

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В ПАРАХ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ С НАНОСКОПИЧЕСКИМИ БОРОЗДАМИ. 2. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ

© 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 Монте-Карло моделируется рост зародышей конденсированной фазы на поверхности кристалла йодистого серебра с нанесенными на нее параллельными наноскопическими бороздами различной глубины и профиля. Термодинамика роста исследована в терминах рассчитанных методом биканонического статистического ансамбля свободной энергии, энтропии, работы образования и энергии Гиббса реакций присоединения. Химический потенциал первых присоединяющихся к поверхности молекул воды понижается за счет борозд на $20k_B T$. Борозды на поверхности смещают начало зародышеобразования в область разреженного пара примерно на девять порядков, и повышают термодинамическую устойчивость зародышей, однако их действие в области средних значений плотности ослаблено и направлено в сторону торможения конденсации. Получены фундаментальные уравнения, представляющие собой обобщение уравнения Клапейрона–Клаузиуса на случай конденсированной фазы немакроскопических размеров. На основании указанных уравнений выявлены физические причины наблюдаемых в компьютерном моделировании закономерностей, проанализировано согласие численных результатов с универсальными соотношениями, вытекающими из уравнений.

DOI: 10.1134/S0023291219030145

1. ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование рельефа поверхности является эффективным инструментом программирования ее поглотительной способности [1–8]. Действие рельефа наноскопических масштабов не сводится к простому увеличению эффективной площади поглощения, но способно изменять молекулярные механизмы сцепления с поверхностью. Рельеф со специальными характеристиками может обеспечивать избирательную способность поверхности в отношении различных материалов [9, 10], повышать или понижать поглотительную способность в заданных диапазонах плотности пара. Целенаправленное использование этих возможностей предполагает выявление универсальных закономерностей, сопровождающих взаимодействие рельефных поверхностей с парами различной плотности.

Поглотительная способность определяет активность поверхности в качестве стимулятора образования и роста зародышей конденсированной фазы. Вода в качестве жидкости, способной в естественной среде существовать как в форме па-

ра, так и в форме конденсата, и одновременно обладающая уникальными структурными свойствами [11–13], занимает здесь особое место. Интерес к воде обусловлен необходимостью контролировать гидрофобность поверхностей различных приборов и механизмов, работающих в условиях переменной влажности и температуры. Гетерогенная нуклеация атмосферной влаги на поверхности кристаллических аэрозольных частиц остается основным способом воздействия на локальные атмосферные осадки и климат в целом [14, 15].

Серия компьютерных исследований выполнена для нуклеации паров воды на бездефектной поверхности кристаллического йодистого серебра (β -AgI) – наиболее активного из известных агентов нуклеации [16–31]. Менее изучено действие поверхностей с дефектами [26, 32–36]. Трещины и разломы наноскопической ширины могут образовываться в процессе формирования поверхности, а их характеристики могут контролироваться выбором режима приготовления [37–39]. Одним из способов формирования регулярного поверхностного микрорельефа является нанесение мелких царапин. Создание рисунка параллель-

ных борозд наноскопического масштаба требует применения новейших технологий, относящихся к наногравировке [40, 41] и наноскопической литографии [42].

Зародышеобразование является промежуточным звеном перехода из газообразного в конденсированное состояние, при этом наблюдаемые в макроскопическом эксперименте величины являются некоторыми средними значениями. Достаточно медленные в молекулярных масштабах процессы в ансамбле зародышей могут быть описаны в терминах равновесных средних [43], вычисление которых возможно методами равновесной статистической термодинамики [44–50]. Наиболее информативной термодинамической характеристикой равновесного состояния является свободная энергия, которая определяет вероятность макроскопических событий и направление их развития. Через свободную энергию вычисляется работа образования, которая, в свою очередь, определяет устойчивость и скорость эволюции зародышей.

Свободная энергия, как и ее разновидность, энергия Гиббса, кроме внутренней энергии содержит энтропийное слагаемое. Наличие энтропийной составляющей является главным источником трудностей вычисления свободной энергии даже методами численного моделирования. Проблема состоит в том, что для энтропии не удается получить выражение в виде некоторого равновесного среднего, как это можно сделать для внутренней энергии и большинства других равновесных характеристик.

В настоящее время разработано несколько методов непрямого вычисления свободной энергии на молекулярном уровне. Наиболее известны метод возмущения (“free energy perturbation method”) [51–54] и метод термодинамического интегрирования [55–57]. В первом из них рассчитывается равновесное среднее экспоненты разности энергий двух состояний, а во втором вычисляется равновесное среднее производной энергии по параметру включения при различных его значениях, которое затем нужно по параметру включения численно проинтегрировать. В частном случае двух состояний, различающихся числом молекул, метод термодинамического возмущения получил название метода “внедренной частицы” (“particle insertion method”, метод Видома) и применяется для расчета химического потенциала [58, 59]. Несмотря на его внешнюю простоту, применение метода Видома к конденсированным средам затруднено медленной сходимостью вычисляемых средних, которая является следствием недостаточной представительности используемых случайных выборок. В том же частном случае двух состояний, различающихся одной молекулой, метод термодинамического интегрирования по-

лучил название метода “последовательных включений” [60]. В этом методе проблема медленной сходимости частично решается за счет многократного повторения расчетов для серии последовательно нарастающих значений параметра включения пробной частицы. В [61] разработан метод расчета разности в свободной энергии между состояниями, различающимися температурой, блужданием по температуре.

С начала восьмидесятых годов прошлого века расчеты этими методами применяются для вычисления свободной энергии сольватации и гидратации [62–68], адсорбции [69–72] и межмолекулярных связей в органических материалах [73–78], а также для определения точки равновесия фаз [79]. Свободную энергию сольватации и гидратации атомарных ионов в жидкостях рассчитывают в два этапа: сначала вычисляют свободную энергию образования в растворителе полости, которую должен занимать ион, и к ней добавляют свободную энергию “зарядки” этой полости [80–82]. Такой подход оправдан в частном случае простейшей модели ионов в форме жестких заряженных сфер. В общем случае произвольной формы и мягкой взаимодельствия четкие границы полости указать невозможно.

Уже первые расчеты этими методами применительно к конденсированным средам продемонстрировали необходимость генерировать много большие объемы случайной выборки, чем предполагалось [83]. Причиной является низкая частота посещений микросостояний, которые обладают сопоставимыми по величине статистическими весами в обоих термодинамических состояниях, для которых вычисляется разность свободной энергии. Частичное решение проблемы достигается применением метода “зонтичной выборки” (“umbrella sampling method”), идея которого, высказанная еще в конце семидесятых годов [84, 85], состоит в перераспределении частот посещения при случайном блуждании в пользу наиболее значимых микросостояний с компенсирующим переопределением усредняемой функции [86, 87]. Идея перераспределения статистических весов в генерируемой случайной выборке развита в методе “интегрированной выборки с закалкой” (“integrated tempering sampling”) [88–94]. В этом методе моделируется небыльмановское распределение, представляющее собой линейную комбинацию быльмановских распределений для нескольких близких значений температуры. Та же идея перераспределения статистических весов с целью повышения частоты преодоления энергетических барьеров в генерируемой случайной выборке заложена и в методе “гистограмм переопределяемых весов” (“histogram reweighting method”) [95–97] и в методе “смещающей силы” (“biasing force method”) [98–104], нацеленном на расчет потенциала средней силы.

Несмотря на свою популярность, разработанные методы позволили рассчитать только относительные значения — разницу в свободной энергии двух достаточно близких термодинамических состояний. При этом высокая трудоемкость вычисления этих разностей не позволяет повторить расчет многократно, чтобы выстроить цепочку от “нулевого” состояния и получить таким путем абсолютные значения свободной энергии и энтропии.

В представленной работе для расчета свободной энергии применен метод биканонического статистического ансамбля (БСА) [105–115]. Метод БСА позволяет вычислить абсолютные значения свободной энергии и энтропии, а также получить зависимости свободной энергии от количества частиц, составляющих систему. Именно зависимости от размеров системы определяют ее термодинамическую устойчивость и поэтому являются решающими при исследовании зародышеобразования. Вычисленные абсолютные значения свободной энергии дают возможность произвести сравнение термодинамического поведения системы в различных условиях, например, на гладкой и структурированной поверхностях, во внешних полях и без них. Разработанный самонастраивающийся алгоритм позволил с максимальной эффективностью использовать вычислительный ресурс компьютера. Снижение трудоемкости и максимальная автоматизация вычислений сделали возможным систематические расчеты абсолютных значений свободной энергии в широком диапазоне условий для зародышей размерами до нескольких тысяч молекул и более.

2. МОДЕЛЬ, МЕТОД И РАССЧИТЫВАЕМЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

2.1. Модель

Компьютерные расчеты равновесных термодинамических характеристик растущих зародышей конденсированной фазы воды на поверхности йодистого серебра (β -AgI) с нанесенными наноскопическими бороздами выполнены методом Монте-Карло. Моделирование произведено для той же молекулярной системы и в тех же условиях, которые представлены в предыдущей статье [116]. В плоскости адсорбции применялись периодические граничные условия. 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) для поверхности без борозд. Параллельные прямые борозды бесконечной длины нанесены на поверхность базовой грани с катионами серебра в поверхностном слое. Расстояние между соседними бороздами составляет 95.19 \AA , т.е. равно размеру ячейки периодичности. Выполнено модели-

рование поверхностей с двумя рисунками борозд. В первом случае борозды имели прямоугольный профиль глубиной в 6 кристаллографических слоев и шириной в 11 пар ионов, а во втором — профиль в виде ступенчатого, сужающегося книзу желоба такой же глубины и такой же ширины в его верхней части (см. рис. 2 в предыдущей статье [116]). Кроме того, во втором случае на поверхность между желобами в перпендикулярном к ним направлении нанесены тонкие прямые царапины глубиной в один кристаллографический слой путем удаления двух соседних цепочек положительных и отрицательных ионов.

Для описания межмолекулярных взаимодействий применена та же модель [66–71], что и в предыдущей статье [116]. В явной форме учитывались взаимодействия молекул с ионами 12 кристаллографических слоев (6 слоев ионов Ag^+ и 6 слоев ионов I^-) вглубь подложки. В плоскости подложки взаимодействия рассчитывались методом ближайшего образа [117]. Все дальние электростатические взаимодействия между молекулами и молекул с ионами кристаллической решетки в плоскости подложки вычислялись двумерным методом Эвальда [22, 23, 26]. Кроме этого, методом Эвальда суммировались также и поляризионные взаимодействия молекул с ионами кристаллической решетки подложки и в форме поправок учитывались дисперсионные взаимодействия молекул с ионами кристаллической решетки за пределами ячейки периодичности [22, 23, 26].

