

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.2:544.272

АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ С ДЕФЕКТАМИ СТЕКЛООБРАЗНОГО ТИПА: МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ И ТЕРМОДИНАМИКА

© 2021 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 01.02.2021 г.

После доработки 07.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Компьютерное моделирование осаждения молекул водяного пара на твердой подложке при температуре 260 К выполнено методом Монте-Карло. Сравнительные расчеты проведены для базовой грани кристалла йодистого серебра с идеальной кристаллической решеткой и на той же поверхности с нарушениями кристаллического порядка стеклообразного типа. Термодинамические характеристики получены статистико-механическим расчетом с учетом всех межмолекулярных корреляций высоких порядков. Адсорбционные кривые, свободная энергия, работа образования, энтропия и энтальпия адсорбции вычислены методом биканонического статистического ансамбля. Дефекты стеклообразного типа приводят к существенному вытягиванию адсорбционной кривой в сторону низких давлений пара, при этом дефекты делают адсорбат термодинамически устойчивым. Усиление нарушений сопровождается последовательной трансформацией адсорбционной кривой. Пятна мономолекулярной пленки после введения дефектов распадаются на молекулярные кластеры, размеры которых обратимым образом следуют за вариациями давления пара. Форма адсорбционной кривой, поведение энтропии и свободной энергии поглощения пара позволяют судить о наличии на поверхности подложки дефектов, и их плотности.

DOI: 10.31857/S0044185621040215

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов защиты твердых поверхностей от воздействия окружающей среды являются стеклообразные покрытия [1–4]. Пленки такого рода способны замедлить деградацию материалов в несколько раз и более. Защитные свойства пленок и их прочность зависят от множества факторов, среди которых не последнюю роль играет их адсорбционная способность, способность отталкивать или удерживать молекулы агрессивных паров, среди которых особый интерес в приложениях представляют пары воды.

Поверхности со стеклообразной структурой представляют повышенный интерес в связи с поиском эффективных, экологически безопасных и недорогих стимуляторов нуклеации паров воды в естественной атмосфере. Со времен пионерских работ Воннегута [5] йодистое серебро (β -AgI) в форме аэрозоля известно как наиболее активный агент нуклеации паров воды при отрицательных температурах шкалы Цельсия [6–12]. Аномальные льдообразующие свойства йодистого серебра связывают с его кристаллической структурой, которая по своим параметрам близка к структуре льда Ih. В то же время поверхность макроскопи-

ческого кристалла йодистого серебра во взаимодействии с водой не проявляет каких-либо аномальных свойств, умеренно смачивается и в воде не растворяется. Общепринятого объяснения аномальных адсорбционных свойств йодистого серебра до сих пор не найдено. По всей видимости, не последнюю роль здесь играют поверхностные дефекты, обеспечивающие удержание влаги на поверхности частиц на начальной стадии поглощения, когда количество адсорбированного материала остается недостаточным для кристаллизации в лед.

Аэрозоль йодистого серебра приготавливают сублимацией кристаллов в пламени ацетоновых горелок или в выхлопных газах пиропатронов, подвешиваемых к фюзеляжу самолета [13, 14]. В результате сублимации и резкого охлаждения, в зависимости от режима приготовления образуются аэрозольные частицы, которые в свою очередь служат центрами нуклеации паров воды. Быстрое остывание поверхности частиц увеличивает вероятность образования на ней наряду с точечными дефектами также и пространственно протяженных нарушений, переходящих в стекловидные формы. Хотя стекловидная поверхность напря-

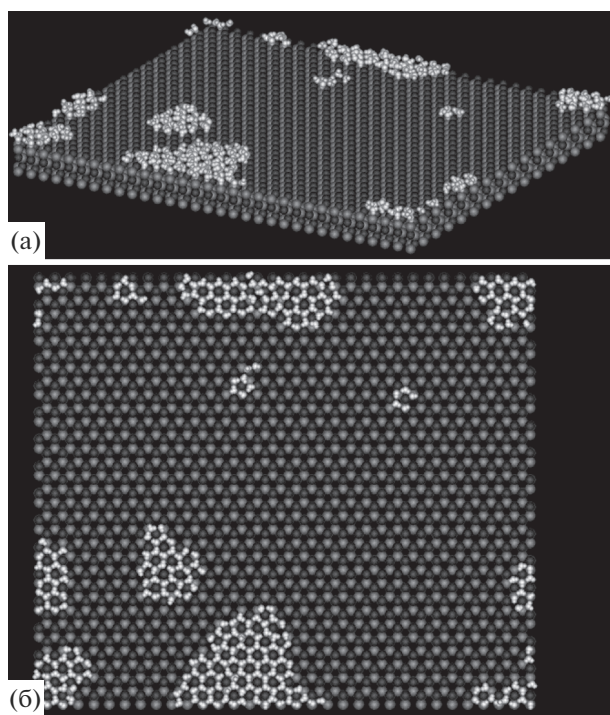


Рис. 1. Компьютерные изображения фрагмента базовой грани кристаллической поверхности β -AgI размером в одну ячейку периодичности с катионами серебра в поверхностном слое на субмолекулярной стадии адсорбции паров воды при температуре 260 К: (а) вид под углом к поверхности адсорбции, (б) вид в направлении, перпендикулярном к поверхности.

мую не стимулирует кристаллизацию воды, она способна влиять на способность поверхности удерживать или наоборот отталкивать воду на начальной стадии, еще до кристаллизации в лед.

Если молекулярные механизмы взаимодействия паров с бездефектными кристаллическими поверхностями [15–24], включая поверхность йодистого серебра [25–27] и наноструктурированными подложками [28, 29], а также в микропорах [30, 31] последнее время интенсивно исследовались методами компьютерного моделирования, аналогичные исследования для поверхностей стеклообразного типа малочисленны [32], и совершенно отсутствуют данные для поверхностей промежуточного типа. Представленная работа является попыткой заполнить это пробел. Целью исследования является изучение характерных особенностей, общих для кристаллов со структурой, комплементарной структуре льда. В первую очередь предстоит выяснить, как нарушение комплементарной структуры поверхности влияет на ее адсорбционные свойства, происходит ли это при усилении таких нарушений последовательно или пороговым образом, как молекулярная структура адсорбата связана с его термодинамическими свойствами и как стеклообразная по-

верхность влияет на термодинамическую устойчивость адсорбата.

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЦЕДУРЫ

Компьютерное моделирование осаждения молекул водяного пара на базовой грани кристалла β -AgI (см. изображение элементарной ячейки на рис. 1 в [33]) выполнено методом Монте-Карло в биканоническом статистическом ансамбле (БСА) [34–38]. Метод БСА относится к эталонным. Для заданных межмолекулярных взаимодействий статистико-механическая часть задачи решается в методе БСА принципиально точно. С помощью программного генератора случайных чисел моделируются два случайных марковских процесса блужданий по конфигурациям (микросостояниям) системы, содержащих n и $n - 1$ молекул и переходами между ними, гарантирующими распределение большого канонического статистического ансамбля [39]. Разность в свободной энергии между состояниями с n и $n - 1$ молекулами рассчитывается через отношение частот реализации этих состояний в процессе блужданий по конфигурациям. Расчет производится для серии опорных значений n с последующей интерполяцией полученных разностей кубическими сплайнами для численного интегрирования и построения зависимостей свободной энергии как функции n . Из полученных таким образом зависимостей вычисляются остальные термодинамические характеристики, в том числе работа адсорбции и энтропия.

Метод БСА позволяет выполнить расчет, как в устойчивых, так и в неустойчивых равновесных состояниях, отвечающих барьерам свободной энергии. Исследование подбарьерных областей делает возможным прогноз метастабильных состояний и гистерезисных явлений. Все действия по численной обработке результатов, в том числе их графическое представление, запрограммированы и выполняются в автоматическом режиме, что исключает погрешности, связанные с субъективным фактором.

