

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 539.233:53.072:532.6

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ ПАРОВ ВОДЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ β -AgI
ПРАВИЛЬНОЙ ФОРМЫ

© 2019 г. С. В. Шевкунов*

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

*e-mail: shevk54@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2018 г.

После доработки 05.07.2018 г.

Принята к публикации 18.07.2018 г.

Методом биканонического статистического ансамбля, на молекулярном уровне рассчитаны свободная энергия и изотерма адсорбции паров воды на поверхности наночастицы йодистого серебра при температуре 260 К. Форма полученных зависимостей указывает на способность поверхности устойчиво удерживать микрокаплю в парах воды и свидетельствует в пользу конденсационного образования контакта между плотной фазой с твердой поверхностью как о наиболее вероятном сценарии гетерогенной нуклеации в условиях атмосферы.

DOI: 10.1134/S0044185619010224

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционные свойства поверхностей кардинальным образом зависят от их структуры [1, 2], при этом, в зависимости от пространственных масштабов структурных элементов, характер этого влияния может быть качественно различным. Крупные поры увеличивают площадь адсорбции, не влияя существенно на ее молекулярные механизмы. В противоположность этому, элементы поверхностной структуры наноскопических масштабов, будучи сопоставимыми по своим размерам с радиусом межмолекулярных корреляций, способны вмешиваться в молекулярную структуру контактного слоя и влиять на молекулярные механизмы адсорбции [3, 4]. Для теоретического описания таких систем применяются методы компьютерного моделирования, учитывающие в явной форме атомарную природу материала [5]. Хотя равновесная статистическая механика Гиббса остается справедливой и для систем наноскопических масштабов [6], экстремально малые размеры таких объектов не остаются без последствий для их термодинамического поведения, обусловленных конечностью относительных флуктуаций в малых системах [7, 8].

В качестве инструмента прямого воздействия на атмосферные осадки применяются различные аэрозоли, которые в относительно небольших количествах распыляются в атмосфере средствами авиации или с помощью наземных генераторов [9]. Аэрозольные частицы, оказываясь в области пе-

ресыщенного пара, становятся центрами гетерогенной нуклеации, запуская масштабные процессы тепло- и массообмена.

Если рост жидких микрокапель сопряжен с преодолением барьера свободной энергии, отвечающего критическому размеру зародыша, то в кристаллах существуют направления преимущественного роста с сильно пониженным или отсутствующим барьером. По этой причине при охлаждении пара ниже температуры замерзания воды удельный выход ядер гетерогенной нуклеации резко возрастает [10–13]. Исследования методом ядерного магнитного резонанса в [14] свидетельствуют, что пороговая температура льдообразующей активности аэрозоля β -AgI практически совпадает с температурой кристаллизации воды. Измеренные в [15] изотермы адсорбции паров воды на поверхности тонких пленок показали, что при положительных температурах Цельсия пленка β -AgI не только не обладает высокой адсорбционной способностью, характерной для отрицательных температур, но демонстрирует способность к адсорбции даже в 10–20 раз более низкую, чем пленки CuI, CoS, TeI, ZnS, CdS и др. Адсорбционная активность кардинально усиливается на поверхности аэрозольных частиц, что, по всей видимости, объясняется специфической конфигурацией электрического поля последних и многочисленными поверхностными дефектами.

Из известных материалов самую высокую льдообразующую активность проявляет β -модификация

кристаллического йодистого серебра (β -AgI). Аэрозоль йодистого серебра получают в пламени горелок сжиганием взвеси кристаллов в ацетоне, в выхлопных газах реактивных метеорологических снарядов, применяемых для борьбы с градобитием, или в пиропатронах, которые подвешиваются к фюзеляжу самолета [16, 17]. В пламени происходит сублимация кристаллов с последующей микроструктуризацией паров йодистого серебра в аэрозольные частицы, которые служат центрами льдообразования.

Попытки объяснить высокую льдообразующую активность микрочастиц йодистого серебра до последнего времени не завершились отысканием общепринятых физико-химических механизмов этого явления. Полученные компьютерным моделированием данные свидетельствуют в пользу не одного, а скорее, некоторой удачной комбинации ряда факторов, к числу которых относится и такой тонкий эффект, как доменообразование в контактном слое на адсорбирующей поверхности [18].

Главные усилия в выяснении причин высокой льдообразующей активности йодистого серебра сосредоточились на экспериментальных [19–21] и компьютерных [22, 23] исследованиях замерзания объемной фазы жидкой воды в контакте с поверхностью кристалла. В этих исследованиях предполагалось, что в верхней части облака, в условиях переохлажденного пара, аэрозольные частицы AgI в процессе конвективного перемещения входят в контакт с каплями и способствуют их замерзанию. Считалось, что замерзание происходит после прилипания частиц к поверхности капли или в результате погружения в ее объем.

Кроме указанных двух, существует третий – конденсационный способ образования контакта между поверхностью йодистого серебра и жидкой каплей воды. В конденсационном способе молекулы пара адсорбируются на поверхности кристаллической частицы и, накапливаясь, формируют микрокаплю. После замерзания микрокапли рост зародыша ускоряется. Достигшие макроскопических размеров кристаллы льда под действием сил тяжести падают вниз и на своем пути увлекают переохлажденные капли, которые замерзают при соприкосновении с растущими поликристаллическими ядрами, увеличивая их вес и скорость падения.

До последнего времени исследования фазовых превращений на границе воды с поверхностью йодистого серебра выполнялись для контактного способа [24] и для способа погружением [25–27]. Если скорость развития льдообразования первыми двумя способами существенно зависит от вероятности случайных столкновений аэрозольных частиц с переохлажденными каплями тумана и

находится примерно в пропорциональной зависимости от произведения их объемных концентраций, то третий способ не зависит от объемного содержания капель в облаке, так как жидкая фаза на поверхности аэрозольных частиц образуется здесь непосредственно из пара и не предполагает механический контакт с каплями тумана, объемная концентрация которых в реальных условиях относительно низкая.