2.2. Метод расчета

Расчеты равновесных термодинамических характеристик как функций размера зародышей конденсата выполнены методом Монте-Карло в БСА [105–115]. Метод БСА позволяет из первых принципов вычислить химический потенциал μ_{cl} в системе, состоящей из произвольного числа N молекул. Метод БСА относится к разряду принципиально точных методов, не содержит приближений теорий сплошных сред и среднего поля. Расчет состоит в усреднении по случайной выборке из миллионов молекулярных конфигураций, которые генерируются на компьютере. Моделируется один из элементов статистического ансамбля, развивающегося по закону марковского случайного процесса. Переходные вероятности между конфигурациями разыгрываются с помощью датчика случайных чисел и определяются таким образом, чтобы их предельные значения представляли собой заданное равновесное распределение [118, 119].

В методе БСА моделируются два равновесных статистических ансамбля микросостояний с числами частиц $n = k$, $n = k - 1$. Случайные переходы между ними производятся с вероятностями боль-

шого канонического статистического ансамбля и заданным значением химического потенциала виртуального термостата $\tilde{\mu}$, который является входным параметром метода. Для этого кроме стандартных шагов по сдвигу и повороту молекул [117] совершаются попытки добавить в систему из термостата или удалить из системы в термостат одну случайным образом выбранную молекулу.

В пределе бесконечно большой случайной выборки рассчитываемое значение химического потенциала μ_{cl} не зависит от задаваемого значения $\tilde{\mu}$, однако минимизация статистической погрешности достигается в режиме $\tilde{\mu} = \mu_{cl}$. Поскольку величина μ_{cl} заранее не известна, предварительная оценка оптимального значения $\tilde{\mu}$ производится численно, методом последовательных итераций отдельно для каждого значения N . Химический потенциал μ_{cl} рассчитывается через отношение частот посещения состояний с k и $k - 1$ молекулами [105–115]. Расчет равновесных характеристик каждого термодинамического состояния выполнялся усреднением по 15 млн марковских шагов, при этом первые 3 млн шагов использовались для термализации. Применялась процедура последовательного наращивания количества молекул в системе.

Метод БСА позволяет выполнить расчеты как для термодинамически устойчивых, так и неустойчивых равновесных состояний. В лабораторных условиях в макроскопических временных масштабах неустойчивые состояния под действием термических флуктуаций разрушаются – система скачкообразным образом переходит из одного устойчивого состояния в другое, минуя области неустойчивости, при этом количество молекул в зародыше может лавинообразно вырасти до макроскопических величин или, наоборот, зародыш может испариться. В методе БСА происходит стабилизация неустойчивых состояний – удается получить непрерывные зависимости термодинамических характеристик, без разрывов.

2.3. Рассчитываемые характеристики

Если метод БСА реализуется в условиях фиксированного давления p (с использованием изотермо-изобарического статистического ансамбля [117–119]), численным суммированием рассчитанных значений химического потенциала вычисляется энергия Гиббса

$$G_{cl}(N, p, T) = \sum_{k=1}^N \mu_{cl}(k, p, T). \quad (1)$$

Аналогично, суммированием результатов, полученных в условиях фиксированного объема, получается свободная энергия Гельмгольца

$$F_{cl}(N, V, T) = \sum_{k=1}^N \mu_{cl}(k, V, T). \quad (2)$$

В случае достаточно больших N зависимость химического потенциала от k с ростом размеров системы становится все более гладкой, и для ее построения достаточно произвести расчет только в ограниченном количестве опорных точек $k_i, i = 1, \dots, I$. Вычисления химического потенциала выполнялись для нескольких десятков точек k_i , распределенных с увеличивающимся шагом, после чего производилась интерполяция результатов кубическими сплайнами во всех промежуточных точках, необходимых для расчета сумм (1) и (2).

В соответствии с общими принципами статистической механики свободная энергия $F(N, V, T) = -k_B T \ln(Q(N, V, T))$ и все равновесные термодинамические характеристики выражаются через статистическую сумму системы $Q(N, V, T)$. В свою очередь, статистическая сумма частиц, подчиняющихся классической статистике, распадается в произведение конфигурационного интеграла $Z(N, V, T)$ и кинетической части: $Q(N, V, T) = Z(N, V, T)(Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin})^N$ [119], где

$$Z_{tr}^{kin} = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)^{-3} = \frac{1}{\Lambda^3} - \text{результат интегрирования по импульсам поступательного движения,}$$

$$\text{а } Z_{rot}^{kin} = \frac{(2k_B T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \pi^{3/2}}{h^3} - \text{результат интегрирования по вращательным импульсам молекулы,}$$

I_1, I_2, I_3 – главные моменты инерции, m – масса молекулы воды, h – постоянная Планка, Λ – тепловая длина волны Де-Бройля. Конфигурационный интеграл $Z(N, V, T)$ содержит все зависящие от взаимодействий молекул вклады в статистическую сумму и не зависит от масс и моментов инерции частиц. Параметр симметрии молекул χ (для воды $\chi = 2$) входит в $Z(N, V, T)$ в виде множителя χ^{-N} и в выражения для химического потенциала молекул в виде универсального слагаемого $-k_B T \ln \left(\frac{8\pi^2}{\chi} \right)$.

Химический потенциал зародыша конденсированной фазы представляет собой энергию Гиббса $G_{cl}(N, p, T)$ или свободную энергию Гельмгольца в расчете на одну молекулу:

$$\begin{aligned} \mu_{cl}(N, p, T) &= \left(\frac{\partial G_{cl}(N, p, T)}{\partial N} \right)_{p, T} = \\ &= \left(\frac{\partial F_{cl}(N, V, T)}{\partial N} \right)_{V, T}. \end{aligned} \quad (3)$$

Энергия Гиббса $G_{cl}(N, p, T) = E_{cl} - TS_{cl} + pV_{cl}$ отличается от свободной энергии Гельмгольца

$F_{cl}(N, V, T) = E_{cl} - TS_{cl}$ конденсата объемным слагаемым pV_{cl} , в котором V_{cl} – объем, который занимает конденсат в объеме V . Объемное слагаемое для конденсированной фазы, как правило, относительно мало, $pV_{cl} \ll k_B T$, где удельный объем конденсированной фазы $v_{cl} = \left(\frac{\partial V_{cl}}{\partial N}\right)_{p, T}$. Это

позволяет для конденсированной фазы пренебречь разницей между энергией Гиббса и свободной энергией Гельмгольца, а также их зависимостью от давления и объема.

В терминах свободной энергии Гельмгольца химический потенциал молекул конденсата распадается на сумму конфигурационной и кинетической частей:

$$\mu_{cl}(N, T) = \frac{\partial F_{cl}(N, T)}{\partial N} = -k_B T \frac{\partial}{\partial N} \ln \left(Z(N, T) v_{ref}^{-N} \right) - k_B T \ln \left(Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} v_{ref} \right) = \mu_{cl}^{conf}(N, T) + \mu_{cl}^{kin}(T), \quad (4)$$

где v_{ref} – произвольная константа, имеющая размерность объема, делающая выражения под логарифмами в (4) безразмерными. Константа v_{ref} задает уровень отсчета конфигурационной части химического потенциала.

Расчет кинетической части химического потенциала молекул конденсата сводится к простой подстановке соответствующих табличных значений молекулярных констант в формулу $\mu_{cl}^{kin}(T) = -k_B T \ln \left(Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} v_{ref} \right)$. Все трудности расчета химического потенциала сводятся к вычислению его конфигурационной части $\mu_{cl}^{conf}(N, T)$, которое выполняется численно методом БСА.

Как правило, в реальных лабораторных экспериментах по конденсации измеряются характеристики, связанные с переходом молекул из газовой фазы в конденсат. Такие характеристики выражаются через разность химических потенциалов двух фаз. Поскольку химический потенциал молекул пара содержит кинетическую часть, совпадающую с кинетической частью молекул конденсата, а также и параметр симметрии молекул, во всех термодинамических величинах, выражающихся через разность химических потенциалов или свободных энергий пара и конденсата, например в работе образования или свободной энергии присоединения, кинетическая часть и параметр симметрии не содержатся. После взаимного сокращения одинаковых слагаемых эти величины выражаются через разность редуцированных конфигурационных частей химического потенциала пара $\mu^c(p, T) = \mu^{conf}(p, T) - k_B T \ln \left(\frac{\chi}{8\pi^2} \right)$ и

конденсата $\mu_{cl}^c(p, T)$, для которого действует аналогичная формула. Поэтому они не зависят ни от

массы молекулы, ни от ее момента инерции, ни от ее симметрии, а возможные неточности в экспериментальном определении этих характеристик молекул не влияют на результаты расчетов методом БСА.

Для пересчета значений химического потенциала молекул пара μ в давление p применяются формулы идеального газа жестких ротаторов, в которых конфигурационная часть химического потенциала имеет вид $\mu^{conf}(p, T) = -k_B T \ln \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{\chi p} v_{ref}^{-1} \right)$ [119], а давление выражается через редуцированную конфигурационную часть, не содержащую параметра симметрии молекулы:

$$\mu^c(p, T) = -k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{p} v_{ref}^{-1} \right). \quad (5)$$

Таким образом, масса молекулы, ее момент инерции и симметрия не влияют ни на разностные термодинамические характеристики, ни на расчет соответствующих им значений давления пара.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ

3.1. Химический потенциал

На рис. 1 представлены результаты сравнительных расчетов химического потенциала молекул воды, адсорбированных кристаллом йодистого серебра, на поверхностях трех типов: гладкой поверхности базовой грани (кривая 1), на той же поверхности с нанесенными на нее параллельными наноскопическими бороздами прямоугольного профиля глубиной в 12 кристаллографических слоев (кривая 2) и бороздами такой же глубины в виде желоба с дополнительными царапинами глубиной в один кристаллографический слой, нанесенными в перпендикулярном направлении (кривая 3). Сопоставление демонстрирует чрезвычайно сильное влияние рельефа поверхности на термодинамику растущего конденсата. Различие особенно велико на начальной стадии поглощения и постепенно нивелируется с ростом поверхностной плотности молекул.

Химический потенциал включает энергетическую и энтропийную составляющие,

$$\mu_{cl}(N, T) = e_{cl} - TS_{cl} + pV_{cl} \approx e_{cl} - TS_{cl}, \quad (6)$$

где $e_{cl} = \left(\frac{\partial E_{cl}}{\partial N}\right)_{p, T}$ – внутренняя энергия, а

$s_{cl} = \left(\frac{\partial S_{cl}}{\partial N}\right)_{p, T}$ – энтропия в расчете на одну молекулу. Отрыв молекулы от конденсата в процессе термических флуктуаций происходит с вероятностью $\propto \exp(\mu_{cl}/k_B T)$. Низкие значения химиче-

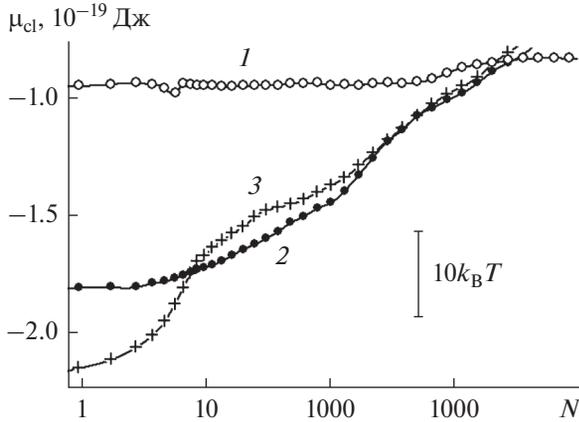


Рис. 1. Химический потенциал молекул воды в растущем из пара на базовой грани кристалла β -AgI зародыше конденсированной фазы при 260 К как функция количества молекул в пределах ячейки периодичности размером $95.194 \times 54.960 \text{ \AA}$: 1 – гладкая поверхность без дефектов, 2 – поверхность с параллельными наноскопическими бороздами прямоугольного профиля, как на рис. 1 предыдущей статьи [116], 3 – поверхность с наноскопическими бороздами сложного профиля, как на рис. 2 предыдущей статьи.