В расчетах равновесных средних для каждого значения n генерировались случайные процессы длиной 30 млн шагов, из которых 6 млн представляли собой попытки сдвинуть и изменить ориентацию случайным образом выбранной молекулы, а остальные 24 млн – попытки добавить или изъять из системы молекулу. Попытки первого типа завершались удачей с частотой 50–60%, а второго типа – 0.1%. Первая половина шагов исключалась из расчета средних. Для построения зависимостей от количества адсорбата применялась процедура последовательного наращивания величины n с построением исходного микросостояния на основе достигнутого в предыдущем сеансе

расчетов. Данная процедура позволяет существенно сократить расход вычислительных ресурсов на термализацию системы.

Из соображений преемственности, в представленных расчетах, как и в [33], для описания элементарных взаимодействий применена модель [40], дополненная поляризационными взаимодействиями с подложкой и взаимодействиями индуцированных диполей. Парные взаимодействия между молекулами воды U_{pair}^{w-w} описываются пятицентровым потенциалом ST2 Рамана и Стиллинжера [41, 42]. Здесь и далее, для краткости электростатические формулы представлены без характерного для международной системы Si множителя $1/4 \pi \epsilon_0$.

Электростатическое взаимодействие молекул воды с ионами кристаллической решетки U_{coul}^{I-W} записывается в виде суммы кулоновских взаимодействий четырех точечных зарядов модели ST2 молекул воды q_k и зарядов ионов Q_0^n :

$$U_{coul}^{I-W} = \sum_{i,n} \left[\sum_{k=1}^{k=4} \frac{Q_0^n}{|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{x}_0^n|} q_k \right], \quad (1)$$

где Q_0^n – точечный заряд в центре n -го иона, а \mathbf{x}_0^n – его координата. Энергия поляризации молекул, расположенных в точках \mathbf{r}_0^i , в поле ионов записывается в виде первого члена мультипольного ряда:

$$U_{pol}^{W-I} = -\frac{1}{2} \alpha_w \sum_i \left[\sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^i) \right]^2, \quad (2)$$

где α_w – изотропная поляризуемость молекулы воды, $\mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^i)$ – напряженность электрического поля n -го иона в точке \mathbf{r}_0^i , где находится i -я молекула:

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \frac{Q_0^n}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n). \quad (3)$$

Энергия поляризации молекул в поле других молекул в неявной форме уже содержится в модели ST2. Поэтому в явной форме учитывается только энергия индуцированных полей подложки на молекулах диполей \mathbf{p}_j^{ind} с электрическим полем молекул $\mathbf{E}^W(\mathbf{r}_0^j)$, которая представляет собой сумму по всем молекулам:

$$U_{ind,perm}^{W-W} = -\sum_j \mathbf{E}^W(\mathbf{r}_0^j) \mathbf{p}_j^{ind}. \quad (4)$$

Поле молекул в точке \mathbf{r}_0^j , где расположена j -ая молекула

$$\mathbf{E}^W(\mathbf{r}_0^j) = \sum_{i \neq j} \sum_{k=1}^4 \frac{q_k}{|\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i|} (\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i), \quad (5)$$

а дипольный момент j -ой молекулы, индуцированный полем ионов, включает сумму по всем ионам: $\mathbf{p}_j^{ind} = \alpha_w \sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^j)$.

Энергия взаимодействия индуцированных на молекулах диполей записывается в виде первого члена мультипольного ряда:

$$U_{ind,ind}^{W-W} = \sum_{i < j} \left[\frac{(\mathbf{p}_i^{ind} \mathbf{p}_j^{ind})}{(r_{ij})^3} - 3 \frac{(\mathbf{p}_i^{ind} \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{p}_j^{ind} \mathbf{r}_{ij})}{(r_{ij})^5} \right]. \quad (6)$$

Обменное и дисперсионное взаимодействия между ионами и молекулами представлено в форме потенциала Леннард–Джонса

$$U_{LD}^{I-W} = \sum_n \sum_i 4 \epsilon_n^n \left(\left[\frac{\sigma_n}{R_{ni}} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma_n}{R_{ni}} \right]^6 \right), \quad (7)$$

где $R_{ni} = |\mathbf{r}_0^i - \mathbf{x}_0^n|$ – расстояние между центром n -го иона и атомом кислорода i -ой молекулы.

Энергия поляризации ионов в поле других ионов и поле молекул получается суммированием по всем ионам:

$$U_{pol}^{I-(WI)} = -\sum_m \frac{\alpha_m^I}{2} (\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m) + \mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m))^2, \quad (8)$$

где α_m^I – поляризуемость m -го иона. Поле остальных ионов в точке \mathbf{x}_0^m , где расположен центр m -го иона, рассчитывается по формуле

$$\mathbf{E}^I(\mathbf{x}) = \sum_{n \neq m} \left[\frac{Q_0^n (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0^n)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0^n|^3} \right]. \quad (9)$$

Выражение (8) можно переписать в виде

$$U_{pol}^{I-(WI)} = -\sum_m \frac{\alpha_m^I}{2} ((\mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m))^2 + (\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m))^2 + 2\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m) \mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m)). \quad (10)$$

Поскольку ионы кристаллической решетки фиксированы в пространстве, постоянное слагаемое $(\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m))^2$ в (10), относящееся к внутренней энергии кристаллической решетки, не влияет на вероятности переходов между микросостояниями и поэтому исключалось из гамильтониана взаимодействия молекул с подложкой. Из-за взаимной компенсации вкладов противоположных знаков знакопеременный член $2\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m) \mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m)$ вносит в сумму (10) относительно малую величину и в целях экономии вычислительных ресурсов также из расчетов исключался. Таким образом, использовалась сокращенная форма записи энергии поляризации:

$$\tilde{U}_{pol}^{I-(WI)} = -\sum_m \frac{\alpha_m^I}{2} ((\mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m))^2). \quad (11)$$

Полный гамильтониан взаимодействий представляет сумму членов (1)–(13):

$$U^{tot} = U_{pair}^{W-W} + U_{coul}^{I-W} + U_{LD}^{I-W} + U_{pol}^{W-I} + U_{ind,perm}^{W-W} + U_{ind,ind}^{W-W} + \tilde{U}_{pol}^{I-(WI)}. \quad (12)$$

Численные значения параметров в потенциале взаимодействия ионов с молекулами воды совпадают с таковыми в [33, 40]: поляризуемость молекулы воды $\alpha_w = 1.44 \text{ \AA}^3$, эффективный заряд иона Ag^+ в кристалле равен $Q_0^+ = 0.6 \times e = +0.96126 \times 10^{-19} \text{ Кл}$, параметры потенциала Леннард–Джонса $\epsilon_0^+ = 0.38027 \times 10^{-20} \text{ Дж}$, $\sigma_+ = 3.17 \text{ \AA}$, поляризуемость иона $\alpha_+^I = 2.40 \text{ \AA}^3$; аналогичные значения для иона Γ^- составляют $Q_0^- = -0.6 \times e = -0.96126 \times 10^{-19} \text{ Кл}$, а также $\epsilon_0^- = 0.43241 \times 10^{-20} \text{ Дж}$, $\sigma_- = 3.34 \text{ \AA}$ и $\alpha_-^I = 6.43 \text{ \AA}^3$.