Возможность развития льдообразования по конденсационному сценарию зависит от того, способна ли аэрозольная частица адсорбировать и удержать на своей поверхности микрокаплю еще до ее замерзания. Удержание жидкого зародыша на начальной стадии его формирования является, таким образом, ключевым звеном в цепи событий, определяющих льдообразующую способность того или иного реагента. По всей видимости, аномально высокая льдообразующая активность частиц йодистого серебра является результатом счастливой комбинации, с одной стороны, способности этого материала удерживать на своей поверхности зародыши в жидком состоянии, когда их размер недостаточен для формирования устойчивой кристаллической решетки, и, с другой стороны, его способности служить стабилизирующим центром кристаллизации жидкой воды.

До сих пор исследования конденсации методами компьютерного моделирования относились, в основном, к плоским поверхностям без границ. В представленной работе моделируется адсорбция паров воды на кристаллической наночастице β -AgI. Частицы таких размеров могут быть как самостоятельными центрами адсорбции, так и входить в конструкцию более крупных аэрозольных частиц в форме дефектов на их поверхности. Цель исследования состоит в выяснении того, как наноскопические размеры адсорбирующей поверхности влияют на ее адсорбционные свойства. Правильная форма частицы выбрана с целью получить контрастную картину различий в молекулярных механизмах удержания на гранях, параллельных основным кристаллографическим плоскостям.

РАСЧЕТ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ

Для моделирования контакта объемной конденсированной фазы с поверхностью кристалла применяется метод молекулярной динамики [28]. В условиях сосуществования двух фаз, конденсированной и газообразной, с резко различающейся плотностью величина шага интегрирования уравнений движения в этом методе определяется плотной фазой, при этом для газообразной фазы такой шаг может быть слишком коротким. Короткий шаг влечет слишком медленное решение

уравнений движения в части обмена молекулами между паром и адсорбатом и как следствие повышенные вычислительные затраты, необходимые для накопления необходимого объема статистики.

Указанные трудности в меньшей степени выражены в методе Монте-Карло [29], представляющем собой генерирование на компьютере миллионов молекулярных конфигураций таким образом, чтобы вероятности их появления в последовательности совпадали с равновесным распределением Гиббса. Последовательность конфигураций отличается от той, которая получается при решении уравнений движения в реальном времени, однако используется тот факт, что перестановка слагаемых не влияет на вычисление равновесных средних. Более экономный алгоритм делает принципиально невозможным воспроизведение этим методом неравновесных состояний. Тем не менее, в исследовании равновесных состояний Метод Монте-Карло является принципиально точным и, в то же время, относительно экономным с точки зрения вычислительных затрат подходом, свободным от приближений теории среднего поля и теории сплошных сред.

Метод биканонического статистического ансамбля (БСА) [30–36], являющийся разновидностью методов Монте-Карло, особенно эффективен в сильно неоднородных системах: на границе плотной и разреженной фаз реализуются условия, наиболее благоприятные для добавления или удаления молекул. В методе БСА численно генерируется последовательность переходов между двумя классами микросостояний с числами молекул n и $n - 1$ с переходными вероятностями большого канонического статистического ансамбля и заданным химическим потенциалом виртуального термостата $\tilde{\mu}$. В этих условиях отношение вероятностей найти систему в состояниях с n и $n - 1$ молекулами равно

$$\frac{w(n)}{w(n-1)} = \exp\left(-\frac{\Delta\Psi_{cl}(n,T) - \tilde{\mu}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где $\Delta\Psi_{cl}(n,T) = \Psi_{cl}(n,T) - \Psi_{cl}(n-1,T)$ – изменение $\Psi_{cl}(n,T)$ за счет присоединения n -ой молекулы. Функция $\Psi_{cl}(n,T)$ имеет смысл свободной энергии Гельмольца $\Psi_{cl}(n,T) = F_{cl}(n,T)$, если моделирование производится в условиях постоянного объема, и энергии Гиббса $\Psi_{cl}(n,T) = G_{cl}(n,T)$, если моделирование производится в условиях постоянного давления (изотермо-изобарического ансамбля). Различие между $\Delta G_{cl}(n,T)$ и $\Delta F_{cl}(n,T)$ исчезает в достаточно разреженных газах, когда объем, приходящийся на одну молекулу в адсорбате v_0' много меньше объема v_0 , приходящегося на одну молекулу в газообразной фазе. В этом случае

$$pv_0' = \Delta G_{cl}(n,T) - \Delta F_{cl}(n,T) \ll k_B T = pv_0. \quad (2)$$

Как правило, в интересных для приложений расчетах это условие выполняется.

Левая часть (1) рассчитывается на компьютере численно методом Монте-Карло, а энергия Гиббса присоединения молекулы из термостата к кластеру получается как

$$\begin{aligned} \Delta G^{th}(n,T\tilde{\mu}) &= \Delta G_{cl}(n,T) - \tilde{\mu} = \\ &= -k_B T \ln\left(\frac{w(n)}{w(n-1)}\right). \end{aligned} \quad (3)$$

Переходы между микросостояниями с числами частиц $n - 1$, n и обратно совершаются с вероятностями p_{ij} и p_{ji} гарантирующими предельное распределение по микросостояниям p_i в большом каноническом статистическом ансамбле согласно уравнению детального баланса:

$$\begin{aligned} \frac{p_{ij}}{p_{ji}} &= \frac{\rho_j d\Omega_1 dV_1 \dots d\Omega_n dV_n}{\rho_i d\Omega_1 dV_1 \dots d\Omega_{n-1} dV_{n-1}} = \frac{\rho_j d\Omega dV}{\rho_i} = \frac{\frac{1}{n!} (Z_{tr}^{kin})^n (Z_{rot}^{kin})^n \exp([n\tilde{\mu} - U_n]/k_B T) d\Omega dV}{\frac{1}{(n-1)!} (Z_{tr}^{kin})^{n-1} (Z_{rot}^{kin})^{n-1} \exp([(n-1)\tilde{\mu} - U_{n-1}]/k_B T)} = \\ &= \frac{1}{n} \exp\left(\frac{\tilde{\mu}^{conf} - (U_n - U_{n-1})}{k_B T}\right) V_{ref}^{-1} d\Omega dV = \frac{d\Omega}{8\pi^2/\chi} \frac{dV}{V} \frac{V}{n} V_{ref}^{-1} \exp\left(\frac{\tilde{\mu}^c - (U_n - U_{n-1})}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