ского потенциала конденсата относительно химического потенциала пара обеспечивают рост зародыша: понижение μ_{cl} на $2k_B T$ означает уменьшение вероятности отрыва с одновременным увеличением вероятности присоединения новых молекул примерно на порядок.

Наличие в химическом потенциале (1) энтропийной составляющей делает устойчивость термодинамического состояния зависимым не только от его низкой энергии, но еще и от достаточно высокой энтропии. Более высокими значениями энтропии обладают состояния, охватывающие большие объемы конфигурационного пространства. Таким состояниям отвечают более “мягкие” межмолекулярные связи. Баланс вкладов “жестких” и “мягких” связей зависит от величины температуры T , входящей множителем в энтропийное слагаемое Ts_{cl} , и при повышении T статистический вес “мягких” связей растет.

Результаты моделирования показывают, что за счет наноскопических борозд прямоугольного профиля химический потенциал первых захватываемых поверхностью молекул понижается на огромную в молекулярных масштабах величину – примерно на $20k_B T$ (кривая 2), а на поверхности с более сложным рисунком борозд – примерно на $30k_B T$ (кривая 3). В первом случае вероятность отрыва молекул уменьшается примерно на девять, а во втором случае на четырнадцать порядков величины. В первом приближении, при прочих равных условиях во столько же раз падает плотность

пара, достаточная для инициирования начала адсорбции.

Из анализа компьютерных изображений, приведенных в предыдущей статье [116], следует, что разница между кривыми 2 и 3 на их начальных участках обеспечена за счет более прочного удержания молекул в благоприятных для присоединения точках тонких царапин. Ограниченная вместимость этих мест определяет относительно небольшой диапазон давлений, в котором поверхность с тонкими царапинами демонстрирует свою повышенную поглощательную способность.

Из приведенных данных видно, что наличие наноскопических борозд существенно смещает начало адсорбционного процесса в сторону низких давлений, однако с накоплением молекул эффект ослабевает: после увеличения поверхностной плотности на порядок величины (точка $N = 10$ на рис. 1) химические потенциалы на обеих поверхностях с бороздами (кривые 2 и 3) выравниваются, а после увеличения плотности еще на порядок (точка $N = 100$ на рис. 1) эффект борозд в химическом потенциале уменьшается до $12k_B T$, что, тем не менее, в вероятности отрыва молекул от конденсата составляет внушительную величину, измеряемую примерно пятью порядками.

Локальный минимум на кривой 1 в точке, отвечающей шести молекулам в расчете на ячейку периодичности, отражает формирование устойчивого шестизвенного цикла. Наличие столь выраженного минимума следует отнести к артефактам периодических граничных условий, благодаря которым молекулы оказываются распределенными по поверхности более равномерно, чем в отсутствие периодических граничных условий. В этих условиях преимущество получают конфигурации, в которых синхронно, одновременно во всех ячейках периодичности формируются кластеры одного и того же наиболее устойчивого размера. В отсутствие периодических граничных условий указанный минимум был бы “смазан”. В то же время, наличие такого минимума указывает на повышенную устойчивость шестизвенных циклов. Аналогичный минимум на кривых 2 и 3 не наблюдается, так как в поле борозд условия, способствующие формированию гексагональных структур, отсутствуют. Из данных, полученных в предыдущей статье [116] для корреляционных функций, следует, что поле борозд действует на молекулярные кластеры разрушительным образом, разрывая водородные связи и разделяя молекулы. Представленные термодинамические расчеты подтверждают этот эффект.

3.2. Свободная энергия реакций присоединения

Энергия Гиббса (свободная энергия) реакции присоединения молекул пара к зародышу конденсированной фазы равна изменению энергии Гиббса $G(N, p, T)$ объединенной системы “конденсат + пар” в результате переноса одной молекулы из пара в конденсат:

$$\Delta G(N, p, T) = \mu_{cl}(N, T) - \mu(p, T), \quad (7)$$

где $\mu(p, T)$ – химический потенциал молекул пара, для которого, как правило, применяется формула идеального газа жестких ротаторов:

$$\mu(p, T) = -k_B T \ln \left(\frac{8\pi^2}{\chi} \frac{k_B T}{p} Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} \right).$$

Энтальпия реакции присоединения рассчитывается как $\Delta H(N, T) = [e_{cl} + p v_{cl}] - [(6/2)k_B T + p v_0] \approx \Delta U - k_B T$, где $\Delta U = U(N, T) - U(N-1, T) = e_{cl} - (6/2)k_B T$ – потенциальная часть энергии присоединения, $v_0 = k_B T/p$ – удельный объем, приходящийся на одну молекулу в парах воды.

Количественные результаты для $\Delta G(N, p, T)$ принято представлять в расчете на “стандартное” давление $p_0 = 1$ атм. Водяной пар при таком давлении и температуре 260 К в газообразном состоянии не существует, однако данное состояние используется как виртуальное для стандартизации представления данных. Пересчет к любому другому давлению p реального состояния пара может быть осуществлен по формуле $\Delta G(N, p, T) = \Delta G(N, p_0, T) - k_B T \ln(p/p_0)$. Переход к другому значению давления приводит к смещению кривой, отражающей зависимость (2) от N , вдоль вертикальной оси без изменения ее формы. Аналогичный пересчет можно провести для остальных, связанных со свободной энергией, величин, например, для энтропии реакции присоединения $\Delta S(N, p, T) = \Delta S(N, p_0, T) + k_B \ln(p/p_0)$, где $S(N, p, T) = (H(N, T) - G(N, p, T))/T$ – энтропия, $H(N, T)$ – энтальпия, а $G(N, p, T)$ – энергия Гиббса объединенной системы.

При расчете величины (7) достаточно в правой части учесть только конфигурационные компоненты химических потенциалов, так как кинетические части $-k_B T \ln \left(\frac{8\pi^2}{\chi} Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} \right)$ в обоих химических потенциалах взаимно сокращаются. Поэтому ни массы, ни моменты инерции, ни симметрия молекул не влияют на величину свободной энергии реакции присоединения. Из (7) видно, что в изобарических условиях кривая $\Delta G(N, p, T)$ должна повторять форму кривой $\mu_{cl}(N, T)$ с некоторым сдвигом по оси ординат, зависящим от давления пара p .

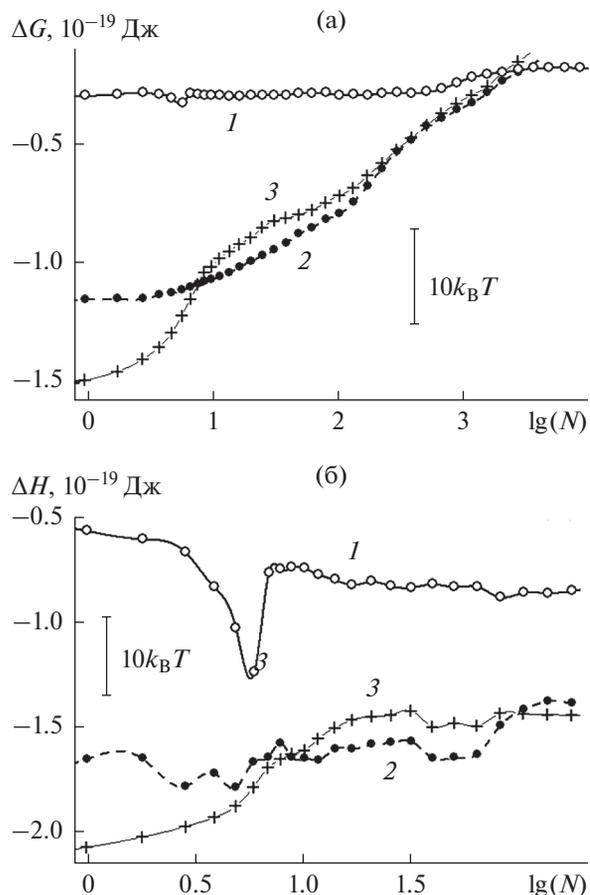


Рис. 2. Энергия Гиббса, отнесенная к гипотетическому стандартному состоянию пара с давлением 1 атм (а), и энтальпия (б) реакции присоединения молекулы пара к зародышу конденсированной фазы на базовой грани кристалла β -AgI при 260 К. Нумерация кривых, относящихся к различным образом структурированным поверхностям, – как на рис. 1.

Чтобы сопоставить вариации энергетической и энтропийной компонент в свободной энергии, на рис. 2 представлена зависимость энергии Гиббса $\Delta G(N, p, T)$, а также в наиболее интересном, начальном сегменте размеров зависимость энтальпии $\Delta H(N, T)$ реакции присоединения от количества адсорбированных молекул N в пределах ячейки периодичности. Для гладкой поверхности локальный минимум на зависимости энтальпии (кривая 1 на рис. 2б) более чем на порядок величины глубже, чем на зависимости энергии Гиббса (кривая 1 на рис. 2а). В энергии Гиббса энергетическая выгодность шестизвенного цикла в значительной степени компенсируется его энтропийной невыгодностью. Относительно низкая энтропия шестизвенного кольца обусловлена повышенной жесткостью такой конструкции. Вариации энтропии существенно сглажены вариациями энергии. Этот эффект наблюдается и в случае поверхностей с нанобороздами: кривые

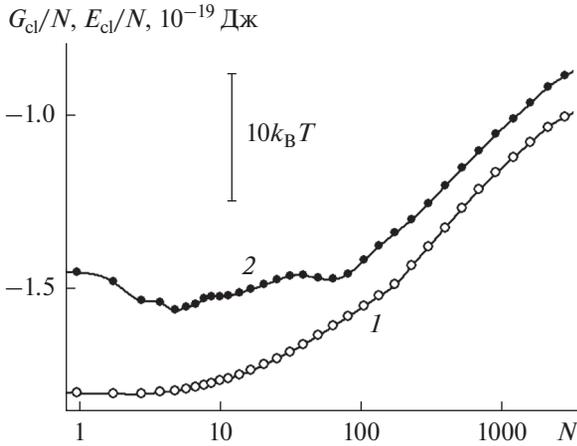


Рис. 3. Удельная (в расчете на одну молекулу) свободная энергия (1) и внутренняя энергия $E_{cl} = U_{cl} + K_{cl}$ (с учетом потенциальной U_{cl} и кинетической K_{cl} частей) (2) зародыша конденсированной фазы воды, растущего из пара при 260 К на базовой грани кристалла β -AgI с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля.

