

УДК 541.12+536.77

ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИИ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЕРОХОВАТОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА

© 2019 г. Ю. К. Товбин^{1*}, Е. С. Зайцева¹, Е. Е. Гвоздева¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: tovbin@nifhi.ru

Поступила в редакцию 04.12.2018;
после доработки 04.12.2018;
принята в печать 21.01.2019

В работе анализируются энергетические характеристики шероховатых границ раздела фаз в отсутствие и с учетом адсорбции. Теория в рамках модели решеточного газа для простоты излагается на примере учета латерального взаимодействия между ближайшими компонентами системы. Рассмотрено поведение поверхностной свободной и внутренней энергий шероховатой границы твердое тело – адсорбирующийся газ. Анализируется влияние неравновесности состояний границы раздела фаз на значения энергетических характеристик поверхности в зависимости от температуры формирования плоской шероховатой поверхности. Обсуждается различие между избыточной поверхностной энергией на границе твердое тело – мобильная фаза и неравновесным аналогом поверхностного натяжения той же системы, которая в состоянии полного равновесия переходит в поверхностное натяжение. Исследовано влияние адсорбции на величины энергетических характеристик плоской шероховатой поверхности и положение эквимолекулярной поверхности в зависимости от давления газа при физической адсорбции и хемосорбции. Сформулирован подход для расчета флуктуационных оценок вероятности реализации процесса образования шероховатой границы твердого тела из метастабильного состояния с плоской границей. Получены размерные зависимости вероятности процесса образования кругового участка с шероховатой границей твердого тела от радиуса его кривизны.

Ключевые слова: адсорбция, шероховатая поверхность, избыточная свободная энергия, избыточная поверхностная энергия, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, флуктуации.

DOI: 10.1134/S0207401X19060098

ВВЕДЕНИЕ

Состояние поверхности твердого тела играет важную роль в расчете адсорбционных характеристик. Процесс адсорбции реализуется практически на всех поверхностях раздела фаз [1–12]. Традиционное представление границы раздела фазы твердого тела как монослойной поверхности является идеализацией структуры поверхности, созданной при определенных условиях роста [13]. Более реальными являются представления о разной степени шероховатости поверхности. Существует два типа процессов создания шероховатых поверхностей. В общем случае это относится к неравновесным процессам на границах раздела (осаждения или конденсации атомов, их растворения или десорбции, скола, деформаций сдвига и т.д.) и к равновесному процессу формирования шероховатости как результату теплового движения поверхностных атомов твердого тела.

В зависимости от соотношения энергии взаимодействия между атомами твердого тела и энергии взаимодействия атомов твердого тела с адсорбатом реализуется взаимосвязь между адсорбци-

ей и шероховатостью твердого тела. Если адсорбция слабо влияет на состояние поверхности, то в основном сохраняется степень шероховатости, сформированная до начала адсорбции. В противном случае адсорбция начинает влиять на состояние шероховатости поверхности. В обоих случаях важную роль играет температура процесса T , определяющая состояние шероховатой поверхности и степень ее заполнения при адсорбции. Также в обоих случаях важной энергетической характеристикой системы служит “поверхностная” энергия границы раздела фаз. Эта величина может определяться по-разному [14], поэтому здесь важно строгое соответствие термодинамическим определениям [15–19].

Термодинамика имеет дело с равновесным состоянием поверхности. Напомним, что в состоянии равновесия поверхность раздела фаз характеризуется величиной поверхностного натяжения [15–21], которое, согласно теории Гиббса, является избыточной величиной свободной энергии границы относительно двух сосуществующих фаз. Как и для объемной фазы, свободная энергия

поверхности раздела фаз (F_b) складывается из внутренней энергии (U_b) и энтропийного слагаемого (TS_b): $F_b = U_b - TS_b$, где все величины с нижним индексом “ b ” определяются как разность между полной характеристикой и вкладами от сосуществующих фаз α и β . Например, для внутренней энергии $U_b = U - U_\alpha - U_\beta$. Для плоской и сферической границы термодинамические соотношения дают одинаковые связи: $F_b = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i + \sigma A$, где μ_i – химический потенциал компонента i , $1 \leq i \leq s_c$, s_c – число компонентов системы, N_b^i – избыточное количество компонента i на границе раздела фаз, σ – поверхностное натяжение, A – площадь границы раздела фаз. При условии выбора разделяющей поверхности между фазами так, чтобы $\sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i = 0$, имеем простую связь между поверхностным натяжением и поверхностной свободной энергией F_b : $F_b = \sigma A$.

При условии отсутствия энтропийных вкладов величина U_b (ее также называют поверхностной энергией) переходит в F_b и является ее аналогом. Этот факт активно использовался для анализа простейших одно- и многокомпонентных систем [14], в том числе данное понятие было применено ранее к монокристаллам и идеальным кристаллам солей, в которых энтропийными эффектами можно пренебречь. В первом приближении, в отличие от величины F_b , величина U_b может быть использована для количественных оценок и в неравновесных состояниях системы.

В работе [22] для неравновесных состояний системы было предложено использовать понятие неравновесных аналогов равновесных термодинамических функций, которые в пределе перехода системы к равновесию автоматически переходят в свои предельные значения. В этом случае неравновесный “аналог” поверхностной свободной энергии, F_{ne} , отличается от величины F_b вследствие неравновесных распределений компонентов системы. То есть F_{ne} является неравновесным аналогом поверхностного натяжения. Различия внутренних энергий U_{ne} и U_b также зависят от характера распределения компонентов в неравновесном и равновесном состояниях соответственно. Таким образом, для энергетических характеристик границы раздела фаз могут быть использованы разные величины, и способ их расчета зависит от состояния системы, т.е. от того, насколько близко система приближена к равновесию. Согласно термодинамическому определению поверхностная энергия U_{ne} на границе твердое тело – мобильная фаза (пар или жидкость) является избыточной характеристикой неравновесной системы, состоящей из полной потенциальной энергии и энергии колебательного движения частиц системы. Причем колебательные вклады во все указанные

энергетические характеристики всегда равновесны.

В ходе адсорбции всегда происходит изменение поверхностной энергии системы: как в случае ее “замороженного”, или неизменного в ходе адсорбции состояния поверхности твердого тела, так и при равновесной перестройке состояния поверхности в ходе адсорбции. Одновременно при изменении поверхностной энергии практически во всех ситуациях (за исключением гипотетического случая адсорбции инертной частицы, не меняющей состояние нижележащих атомов твердого тела) меняется состояние деформированности поверхности по отношению к объему твердого тела. Увеличение шероховатости приводит к увеличению площади поверхности раздела фаз по сравнению с гладкой поверхностью.