где $d\Omega$ и dV – элементарные объемы в пространстве ориентаций и координат центров масс молекул, куда вбрасывается новая молекула, U_n – потенциальная энергия микросостояния, $\tilde{\mu}^{conf} = \tilde{\mu} - (-k_B T \ln((Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} V_{ref})))$ – конфигурационная часть $\tilde{\mu}$, а $\tilde{\mu}^c = \tilde{\mu}^{conf} - k_B T \ln\left(\frac{\chi}{8\pi^2}\right)$ –

трансляционная компонента $\tilde{\mu}^{conf}$, $Z_{tr}^{kin} = (2\pi m k_B T)^{3/2} h^{-3} = \Lambda^{-3}$ – результат интегрирования по импульсам поступательного движения, а $Z_{rot}^{kin} = (2k_B T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \pi^{3/2} h^{-3}$ – по вращательным импульсам молекул в статистической сумме, h – постоянная Планка, Λ – тепловая

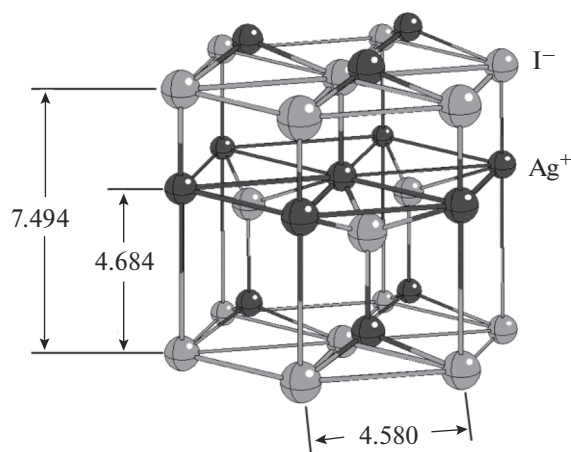


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла β -AgI. Расстояния между ионами указаны в ангстремах.

длина волны Де-Бройля, m – масса, а I_1 , I_2 и I_3 – главные моменты инерции молекулы, χ – параметр ее вращательной симметрии ($\chi = 2$ для воды), v_{ref} – константа, имеющая размерность объема, задающая уровень отсчета конфигурационной части химического потенциала.

Величина $\bar{\mu}$ является входным параметром метода и задается для каждого n . В пределе бесконечно длинной последовательности конфигураций результат расчета $\Delta G_{\text{cl}}(n, T)$ от величины $\bar{\mu}$ не зависит. В расчетах средних в конечных выборках всегда присутствует статистическая погрешность, величина которой минимальна в режиме с $w(n) = w(n-1)$, то есть при $\bar{\mu} = \Delta G_{\text{cl}}(n, T)$. Оценка оптимального значения $\bar{\mu}$ осуществлялась на начальном сегменте случайного процесса для каждого n отдельно методом последовательных итераций.

Расчет свободной энергии (энергии Гиббса) для каждого значения n производился усреднением по 60 млн шагам, из которых 50 млн – попытки добавить или удалить из системы одну молекулу, а остальные – попытки сдвинуть и повернуть случайно выбранную молекулу.

УСЛОВИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Частица йодистого серебра представляла собой кристаллический фрагмент в форме прямоугольного параллелепипеда размером $10 \times 10 \times 10$ пар ионов Ag^+ и I^- , жестко фиксированных в тех же относительных позициях, которые они имели бы в кристалле β -AgI макроскопических размеров. Кристаллическая решетка β -AgI относится к пространственной группе симметрии $R\bar{3}m$. Ее ячейка периодичности имеет ось сим-

метрии шестого порядка, базоцентрирована и обладает зеркальной плоскостью симметрии. Константы решетки: $a = 4.580 \text{ \AA}$, $c = 7.494 \text{ \AA}$ [37]. Кристалл β -AgI представляет собой две одинаковые подрешетки ионов Ag^+ и I^- , вставленные одна в другую и смещенные вдоль оси вращательной симметрии на 4.684 \AA , рис. 1.

Релаксационные подвижки ионов нанокристалла относительно их позиций в макроскопическом кристалле не учитывались. Основание нанокристалла совпадало с базовой гранью кристаллической решетки β -AgI. Один из боковых сколов произведен параллельно одной из боковых граней элементарной ячейки, а другой – перпендикулярно двум первым. Нанокристалл имел размеры в основании, параллельном базовой грани, $37.02 \text{ \AA} \times 43.51 \text{ \AA}$ и в перпендикулярном направлении 33.72 \AA .

На базовых гранях ионы первого кристаллографического слоя β -AgI образуют периодическую гексагональную структуру, внешне напоминающую пчелиные соты, с расположением ионов, близким к расположению атомов кислорода в поверхностном слое льда Ih. Близость кристаллической структуры обеих поверхностей относят к одной из причин высокой льдообразующей активности кристалла. На боковых гранях кристалла признаки гексагональной структуры себя не проявляют. В отсутствие краевых эффектов адсорбция паров воды на базовой грани носит послойный характер и проходит стадию формирования мономолекулярной пленки с гексагональной структурой, поверхность которой в отношении следующих слоев демонстрирует гидрофобные свойства [38].

В представленном исследовании адсорбция молекул пара на поверхности кристаллической частицы при температуре 260 К моделировалась методом Монте-Карло. Частица погружалась в пары воды заданного давления, и на ее поверхности естественным образом осаждались молекулы в соответствии с равновесной функцией распределения Гиббса. Молекулы пара из виртуального термостата случайным образом вбрасывались в область моделирования, в соответствии с переходными вероятностями биканонического статистического ансамбля. Область моделирования представляла собой объем, ограниченный сферой радиуса R , описанной вокруг геометрического центра нанокристалла. Радиус сферы последовательно увеличивался от одного сеанса моделирования к другому вместе наращиванием количества молекул в системе от 26 \AA до 53 \AA из того расчета, чтобы, с одной стороны, свести к минимуму возможность прямого механического контакта стенок сферы с адсорбированными молекулами, а с другой стороны, чтобы количество молекул в газовой прослойке между адсорбатом и стенкой

было пренебрежимо мало, по сравнению с количеством адсорбированных молекул.