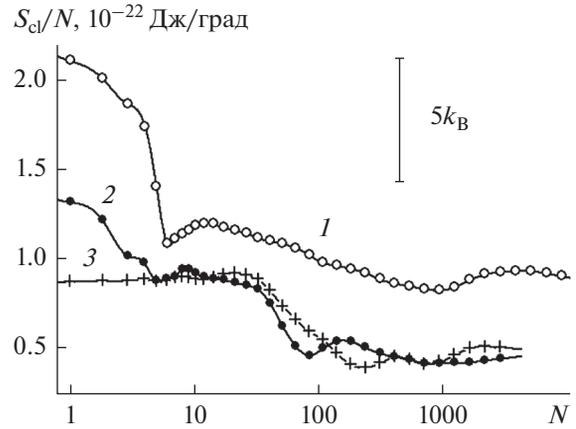


Рис. 4. Удельная (в расчете на одну молекулу) энтропия зародыша конденсированной фазы воды, растущего из пара при 260 К на базовой грани кристалла β -AgI. Нумерация кривых – как на рис. 1.

энтальпии (рис. 2б) гораздо сильнее структурированы, чем кривые энергии Гиббса (рис. 2а). “Зигзаги” на кривых энтальпии обусловлены последовательным захватом молекул пара различными участками изрезанной поверхности, в которых энергетическая и энтропийная составляющие представлены в различных пропорциях. При этом если начальные участки кривых 2 и 3 на рис. 2б сильно различаются по форме, то после заполнения мелких царапин, при $\lg(N) > 1$ в ходе этих кривых наблюдается выраженная синхронность, отражающая сходство поверхностного рельефа. При этом на поверхностях с бороздами энергия молекул ниже примерно на $10k_B T$.

3.3. Энтропия

Поскольку энергия Гиббса (свободная энергия) $G_{cl}(N, T) = E_{cl}(N, T) - TS_{cl}(N, T) + pV_{cl}$ конденсата в пренебрежении малым слагаемым pV_{cl} отличается от его внутренней энергии $E_{cl}(N, T)$ отрицательным энтропийным слагаемым $-TS_{cl}$, свободная энергия всегда меньше внутренней энергии. Как свидетельствуют зависимости, представленные на рис. 3, с ростом N растут как свободная, так и внутренняя энергия. Разница между ними (энтропийная компонента) на поверхности по мере заполнения борозд уменьшается в расчете на одну молекулу примерно с $8k_B T$ до $2k_B T$.

Энтропийная компонента играет в устойчивости системы существенную роль. Игнорирование энтропийной компоненты привело бы к завыше-

нию величины свободной энергии не менее чем на $2Nk_B T$. При этом завышение только на $2k_B T$ сопровождается погрешностью в статистическом весе состояния примерно на один порядок величины. Из данных, представленных на рис. 3 видно, что термические флуктуации приводят к радикальному перераспределению между вероятностями различных молекулярных конфигураций, причем с увеличением количества молекул эффект экспоненциально резко усиливается.

Энтропия зародыша рассчитывается через разность внутренней энергии и свободной энергии: $S_{cl} = (U(N, T) - F_{cl}(N, T))/T$. Удельная энтропия понижается с ростом конденсата как на поверхностях без борозд, так и с бороздами, рис. 4. При этом борозды приводят к формированию более жестких молекулярных конструкций, о чем свидетельствует меньшая энтропия. Наблюдается существенное, примерно двукратное различие. Кривая 3 на ее начальном участке проходит ниже кривой 2, что указывает на еще более жесткие конструкции, образующиеся при заполнении узких царапин.

На кривой 1 рис. 4 отчетливо виден локальный минимум в точке $N = 6$, отвечающий повышенной жесткости шестизвенных циклов. Падение удельной энтропии превышает здесь $5k_B$. Отсутствие аналогичного минимума на кривых 2 и 3 подтверждает разрушительное действие борозд в отношении циклических молекулярных структур. Поскольку последние являются основным элементом мономолекулярной пленки, такая пленка в условиях борозд не образуется. Вместо этого конденсат формируется в виде несвязанных между собой фрагментов сначала на стенках борозд, а затем распространяется на их дно [116].

3.4. Термодинамическая устойчивость

Термодинамическая устойчивость является необходимым требованием, чтобы соответствующее состояние было возможно наблюдать в реальном лабораторном эксперименте. Устойчивость или неустойчивость зародыша конденсированной фазы определяется формой кривой работы его образования из пара.

Равновесная работа образования зародыша конденсата как функция количества адсорбированных молекул N ,

$$A(N, p, T) = G_{cl}(N, T) - \mu(p, T)N, \quad (8)$$

на гладкой поверхности на стадии многослойной пленки и на поверхностях с бороздами представля-

ет собой вогнутую кривую, $\frac{\partial^2 A(N, p, T)}{\partial N^2} > 0$, свидетельствующую о термодинамической устойчивости зародыша, рис. 5. Термодинамическая устойчивость означает, что зародыш в условиях термических флуктуаций не испаряется и не растет до макроскопических размеров. Его размер совершает флуктуационные колебания около равновесного значения N_s , отвечающего минимуму работы образования и зависящего от давления пара над поверхностью. При варьировании давления пара устойчивый размер обратимым образом увеличивается с ростом давления и уменьшается с его падением. Этот характер зависимости размера от давления следуют из полученного ранее [120–123] термодинамического тождества

$$\left(\frac{\partial N_s}{\partial p}\right)_T = \frac{k_B T}{p} \left(\frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} \Big|_{N=N_s} \right)^{-1}, \quad (9)$$

в котором равновесный размер N_s отвечает экстремуму работы образования $\frac{\partial A(N, p, T)}{\partial N} \Big|_{N=N_s} = 0$.

Согласно (9), термодинамическая устойчивость зародыша $\frac{\partial^2 A(N, p, T)}{\partial N^2} = \frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} > 0$ означает рост равновесного размера с p $\left(\frac{\partial N_s}{\partial p} > 0\right)$. С дру-

гой стороны, поскольку $\frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} = \frac{\partial \mu_{cl}(N, T)}{\partial N}$, устойчивость зародыша является прямым следствием растущего с N химического потенциала $\mu_{cl}(N, T)$ молекул.

На рис. 1 видно, что на поверхностях с бороздами химический потенциал растет с N гораздо быстрее, чем на гладкой поверхности – борозды усиливают устойчивость зародыша. В том же можно убедиться, сравнивая на рис. 5 форму кри-

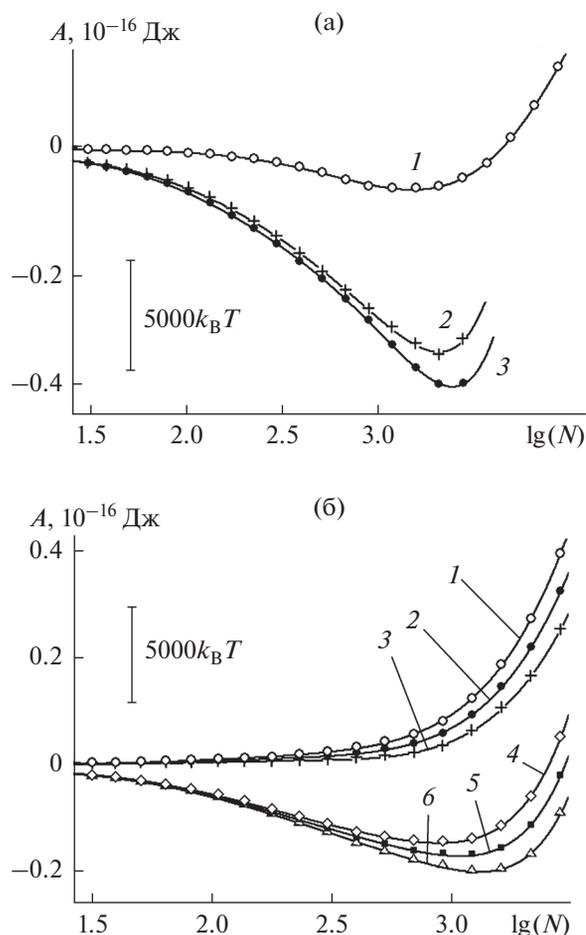


Рис. 5. Равновесная работа образования зародыша конденсированной фазы воды из пара при 260 К на базовой грани кристалла β -AgI, отнесенная к фрагменту в пределах ячейки периодичности: (а) на поверхностях различного рельефа, нумерация кривых – как на рис. 1, давление пара 370.7 Па; (б) на поверхности без дефектов (1–3) и с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля (4–6) в области низких значений давления пара: 4.87 (1, 4), 9.74 (2, 5), 19.5 Па (3, 6).

вой 1 с формой кривых 2, 3. Минимум работы образования в случае поверхностей с бороздами при прочих равных условиях является более глубоким и узким. Разница в глубине в расчете на одну молекулу составляет примерно $k_B T$.

На рис. 5а представлены зависимости, как они выглядят в условиях относительно большой поверхностной плотности молекул – в несколько раз больше той, которая отвечает мономолекулярной пленке. В этих условиях положения минимумов кривой 1 и кривых 2, 3 почти совпадают – равновесный размер N_s на поверхностях с бороздами такой же, как и на поверхности без борозд. Влияние борозд на величину N_s усиливается с уменьшением поверхностной плотности молекул. В субмономолекулярной области наличие

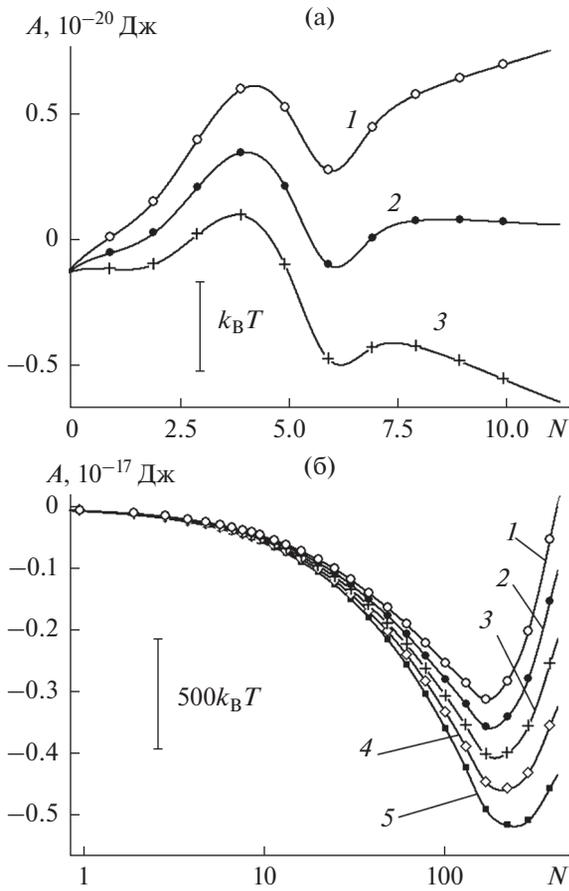


Рис. 6. То же, что на рис. 5, на начальной стадии зародышеобразования на поверхности без дефектов (а) и с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля (б). В первом случае (а) давление пара: 1 – 27.6, 2 – 32.8, 3 – 39.0 Па; во втором случае (б) давления пара: 1 – 0.001, 2 – 0.002, 3 – 0.004, 4 – 0.008, 5 – 0.016 Па.