Для предотвращения краевых эффектов в плоскости адсорбции накладывались периодические граничные условия. Ячейка периодичности прямоугольной формы имела размеры $12.692 \times 14.656 \text{ нм}$ или 32×32 кристаллографических слоя. В плоскости адсорбции дальние взаимодействия между молекулами и молекул с кристаллической решеткой бесконечной подложки суммировались двумерным методом Эвальда представляющим собой разложение электрического поля системы в ряд Фурье [42, 43]. Длинноволновая часть суммируется в пространстве волновых чисел, а коротковолновая в координатном пространстве. Кроме электрического поля, методом Эвальда суммировались также и поляризационные взаимодействия [44]. В форме заранее рассчитанных и табулированных поправок учитывались дисперсионные взаимодействия с ионами кристаллической решетки в пределах шести слоев ячеек вокруг основной ячейки периодичности. В явной форме учитывались взаимодействия молекул со всеми ионами на глубину в шесть кристаллографических слоев. В расчетах с дефектами стеклообразного типа рандомизации подвергались первые два поверхностных слоя подложки.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. Структурирование адсорбата на идеальной кристаллической поверхности. На компьютерных изображениях идеальной кристаллической поверхности базовой грани кристалла $\beta\text{-AgI}$ в контакте с парами воды при достижении порогового значения давления наблюдается быстрое формирование и рост двумерных кластеров молекул воды — пятен мономолекулярной пленки с ярко выраженной гексагональной структурой, напоми-

нающей пчелиные соты, органически вписывающейся в гексагональную структуру поверхности кристалла. При более детальном рассмотрении выясняется, что пленка двухслойная и состоит из молекул, располагающихся на двух уровнях с разностью по высоте над адсорбирующей поверхностью, измеряемой долями ангстрема. Пленка удерживается на поверхности за счет связующих взаимодействий атомов водорода молекул воды, проникающих в сторону анионов йода второго кристаллографического слоя, при этом взаимодействие молекул с катионами серебра первого кристаллографического слоя в целом отталкивающее. Связующее взаимодействие со вторым слоем более сильное, чем разруляющее взаимодействие с первым слоем. Разность между ними по абсолютной величине энергии на порядок меньше каждого из них. За счет этой разницы в пользу связующих взаимодействий и происходит удержание пленки на поверхности.

В идеальной структуре целостность шестизвенных колец в пленке обеспечивается за счет шести водородных связей между соседями по кольцу. Из оставшихся шести атомов водорода три задействованы в образовании водородных связей с соседними кольцами в качестве доноров и еще три — в сцеплении с анионами второго кристаллографического слоя адсорбирующей поверхности. В сцеплении с соседними кольцами действуют также три водородные связи, в которых молекулы исходного кольца выступают в качестве акцепторов водородных связей.

Данная конструкция, несмотря на свою внешнюю схожесть с кристаллической, не может в полном смысле этого слова быть отнесена к кристаллу по двум причинам: пленка в отсутствие подложки неустойчива и под действием тепловых флуктуаций разрушается, при наращивании толщины пленки следующие слои не образуют достаточно прочных сцеплений с первым слоем, что необходимо для построения устойчивого трехмерного кристалла.

Идеальная структура даже при отрицательных температурах шкалы Цельсия подвержена частым нарушениям в ориентационном порядке молекул. В процессе теплового движения молекулы обмениваются своими функциями: те, что обеспечивали сцепление с подложкой, образуют связи с соседними циклами и наоборот. Образующиеся точечные дефекты беспорядочно мигрируют в пленке, нарушая дальний порядок, свойственный кристаллам. Иногда шестизвенные циклы теряют одно звено и становятся пятизвенными, чаще это происходит на краях пятен. Несмотря на гексагональную симметрию базовой грани кристалла, пятизвенным одиночным циклам отвечает более низкая свободная энергия, чем одиночным шестизвенным. Свое преимущество шестиз-

венные циклы получают только в составе достаточно крупных фрагментов пленки, являясь, таким образом, результатом коллективных взаимодействий.

Поверхность мономолекулярной пленки может обладать гидрофобными свойствами, о чем свидетельствует осциллирующий характер зависимости свободной энергии пленки от ее толщины [44, 45], а также полученное методом молекулярной динамики, по всей видимости, метастабильное состояние не растекающейся микрокапли, лежащей на поверхности подобного рода пленки в [46]. Гидрофобность препятствует росту пленки в толщину, и следующие слои образуются не раньше, чем вся адсорбирующая поверхность покрывается сплошным мономолекулярным слоем. Поскольку мономолекулярная пленка покрывает адсорбирующую поверхность уже при экстремально низких давлениях пара, каковые в обыденном смысле относятся к чрезвычайно сухой естественной атмосфере, лабораторные измерения угла смачивания в контакте с кристаллом будут относиться не к контакту с кристаллом как таковым, а к контакту с покрывающей его мономолекулярной пленкой воды. Измерение истинного значения угла смачивания на поверхности такого кристалла представляет непростую задачу, так как область, прилегающая к контакту жидкой воды с кристаллом, оказывается постоянно наполненной парами воды, испаряющимися с поверхности жидкости. Плотность паров в этой области динамически поддерживается на высоком уровне, достаточном для формирования на поверхности кристалла мономолекулярной пленки. По всей видимости, на границе жидкой объемной фазы с пленкой возможно формирование метастабильных состояний, которые приведут к разбросу измеренных значений угла смачивания в зависимости от условий измерений. Данное обстоятельство необходимо учитывать при интерпретации результатов прямых измерений.

Гидрофобность пленки воды, растущей на адсорбирующей поверхности со структурой, комплементарной структуре льда, объясняется дефицитом на ее поверхности свободных атомов водорода, способных обеспечить сцепление со следующими слоями адсорбата. Дефицит незадействованных доноров водородных связей является причиной гидрофобности пленки и ее относительной устойчивости: для разрушения пленки требуется совершить большую работу, чем оторвать ее от поверхности целиком.

Как и пленка графена [47, 48], мономолекулярная пленка воды на поверхности кристалла йодистого серебра демонстрирует структуру, напоминающую пчелиные соты, однако, несмотря на внешнюю схожесть, последняя качественно

отличается от графена. Пленка графена не нуждается во внешних поддерживающих полях, как в случае водяной пленки, и сохраняет устойчивость даже в условиях умеренных деформаций: например, ее можно свернуть в нанотрубку [49].

Устойчивость пленки графена обеспечивается валентными связями между атомами углерода. Ввиду сферической симметрии атомов, говорить об ориентационной упорядоченности здесь не приходится. В водяной пленке действуют узконаправленные водородные связи, а мигрирующие множественные дефекты в ориентационном порядке являются характерной чертой, не позволяющей отнести это формирование к кристаллам в их традиционном понимании.

Пятна мономолекулярной пленки на адсорбирующей поверхности представляют собой газ из двумерных кластеров. Края пятен играют роль поверхности зародышей конденсированной фазы. Тенденция к слиянию мелких кластеров в более крупные свидетельствует о положительной свободной энергии на краях пятен. По аналогии с поверхностным натяжением в классической теории капиллярности, здесь естественно оперировать понятием “линейного натяжения” — избыточной свободной энергии на краях пятен. Положительная избыточная свободная энергия на краях влечет нелинейную зависимость свободной энергии пятен от их размера и максимум на зависимости работы образования. В приближении сплошных сред свободная энергия пятна молекулярной пленки зависит от числа молекул n в ней как

$$F_{cl}(n, T) = a(T)n + b(T)n^{1/2}. \quad (13)$$

Первое слагаемое в (1) представляет собой свободную энергию внутренней области пятна, а второе — избыточную положительную ($b(T) > 0$) свободную энергию на краях. Работа образования пятна из пара с температурой T давлением p и химическим потенциалом молекул $\mu(p, T)$, равная

$$A_{cl}(n, p, T) = F_{cl}(n, T) - n\mu(p, T) = (a(T) - \mu(p, T))n + b(T)n^{1/2}, \quad (14)$$

имеет в точке $n = \left(\frac{b(T)}{2(\mu(p, T) - a(T))} \right)^2$ максимум $\left(\frac{\partial^2 A_{cl}(n, p, T)}{\partial n^2} < 0 \right)$, отвечающий критическому размеру пятна n^* . С ростом давления пара p растет химический потенциал $\mu(p, T)$. Вместе с ним уменьшается критический размер n^* и растет вероятность флуктуационного преодоления барьера на сторону роста пятна. Ширина барьера определяет скорость образования сплошной пленки на адсорбирующей поверхности [50]. При механизме нуклеации через критический зародыш

следует ожидать пороговый характер адсорбции, возможность метастабильных состояний, а в адсорбционно-десорбционном цикле развитие явлений гистерезиса.

Б. Структура адсорбата на поверхности с нарушениями в кристаллическом порядке. Нарушения кристаллического порядка в форме точечных дефектов типа вакансий и замещений, а также более крупные поверхностные дефекты в виде башен и ступеней, электронейтральные или несущие избыточный заряд, будучи источниками неоднородного электрического поля, играют роль центров нуклеации пара, определяя специфическую форму адсорбционной кривой и термодинамики адсорбции в целом.