Координаты ионов кристаллической частицы и молекул пара хранились в памяти компьютера и перезаписывались в процессе их изменений. Адсорбированная компонента приводилась в термодинамическое равновесие с паром, после чего методом БСА производился расчет свободной энергии поглощения молекул поверхностью нанокристалла. Из полученных таким образом значений, вычислялись зависимости равновесной работы формирования адсорбата от количества поглощенного пара.

Компьютерные расчеты произведены для серии из 37 стадий адсорбции, с различным количеством молекул на поверхности частицы и соответствующих им значений давления — от экстремально низких, на восемь порядков ниже насыщающего, до величин, отвечающих сильному пересыщению. Расчет работы образования зародышей конденсированной фазы выполнен в диапазоне размеров от одной до 8961 молекулы.

Для описания взаимодействий применена модель, подробно описанная в [39, 40]. Взаимодействие молекул пара с адсорбирующей поверхностью записывалось в виде суммы парных взаимодействий каждой молекулы с каждым из 2000 ионов Ag^+ и I^- , входящих в состав наночастицы. Все взаимодействия между молекулами на любых расстояниях учитывались в явном виде, “обрезание” потенциала взаимодействий не производилось. Кроме этого, учитывались непарные поляризационные взаимодействия — поляризация ионов в поле молекул и поляризация молекул в поле ионов. Поляризационным взаимодействиям уделено особое внимание из-за обнаруженного в [18] явления доменообразования в контактном слое между поверхностью йодистого серебра и водой. Доменообразование влияет на механизм сцепления с подложкой и является прямым следствием сильных поляризационных взаимодействий.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Полученные компьютерные изображения показывают, что уже в условиях экстремально разреженного пара на поверхности частицы адсорбируется существенное количество молекул воды, рис. 2. Базовые грани, обладающие в плоскости адсорбции гексагональной структурой, близкой к структуре льда Ih, расположены на рис. 2—4 сверху и снизу. При поглощении пара на базовых гранях макромолекулярного кристалла на них формируется мономолекулярная пленка с гексагональной структурой, напоминающей пчелиные соты [41]. Можно было бы ожидать, что и в

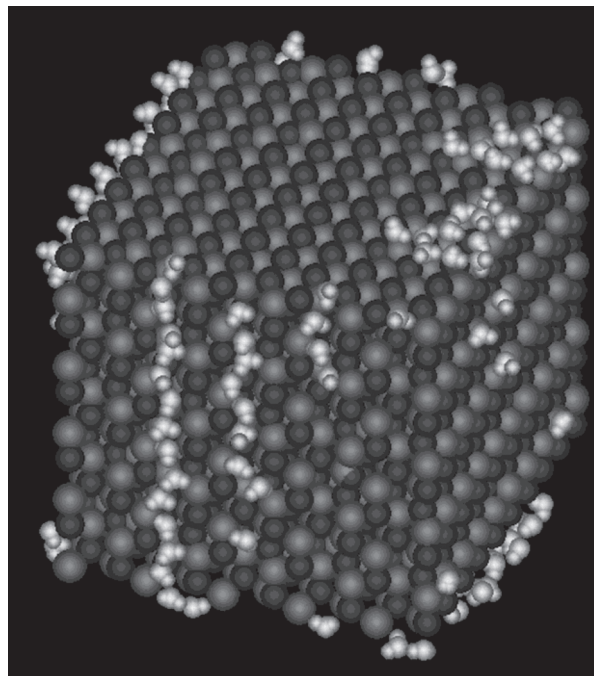


Рис. 2. Кристаллическая частица, представляющая собой фрагмент размером $10 \times 10 \times 10$ пар ионов, вырезанный из макромолекулярного кристалла $\beta\text{-AgI}$, с молекулами воды, адсорбированными при температуре 260 К в парах воды при экстремально низком давлении 0.003 Па (относительной влажности 0.001%). Верхняя и нижняя грани нанокристалла параллельны базовой грани элементарной кристаллической ячейки.

случае кристаллической частицы адсорбция должна начинаться на базовых гранях. Однако, результаты моделирования не подтверждают эти ожидания: краевые эффекты приводят к разрушению на базовых гранях структуры пчелиных сот, и адсорбция в условиях низкого давления пара развивается сначала на боковых гранях.

На рис. 3, в парах воды примерно в тридцать раз более плотных, чем на рис. 2, но при этом все еще ненасыщенных, первый молекулярный слой на боковых гранях почти сформировался: на одной паре граней молекулы выстраиваются в линейные цепочки, рис. 3а, а на другой паре формируют характерный плоский узор с повторяющейся ориентацией молекул. При этом давлении пара базовые грани покрыты молекулами только частично — сплошная пленка не образуется.

Структуры в виде молекулярных цепочек формируются только на боковых гранях нанокристалла. На базовых гранях они отсутствуют. Цепочки образуются и удерживаются благодаря специфической геометрии электрического поля наночастицы. Если на одной базовой грани (верхней на рис. 3) в поверхностном слое располагаются только ионы серебра, несущие положительный