поверхностных борозд влечет увеличение N_s на порядок величины и более. Этот случай изображен на рис. 5б: с понижением давления пара более чем на порядок величины минимум на кривых 2, 3 почти остался на старом месте, в то время как минимум на кривой 1 сместился в сторону малых размеров так сильно, что вышел за границу $N_s = 1$ и исчез как таковой. В области таких давлений пара на поверхности без борозд адсорбированных молекул практически нет, в то время как на поверхности с бороздами адсорбированные молекулы устойчиво удерживаются с плотностью, в несколько раз превышающей плотность мономолекулярной пленки. В области низких давлений пара поверхностные борозды кардинально усиливают адсорбционную способность поверхности: поверхность с бороздами может покрываться толстой полимолекулярной пленкой воды, тогда как гладкая поверхность остается практически полностью свободной от молекул.

Такая картина характерна для диапазона низких давлений пара порядка $10^{-2} - 10^1$ Па.

В области экстремально низких давлений и поверхностных плотностей адсорбированных молекул форма кривой работы образования зародыша конденсата кардинально зависит от наличия на поверхности наноскопических борозд. Если на гладкой поверхности образование шестизвенных молекулярных циклов проявляет себя в виде дополнительного характерного минимума в области $N = 6$ и максимума левее него (рис. 6а), то на кривых, полученных для поверхности с бороздами, даже при гораздо более низких давлениях пара минимума в этой области размеров нет (рис. 6б). Нет здесь и максимумов, отвечающих неустойчивости – наноборозды устраняют неустойчивость, связанную с кластеризацией.

Минимум на зависимостях работы образования зародыша конденсата в области средних давлений пара имеет глубину в расчете на одну ячейку периодичности, равную примерно $10^3 k_B T$, или в расчете на одну молекулу несколько $k_B T$, рис. 6б. Относительно большая глубина этого минимума свидетельствует о высокой термодинамической устойчивости равновесного состояния: отрыв или присоединение к зародышу дополнительной молекулы сопровождается изменением вероятности соответствующего состояния более чем на порядок.

Наглядным индикатором термодинамической устойчивости является работа образования зародыша из пара, находящегося с ним в равновесии,

$$A^{eq}(N, T) = G_{cl}(N, T) - N\mu_{cl}(N, T). \quad (10)$$

В отличие от (8), работе $A^{eq}(N, T)$ не соответствует какое-то единственное значение давления. Каждому значению N в (10) отвечает свое давление пара p , при котором он находится в равновесии (устойчивом или неустойчивом) с конденсатом на поверхности кристалла. Это значение p является точкой экстремума (минимума или максимума) функции (8).

По своему смыслу величина $A^{eq}(N, T)$ равна высоте соответствующего максимума или глубине соответствующего минимума работы образования (8). Можно показать [124], что в области убывания функции $A^{eq}(N, T)$

$$\left(\frac{\partial A^{eq}(N, T)}{\partial N} < 0 \right)$$

кривая $A(N, p, T)$ вогнута $\left(\frac{\partial^2 A(N, p, T)}{\partial N^2} > 0 \right)$ и работа $A(N, p, T)$ может иметь только минимум, означающий термодинамическую устойчивость зародыша. Наоборот, растущая функция $A^{eq}(N, T)$ указывает на его неустойчивость.

Из данных, представленных на рис. 7, следует, что $A^{eq}(N, T)$ является убывающей функцией, и зародыш устойчив. Борозды на поверхности усиливают устойчивость (кривая 2 имеет более сильный наклон, чем кривая 1).

На кривой 1, отвечающей поверхности без борозд, выделяются отдельные сегменты с относительно постоянным наклоном. Сегментация зависимости $A^{eq}(N, T)$ объясняется послойным ростом зародыша. На кривой 2 следы сегментации отсутствуют, так как борозды действуют на слоистую структуру разрушительно. На поверхности с бороздами падение $A^{eq}(N, T)$ с ростом N начинается раньше, чем на гладкой поверхности, — при меньшей поверхностной плотности молекул. Очевидно, для стабилизации зародыша на гладкой поверхности необходимо накопление достаточного количества связей между соседними молекулами, в то время как на поверхности с бороздами стабилизация способствует сильно неоднородное поле борозд.

3.5. Адсорбционная кривая

Представленные зависимости термодинамических характеристик объясняют ход адсорбционных кривых и механизм влияния на них наноскопических борозд. В отличие от термодинамических характеристик адсорбционные кривые наиболее доступны для прямых измерений в лабораторных исследованиях.

Адсорбционная кривая $N_s(p)$ — равновесное количество молекул, удерживаемых на поглощающей поверхности, как функция давления пара над ней рассчитывалась численным обращением вычисленной методом БСА зависимости $\mu_{cl}(N, T)$:

$$N_s = N(\mu_{cl}, T). \quad (11)$$

Для рассчитанных значений μ_{cl} с учетом условия материального равновесия $\mu_{cl} = \mu(p, T)$ обращением функциональной зависимости (4) вычислялись соответствующие им значения давления

$$p = p(\mu_{cl}, T). \quad (12)$$

Из полученных таким образом в табличной форме зависимостей (11) и (12) исключался промежуточный параметр μ_{cl} , чтобы получить зависимость $N_s(p)$.

Как видно на рис. 8а, наличие борозд приводит к сильному сдвигу начала поглощения молекул в область низких давлений. Если на гладкой поверхности флорирование и рост зародыша с увеличением плотности пара происходит относительно резко (кривая 1), то на поверхности с нанобороздами он сильно растягивается в сторону низких давлений (кривая 2). В естественной сре-

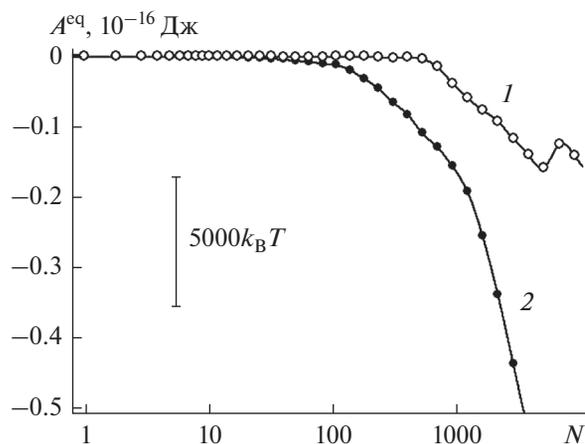


Рис. 7. Работа образования зародыша конденсированной фазы воды на поверхности базовой грани кристалла β -AgI из пара, находящегося в материальном равновесии с зародышем, отнесенная к фрагменту в пределах ячейки периодичности размером $95.194 \times 54.960 \text{ \AA}$ при 260 К: 1 — гладкая поверхность без дефектов, 2 — поверхность с параллельными наноскопическими бороздами прямоугольного профиля.

де, даже в условиях “сухой” в обыденном смысле атмосферы поверхность с наноскопическими бороздами всегда адсорбирует существенное количество влаги. При этом количество удерживаемой воды определяется поверхностной плотностью борозд.

Борозды способствуют накоплению молекул воды на начальной стадии адсорбции и в то же время сдерживают переход микроконденсации в лавинообразный режим на ее заключительной стадии. Об этом свидетельствует более слабый наклон кривой 2 по сравнению с кривой 1 в области средних давлений ($p > 10^2 \text{ Па}$). Таким образом, стабилизирующее действие борозд не ограничивается только областью низких давлений: если в области низких давлений борозды сдерживают испарение молекул с поверхности, то в области средних давлений они, наоборот, препятствуют росту конденсата. Молекулярный механизм сдерживания обусловлен здесь нарушением упорядоченной слоисто-гексагональной структуры зародыша. Зародыш в поле борозд становится более “рыхлым”, в нем не происходит разделение на объемные и поверхностные составляющие. В отсутствие таковых зависимость свободной энергии от размера зародыша не обретает характерную форму выпуклой кривой, и, как следствие, зависимости работы образования не имеют максимумов, которые свидетельствовали бы о термодинамической неустойчивости.

На рис. 8б представлены начальные участки адсорбционных кривых, в области низкой поверхностной плотности молекул — в субмономо-

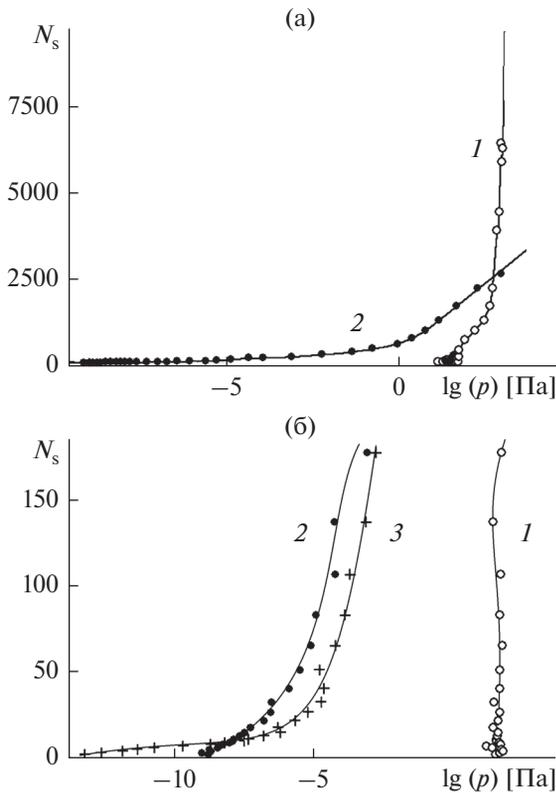


Рис. 8. Адсорбционные кривые. Равновесное количество молекул пара в пределах ячейки периодичности размером $95.194 \times 54.960 \text{ \AA}$ на поверхности базовой грани кристалла $\beta\text{-AgI}$ при 260 К (а) и то же на начальной стадии зародышеобразования (б): 1 – гладкая поверхность без дефектов, 2 – поверхность с параллельными наноскопическими бороздами прямоугольного профиля, 3 – поверхность с наноскопическими бороздами сложного профиля.