Учет фактора шероховатости границы твердого тела усложняет процедуру расчета ее энергетических характеристик [23]. Исторически впервые понятие шероховатости твердой поверхности на расстоянии размера одного атома было введено Френкелем [24]. Данная модель была обобщена [25] на разные типы перестроек поверхности. Примеры влияния температуры и адсорбции на степень шероховатости, а также влияния шероховатости на вид изотермы адсорбции приведены в работе [23].

В общем случае процесс формирования шероховатой поверхности описывается кинетическими уравнениями типа Master Equation [26–32]. Они описывают процесс роста шероховатых поверхностей в рамках модели “solid-on-solid” без возможности включения диффузионных стадий перемешивания. Эти уравнения были обобщены в работах [29–32] и согласованы с уравнениями химической кинетики для элементарных стадий поверхностных процессов в рамках теории абсолютных скоростей реакций. В рамках модели решеточного газа (МРГ) кинетические уравнения с учетом диффузионного перераспределения атомов внутри приповерхностной области являются конкурентами стохастических методов описания процессов с помощью динамического метода Монте-Карло и метода молекулярной динамики (см. подробно работу [31]). Сегодня это направление теории позволяет описывать практически все случаи, реализуемые на практике. Эти уравнения учитывают эффекты корреляции взаимодействующих компонентов, что необходимо для согласования описания кинетики скоростей реакций и равновесия внутри переходной области границы раздела твердое тело – мобильная фаза.

В работах [33–35] обсуждались условия упрощенного описания шероховатой поверхности при быстрой закалке расплава и в ходе флуктуационного изменения малого участка системы. В работе [33] была изложена модель для теоретического описания структуры шероховатой поверх-

ности капли, чтобы учесть ее адсорбционные свойства с целью улучшения понимания процесса полислоистой адсорбции молекул газовой фазы на аэрозолях и сформулировать правила для нахождения корреляции между поверхностной структурой малого твердого тела и его адсорбционными характеристиками. Построенная микроскопическая модель границы раздела фаз позволяет найти все адсорбционные центры поверхности и исследовать степень их заполнения в зависимости от температуры и внешнего давления адсорбирующегося газа. Молекулярная теория была построена на базе МРГ в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц [31, 32]. Ранее без явного выделения шероховатой природы поверхности теория адсорбционных и каталитических процессов была разработана в [36] и позволяла одновременно учитывать неоднородность поверхности и латеральные взаимодействия.

В отличие от старых подходов, изложенных в работах [23–25] и ориентированных на один-два монослоя в переходной области, подход описанный в [33–35], позволяет рассматривать неограниченное число монослоев. В случае равновесной адсорбции наличие адсорбата вызывает перестройку приповерхностных слоев твердого тела и промежуточная область представляет собой смесь из общего числа компонентов исходного вещества А и адсорбированного газа (адсорбата В). Очевидно, что при низких температурах естественная шероховатость фазы невелика и ограничена малым числом монослоев, тогда как при увеличении температуры растет и число слоев переходной области. Важную роль играет фактор энергии связи между адсорбатом и адсорбентом: при их сопоставимости в случае хемосорбции адсорбция может существенно изменять состояние поверхности.

Целью настоящей работы является анализ энергетических характеристик шероховатых поверхностей с учетом влияния адсорбции и эффектов колебаний атомов адсорбента и адсорбата, а также анализ этих изменений вследствие влияния температуры и адсорбции. Модель ориентирована на широкий круг процессов, связанных с физической адсорбцией и хемосорбцией. Для простоты теория излагается на примере учета латерального взаимодействия между ближайшими компонентами системы в рамках модели решеточного газа.

В работе использован изложенный в работах [33–35] подход для описания шероховатых поверхностей, который включает в себя два этапа. На первом этапе рассчитывается концентрационный профиль переходной области капля–пар, а на втором этапе на основе этого профиля находят локальные доли свободных узлов и их пар и рассчитывается шероховатая структура поверхности быстрозамороженной капли, перешедшей в твердое состояние. Параметрами модели являются температура исходной капли перед заморажива-

нием и параметры латерального взаимодействия между атомами капли. Информация о свободных узлах внутри переходной области позволяет выявить центры адсорбции и оценить емкость монослоя по сравнению с емкостью общего пространства переходной области.

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Молекулярная модель основана на модели решеточного газа [31, 32]. Объем системы разбивается на отдельные элементарные ячейки с длиной стороны λ , равной диаметру молекулы, и объемом v_0 . Обсуждается граница раздела жидкость – пар для капли радиусом R . Ячейки внутри границы объединяются в сферические монослои с номером q , отсчитываемым от крайнего монослоя жидкости, в которых они характеризуются числом связей с ближайшими соседями $z_{qp}(R)$ из монослоя p как функцией от радиуса R кривизны границы раздела фаз [33–35]. Плоским границам отвечают бесконечно большие значения радиуса кривизны. Обозначим в переходной области границы через θ_q^A локальные плотности частиц адсорбента А и через θ_q^B локальные плотности молекул адсорбата В.

В равновесном состоянии шероховатой поверхности эти локальные плотности получаются из решения следующей системы уравнений при заданной температуре T :

$$\alpha_q^i P^i = \theta_q^i \Lambda_q^i / \theta_q^s, \quad \Lambda_q^i = \prod_{p=q-1}^{q+1} \left[\sum_{j=1}^s t_{qp}^{ij} \exp\{\beta \varepsilon^{ij}\} \right]^{z_{qp}(R)}, \quad (1)$$

где $\beta = 1/R_B T$, R_B – газовая постоянная, P^i – давление компонента i , t_{qp}^{ij} – условная вероятность нахождения молекул i и j , ($1 \leq i, j \leq s$), в слоях q и p ; ε^{ij} – энергия взаимодействия частиц i и j , описываемая потенциальной функцией Леннарда-Джонса. Для сферических монослоев структурные средние числа $z_{qp \pm 1}(R)$ для искривленной решетки внутри переходной области границы определены в [33–35].

Если рассматривается неравновесное состояние поверхности адсорбента, когда она в процессе адсорбции не успевает перестроиться, тогда отдельно рассчитывается профиль адсорбента А в отсутствие адсорбата В по уравнениям (1) и через профиль плотностей θ_q^A и условные вероятности t_{qp}^{AA} описывается структура переходной области капли адсорбента [33] с помощью функций вероятности $\Theta_q^V(\{m_{qp}\})$ и $\Theta_{qh}^{VV}(\{m\})$ кластеров соответственно с одним центральным узлом из монослоя q и числами частиц А, m_{qp} , в его окружении из мо-

нослоев p и двумя центральными узлами из моно-слоев q и h и числами частиц A , m_{qp} и m_{hk} , в его окружении из монослоев p и k .

