

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В ПАРАХ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ С НАНОСКОПИЧЕСКИМИ БОРОЗДАМИ. 1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ СЦЕПЛЕНИЯ

© 2019 г. С. В. Шевкунов*

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

*e-mail: shevk54@mail.ru

Поступила в редакцию 17.12.2018 г.

После доработки 25.12.2018 г.

Принята к публикации 27.12.2018 г.

Методом компьютерного моделирования исследована молекулярная структура зародышей конденсированной воды, растущих из пара на кристаллической поверхности йодистого серебра с наноскопическими прямыми параллельными бороздами различного профиля, при температуре 260 и 400 К. Рассчитаны пространственные атом-атомные корреляционные функции. На компьютерных изображениях зародышей конденсата получены состояния, промежуточные между состояниями Касси–Бакстера и Венцеля. Формирование зародышей начинается с поглощения молекул пара на стенках наноборозды, распространяется на ее дно и затем выходит наружу, захватывая пространство между бороздами. В поле борозд происходит интенсивный разрыв водородных связей между молекулами и падает степень кластеризации на начальной стадии поглощения. На поверхности с нанобороздами существует область условий с обратным ходом температурной зависимости степени кластеризации адсорбированных молекул, причиной которой является низкая энтропия связей молекул со стенками борозд. Борозды способствуют удержанию зародышей на начальной стадии, но, по-видимому, оказывают отрицательное действие на кристаллизацию на заключительной стадии зародышеобразования.

DOI: 10.1134/S0023291219030133

1. ВВЕДЕНИЕ

Влияние рельефа твердой поверхности на ее взаимодействие с неупорядоченными фазами воды представляет теоретический [1, 2] и практический интерес в широком круге задач. Среди них — химический катализ [3, 4] функционирование адсорбционных фильтров [5–7], физикохимия электродов [8, 9], коррозия [10–12], способы воздействия на атмосферные осадки [13–15], борьба с обледенениями [16, 17]. Особое направление в этих исследованиях составляет влияние твердых поверхностей на образование [18, 19] и рост [20, 21] зародышей конденсированной фазы.

В зависимости от пространственных размеров рельефных элементов поверхности механизмы их действия могут качественно различаться. Крупнозернистый рельеф с характерными размерами, превышающими радиус межмолекулярных корреляций [22], существенно увеличивая площадь контакта, как правило, не вмешивается в молекулярные механизмы взаимодействий с поверхностью, что позволяет описывать такие явления в приближении теории сплошных сред. Для рельефа

наноскопических масштабов необходимо описание на молекулярном уровне [23, 24].

Рельеф с характерными размерами элементов, измеряемыми нанометрами, способен качественно изменить картину взаимодействия с поверхностью, вызывать усиление как гидрофобных, так и гидрофильных свойств поверхности. Проникновение жидкости в наноскопические поры сопряжено с разрывом части межмолекулярных связей и заменой их связями с атомами подложки. Вместе с разрушением межмолекулярных связей в области контакта кардинально изменяется молекулярная структура жидкости. Если трансформации в молекулярной структуре сопровождаются повышением свободной энергии, проникновение жидкости в нанопору не происходит и формируется так называемое состояние Касси–Бакстера [25, 26]. В этом случае наноструктурирование приводит к усилению гидрофобности поверхности. В случае полного проникновения жидкости в нанопору возникает состояние, которое обозначают как состояние Венцеля [27, 28]. В таком состоянии площадь контакта жидкости с поверхностью за счет наноструктурирования увеличивается,

а вместе с ней может увеличиваться и гидрофильность поверхности. Как первое, так и второе состояние могут быть долгоживущими метастабильными состояниями, разделенными высоким барьером свободной энергии [29–34], преодолеть который можно путем “вдавливания” микрокапли в поры [35].

Наноскопические структурные элементы в виде углублений на поверхности могут иметь округлую или вытянутую форму. В направлении вдоль наноскопической борозды на твердой поверхности межмолекулярные корреляции в проникающей жидкости сохраняются, а в поперечном направлении обрываются на расстояниях порядка ширины поры. Пространственная анизотропия в межмолекулярных корреляциях отличает действие борозд от элементов компактной формы.

Исходя из геометрии ясно, что, при прочих равных условиях, за счет округлых углублений можно получить большую площадь поверхности, чем в случае линейных борозд. С другой стороны, частичное сохранение дальних корреляций в направлении вдоль борозды, дает большие шансы структурированию флюида, в том числе его кристаллизации. Следует ожидать, что эти особенности молекулярной структуры отразятся и на термодинамическом поведении системы.

В [36] в рамках термодинамического подхода показано, что дефекты в виде конических углублений на гладкой гидрофильной модельной поверхности существенно увеличивают скорость зародышеобразования на ней из переохлажденного пара. В присутствии таких поверхностных дефектов спинодаль смещается в сторону меньших пересыщений пара, а уменьшение в определенных пределах угла в вершине конусов сопровождается сокращением области метастабильности термодинамических состояний системы. В противоположность этому, результаты [37–39] свидетельствовали о снижении скорости зародышеобразования на наноструктурированной поверхности по сравнению с гладкой. В [40] методом молекулярной динамики в рамках упрощенной модели межмолекулярных взаимодействий в воде моделировалось зародышеобразование на поверхности с кристаллической структурой, близкой к структуре платины, с параллельными наноскопическими бороздами прямоугольного профиля различной ширины. Авторы сообщают, что “изменения в скорости нуклеации не демонстрируют какое-либо регулярное поведение в зависимости от ширины борозд: нуклеация усиливается, по сравнению с гладкой поверхностью, в одних и ослабляется в других случаях”.

Считается, что хорошая смачиваемость поверхности отражается на зародышеобразовании конденсированной фазы скорее положительно, чем отрицательно, хотя в отношении нанострук-

турированной поверхности существуют и противоположные мнения [41]. В то же время, в литературе имеются противоречивые сведения о том, как влияет наноструктурированность поверхности на ее смачиваемость. В ранних работах предлагалось, основываясь на классической модели Венцеля [27], оценивать улучшение смачиваемости пропорциональным увеличению площади контакта жидкости с твердой поверхностью, вызванной ее “сморщенностью”. Результаты расчетов [42, 43] оказались в согласии с такими оценками. В то же время авторы [44, 45] в своих молекулярно-динамических исследованиях модели лондон-джонсовских частиц обнаружили ухудшение смачиваемости слабо гидрофильной поверхности из-за нанесения на нее параллельных наноскопических борозд шириной в одно и глубиной в три межионных расстояния кристаллической решетки, хотя борозды и заполнялись жидкостью. Об ухудшении смачиваемости водой поверхности с нанобороздами примерно такой же глубины и ширины сообщалось в [46], а также и в [48].

Если пытаться выявить какую-то закономерность в имеющихся в литературе сведениях, то, вероятно, следует признать, что в случае сильно гидрофобных и сильно гидрофильных поверхностей наноскопические борозды усиливают, соответственно, гидрофобность и гидрофильность. В случае слабо гидрофобных и слабо гидрофильных поверхностей борозды смещают свойства поверхностей, скорее, в сторону гидрофильности.

Смачиваемость в компьютерных исследованиях определяется по углу смачивания [49, 50]. Существование угла смачивания предполагает объемную форму зародыша и наличие на поверхности четкой границы контакта всех трех фазы — твердой, жидкой и газообразной. Эти условия отсутствуют при послойной конденсации [51], что делает невозможным для таких зародышей определение угла смачивания. Кроме того, классическая формула Юнга, связывающая угол смачивания с поверхностной энергией на границе с подложкой [52], предполагает возможность разделения свободной энергии зародыша на объемную и поверхностную части; это, в свою очередь, предполагает достаточно большие линейные размеры зародыша, превышающие толщину переходного слоя на границе фаз. При послойной конденсации плоский зародыш на начальной стадии роста может иметь толщину, сравнимую с радиусом межмолекулярных корреляций и даже меньшую. Для таких зародышей теряют смысл понятия поверхностного натяжения и угла смачивания. Сама концепция смачиваемости в таких условиях требует переосмысления [53].

Обсуждаемые в литературе свойства, в том числе состояния Касси–Бакстера и Венцеля, от-

носятся к контакту поверхности с уже сформировавшейся жидкой фазой. В представленной работе исследуется стадия зарождения и роста конденсата из газообразной фазы. На этой стадии поверхность может контактировать одновременно с паром и жидким зародышем, причем геометрические размеры зародыша могут быть меньше размеров борозды, так что конденсат заполняет борозду только частично. Такое состояние нельзя отнести ни к состоянию Касси–Бакстера, ни к состоянию Венцеля. Оно является промежуточным между этими крайними состояниями. Фактически речь идет не об одном, а о непрерывном множестве промежуточных состояний, различающихся степенью заполнения наноборозд. С увеличением давления пара над поверхностью борозды могут заполняться различным образом — одновременно на всей внутренней поверхности борозды или последовательно на различных ее стенках, раньше, чем на внешней поверхности между бороздами, или позже. Конкретный сценарий может зависеть от кристаллической структуры поверхности, направления скола, направления, глубины и геометрии борозд.

