим, тоді як ρ_d змінювалася. При впорядкованому розташуванні домени знаходилися у вузлах квадратної ґратки $N_d = n \times n$, де параметр ґратки визначається як $a = L/n$. Для невпорядкованих конфігурацій використовувалася та сама кількість доменів N_d при відповідних значеннях σ_d та D_d .

Для отримання ізотерм адсорбції проводилися моделювання у великому канонічному ансамблі (μVT) при однаковій температурі, змінюючи приведений хімічний потенціал у діапазоні $\mu^* = \beta\mu = -12.0$ до 12.0 . Кожний запуск моделювання складався з 500,000 кроків Монте-Карло для досягнення рівноваги, після чого виконувалися 500,000 кроків для збору даних. На етапі збору даних значень покриття поверхні частинками σ_p записувалися кожні десять кроків, на основі чого обчислювалося їхнє середнє значення та розраховувалася статистична похибка.

Для аналізу просторового розподілу частинок проводилися моделювання в канонічному ансамблі (NVT) при фіксованому покритті поверхні частинками σ_p . Тут в процесі моделювання використовувався один тип пробних рухів — переміщення частинок. Максимальна відстань переміщення за один крок становила $0.5 D_p$. Кожен крок моделювання відповідав N_p пробним рухам, де N_p — загальна кіль-

кість частинок. Система урівноважувалася впродовж 500,000 кроків, після чого виконувалися наступні 500,000 кроків для обчислення радіальних функцій розподілу $g_{dp}(r)$, $g_{pp}(r)$ та відповідних кумулятивних координатних чисел $n_{dp}(r)$, $n_{pp}(r)$.

4.2.2. Ізотерми адсорбції

Спочатку розглянемо вплив розміру доменів на ізотерми адсорбції при фіксованому покритті поверхні доменами σ_d , а потім — вплив покриття поверхні доменами при фіксованому розмірі доменів $D_d = D_p$. Зауважено, що найбільш виражений ефект на ізотерми адсорбції спостерігається за умови, що розміри доменів і частинок рівні.

Покриття поверхні частинками σ_p як функція хімічного потенціалу μ^* представлена на рисунку 4.4, де суцільні та штриховані лінії відповідають впорядкованому та невпорядкованому розташуванню доменів відповідно. На обох графіках ізотерми адсорбції монотонно зростають з μ^* у всьому діапазоні від -12.0 до 12.0 , що є очікуваним для рівноважної адсорбції в подібних системах. Водночас їхня форма та відносне розташування ліній суттєво залежать від розміру доменів, ступеня покриття поверхні доменами і, меншою мірою, від просторового розташування доменів.

Вплив розміру адгезивних доменів при фіксованому покритті поверхні $\sigma_d = 0.349$ представлено на рисунку 4.4а. Розглядаються чотири значення співвідношення розмірів: $D_d/D_p = 0.5, 1.0, 1.5$ та 2.0 . Для доменів малого розміру $D_d/D_p = 0.5$ ізотерма адсорбції є гладкою у всьому діапазоні хімічних потенціалів. Така поведінка подібна до очікуваної для слабо неоднорідної адгезивної поверхні. Оскільки домени вдвічі менші за частинки, частинка не може перетинатися лише з одним доменом. Натомість, вона взаємодіє з локально усередненим полем, утвореним кількома доменами. В результаті детальна структура поверхні чинить лише слабкий вплив на процес адсорбції.

Якісно відмінна поведінка спостерігається при $D_d/D_p = 1.0$, коли розмір до-

мена дорівнює розміру частинки. У цьому випадку ізотерма адсорбції демонструє виражену зміну нахилу. Це свідчить про те, що адсорбція більше не відбувається як простий поступовий процес захоплення частинок. При низьких і середніх хімічних потенціалах частинки переважно займають положення, в яких вони можуть майже повністю перетинатися з окремими адгезивними доменами. Тому система з $D_d/D_p = 1.0$ демонструє посилену адсорбцію порівняно з випадком $D_d/D_p = 0.5$. Це посилення особливо помітне аж до приблизно $\mu^* \simeq -1.97$, де ізотерми для $D_d/D_p = 0.5$ та $D_d/D_p = 1.0$ перетинаються. Цей перетин має чітке геометричне пояснення. У точці перетину цих ізотерм числова густина частинок становить приблизно $\rho_p = 0.444$. Це значення збігається з числовою густиною доменів для системи з $D_d/D_p = 1.0$ та $\sigma_d = 0.349$, що відповідає приблизно одному домену на одну частинку. Нижче цієї точки відповідність один-до-одного між частинками та доменами є вигідною: одна частинка може майже повністю зайняти один домен і таким чином отримати максимальний енергетичний виграш від цього домена. Вище цієї точки найбільш вигідні положення для адсорбції вже зайняті, і додаткові частинки змушені або ділити адгезивні області з сусідніми частинками, або займати менш вигідні положення між доменами. Відповідно, середня енергія притягання на одну частинку зменшується, тоді як стеричні обмеження та обмеження пакування стають дедалі важливішими. Це пояснює, чому при вищих хімічних потенціалах тенденція змінюється на користь менших доменів. При фіксованому $\sigma_d = 0.349$ менші домени є в більшій кількості і тому рівномірніше розподілені по поверхні. Тому при високих ступенях покриття частинками більша кількість частинок може все ще підтримувати частковий контакт з доменами. Натомість при $D_d/D_p = 1.0$ кількість вигідних положень “один домен — одна частинка” обмежена, і після заповнення цих положень подальша адсорбція стає менш енергетично ефективною.

Для більших доменів $D_d/D_p = 1.5$ та 2.0 декілька частинок можуть розташовуватися на одному домені. Проте загальне покриття поверхні доменами фіксоване на рівні $\sigma_d = 0.349$, збільшення розміру доменів неминуче зменшує їх кількість. Таким чином, більші домени забезпечують більш розлогі адгезивні

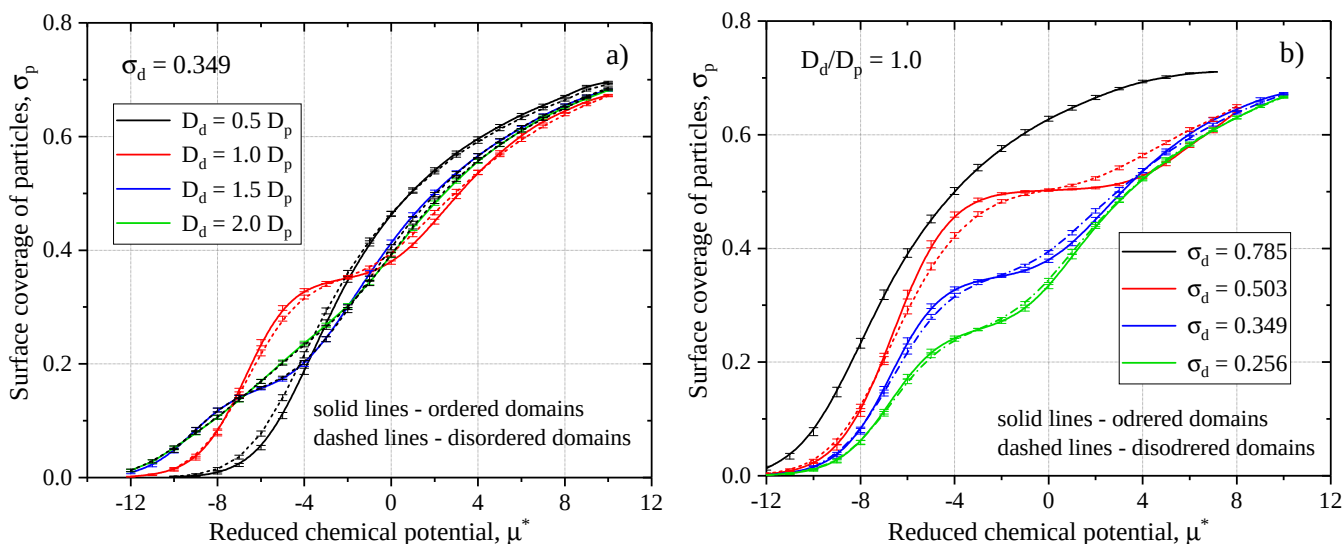


Рис. 4.4. Ізотерми адсорбції дископодібних частинок на структурованій адгезивній поверхні: (а) розмір домена $D_d/D_p = 0.5, 1.0, 1.5$ або 2.0 , тоді як покриття поверхні доменами фіксоване $\sigma_d = 0.349$; (б) покриття поверхні доменами $\sigma_d = 0.256, 0.349, 0.503$ або 0.785 , тоді як розмір домена фіксований $D_d/D_p = 1.0$.

області, але таких областей на поверхні доступно менше. Зі збільшенням кількості адсорбованих частинок доступний простір на цих доменах зменшується швидше. Це пояснює, чому в діапазоні приблизно $\mu^* \simeq -8.0$ до -1.0 ізотерми для більших доменів лежать нижче ізотерми для $D_d/D_p = 1.0$. Проте вони залишаються більш доступними, ніж у випадку малих доменів $D_d/D_p = 0.5$, аж до приблизно $\mu^* \simeq -4.0$. При вищих хімічних потенціалах перевага більших доменів поступово зникає, оскільки адсорбція дедалі більше визначається обмеженнями пакування, а не максимальним перетином з окремими доменами.

Вплив покриття поверхні адгезивними доменами при фіксованому розмірі доменів аналізується на рисунку 4.4b. Тут розмір доменів фіксований на рівні $D_d/D_p = 1.0$, оскільки найбільш виражений вплив на ізотерми адсорбції спостерігається, коли домени та частинки мають однаковий розмір. Розглядаються чотири значення покриття поверхні доменами: $\sigma_d = 0.256, 0.349, 0.503$ та 0.785 . Як і очікувалося, збільшення σ_d зсуває ізотерми адсорбції у бік нижчих хімічних потенціалів. Це означає, що задане покриття поверхні частинками σ_p може бути досягнуто при нижчому μ^* , коли загальна адгезивна площа на поверхні є

більшою. Цей ефект є особливо сильним при низьких і середніх хімічних потенціалах. Для найбільшого покриття поверхні доменами $\sigma_d = 0.785$, що відповідає максимальній упаковці дисків, розташованих на квадратній ґратці, покриття поверхні частинками починає зростати при значно нижчих значеннях μ^* і значно швидше, ніж для $\sigma_d = 0.256$ або 0.349 . Це пояснюється більшою кількістю сприятливих положень для адсорбції, доступних на поверхні. При нижчих ступенях покриття доменами адгезивні області є в меншій кількості і більш розділеними. Тому адсорбція відбувається більш чітко двоетапним чином: спочатку частинки займають найбільш сприятливі положення, де вони можуть сильно перетинатися з окремими доменами; потім, після заповнення цих положень, подальша адсорбція відбувається повільніше, оскільки частинки змушені займати менш сприятливі області, а роль стеричних обмежень зростає. Цей двоетапний характер найбільш чітко проявляється при $\sigma_d = 0.503$, де у діапазоні $\mu^* \simeq -1.0$ до 1.0 з'являється проміжна область, що нагадує плато. Загалом, зі збільшенням σ_d від 0.256 до 0.785 загальна притягальна площа стає більшою, а домени є більш доступними по всій поверхні. В результаті, поверхня стає менш структурованою і більш однорідною в розумінні поверхневого розподілу адгезивності, в наслідок чого ізотерма адсорбції стає більш гладкою. Відмінність між сприятливими і менш сприятливими положеннями для адсорбції зменшується, оскільки частинки можуть легше знаходити положення зі значним перетином з адгезивними доменами.