В “замороженной” переходной области твердого тела A рассчитывается профиль плотности адсорбата B , $\theta_q^B(\{m_{qp}\})$, по модифицированному уравнению, в котором в знаменателе учитывается локальный потенциал поля Q_q адсорбента в константе Генри:

$$a_0 P^B = \frac{\theta_q^B(\{m_{qp}\}) \prod_h \left[\sum_{\{m_{hk}\}} d_{qh}(\{m\}) S_{qh}(\{m\}) \right]^{z_{qh}-m_{qh}}}{1 - \theta_q^B(\{m_{qp}\}) \exp\{\beta Q_q(\{m_{qp}\})\}}, \quad (1a)$$

где

$$Q_q(\{m_{qp}\}) = \varepsilon^{BA} \sum_{p=q-1}^{q+1} m_{qp}, \quad S_{qh}(\{m\}) = 1 + t_{qh}(\{m\}) x^{BB}, \quad x^{BB} = \exp\{-\beta \varepsilon^{BB}\} - 1,$$

$t_{qh}(\{m\})$ – условная вероятность нахождения молекулы B в ячейках заданного типа, $d_{qh}(\{m\}) = \Theta_{qh}^{VV}(\{m\}) / \sum_{\{m_{nk}\}} \Theta_{qh}^{VV}(\{m\})$.

Уравнения для парных функций распределения в квазихимическом приближении записываются в виде

$$\hat{\theta}_{qp}^{ij} \hat{\theta}_{qp}^{kl} = \hat{\theta}_{qp}^{il} \hat{\theta}_{qp}^{kj}, \quad \hat{\theta}_{qp}^{kj}(r) = \theta_{qp}^{kj} \exp(-\beta \varepsilon^{kj}). \quad (2)$$

Нормировочные соотношения для парных функций компонентов имеют вид $\sum_{i=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_p^i$ и $\sum_{j=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i$, а для унарных функций $\sum_{i=1}^s \theta_q^i = 1$.

Решение уравнений (1) и (2) для концентрационного профиля позволяет рассчитать все термодинамические характеристики системы. Эффект колебаний учитывался для хемосорбции через температурный вклад в энергию взаимодействия:

$$(\varepsilon^{ij})^* = \varepsilon^{ij} (1 - u_T k_B T / \varepsilon^{ij}), \quad \text{где } k_B \text{ – константа Больцмана [37–39].}$$

Избыточная свободная энергия поверхности $F_b = U_b - TS_b$, где U_b – внутренняя энергия, S_b – энтропия, определяется через концентрационный профиль как

$$F_b = \sum_{1 \leq q \leq \rho_e} f_q (F_1 - F_q) / f_{\rho_e} + \sum_{\rho_e < q \leq \infty} f_q (F_\infty - F_q) / f_{\rho_e}; \quad (3)$$

здесь f_q – нормированная доля узлов монослоя q в переходной области $1 < q < \infty$ [32], $F_q = U_q - TS_q$ – локальная свободная энергия в слое q ,

$$U_q = \sum_{p=2}^{\infty-1} \frac{z_{qp}}{1 + \Delta_{qp}} \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{j=1}^{s-1} \varepsilon^{ij} \theta_{qp}^{ij}, \quad (4)$$

$$S_q = k_B \left\{ \sum_{i=1}^s \theta_q^i \ln \theta_q^i + \sum_{p=2}^{\infty-1} \frac{z_{qp}}{1 + \Delta_{qp}} \times \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s (\theta_{qp}^{ij} \ln \theta_{qp}^{ij} - \theta_q^i \theta_p^j \ln \theta_q^i \theta_p^j) \right\}, \quad (5)$$

Δ_{qp} – символ Кронекера, ∞ – ширина переходной области плюс по одному монослою от каждой из сосуществующих фаз.

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз определяется через концентрационный профиль молекул (или плотность вакансий) [20, 21, 33], т.е.

$$\sigma = \frac{1}{\lambda^2} \left[\sum_{1 \leq q \leq \rho_e} f_q (\pi_1 - \pi_q) + \sum_{\rho_e < q \leq \infty} f_q (\pi_\infty - \pi_q) \right], \quad (6)$$

где π_1 , π_∞ , π_q – внутренние давления жидкости и пара и локальное среднее давление в монослое q , соответственно:

$$\beta \pi_q v_0 = -\ln \theta_q^V - \sum_p z_{qp} \ln (\theta_{qp}^{VV} / (\theta_q^V \theta_p^V)) / 2,$$

ρ_e – координата положения разделяющей поверхности ($2 \leq \rho_e \leq (\infty - 1)$), определяемая через материальный баланс как эквимолекулярная

$$\sum_{q=1}^{\rho_e} \sum_{i=1}^{s-1} f_q (\theta_1^i - \theta_q^i) = \sum_{q=\rho_e+1}^{\infty} \sum_{i=1}^{s-1} f_q (\theta_q^i - \theta_\infty^i). \quad (7)$$

Все неравновесные аналоги равновесных функций определяются выражениями (3)–(7) через унарные и парные функции распределения по текущим значениям θ_q^i и θ_{qp}^{ij} , которые не описываются уравнениями (2) (они находятся из решения кинетических уравнений или из их аппроксимаций), но удовлетворяют условиям нормировок.

ПАРАМЕТРЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

Проведенные модельные расчеты иллюстрируют основные особенности свободной энергии шероховатых поверхностей вещества A вблизи температуры плавления для случая физической адсорбции и для хемосорбции газа B . (Рассматриваемые системы моделируют широкий круг систем от инертных кристаллов, на поверхности которых происходит адсорбция инертных газов или низкомолекулярных веществ типа CH_4 , до металлов при адсорбции молекул CO и т.д.) Поверхность твердого тела моделируется для простоты изотропной решеткой в переходной области между сосуществующими фазами с малой шириной ∞ переходной области: $(\infty - 2) = 3$. (Для более реальной модели поверхности твердого тела нужен учет присутствия других граней твердого тела.)

При физической адсорбции степень заполнения поверхности изменяется в широких пределах.

Для хемосорбции область изменения заполнения ограничена монослоем. Это отвечает обычным представлениям о ненасыщаемости связей для неспецифической физической адсорбции и специфичности связей при хемосорбции.

Напомним [31, 32], что взаимное отталкивание хемосорбированных частиц описывается отрицательными параметрами латерального взаимодействия, а притяжение физически адсорбированных частиц — положительными. За основу энергетических соотношений выбрана величина ϵ^{AA} энергии взаимодействия компонентов адсорбента А. Для физической адсорбции были заданы $\epsilon^{AB} = 0.015\epsilon^{AA}$, $\epsilon^{BB} = 0.14\epsilon^{AB}$ и для химической адсорбции — $\epsilon^{AB} = 0.15\epsilon^{AA}$, $\epsilon^{BB} = -0.33\epsilon^{AB}$. Величина ϵ^{AA} в обоих случаях адсорбции условно выбрана равной единице — это относит рассчитанные результаты к системам разного типа и дает относительные корреляции между ними. Учет колебаний проводился при значении параметра $u_T = 0.1$.