В представленном исследовании моделируются состояния, промежуточные между состояниями Касси–Бакстера и Венцеля, на поверхности базовой грани кристалла β -AgI с катионами серебра в поверхностном слое и наноскопическими бороздами различного профиля. Промежуточные состояния формируются в условиях контакта поверхности с парами воды на различных стадиях зародышеобразования.

2. УСЛОВИЯ И МЕТОД РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены методом Монте-Карло в биканоническом статистическом ансамбле (БСА) [54–63]. В отличие от метода молекулярной динамики, в котором интегрируются уравнения движения в реальном времени [64], в методе Монте-Карло посредством случайного процесса генерируется последовательность миллионов молекулярных конфигураций, расположенных в порядке, отличном от порядка их следования в реальном времени, но с весовой функцией, совпадающей с равновесной функцией распределения того или иного статистического ансамбля [65]. Перестановка слагаемых при вычислении статистических средних позволяет в методе Монте-Карло ослабить корреляции между элементами случайной выборки и этим существенно увеличить ее эффективный объем и представительность. Метод Монте-Карло нацелен на расчет термодинамически равновесных состояний, в то время как в методе молекулярной динамики можно получать те или иные метастабильные состояния в зависимости от условий моделирования и стартовой конфигурации частиц.

Метод БСА представляет собой статистико-механический расчет зависимостей свободной энергии, работы образования и энтропии от количества частиц в системе и относится к эталонным методам. Для заданной модели межмолекулярных взаимодействий статистико-механическая часть задачи решается этим методом принципиально точно в том смысле, что с увеличением объема накапливаемой в процессе моделирования статистики вычисляемые равновесные средние стремятся к своим точным значениям. Метод не содержит приближений теории сплошных сред, теории среднего поля и других упрощающих предположений. Межмолекулярные корреляции всех порядков учитываются в этом методе в явном виде.

В данной статье представлены результаты, относящиеся к молекулярной структуре зародышей конденсированной фазы. Эти данные получены в качестве “побочного продукта” в процессе вычисления методом БСА свободной энергии системы. Данные о корреляционных функциях приводятся здесь для дробных чисел молекул в системе и являются результатом линейной интерполяции между двумя соседними равновесными состояниями, различающимися на одну молекулу. Случайные переходы между состояниями с n и $n + 1$ молекулами в системе моделируются в методе БСА путем вбрасывания в систему или удаления из нее случайно выбранных молекул и необходимы для расчета свободной энергии. Параллельно производился расчет корреляционных функций, которые и приводятся в данной статье.

Хотя случайные переходы с изменением количества молекул в системе не являются необходимыми для расчета корреляционных функций, наличие таких переходов позволяет при тех же вычислительных затратах минимизировать статистическую погрешность рассчитываемых средних. В условиях низких температур растут барьеры между молекулярными конфигурациями и падает частота их преодоления. Как следствие, резко увеличивается длина корреляций вдоль траектории моделируемого случайного процесса — усиливается статистическая зависимость генерируемых микросостояний, а количество статистически независимых состояний в случайной выборке уменьшается, что приводит к росту статистической погрешности. Переходы с добавлением или изъятием случайно выбранных молекул подобны движению в дополнительном измерении конфигурационного пространства, позволяющему обойти такие барьеры.

Применен алгоритм метода БСА с последовательным наращиванием количества молекул, в котором этап вычислений предыдущих состояний используется для термализации последующих состояний. Это позволяет существенно со-

кратить вычислительные усилия. В результате применения этого приема необходимый объем компьютерных вычислений при прочих равных условиях уменьшается в несколько раз.

Для расчета равновесных средних генерировались случайные последовательности молекулярных конфигураций длиной в 15 млн шагов, из которых первые 3 млн использовались для термализации после очередного перехода к расчетам состояния с новым количеством молекул в системе. Максимальный сдвиг молекул на каждом шаге составлял 0.25 \AA , а угол поворота 18° . Частота принятия новых конфигураций менялась в пределах 50–60% на шагах по сдвигам молекул и 0.01–0.1% в попытках вбрасывания в систему и удаления молекул.

Для описания межмолекулярных взаимодействий из соображений преемственности применена модель, предложенная в [66] и развитая в [67–71]. В модели в явной форме, в виде первого члена мультипольного ряда учитываются поляризация молекул воды в поле ионов кристаллической решетки подложки и поляризация ионов решетки в поле молекул, а также частичная перезарядка ионов кристаллической решетки. Для устранения краевых эффектов применены периодические граничные условия в плоскости базовой грани подложки. Размер ячейки периодичности составлял $95.19 \times 54.96 \text{ \AA}$ (24×12 пар ионов в кристаллографическом слое, параллельном базовой грани) в расчетах для поверхности с бороздами и $79.33 \times 91.60 \text{ \AA}$ (20×20 пар ионов) на поверхности без борозд. В первом случае размер ячейки задан меньшим, чтобы частично компенсировать увеличение площади адсорбции за счет стенок борозд по сравнению с гладкой поверхностью. Параллельные прямые борозды бесконечной длины (с учетом периодических граничных условий) нанесены на поверхность базовой грани с катионами серебра в поверхностном слое вдоль одного из кристаллографических направлений (см. рисунки ниже) с расстоянием между соседними бороздами 95.19 \AA , равным размеру ячейки периодичности. Выполнено моделирование поверхностей с двумя рисунками борозд. В первом случае борозды имели прямоугольный профиль с глубиной в 6 кристаллографических слоев, а шириной 11 пар ионов, а во втором – профиль в виде ступенчатого, сужающегося книзу желоба такой же глубины и такой же ширины в его верхней части. Кроме того, во втором случае на поверхность между желобами в перпендикулярном к ним направлении нанесены тонкие линейные царапины глубиной, равной одному кристаллографическому слою. Царапины получены путем удаления из поверхностного слоя двух соседних линейных цепочек ионов серебра и йода.

В явной форме учитывалось взаимодействие молекул с ионами 12 поверхностных кристаллографических слоев (6 слоев ионов Ag^+ и 6 слоев ионов I^-). В плоскости подложки все взаимодействия рассчитывались методом ближайшего соседа [72]. Все дальние электростатические взаимодействия между молекулами и молекул с ионами кристаллической решетки в плоскости подложки вычислялись двумерным методом Эвальда, [69–71]. В развитие модели [66] методом Эвальда суммировались также и поляризационные взаимодействия молекул с ионами кристаллической решетки подложки, и в форме поправок учитывались дисперсионные взаимодействия молекул с ионами кристаллической решетки за пределами ячейки периодичности. Для этого прямым суммированием дисперсионных взаимодействий молекулы с решеткой в пределах шести слоев ячеек вокруг основной ячейки периодичности предварительно составлялась таблица поправок. Необходимые данные извлекались из таблицы в процессе моделирования методом линейной интерполяции.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

3.1. Рельеф поверхности

Адсорбирующая поверхность в парах воды представляет собой платформу для образования и роста зародышей конденсированной фазы. Моделируется базовая грань кристалла AgI с катионами серебра в поверхностном кристаллографическом слое, на которую нанесены параллельные борозды наноскопической глубины и ширины. Борозды имеют в своем сечении прямоугольный профиль. На рис. 1, 2 представлены характерные картины фрагментов поверхности кристалла AgI с адсорбированными на ней молекулами воды. Компьютерные изображения получены в процессе моделирования последовательного поглощения молекул пара при температуре 260 К. Изображены фрагменты размером в одну (рис. 1) и две (рис. 2) ячейки периодичности.