В представленной работе поставлена цель исследовать влияние на адсорбцию паров воды на кристаллической поверхности нарушений специального типа, отличных от перечисленных выше. Исследуются пространственно протяженные относительно умеренные возмущения, выражающихся в беспорядочных отклонениях в положениях поверхностных ионов от их позиций в идеальной кристаллической решетке. Такие близкие к стеклообразным состояния могут возникать в результате поверхностного разогрева с последующим резким охлаждением или в специальных условиях осаждения поверхностных частиц на подложку. Формирование стеклообразных состояний является весьма вероятным в генераторах аэрозоля йодистого серебра, действие которых основано на сублимации кристаллов в турбулентных потоках с высокими температурными градиентами.

Строго говоря, любая стеклообразная, как и переходная к стеклообразной, фаза является долгоживущим метастабильным состоянием, однако макроскопически большие времена релаксации таких состояний позволяют рассматривать их как равновесные, оперируя в их термодинамическом описании равновесными характеристиками такими, как температура.

В представленном исследовании изучаются промежуточные состояния между кристаллическим и полностью стеклообразным, когда следы кристаллического порядка в той или иной степени присутствуют в хаосе стеклообразной фазы. В компьютерном моделировании для получения состояний с различной степенью хаотизации в структуре адсорбирующей поверхности поверхностные кристаллографические слои подвергались резкому “разогреву”, приводящему к их “плавлению” – случайным смещениям ионов относительно позиций в узлах решетки. После этого ионы жестко фиксировались; их координаты хранились в памяти компьютера и использовались для расчетов взаимодействий молекул с поверхностью. Считается, что в такой модельной

системе в своих позициях, отклоняющихся от регулярной решетки, ионы удерживаются за счет нарушений в структуре более глубоких слоев подложки. Степень хаотизации контролировалась виртуальным временем разогрева – количеством марковских шагов, отведенных на эту процедуру.

Размещение адсорбированных молекул пара на подложке с описанным выше нарушением в кристаллической структуре поверхностных слоев, рис. 2, качественно отличается от структуры адсорбата на идеальной кристаллической поверхности, рис. 1. Вместо пятен мономолекулярной пленки с ярко выраженной гексагональной структурой, на рандомизированной поверхности адсорбированные молекулы организуются в отдельные небольшие кластеры, в основном в виде коротких цепочек. Шестизвенные циклы, являющиеся основным структурным элементом адсорбата на идеальной кристаллической поверхности, на рандомизированной поверхности полностью отсутствуют. С вариациями давления пара над поверхностью количество адсорбированного материала обратимым образом следует за давлением, увеличиваясь с ростом и уменьшаясь с падением последнего. Резкого роста адсорбированной массы с ростом давления пара, как в случае идеальной кристаллической поверхности, здесь не наблюдается. Рост адсорбированной массы происходит как за счет роста размера кластеров, так и увеличения их количества.

Детальное изучение структуры адсорбата показывает, что кластеры молекул воды формируются на адсорбирующей поверхности в местах наиболее сильной неоднородности электрического поля. Обладая относительно большим собственным дипольным моментом, молекулы воды втягиваются в такие ловушки и формируют в них кластеры. Рост кластеров ограничен пространственными размерами ловушек, не превышающими 1–3 нм.

Причины высокой термодинамической устойчивости наноскопических зародышей в таких ловушках обусловлены поведением химического потенциала молекул при варьировании размеров кластеров. Признаком устойчивости является рост химического потенциала $\mu_{cl}(n, T)$ с ростом количества молекул в молекулярном кластере n . Действительно, рост химического потенциала с n означает положительность его первой производной и второй производной свободной энергии кластера $F_{cl}(n, T)$, $\frac{\partial \mu_{cl}(n, T)}{\partial n} = \frac{\partial^2 F_{cl}(n, T)}{\partial n^2} > 0$, а также и второй производной работы образования из пара: $\frac{\partial^2 A_{cl}(n, p, T)}{\partial n^2} = \frac{\partial^2 F_{cl}(n, T)}{\partial n^2} > 0$.

В свою очередь, положительность второй производной работы образования в точке ее экстремума, которая одновременно является точкой равновесия пара с кластером $\frac{\partial A_{cl}(n, p, T)}{\partial n} = \mu_{cl}(n, T) - \mu(p, T) = 0$, означает, что в точке равновесия работа образования кластера имеет минимум, и равновесие термодинамически устойчивое, в отличие от неустойчивого равновесия пятен критического размера на бездефектной адсорбирующей поверхности.

Химический потенциал молекул, удерживаемых в потенциальной яме, каковую представляют собой ловушки на адсорбирующей поверхности, как правило, с ростом количества молекул растет. Действительно, если первые попавшие в потенциальную яму молекулы оказываются на ее дне, то следующие размещаются ближе к периферии ямы. Их потенциальная энергия там тем выше, чем дальше они от центральной части ямы. С наращиванием размеров кластера энергия новых присоединяемых к кластеру молекул растет. Вместе с энергией растет и химический потенциал. Энтропийная составляющая химического потенциала $-TS_{cl}$ на периферии ямы за счет ослабления взаимодействий, вызывающих рост энтропии S_{cl} , может меняться в противоположную сторону, однако при температуре T , отвечающей конденсированному состоянию, ее влияние оказывается недостаточным, чтобы скомпенсировать рост энергетической составляющей.

Рандомизация в кристаллической структуре поверхностных слоев приводит к разрушению пятен мономолекулярной пленки и качественно меняет термодинамику адсорбции: с наращиванием давления пара над поверхностью, вместо порогового характера поглощения молекул, сопровождаемого гистерезисными явлениями, следует ожидать последовательный и обратимый рост адсорбируемой массы, при котором количество адсорбируемой влаги непрерывно следует за давлением, увеличиваясь с ростом давления и уменьшаясь с его падением. Форма адсорбционной кривой, которая является характеристикой, непосредственно измеряемой в лабораторном эксперименте, может быть использовано для идентификации структуры адсорбирующей поверхности. Справедливо и обратное: хаотическими нарушениями в идеальной структуре адсорбирующей кристаллической поверхности можно целенаправленно менять адсорбционные свойства поверхности, сужая или расширяя интервал давлений, в границах которого развивается адсорбция.

В. Адсорбционные кривые. На рис. 3 представлены адсорбционные кривые (равновесное количество адсорбированных молекул пара N_s в рас-

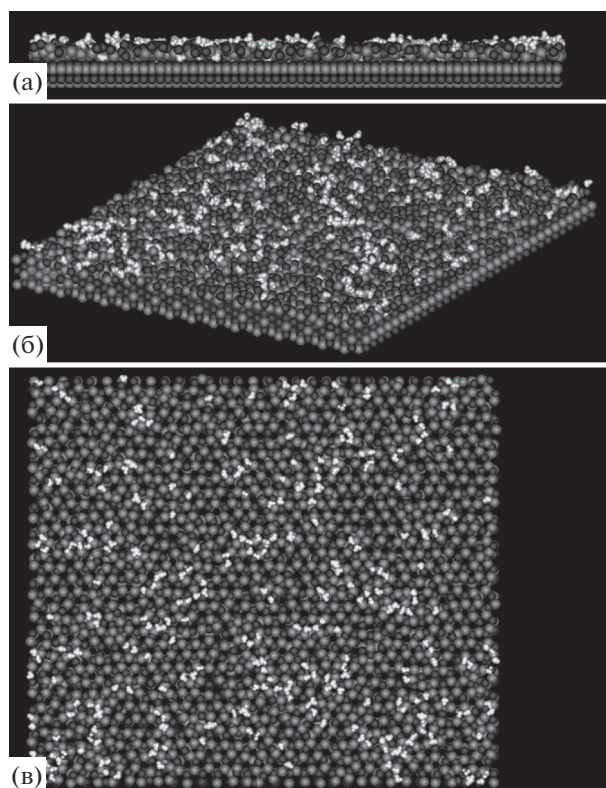


Рис. 2. Компьютерные изображения фрагмента базовой грани кристалла β -AgI с разрушенным кристаллическим порядком в первых двух кристаллографических слоях и с той же плотностью адсорбированных молекул воды, что на рис. 1, при температуре 260 К: (а) вид на фрагмент с торца, (б) вид под углом, (в) перпендикулярно к поверхности. Молекулы воды представлены в более светлых тонах на фоне более темных ионов кристаллической решетки адсорбирующей поверхности.