В рассматриваемой задаче исследуется равновесное состояние переходной области твердого тела А при адсорбции в ней адсорбата В с учетом перераспределения частиц А под влиянием адсорбции частиц В. Рисунок 1 иллюстрирует типовые профили плотности вещества А до процесса адсорбции и энергии связи адсорбата с адсорбционными центрами в разных монослоях, обсуждаемые ниже.

На рис. 1а кривая 1 показывает профиль плотности θ_q^A вещества А по монослоям q в переходной области в равновесном состоянии вблизи температуры плавления, а кривая 1 на рис. 1б показывает, как изменяется потенциальное поле Q_q , создаваемое частицами А в свободных ячейках монослоев $1 < q \leq \infty$ переходной области в отсутствие адсорбата В (монослой $q = 1$ представляет собой часть объемной фазы, в который не проникает адсорбат В, поэтому характеристика Q_q для него отсутствует). Величина Q_q нормирована на ϵ^{AB} .

Также рассматриваются три типа неравновесных состояний твердого тела А в переходной области, когда его поверхность была закалена перед адсорбцией В и не изменяется в процессе адсорбции:

1) после закалки сохранились равновесные профили плотности θ_q^A и Q_q , полученные до начала адсорбции. Данному типу неравновесного состояния отвечают те же кривые 1 рис. 1а и б, что и равновесному состоянию. Участки кривых 1 слабо изменяются во внутренних слоях, кроме скачка плотности между монослоями 3 и 4;

2) задается фиксированный профиль плотности (кривая 2 на рис. 1а) по линейному закону, а профиль Q_q остается тем же, что и в равновесном состоянии в отсутствие адсорбата (кривая 1 рис. 1б). Данное распределение плотности сильно отличается от профиля первого типа, что демонстрирует сильное

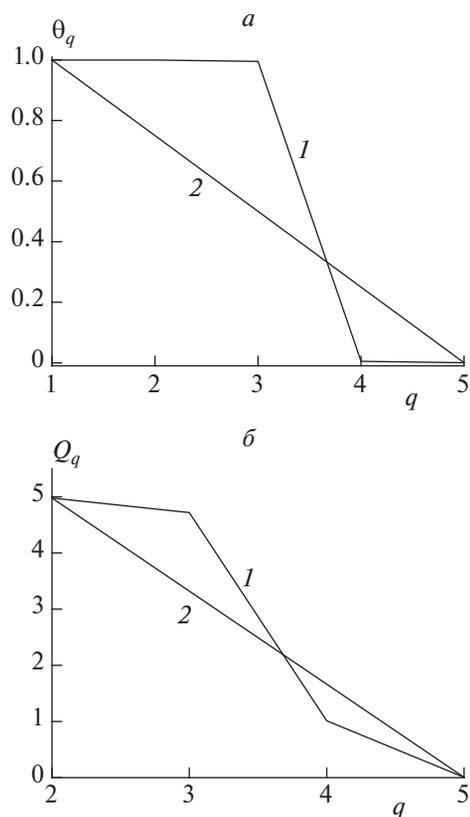


Рис. 1. Профили плотности А θ_q (а) и величин потенциала поля Q_q (б) внутри переходной области конденсированного вещества А.

отличие плотности при неравновесном распределении компонентов в переходной области;

3) задается фиксированный профиль Q_q (кривая 2 на рис. 1б) по линейному закону, а концентрационный профиль θ_q^A остается тем же, что и в равновесном состоянии в отсутствие адсорбата. Эти данные моделируют сильное косвенное влияние соседей внутри переходной области адсорбента через решетку твердого тела на энергию связи адсорбции либо могут отражать сильно деформированное состояние переходной области, меняющее локальные энергии связи с адсорбатом.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

На рис. 2 показана температурная зависимость поверхностной свободной энергии в переходной области (без адсорбции) с энтропийным, F (кривые 1, 2 и 5), и без энтропийного, U (3, 4 и 6), вкладов, нормированной на величину F_A для чистого вещества А вблизи точки плавления (самая крайняя точка справа на кривой 1). По оси абсцисс отложена фиксированная энергия межмолекулярного взаимодействия А, ϵ_{AA} , нормированная на константу Больцмана k_B и варьируемую величину темпера-

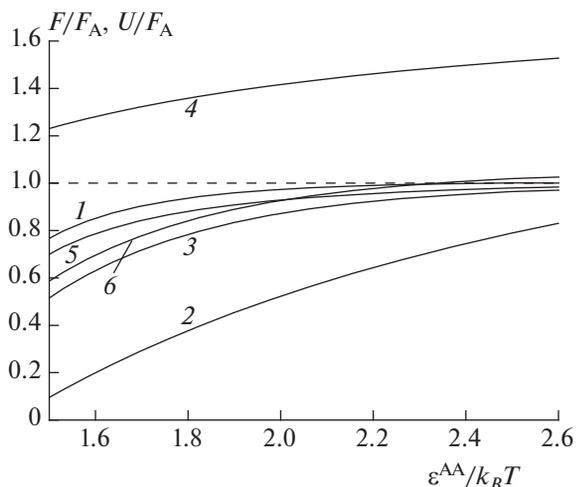


Рис. 2. Температурная зависимость избыточной свободной (кривые 1 (равновесная) и 2, 5 (неравновесные)) и поверхностной (кривые 3 (равновесная) и 4, 6 (неравновесные)) энергий на границе раздела фаз.

туры T . Кривые 1 и 3 описывают равновесные значения F_b и U_b , соответственно, отвечающие равновесным профилям для заданной температуры T (например, кривая 1 на рис. 1а при $\varepsilon^{AA}/k_B T = 2.6$). Кривые 2, 5 и 4, 6 описывают соответственно неравновесные значения F_{ne} и U_{ne} : кривые 2 и 4 отвечают неравновесным профилям 2-го типа (исходные профили 1-го и 3-го типов относятся только к наличию в переходной области адсорбата) для заданной температуры T (например, кривая 2 на рис. 1а при $\varepsilon^{AA}/k_B T = 2.6$), а кривые 5 и 6 – неравновесному концентрационному профилю с малыми изменениями (до $\sim 10\%$) по сравнению с равновесным профилем 1 на рис. 1а.

Рисунок 2 показывает, что с увеличением температуры поверхностная свободная энергия монотонно убывает, аналогичным образом ведут себя равновесная поверхностная энергия и неравновесные аналоги этих энергий. Для равновесного профиля характеристики F_b и U_b (кривые 1 и 3) во всем рассматриваемом температурном диапазоне изменились на 20 и 25% соответственно. При переходе к неравновесным профилям кривая для F от положения равновесных значений (кривая 1) убывает сначала до уровня кривой 5, а затем – до кривой 2, а кривая для U растет по сравнению с равновесным профилем 3 до кривой 6, а затем – до 4: получаем, что $F_{ne} < F_b$ и $U_{ne} > U_b$. При этом характеристики F_{ne} и U_{ne} (кривые 2 и 4) в рассматриваемом температурном диапазоне изменились соответственно на 85 и 20% по сравнению с F_b и U_b (1 и 3).