На рис. 1 представлены срезы поверхности с прямыми бороздами прямоугольного профиля, а на рис. 2 – поверхности с бороздами ступенчатого профиля, содержащей дополнительные мелкие линейные царапины, нанесенные на верхний край стенок, разделяющих основные борозды, в перпендикулярном к ним направлении. Эти дополнительные царапины получены удалением с поверхности двух соседних параллельных рядов ионов – одного ряда ионов Ag^+ и одного ряда ионов I^- . Расстояние между соседними царапинами равно размеру ячейки периодичности в соответствующем направлении. Поскольку на рис. 2 изображен фрагмент размером в две ячейки пери-

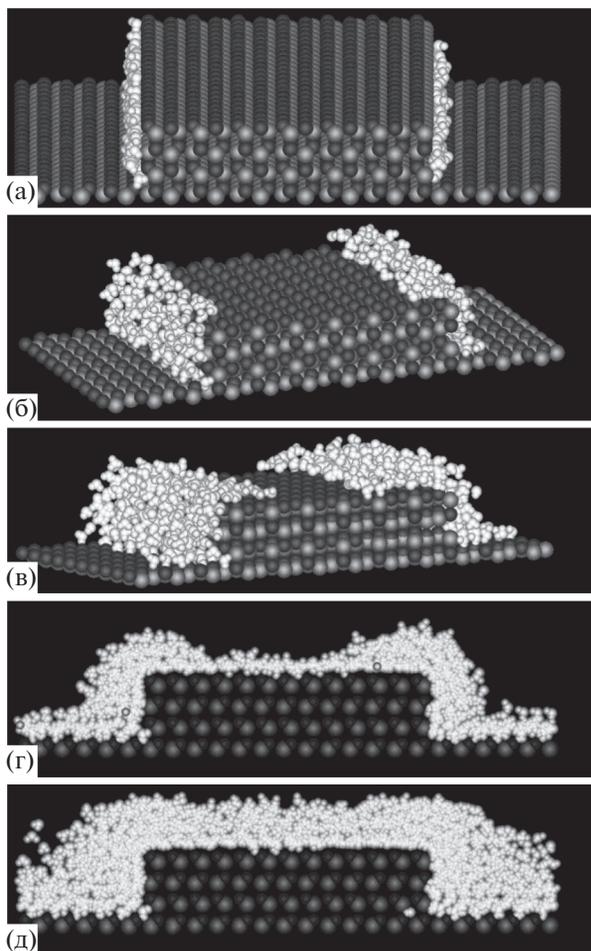


Рис. 1. Фрагмент размером в одну ячейку периодичности поверхности кристалла β -AgI с параллельными прямыми бороздами прямоугольного профиля глубиной в 6 и шириной в 11 кристаллографических слоев на различных стадиях роста зародышей конденсированной фазы, формирующихся в результате адсорбции паров воды при температуре 260 К: 83 (а), 307 (б), 701 (в), 1224 (г), 2152 молекулы (д) в расчете на ячейку периодичности размером $95.194 \times 54.960 \text{ \AA}$.

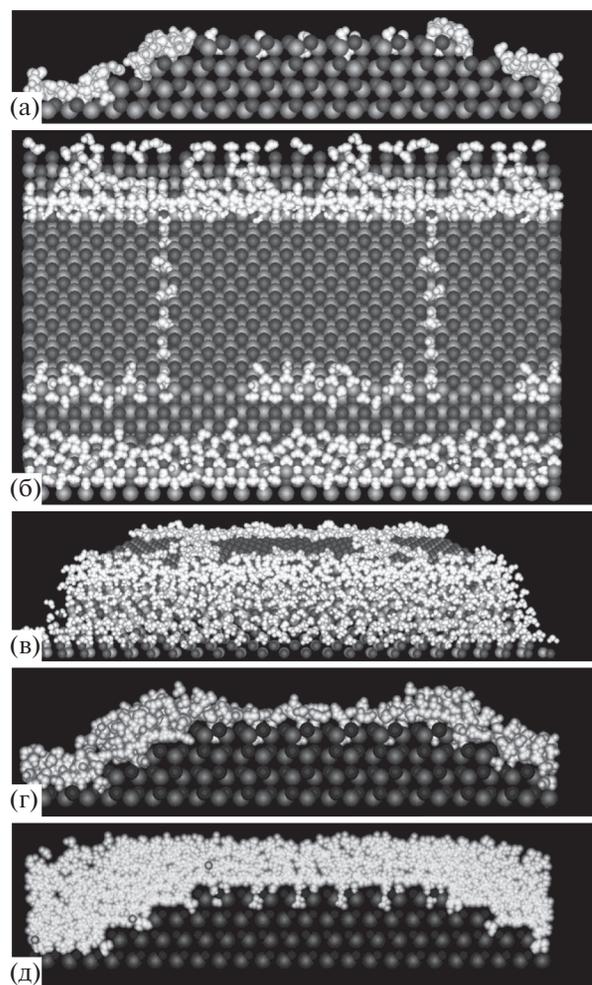


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для борозд ступенчатого профиля, глубиной 6 и шириной в верхней части 12 кристаллографических слоев с 307 (а), 307 (б), 701 (в), 925 (г), 2152 молекулами (д) в расчете на ячейку периодичности размером $95.194 \times 54.960 \text{ \AA}$. На поверхности между бороздами, перпендикулярно к ним нанесены дополнительные мелкие борозды глубиной в два кристаллографических слоя удалением двух соседних линейных цепочек ионов Ag^+ и I^- .

одичности, на нем видны две такие борозды. Наличие на одной поверхности одновременно относительно больших и экстремально узких борозд позволяет наблюдать влияние, которое оказывают размеры борозд на поглощение молекул.

3.2. Компьютерные изображения зародышей

Вопрос, ответ на который представляет принципиальный интерес, состоит в пространственном распределении молекул на адсорбирующей поверхности и влияния на это распределение протяженных поверхностных дефектов. В предыдущих исследованиях [73–81] получено, что равновесная форма зародышей конденсированной фазы воды на поверхностях типа кристалличе-

ских граней AgI представляет собой многослойную пленку и пятна однослойной пленки. В то же время, в [82] молекулярно-динамическим моделированием удалось получить долгоживущие состояния зародыша в виде компактной капли, лежащей на поверхности однослойной пленки воды, которая, в свою очередь, устойчиво удерживалась твердой кристаллической поверхностью подложки с комплементарной льду гексагональной структурой. Хотя такие конфигурации являются, скорее всего, долгоживущими метастабильными состояниями, нельзя полностью игнорировать их влияние на кинетику нуклеации.

Если на бездефектной поверхности базовой грани кристалла AgI зарождение конденсирован-

ной фазы происходит в виде относительно однородных многослойных пленок, то наличие борозд приводит к распаду пленки на отдельные вытянутые вдоль борозд образования ленточного типа. Как можно видеть на рис. 1а–1в, поглощение молекул пара начинается на боковых стенках борозд — образуются вытянутые в направлении борозд сгустки молекул, которые утолщаются и захватывают пространство на дне борозд и в верхней части стенок, разделяющих соседние борозды, рис. 1г.

Каждая из представленных на рис. 1, 2 конфигураций, отвечает равновесному состоянию при соответствующем фиксированном давлении пара над поверхностью. С увеличением давления объем конденсата на поверхности растет, а при уменьшении обратимым образом уменьшается за счет испарения. Начинается адсорбция в бороздах при давлениях пара на несколько порядков ниже, чем необходимо для образования первых пятен мономолекулярной пленки на бездефектной базовой грани кристалла. Борозды существенно ускоряют адсорбцию, однако происходит это не на дне борозд, где структура поверхности наиболее близка к гексагональной структуре льда, а на боковых стенках, где гексагональная симметрия в плоскости контакта фаз отсутствует. Ускорение адсорбции на боковых стенках объясняется более сильной неоднородностью электрического поля, которое обеспечивает втягивание и удержание пространственно не коррелированных молекул.

На сколах, параллельных базовой грани, в удержании молекул существенную роль играют межмолекулярные взаимодействия и связанные с ними коллективные эффекты [77, 84, 85]. Межмолекулярные корреляции здесь гораздо сильнее. Наличие коллективных эффектов делает развитие зародышеобразования на гладкой поверхности более резким, приближающимся к фазовому переходу, в то время как на поверхности с бороздами процесс сильно растягивается в сторону низких давлений и становится плавным. С ростом толщины пленки электрическое поле стенок сглаживается “налипшими” на них молекулами, и разница в условиях адсорбции между гладкой поверхностью и поверхностью с бороздами постепенно нивелируется, рис. 1д.

Несколько иначе выглядят картины зарождения конденсированной фазы на поверхности со сложным рисунком борозд. Здесь нет резкого различия в темпе поглощения пара между стенками и дном борозды: молекулы равномерно покрывают поверхность борозды, рис. 2а. Несколько раньше и одновременно с этим молекулы воды заполняют узкие царапины, перпендикулярные основным бороздам, рис. 2б. Наличие этих молекул можно наблюдать уже на самой ранней стадии, в просвете между ионами кристаллической

решетки на рис. 1а. Молекулы в области царапин на начальной стадии организуются в небольшие отдельные кластеры, состоящие из 3–4 молекул. Такая конфигурация (рис. 2б) оказывается более предпочтительной, по сравнению с равномерным заполнением объема царапины — поле мелких царапин на поверхности кристалла стимулирует кластеризацию уже на ранней стадии адсорбции, но не способствует, как это можно было бы ожидать, выстраиванию молекул в длинные цепочки. Последующее повышение давления пара сопровождается слиянием кластеров и “расползанием” ленточного зародыша в стороны от царапины (рис. 2в), соседние ленты сливаются, заполняя поверхность между царапинами еще до того, как там успевает сформироваться мономолекулярная пленка с характерной гексагональной структурой. Таким образом, царапины, с одной стороны, способствуют захвату и удержанию молекул в условиях экстремально низкой плотности пара, но, с другой стороны, препятствуют развитию коллективных эффектов, способствующих росту мономолекулярной пленки на последующих стадиях адсорбции.