чете на одну ячейку периодичности как функция давления пара над поверхностью) для бездефектной поверхности (1) и двух поверхностей с меньшей (2) и большей (3) степенью рандомизации в кристаллической структуре поверхностного слоя. Если в первом случае кривая проходит почти вертикально, и ее наклон на отдельных участках даже отрицательный $\left(\left(\frac{\partial N_s}{\partial p}\right)_T < 0\right)$, то во втором и третьем случаях кривые вытянуты на несколько порядков величины в сторону низких давлений и имеют везде положительный наклон (с ростом давления количество адсорбируемого материала растет и наоборот).

Из сопоставления адсорбционных кривых видно, что рандомизация поверхностных слоев качественно меняет характер адсорбции: адсорбция после рандомизации начинается существенно раньше (при меньших на порядки величинах давлений) и стабилизируется, причем эффект не-

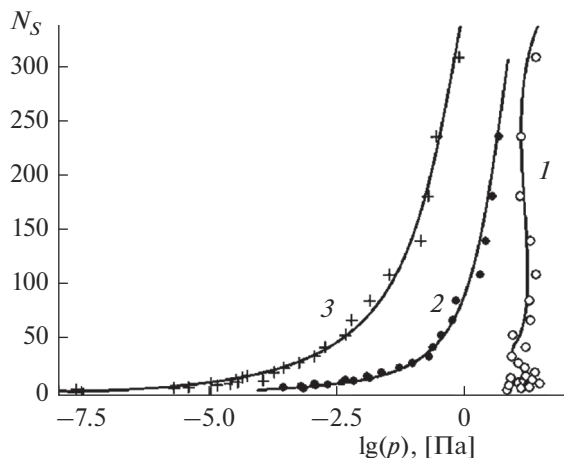


Рис. 3. Адсорбционные кривые – равновесное количество молекул воды, в расчете на одну ячейку периодичности, адсорбированных при температуре 260 К как функции давления пара: 1 – на базовой грани β -AgI с идеальным кристаллическим порядком в поверхностных слоях, 2 – на базовой грани с умеренным нарушением кристаллического порядка в первых двух поверхностных кристаллографических слоях, 3 – на базовой грани с сильным нарушением кристаллического порядка.

прерывным образом усиливается при усилении рандомизации поверхности. Вопреки ожидаемому стимулирующему эффекту правильной кристаллической структуры поверхности на адсорбцию, на начальной стадии разрушение правильной структуры адсорбцию усиливает, а не ослабляет. Это не означает, что дальнейший ход поглощения молекул пара будет происходить на рандомизированной поверхности интенсивнее. Хаотическое расположение первых поглощенных молекул, скорее всего, оказывает угнетающее действие на присоединение следующих и рост зародышей льда. В то же время, известно, что именно при отрицательных температурах шкалы Цельсия йодистое серебро с ее кристаллической решеткой, близкой по своим характеристикам к кристаллической решетке льда Ih, в форме аэрозоля является самым эффективным стимулятором нуклеации атмосферной влаги. Следует ожидать, что наиболее высокую льдообразующую активность поверхности обеспечит наличие одновременно участков с нарушенной и идеальной кристаллической структурой. Первые обеспечивают интенсивное поглощение пара на начальной стадии, а вторые – разрастание зародышей с их одновременной кристаллизацией. В свою очередь кристаллические зародыши, быстро растут в выделенных кристаллографических направлениях, не испытывая тормозящего действия барьера свободной энергии, как в случае жидких микрокапель. Наблюдать результат действия такого механизма можно в причудливых формах снежинок и

на обмерзающих в пересыщенных парах стеклах зимой. Именно такой механизм обеспечивает высокую рыхлость снега и его низкую теплопроводность.

Устойчивость конденсата к флуктуациям однозначно связана с направлением изменения количества адсорбированного материала при варьировании давления пара над поверхностью. Действительно, в точке материального равновесия между адсорбатом и паром $\mu_a(N, T) = \mu(p, T)$ при $N = N_s$ из равенств

$$\left. \frac{\partial^2 F_a(N, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N_s} = \left. \frac{\partial \mu_a(N, T)}{\partial N} \right|_{N=N_s} = \left(\frac{\partial \mu(p, T)}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial N_s}{\partial p} \right)_T^{-1},$$

где $\mu_a(N, T)$ – химический потенциал молекул адсорбата, а $F_a(N, T)$ – свободная энергия адсорбата в расчете на одну ячейку периодичности, и выражения для химического потенциала молекул пара в приближении идеального газа жестких

ротаторов [51] $\mu(p, T) = -k_B T \ln \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{\sigma p} Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} \right)$,

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

а $Z_{rot}^{kin} = \frac{(2k_B T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \pi^{3/2}}{h^3}$ – по вращательным

импульсам молекулы воды в статистической сумме, I_1, I_2, I_3 – главные моменты инерции, а m – масса молекулы, h – постоянная Планка, Λ – тепловая длина волны Де-Бройля, σ – параметр вращательной симметрии молекул (= 2 для воды), следует термодинамическое тождество

$$\left(\frac{\partial N_s}{\partial p} \right)_T = \frac{k_B T}{p} \left(\left. \frac{\partial^2 F_a(N, T)}{\partial N^2} \right|_{T, N=N_s} \right)^{-1}. \quad (15)$$

В области устойчивости работа адсорбции $A_a(N, p, T) = F_a(N, T) - N\mu(p, T)$ в расчете на одну ячейку периодичности имеет минимум

$\left. \frac{\partial^2 A_a(N, p, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N_s} = \left. \frac{\partial^2 F_a(N, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N_s} > 0$, и N_s , со-

гласно (15), растет с увеличением давления, а в области неустойчивости, наоборот, падает.

Форма адсорбционной кривой 1 на рис. 3 указывает на термодинамическую неустойчивость адсорбата, формирующегося на бездефектной

поверхности, в то время как ход кривых 2 и 3 свидетельствуют об устойчивости, возникшей благодаря рандомизации поверхностного слоя подложки. Из (15) видно, что минимум на зависимости работы адсорбции тем более узкий (величина

$$\left. \frac{\partial^2 A_a(N, p, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N_s} \text{ больше), а значит,}$$

устойчивость более высокая, чем ниже наклон изотермы адсорбции $N_s(p)$ (величина производной $\left(\frac{\partial N_s}{\partial p}\right)_T$ ниже). Более пологая адсорбционная кривая 3 на рис. 3, отвечающая более сильной рандомизации поверхности, указывает на более высокую устойчивость адсорбата.

Г. Работа адсорбции. Немонотонный ход кривой адсорбции 1 для бездефектной подложки на рис. 3 — наличие участков с положительным и отрицательным наклоном, отражает относительную неустойчивость растущей пленки. На зависимости работы адсорбции от количества адсорбируемого материала неустойчивость проявляет себя в виде осциллирующего поведения, рис. 4а. Максимумы на кривых работы адсорбции отвечают барьерам свободной энергии, а минимумы — относительно устойчивым состояниям. С увеличением давления пара, от кривой 1 к кривой 5 на рис. 4а, барьер понижается, а вероятность его флуктуационного преодоления растет. Высота барьера зависит от размера области на поверхности, к которой относится зависимости работы образования. С уменьшением ее размеров высота барьера уменьшается из-за уменьшения количества адсорбируемых на ней молекул. Увеличение размера области влечет взаимную компенсацию вкладов пятен пленки различных размеров, оказавшихся в пределах этой области, что также приводит к сглаживанию барьера. В условиях действия встречных факторов реализуется некоторый характерный размер области, в которой барьер максимален, а вероятность образования метастабильных состояний в предбарьерной области наиболее высокая. Области метастабильных состояний с характерными размерами, зависящими от температуры, спонтанно возникают и исчезают на бездефектной адсорбирующей поверхности. “Мерцающая” картина поглощения пара характерна для механизма формирования пленки посредством роста двумерных пятен и реализуется на бездефектной поверхности базовой грани кристалла.