Приведенные кривые показывают, что при низких температурах имеется достаточно строгая корреляция между F_b и U_b , которая увеличивается

с ростом температуры вследствие увеличения энтропийного вклада. Использование сильного неравновесного профиля плотности приводит к резкому различию между F_{ne} (кривая 2) и F_b (кривая 1), которое в несколько раз превышает различия между кривыми 1 и 3. Этот эффект показывает практическую невозможность реализации линейного профиля вещества твердого тела на границе твердое – пар. Если же использовать малые изменения (до $\sim 10\%$) концентрационного профиля от равновесного профиля 1 на рис. 1а, то имеем заметно меньшие различия кривых 1 и 5. Большие различия получаются между F_b (кривая 1) и U_{ne} (кривая 4) – сдвиг в противоположную сторону по сравнению с равновесной функцией U_b (кривая 3). Это указывает на то, что понятие “поверхностная” энергия для неравновесных систем может сильно отличаться от строго термодинамических характеристик.

На рис. 3 и 4 продемонстрировано влияние изменения давления адсорбтива на обсуждаемые энергетические характеристики при варьировании давления газа. Для них добавляются 1-й и 3-й способы формирования неравновесного состояния твердого тела.

На рис. 3 показаны изотермические зависимости от давления газа B , P^B , нормированного на насыщенное давление P_s^B , поверхностной свободной энергии в переходной области с энтропийным, F (кривые 1–4, 9), и без энтропийного, U (кривые 5–8, 10), вкладов, нормированные на величину F_A для чистого вещества (в отсутствие адсорбата B), при $\varepsilon^{AA}/k_B T = 2.6$ для случаев физической адсорбции (рис. 3а) и хемосорбции (рис. 3б). Кривые 1, 5, 9 и 10 относятся к случаю равновесного состояния A с B , F_b и U_b ; кривые 2, 3, 4 и 6, 7, 8 – величины F_{ne} и U_{ne} неравновесного состояния 1-, 2- и 3-го типов соответственно. Кривые 1–8 построены без учета колебательных вкладов, а для кривых 9, 10 эффект колебания учтен. Кривые на рис. 3а построены вплоть до значения давления P^B , равного насыщенному давлению P_s^B , а на рис. 3б – до момента заполнения монослоя на поверхности адсорбента при хемосорбции.

Из рис. 3а при физической адсорбции следует, что поверхностные равновесные энергии F_b и U_b (кривые 1 и 5) и неравновесные аналоги энергии F_{ne} и U_{ne} для состояний 1-го (2 и 6) и 3-го (4 и 8) типов убывают с ростом давления P^B , а поверхностные неравновесные аналоги энергии F_{ne} и U_{ne} для неравновесного состояния 2-го типа (3 и 7) растут. Таким образом, рост величины адсорбции в переходной области может как увеличивать, так и уменьшать свободную энергию в переходной области в зависимости от типа шероховатости на поверхности адсорбента. Кривые 2, 4 и 6, 8, относящиеся к неравновесию 1-го и 3-го типов, при $P^B = 0$ (в отсутствие адсорбции) совпадают с соот-

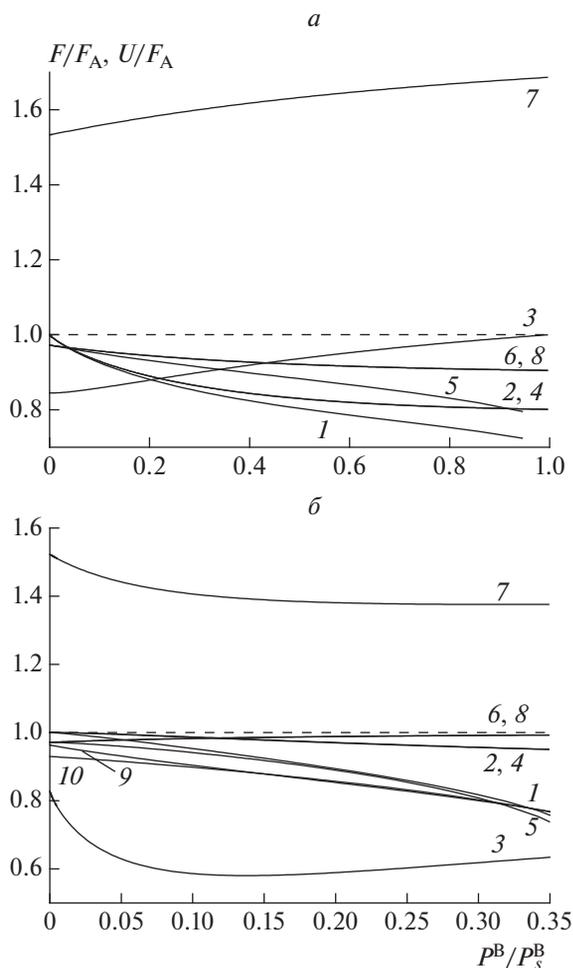


Рис. 3. Изотермические зависимости избыточных по сравнению с фазами свободной и поверхностной энергий в переходной области от давления P^B при физической адсорбции (а) и хемосорбции (б); пояснения см. в тексте.

ветствующими кривыми 1 и 5 для равновесного состояния, так как данные типы неравновесного состояния могут быть выделены только при наличии адсорбата. С ростом P^B данные кривые для неравновесного состояния все больше отклоняются от кривых для равновесного состояния. Кривые 2, 4 и 6, 8 совпадают на рис. 3а. Это связано с тем, что данные неоднородные состояния отличаются друг от друга только распределением потенциала поля адцентров Q_q по монослоям q переходной области, что в особенности для физической адсорбции, когда энергия взаимодействия ϵ^{AB} адсорбат–адсорбент мала, слабо изменяет состояние переходной области при адсорбции. Согласно рис. 3а оказываются более важными молекулярные распределения вещества А в переходной области: кривые 3 и 7, описывающие 2-й тип неравновесия, сильно отклоняются от кривых 2 и 6, описывающих 1-й тип неравновесной поверхности.