лекулярном режиме адсорбции, когда на поверхности наблюдаются отдельные молекулы и их небольшие кластеры. В представленном масштабе отчетливо видно, что нанесение наноскопических борозд на поверхность (кривая 2) сдвигает начало адсорбции по давлению не менее чем на 9 порядков величины, а добавление сверхтонких царапин шириной в один кристаллографический слой (кривая 3) усиливает сдвиг еще на 5 порядков. При этом в случае гладкой поверхности (кривая 1) адсорбционная кривая представляет собой почти вертикальную линию с небольшим отрицательным наклоном, свидетельствующим о состоянии, близком к неустойчивому, в то время как для поверхностей с нанобороздами (кривые 2, 3) зависимости сохраняют положительный наклон, свидетельствующий об устойчивости. Во всем рассчитанном диапазоне, за исключением области сверхнизких давлений ($p < 10^{-10}$), кривая 3, отвечающая поверхности с дополнительными сверхтонкими царапинами, проходит на рис. 8б ниже кривой 2, отвечающей поверхности, не со-

державшей последних. Относительное положение этих кривых свидетельствует о немонотонной зависимости поглотительной способности поверхности от характеристик ее рельефа: усложнение рельефа приводит к безусловному усилению поглощения сильно разреженного пара и к обратному эффекту для пара более высокой плотности.

Полученные данные позволяют с высокой степенью уверенности предположить, что для каждого конкретного значения плотности пара существует свой оптимальный рисунок борозд, обеспечивающий максимальную адсорбционную активность поверхности. В этой многофакторной зависимости усматривается общее правило: поверхности с более сложным рельефом и высокой плотностью борозд наиболее активны в условиях сильно разреженного пара. Наоборот, гладкие поверхности или с редкими бороздами эффективны в парах высокой плотности.

3.6. Влияние температуры

Оценить влияние термических флуктуаций на термодинамическое поведение зародышей можно из сравнения зависимостей, полученных при различной температуре. На рис. 9 представлены зависимости удельной, в расчете на одну молекулу, энтропии зародышей конденсата на поверхности с бороздами. Кривая 1, полученная при более высокой температуре, более гладкая, чем кривая 2, хотя и на ней повторяются следы изгибов, отражающих неравномерное заполнение молекулами элементов рельефа. Кривая 1, полученная при температуре выше точки кипения воды, проходит выше соответствующей кривой 2, полученной при температуре ниже точки замерзания. Разница нарастает примерно с $3k_B$ в начале кривых до $5k_B$ в их конце. Повышение энтропии при нагревании происходит вследствие заполнения состояний с более высокой энтропией – более широких, но менее глубоких локальных минимумов на энергетической поверхности и разбивается с темпом примерно в $1k_B$ на каждые двадцать градусов.

Из общего термодинамического тождества $\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$ видно, что темп изменения энтропии с нагреванием определяется нелинейной зависимостью свободной энергии от температуры и, с учетом связи последней со статистической суммой Q , $F = -k_B T \ln(Q)$, является характеристикой рельефа энергетической поверхности в конфигурационном пространстве системы. Скорость роста энтропии с температурой служит мерой неустойчивости молекулярной конструкции к термическим флуктуациям. Из рис. 9 следует, что с ростом конденсата его устойчивость к термическим флуктуациям снижается:

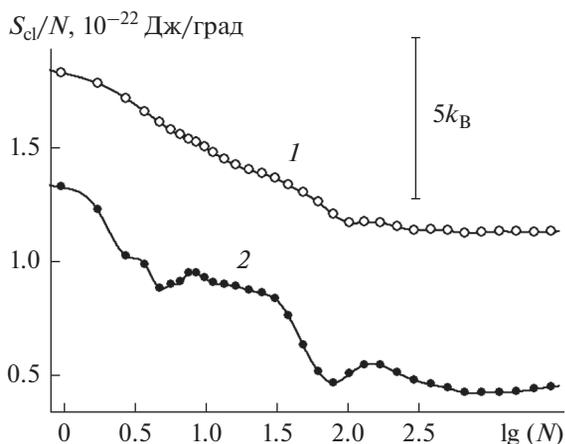


Рис. 9. То же, что на рис. 4, для поверхности с параллельными наноскопическими бороздами прямоугольного профиля при различных значениях температуры пара: 1 – 400, 2 – 260 К. Вертикальный отрезок указывает масштаб в единицах тепловой энергии при 260 К.

молекулярные кластеры на поверхности оказываются более устойчивыми, чем многослойная молекулярная пленка. В первом случае молекулы, в целом, оказываются ближе к поверхности. Это наблюдение находится в согласии с предыдущими свидетельствами стабилизирующего действия поверхности с бороздами.

Зависимость работы образования из пара, находящегося в равновесии с зародышем, рассчитанная при повышенной температуре (кривая 1 на рис. 10) смещена в сторону высоких давлений относительно кривой 2, полученной для низкой температуры, на 2–3 порядка величины, при этом форма кривой принципиально не изменилась. После повышения температуры с одновременным увеличением давления пара конденсат на поверхности ведет себя так же, как при исходной низкой температуре, хотя такие вариации температуры сопровождаются качественными изменениями состояния объемной фазы от твердокристаллического к газообразному.

Отрицательный наклон кривой 1, свидетельствующий о термодинамической устойчивости системы, несколько больше, чем кривой 2. Следует, однако, учитывать, что устойчивость к термическим флуктуациям определяется не абсолютными значениями работы, а их относительными величинами, выраженными в единицах $k_B T$. Если сравнивать зависимости на рис. 10 с учетом этого обстоятельства, следует заключить, что повышение температуры привело к незначительному понижению устойчивости системы.

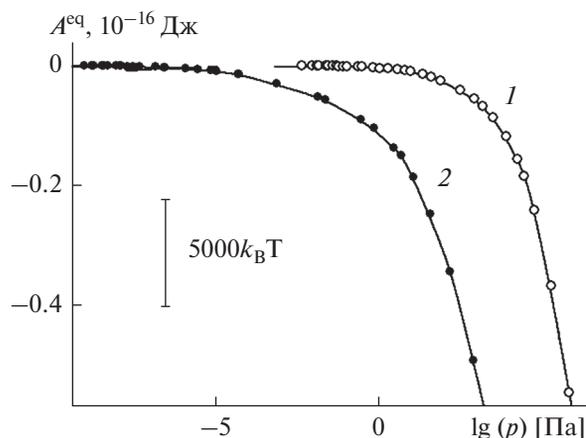


Рис. 10. То же, что на рис. 7, как функция давления пара над поверхностью с параллельными наноскопическими бороздами прямоугольного профиля при различных значениях температуры пара: 1 – 400, 2 – 260 К. Вертикальный отрезок указывает масштаб в единицах тепловой энергии при 260 К.

3.7. Фундаментальные соотношения

Состояние равновесия макроскопической конденсированной фазы с паром характеризуется температурой T и соответствующим ей давлением p . Зависимость равновесного давления от температуры подчиняется уравнению Клапейрона–Клаузиуса [125]

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\lambda}{T(v_g - v_l)}, \quad (13)$$

в котором λ – удельная теплота испарения, а v_g и v_l – удельные объемы газообразной и жидкой фаз.

Для описания термодинамического состояния конденсированной фазы немакроскопических размеров, требуется на одну переменную больше, чем для макроскопических фаз. Эта переменная, равновесное количество молекул N_s в конденсированной системе, представляет собой дополнительную термодинамическую степень свободы. В соответствии с этим, для равновесного состояния конденсированной фазы немакроскопических размеров вместо зависимости равновесного давления от температуры $p = p(T)$ действует зависимость между тремя переменными $p = p(N_s, T)$, для которой вместо одного уравнения (13) зависимость положения точки равновесия от термодинамических условий характеризуется тремя

производными: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{N_s}$, $\left(\frac{\partial N_s}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial N_s}{\partial p}\right)_T$. Первое из трех уравнений для этих производных в случае немакроскопической жидкой фазы имеет формально тот же вид, что и уравнение (13), с той лишь разницей, что входящие в его правую часть

параметры λ и v_1 должны быть отнесены к микро-
капле равновесного размера, $\lambda \rightarrow \lambda(N_s, p, T)$,
 $v_1 \rightarrow v_{cl}$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{N_s} = \frac{\lambda(N_s, p, T)}{T(v_g - v_{cl})}. \quad (14)$$

Чтобы получить выражение для $\left(\frac{\partial N_s}{\partial T}\right)_p$, при-
меним известную теорему о производной функ-
ции $N(T)$, заданной в неявной форме $\Phi(N, T) = 0$,
для $\Phi(N, T) \equiv \mu_{cl}^c(N, T) - \mu^c(p, T)$ [126]:

$$\frac{\partial N}{\partial T} = -\frac{\partial \Phi(N, T)}{\partial T} / \frac{\partial \Phi(N, T)}{\partial N}. \quad (15)$$

Условие равенства редуцированных configura-
ционных частей химических потенциалов кон-
денсата и пара $\Phi(N, T) \equiv \mu_{cl}^c(N, T) - \mu^c(p, T) = 0$
отвечает материальному равновесию между ни-
ми, $N = N_s$.

Числитель в правой части (15) с учетом (5)
имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(N, T)}{\partial T} &= \frac{\partial \mu_{cl}^c(N, T)}{\partial T} + k_B \left(\ln \left(\frac{k_B T}{p} v_{ref}^{-1} \right) + 1 \right) = \\ &= \frac{\partial \mu_{cl}^c(N, T)}{\partial T} + k_B \left(\ln \left(\frac{8\pi^2}{\chi} Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} \frac{k_B T}{p} \right) + 4 \right), \end{aligned} \quad (16)$$

а знаменатель –

$$\frac{\partial \Phi(N, T)}{\partial N} = \frac{\partial \mu_{cl}^c(N, T)}{\partial N} = \frac{\partial \mu_{cl}^c(N, T)}{\partial N}. \quad (17)$$

Последнее равенство в (17) справедливо в силу
того, что разница между химическим потенциа-
лом и его конфигурационной частью от N не за-
висит. Подстановка производных (16) и (17) в (15)
с учетом (3) позволяет получить явное выражение
для темпа температурного смещения равновесно-
го размера через энергию Гиббса (свободную
энергию):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N_s}{\partial T}\right)_p &= -\left[\frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N \partial T} \right]_{N=N_s} + \\ &+ k_B \left(\ln \left(\frac{8\pi^2}{\chi} Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} \frac{k_B T}{p} \right) + 4 \right) \left[\frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} \right]_{N=N_s}^{-1}. \end{aligned} \quad (18)$$

Хотя χ , Z_{tr}^{kin} и Z_{rot}^{kin} присутствуют в правой части
(18), из предпоследних выражений в (16) и (17)
видно, что $\left(\frac{\partial N_s}{\partial T}\right)_p$ от массы, момента инерции и
симметрии молекулы не зависит – вклады, содер-

жащие χ , Z_{tr}^{kin} и Z_{rot}^{kin} , в правой части (18) взаимно
компенсируются.