Качественно иное поведение работы адсорбции наблюдается на рандомизированной поверхности, рис. 4б, 4в: зависимость от количества адсорбированного материала проходит через минимум, в полном соответствии с тождеством (15) и

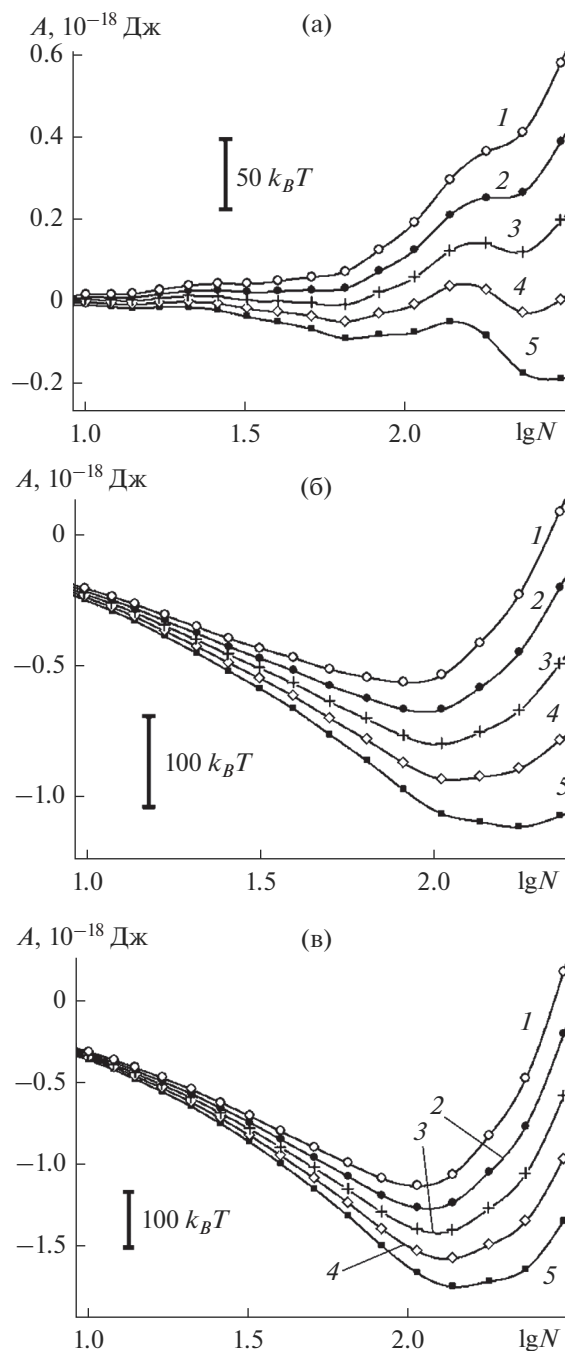


Рис. 4. Равновесная работа адсорбции паров воды при 260 К на поверхности йодистого серебра в расчете на одну ячейку периодичности: (а) на базовой грани β -AgI с идеальным кристаллическим порядком и давлением пара 1 — 9.74, 2 — 13.8, 3 — 19.5, 4 — 27.6, 5 — 39.0 Па; (б) на базовой грани с умеренным нарушением кристаллического порядка в первых двух кристаллографических слоях и давлении пара 1 — 0.86, 2 — 1.22, 3 — 1.72, 4 — 2.44, 5 — 3.44 Па; (в) на базовой грани с сильным нарушением кристаллического порядка и давлении пара 1 — 0.038, 2 — 0.054, 3 — 0.076, 4 — 0.108, 5 — 0.152 Па.

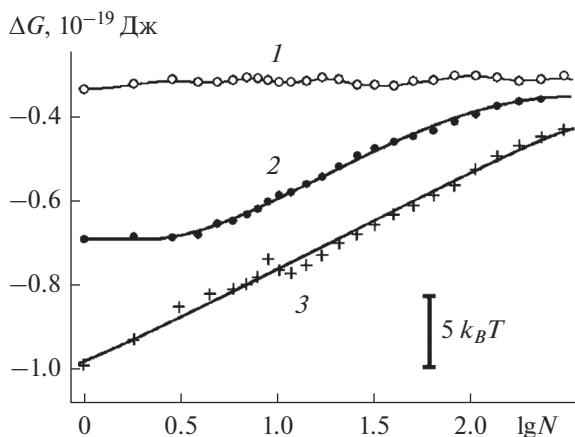


Рис. 5. Энергия Гиббса (свободная энергия) адсорбции молекулы воды на поверхности йодистого серебра при 260 К, приведенная к стандартному давлению в 1 атм. Как функция количества адсорбированных молекул в пределах ячейки периодичности: 1 – базовая поверхность с идеальным кристаллическим порядком, 2 – поверхность с умеренным нарушением кристаллического порядка в первых двух кристаллографических слоях, 3 – поверхность с сильным нарушением кристаллического порядка.

монотонно растущими кривыми 2 и 3 на рис. 3. Наличие минимума на зависимости работы образования означает термодинамическую устойчивость адсорбата. Положение минимума отвечает равновесному количеству адсорбированного материала. Глубина минимума в расчете на одну молекулу оценивается в $(2-3)k_B T$, и на поверхности с более сильной рандомизацией минимум глубже. С увеличением плотности пара над поверхностью минимум смещается в сторону увеличения количества адсорбата – поглощение усиливается.

Д. Энергия Гиббса реакции присоединения. На рис. 5 представлены зависимости энергии Гиббса (свободной энергии) реакции присоединения молекул пара к адсорбату $\Delta G(N, p_0, T) = \mu_a(N, T) - \mu(p_0, T)$, приведенные к “стандартному” давлению пара $p_0 = 1$ атм. Состояние пара с давлением 1 атм. является виртуальным – пар в реальных условиях при таком давлении и температуре 260 К конденсируется. Стандартные условия используются для унификации 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 зависимости от N , вдоль вертикальной оси без изменения ее формы.

Свободная энергия присоединения на бездефектной поверхности в процессе адсорбции демонстрирует относительно слабые колебания, измеряемые десятками долями $k_B T$, кривая 1 на

рис. 5. Рандомизация поверхности приводит к понижению свободной энергии присоединения на величину, измеряемую несколькими $k_B T$, кривые 2, 3 на рис. 5. Наиболее сильный эффект наблюдается в начале адсорбции. По мере заполнения “ловушек” адсорбированными на поверхности молекулами свободная энергия присоединения растет и выходит на значение, отвечающее бездефектной поверхности.

Поскольку свободная энергия присоединения отличается от химического потенциала молекул адсорбата на величину, не зависящую от N , их производные совпадают $\frac{\partial \mu_a(N, T)}{\partial N} = \frac{\partial \Delta G(N, p, T)}{\partial N}$,

и рост $\Delta G(N, p, T)$ с N означает термодинамическую устойчивость адсорбата, что согласуется с данными, полученными для работы адсорбции на рис. 4. Равновесие между адсорбатом и парами воды над поверхностью наступает, когда свободная энергия присоединения обращается в ноль $\Delta G(N_s, p, T) = 0$.

В точке равновесия ($N = N_s$) из тождества для про-

изводной неявной функции [52] $\left(\frac{\partial N_s}{\partial p}\right)_T =$

$$= -\left(\frac{\partial \Delta G(N, p, T)}{\partial p}\right)_{T, N=N_s} / \left(\frac{\partial \Delta G(N, p, T)}{\partial N}\right)_{T, N=N_s} \quad \text{и}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G(N, p, T)}{\partial p}\right)_{T, N} = -\left(\frac{\partial \mu(p, T)}{\partial p}\right)_T < 0 \quad \text{в случае рас-}$$

тущей зависимости свободной энергии присоеди-

нения $\left(\frac{\partial \Delta G(N, p, T)}{\partial N}\right)_T > 0$ получаем $\left(\frac{\partial N_s}{\partial p}\right)_T > 0$ – с

ростом давления количество адсорбированного материала растет, в соответствии с направлением смещения минимумов на рис. 4б, 4в.