При средних давлениях пара опережающими темпами конденсация происходит внутри широких борозд (рис. 2г), а при приближении к насыщающему давлению влияние борозд постепенно нивелируется (рис. 2д). Результирующий эффект, который производят поверхностные борозды, состоит в перенесении начала зародышеобразования в область экстремально низких значений плотности пара. Зародышеобразование начинается раньше и растягивается по давлению на несколько порядков. Чем выше поверхностная плотность и разнообразнее профили борозд, тем этот эффект более выражен. В области экстремально низких плотностей пара чем тоньше борозды на поверхности кристалла, тем сильнее ее поглощательная активность и способность инициировать зародышеобразование. В то же время, борозды оказывают угнетающее действие на коллективные эффекты, зависящие от формирования дальнего порядка. Это является причиной “сдерживания” зародышеобразования на поверхностях с бороздами в области средних плотностей пара. По мере роста давления пара и его приближения к насыщающему значению действие борозд нивелируется.

3.3. Влияние борозд на позиционный молекулярный порядок в контактном слое

Представление о влиянии борозд на расположение удерживаемых на поверхности молекул относительно кристаллической подложки дают пространственные корреляционные функции катион серебра—атом кислорода молекулы $\rho_{+0}(r)$.

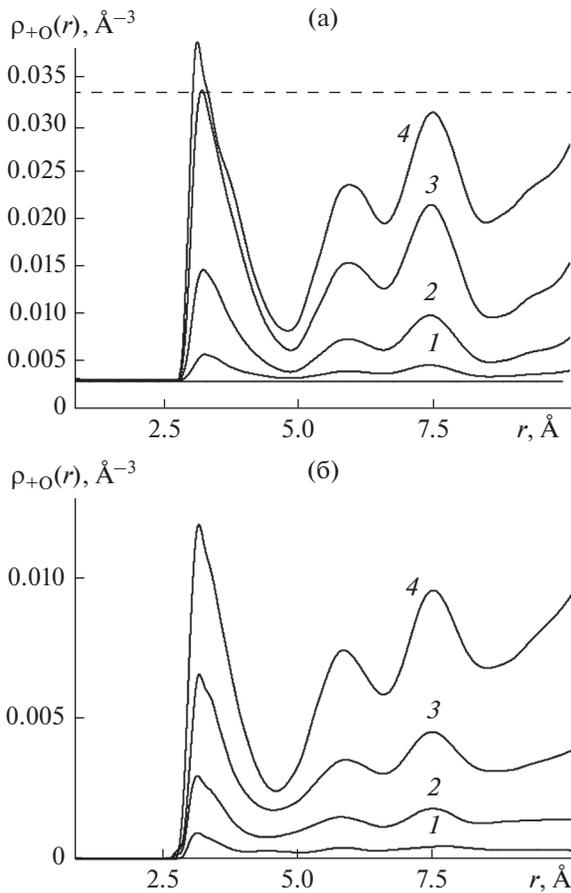


Рис. 3. Корреляционные функции катион серебра–атом кислорода молекулы воды на поверхности базовой грани кристалла β -Ag при 260 К и среднем количестве адсорбированных молекул в расчете на одну ячейку периодичности $\langle N \rangle = 50.1$ (1), 233.7 (2), 700.5 (3), 2151.5 (4): (а) – бездефектная поверхность, (б) – поверхность с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля. Пунктир – плотность воды при нормальных условиях.

Корреляционная функция $\rho_{+O}(r)$ имеет смысл средней локальной плотности молекул воды на расстоянии r от катиона серебра кристаллической решетки подложки.

Сравнение показывает, что кривые, полученные для гладкой поверхности (рис. 3а) и поверхности с бороздами (рис. 3б), подобны: положение максимумов на кривых и соотношение их высот примерно одни и те же. Даже на начальной стадии зародышеобразования, когда гладкая поверхность удерживает молекулы на своей базовой грани, а наноструктурированная адсорбирует их на стенках борозд (кривые 1 на рис. 3а и 3б), позиции атомов кислорода молекул относительно ближайших катионов подложки в обоих случаях практически одни и те же, хотя абсолютные значения $\rho_{+O}(r)$ на поверхности с бороздами в 2–3 раза ниже (рис. 4).

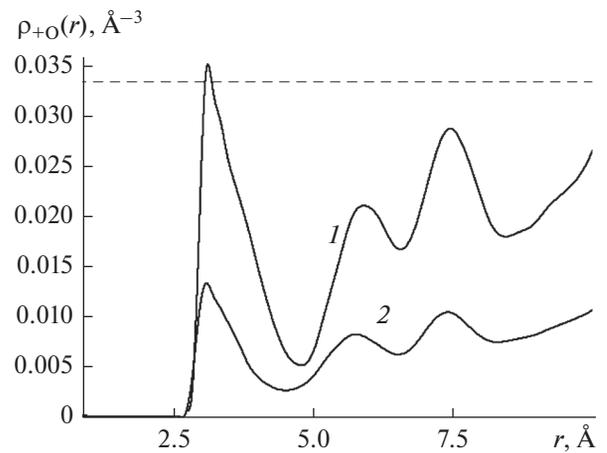


Рис. 4. Корреляционные функции катион серебра–атом кислорода молекулы воды на поверхности базовой грани кристалла β -Ag при 260 К и среднем количестве адсорбированных молекул в расчете на одну ячейку периодичности $\langle N \rangle = 2857$: 1 – бездефектная поверхность, 2 – поверхность с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля. Пунктир – плотность воды при нормальных условиях.

Абсолютные значения $\rho_{+O}(r)$ на малых расстояниях r зависят от количества катионов кристаллической решетки подложки, находящихся на ближайших расстояниях от молекул. В случае гладкой поверхности, обращенной к парам воды своей базовой гранью, все ионы первого кристаллографического слоя являются катионами серебра, в то время как на стенках борозд часть поверхностных ионов представляет собой анионы йода. Это и является причиной различия в абсолютных величинах $\rho_{+O}(r)$, полученных на гладкой и изрезанной бороздами поверхностях в области малых r . Уменьшение количества связей катион серебра–атом кислорода молекулы, о котором свидетельствует уменьшение абсолютных значений $\rho_{+O}(r)$ на малых расстояниях, не приводит к ослаблению сцепления молекул воды с подложкой, так как они удерживаются на ней, в основном, не за счет взаимодействий с катионами, а за счет водородных связей с анионами йода.

На базовой грани кристалла молекула воды проникает одним из своих атомов водорода к аниону йода второго кристаллографического слоя и образует с ним водородную связь, играя роль донора [86]. При этом второй атом водорода молекулы оказывается на слишком близком расстоянии от ближайших катионов серебра поверхностного кристаллографического слоя. Взаимодействие избыточного заряда этого атома с катионами серебра ослабляет сцепление молекулы воды с подложкой. В противоположность этому на боковой стенке борозды анионы йода имеются уже в поверхностном кристаллографическом

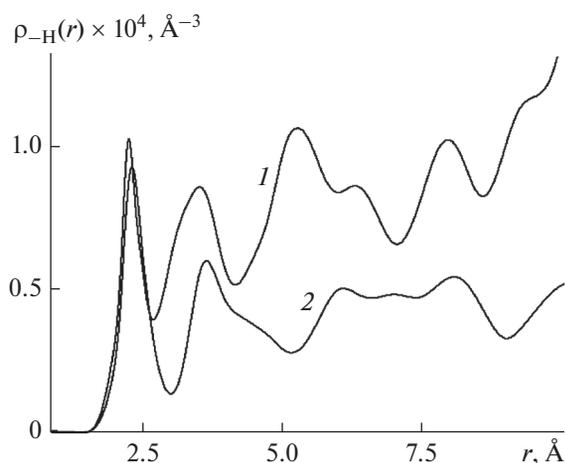


Рис. 5. Корреляционные функции анион йода–атом водорода молекулы воды на поверхности базовой грани кристалла β -Ag при 260 К и среднем количестве адсорбированных молекул в расчете на одну ячейку периодичности $\langle N \rangle = 5.6$: 1 – бездефектная поверхность, 2 – поверхность с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля.

слое. Образование водородной связи с поверхностными ионами не требует проникновения молекулы вглубь кристалла и оставляет ей больше возможностей выбрать наиболее выгодную ориентацию. В этих условиях в оптимальной конфигурации второй атом водорода молекулы оказывается на большем расстоянии от катионов серебра, чем в случае с базовой гранью, что обеспечивает более прочное сцепление молекулы воды со стенкой борозды, по сравнению с базовой гранью.