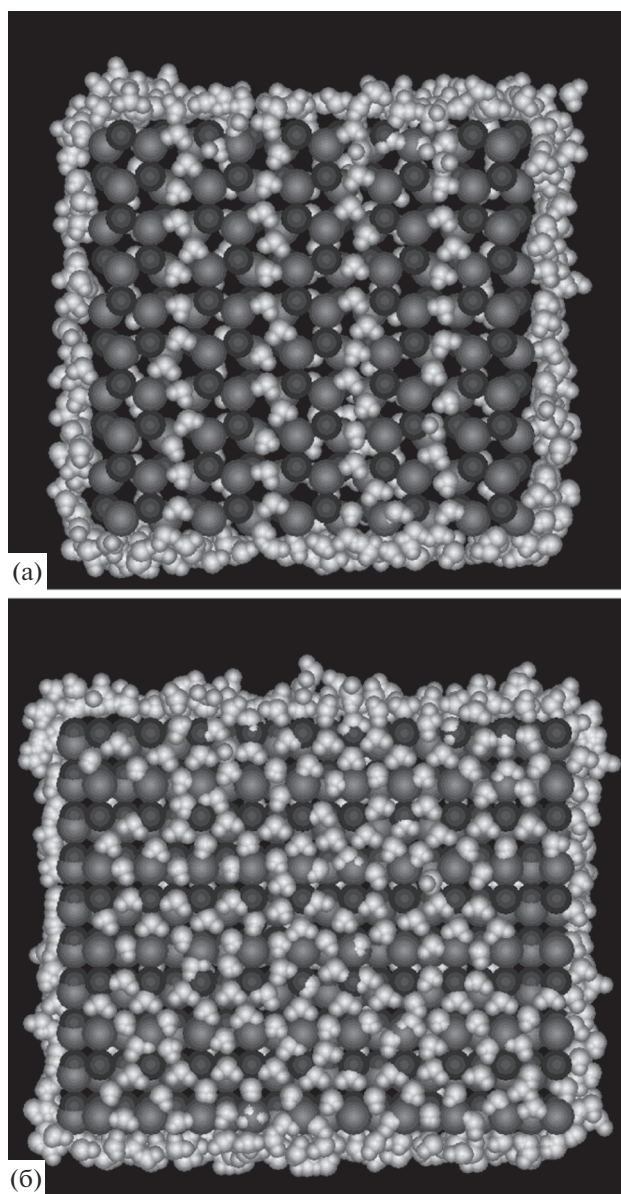


Рис. 3. Вид на боковые грани той же кристаллической частицы при той же температуре, что на рис. 2, и давлении пара 0.1 Па (относительной влажности 0.04%).

электрический заряд, то на противоположной (нижней) грани располагаются ионы йода, несущие отрицательный заряд. Таким образом, поле наночастицы в целом по своей конфигурации близко к полю заряженного плоского конденсатора, с силовыми линиями, направленными вдоль оси вращательной симметрии решетки. Это поле заставляет молекулы выстраиваться в вертикальные цепочки, вытянутые вдоль силовых линий поля.

В отличие от сколов, параллельных базовой грани элементарной ячейки, на боковых сколах — параллельных оси вращательной симметрии кристаллической решетки β -AgI, в поверхностном

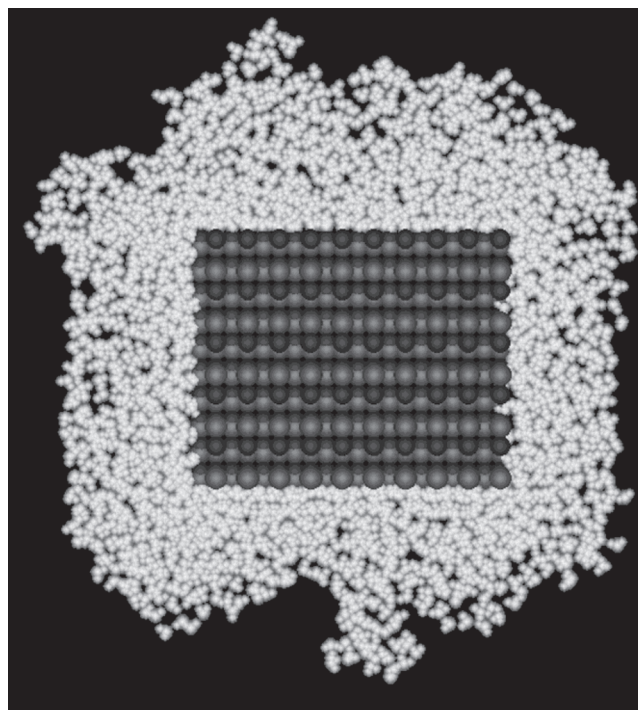


Рис. 4. Та же кристаллическая частица и при той же температуре, что на рис. 2, 3, в пересыщенных парах воды с давлением 960 Па (степень пересыщения равна 4.3). Показан плоский срез микрокапли, параллельный боковой грани микрокристалла.

слое присутствуют как ионы серебра, так и ионы йода, причем ионы располагаются в виде горизонтальных параллельных цепочек: цепочки ионов одного знака заряда чередуются с цепочками ионов противоположного знака заряда. Между цепочками ионов действует электрическое поле с силовыми линиями, направленными преимущественно вдоль оси вращательной симметрии кристаллической решетки. Это электрическое поле способствует выстраиванию молекул воды в цепочки (на рис. 3а сверху вниз). Мелкомасштабные детали в геометрии электрического поля зависят от направления скола, и соответствующие расположения адсорбированных молекул на различных парах сколов различаются (сравните рис. 3а и рис. 3б).

В насыщенных парах воды частица йодистого серебра обволакивается многослойной пленкой воды, при этом микрокапля вырастает до объема, сравнимого с объемом частицы. В пересыщенных парах микрокапля быстро растёт и в несколько раз превышает по своим размерам частицу, причем с ростом плотности пара зависимость размера микрокапли от давления пара быстро усиливается. Как можно видеть на компьютерном изображении, полученном в сильно пересыщенном паре, рис. 4, адсорбированная компонента пред-

ставляет собой плотную, неупорядоченную фазу с резко очерченными границами.

Анализ термодинамических характеристик адсорбированной компоненты показывает, что адсорбированная компонента сохраняет устойчивость во всем диапазоне исследованных размеров. Критерием термодинамической устойчивости является форма кривой работы адсорбции как функции количества поглощенных молекул N

$$A(N, p, T) = G_{cl}(N, T) - N\mu(p, T), \quad (5)$$

где $G_{cl}(N, T)$ – энергия Гиббса адсорбированной компоненты, а $\mu(p, T)$ – химический потенциал молекул пара при давлении p и температуре T . Энергия Гиббса рассчитывалась методом биканонического статистического ансамбля. Связь между величиной химического потенциала пара и его давлением осуществлялась в приближении идеального газа жестких ротаторов:

$$\mu(p, T) = -k_B T \ln \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{\chi p} Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} \right). \quad (6)$$

Минимум на зависимости (5) $\left(\frac{\partial^2 A(N, p, T)}{\partial N^2} > 0 \right)$ отвечает устойчивому, а максимум $\left(\frac{\partial^2 A(N, p, T)}{\partial N^2} < 0 \right)$ – неустойчивому равновесному размеру. Наличие максимума или минимума определяется выпуклостью или вогнутостью кривой $G_{cl}(N, T)$, при этом форма кривой $G_{cl}(N, T)$ не зависит от давления пара. Положение экстремума (равновесный размер N_s) определяется значением $\mu(p, T)$, которое, в свою очередь, зависит от давления p . С увеличением давления пара минимум $A(N, p, T)$ смещается в сторону больших N (устойчивый размер микрокапли с давлением растет), а максимум – в противоположную сторону (критический размер уменьшается).