Е. Энтальпия. Энтальпия реакции присоединения молекулы пара к адсорбату в приближении идеального газа для пара не зависит от давления: $\Delta H_a(N, T) = E_a(N, T) + p\nu N - E_a(N-1, T) - p\nu(N-1) \approx E_a(N, T) - E_a(N-1, T) + k_B T$, где ν – объем пара в расчете на одну молекулу. Поэтому ее нет необходимости приводить к стандартному давлению.

На бездефектной поверхности, кривая 1 на рис. 6, энтальпия проходит через глубокий, узкий минимум в точке $N = 5$, отвечающей формированию пятизвенного молекулярного цикла. На кривой сводной энергии реакции присоединения этот минимум в значительной степени сглажен компенсирующим действием энтропийной составляющей, кривая 1 на рис. 7. Минимум наблюдается в точке $N = 5$, а не $N = 6$, как можно было бы предположить, исходя из гексагональной кристаллической структуры подложки. Присоединение шестой молекулы не вызывает столь

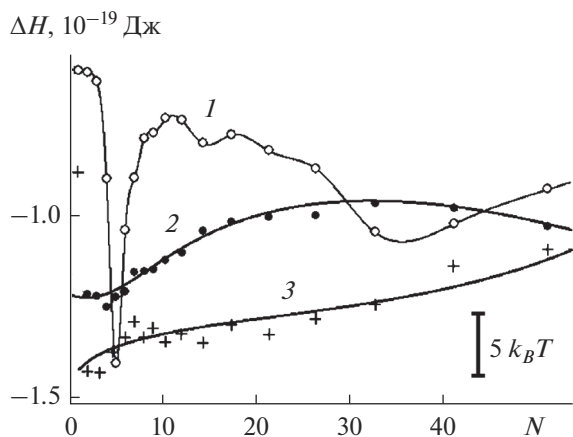


Рис. 6. То же, что на рис. 5, для энтальпии адсорбции.

сильного понижения энергии сцеплений в кластере, как присоединение пятой. Эффект обусловлен специфическим распределением напряжений в водородных связях. Энергетический эффект не компенсируется полностью энтропийной составляющей, и свободная энергия присоединения с образованием изолированного пятизвенного кольца оказывается несколько ниже, чем изолированного шестизвенного.

На рандомизированной поверхности молекулярные циклы не образуются, и аналогичного минимума на зависимостях энтальпии нет. Кривые 2 и 3 на рис. 7 демонстрируют относительно плавный растущий ход, указывающий на последовательное ослабление сцепления молекул с адсорбатом по мере заполнения “ловушек”. Ход кривых указывает, что эффект роста свободной энергии адсорбата со всеми вытекающими последствиями для его устойчивости является энергетическим, а не энтропийным. Это, в свою очередь, означает, что с охлаждением системы он будет усиливаться.

Ж. Энтропия. Энтропия адсорбата тоже не зависит от давления: $S_a(N, T) = (H_a(N, p, T) - G_a(N, p, T)) / T = (E_a(N, T) - F_a(N, T)) / T$ – энтропия, $H_a(N, p, T) = E_a(N, T) + pV_a$ – энтальпия, $E_a(N, T)$ – внутренняя энергия, $G_a(N, p, T) = F_a(N, T) + pV_a$ – энергия Гиббса адсорбата, V_a – объем адсорбата. В пренебрежении сжимаемостью конденсированной фазы разницей между энергией Гиббса и свободной энергией можно пренебречь: $G_a(N, p, T) \approx F_a(N, T)$, где $F_a(N, T)$ – свободная энергия адсорбата.

Удельная энтропия служит мерой жесткости молекулярной конструкции. Для адсорбата на базовой грани идеальной кристаллической подложки она достигает минимума в точке $N = 7$ (жесткость максимальна). При дальнейшем наращива-

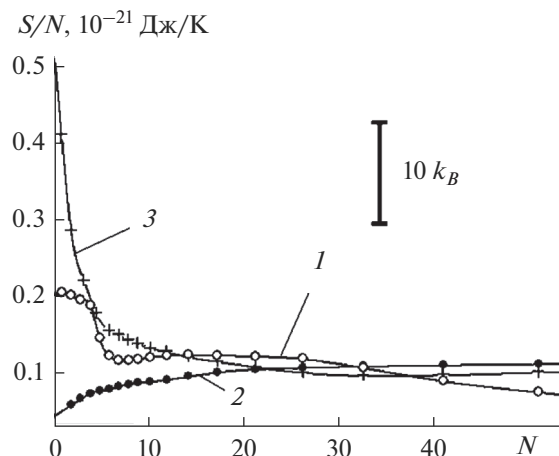


Рис. 7. Энтропия адсорбированной воды при 260 К в расчете на одну молекулу как функция количества молекул в пределах ячейки периодичности: 1 – на базовой грани β -AgI с идеальным кристаллическим порядком, 2 – на базовой грани с умеренным нарушением кристаллического порядка в первых двух кристаллографических слоях, 3 – на базовой грани с сильным нарушением кристаллического порядка.

нии объема адсорбата его удельная энтропия сначала незначительно увеличивается (жесткость снижается), а затем снова понижается, отражая консолидацию сети водородных связей в растущих пятнах мономолекулярной пленки.

Качественно иной ход удельной энтропии наблюдается на рандомизированных подложках. На поверхности с умеренной степенью рандомизации, кривая 2 на рис. 7, по мере увеличения массы адсорбированного материала удельная энтропия адсорбата монотонно растет, а на поверхности с повышенной степенью рандомизации, кривая 3 на рис. 7, наоборот, монотонно падает. В первом случае электрическое поле на адсорбирующей поверхности слабее, и недостаточно для разрушения связей между соседними молекулами. Во втором случае поле “ловушек” разрывает водородные связи между соседними молекулами, делая конструкцию на начальной стадии адсорбции менее жесткой, а энтропию адсорбата высокой.

Таким образом, в условиях поверхностных дефектов стеклообразного типа пространственная организация молекул адсорбата радикально зависит от степени рандомизации поверхностного слоя. Сильная рандомизация сопровождается массовым разрывом водородных связей между молекулами и снижением жесткости молекулярной конструкции в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном исследовании изучено влияние на адсорбцию паров воды нарушений в

структуре подложки, представляющих собой состояние, переходные к стеклообразному. Поверхностные дефекты этого типа формируются в результате случайных смещений ионов в поверхностных слоях относительно их положений в идеальной кристаллической решетке и стабилизируются за счет объемных кристаллических дефектов в подложке под ними. Рассмотрен случай, когда рандомизация в положении ионов пространственно не локализована, а охватывает всю адсорбирующую поверхность.

Адсорбционные кривые на бездефектной подложке и подложке с рандомизированной поверхностью радикально различаются. В случае бездефектной поверхности кривая проходит с крутым наклоном и укладывается в узкий интервал давлений – адсорбция при наращивании давления пара протекает лавинообразно. Адсорбционная кривая, построенная для наноскопического участка поверхности, содержит сегменты с отрицательным наклоном, указывающие на возможность образования метастабильных состояний и явлений гистерезиса. На поверхности наблюдается образование пятен мономолекулярной пленки, а механизм роста сплошной пленки сходен с нуклеацией насыщенных паров в трехмерных объемах. На рандомизированной поверхности адсорбционные кривые пологие, вытянутые в сторону низких давлений тем больше, чем выше степень рандомизации. Образование пятен мономолекулярной пленки здесь не наблюдается. Вместо этого, формируются и растут молекулярные кластеры, удерживаемые на поверхности в поле “ловушек”.

Поглощательные свойства поверхности со структурой, комплементарной льду, на начальной стадии адсорбции за счет рандомизации в ее поверхностных слоях не ослабляются, как это можно было ожидать, а наоборот существенно усиливаются. Поверхность со стеклообразной структурой способна поглощать пары воды с плотностью, на несколько порядков ниже, чем идеальная кристаллическая. В то же время, образующаяся на рандомизированной поверхности пленка не обладает гексагональной структурой, как в случае бездефектной поверхности, и поэтому не может способствовать льдообразованию. Условиями, оптимальными для быстрого льдообразования в парах воды, следует считать подложку, содержащую как сегменты рандомизированной, так и бездефектной поверхности. Первые должны обеспечить обволакивание поверхности жидкой пленкой воды, а вторые ее кристаллизацию с дальнейшим ускоренным ростом в благоприятных кристаллографических направлениях.