3.4. Водородные связи с ионами подложки

Состояние водородных связей молекул воды с анионами йода кристаллической решетки подложки можно проанализировать по поведению корреляционной функции анион йода–атом водорода молекулы $\rho_{-H}(r)$. На рис. 5 представлены кривые $\rho_{-H}(r)$, полученные в режиме экстремально низкой поверхностной плотности адсорбированных молекул, гарантирующей отсутствие межмолекулярных корреляций. Водородной связи с анионом йода отвечает первый максимум, расположенный на расстоянии $r \approx 2.3 \text{ \AA}$. На кривых 1 и 2 он имеет почти одну и ту же высоту и ширину – вклады водородных связей с анионами в обоих случаях сопоставимы. Менее прочное сцепление молекул с поверхностью базовой грани по сравнению со стенками борозды обеспечивается не за счет ослабления водородных связей с анионами, а за счет более высокой энергии взаимодействия молекул с катионами серебра, находящимися в поверхностном кристаллографическом слое базовой грани [86]. Таким образом, повышенная

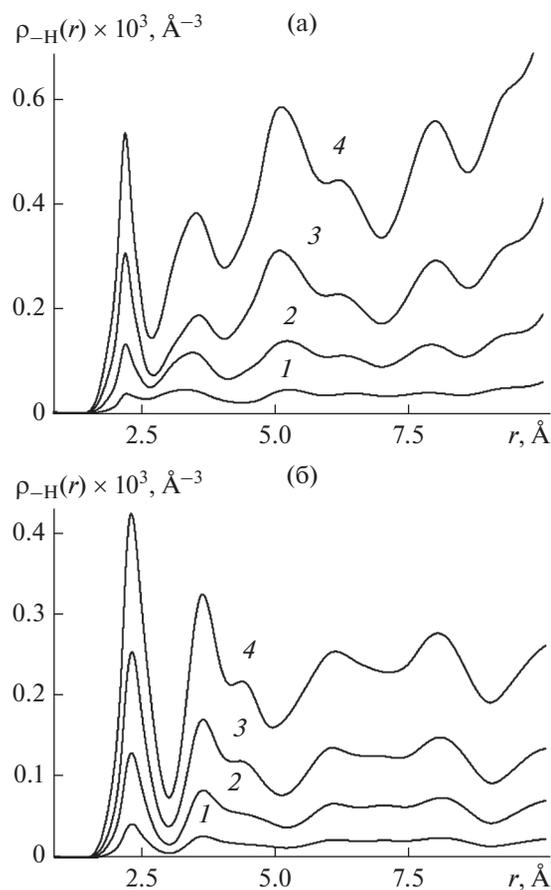


Рис. 6. Корреляционные функции анион йода–атом водорода молекулы воды на поверхности базовой грани кристалла β -Ag при 260 К и среднем количестве адсорбированных молекул в расчете на одну ячейку периодичности $\langle N \rangle = 2.4$ (1), 7.5 (2), 16.4 (3), 31.8 (4): (а) – бездефектная поверхность, (б) – поверхность с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля.

адсорбционная способность поверхности, на которую нанесены борозды, является электростатическим эффектом. Благодаря этому на гладкой поверхности те же значения поверхностной плотности адсорбированных молекул достигаются при более высоком давлении пара (рис. 6а), чем на поверхности с бороздами (рис. 6б).

Положения максимумов на кривых, представленных на рис. 6, устойчиво воспроизводятся для состояний с разной поверхностной плотностью молекул, но различаются на поверхностях разного типа. Различия в форме кривых между гладкой поверхностью, рис. 6а, и поверхностью с бороздами, рис. 6б, обусловлено различным расположением ионов кристаллической решетки относительно молекул, адсорбированных на базовой грани и на боковых стенках борозды. При этом длина водородной связи отвечает положению

первого максимум и на поверхности с бороздами такая же, как и на гладкой поверхности.

3.5. Влияние борозд на консолидацию зародышей

Влияние борозд на молекулярную структуру зародыша конденсированной фазы видно из сопоставления бинарных корреляционных функций молекула–молекула. Корреляционная функция атом кислорода–атом кислорода молекул $\rho_{OO}(r)$ имеет смысл усредненной по направлениям локальной объемной плотности атомов кислорода других молекул на расстоянии r от произвольно выбранной молекулы воды. Поскольку в условиях наноскопических зародышей функция $\rho_{OO}(r)$ относительно быстро убывает с расстоянием, что создает трудности в отображении формы соответствующих кривых, на рис. 7 представлены радиальные распределения $4\pi r^2 \rho_{OO}(r)$, имеющие смысл плотности частиц в расчете на толщину сферического слоя, выделенного вокруг атома кислорода молекулы.

Как следует из сравнения кривых, полученных для гладкой поверхности (рис. 7а) и поверхности с бороздами (рис. 7б), положения характерных максимумов, отвечающих наиболее вероятным расстояниям между молекулами, совпадают, однако в случае гладкой поверхности базовой грани они гораздо контрастнее – межмолекулярные корреляции на гладкой поверхности существенно сильнее.

Возмущения, которые вносят наноскопические борозды в молекулярную структуру зародышей, препятствуют, прежде всего, кластеризации адсорбированных молекул. Хотя в присутствии борозд молекулы прочнее удерживаются на поверхности кристалла, образование связей между ними происходит реже. Если на гладкой поверхности кристалла AgI адсорбированные молекулы ведут себя, как двумерный сильно кластеризованный газ [68, 87], то действие борозд на поверхности подобно включению эффективного отталкивания между молекулами.

На рис. 8 представлены текущие координационные числа молекул воды, адсорбированных на поверхности, свободной от борозд, поверхности с бороздами прямоугольного профиля, как на рис. 1, и поверхности со сложным рисунком борозд, как на рис. 2. Текущие координационные числа $n(r)$ имеют смысл равновесного среднего количества других молекул, содержащихся внутри сферы радиуса r , описанной вокруг произвольно выбранной молекулы.

При одной и той же поверхностной плотности адсорбированных молекул координационные числа сильно зависят от наличия или отсутствия на поверхности наноскопических борозд. В слу-

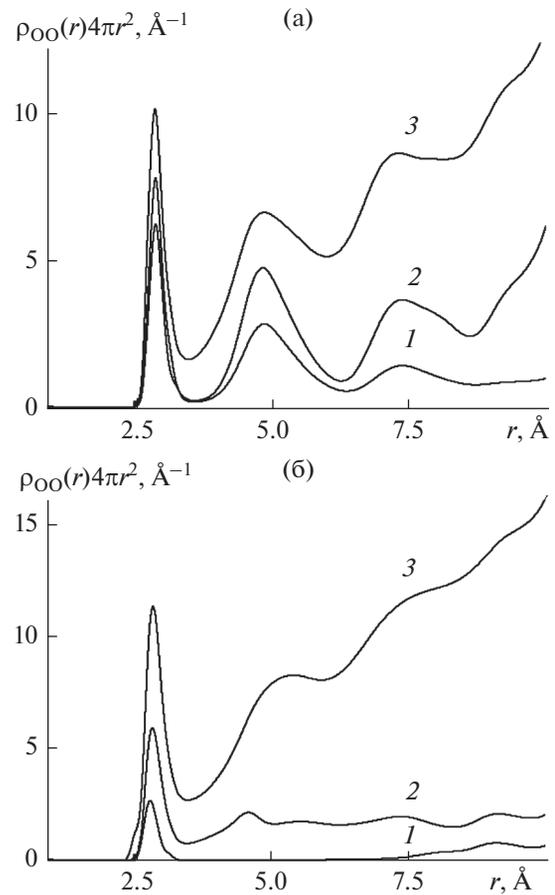


Рис. 7. Радиальные распределения атомов кислорода молекул воды на базовой грани кристалла β -AgI: (а) – на поверхности без дефектов и (б) – на поверхности с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля, как на рис. 1. Представлены зависимости, полученные при 260 К, для различных средних чисел молекул $\langle N \rangle$ в расчете на одну ячейку периодичности размером 95.194×54.960 Å: 1 – 13.5, 2 – 82.6, 3 – 1223.6.

чае поверхности без борозд (кривая 1) координационные числа превышают единицу уже на контактном расстоянии (≈ 2.6 Å), а вторая ступень на этой кривой указывает на образование кластеров, содержащих более трех молекул. В то же время на кривой 2 для поверхности с бороздами прямоугольного профиля первая ступень едва достигает значения, равного единице, а вторая ступень не образуется, что свидетельствует об отсутствии триплетов и более крупных кластеров. На кривой 3 для поверхности с более сложным рисунком борозд нет ступени даже на контактном расстоянии, что указывает на отсутствие даже дуплетов. Вместо этого первая ступень на этой кривой расположена на межмолекулярном расстоянии, превышающем 7.6 Å, – молекулы удерживаются внутри борозды в равноудаленных точках.