Порівняння між упорядкованим і невпорядкованим розміщенням доменів на рисунку 4.4 показує, що загальна поведінка адсорбції визначається переважно параметрами D_d/D_p та σ_d . Різниця між відповідними суцільними і штриховими кривими є відносно малою, особливо при високих хімічних потенціалах, де поверхня вже щільно заповнена частинками, і адсорбція визначається переважно обмеженнями пакування. Проте деякі відхилення між упорядкованими і невпорядкованими патернами помітні при низьких і середніх значеннях μ^* . Ці відхилення виникають тому, що невпорядкована поверхня містить ширший розподіл локальних оточень: в одних областях домени локально розташовані ближче одне до одного, тоді як в інших вони знаходяться далі одне від одного, ніж у впо-

рядкованій квадратній ґратці. Такі локальні варіації мають тенденцію розмивати особливості адсорбції, пов'язані зі співвідношенням розмірів частинка–домен.

Загалом, результати, представлені вище, демонструють, що адсорбція на структурованих адгезивних поверхнях визначається не виключно загальною притягальною площею. При фіксованому $\sigma_d = 0.349$ зміна розміру домена від $D_d/D_p = 0.5$ до 1.0, 1.5 та 2.0 суттєво змінює форму ізотерм адсорбції. Найсильніше відхилення від гладкої поведінки, характерної для однорідної поверхні, спостерігається для $D_d/D_p = 1.0$, де розміри домена і частинки співпадають. Це співвідношення розмірів частинка–домен посилює адсорбцію при низьких і середніх хімічних потенціалах, але стає менш ефективною після вичерпання сприятливих конфігурацій “один домен — одна частинка”. Аналогічно, при фіксованому $D_d/D_p = 1.0$ збільшення покриття поверхні доменами від $\sigma_d = 0.256$ до 0.785 сприяє адсорбції і робить поверхню ефективно більш притягальною та більш однорідною.

4.2.3. Аналіз просторового розподілу

Для подальшого аналізу поведінки адсорбції частинок на структурованій поверхні розглянемо кілька репрезентативних конфігурацій, що ілюструють латеральний розподіл частинок при різних ступенях покриття частинками, отриманих із моделювання Монте-Карло в ансамблі NVT. Знімки на рисунку 4.5 показують конфігурації частинок на впорядкованих структурованих поверхнях з різними розмірами адгезивних доменів $D_d/D_p = 0.5, 1.0, 1.5$ та 2.0 при фіксованому покритті поверхні доменами $\sigma_d = 0.349$. Стовпці відповідають ступеням покриття поверхні частинками $\sigma_p = 0.078, 0.236$ та 0.471, що представляють режими низької, середньої та відносно високої адсорбції відповідно. Таким чином, ці конфігурації забезпечують безпосереднє візуальне підтвердження механізмів адсорбції, продемонстрованих ізотермами на рисунку 4.4.

При найнижчому ступені покриття $\sigma_p = 0.078$ частинки добре розділені, і стеричні обмеження між ними є слабкими. Тому розподіл частинок визнача-

ється переважно взаємодією частинка–домен. Для малих доменів $D_d/D_p = 0.5$ частинки розподілені досить рівномірно по поверхні, оскільки кожна частинка перетинається з кількома малими адгезивними областями і відчуває ефективно усереднене притягання. Натомість для $D_d/D_p = 1.0$ частинки переважно займають положення поблизу окремих доменів. Це відображає вигідне співвідношення між розмірами частинки і домена. Для більших доменів $D_d/D_p = 1.5$ та 2.0 декілька частинок також можуть розташовуватися на одному домені, але кількість таких доменів є меншою, оскільки загальне покриття поверхні доменами фіксоване.

При середньому ступені покриття $\sigma_p = 0.236$ вплив розміру доменів стає більш вираженим. Для $D_d/D_p = 0.5$ розподіл частинок залишається відносно однорідним, хоча розташування доменів все ще впливає на імовірність локальної адсорбції. Для $D_d/D_p = 1.0$ багато частинок розташовані поблизу окремих доменів, що ілюструє механізм адсорбції “один домен — одна частинка”, обговорений вище. Цей режим відповідає діапазону хімічних потенціалів, де ізотерма адсорбції демонструє виражену зміну нахилу. Для більших доменів $D_d/D_p = 1.5$ та 2.0 кілька частинок можуть розташовуватися в межах або поблизу однієї широкої адгезивної області. Проте, оскільки кількість доменів зменшена, розподіл стає більш просторово неоднорідним, з областями концентрації частинок в межах дії доменів і менш заповненими областями між ними.

При найвищому ступені покриття частинками $\sigma_p = 0.471$ поверхня щільно заповнена, і стеричні обмеження та обмеження пакування стають важливими. У цьому режимі вплив структури адгезивної поверхні частково маскується високою концентрацією частинок. Утім, розмір доменів все ще впливає на латеральну організацію адсорбованого шару. Для $D_d/D_p = 0.5$ частинки утворюють відносно рівномірний щільний розподіл, що узгоджується з гладкою ізотермою адсорбції, спостережуваною для малих доменів. Для $D_d/D_p = 1.0$ більшість сприятливих положень на доменах вже зайнята, і додаткові частинки змушені займати менш сприятливі області між доменами або ділити адгезивні області з сусідніми частинками. Це пояснює, чому перевага доменів того самого розміру, що й частинки,

втрачається при вищих хімічних потенціалах. Для $D_d/D_p = 1.5$ та 2.0 частинки залишаються в області великих адгезивних доменів, але обмежена кількість таких доменів обмежує адсорбційну здатність, пов'язану з безпосереднім перетином між частинками і доменами.

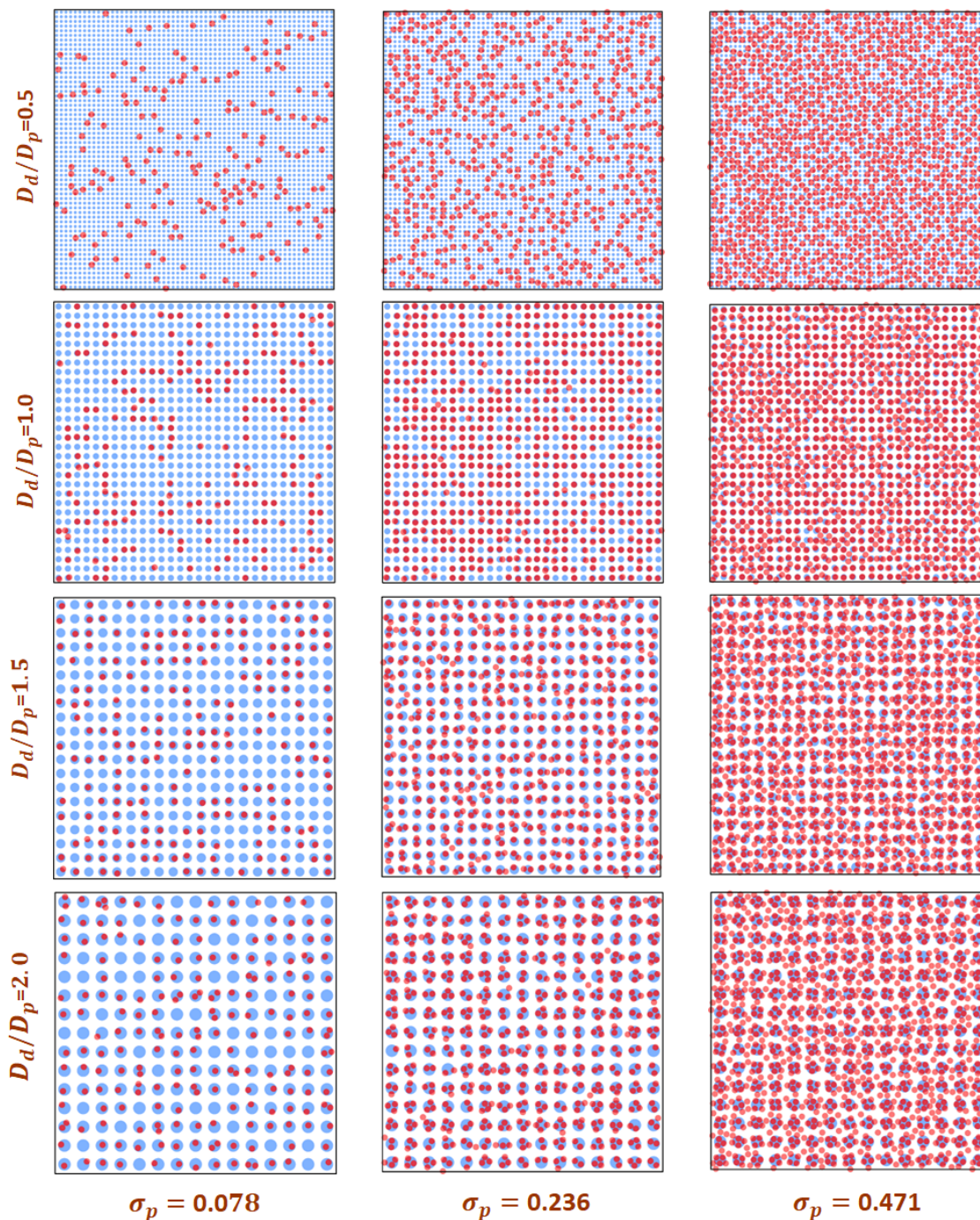


Рис. 4.5. Конфігурації частинок, адсорбованих на структурованій поверхні з впорядкованими доменами різних розмірів $D_d/D_p = 0.5, 1.0, 1.5$ та 2.0 (рядки зверху вниз) і ступенями покриття поверхні частинками $\sigma_p = 0.078, 0.236$ та 0.471 (стовпці зліва направо) при $\sigma_d = 0.349$.

Для доповнення візуального аналізу конфігурацій частинок розглянемо радіальні функції розподілу та кумулятивні координаційні числа, які забезпечують більш детальний опис локальної структури адсорбованого шару. Середня кількість частинок, розташованих навколо даного адгезивного домена, може бути оцінена з кумулятивного координаційного числа $n_{dp}(r)$. З цією метою були обчислені радіальні функції розподілу $g_{dp}(r)$, які потім використовувалися для отримання відповідних координаційних чисел $n_{dp}(r)$. На рисунку 4.6 показано репрезентативні результати для радіальних функцій розподілу домен–частинка при впорядкованому розташуванні адгезивних доменів, за фіксованих ступенів покриття поверхні доменами $\sigma_d = 0.349$ та частинками $\sigma_p = 0.236$. Радіальні функції розподілу $g_{dp}(r)$ на рисунку 4.6а чітко демонструють, що зміна розміру доменів призводить до якісно різних просторових розташувань частинок відносно центрів доменів. Така поведінка визначається тенденцією частинок займати енергетично вигідні положення на поверхні. Однак розташування та ширина цих вигідних областей суттєво залежать від розміру доменів.