На рис. 5 представлены результаты компьютерных расчетов равновесной работы формирования конденсата воды на наночастице йодистого серебра в парах воды различного давления. Насыщающее давление пара для температуры 260 К составляет примерно 200 Па. В соответствие с этим, первые три кривые отвечают ненасыщенным парам, четвертая кривая близка к насыщенному, а пятая и шестая – соответствуют пересыщенному пару. Положение минимума $A(N, p, T)$ в насыщенном паре отвечает устойчивому равновесному размеру удерживаемой микрокапли $N_s \approx 3500$ молекул, что почти в два раза превосходит количество ионов в адсорбирующей наночастице. Все представленные кривые являются вогнутыми, в том числе и полученные в пересыщенных парах,

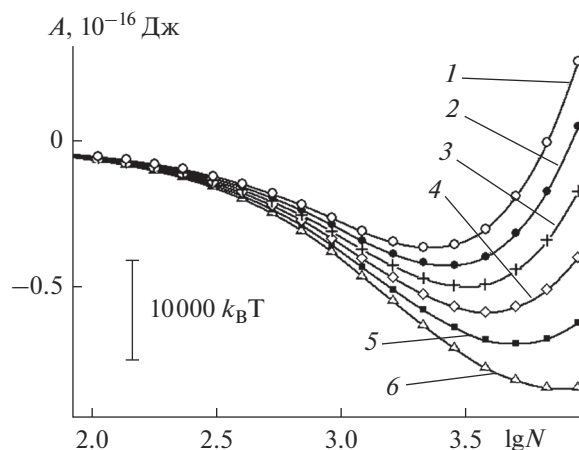


Рис. 5. Равновесная работа адсорбции на поверхности кристаллической наночастицы, представленной на рис. 2–4, как функция количества адсорбированных молекул при температуре 260 К в парах воды различного давления: 1 – 27,6, 2 – 55,1, 3 – 110, 4 – 220, 5 – 440, 6 – 880 Па. Вертикальный отрезок указывает масштаб в единицах тепловой энергии $k_B T$.

где растущая на наночастице микрокапля сохраняет устойчивость и при многократных пересыщениях, вплоть до размеров в 10^4 молекул.

Глубина минимума на зависимости $A(N, p, T)$ на рис. 5 в условиях насыщенного пара составляет примерно $10000 k_B T$, что примерно в два раза больше, чем глубина соответствующего минимума для конденсата сопоставимого объема на гладкой поверхности кристалла β -AgI [42]. Наночастица оказывает на конденсат более сильное стабилизирующее действие, чем гладкая поверхность. В условиях термических флуктуаций равновесное распределение по размерам микрокапель имеет вид $w(N) \propto \exp(-A(N, p, T)/k_B T)$. Глубокий минимум $A(N, p, T)$ обеспечивает в точке $N = N_s$, чрезвычайно острым максимум $w(N)$, и устойчивый размер N_s оказывается практически единственно возможным. Для адсорбирующих нанокристаллов больших размеров минимум $A(N, p, T)$ еще более глубокий, а распределение по размерам еще более узкое.

Нельзя исключать, что после гораздо более длительной термализации, чем применялась в представленных расчетах, выросшая на поверхности микрокапля, представленная на рис. 4, благодаря стимулирующему действию частицы йодистого серебра кристаллизуется. Однако, более вероятно, что для капли такого размера в условиях умеренного переохлаждения этого не произойдет. Температура кристаллизации микрокапель всегда ниже, чем объемной жидкости, однако с увеличением размера микрокапли температура ее кристаллизации повышается, приближаясь к точ-

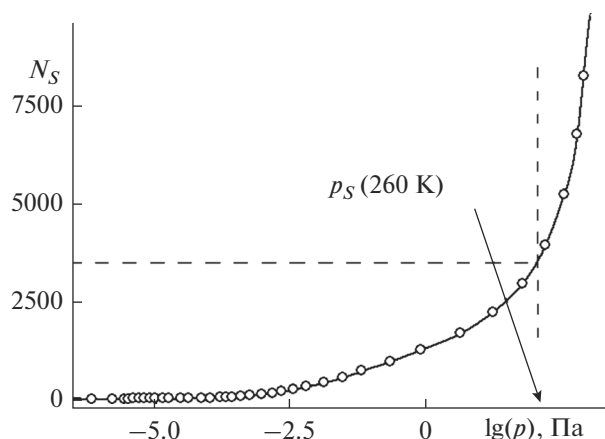


Рис. 6. Изотерма адсорбции паров воды на поверхности наночастицы кристалла β -AgI, изображенной на рис. 2–4, при температуре 260 К. Стрелкой указано экспериментальное значение давления насыщенного пара p_s над плоской границей пар–лед при той же температуре.

ке кристаллизации объемной фазы. С другой стороны, более крупные кристаллические центры при равных условиях способны удерживать более крупные микрокапли, обеспечивая этим условия для конденсационного сценария льдообразования при более высоких температурах.

Наглядное представление об адсорбционной способности дают изотермы адсорбции – зависимости количества адсорбированного материала от давления пара над адсорбирующей поверхностью. Изотермы адсорбции (адсорбционные кривые) наиболее часто получают в реальных лабораторных экспериментах. Монотонный рост и отсутствие разрывов на адсорбционной кривой, полученной для наночастицы β -AgI при температуре 260 К на рис. 6, непосредственно связаны с термодинамической устойчивостью адсорбата. Действительно, в точке равновесия между зародышем и паром $\mu_{cl}(N, T) = \mu(p, T)$ для равновесного размера $N = N_s$ из равенств

$$\left. \frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N_s} = \left. \frac{\partial \mu_{cl}(N, T)}{\partial N} \right|_{N=N_s} = \frac{\partial \mu(p, T)}{\partial p} \left(\frac{\partial N_s}{\partial p} \right)^{-1} \quad (6)$$

и следует

$$\left(\frac{\partial N_s}{\partial p} \right) = \frac{k_B T}{p} \left(\left. \frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N_s} \right)^{-1} \quad (7)$$

В области устойчивости $\frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} = \frac{\partial^2 A(N, T)}{\partial N^2} > 0$, и, в соответствии с (7),

равновесный размер N_s растет с увеличением давления p , а в области неустойчивости, $\frac{\partial^2 G_{cl}(N, T)}{\partial N^2} < 0$, наоборот, падает.