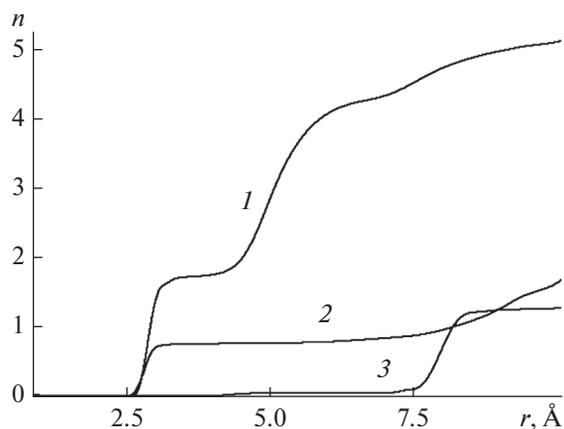


Рис. 8. Текущие координационные числа молекул воды на базовой грани кристалла β -AgI при 260 К в условиях со средним количеством адсорбированных молекул в расчете на одну ячейку периодичности $\langle N \rangle = 8.5$: 1 – поверхность без дефектов, 2 – поверхность с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля, как на рис. 1, 3 – поверхность с бороздами сложного профиля, как на рис. 3.

3.6. Влияние температуры

Влияние борозд на кластеризацию молекул воды нетривиальным образом зависит от температуры. На рис. 9а представлены кривые, полученные для поверхности с бороздами при различных значениях температуры, но одинаковых значениях поверхностной плотности молекул. Сравнение показывает, что повышение температуры приводит к резкому падению вероятности образования молекулярных дуплетов, что само по себе является ожидаемым результатом. Неожиданное влияние температуры на поведение координационных чисел наблюдается при повышении поверхностной плотности (рис. 9б): кривая 2, отвечающая более высокой температуре, на расстояниях, превышающих 5 \AA , пересекает кривую 1 и проходит выше нее, что означает усиление кластеризации с повышением температуры.

Конкуренция между межмолекулярными связями и связями молекул с подложкой определяет влияние подложки на структуру зародышей, их устойчивость и возможность роста. Специфика воды состоит, с одной стороны, в узконаправленных водородных связях и, с другой стороны, в относительно большом дипольном моменте молекулы, обеспечивающем сильные электростатические взаимодействия с ионным кристаллом.

В обычных условиях кластеризация в газах с нагревом падает, а с охлаждением растет, что является следствием более низкой энтропии кластеризованного состояния. Обратная зависимость степени кластеризации от температуры, которая наблюдается на рис. 9б, обусловлена специфической геометрией электрического поля

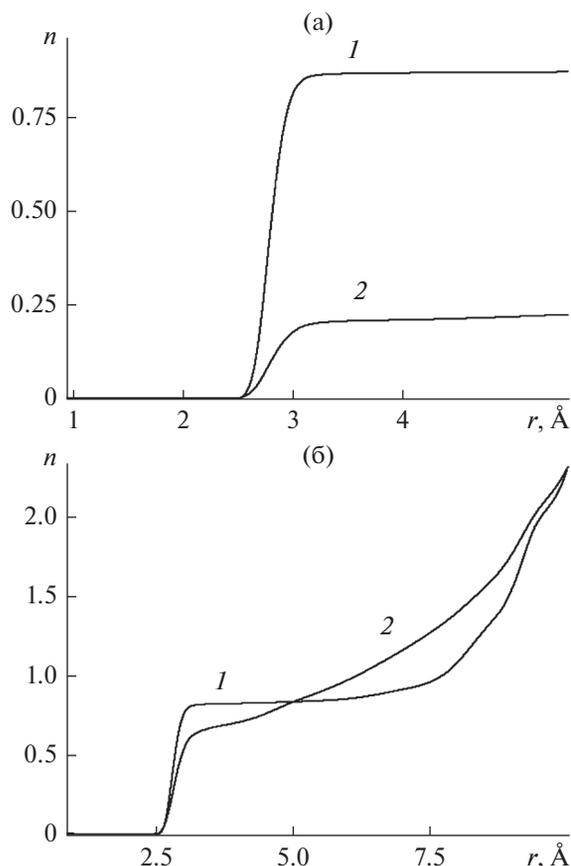


Рис. 9. Координационные числа молекул воды на базовой грани кристалла β -AgI с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля в условиях со средним количеством адсорбированных молекул в расчете на одну ячейку периодичности $\langle N \rangle = 2.4$ (а) и 13.5 (б) при значениях температуры 260 (1) и 400 К (2).

около стенок наноскопических борозд – более низкой энтропией связей молекул со стенками, чем между молекулами. Электрическое поле около стенок борозды гораздо неоднороднее, чем на базовой грани кристалла AgI. На стенках существуют точки, где молекулы, попадая в глубокие потенциальные ямы, удерживаются наиболее прочно. Потенциальные ямы, отвечающие этим “ловушкам”, – более глубокие, но одновременно более узкие, чем потенциальные ямы, отвечающие водородным связям между молекулами. Узким потенциальным ямам отвечает более жесткая связь и более низкая энтропия S . С повышением температуры T более низкую свободную энергию $F = U - TS$ обретают состояния с более высокой энтропией и “мягкими” связями. Экспоненциальная зависимость вероятности реализации того или иного состояния $\propto \exp(-F/k_B T)$ обеспечивает при повышении температуры приоритет таких конфигураций над конфигурациями с низкой энергией U – на фоне термических флуктуаций

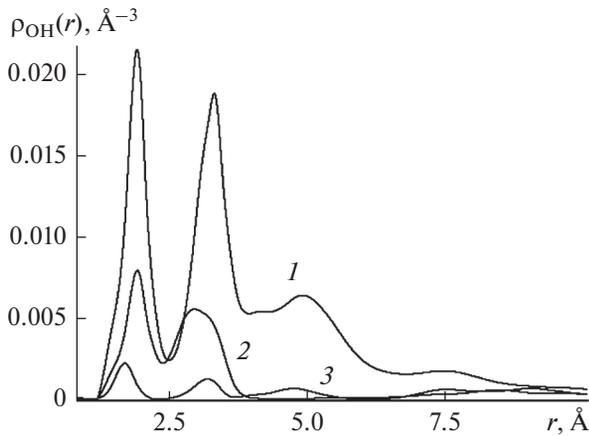


Рис. 10. Корреляционные функции кислород–водород молекул воды на бездефектной поверхности (1), поверхности с наноскопическими бороздами прямоугольного (2) и сложного профиля (3) базовой грани кристалла β -AgI при 260 К и среднем количестве адсорбированных молекул в расчете на одну ячейку периодичности $\langle N \rangle = 13.5$.

происходит разрыв части “жестких” связей с поверхностью и образование более “мягких” связей между молекулами. Таким образом, причина обратного температурного хода степени кластеризации на рис. 9б состоит в высокой жесткости связей молекул со стенками наноскопических борозд, которая существенно превосходит жесткость водородных связей между молекулами.

3.7. Эффект разрыва водородных связей

Детальное представление о влиянии наноскопических борозд на кластеризацию молекул как начальную стадию зародышеобразования на поверхности подложки дает анализ состояния водородных связей между молекулами, рис. 10–12. Корреляционная функция водород–кислород молекул воды $\rho_{OH}(r)$ имеет смысл средней объемной плотности атомов кислорода других молекул воды на расстоянии r от атома водорода произвольно выбранной исходной молекулы. Первый максимум корреляционной функции $\rho_{OH}(r)$ в районе 1.8 Å отвечает водородной связи, в которой исходная молекула играет роль донора. Его положение определяет длину связи, а ширина дает представление о ее флуктуациях. Следующий максимум в районе 3.5 Å образуется за счет атома кислорода молекулы, установившей водородную связь со вторым атомом водорода исходной молекулы. Площадь под первым максимумом

$\int_0^{r_{\min}} \rho_{OH}(r) 4\pi r^2 dr$ дает статистически среднее количество водородных связей в расчете на один атом водорода молекулы.