Для малих доменів $D_d/D_p = 0.5$ радіальна функція розподілу домен–частинка є відносно слабкою і широкою. У цьому випадку один домен є значно меншим за частинку і тому сам по собі не може забезпечити сильну локалізацію місця адсорбції. В результаті, положення частинки визначається сукупним внеском кількох сусідніх адгезивних областей, а не одним конкретним доменом. Це пояснює, чому відповідна перша координаційна сфера є погано визначеною.

Зовсім інша поведінка спостерігається для $D_d/D_p = 1.0$. У цьому випадку розміри доменів і частинок однакові, і найбільш вигідна конфігурація відповідає майже повному перетину між частинкою і доменом. Це зумовлює сильний максимум $g_{dp}(r)$ на малих відстанях від центру домена. Відповідне координаційне число досягає приблизно $n_{dp} = 0.68$ в межах першої координаційної сфери. Це значення менше одиниці, оскільки не всі домени зайняті при $\sigma_p = 0.236$, однак воно, утім, свідчить про чітку тенденцію до адсорбції за механізмом “один домен — одна частинка”.

Для більших доменів $D_d/D_p = 1.5$ та 2.0 перший пік $g_{dp}(r)$ стає ширшим

і зміщується до більших відстаней. Це відображає той факт, що частинка може вигідно розташовуватися не лише в центрі домена, але й у різних положеннях у межах домена. Відповідно, притягальна область, пов'язана з одним доменом, може вмістити більше однієї частинки. Це підтверджується кумулятивним координаційним числом на рисунку 4.6b: в межах першої координаційної сфери n_{dp} зростає приблизно від 0.68 для $D_d/D_p = 1.0$ до приблизно 1.52 для $D_d/D_p = 1.5$ та 2.68 для $D_d/D_p = 2.0$. Ці значення слід розглядати як середню кількість частинок на домен. Однак локально фактична кількість частинок, пов'язаних з конкретним доменом, може бути як більшою, так і меншою, що також можна бачити зі знімків на рисунку 4.5.

Поведінка $n_{dp}(r)$ додатково ілюструє різницю між доменами, співмірними з розміром частинки і більшими доменами. Для $D_d/D_p = 1.0$ зростання $n_{dp}(r)$ є досить ступінчастим, що вказує на відносно чітко визначену оболонку частинок, розташованих поблизу окремих доменів. Для $D_d/D_p = 1.5$ та 2.0 зростання є більш поступовим у ширшому інтервалі відстаней, оскільки частинки можуть займати більш широку область навколо центру кожного домена. Таким чином, збільшення розміру адгезивних доменів збільшує кількість частинок, які можуть бути захоплені одним доменом, але при фіксованому σ_d також зменшує загальну кількість таких доменів на поверхні.

Для повноти картини на рисунку 4.7 представлені також радіальні функції розподілу частинка–частинка $g_{pp}(r)$ та відповідні кумулятивні координаційні числа $n_{pp}(r)$ для пар частинка–частинка за тих самих умов. Ці функції характеризують латеральне упорядкування адсорбованих частинок і показують, як впорядкування адгезивних доменів впливає на кореляції між частинками. Як і очікується для твердих дисків, $g_{pp}(r)$ дорівнює нулю при відстанях, менших за діаметр частинки. Перші ненульові значення з'являються поблизу контакту, $r/D_p = 1$, де поведінка суттєво залежить від розміру домена. Для $D_d/D_p = 0.5$ кореляції частинка–частинка є відносно гладкими. Це узгоджується з тим фактом, що малі домени створюють ефективно усереднене притягальне поле, що призводить до порівняно однорідного розподілу частинок на поверхні. Для $D_d/D_p = 1.0$ фун-

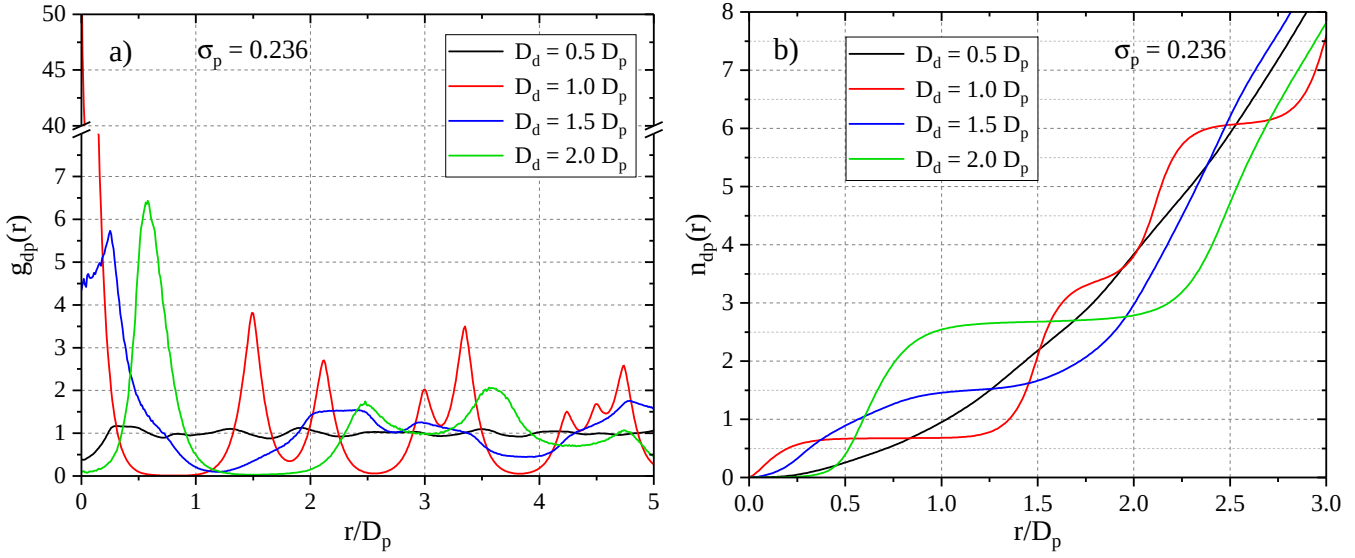


Рис. 4.6. Радіальна функція розподілу $g_{dp}(r)$ (a) та кумулятивне координаційне число $n_{dp}(r)$ (b) для пар домен–частинка при різних розмірах доменів D_d і фіксованому покритті поверхні адгезивними доменами $\sigma_d = 0.349$. Домени розташовані на квадратній ґратці, а покриття поверхні частинками становить $\sigma_p = 0.236$.

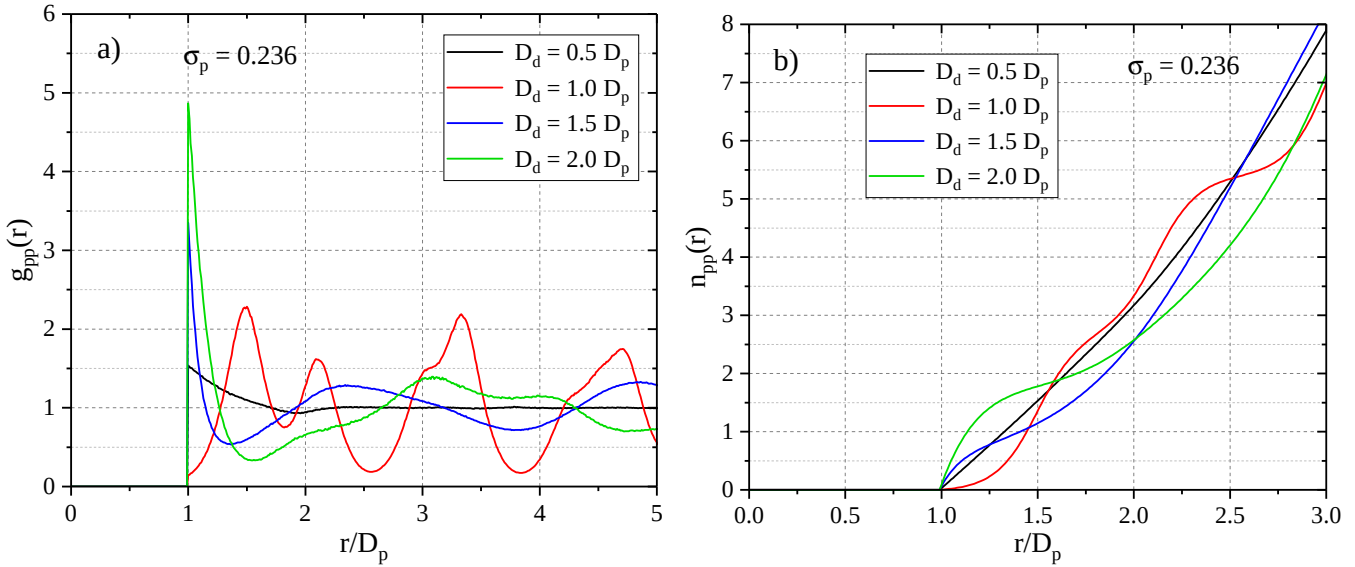


Рис. 4.7. Радіальна функція розподілу $g_{pp}(r)$ (a) та кумулятивне координаційне число $n_{pp}(r)$ (b) для пар частинка–частинка при різних розмірах доменів D_d і фіксованому покритті поверхні адгезивними доменами $\sigma_d = 0.349$. Домени розташовані на квадратній ґратці, а покриття поверхні частинками становить $\sigma_p = 0.236$.

кція $g_{pp}(r)$ демонструє більш виражені осциляції. Ці осциляції відображають впорядковане розміщення доменів і тенденцію частинок займати положення поблизу

центрів окремих доменів. У цьому випадку латеральна структура шару частинок суттєво визначається співмірністю між розміром частинки і розміром адгезивного домена. Для більших доменів $D_d/D_p = 1.5$ та 2.0 перший пік $g_{pp}(r)$ поблизу контакту стає більш вираженим. Це свідчить про те, що частинки мають тенденцію розташовуватися ближче одна до одної на поверхні одного домена. Іншими словами, більші адгезивні домени сприяють локальному накопиченню частинок, оскільки кілька частинок можуть адсорбуватися на одному домені або поблизу нього. Водночас, оскільки кількість доменів зменшується при фіксованому $\sigma_d = 0.349$, розподіл частинок стає більш неоднорідним: області з підвищеною концентрацією частинок співіснують з менш заповненими областями. Кумулятивне координатне число $n_{pp}(r)$ на рисунку 4.7b підтверджує цю інтерпретацію. На коротких відстанях вище контакту криві помітно відрізняються, показуючи, що локальне оточення частинки залежить від розміру адгезивних доменів. На більших відстанях криві зближуються, вказуючи на те, що відмінності є переважно локальними і пов'язані з розміщенням частинок на поверхні окремих доменів та навколо них. Таким чином, кореляції частинка–частинка підтверджують, що розмір доменів визначає не лише адсорбційну ємність окремих доменів, але й локальну структуру адсорбованого шару.

Результати, представлені на рисунку 4.6 та 4.7, показують, що структурна організація адсорбованих частинок визначається балансом між притяганням частинка–домен та стеричними обмеженнями між самими частинками. Малі домени створюють відносно гладкий і слабо локалізований розподіл адсорбованих частинок. Домени того ж самого розміру, що і частинки, $D_d/D_p = 1.0$, сприяють механізму адсорбції “один домен — одна частинка” і призводять до сильних кореляцій домен–частинка. Більші домени, $D_d/D_p = 1.5$ та 2.0 , можуть вмістити кілька частинок на домен, що призводить до сильнішого локального накопичення частинок і більш виражених кореляцій частинка–частинка. Ці структурні спостереження безпосередньо підтверджують інтерпретацію ізотерм адсорбції та знімків, обговорених вище.