Для количественно анализа $\left(\frac{\partial N_s}{\partial T}\right)_p$ вернемся к
исходной форме записи (15). Перепишем ее с уче-
том $\mu_{cl}^c(N, T) - \mu^c(p, T) = \mu_{cl}(N, T) - \mu(p, T)$, неза-
висимости кинетической части химического по-
тенциала от N : $\frac{\partial \mu_{cl}^c(N, T)}{\partial N} = \frac{\partial \mu_{cl}(N, T)}{\partial N}$, а также
общего термодинамического выражения химиче-
ского потенциала $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p, T}$ через энергию
Гиббса G в виде

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N_s}{\partial T}\right)_p &= -\frac{\partial \Phi(N, T)}{\partial T} \Big|_{N=N_s} / \frac{\partial \Phi(N, T)}{\partial N} \Big|_{N=N_s} = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} (\mu(p, T) - \mu_{cl}(N_s, T)) / \frac{\partial \mu_{cl}^c(N, T)}{\partial N} \Big|_{N=N_s} = \\ &= \left(\frac{\partial^2 G_v(N_v, p, T)}{\partial N_v \partial T} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N \partial T} \Big|_{N=N_s} \right) / \frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} \Big|_{N=N_s}, \end{aligned} \quad (19)$$

где $G_v(N_v, p, T)$ – энергия Гиббса пара, состояще-
го из N_v молекул. Меняя порядок дифференци-
рования в числителе (19) и применяя общее тер-
модинамическое соотношение между энтропией
и энергией Гиббса $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N, p}$, получаем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N_s}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S_v(N_v, p, T)}{\partial N_v} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial S_{cl}(N, T)}{\partial N} \Big|_{N=N_s} \right) / \frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} \Big|_{N=N_s} = \\ &= -(s_v(p, T) - s_{cl}(N_s, T)) / \frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} \Big|_{N=N_s} = \\ &= -\frac{\lambda(N_s, p, T)}{T} / \frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} \Big|_{N=N_s}, \end{aligned} \quad (20)$$

где, с учетом линейной зависимости $S_v(N_v, p, T)$
от N_v для макроскопически большого объема па-
ра удельная, в расчете на одну молекулу энтропия
пара равна $s_v(p, T) = \frac{\partial S_v(N_v, p, T)}{\partial N_v} = \frac{S_v(N_v, p, T)}{N_v}$,
а $\lambda(N_s, p, T)$ – удельная, в расчете на одну молеку-
лу теплота испарения равновесного зародыша.

Система уравнений (9), (14) и (20) является
обобщением уравнения Клапейрона–Клаузиу-

са (13) на случай немакроскопической жидкой фазы и представляет собой универсальные термодинамические соотношения, определяющие положение поверхности равновесия в трехмерном пространстве переменных N , p и T .

3.8. Равновесный размер: универсальные соотношения и результаты моделирования

Поскольку энтропия конденсата всегда ниже энтропии пара, $s_{cl}(N_s, T) < s_v(p, T)$, а теплота испарения всегда положительна, $\lambda(N_s, p, T) > 0$, числитель (20) всегда отрицателен, и направление изменения равновесного размера зародыша N_s с вариациями температуры определяется знаком знаменателя (20), $\frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} \Big|_{N=N_s}$. Работа образования (8) отличается от $G_{cl}(N, T)$ линейным по N слагаемым. Поэтому их вторые производные совпадают: $\frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} = \frac{\partial^2 A(N, p, T)}{\partial N^2}$. В точке равновесия фаз кривая работы образования имеет либо минимум, либо максимум. Если это минимум $\left(\frac{\partial^2 A(N, p, T)}{\partial N^2} \Big|_{N=N_s} > 0 \right)$, выражение (20) отрицательно, и с ростом температуры равновесный размер уменьшается. Наоборот, если в точке равновесия сформировался максимум, $\frac{\partial^2 A(N, p, T)}{\partial N^2} \Big|_{N=N_s} < 0$, представляющий собой барьер росту зародыша, с повышением температуры он сдвинется в сторону больших размеров.

Таким образом, в условиях фиксированного давления с повышением температуры устойчивый равновесный размер всегда уменьшается, а барьер свободной энергии, если он образуется, смещается к большему размеру. Темп смещения определяется абсолютными значениями числителя и знаменателя (20). Чем меньше по абсолютной величине в точке экстремума производная $\frac{\partial^2 A(N, p, T)}{\partial N^2}$, тем шире соответствующий максимум или минимум работы образования и тем чувствительнее величина равновесного размера зародыша к вариациям температуры. Узкий минимум, означающий высокую устойчивость зародыша к термическим флуктуациям, означает и слабую чувствительность его размера к вариациям температуры. Повышенная термодинамическая устойчивость зародышей на поверхностях с бороздами означает более глубокие минимумы на кривой работы образования и высокие значения

$\frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} \Big|_{N=N_s}$, которые, в свою очередь, согласно (20), влекут ослабление зависимости равновесного размера зародышей от температуры.

Темп смещения равновесного размера зависит также от абсолютной величины числителя (20). Чем больше по абсолютной величине теплота испарения, тем выше чувствительность равновесного размера зародыша к вариациям температуры. Из того же выражения видно, что изменение степени упорядоченности при конденсации, количественной мерой которого является изменение энтропии, непосредственно влияет на чувствительность размера зародыша к вариациям температуры. Чем выше степень упорядоченности конденсированной фазы по сравнению с газообразной, тем сильнее зависимость равновесного размера зародыша от температуры. В частности, следует ожидать ослабление зависимости равновесного размера от температуры при приближении к критической точке.

Общие соотношения для производных в точках экстремумов работы образования (9), (20) содержат прямые указания на фундаментальные факторы, определяющие форму кривых работы образования, без чего невозможно понимание физики явления. Темп смещения экстремумов при вариациях температуры и давления определяется зависимостью энергии Гиббса от размера, а также теплотой испарения, которые, принципиально, могут быть рассчитаны численно методом БСА и подставлены в формулы (9), (20). Однако этот путь менее рационален, чем прямой расчет зависимостей работы образования, поскольку предполагает вычисление производных, что сопряжено с дополнительными погрешностями численной аппроксимации. В данном исследовании численный расчет производился для зависимостей работы образования, а проверка согласия численных результатов с общими соотношениями для точек экстремумов выполнена на качественном уровне.

На рис. 11 представлены рассчитанные методом БСА пары кривых работы образования, 1, 4, 2, 5 и 3, 6. Кривые в каждой паре получены для различных значений температуры, но одного и того же давления. Кривые в различных парах отличаются величиной давления. В полном соответствии с полученными выше уравнениями с повышением температуры при постоянном давлении устойчивый размер (положение минимума) смещается в сторону меньших размеров, а при повышении давления пара при фиксированной температуре – в сторону больших размеров.

Смещение величины равновесного размера для каждого значения давления имеет своим результатом смещение всей адсорбционной кри-

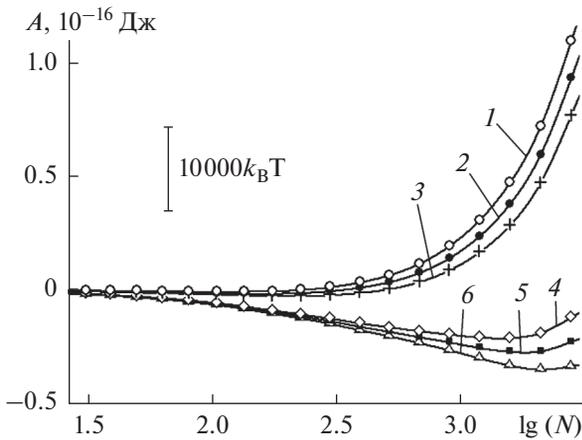


Рис. 11. То же, что на рис. 5, на поверхности с наноскопическими бороздами прямоугольного профиля для двух значений температуры, 400 (1–3) и 260 К (4–6). Давление пара над поверхностью: 27.6 (1, 4), 77.9 (2, 5), 220.4 Па (3, 6). Вертикальный отрезок указывает масштаб в единицах тепловой энергии при 260 К.

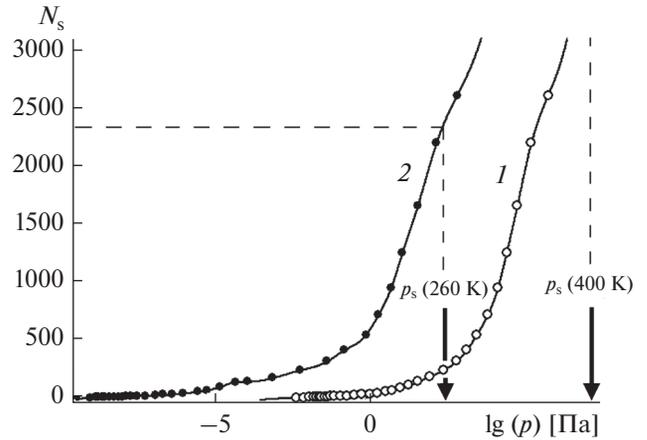


Рис. 12. То же, что на рис. 8, для поверхности с параллельными наноскопическими бороздами прямоугольного профиля при различных значениях температуры пара: 1 – 400, 2 – 260 К. Стрелками указаны величины давления насыщенного пара над плоской поверхностью жидкой воды и переохлажденной жидкой воды.

вой. С увеличением давления растет равновесный размер N_s и вместе с ним в знаменателе (20) быстро уменьшается, приближаясь к своему макроскопическому пределу, равному нулю, производная $\left. \frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N_s}$ – минимум на зависимости работы образования становится более широким, что должно приводить к росту $\left(\frac{\partial N_s}{\partial T} \right)_p$. Одновременно с ростом давления примерно по логарифмическому закону падает удельная энтропия пара, а энтропия конденсата почти не изменяется. Это приводит к уменьшению по абсолютной величине числителя (20) и работает в сторону падения $\left(\frac{\partial N_s}{\partial T} \right)_p$. Направление результирующего изменения температурного смещения определяется соотношением между темпами, с которыми изменяются числитель и знаменатель. Как правило, при приближении к насыщающему давлению рост равновесного размера зародыша идет ускоренными темпами, становясь лавинообразным, в то время как относительно медленное, по логарифмическому закону уменьшение с ростом давления энтропии пара в числителе (20) рано или поздно отстает от уменьшения знаменателя. Результатом является быстрый рост $\left(\frac{\partial N_s}{\partial T} \right)_p$ для достаточно больших N_s .

Именно такой характер зависимостей воспроизводится в численных расчетах. Две адсорбционные кривые, полученные для поверхности с на-

носкопическими бороздами при различных температурах методом БСА, выглядят почти параллельными, со сдвигом высокотемпературной кривой в сторону высоких давлений (рис. 12). Из-за резкого увеличения наклона при приближении к насыщающему давлению расстояние между кривыми, отсчитанное по вертикали, с ростом давления быстро увеличивается, что является прямым свидетельством роста $\left(\frac{\partial N_s}{\partial T} \right)_p$ по абсолютной величине, при этом, в полном согласии с (20), направление сдвига соответствует ее отрицательному знаку.