Монотонно растущая кривая адсорбции на рис. 6 указывает на термодинамическую устойчивость адсорбата. Устойчивость сохраняется и в области пересыщенного пара – правее вертикального пунктира на рис. 6. В исследованном диапазоне давлений, вплоть до многократных пересыщений адсорбция не переходила в режим лавинообразного роста – область моделирования не заполнялась конденсатом полностью. Устойчивость обеспечивается здесь полем наночастицы.

Следует ожидать, что с увеличением размеров микрокапли стабилизирующее действие на нее поля наночастицы будет ослабевать. Вследствие этого рост капли будет приближаться к гомогенному режиму с характерной для него неустойчивостью: наряду с минимумом на кривых работы образования, рис. 5, неизбежно сформируется максимум, отвечающий критическому размеру, а в соответствии с (7), продолжение адсорбционной кривой в области больших N_s будет носить спадающий характер $\left(\frac{\partial N_s}{\partial p} \right) < 0$. Этот сегмент об-

ратного хода сформируется в области больших N_s ($> 10^4$) в виде отклонения адсорбционной кривой в сторону низких давлений (влево на рис. 6). На кривой, полученной в реальном лабораторном эксперименте, в этой области будет наблюдаться разрыв, так как неустойчивые состояния в условиях термических флуктуаций будут распадаться. Компьютерное моделирование позволяет стабилизировать такие состояния, однако расчеты в этой области в данной работе не производились и на рис. 6 они не представлены.

Наличие в области пересыщенного пара как растущей, так и спадающей ветви влечет нарушение однозначности функции $N_s(p)$ – одному значению давления соответствуют два равновесных размера микрокапли – устойчивый (меньший) и неустойчивый (большой). Первому на кривой работы адсорбции (5) отвечает минимум, а второму максимум. По достижению достаточно большого размера капля окажется в долгоживущем метастабильном состоянии. Максимум представляет собой барьер развитию адсорбции, однако, как отмечалось выше, микрокристаллизация переохлажденной капли может кардинально изменить ход кривой (5), аннулировав препятствия лавинообразному росту адсорбата. При этом переход капли из метастабильного переохлажденного в равновесное кристаллическое состояние облегчается благодаря наличию в ее теле центра кристаллизации в виде наночастицы β -AgI.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До последнего времени предполагалось, что стимулируемое кристаллическим аэрозолем льдообразование в переохлажденных парах воды развивается контактным способом или способом погружения. Данные компьютерного моделирования, полученные в представленной работе, свидетельствуют, что в естественных условиях атмосферы вероятным сценарием является конденсационный способ, в котором достаточный для замерзания объем жидкой фазы накапливается благодаря конденсации пара непосредственно на поверхности аэрозольных частиц, в поле поверхностных кристаллических дефектов наноскопических размеров. Образующийся на поверхности наночастицы адсорбат обладает высокой термодинамической устойчивостью с минимумом свободной энергии, более глубоким, чем адсорбат того же объема на гладкой поверхности кристалла. Скорость льдообразования по конденсационному сценарию не зависит от объемной концентрации гомогенных жидких капель и может происходить даже при их полном отсутствии.

Поглощение пара на поверхности наночастиц йодистого серебра происходит уже в ненасыщенных парах воды, с плотностью на 6–8 порядков более низкой, чем насыщающая. Термодинамически устойчивая пленка молекул воды обволакивает кристаллические частицы и с увеличением плотности пара растет в толщину. В пересыщенных парах объем накопленного конденсата превосходит объем наночастицы. Частица йодистого серебра оказывается погруженной в переохлажденную микрокаплю и становится центром ее кристаллизации. Быстрый рост микрокристаллов льда, по сравнению с зародышами неупорядоченной фазы, обеспечивается за счет захвата молекул пара на наиболее благоприятных гранях. Тяжелые микрокристаллы под действием сил гравитации и турбулентного перемешивания участвуют в хаотическом движении, сталкиваясь с переохлажденными каплями тумана. Коагуляция заканчивается формированием поликристаллов льда макроскопических размеров, которые выпадают в виде града или после таяния в теплых приземных слоях в виде дождя.

Кроме способности стимулировать микрокристаллизацию в контакте с жидкой фазой, необходимым условием высокой льдообразующей активности является способность аэрозольных частиц удерживать на своей поверхности зародыши неупорядоченной плотной фазы, до ее кристаллизации. Количественным критерием такой способности является термодинамическая устойчивость к испарению, которая, в свою очередь, определяется формой кривой работы адсорбции пара.

Формирование жидких капель из пара непосредственно на аэрозольных частицах является звеном, предшествующим льдообразованию по конденсационному сценарию. Поиск эффективных льдообразующих материалов должен осуществляться не только по признакам близости структуры их кристаллической решетки к структуре льда, но также по признакам, обеспечивающим механизмы прочного сцепления твердой поверхности с неупорядоченной плотной фазой. По-видимому, условие совпадения сразу нескольких факторов является причиной, не позволявшей до сих пор найти лаконичное объяснение высокой льдообразующей активности одних и низкой активности других материалов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 2. С. 136. [Tolmachev A.M. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2010, V. 46. P. 170.]
2. Толмачев А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 3. С. 242. [Tolmachev A.M. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2010. V. 46. P. 291.]
3. Симонов В.Н., Красильникова О.К., Хозина Е.В., Золотаревский В.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 316. [Simonov V.N., Krasil'nikova O.K., Khozina E.V., Zolotarevskii V.I. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014. V. 50. P. 363.]
4. Денисов С.А., Соколина Г.А., Богатырева Г.П., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К., Плотникова Е.В., Спицын Б.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С. 270. [Denisov S.A., Sokolina G.A., Grankina T.Y., Krasil'nikova O.K., Plotnikova E.V., Spitsyn B.V., Bogatyreva G.P., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2013. V. 49. P. 286.]
5. Толмачев А.М., Анучин К.М., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 124. [Tolmachev A.M., Kryuchenkova N.G., Anuchin K.M., Fomkin A.A., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2011. V. 47. P. 150.]
6. Куттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977.
7. Тарасевич Ю.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 371. [Tarasevich Y.G. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016. V. 52. P. 607.]
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 415. [Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. *Protection of*

- Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2012. V. 48. P. 501.]
9. *Breed D., Rasmussen R., Weeks C., Boe B., Deshler T.* // *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 2014. V. 53. № 2. P. 282.
 10. *Баханова Р.А., Киселев В.И., Куку Е.И., Ким Н.С., Шкодкин А.В.* Физика облаков и активные воздействия. Труды Украинского регионального научно-исследовательского гидрометеорологического института / Под ред. Бахановой Р.А., Осокиной И.Н., М.: Гидрометелиздат, вып. 242. 1991. С. 102.
 11. *Власюк М.П., Змитрович В.Ю., Хван С.Б., Серегин Ю.А., Сидоров А.И., Серогодский А.В.* Труды Всесоюзной конференции “Активные воздействия на гидрометеорологические процессы”, Нальчик, 22–25 октября 1991 г., ч. 2. / Санкт-Петербург, Гидрометеиздат, 1995. С. 231.
 12. *Тимофеев Н.Е., Мадякин Ф.П., Арутюнян А.С., Салин В.Н., Плауде Н.О., Ким Н.С.* Труды Всесоюзного семинара “Активные воздействия на градовые процессы и перспективы усовершенствования льдообразующих реагентов для практики активных воздействий”, Нальчик, 16–21 октября 1989 г. / Под ред. Федченко Л.М., М.: Гидрометеиздат, 1991. С. 224.
 13. *Тимофеев Н.Е.* Льдообразующие пиротехнические составы и средства. Казань. Из-во Казанского государственного технологического университета, 1995.
 14. *Туров А.В., Архаров А.В., Коломиец Н.А., Удаменко В.В., Олексенко Л.П.* Труды всесоюзного семинара “Активные воздействия на градовые процессы и перспективы усовершенствования льдообразующих реагентов для практики активных воздействий”, Нальчик, 16–21 октября 1989 г. / Под ред. Федченко Л.М., М.: Гидрометеиздат, 1991. С. 190.
 15. *Власов С.А., Довгалюк Ю.А.* Физика облаков и активных воздействий. Труды ГГО. Вып. 517 / Ленинград. Гидрометеиздат, 1988. С. 124.
 16. *Прихотько Г.Ф.* Искусственные осадки из конвективных облаков. Ленинград. Гидрометеиздат, 1968. 173 с.
 17. *Arnett D.* Weather Modification by Cloud Seeding, New York. Academic Press, 1980. 155 p.
 18. *Шевкунов С.В.* // Доклады АН. 2011. Т. 438. № 6. С. 752. [Shevkunov S.V., *Doklady Physics*, V. 56. P. 323 (2011).]
 19. *Vonnegut B., Baldwin M.* // *J. Clim. Appl. Meteorol.* 1984. V. 23. № 3. P. 486.
 20. *DeMott P.* // *J. Atmos. Res.* 1995. V. 38. № 1–4. P. 63.
 21. *Zobrist B., Koop T., Marcolli C., Peter T.* // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 17. P. 3965.
 22. *Fraux G., Doye J.P.K.* // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. № 21. P. 216101.
 23. *Zielke S.A., Bertram A.K., Patey G.N.* // *J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 119. № 29. P. 9049.
 24. *Moreno L.A.L., Stetzer O., Lohmann U.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13. № 19. P. 9745.
 25. *Vali G., DeMott P.J., Möhler O., Whale T.F.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. № 18. P. 10263.
 26. *Djikaev Y.S., Ruckenstein E.J.* // *Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 46. P. 11677.
 27. *Cox S.J., Kathmann Sh.M., Slater B., Michaelides A.* // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. P. 184704.
 28. *Толмачев А.М., Анучкин К.М., Фоменков П.Е., Крюченкова Н.Г., Фирсов Д.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 132. [Tolmachev A.M., Firsov D.A., Anuchin K.M., Kryuchenkova N.G., Firsov D.A., Anuchin K.M., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017. V. 53. P. 215.]
 29. *Кудряшов С.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 24 [Kudryashov S.Y., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015. V. 51. P. 57.]
 30. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 1983. № 5. Т. 45. С. 1019.
 31. *Shevkunov S.V., Martsinovski A.A., Vorontsov-Velyaminov P.N.* // *Mol. Simulat.* 1990. V. 5. № 3–4. P. 119.
 32. *Шевкунов С.В.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. № 3. С. 485. [Shevkunov S.V., *JETP*. V. 92. P. 420 (2001).]
 33. *Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V.* // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 2003. V. 623. № 1–3. P. 221.
 34. *Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V.* // *Fluid Phase Equilibria.* 2005. V. 233. № 1. P. 34.
 35. *Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V.* // *Chem. Phys.* 2007. V. 332. № 2–3. P. 188.
 36. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 1. С. 124. [Shevkunov S.V., *Colloid J.* V. 78. P. 137 (2016).]
 37. *Справочник химика* / Под ред. Никольского Б.П. Второе издание, Ленинград: Химия, 1971. С. 404.
 38. *Wang Ch., Lu H., Wang Zh., Xiu P., Zhou B., Zuo G., Wan R., Hu J., Fang H.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 137801.
 39. *Hale B.N., Kiefer J.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. № 2. P. 923.
 40. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 4. С. 548. [Shevkunov S.V., *Colloid J.* V. 67. P. 497 (2005).]
 41. *Шевкунов С.В.* // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. № 6. С. 1130. [Shevkunov S.V., *JETP*. V. 107. P. 965 (2008).]
 42. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 5. С. 634. [Shevkunov S.V., *Colloid J.* V. 74. P. 608 (2012).]