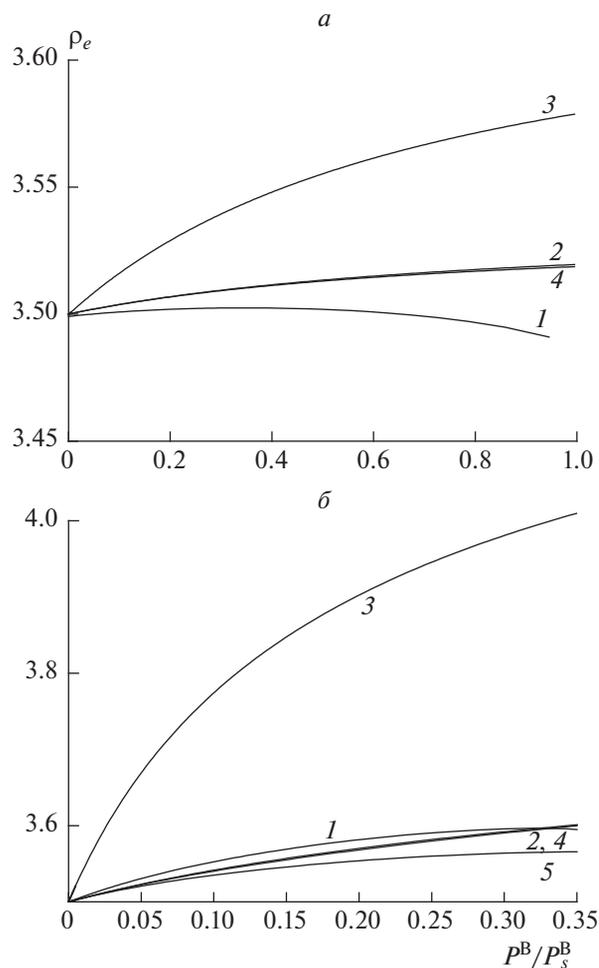


Рис. 4. Изотермические зависимости положения реперной поверхности в переходной области от давления P^B при физической адсорбции (а) и хемосорбции (б); пояснения см. в тексте.

Согласно рис. 3б при хемосорбции значения поверхностных равновесных энергий F_b и U_b для всех кривых, кроме кривой 3, убывают, в то время как кривая 3 (F_{ne} по 2-му типу неравновесности) изменяется с образованием минимума. Таким образом, наклон кривых зависимостей поверхностных энергий от давления P^B влияет также вид адсорбции: физическая или химическая. Учет эффектов колебаний при хемосорбции привел к уменьшению свободной и поверхностной энергий. Рисунок 3 показал, что в процессе адсорбции свободная и внутренняя энергии границы раздела фаз могут как увеличиваться, так и убывать в зависимости от вида адсорбции (физическая или химическая) и характера шероховатости поверхности адсорбента (равновесный или неравновесный).

На рис. 4 показаны изотермические зависимости от давления газа В, P^B , нормированного на

насыщенное давление P_s^B , положения эквимолекулярной поверхности ρ_e при $\varepsilon^{AA}/k_B T = 2.6$ для случаев физической адсорбции (рис. 4а) и хемосорбции (рис. 4б). Кривые 1 и 5 относятся к случаю равновесного состояния А с В, кривые 2, 3 и 4 – неравновесного состояния 1-, 2- и 3-го типов соответственно. Кривые на рис. 3а построены вплоть до значения давления P^B , равного насыщенному давлению P_s^B , а на рис. 3б – до момента заполнения монослоя на поверхности адсорбента при хемосорбции. Кривые 1–4 построены без учета колебательных вкладов, а для кривой 5 эффект колебания учтен. Область определения графиков на рис. 4а и б выбрана по тому же принципу, что и на рис. 3а и б.

Согласно рис. 4 эквимолекулярная поверхность смещается в переходной области в пределах одного монослоя с изменением давления в выбранных диапазонах P^B . Кривые на рис. 4 демонстрируют те же закономерности, что и на рис. 3, так как положение реперной поверхности зависит от молекулярных распределений в переходной области и определяет, относительно какой объемной фазы считается вклад монослоя переходной области в общую величину избыточной энергии на поверхности раздела фаз. Например, кривые 2 и 4 на рис. 4а и б совпадают, из чего следует, что изменение в распределении величин Q_q по монослоям практически не изменили молекулярные распределения в переходной области относительно центра переходной области, так как новый профиль Q_q (кривая 2 на рис. 1б) был выбран ассиметричным подобно исходному (кривая 1 на рис. 1б). Учет эффектов колебаний при хемосорбции “сдвинул” реперную поверхность ближе к твердому телу. Рисунок 4 показал, что в процессе адсорбции эквимолекулярная поверхность в переходной области с рассмотренными примерами неравновесных молекулярных распределений смещается ближе к газу, а направление смещения эквимолекулярной поверхности в переходной области с равновесными молекулярными распределениями зависит от вида адсорбции.

ФЛУКТУАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЯВЛЕНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ

Допустим, что идет процесс нагрева кристалла и по мере увеличения температуры поверхность становится шероховатой. Если описывать этот процесс кинетическими уравнениям в распределенной модели [31, 32], то можно проследить все стадии формирования дефектности структуры: насыщение объема вакансиями и появление на поверхности автоадсорбированных атомов, которые в силу усиления степени теплового движения приводят к шероховатости поверхности. Здесь мы

имеем начальное неравновесное состояние исходной плоской границы и равновесное состояние шероховатой границы в конце процесса.

Этот же процесс можно также оценить как флуктуационный переход к шероховатой поверхности от первоначально плоской границы раздела фаз по аналогии с двумерными фазовыми переходами на подложке граней кристаллов, как это было сформулировано в первоначальных работах [23–25]. Естественно, что двумерный фазовый переход реализуется в поле подложки, стабилизирующей вещество, и вещество может находиться в двух двумерных фазах. Двумерный фазовый переход без внешнего поля невозможен [40]. С другой стороны, переходная область твердое тело – пар/жидкость не является автономной фазой, и в ней двумерные переходы реализуются только в результате стабилизации от внешнего воздействия. В данной ситуации имеется сложная геометрия и для нее приходится вводить аппроксимации.

По сути дела к неоднородности профиля плотности по нормали к поверхности, рассмотренной выше, в данной ситуации должен добавиться профиль плотности твердого тела вдоль поверхности, если подложка однородна. В целом, имеется одновременное сочетание обоих факторов, поэтому необходимо переходить к двумерной постановке задачи для распределения компонентов системы, допускающей неоднородность как по нормали к плоскости границы, так и вдоль нее. Данная задача является полислоистой с неоднородными распределениями плотности по двум направлениям, которые описываются двумерной функцией $\{\theta_{q,m}\}$, где фигурные скобки обозначают множество величин локальных плотностей $\theta_{q,m}$ с двумя индексами – номера вдоль нормали $2 \leq q \leq (\varepsilon_s - 1)$, $1 \leq m \leq \varepsilon_s$, где ε_s – ширина переходной области вдоль линии раздела (аналог двумерной переходной области для плоской двумерной капли).