Следует отметить, что, несмотря на относительно большую разницу в температуре, разделяющую кристаллическое и газообразное состояния воды при нормальных условиях, обе кривые в логарифмическом масштабе давлений имеют практически одну и ту же форму.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Компьютерное моделирование демонстрирует существенное, примерно на $20k_B T$ понижение химического потенциала первых адсорбированных молекул пара за счет нанесенных на поверхность наноскопических борозд, а добавление сверхтонких царапин понижает его еще на $10k_B T$. Результатом является смещение начала зародышеобразования в область разреженного пара на порядки величины по его плотности, при этом адсорбционная кривая сильно вытягивается в сторону низких давлений.

В поле наноборозд происходит разрушение гексагональной структуры, характерной для кластеров и пятен мономолекулярной пленки на начальной стадии адсорбции пара. Результатом является сглаживание зависимости работы образования адсорбированного материала и повышение термодинамической устойчивости на ранней стадии зародышеобразования. Наноборозды способствуют устойчивости зародышей и на последующих стадиях, сдерживая переход в лавинообразный рост.

Для анализа физических факторов, влияющих на формирование температурной зависимости состояния равновесия зародыша конденсированной фазы с паром, получена система фундаментальных уравнений, являющаяся обобщением уравнения Клапейрона–Клаузиуса на конденсированные фазы немакроскопических размеров. Найдено явное выражение для темпа изменения равновесного размера зародыша с температурой через энергию Гиббса и удельную теплоту парообразования. Полученные универсальные соотношения находятся в принципиальном согласии с результатами численного моделирования и на поверхностях с нанобороздами предсказывают ослабление зависимости адсорбционной кривой от температуры.

Полученные результаты доказывают, что нанесение наноборозд на поверхность является эффективным способом программирования ее адсорбционных свойств и активности в качестве агента гетерогенной нуклеации паров воды. Эффективность данного инструмента особенно высока в условиях разреженных паров и ослабляется по мере приближения к насыщающему давлению.

По всей видимости, наблюдаемые для паров воды закономерности справедливы и для широкого круга веществ с полярными молекулами, а явление повышенной адсорбционной способности поверхности с нанобороздами может быть использовано при конструировании чувствительных газоанализаторов и тонких фильтров очистки. Полученные общие сведения о влиянии рельефа поверхности на ее поглощательную способность могут быть полезными и при изучении работы органов обоняния животных.

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. Кугатов П.В., Баширов И.И., Журнов Б.С. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 464.
2. Смагин А.В. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 380.
3. Назаров В.Г., Столяров В.П. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 59.
4. Школин А.В., Фомкин А.А. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 661.
5. Yatauchi Y.U., Блонская И.В., Апель П.Ю. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 668.
6. Фомкин А.А., Меньшиков И.Е., Прибылов А.А., Гурьянов В.В., Школин А.В., Зайцев Д.С., Твардовский А.В. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 96.
7. Сизова А.А., Сизов В.В., Бродская Е.Н. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 458.
8. Ma X., Li L., Chen R., Wang C., Zhou K., Li H. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 459. P. 657.
9. Matin A., Baig U., Gondal M. A., Akhtar S., Zubair S.M. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 462. P. 95.
10. Saengkaew J., Le D., Samart C., Sawada H., Nishida M., Chanlek N., Kongparakul S., Kiatkamjornwong S. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 462. P. 164.
11. Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // Журн. структ. химии. 2013. Т. 54 (S2). С. 239.
12. Маленков Г.Г. // Журн. структ. химии. 2016. Т. 57. С. 831.
13. Маленков Г.Г. // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58. С. 166.
14. Баханова Р.А., Киселев В.И., Куку Е.И., Ким Н.С., Школкин А.В. // Физика облаков и активные воздействия. Труды Украинского регионального научно-исследовательского гидрометеорологического института. Под ред. Бахановой Р.А., Осокиной И.Н. М.: Гидрометеоздат, 1991. Вып. 242. С. 102.
15. Водопьянов М.Я., Пермяков Г.Н., Чурбанов Е.В. // Труды Всесоюзной конференции "Активные воздействия на гидрометеорологические процессы", Нальчик, 22–25 октября 1991 г. СПб.: Гидрометеоздат, Т. 2. С. 166.
16. Шевкунов С.В. // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. С. 1373.
17. Шевкунов С.В. // Докл. АН. 2005. Т. 402. С. 41.
18. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 548.
19. Шевкунов С.В. // Журн. общей химии. 2005. Т. 75. С. 1709.
20. Шевкунов С.В. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 10.
21. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 884.
22. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 391.
23. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 691.
24. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 390.
25. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 409.
26. Шевкунов С.В. // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. С. 1130.
27. Шевкунов С.В. // Докл. АН. 2011. Т. 438. С. 752.
28. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 612.
29. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 634.
30. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 243.
31. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 263.
32. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 405.
33. Шевкунов С.В. // Теплофизика выс. температур 2015. Т. 53. С. 270.
34. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 644.

35. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 224.
36. Шевкунов С.В. // Журн. структ. химии. 2018. Т. 59. С. 618.
37. Korani M., Mikula M., Kosnac D., Vojtek P., Gregus J., Vavrinsky E., Jergel M., Pincik E. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 461. P. 44.
38. Li Y., Zhang D., Han M., He J., Wang Y., Wang K., Wang Y. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 458. P. 119.
39. Hutli E., Nedeljkovic M., Bonyár A. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 458. P. 293.
40. Irmer B., Blick R.H., Simmel F., Gödel W., Lorenz H., Kotthaus J.P. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 2051.
41. Cortes Rosa J., Wendel M., Lorenz H., Kotthaus J.P., Thomas M., Kroemer H. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 2684.
42. Попова Л.М., Введение в нанотехнологию. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского технологического университета растительных полимеров, 2013.
43. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems, Parts I & II. New York: Dover, 2013.
44. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
45. Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
46. Wyslouzil B.E., Wolk J. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. 211702.
47. Filipponi A., Giammatteo P. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. 211913.
48. Plankova B., Vins V., Hruby J. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. 164702.
49. Amaya A.J., Wyslouzil B.E. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. 084501.
50. Галимзянов Б.Н., Мокшин А.В. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 16.
51. Zwanzig R.W. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1420.
52. Henderson D., Barker J.A. // Phys. Rev. A. 1970. V. 1. P. 1266.
53. Luzhkov V.B. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. 194104.
54. Vaikuntanathan S., Jarzynski C. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. 054107.
55. Miyata T., Ikuta Y., Hirata F. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. 044114.
56. Harvey J.-P., Gheribi A.E., Chartrand P. // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. 084502.
57. Moustafa S.G., Schultz A.J., Kofke D.A. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. 084105.
58. Widom B. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 2808.
59. Malasics A., Boda D. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. 244103.
60. Mirzaeina A., Feyzi F., Hashemianzadeh S.M. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. 214503.
61. Lyubartsev A.P., Martsinovski A.A., Shevkunov S.V., Vorontsov-Velyaminov P.N. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 1776.
62. Warshel A. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 2218.
63. Bash P.A., Singh U.C., Langridge R., Kollman P.A. // Science. 1987. V. 236. P. 564.
64. Carlson H.A., Nguyen T.B., Orozco M., Jorgensen W.L. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1240.
65. Chipot C., Millot C., Maigret B., Kollman P.A. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 7953.
66. Pohorille A., Benjamin I. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 5599.
67. Шевкунов С.В. // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. С. 735.
68. Шевкунов С.В. // Журн. общей химии. 2004. Т. 74. С. 1585.
69. Шевкунов С.В. // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. С. 282.
70. Шевкунов С.В. // Докл. АН. 2010. Т. 433. С. 761.
71. Pohorille A., Benjamin I. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 5599.
72. Leung K., Rempe S.B., von Lilienfeld O.A. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. 204507.
73. Bash P.A., Singh U.C., Brown F.K., Langridge R., Kollman P.A. // Science. 1987. V. 235. P. 574.
74. Merz K.M., Kollman P.A. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 5649.
75. Hirono S., Kollman P.A. // J. Mol. Biol. 1990. V. 212. P. 197.
76. Cummins P.L., Ramnarayan K., Singh U.C., Gready J.E. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 8247.
77. Reddy M.R., Viswanadhan V.N., Weinstein J.N. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1991. V. 88. P. 10287.
78. Miyamoto S., Kollman P.A. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1993. V. 90. P. 8402.
79. Ustinov E. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. 034110.
80. Asthagiri D., Pratt L.R., Kress J.D. // Phys. Rev. E. 2003. V. 68. 041505.
81. Sabo D., Varma S., Martin M.G., Rempe S.B. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 867.
82. Duignan T.T., Baer M.D., Schenter G.K., Mundy C.J. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. 161716.
83. Perlman D.A., Kollman P.A. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 7831.
84. Torrie G.M., Valleau J.P. // J. Comput. Phys. 1977. V. 23. P. 187.
85. Bennett C.H. // J. Comput. Phys. 1976. V. 22. P. 245.
86. Christ C.D., van Gunsteren W.F. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. 174112.
87. Tan T.B., Schultz A.J., Kofke D.A. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. 214103.
88. Gao Y.Q. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. 064105.
89. Yang L., Shao Q., Gao Y.Q. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. 124111.
90. Gao Y.Q. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. 134111.
91. Gao Y.Q., Yang L., Fan Y., Shao Q. // Int. Rev. Phys. Chem. 2008. V. 27. P. 201.
92. Yang L., Gao Y.Q. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. 214109.
93. Yang M., Yang L., Gao Y., Hu H. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. 044108.
94. Xie L., Shen L., Chen Z.-N., Yang M. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. 024103.
95. Ferrenberg A.M., Swendsen R.H. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2635.
96. Ferrenberg A.M., Swendsen R.H. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 1195.

97. *Lindahl V., Lidmar J., Hess B.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. 044110.
98. *Шевкунов С.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. С. 828.
99. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. С. 263.
100. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. С. 554.
101. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. С. 566.
102. *Шевкунов С.В.* // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. С. 405.
103. *Шевкунов С.В.* // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 2005. Т. 45. С. 2283.
104. *Caio L., Stoltz G., Lelièvre T., Marinica M.-C., Athènes M.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. 104108.
105. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 561.
106. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 404.
107. *Шевкунов С.В.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. С. 1702.
108. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 384.
109. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 124.
110. *Шевкунов С.В.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. С. 510
111. *Shevkunov S.V., Lukyanov S.I., Leyssale J.-M., Millot C.* // Chem. Phys. 2005. V. 310. P. 97.
112. *Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V.* // Chem. Phys. 2007. V. 332. P. 188.
113. *Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V.* // Fluid Phase Equilib. 2005. V. 233. P. 34.
114. *Шевкунов С.В.* // Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 1260.
115. *Shevkunov S.V., Singh J.K.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 264. P. 150.
116. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 367.
117. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.
118. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977.
119. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: ИЛ, 1960.
120. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 267.
121. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 123.
122. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 533.
123. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 509.
124. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 241.
125. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М: Наука, 1972. С. 90.
126. *Фихтенгольц Г.М.*, Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 1. Издание седьмое. М.: Наука, 1979. С. 451.