Рандомизация в поверхностных слоях не только усиливает поглощательную способность подложки, но повышает термодинамическую устойчи-

вость адсорбата: масса адсорбированного материала на такой поверхности обратимым образом следует за плотностью пара, увеличиваясь и уменьшаясь вместе с его давлением. Отсутствие порогового характера адсорбции и гистерезисных явлений может считаться признаком наличия на подложке множественных поверхностных дефектов. Наоборот, специальные режимы приготовления подложек, способствующие образованию поверхностных дефектов, могут служить инструментом, позволяющим осознанно контролировать их адсорбционную способность.

С последовательным увеличением степени рандомизации в поверхностном слое подложки на субмономолекулярной стадии в молекулярном порядке адсорбата наблюдается качественный скачок, проявляющийся в форме резкого увеличения энтропии. Рост энтропии свидетельствует о понижении молекулярной упорядоченности и вызван массовым разрывом водородных связей между адсорбированными молекулами. Разрыв связей происходит в сильно неоднородном поле рандомизированной поверхности. После разрыва связей молекулярные кластеры продолжают удерживаться за счет прямых взаимодействия с подложкой.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0784-2020-0025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурков А.А., Зайцев А.В., Стой А.В., Зайкова Е.Р., Каминский О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 72. [Burkov A.A., Zaitsev A.V., Syui A.V., Zaikova E.R., Kaminskii O.I., Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces, 2019. V. 55. № 1. P. 102.]
2. Воронов В.А., Лебедева Ю.Е., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Гращенков Д.В., Артеменко Н.И., Заводов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 324. [Voronov V.A., Lebedeva Yu.E., Sorokin O.Yu., Vaganova M.L., Grashchenkov D.V., Artemenko N.I., Zavadov A.V., Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces, 2019. V. 55. № 3. P. 520.]
3. Петров Н.Н., Фалина И.В., Коваль Т.В., Горохов Р.В., Шельдеишов Н.В., Буков Н.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 440.
4. Фроленков К.Ю., Цымай Д.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 547.
5. Vonnegut B. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 7. P. 593.
6. Bigg E.K., Turton E. // J. Appl. Meteorology. 1988. V. 27. № 5. P. 505.
7. Bolton J.G., Quresh N.A., Warburton J.A., Young L.G., Stone R.H. // J. Appl. Meteorology. 1995. V. 34. № 1. P. 121.
8. Bruintjes R. // Bull. Am. Meteorol. Soc. 1999. V. 80. № 5. P. 805.

9. Xue L., Tessororf S.A., Nelson E., Rasmussen R. // J. Applied Meteorology and Climatology. 2013. V. 52. № 6. P. 1458.
10. Власов С.А., Довгалюк Ю.А., Физика облаков и активных воздействий, Труды Главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова / под ред. Воробьева Б.М., Зинченко А.В. Вып. 517. Ленинград, Гидрометеоздат, 1988, с. 124.
11. Туров А.В., Арханов А.В., Коломиец Н.А., Даменко В.В., Олексенко Л.П. Активные воздействия на градовые процессы и перспективы усовершенствования льдообразующих реагентов для практики активных воздействий, Труды всесоюзного семинара / Под ред. Федченко Л.М. Нальчик, 1989. Московское отделение Гидрометеоздата. С. 190.
12. Баханова Р.А., Киселев В.И., Куку Е.И., Олейник Р.В., Физика облаков и активные воздействия, Труды Украинского регионального научно-исследовательского гидрометеорологического института. Московское отделение Гидрометеоздата, 1989. Вып. 230. С. 11.
13. Тимофеев Н.Е., Льдообразующие пиротехнические составы и средства, Из-во Казанского государственного технологического университета, Казань. 1995. 71 с.
14. 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. / Московское отделение Гидрометеоздата. 1991. С. 102.
15. Гумеров М.Р., Фоменков П.Е., Крюченкова Н.Г., Толмачев А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 115. [Gumerov M.R., Fomenko P.E., Kryuchenkova N.G., Tolmachev A.M. Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 2. P. 207.]
16. Толмачев А.М., Фоменков П.Е., Кузнецова Т.А., Павлюченков А.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 461.
17. Diebold U.J. // Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 040901.
18. Sakong S., Forster-Tonigold K., Gros A. // J. Chem. Phys. 2016. V. 44. P. 194701.
19. Lupi L., Peters B., Molinero V. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 211910.
20. Pafong E., Geske J., Drossel B. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 114901.
21. Sayer T., Zhang Ch., Sprik M. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 104702.
22. Zielke S.A., Bertram A.K., Patey G.N. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 8. P. 1726.
23. Terranova U., de Leeuw N. H. // J. Chem. Phys. 2016. V.144. P.094706.
24. Xu W., Lan Z., Peng B.L., Wen R.F., Ma X.H. // J. Chem. Phys. 2015. V. 142. P. 054701.
25. Frauxand G., Doye P. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 216101.
26. Zielke S.A., Bertram A.K., Patey G.N. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 29. P. 9049.
27. Zielke S.A., Bertram A.K., Patey G.N. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 9. P. 2291.
28. Meloni S., Giacometto A., Casciola C.M. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 211802.
29. Svoboda M., Malijevsky A., Lisal M. // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. P. 104701.
30. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Гвоздева Е.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 8. [Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B., Gvozdeva E.E., Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 1. P. 41.]
31. Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г., Фоменков П.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 339. [Tolmachev A.M., Kuznetzova T.A., Kruchenkov N.G., Fomenkov P.E., Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 4. P. 487.]
32. Ferrara C.G., Grigera T.S. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 024705.
33. Шевкунов С.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 33. [Shevkunov S.V., Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 1. P. 41.]
34. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 3. С. 384. [Shevkunov S.V., Colloid J. 2015. V. 77. № 3. P. 359.]
35. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 1. С. 124. [Shevkunov S.V., Colloid J. 2016. V. 78. № 1. P. 137.]
36. Шевкунов С.В. // Журн. эксп. и теор. Физики. 2009. Т. 135. № 3. С. 510. [Shevkunov S.V., J. Exp. Theor. Phys. 2009. V. 108. № 3. P. 447.]
37. Шевкунов С.В. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 12. С. 1260. [Shevkunov S.V., Russ. Journal. Electrochemistry. 2014. V. 50. № 12. P. 1127.]
38. Shevkunov S.V., Singh J.K. // J. Molecular Liquids. 2018. V. 264. P. 150.
39. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука. 1977.
40. Hale B N., Kiefer J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 2. P. 923.
41. Stillinger F.H., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1545.
42. Stillinger F.H., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 12. P. 4973.
43. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 3. С. 391. [Shevkunov S.V., Colloid J. 2006. V. 68. № 3. P. 357.]
44. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 5. С. 691. [Shevkunov S.V., Colloid J. 2006. V. 68. № 3. P. 632.]
45. Шевкунов С.В. // Журн. эксп. и теор. физики. 2008. Т. 134. № 6. С. 1130. [Shevkunov S.V., J. Exper. Theor. Physics. 2008. V. 107. № 3. P. 965.]
46. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 884. [Shevkunov S.V., Russ. J. Phys. Chemistry. 2006. V. 80. № 3. P. 769.]
47. 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.
48. Fang Ch., Wu X., Yang F., Qiao R. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 064702.
49. Celebi T.A., Barisik M., Beskok A. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 164311.
50. Mondelo-Martell M., Huarte-Larranaga F. // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. № 33. P. 6501.
51. Plankova B., Vins V., Hruby J. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 164702.
52. Хилл Т. Статистическая механика. М.: ИЛ, 1960.
53. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления, Т. 1. Издание седьмое, М.: Наука, 1979. С. 451.