Более точное описание процесса перехода к шероховатой поверхности от исходной плоской границы требует учета размерных эффектов, что связано с рассмотрением искривленной “линейной” границы раздела. Данная граница, также будучи полислоистой, требует обобщения ранее введенных функций связей $z_{qp}(R_s)$ между числами узлов в разных монослоях с учетом их искривления: R_s – радиус искривления в плоскости поверхности, т.е. символы “ q ” и “ p ” определяются двумерными наборами координат узлов $q = (q_1, m_1)$, $p = (q_2, m_2)$, где q_1 и q_2 нумеруют узлы по нормали, а m_1 и m_2 – по горизонтали в предположении, что выделенная область флуктуационной фазы является (для простоты) сферической. Условно можно считать, что рассматриваемая область имеет форму “шайбы”, плотность которой неоднородна по высоте. Положение плоскости раздела фаз по высоте определяется условиями равенства ве-

щества до и после флуктуационного перехода, так как процесс не должен сопровождаться переносом вещества из соседних областей. Положение разделяющей полислоистой круговой “линии” должно определяться из условия, аналогичного эквимолекулярной линии раздела в монослойной двумерной системе.

Для расчета свойств переходной области необходимо ввести двумерные граничные условия. Их задание определяет внутренние состояния области при заданных условиях равенства химического потенциала слоев с близлежащими границами. Так как две фазы вокруг границы в общем случае не являются сосуществующими фазами, но каждая из них влияет на плотности близлежащих слоев. Такая ситуация полностью соответствует молекулярной теории с разными фазами [15–21], которая раньше относилась к метастабильным каплям Кельвина, однако имеется принципиальное отличие от классической термодинамической трактовки. Здесь разность химических потенциалов $\Delta\mu$ порождается генезисом исходного кристалла и его переходом к шероховатой границе. Для такого перепада химического потенциала, естественно, в системе будет и перепад давления ΔP , так как химические потенциалы связаны локальными уравнениями состояния с локальными давлениями P . В термодинамике, наоборот, задание перепада давления ΔP и последующее постулирование равенства химического потенциала приводило к другим связям (к уравнению Лапласа) между локальными плотностями и локальными давлениями. То есть здесь мы имеем одновременное изменение в двух контактирующих областях перепадов $\Delta\mu$ и ΔP , однозначно связанных между собой. Процедура определения положения разделяющей поверхности в такой ситуации аналогична поиску эквимолекулярной разделяющей поверхности в однокомпонентной системе. Она подробно описана в работах [41–43].

В рассматриваемой задаче вероятность образования шероховатой поверхности, ω , определяется выражением [40, 44]

$$\omega = k \exp(-F_{min}/T_0), \quad (8)$$

где k – константа скорости процесса и F_{min} – энергия образования зародыша, равная $F_{min} = F(2) - F(1)$ в исходном, плоском $F(1)$, и конечном, шероховатом, $F(2)$, состояниях изучаемой системы. Величина T_0 в выражении (8) отвечает температуре метастабильной среды.

Согласно методике [44], вероятность образования указанной флуктуации можно рассчитывать двумя путями: через найденные функции распределения или геометрические параметры рассматриваемой области. В первом случае будем использовать указанные выше формулы для равновесных термодинамических функций и их неравновесных аналогов. Это путь по-узельного

подбора области появления нового образования. Второй путь – определение этой же области через геометрические характеристики области – более грубый, но более простой в отношении расчетов.

Во втором случае, флуктуация образована из множества узлов $G_q(x_j)$ типа q , где величины $G_q(x_j)$ выражаются через геометрические размеры x_j флуктуационной области, которая, в свою очередь, выражается через функции распределения F_q узлов разного типа в сечении рассматриваемой области и множества величин, характеризующих общую ширину границы раздела двух участков твердого тела. Здесь индекс узла “ q ” пробегает всю флуктуационную область.

Тогда вероятность образования рассматриваемого типа флуктуации для области $G_q(x_j)$ будет пропорциональна следующему выражению:

$$\omega(x_j) \sim \prod_{q=1}^t \theta_q^{G_q(x_j)} \prod_{p=1}^t \xi_{qp}^{z_{qp}/2},$$

где t – число узлов разного типа; $\xi_{qp} = \theta_{qp}/(\theta_q \theta_p)$ – корреляционная функция, описывающая коррелированное распределение ближайших молекул в узлах типа p относительно молекул в узлах типа q ; z_{qp} – число соседних узлов типа p относительно узла типа q ; $\sum_{q=1}^t z_{qp} = z$; вклад корреляционных функций для пар qp относится только к внутренним связям для множества узлов $G_q(x_j)$.

Полная модель предполагает поиск двумерного распределения плотности частиц твердого тела A и адсорбированного газа B . Однако главное свойство микроскопического описания системы с помощью формулы (8) может быть продемонстрировано на двух предельных подсистемах: флуктуационное образование равновесной капли адсорбата на плоской поверхности адсорбента и флуктуационное образование шероховатой поверхности твердого тела из метастабильной плоской границы в отсутствие адсорбата.

В данной модели энергия активации процесса формирования двумерного круглого участка адсорбата или переход плоского твердого тела в состояние с шероховатой поверхностью выражается как $F_{min} = \sigma(R_s)A(R_s)$, где $\sigma(R_s)$ – поверхностное натяжение на плоской границе нового участка шероховатой поверхности, зависящее от радиуса двумерной области R_s . Его уменьшение приводит к снижению F_{min} как за счет уменьшения площади раздела нового образования, $A(R_s)$, так и за счет размерного уменьшения величины $\sigma(R_s)$ [42, 43, 45]. Уменьшение поверхностного натяжения увеличивает величину $\omega(x_j)$. С другой стороны снижение температуры приводит к уменьшению величины $\omega(x_j)$.

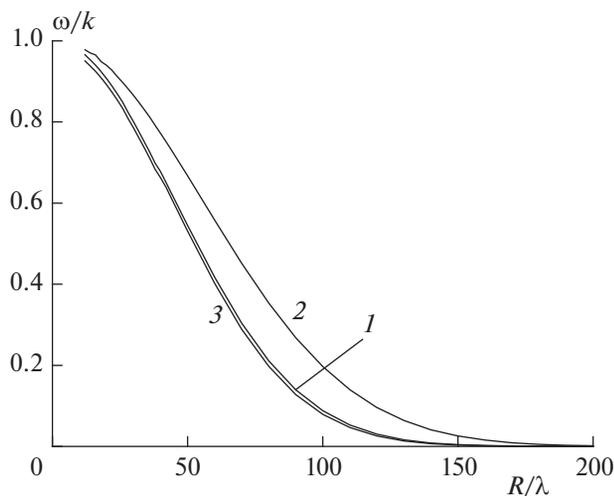


Рис. 5. Размерная зависимость флуктуации вероятности появления новой фазы (пояснения см. в тексте).

На рис. 5 на примере кривых 1 и 2 показано, как с изменением радиуса R капли адсорбата В (величина R нормирована на межмолекулярное расстояние λ) на плоской поверхности адсорбента А изменяется вероятность появления двумерной фазы В данного размера при двух температурах $T/T_{cr}^B = 0.75$ (кривая 1) и 0.82 (кривая 2), где T_{cr}^B — критическая температура В. А на примере кривой 3 показано, как с изменением радиуса R шероховатости адсорбента А (в отсутствие адсорбции) вдоль монослоя изменяется вероятность появления фазы А в переходной области при $\alpha = 5$.