4.3. Бінарна суміш: селективна адсорбція

Результати, отримані для однокомпонентної системи, показують, що структура адгезивної поверхні — розмір доменів, їхнє покриття та просторове розміщення, суттєво впливає на адсорбцію частинок. Природним продовженням є питання про те, як ці самі фактори визначають конкуренцію між двома сортами частинок, що мають різний ступінь взаємодії з адгезивними доменами. У цьому розділі розглядається бінарна суміш твердих дисків з однаковими діаметрами та однаковими хімічними потенціалами в резервуарі, але різними параметрами взаємодії з доменами. Такий вибір дозволяє ізолювати внесок структури поверхні у селективну адсорбцію від ефектів різниці розмірів частинок та їхніх концентрацій в об'ємі.

Комп'ютерне моделювання методом Монте-Карло у великому канонічному ансамблі дає змогу отримати ізотерми адсорбції обох сортів частинок, $\sigma_1(\mu^*)$ та $\sigma_2(\mu^*)$, де $\sigma_\alpha = \pi R_\alpha^2 \rho_\alpha$ — ступінь покриття поверхні частинками сорту α , а $\rho_\alpha = N_\alpha/L^2$ — відповідна поверхнева числова густина. Приведений хімічний потенціал визначається як $\mu^* = \mu/k_B T$; в усіх моделюваннях для обох видів використовується однаковий хімічний потенціал, $\mu_1^* = \mu_2^* = \mu^*$. На основі ізотерм адсорбції обчислюється коефіцієнт селективності наступним чином:

$$S_{1/2}(\mu^*) = \frac{\sigma_1(\mu^*)}{\sigma_2(\mu^*)}, \quad (4.7)$$

який кількісно характеризує перевагу в адсорбції сорту “1” по відношенню до сорту “2”.

4.3.1. Деталі комп'ютерного моделювання

Для дослідження селективної адсорбції було проведено серію моделювань Монте-Карло у великому канонічному ансамблі (μVT) [106] для бінарної суміші твердих дисків при варіюванні розмірів доменів та покриття поверхні доменами. У всіх випадках параметри взаємодії частинок з доменами фіксувалися таким чином, щоб частинки сорту “1” взаємодіяли з адгезивними доменами вдвічі сильніше,

ніж частинки сорту “2”:

$$A_{1d} = \frac{\beta A_0}{\pi R_p^2} = -12.7324 D_p^{-2}, \quad A_{2d} = \frac{A_{1d}}{2} = -6.3662 D_p^{-2}, \quad (4.8)$$

де $\beta = 1/k_B T$, $|A_0| = 10 k_B T$, а $D_p = 2R_p$ — діаметр частинок. Таким чином, енергія повного перетину частинки сорту “1” з доменом у десять разів перевищує теплову енергію, що забезпечує надійну адсорбцію обох сортів навіть за умови часткового перетину з доменами.

Покриття поверхні доменами визначається як

$$\sigma_d = \frac{\pi}{4} D_d^2 \rho_d, \quad (4.9)$$

де $\rho_d = N_d/L^2$ — поверхнева числова густина адгезивних доменів, N_d — загальна кількість доменів, а L — розмір квадратної комірки моделювання.

Розглянуто три розміри доменів: $D_d/D_p = 0.5, 1.0$ та 2.0 . Частинки обох сортів мають однаковий розмір, $D_1 = D_2 = D_p$. Розглядалися два значення ступеня покриття поверхні доменами, $\sigma_d = 0.349$ та 0.503 . Лінійний розмір комірки моделювання становив $L = 90.0 D_p$ для $\sigma_d = 0.349$ та $L = 75.0 D_p$ для $\sigma_d = 0.503$, а кількість доменів визначалася як $N_d = \sigma_d L^2 / (\pi R_d^2)$. У випадку впорядкованого розташування доменів вони знаходилися у вузлах квадратної ґратки $N_d = N \times N$, де $N = 90, 60$ та 30 для $D_d/D_p = 0.5, 1.0$ та 2.0 відповідно. Для невпорядкованих конфігурацій використовувалася та сама кількість доменів при відповідних значеннях σ_d та D_d .

Початкові конфігурації частинок генерувалися випадковим чином без перетину між дисками. Моделювання розпочинались з еквімолярної суміші, що містила 2000 частинок кожного сорту при $L = 90.0 D_p$ та 1500 частинок кожного сорту при $L = 75.0 D_p$.

В ході моделювання використовувалися три типи пробних рухів: переміщення, вставляння та вилучення частинок змінювалося відповідно до стандартного алгоритму Метрополіса [106]. Максимальна відстань переміщення за один крок становила $0.5 D_p$. Частки пробних рухів переміщення, вставки та видалення дорівнювали $0.5, 0.25$ та 0.25 відповідно, а кожен крок моделювання відповідав $N_1 + N_2$

пробним рухам, де N_1 і N_2 — кількість частинок сорту “1” і сорту “2” відповідно. Систему врівноважувалося до стабілізації значень $\langle N_1 \rangle$ та $\langle N_2 \rangle$ при заданому μ^* , після чого виконувався етап збору даних. Ступінь покриття поверхні частинками кожного сорту, σ_1 та σ_2 , обчислювався як середнє за кроками збору даних. Загальна кількість кроків моделювання варіювалась до $2 \cdot 10^6$ залежно від μ^* , що було достатнім для врівноважування системи та отримання задовільної статистики в усьому діапазоні $-12.0 \leq \mu^* \leq 5.0$.

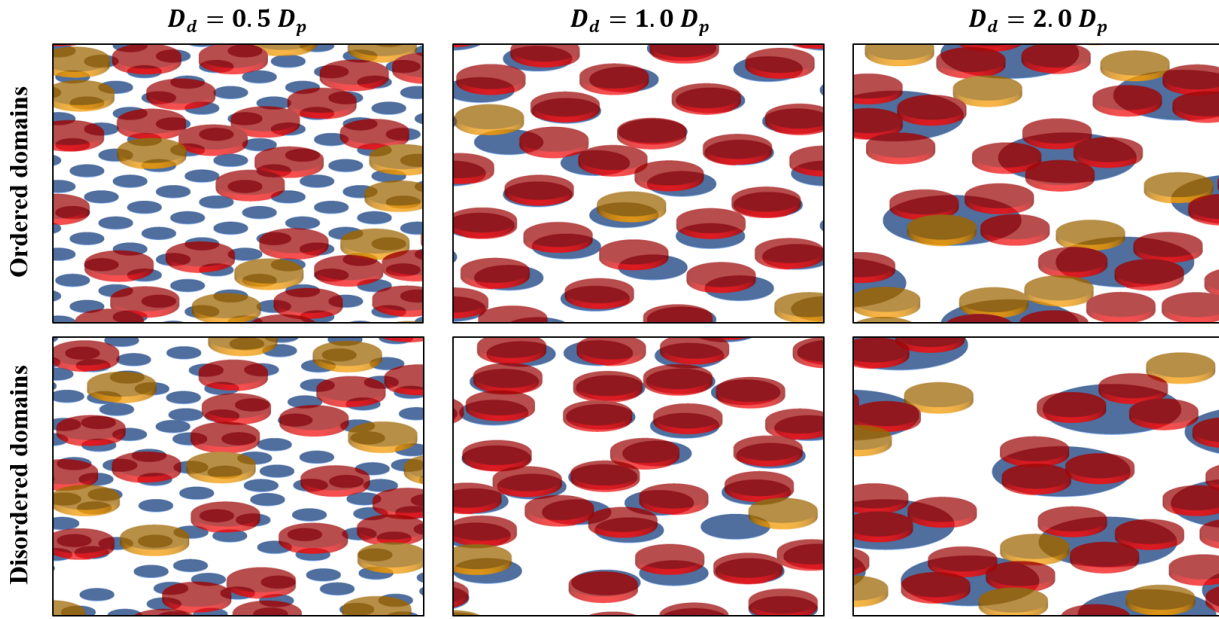


Рис. 4.8. Репрезентативні фрагменти знімків конфігурацій двовимірної бінарної суміші твердих дисків, адсорбованих на структурованій адгезивній поверхні з покриттям доменами $\sigma_d = 0.349$ при приведеному хімічному потенціалі $\mu^* = -2.0$. Сині ділянки позначають адгезивні домени, червоні та жовті диски — частинки сортів 1 та 2 відповідно. У верхньому рядку домени розташовані на квадратній ґратці, у нижньому — у невпорядкованій конфігурації. Стовпці зліва направо відповідають розмірам доменів $D_d/D_p = 0.5, 1.0$ та 2.0 відповідно. Прозорість частинок використовується для ілюстрації їхнього перетину з доменами.

Рисунок 4.8 показує репрезентативні знімки конфігурацій бінарної суміші частинок при $\mu^* = -2.0$ та $\sigma_d = 0.349$. Верхній рядок відповідає упорядкованому розташуванню доменів на квадратній ґратці, нижній — невпорядкованому. Стовпці зліва направо відповідають розмірам доменів $D_d/D_p = 0.5, 1.0$ та 2.0 . Знімки безпосередньо ілюструють конкуренцію між двома компонентами за вигі-

дні положення адсорбції та її залежність від розміру і просторового розміщення доменів.

4.3.2. Ізотерми адсорбції

На рисунку 4.9 показано ізотерми адсорбції обох сортів частинок для двох значень покриття поверхні доменами, $\sigma_d = 0.349$ та 0.503 , отримані з моделювання Монте-Карло. Як і очікувалося, σ_1 є більшим за σ_2 у всьому діапазоні хімічних потенціалів для всіх розглянутих випадків. Отже, верхній набір кривих відповідає сорту “1”, який сильніше притягується до адгезивних доменів, тоді як нижній набір відповідає сорту “2”.

Можна зауважити, що форма ізотерм помітно залежить від розміру доменів. При $\sigma_d = 0.349$ (рисунок 4.9а) адсорбція сорту “1” посилена при низьких і середніх хімічних потенціалах, коли розмір доменів порівнянний із розміром частинок, $D_d/D_p = 1.0$. У цьому випадку частинки можуть займати вигідні положення, значно перетинаючись з окремими адгезивними доменами, що призводить до швидшого зростання σ_1 . Для більших доменів, $D_d/D_p = 2.0$, адсорбція починається вже при нижчих значеннях μ^* , але зростання ізотерми є більш поступовим. Менші домени, $D_d/D_p = 0.5$, є в більшій кількості, тому вони рівномірніше розподілені по поверхні, що робить ізотерму гладкішою, наближеною до поведінки, очікуваної для ефективно однорідної притягальної поверхні.

Збільшення покриття поверхні доменами до $\sigma_d = 0.503$ (рисунок 4.9б) посилює ефект структурованої поверхні. Адсорбція сорту “1” стає більш вираженою і зміщується до нижчих хімічних потенціалів. Цей ефект особливо помітний для $D_d/D_p = 1.0$, де ізотерма сорту “1” стрімко зростає і досягає високого покриття поверхні вже при середніх значеннях μ^* . Водночас адсорбція сорту “2” для цього розміру доменів суттєво послаблена. Це свідчить про те, що найбільш вигідні положення адсорбції переважно зайняті частинками сорту “1”, які сильніше притягуються до доменів, тоді як для сорту “2” залишається менше вільних вигідних положень.