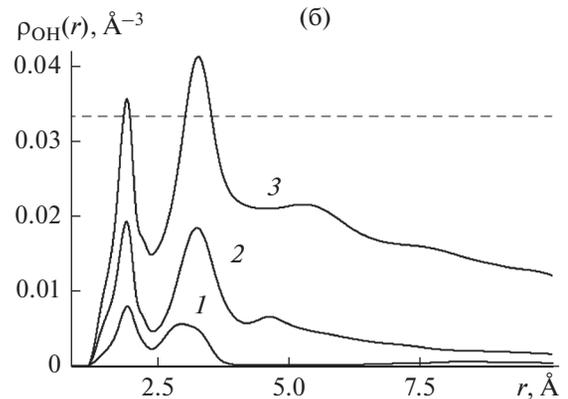
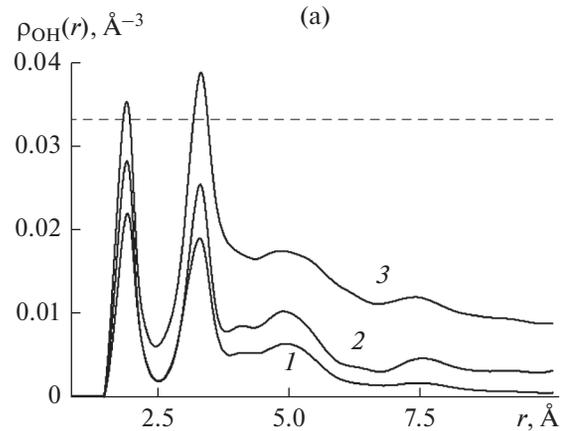


Рис. 11. Корреляционные функции кислород–водород молекул воды на бездефектной поверхности (а) и поверхности с наноскопическими бороздами прямоугольного (б) базовой грани кристалла β -AgI при 260 К и среднем количестве адсорбированных молекул в расчете на одну ячейку периодичности $\langle N \rangle = 13.5$ (1), 82.6 (2), 1223.6 (3). Пунктир – плотность воды при нормальных условиях.

На рис. 10 представлены корреляционные функции $\rho_{OH}(r)$, полученные для гладкой поверхности базовой грани кристалла AgI и поверхностей с наноскопическими бороздами в режиме с относительно низкой поверхностной плотностью адсорбированных молекул. Сравнение свидетельствует о сильно выраженном эффекте разрушения водородных связей в поле борозд: количество водородных связей между молекулами на поверхности с бороздами прямоугольного профиля (кривая 2) в несколько раз меньше, а на поверхности со сложным рисунком борозд (кривая 3) более чем на порядок меньше, чем на гладкой поверхности (кривая 1). При этом длина водородной связи на поверхности со сложным рисунком борозд примерно на 0.15 Å короче, чем на гладкой поверхности.

Разрыв водородных связей между молекулами воды в поле наноскопических борозд происходит только при прямом контакте молекул с внутренними стенками борозд. В этом можно убедиться,

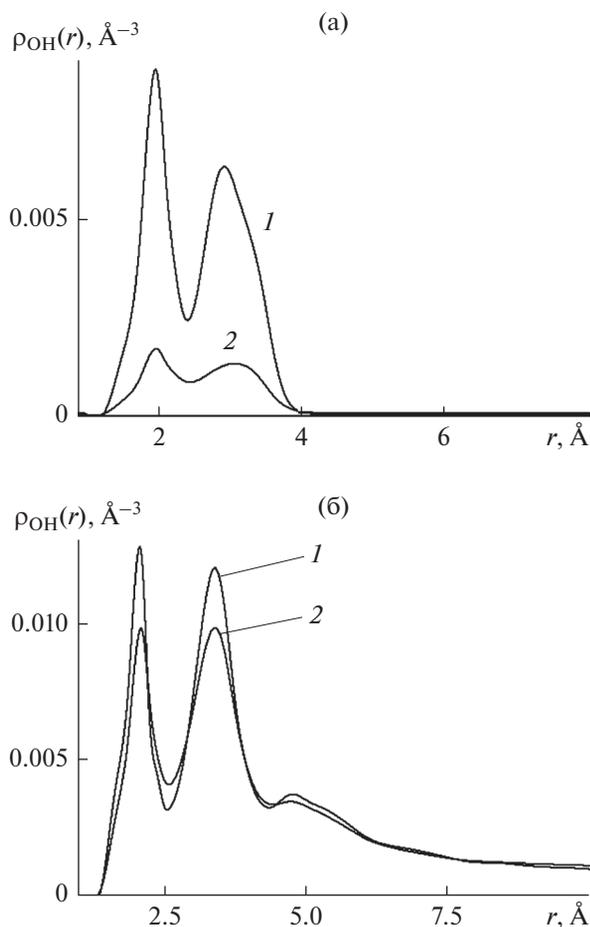


Рис. 12. Корреляционные функции кислород–водород молекул воды на поверхности с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля базовой грани кристалла β -AgI при среднем количестве адсорбированных молекул в расчете на одну ячейку периодичности (N) = 2.4 (а) и 13.5 (б) при 260 (1) и 400 К (2).

если проследить, как по мере увеличения количества адсорбированных молекул, которое, как видно на рис. 2, сопровождается распространением адсорбции за пределы стенок, ослабляется и эффект разрыва водородных связей между молекулами.

На рис. 11 изображены корреляционные функции “водород–кислород” молекул воды в развитии — по мере увеличения поверхностной плотности адсорбированных молекул. На начальной стадии (кривые 1) площади под первым максимумом на рис. 11а и 11б различаются примерно в пять раз. Во столько раз уменьшается количество водородных связей на поверхности с бороздами, по сравнению с гладкой поверхностью. По мере развития адсорбции влияние борозд ослабляется: на кривых 2 получено только двукратное различие, а на кривых 3 разница почти исчезает. При этом в условиях поверхности с бороздами следует

отметить несколько более широкие вторые максимумы $\rho_{OH}(r)$, что свидетельствует об усилении либрационных флуктуаций в относительном положении молекул.

Чувствительность эффекта разрыва водородных связей в поле борозд к вариациям температуры зависит от поверхностной плотности адсорбированных молекул. Наиболее сильная зависимость от температуры наблюдается на начальной стадии поглощения. На рис. 12а сравниваются кривые 1 и 2, полученные для двух значений температуры в условиях экстремально низкой поверхностной плотности молекул, а на рис. 12б — аналогичные кривые при плотности в пять раз более высокой. Если в первом случае повышение температуры выше точки кипения воды сопровождается разрывом более 90% водородных связей, то во втором случае их количество уменьшается не более чем на 10%.

3.8. Ожидаемое влияние борозд на рост зародышей

Из полученных корреляционных функций видно, что действие борозд на молекулярный порядок в зародыше носит разрушающий характер. Следует ожидать, что следствием такого влияния борозд будет торможение кристаллизации зародыша. В свою очередь, кристаллизация является важным фактором, понижающим барьеры росту зародыша в условиях отрицательных температур шкалы Цельсия.

Препятствуя кристаллизации, борозды тормозят рост зародыша. Таким образом, с одной стороны, наличие борозд кардинально улучшает сцепление молекул с поверхностью кристалла и этим способствует удержанию зародыша на поверхности и его росту до размеров, достаточных для кристаллизации. С другой стороны, наноскопические борозды вносят возмущения в монотонную гексагональную структуру поверхности базовой грани и этим оказывают на кристаллизацию зародышей угнетающее действие.

Наиболее благоприятные условия для формирования кристаллических зародышей следует ожидать на поверхностях комбинированного типа, содержащих как области, изрезанные бороздами, так и свободные от них. Насыщенные бороздами области обеспечивают удержание зародышей, которые растут и распространяются на области, свободные от борозд, где жидкие зародыши встречают благоприятные условия для начала кристаллизации. Кристаллизация в переохлажденном зародыше лавинообразным образом распространится на весь его объем. Далее происходит быстрый рост кристаллических зародышей в наиболее благоприятных кристаллографических направлениях вплоть до макроскопических размеров.

Наличие в кристаллах льда направлений, наиболее благоприятных для присоединения молекул пара, обеспечивает рост зародышей плотной фазы, не требующий преодоления барьера свободной энергии, как в случае жидких микрокапель. Этим объясняется пороговое усиление активности аэрозольных частиц AgI в качестве центров нуклеации пара при понижении температуры ниже точки замерзания воды [88–92].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Компьютерное моделирование зародышей конденсированной фазы воды на кристаллической поверхности β -AgI с бороздами различного профиля и глубины позволило выявить ряд обстоятельств, которые могут носить универсальный характер. На поверхности с бороздами, несколько более широкими и глубокими, чем исследовались компьютерным моделированием до сих пор, получены состояния, которые нельзя квалифицировать как относящиеся к состояниям Касси–Бакстера или Венцеля: вместо полного проникновения или непроникновения жидкости в борозду наблюдался рост конденсированной фазы на боковых стенках борозды с последующим распространением конденсата на ее дно и выходом конденсата в область за пределами борозды еще до полного заполнения всего ее объема.

Моделирование показало, что наноскопические структурные фрагменты поверхности глубиной уже в несколько кристаллографических слоев могут в различных своих точках демонстрировать радикально различные адсорбционную способность и механизм удержания молекул. Если на дне борозды, нанесенной на базовую грань кристалла, в сцеплении с подложкой важную роль играют коллективные взаимодействия молекул, то на ее стенках молекулы удерживаются “каждая по отдельности”. Полученные компьютерные изображения позволяют уже в борозде глубиной полтора–два нанометра уверенно различить адсорбцию на ее стенках и на дне. При этом в случае экстремально мелких борозд, глубиной в один кристаллографический слой произвести такое разделение невозможно, и механизм адсорбции здесь качественно другой.