Рисунок 5 показывает, что вероятность образования новой фазы убывает с ростом размера R зародыша (кривые 1–3 имеют отрицательный наклон). Увеличение температуры (кривые 1 и 2) повышает вероятность образования зародыша адсорбата В. Вероятность формирования шероховатого участка А на плоской поверхности велика и слабо изменяется с радиусом R шероховатости вдоль монослоя по сравнению с вероятностью образования фазы В. Этот эффект связан с тем, что формула (8) рассматривается в нормированном виде: ω/k . Вся особенность энергетических взаимодействий отражается в константе скорости k , а данное отношение в основном отражает размерную зависимость процесса формирования зародыша.

Качественный результат молекулярного описания зарождения шероховатой поверхности состоит в наличии скачка в значении радиуса зародыша, начиная с которого новое образование становится устойчивым. Здесь это величина, равная $R_0/\lambda = 10$. Данный результат согласуется с такими же полученными ранее значениями $R_0/\lambda \sim 10$ для

формирования равновесной фазы в объеме и на плоской поверхности монослоя адсорбата [42, 43, 45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализированы энергетические характеристики шероховатых поверхностей однокомпонентных кристаллов без учета и с учетом влияния адсорбции. Подход предложен для расчета изотерм адсорбции на реальных поверхностях. Разработанная ранее атомистическая модель шероховатой поверхности твердого тела [33–35] позволяет исследовать широкий круг поверхностных систем с физической и химической адсорбцией. Модель позволяет также аппроксимировать равновесные состояния шероховатых границ и неравновесные замороженные состояния твердого тела с разной предысторией формирования границ в ходе адсорбции при условии связи парных функций распределений с унарными, близкой к равновесной (в противном случае связь парных и унарных функций должна описываться кинетическими уравнениями).

Модель описывает широкий круг изменения термодинамических и деформационных параметров состояний систем. Получено, что зависимости свободной и внутренней энергий от давления P^B , их наклон, скорость изменения величин F и U определяются одновременно как видом адсорбции (физическая или химическая), так и типом шероховатости на поверхности адсорбента. В общем случае необходимо учитывать эффекты колебаний атомов адсорбента и адсорбата.

Сформулирован подход для построения оценок вероятности флуктуационных изменений границы раздела плоской грани кристалла с переходом в шероховатое состояние. Данный подход может быть применен к широкому кругу полислоистых систем на границах раздела любых фаз, в том числе и для малых наночастиц и их равновесных и неравновесных состояний.

Результаты работы показывают, что если ограничиваться малыми изменениями состояний поверхности по сравнению с его равновесным состоянием, то традиционное определение “поверхностной” энергии позволяет ориентироваться на получение разумных корреляций в ходе адсорбции. Приведенные примеры с большими неравновесными отклонениями состояний поверхности наглядно демонстрируют, что в этих случаях требуется детальный анализ характера распределения компонентов в переходной области и их влияния на адсорбционные характеристики (локальные константы Генри). В таких ситуациях более предпочтительным, чем традиционное использование поверхностной энергии, является использование неравновесных аналогов термодинамических потенциалов.

Полученные результаты позволяют обратить внимание на традиционные представления в области катализа и близких областях, где считается, что в процессе катализа состояние самого катализатора не изменяется, тогда как могут оказаться неучтенными энергетические характеристики поверхности катализатора и их изменение в процессах адсорбции–десорбции реагентов и конечных продуктов.

Полученные корреляции позволяют оценить влияние адсорбции на изменение шероховатости твердого тела (адсорбента, катализатора, мембраны) и на энергетические характеристики системы, которые можно использовать для разных поверхностных процессов: каталитических, роста и растворения граней кристаллов (новой фазы) и т.д. Модель может быть обобщена на случай многокомпонентных сплавов и соединений, а также смесей адсорбатов.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогинский С.З.* Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948.
2. *Треннелл Б.* Хемосорбция. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
3. *Киперман С.Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964.
4. *Волькенштейн Ф.Ф.* Физикохимия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973.
5. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. Пер. с фр. / Под ред. Болдырева В.В. М.: Мир, 1972.
6. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции: Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980.
7. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. Пер. с фр. / Под ред. Болдырева В.В. М.: Мир, 1976.
8. *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978.
9. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. Пер. с англ. / Под ред. Волькенштейна Ф.Ф. М.: Мир, 1980.
10. *Roberts M.W., McKee C.S.* Chemistry of the metal-gas interface. Oxford: Clarendon Press, 1978.
11. *Somorjai G.A.* Chemistry in two- dimension surface. N.Y., Ithaca: Cornell Univ. Press, 1981.
12. *Крылов О.В., Шуб Б.Р.* Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990.
13. *Лодиз Р., Паркер Р.* Рост монокристаллов. Пер. с англ. / Под ред. Чернова А.А., Лобачева А.Н. М.: Мир, 1974.
14. *Бенсон Г., Юн К.* // Межфазовая граница газ – твердое тело / Под ред. Флада Э. Пер. с англ. / Под ред. Киселева А.В. М.: Мир, 1970. С. 172.
15. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. / Под ред. Зорина З.М., Мулера В.М. М.: Мир, 1979.
16. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
17. *Rusanov A.I.* // Surf. Sci. Rep. 1996. V. 23. № 6–8. P. 173.
18. *Erickson J.L.* Introduction to the Thermodynamics of Solids. New York Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.
19. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. Пер. с англ. М.–Л.: Гос. изд-во техн.-торг. лит., 1950.
20. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
21. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
22. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 11. С. 1788.
23. *Даннинг В.* // Межфазовая граница газ – твердое тело / Под ред. Флада Э. М.: 1970. С. 230.
24. *Френкель Я.И.* // ЖФХ. 1945. Т. 19. С. 392.
25. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 1951. V. 243. P. 299.
26. *Saito Y., Muller-Krumbhaar H.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 1078.
27. *Cherepanova T.A.* // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. Pt. 1. P. 319.
28. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 6. С. 1415.
29. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1984. Т. 277. № 4. С. 917.
30. *Товбин Ю.К.* // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1989. № 5. С. 5.
31. *Tovbin Yu.K.* // Prog. Surf. Sci. 1990. V. 34. P. 1.
32. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990.
33. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б.* // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 3. С. 474.
34. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 5. С. 816.
35. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. С. 365.
36. *Товбин Ю.К.* // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 308, 317.
37. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Гвоздева Е.Е.* // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 10. С. 1624.
38. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Гвоздева Е.Е.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 8.
39. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б.* // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 1. С. 138.
40. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
41. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 11. С. 2127.
42. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Там же. 2010. № 4. № 4. С. 663.
43. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 4. С. 797.
44. *Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 9. С. 98.
45. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б.* // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 6. С. 917.