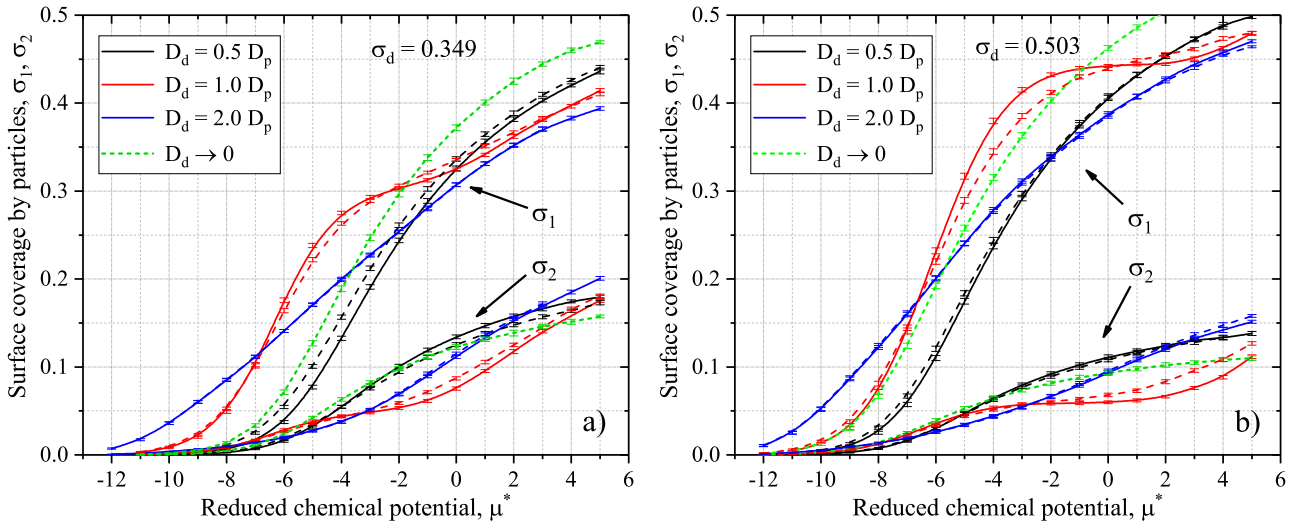


Рис. 4.9. Ізотерми адсорбції бінарної суміші дископодібних частинок на структурованій адгезивній поверхні з покриттям доменами $\sigma_d = 0.349$ (панель а) та $\sigma_d = 0.503$ (панель б). Чорні, червоні та сині лінії відповідають розмірам доменів $D_d/D_p = 0.5, 1.0$ та 2.0 відповідно. Суцільні лінії позначають упорядковане розміщення доменів, штрихові — невпорядковане. Зелені короткоштрихові лінії відповідають граничному випадку однорідної адгезивної поверхні, $D_d \rightarrow 0$, з ефективними параметрами притягання $A_{1d}^{\text{eff}} = -4.4444 D_p^{-2}$ та $A_{2d}^{\text{eff}} = A_{1d}^{\text{eff}}/2$ на панелі а, та $A_{1d}^{\text{eff}} = -6.4 D_p^{-2}$ та $A_{2d}^{\text{eff}} = A_{1d}^{\text{eff}}/2$ на панелі б.

Порівняння з граничним випадком $D_d \rightarrow 0$ ілюструє тенденцію, очікувану при подальшому зменшенні розміру доменів, і дає уявлення про загальний вплив структурування поверхні. У цій границі поверхня поводить себе як рівномірно адгезивна поверхня з ефективною енергією взаємодії, що визначається покриттям поверхні доменами. Для однорідної поверхні, еквівалентної структурованій поверхні з $\sigma_d = 0.349$, ефективні параметри притягання становлять $A_{1d}^{\text{eff}} = -4.4444 D_p^{-2}$ та $A_{2d}^{\text{eff}} = A_{1d}^{\text{eff}}/2$, а для $\sigma_d = 0.503$ — $A_{1d}^{\text{eff}} = -6.4 D_p^{-2}$ та $A_{2d}^{\text{eff}} = A_{1d}^{\text{eff}}/2$. Як видно з рисунка 4.9, відповідні ізотерми для однорідної поверхні є більш гладкими, ніж отримані для скінченних доменів. Відхилення від цього референсного випадку демонструють, що адсорбційна поведінка визначається не лише середньою енергією притягання, але й розміром доменів та їх просторовим розташуванням.

При $\sigma_d = 0.349$ порівняння між упорядкованим і невпорядкованим розміщенням доменів показує, що невпорядкованість ізотерми стають відмінними головним чином при низьких і середніх хімічних потенціалах. Це режим, в якому

адсорбція найбільш чутлива до локального розподілу вигідних положень адсорбції. При вищих μ^* різниця між упорядкованими і неупорядкованими патернами стає менш вираженою, оскільки адсорбований шар стає щільнішим і його поведінка дедалі більше визначається стеричними ефектами, а не деталями структури поверхні.

4.3.3. Селективність адсорбції

На основі ізотерм адсорбції, показаних на рисунку 4.9, була розрахована селективність адсорбції $S_{1/2} = \sigma_1/\sigma_2$. Отримана залежність $S_{1/2}$ від хімічного потенціалу показана на рисунку 4.10. В усіх випадках $S_{1/2} > 1$, що підтверджує переважну адсорбцію сорту “1”, як і очікується з огляду на його сильнішу взаємодію з адгезивними доменами. Однак величина селективності визначається не лише співвідношенням сил притягання між частинками та доменами. Вона також суттєво залежить від розміру доменів, покриття поверхні доменами та хімічного потенціалу.

При $\sigma_d = 0.349$ (рисунк 4.10а) найслабша селективність спостерігається для найменших доменів, $D_d/D_p = 0.5$. У цьому випадку адгезивних доменів є більша кількість і рівномірніше розподілені по поверхні, тому обидва сорти поводяться ближче до випадку взаємодії з усередненим притягальним полем. В результаті, селективність залишається відносно низькою і лише слабо змінюється з μ^* . Значно сильніша селективність спостерігається для $D_d/D_p = 1.0$, коли розмір домена такий самий, як розмір частинки. У цьому випадку положення зі значним перетином частинка–домен переважно займаються частинками сорту “1”, які сильніше притягуються, і це призводить до явного посилення $S_{1/2}$ при низьких і середніх хімічних потенціалах.

Для більших доменів, $D_d/D_p = 2.0$, селективність є особливо високою при малих значеннях хімічного потенціалу. Це відображає те, що при слабкому заповненні поверхні частинками на ній перебувають майже виключно частинки сорту, який сильніше притягається до адгезивних доменів. Проте, зі збільшенням

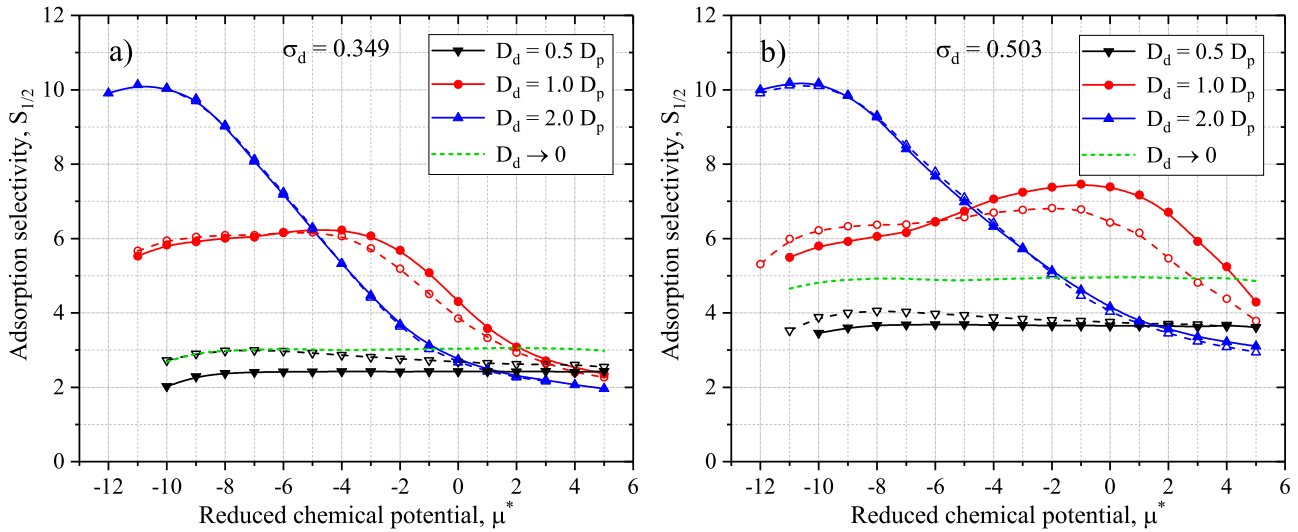


Рис. 4.10. Селективність адсорбції $S_{1/2} = \sigma_1/\sigma_2$ для бінарної суміші дископодібних частинок на структурованій адгезивній поверхні з ступенем покриття адгезивними доменами $\sigma_d = 0.349$ (панель а) та $\sigma_d = 0.503$ (панель б). Кольори та стилі ліній відповідають тим самим параметрам, що і на рисунку 4.9.

μ^* частинки сорту “2” також починають заповнювати поверхню, і селективність зменшується. При високих хімічних потенціалах криві для різних розмірів доменів зближуються, що свідчить про те, що селективність стає менш чутливою до розмірів адгезивних доменів у міру того, як адсорбований шар стає дедалі щільнішим.

Збільшення покриття поверхні доменами, $\sigma_d = 0.503$ (рисунок 4.10б), призводить до помітної зміни залежності селективності від приведенного хімічного потенціалу. Для $D_d/D_p = 0.5$ селективність залишається майже сталою у всьому діапазоні μ^* , подібно до адсорбції на ефективно однорідній адгезивній поверхні. Для $D_d/D_p = 1.0$ селективність суттєво посилюється і досягає найбільших значень при середніх хімічних потенціалах. Це свідчить про те, що домени, співмірні з розміром частинок, є особливо ефективними в розділенні двох сортів, коли вигідних положень для адсорбції частинок на адгезивних доменах ще достатньо. Натомість для $D_d/D_p = 2.0$ селективність є високою при малих μ^* , але монотонно зменшується зі збільшенням заповненості поверхні частинками.

Порівняння з граничним випадком $D_d \rightarrow 0$ додатково показує, що ефектив-

но однорідна адгезивна поверхня дає більш гладку залежність $S_{1/2}$ від μ^* , без особливостей, пов'язаних із скінченним розміром доменів. Видно, що системи зі скінченними адгезивними доменами суттєво відхиляються від цієї референсної поведінки, особливо для $D_d/D_p = 1.0$ та 2.0 . Це додатково демонструє, що селективна адсорбція може контролюватися розміром адгезивних доменів та їхньою здатністю захоплювати частинки з різною енергією притягання до адгезивних доменів. Цікаво, що селективність у граничному випадку $D_d \rightarrow 0$ є вищою, ніж для скінченних доменів з $D_d/D_p = 0.5$. Це свідчить про те, що для доменів, менших за розмір частинки, подальше зменшення їхнього розміру може дещо підвищити селективність, оскільки притягання розподіляється по поверхні рівномірніше.