При последовательном увеличении давления пара над подложкой сначала молекулы воды покрывают внутренние стенки борозд. На следующих стадиях конденсат еще до полного заполнения борозд выходит за их пределы и растекается по всей поверхности. Таким образом, борозды на поверхности не приводят к локализации зародышей и превращению их в компактные образования. Напротив, борозды понижают степень кластеризации молекул воды на начальном этапе нуклеации и способствуют разрыву водородных связей между молекулами. Можно предполагать,

что разрушительное действие борозд на межмолекулярные связи в зародыше конденсата оказывает угнетающее действие на его кристаллизацию, но одновременно усиливает сцепление молекул с подложкой в режиме низкой поверхностной плотности последних.

Следует ожидать также, что наиболее высокой эффективностью в качестве стимулятора гетерогенной нуклеации водяного пара при отрицательных температурах шкалы Цельсия должна обладать неоднородная поверхность, содержащая как области с наноскопическими бороздами различного “калибра”, так и свободные от борозд области с гладкими сколами, сделанными параллельно базовой грани кристалла.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 3.4808.2017/6.7, и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00011-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lia J., Liub Y., Jianga G., Zhang X.* // Mol. Simul. 2016. V. 42. P. 1.
2. *Ruckenstein E., Berim G.O.* // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 351. C. 277.
3. *Pang C.L., Lindsay R., Thornton G.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 2328.
4. *Bourikas K., Kordulis C., Lycourghiotis A.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9754.
5. *Moyes L.N., Parkman R.H., Charnock J.M., Vaughan D.J., Livens F.R., Hughes C.R., Braithwaite A.* // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 1062.
6. *Hyun S.P., Davis J.A., Sun K., Hayes K.F.* // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. P. 3369.
7. *Lee S.Y., Baik M.H., Cho H.-R., Jung E.C., Jeong J.T., Choi J.W., Lee Y.B., Lee Y.J.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. V. 296. P. 1311.
8. *Zhang C., Sprik M.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. 245309.
9. *Guidelli R., Schmickler W.* // Electrochim. Acta 2000. V. 45. P. 2317.
10. *Thiel P.A., Madey T.E.* // Surf. Sci. Rep. 2987. V. 7. P. 211.
11. *Henderson M.A.* // Surf. Sci. Rep. 2002. V. 46. P. 1.
12. *Hodgson A., Haq S.* // Surf. Sci. Rep. 2009. V. 64. P. 381.
13. *Pruppacher H. R., Klett J. D.* Microphysics of Clouds and Precipitation. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 1997.
14. *Lazaridis M., Hov Ø., Eleftheriadis K.* // Atmos. Res. 2000. V. 55. P.103.
15. *Bruintjes R.T.* // Bull. Am. Meteorol. Soc. 1999. V. 80. P. 805.
16. *Varanasi K.K., Deng T., Smith J.D., Hsu M., Bhate N.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. 234102.

17. *Meuler A.J., McKinley G.H., Cohen R.E.* // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 7048.
18. *Nagy G., Denuault G.* // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 433. P. 153.
19. *Suh D., Yasuoka K., Zeng X.C.* // AIP Conf. Proc. 2013. V. 1527. P. 97.
20. *Кучма А.Е., Шёкин А.К., Мартюкова Д.С., Лезова А.А.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 325.
21. *Мартюкова Д.С., Шёкин А.К., Кучма А.Е., Лезова А.А.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 338.
22. *Кузнецов Г.В., Феоктистов Д.В., Орлова Е.Г., Батушцева К.А.* // Коллоид. журн., 2016. Т. 78. С. 319.
23. *Миронов Е.П., Марченко И.В., Артемов В.В., Букреева Т.В.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 304.
24. *Сизова А.А., Сизов В.В., Бродская Е.Н.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 90.
25. *Cassie A.B.D., Baxter S.* // Trans. Faraday Soc. 1944. V. 40. P. 546.
26. *Cassie A.B.D.* // Discuss. Faraday Soc. 1948. V. 3. P. 11.
27. *Wenzel R.N.* // Ind. Eng. Chem. 1936. V. 28. P. 988.
28. *Wenzel R.N.* // J. Phys. Chem. 1949. V. 53. P. 1466.
29. *Quere D., Lafuma A., Bico J.* // Nanotechnology. 2003. V. 14. P. 1109.
30. *Carbone G., Mangialardi L.* // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 16. P. 67.
31. *Koishi T., Yasuoka K., Fujikawa S., Ebisuzaki T., Zeng X.C.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2009. V. 106. P. 8435.
32. *Verho T., Korhonen J.T., Sainiemi L., Jokinen V., Bower C., Franze K., Franssila S., Andrew P., Ikkala O., Ras R.H.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2012. V. 109. P. 10210.
33. *Boreyko J.B., Baker C.H., Poley C.R., Chen C.-H.* // Langmuir. 2011. V. 27. P. 7502.
34. *Li W., Amirfazli A.* // Soft Matter. 2008. V. 4. P. 462.
35. *Richard D., Quere D.* // Europhys. Lett. 2000. V. 50. P. 769.
36. *Abyzov A.S., Schmelzer J.W.P., Davydov L.N.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. 214705.
37. *Lupi L., Hudait A., Molinero V.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 3156.
38. *Singh J.K., Müller-Plathe F.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. 021603.
39. *Nistor R.A., Markland T.E., Berne B.J.* // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 752.
40. *Zhang X.-X., Chen M., Fu M.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. 124709.
41. *Singha S.K., Das P.K., Maiti B.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. 204703.
42. *Yong X., Zhang L.T.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 5045.
43. *Grzelak E.M., Errington J.R.* // Langmuir. 2010. V. 26. P. 13297.
44. *Svoboda M., Malijevsky A., Lisal M.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. 104701.
45. *Malijevsky A.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. 184703.
46. *Chen S., Wang J., Ma T., Chen D.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 114704.
47. *Hirvi J.T., Pakkanen T.A.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 3336.
48. *Ingebrigtsen T., Toxvaerd S.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 8518.
49. *Becker S., Urbassek H.M., Horsch M., Hasse H.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 13606.
50. *Grzelak E.M., Shen V.K., Errington J.R.* // Langmuir. 2010. V. 26. P. 8274.
51. *Lupi L., Kastelowitz N., Molinero V.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. 18C508.
52. *Young Y.* // Philos. Trans. R. Soc. London. 1805. V. 95. P. 65.
53. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 241.
54. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 561.
55. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 404.
56. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 384.
57. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 124.
58. *Шевкунов С.В.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. С. 510.
59. *Shevkunov S.V., Lukyanov S.I., Leyssale J.-M., Millot C.* // Chem. Phys. 2005. V. 310. P. 97.
60. *Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V.* // Chem. Phys. 2007. V. 332. P. 188.
61. *Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V.* // Fluid Phase Equilib. 2005. V. 233. P. 34.
62. *Шевкунов С.В.* // Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 1260.
63. *Shevkunov S.V., Singh J.K.* // J. Mol. Liquids. 2018. V. 264. P. 150.
64. *Галимзянов Б.Н., Мокшин А.В.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 16.
65. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977.
66. *Hale B.N., Kiefer J.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 923.
67. *Шевкунов С.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1860.
68. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 548.
69. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 391.
70. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 691.
71. *Шевкунов С.В.* // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. С. 1130.
72. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.
73. *Шевкунов С.В.* // Журн. структ. химии. 2018. Т. 59. С. 618.
74. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 644.
75. *Shevkunov S.V.* // Comput. Theor. Chem. 2016. V. 1084. P. 1.
76. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 243.
77. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 612.
78. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 390.
79. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 548.
80. *Шевкунов С.В.* // Журн. общей химии. 2005. Т. 75. С. 1709.

81. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 884.
82. Wang C., Lu H., Wang Z., Xiu P., Zhou B., Zuo G., Wan R., Hu J., Fang H. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. 137801.
83. Шевкунов С.В. // Докл. АН. 2011. Т. 438. С. 752.
84. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. С. 1678.
85. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 2271.
86. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 224.
87. Шевкунов С.В. // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. С. 1373.
88. Shaw R.A., Durant A.J., Mi Y. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 9865.
89. Durant A.J., Shaw R.A. // Geophys. Res. Lett. 2005. V. 32. P. L20814.
90. Fornea A.P., Brooks S.D., Dooley J.B., Saha A. // J. Geophys. Res. 2009. V. 114. P. D13201.
91. Murray B.J., O'Sullivan D., Atkinson J.D., Webb M.E. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 6519.
92. Gurganus C.W., Charnawskas J.C., Kostinski A.B., Shaw R.A. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. P. 235701.