При ступені покриття поверхні адгезивними доменами $\sigma_d = 0.349$ порівняння між упорядкованим і невпорядкованим розміщенням доменів показує, що невпорядкованість впливає на селективність головним чином при низьких і середніх хімічних потенціалах. У цьому режимі адсорбція є найчутливішою до локального розподілу сприятливих для неї положень. Зі збільшенням μ^* відмінності між упорядкованим і невпорядкованим розміщенням доменів поступово зменшуються, оскільки зростання поверхневої концентрації частинок нівелює вплив особливостей їх просторової організації.

4.4. Висновки

Методом Монте-Карло досліджено рівноважну адсорбцію твердих дископодібних частинок на структурованих адгезивних поверхнях. Поверхню моделювали набором нерухомих доменів з упорядкованим або випадковим розташуванням. Спершу розглянуто однокомпонентну систему, а потім модель узагальнено на бінарну суміш двох сортів частинок, що відрізняються лише енергією притягання до доменів. Однакові розміри частинок та однакові хімічні потенціали обох сортів частинок дозволили зосередитися на селективності, зумовленій різницею притягання, та її залежності від геометрії поверхні.

Для однокомпонентної системи показано, що адсорбція визначається не ли-

ше загальною адгезивною площею, а й структурою поверхні: розмір доменів, ступінь покриття доменами та їхнє просторове розташування спільно визначають ізотерми адсорбції та латеральну організацію адсорбованих частинок. Малі домени створюють ефективно усереднене поле притягання, тоді як домени, співмірні за розміром із частинками, утворюють сприятливі положення адсорбції та зумовлюють виразніший ефект механізму адсорбції типу “один домен — одна частинка”. Найефективніший розмір домена залежить від режиму адсорбції. За низьких і середніх ступенів покриття адсорбція посилюється, коли розмір домена співмірний із розміром частинки, оскільки тоді частинка максимізує свій контакт з окремим доменом. За вищих ступенів покриття, коли найсприятливіші положення вже зайняті, ефективнішими стають менші домени, оскільки їх кількість є більшою — тоді вони розподілені по поверхні рівномірніше і дозволяють більшій кількості частинок підтримувати частковий контакт. Загалом збільшення покриття поверхні доменами сприяє адсорбції, підвищуючи доступність сприятливих положень. Порівняння впорядкованого і невпорядкованого розташування доменів показує, що поведінка адсорбції визначається переважно розміром доменів та ступенем покриття, тоді як просторова невпорядкованість чинить слабший, але помітний вплив — вона розмиває особливості адсорбції, пов’язані з механізмом “один домен — одна частинка”. Аналіз конфігурацій частинок і радіальних функцій розподілу підтверджує це тлумачення: малі домени слабо локалізують частинки навколо своїх центрів, домени, співмірні з розміром частинки, реалізують механізм “один домен — одна частинка”, а більші домени дозволяють кільком частинкам зв’язуватися з одним доменом. Таким чином, локальна структура адсорбованого шару відображає баланс між взаємодією частинка–домен, упорядкуванням доменів та стеричними обмеженнями між частинками.

Для бінарної суміші показано, що на селективність адсорбції, окрім різниці в енергії притягання двох сортів, також сильно впливає структура поверхні. Найсильніші ефекти спостерігаються за низьких і середніх хімічних потенціалів, коли частинки конкурують за вигідні положення адсорбції. Домени, співмірні за розміром із частинками, посилюють селективність, утворюючи положення з великим

перекриттям частинка–домен, які переважно займають частинки, що сильніше притягуються. Більші домени також можуть забезпечувати високу селективність за низьких хімічних потенціалів, хоча цей ефект слабшає зі зростанням заповненості поверхні. Крім того, для доменів, удвічі менших за частинки, подальше зменшення їхнього розміру може підвищити селективність, оскільки поверхня наближається до ефективно однорідного випадку з відповідними ефективними енергіями притягання для кожного із сортів.

Отримані результати свідчать, що адсорбційною ємністю в однокомпонентній системі та селективністю адсорбції у бінарній суміші можна керувати вибором розміру, покриття та просторового розташування доменів. Це може бути корисним для проектування функціональних структурованих поверхонь для селективної адсорбції, платформ біосенсорів, шаблонів для колоїдної самоорганізації, контрольованої іммобілізації та сортування нано- і мікрочастинок, білків тощо. Подальші розширення запропонованої моделі можуть охоплювати суміші частинок різних розмірів, полідисперсність доменів та асиметричні термодинамічні умови з різними хімічними потенціалами компонентів. Це дало б змогу дослідити, як розмір частинок, їхнє притягання до доменів та об'ємний склад суміші спільно визначають адсорбцію і селективність на структурованих поверхнях.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі за допомогою комп'ютерного моделювання Монте-Карло у поєднанні з аналітичними та чисельними розрахунками встановлено закономірності впливу форми і розмірів твердих частинок на структурні властивості модельних плинів в об'ємній фазі та у неупорядкованому пористому середовищі, а також закономірності впливу розмірів і просторового розташування адгезивних доменів структурованої поверхні на рівноважну та селективну адсорбцію твердих дископодібних частинок. Основні результати роботи узагальнено в таких висновках:

1. З'ясовано, що термодинамічна подібність моделей несферичних частинок не забезпечує еквівалентності їхньої локальної структури. Сфероциліндр довжиною, підбраною з умови рівності виключених об'ємів, добре відтворює хімічний потенціал плину димерів як в об'ємній фазі, так і у неупорядкованій твердосферній матриці. Водночас радіальні функції розподілу та їхні контактні значення для сфероциліндрів і ланцюгових частинок істотно відрізняються. Заміна навіть коротких жорстких ланцюгів термодинамічно еквівалентними сфероциліндрами є прийнятною для наближеного опису термодинамічних властивостей, але не для задач, у яких визначальними є локальна структура та контактні значення.
2. Показано, що форма, сегментна будова та гнучкість несферичних частинок визначають характерні особливості радіальних функцій розподілу. Вгнута форма фрагментів жорстких ланцюгів спричиняє появу зламів і додаткових максимумів, тоді як для сфероциліндрів ці функції є гладшими, а їхній перший максимум зсувається до більших відстаней. Гнучкість тримерів розвиває особливості, властиві жорстким ланцюгам, а обмежена контактна по-

верхня сегментів у спаяних ланцюгах і сфероциліндрах зменшує контактні значення. Невпорядкована матриця пористого середовища підсилює локальні кореляції та збільшує контактні значення, не змінюючи геометричного походження виявлених структурних закономірностей.

3. Визначено межі застосовності полімерного наближення Перкуса-Євіка для контактних значень між сегментами тримерів і сферичними мономерами. Наближення добре описує жорсткі тримери, коли внесок несуміжних сегментів є незначним, але втрачає точність для гнучких тримерів та істотної асиметрії сегментів у розмірах. Запропоновано теоретичний підхід, у якому контактне значення визначається через доступну для контакту площу поверхні сегмента з урахуванням стеричного блокування з боку всіх сегментів тримера. Отримані аналітичні вирази значно покращують опис гнучких тримерів у границі нескінченного розведення та можуть бути використані для уточнення системи відліку в рамках асоціативної теорії рідин.
4. Встановлено закономірності рівноважної та селективної адсорбції твердих дископодібних частинок на поверхнях, структурованих круглими адгезивними доменами. Показано, що адсорбційні властивості поверхні та просторова організація адсорбованого шару залежать не лише від загальної площі адгезивного покриття, а й від розмірів, поверхневої густини та розташування доменів. Малі домени створюють наближено однорідне поле притягання, домени, співмірні за розмірами з частинками, сприяють локалізованій адсорбції, а більші домени допускають захоплення кількох частинок в одній адгезивній області. Для бінарної суміші встановлено, що геометрія поверхні істотно змінює селективну адсорбцію: великі домени забезпечують високу селективність при малих значеннях хімічних потенціалів, тоді як домени з розмірами, співмірними з частинками, є особливо ефективними при середніх хімічних потенціалах. Зі зростанням хімічного потенціалу вплив структури поверхні поступово послаблюється, оскільки енергетично найвигідніші положення заповнюються, а визначальну роль дедалі більше відіграють стеричні ефекти.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Barker J. A., Henderson D.* Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids // *The Journal of Chemical Physics*. 1967. Vol. 47, no. 11. P. 4714–4721.
2. *Hansen J.-P., McDonald I. R.* *Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter*. 4 edition. Academic Press, 2013. P. 636.
3. *Yukhnovskii I. R., Holovko M. F.* *Statistical Theory of Classical Equilibrium Systems*. 2nd, revised and supplemented edition. Kyiv : Akademperiodyka, 2025. P. 444.
4. *Holovko M.* *Concept of Ion Association in the Theory of Electrolyte Solutions: Application of the multidensity integral equation theory of associating fluids* // *Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications*. Springer Netherlands, 2005. P. 45–81.
5. *Wertheim M. S.* Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics // *Journal of Statistical Physics*. 1984. Vol. 35. P. 19–34.
6. *Wertheim M. S.* Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations // *Journal of Statistical Physics*. 1984. Vol. 35. P. 35–47.
7. *Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M.* SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids // *Fluid Phase Equilibria*. 1989. Vol. 52. P. 31–38.
8. *Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M.* New reference equation of state for associating liquids // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1990. Vol. 29. P. 1709–1721.
9. *Chapman W. G., Jackson G., Gubbins K. E.* Phase equilibria of associating

- fluids: Chain molecules with multiple bonding sites // *Molecular Physics*. 1988. Vol. 65, no. 5. P. 1057–1079.
10. Percus J. K., Yevick G. J. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates // *Physical Review*. 1958. Vol. 110, no. 1. P. 1–13.
 11. Reiss H., Frisch H. L., Lebowitz J. L. Statistical mechanics of rigid spheres // *The Journal of Chemical Physics*. 1959. Vol. 31, no. 2. P. 369–380.
 12. Boublik T. Hard-sphere equation of state // *The Journal of Chemical Physics*. 1970. Vol. 53, no. 1. P. 471–472.
 13. Mansoori G. A., Carnahan N. F., Starling K. E., Leland T. W. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres // *The Journal of Chemical Physics*. 1971. Vol. 54, no. 4. P. 1523–1525.
 14. McGrother S. C., Sear R. P., Jackson G. The liquid crystalline phase behavior of dimerizing hard spherocylinders // *Journal of Chemical Physics*. 1997. Vol. 106. P. 7315–7330.
 15. Chiew Y. C. Intermolecular site-site correlation functions of athermal hard-sphere chains: Analytic integral equation theory // *Journal of Chemical Physics*. 1990. Vol. 93. P. 5067–5080.
 16. Duda Y., Vakarin E., Kalyuzhnyi Y., Holovko M. Analytical treatment of the fused hard-sphere chain model. $0.5 < L < 1$ // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1997. Vol. 245, no. 3–4. P. 393–410.
 17. Kalyuzhnyi Y. V., Cummings P. T. Solution of the polymer Percus–Yevick approximation for the multicomponent totally flexible sticky two-point model of polymerizing fluid // *The Journal of Chemical Physics*. 1995. Vol. 103, no. 8. P. 3265–3267.
 18. Kalyuzhnyi Y. V., Lin C.-T., Stell G. Primitive models of chemical association. II. Polymerization into flexible chain molecules of prescribed length // *The Journal of Chemical Physics*. 1997. Vol. 106, no. 5. P. 1940–1949.
 19. Kalyuzhnyi Y. V., Lin C.-T., Stell G. Primitive models of chemical association. IV. Polymer Percus–Yevick ideal-chain approximation for heteronuclear hard-sphere chain fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 1998. Vol. 108, no. 15.

- P. 6525–6534.
20. Butovych H., Kalyuzhnyi Y. V., Patsahan T., Ilnytskyi J. Modeling of polymer-enzyme conjugates formation: Thermodynamic perturbation theory and computer simulations // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. Vol. 385. P. 122321.
 21. Semler J. J., Genzer J. Monte Carlo simulations of copolymer adsorption at planar chemically patterned surfaces: Effect of surface domain sizes // *Journal of Chemical Physics*. 2003. Vol. 119, no. 10. P. 5274–5280.
 22. Semler J. J., Genzer J. Monte Carlo simulations of copolymer adsorption at planar chemically patterned surfaces: effect of interfacial interaction // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2004. Vol. 13, no. 3. P. 219–229.
 23. Oleyar C., Talbot J. Reversible adsorption on a random site surface // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2007. Vol. 376. P. 27–37.
 24. Nieszporek K., Szabelski P., Drach M. Modeling of binary adsorption on heterogeneous surfaces characterized by a quasi-Gaussian adsorption energy distribution // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, no. 16. P. 7335–7341.
 25. Sanchez-Varretti F. O., Garcia G. D., Pasinetti P. M., Ramirez-Pastor A. J. Adsorption of binary mixtures on two-dimensional surfaces: Theory and Monte Carlo simulations // *Adsorption*. 2014. Vol. 20, no. 7. P. 855–862.
 26. Sanchez-Varretti F. O., Bulnes F. M., Ramirez-Pastor A. J. Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: Theory, Monte Carlo simulations and experimental results // *Adsorption*. 2019. Vol. 25, no. 7. P. 1317–1328.
 27. Didar T. F., Tabrizian M. Adhesion based detection, sorting and enrichment of cells in microfluidic lab-on-chip devices // *Lab on a Chip*. 2010. Vol. 10, no. 22. P. 3043–3053.
 28. Badenhorst R., Makaev S. V., Parker M., Marunych R., Reukov V., Bedzinska A., Korchynskyi O., Kalyuzhnyi O., Yaremchuk D., Ilnytskyi J., Patsahan T., Minko S. Dynamic microstructured thermoresponsive interfaces for label-free cell sorting based on nonspecific interactions // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2025. Vol. 17, no. 35. P. 49193–49209.
 29. Kukarkin N., Patsahan T. Contact values between segments of trimers and

- monomers in an equimolar binary mixture // *Mathematical Modeling and Computing*. 2026. Vol. 13, no. 2. P. 448–462.
30. Kukarkin N., Patsahan T. Equilibrium adsorption of hard disks on patterned adhesive surfaces: A Monte Carlo simulation study // *Journal of Physical Studies*. 2026. Vol. 30, no. 2. P. 2604:1–12.
 31. Kukarkin N., Patsahan T. Monte Carlo simulation of selective adsorption in a binary hard-disk mixture on patterned adhesive surfaces // *Condensed Matter Physics*. 2026. Vol. 29, no. 2. P. 23802:1–10.
 32. Kukarkin N., Patsahan T. Радіальні функції розподілу для нецентральных взаємодій у сумішах сферичних мономерів із короткими ланцюговими та сфероциліндричними частинками // Препринт / НАН України, Ін-т фізики конденс. систем ім. І. Р. Юхновського; ICMP-26-02U. Львів, 2026. С. 17.
 33. Kukarkin N., Patsahan T. Adsorption of disk-like particles on a patterned adhesive surface // Statistical Physics: Theory and Computer Simulation, Programme and Abstracts. Lviv, Ukraine, 2025. August 27–29. P. 107. PS 21.
 34. Kukarkin N., Patsahan T. Контактні значення між сегментами тримерів та мономерами в еквімолярній бінарній суміші // 25-та Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Збірка тез. Львів, 2025. 30–31 жовтня. С. 21. Д6.
 35. Patsahan T., Kukarkin N. Adsorption and desorption of cells on micropatterned adhesive surfaces: A Monte Carlo simulation study // StatPhys29 Satellite Conference “Statistical Physics in Lviv”, Program and Abstracts. Lviv, Ukraine, 2025. June 30 – July 3. P. 47. A27.
 36. Madden W. G., Glandt E. D. Distribution functions for fluids in random media // *Journal of Statistical Physics*. 1988. Vol. 51. P. 537–558.
 37. Patsahan T., Holovko M., Dong W. Fluids in porous media. III. Scaled particle theory // *Journal of Chemical Physics*. 2011. Vol. 134. P. 074503.
 38. Holovko M., Patsahan T., Dong W. Fluids in random porous media: Scaled particle theory // *Pure and Applied Chemistry*. 2013. Vol. 85, no. 1. P. 115–133.
 39. Holovko M., Patsahan T., Dong W. On the improvement of SPT2 approach in

- the theory of a hard sphere fluid in disordered porous media // *Condensed Matter Physics*. 2017. Vol. 20. P. 33602.
40. Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. Hard convex body fluids in random porous media: Scaled particle theory // *Journal of Molecular Liquids*. 2014. Vol. 189. P. 30–38.
 41. Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. *Thermodynamics of Molecular Liquids in Random Porous Media: Scaled Particle Theory and the Generalized Van der Waals Equation* // *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*. Springer International Publishing, 2015. P. 3–30.
 42. Holovko M., Patsahan T., Dong W. One-dimensional hard rod fluid in a disordered porous medium: scaled particle theory // *Condensed Matter Physics*. 2012. Vol. 15. P. 23607.
 43. Holovko M. F., Shmotolokha V. I. Scaled particle theory for a hard spherocylinder fluid in a disordered porous medium: Carnahan–Starling and Parsons–Lee corrections // *Condensed Matter Physics*. 2018. Vol. 21. P. 13602.
 44. Schmidt M., Dijkstra M. Isotropic–nematic transition of hard rods immersed in random sphere matrices // *Journal of Chemical Physics*. 2004. Vol. 121. P. 12067–12073.
 45. Hvozď M., Patsahan T., Holovko M. Isotropic–nematic transition and demixing behavior in binary mixtures of hard spheres and hard spherocylinders confined in a disordered porous medium: Scaled particle theory // *Journal of Physical Chemistry B*. 2018. Vol. 122. P. 5534–5546.
 46. Chang R., Jagannathan K., Yethiraj A. Structure and dynamics of short chain molecules in disordered hard sphere matrices // *Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 126. P. 174906.
 47. Stadik A., Kahl G. Deformable hard particles confined in a disordered porous matrix // *Journal of Chemical Physics*. 2021. Vol. 155. P. 244507.
 48. Korvatska M. Y., Holovko M. F. On the diffusion of hard sphere fluids in disordered porous media // *Condensed Matter Physics*. 2025. Vol. 28, no. 2. P. 23605.
 49. Shmotolokha V. I., Holovko M. F. Dimerizing hard spherocylinders in porous

- media // *Condensed Matter Physics*. 2024. Vol. 27. P. 13607.
50. *Kastelic M., Kalyuzhnyi Y. V., Hribar-Lee B., Vlachy V.* Theory for the liquid–liquid phase separation in aqueous protein solutions // *Journal of Physical Chemistry B*. 2018. Vol. 122. P. 2485–2496.
 51. *Kastelic M., Kalyuzhnyi Y. V., Vlachy V.* Fluid of fused spheres as a model for protein solution // *Condensed Matter Physics*. 2016. Vol. 19. P. 23801.
 52. *Chang J., Sandler S. I.* The correlation functions of hard-sphere chain fluids // *Journal of Chemical Physics*. 1995. Vol. 102. P. 437–449.
 53. *Zhou Y., Hall C. K., Stell G.* Thermodynamic perturbation theory for fused hard-sphere and hard-disk chain fluids // *Journal of Chemical Physics*. 1995. Vol. 103. P. 2688–2699.
 54. *Abu-Sharkh B. F.* Thermodynamic perturbation theory for fused sphere hard chain fluids // *Journal of Chemical Physics*. 2004. Vol. 120. P. 5795–5801.
 55. *Hvozd T., Patsahan T., Kalyuzhnyi Y., Patsahan O., Holovko M.* Vapour-liquid phase behaviour of primitive models of ionic liquids confined in disordered porous media // *Condensed Matter Physics*. 2024. Vol. 27. P. 23602.
 56. *Hvozd T., Patsahan T., Patsahan O., Kalyuzhnyi Y., Holovko M.* Phase behaviour of primitive models of room temperature ionic liquids in porous media: Effects of cation shape, ion association and disordered confinement // *Journal of Molecular Liquids*. 2025. Vol. 426. P. 127240.
 57. *Wertheim M. S.* Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites // *Journal of Statistical Physics*. 1986. Vol. 42. P. 459–476.
 58. *Bianchi E., Largo J., Tartaglia P., Zaccarelli E., Sciortino F.* Phase diagram of patchy colloids: Towards empty liquids // *Physical Review Letters*. 2006. Vol. 97, no. 16. P. 168301.
 59. *Bianchi E., Blaak R., Likos C. N.* Patchy colloids: State of the art and perspectives // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. Vol. 13, no. 14. P. 6397–6410.
 60. *Carnahan N. F., Starling K. E.* Equation of state for nonattracting rigid spheres // *The Journal of Chemical Physics*. 1969. Vol. 51, no. 2. P. 635–636.

61. *Yau D. H. L., Yu K. Y., Henderson D.* A further test of the Boublik et al. equations for binary hard sphere mixtures // *Molecular Physics*. 1996. Vol. 88, no. 5. P. 1237–1248.
62. *Barrio C., Solana J. R.* Consistency conditions and equation of state for additive hard-sphere fluid mixtures // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 113, no. 22. P. 10180–10185.
63. *Heyes D. M., Santos A.* Chemical potential of a test hard sphere of variable size in a hard-sphere fluid // *The Journal of Chemical Physics*. 2016. Vol. 145, no. 21. P. 214504.
64. *Lebowitz J. L.* Exact solution of generalized Percus–Yevick equation for a mixture of hard spheres // *Physical Review*. 1964. Vol. 133, no. 4A. P. A895–A899.
65. *Caccamo C., Pellicane G., Enciso E.* Percus–Yevick bridge functions in a thermodynamic self-consistent theory of hard sphere mixtures // *Physical Review E*. 1997. Vol. 56, no. 6. P. 6954–6961.
66. *Santos A., Yuste S. B., López de Haro M.* Structural and thermodynamic properties of hard-sphere fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. Vol. 153, no. 12. P. 120901.
67. *Kalyuzhnyi Y. V.* Solution of the polymer Percus–Yevick approximation for the multiarm star polymerization // *Condensed Matter Physics*. 1997. no. 11. P. 71–86.
68. *Kalyuzhnyi Y. V.* Polymer Percus–Yevick ideal chain approximation for the Lennard-Jones chain fluid // *Condensed Matter Physics*. 1997. no. 10. P. 51–60.
69. *Hvozď T., Kalyuzhnyi Y. V., Vlachy V.* Modelling bi-specific antibodies in aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2024. Vol. 402. P. 124740.
70. *Kalyuzhnyi Y. V., Patsahan T.* Behaviour of the model antibody fluid constrained by rigid spherical obstacles: Effects of the obstacle-antibody binding // *Condensed Matter Physics*. 2026. Vol. 29, no. 1. P. 13403.
71. *Lin C.-T., Kalyuzhnyi Y. V., Stell G.* Primitive models of chemical association. III. Totally flexible sticky two-point model for multicomponent heteronuclear fixed-chain-length polymerization // *The Journal of Chemical Physics*. 1998.

- Vol. 108, no. 15. P. 6513–6524.
72. Wu N., Chiew Y. C. Multidensity integral equation theory for a sticky hard sphere-hard sphere heteronuclear dimer fluid: Thermodynamic and structural properties // *The Journal of Chemical Physics*. 2001. Vol. 115, no. 14. P. 6641–6652.
 73. Wu N., Feng S. S., Chiew Y. C. Integral equation theories for monodisperse and polydisperse sticky hard sphere chain fluid: Thermodynamic and structural properties in the polymer Percus–Yevick and ideal chain approximations // *The Journal of Chemical Physics*. 2003. Vol. 118, no. 23. P. 10794–10807.
 74. Maury P. A., Reinhoudt D. N., Huskens J. Assembly of nanoparticles on patterned surfaces by noncovalent interactions // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2008. Vol. 13, no. 1–2. P. 74–80.
 75. van Dommelen R., Fanzio P., Sasso L. Surface self-assembly of colloidal crystals for micro- and nano-patterning // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 251. P. 97–114.
 76. Steinbach A., Paust T., Pluntke M., Marti O., Volkmer D. Selective adsorption of functionalized nanoparticles to patterned polymer brush surfaces and its probing with an optical trap // *ChemPhysChem*. 2013. Vol. 14, no. 15. P. 3523–3531.
 77. Burkhardt C., Fuchsberger K., Nisch W., Stelzle M. *Micro- and Nanopatterning of Surfaces Employing Self Assembly of Nanoparticles and Its Application in Biotechnology and Biomedical Engineering* // *Lithography* / Ed. by Michael Wang. InTech, 2010.
 78. Xing X., Man Z., Bian J., Yin Y., Zhang W., Lu Z. High-resolution combinatorial patterning of functional nanoparticles // *Nature Communications*. 2020. Vol. 11. P. 6002.
 79. Beggiato M., Rastogi R., Dupont-Gillain C., Krishnamoorthy S. Confined adsorption within nanopatterns as generic means to drive high adsorption efficiencies on affinity sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022. Vol. 366. P. 131945.
 80. Jambhulkar S., Ravichandran D., Zhu Y., Thippanna V., Ramanathan A.,

- Patil D., Fonseca N., Thummalapalli S. V., Sundaravadivelan B., Sun A., Xu W., Yang S., Kannan A. M., Golan Y., Lancaster J., Chen L., Joyee E. B., Song K. Nanoparticle assembly: From self-organization to controlled micropatterning for enhanced functionalities // *Small*. 2024. Vol. 20, no. 6. P. 2306394.
81. Rao S. G. A facile method for patterned assembly of nanoparticles using sam-guided solvent dewetting // *Results in Surfaces and Interfaces*. 2024. Vol. 17. P. 100326.
 82. Chervanyov A. I., Heinrich G. What really enhances the adsorption of polymers onto chemically nonuniform surfaces: Surface randomness or its heterogeneity? // *The Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 125, no. 8. P. 084703.
 83. Nitta T., Kiriya H., Shigeta T. Monte Carlo simulation study for adsorption of dimers on random heterogeneous surfaces // *Langmuir*. 1997. Vol. 13, no. 5. P. 903–908.
 84. Talbot J., Tarjus G., Viot P. Equilibrium adsorption on a random site surface // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008. Vol. 112, no. 41. P. 13051–13058.
 85. Cadilhe A., Araújo N., Privman V. Random sequential adsorption: from continuum to lattice and pre-patterned substrates // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007. Vol. 19, no. 6. P. 065124.
 86. Araújo N., Cadilhe A., Privman V. Morphology of fine-particle monolayers deposited on nanopatterned substrates // *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 2008. Vol. 77, no. 3. P. 031603.
 87. Marques J., Lima A., Araújo N., Cadilhe A. Effect of particle polydispersity on the irreversible adsorption of fine particles on patterned substrates // *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 2012. Vol. 85, no. 6. P. 061122.
 88. Privman V., Yan H. Random sequential adsorption on imprecise lattice // *The Journal of Chemical Physics*. 2016. Vol. 144, no. 24. P. 244704.
 89. Stojiljković D. L., Vrhovac S. B. Kinetics of particle deposition at heterogeneous surfaces // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2017. Vol. 488. P. 16–29.

90. Barad H.-N., Kwon H., Alarcón-Correa M., Fischer P. Large area patterning of nanoparticles and nanostructures: current status and future prospects // *ACS Nano*. 2021. Vol. 15, no. 4. P. 5861–5875.
91. Khalili A. A., Ahmad M. R. A review of cell adhesion studies for biomedical and biological applications // *International Journal of Molecular Sciences*. 2015. Vol. 16, no. 8. P. 18149–18184.
92. Cai S., Wu C., Yang W., Liang W., Yu H., Liu L. Recent advance in surface modification for regulating cell adhesion and behaviors // *Nanotechnology Reviews*. 2020. Vol. 9, no. 1. P. 971–989.
93. Rizwan T., Bhattacharjee S. Particle deposition onto charge-heterogeneous substrates // *Langmuir*. 2009. Vol. 25, no. 9. P. 4907–4918.
94. Yu Q., Johnson L. M., López G. P. Nanopatterned polymer brushes for triggered detachment of anchorage-dependent cells // *Advanced Functional Materials*. 2014. Vol. 24, no. 24. P. 3751–3759.
95. Kumar N., Parajuli O., Hahm J.-I. Two-dimensionally self-arranged protein nanoarrays on diblock copolymer templates // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007. Vol. 111, no. 17. P. 4581–4587.
96. Wagaskar K. V., Late R., Banpurkar A. G., Limaye A. V., Shelke P. B. Simulation studies of random sequential adsorption (RSA) of mixture of two-component circular discs // *Journal of Statistical Physics*. 2020. Vol. 181. P. 2191–2205.
97. Lebovka N., Cieřla M., Petrone L., Vygornitskii N. Competitive random sequential adsorption of binary mixtures of disks and discorectangles // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. 2024. Vol. 57, no. 9. P. 095001.
98. Darjani S., Koplik J., Pauchard V., Banerjee S. Adsorption kinetics and thermodynamic properties of a binary mixture of hard-core particles on a square lattice // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. Vol. 154, no. 7. P. 074705.
99. Boublík T., Nezbeda I. Equation of state for hard dumbbells // *Chemical Physics Letters*. 1977. Vol. 46. P. 315–316.
100. Tildesley D. J., Streett W. B. An equation of state for hard dumbbell fluids // *Molecular Physics*. 1980. Vol. 41. P. 85–94.

101. *Boublík T.* Equation of state of linear fused hard-sphere models // *Molecular Physics*. 1989. Vol. 68. P. 191–198.
102. *Hvozď M., Patsahan O., Patsahan T., Holovko M.* Fluid-fluid phase behaviour in the explicit hard spherocylinder solvent ionic model confined in a disordered porous medium // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 346. P. 117888.
103. *Mehta S. D., Honnell K. G.* Equations of state and virial coefficients for rigid linear chains // *The Journal of Physical Chemistry*. 1996. Vol. 100, no. 24. P. 10408–10413.
104. *van Westen T., Oyarzún B., Vlugt T. J., Gross J.* An equation of state for the isotropic phase of linear, partially flexible and fully flexible tangent hard-sphere chain fluids // *Molecular Physics*. 2014. Vol. 112, no. 7. P. 919–928.
105. *Bolhuis P., Frenkel D.* Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders // *The Journal of Chemical Physics*. 1997. Vol. 106, no. 2. P. 666–687.
106. *Allen M. P., Tildesley D. J.* *Computer Simulation of Liquids*. 2 edition. Oxford University Press, 2017.
107. *Mazonka O.* Solid angle of conical surfaces, polyhedral cones, and intersecting spherical caps // *arXiv preprint arXiv:1205.1396*. 2012.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Kukarkin N., Patsahan T. Contact values between segments of trimers and monomers in an equimolar binary mixture // *Mathematical Modeling and Computing*. – 2026. – Vol. 13, No. 2. – P. 448–462. DOI: [10.23939/mmc2026.02.448](https://doi.org/10.23939/mmc2026.02.448).
2. Kukarkin N., Patsahan T. Equilibrium adsorption of hard disks on patterned adhesive surfaces: a Monte Carlo simulation study // *Journal of Physical Studies*. – 2026. – Vol. 30, No. 2. – P. 2604:1–12. DOI: [10.30970/jps.30.2604](https://doi.org/10.30970/jps.30.2604).
3. Kukarkin N., Patsahan T. Monte Carlo simulation of selective adsorption in a two-component hard-disk mixture on patterned adhesive surfaces // *Condensed Matter Physics*. – 2026. – Vol. 29, No. 2. – P. 23802:1–10. DOI: [10.5488/cmp.29.23802](https://doi.org/10.5488/cmp.29.23802).
4. Кукаркін Н., Пацаган Т. Радіальні функції розподілу для нецентральных взаємодій у сумішах сферичних мономерів із короткими ланцюговими та сфероциліндричними частинками. – Львів, 2026. – 17 с. – (Препр. / НАН України, Ін-т фізики конденс. систем ім. І. Р. Юхновського; ICMP-26-02U).
5. Patsahan T., Kukarkin N. Adsorption and desorption of cells on micropatterned adhesive surfaces: A Monte Carlo simulation study // StatPhys29 satellite conference “Statistical Physics in Lviv”, June 30 – July 3, 2025, Lviv, Ukraine. Program and Abstracts, A27. – P. 47.
6. Kukarkin N., Patsahan T. Adsorption of disk-like particles on a patterned adhesive surface // Statistical Physics: Theory and Computer Simulation, August 27–29, 2025, Lviv, Ukraine. Programme and Abstracts, PS 21. – P. 107.
7. Кукаркін Н., Пацаган Т. Контактні значення між сегментами тримерів та мономерами в еквімолярній бінарній суміші // 25-та Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 30–31 жовтня 2025 р., Львів. Збірка тез, Д6. – С. 21.

ДОДАТОК Б

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Результати проведених досліджень були представлені на одній Всеукраїнській та двох міжнародних конференціях, до яких належать: 25-та Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, 2025 р.), супутня конференція StatPhys29 “Statistical Physics in Lviv” (Львів, 2025 р.) та міжнародна конференція “Statistical Physics: Theory and Computer Simulation” (Львів, 2025 р.). Окрім того, результати доповідалися на семінарі Інституту фізики конденсованих систем імені І.Р. Юхновського НАН України (Львів, 2025 р.) та вчених радах Інституту фізики конденсованих систем імені І.Р. Юхновського НАН України в межах обов’язкових щорічних та семестрових звітностей аспіранта (Львів, 2023–2026 рр.).