

СТИМУЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ ПАРА НА ИДЕАЛЬНОЙ И ДЕФЕКТНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

*С. В. Шевкунов**

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
195251, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 6 мая 2008 г.

На молекулярном уровне методом компьютерного моделирования исследована нуклеация паров воды на идеальной поверхности кристалла и на поверхности с дефектами. Материальный контакт с паром моделируется посредством открытого статистического ансамбля. Взаимодействие с подложкой описывается в терминах традиционных атом-атомных потенциалов. Гамильтониан системы включает в явном виде электростатические, поляризационные, обменные и дисперсионные взаимодействия. Свободная энергия и работа образования рассчитаны методом Монте-Карло в биканоническом статистическом ансамбле. Микроструктура зародышей анализируется в терминах пространственных корреляционных функций. Для бесконечной поверхности подложки применены периодические граничные условия. Дальние электростатические взаимодействия с поверхностью подложки и между молекулами рассчитываются суммированием фурье-гармоник электростатического потенциала, а дисперсионные взаимодействия — прямым суммированием по слоям ячеек периодичности. Нуклеация на поверхности с комплементарной структурой носит послынный характер. Работа образования мономолекулярной пленки на поверхности подложки проходит через максимум. Рассчитана стационарная скорость образования закритических пятен пленки. Работа, необходимая для наращивания толщины пленки, имеет осциллирующий характер, а как функция номера слоя проходит через минимум, зависящий от давления пара. Поле микрокристаллического выступа на поверхности подложки разрушает слоистую структуру конденсата и барьеры свободной энергии его образования. В то же время точечные кристаллические дефекты не стимулируют лавинообразную нуклеацию.

PACS: 68.35.Rh, 64.70.F-

1. ВВЕДЕНИЕ

Поверхностные явления на контакте газообразной фазы с твердокристаллической поверхностью представляют одну из наиболее сложных проблем статистической физики [1, 2]. Область приложений охватывает диапазон от технологии нанесения полупроводниковых пленок до методов воздействия на атмосферные процессы. Отдельное направление исследований представляет нуклеация на твердых наночастицах [3–10]. Гетерогенная нуклеация позволяет временно поместить нанообъекты в относительно крупные «капсулы» для последующего их отбора и технологического использования [11]. Основ-

ные события, определяющие механизм и скорость образования зародышей конденсированной фазы на начальном этапе, разворачиваются в пространственных масштабах, сравнимых с молекулярными [12]: типичные размеры наночастиц лежат в диапазоне от сотен до 1–5 нанометров [13].

Современные методы компьютерного моделирования позволяют без привлечения приближений капиллярной теории, теории среднего поля и каких-либо других упрощающих предположений продвинуться в теоретическом исследовании проблемы в область пространственных размеров, сравнимых с постоянной кристаллической решетки и радиусом межмолекулярных корреляций. Статистическая часть задачи решается принципиально точно, с явным учетом всех пространственных корреляций и

*E-mail: root@svsh.tu.neva.ru

межчастичных взаимодействий. Значительные объемы компьютерных вычислений компенсируются в таком подходе высокой степенью подробности и надежности получаемых результатов.

Аэрозоль йодистого серебра — самый активный из известных материалов, применяемых для стимулирования нуклеации переохлажденного водяного пара. Несмотря на значительный объем накопленного экспериментального материала [14–24], механизм и причины аномально высокой активности этого вещества остаются невыясненными. В работах [25, 26] в рамках модели взаимодействий [27–29] методом Монте-Карло выполнены компьютерные исследования влияния вариаций параметров кристаллической решетки йодистого серебра на устойчивость экстремально малых водных кластеров, формирующихся на базовой грани, в диапазоне температур от 130 до 280 К. Это исследование продолжило работу [30], в которой при температуре 130 К методом Беннета рассчитан сдвиг свободной энергии Гельмгольца, для малых водных кластеров, адсорбированных на поверхности кристалла с увеличенными значениями параметров решетки. Отклонение свободной энергии оказалось в линейной зависимости от разности параметров решеток подложки и льда в отличие от результатов работы [30], в которой эта зависимость ближе к квадратичной. Сложная температурная зависимость структуры конденсата воды с двумя мономолекулярными слоями, находящимися одновременно в различных фазовых состояниях — квазикристаллическом, квазжидком и жидком, наблюдалась в диапазоне 150–450 К [31]. В работах [32–34] обнаружено, что мономолекулярная пленка на фрагменте поверхности подложки образуется уже в ненасыщенных парах.

Несмотря на значительный интерес к проблеме, систематических расчетов свободной энергии и работы образования зародышей конденсированной фазы на кристаллических подложках до сих пор не выполнялось. Отсутствие таких исследований объясняется вычислительными трудностями, связанными с расчетом на молекулярном уровне свободной энергии в многочастичных системах. Разработанные до сих пор стохастические методы, как правило, реализуются только в системах с экстремально малыми числами частиц.

В системе с периодическими граничными условиями [35] энергия взаимодействия зарядов представляет собой условно сходящийся знакопеременный ряд. Трехмерный метод Эвальда [36] позволяет свести бесконечный медленно сходящийся ряд к двум быстро сходящимся рядам — один по коорди-

натам частиц, а другой по дискретному набору волновых векторов. Медленно спадающий с расстоянием кулоновский потенциал порождает в трехмерном пространстве проблему условной сходимости, заключающуюся в том, что результат суммирования взаимодействий принципиально зависит от условий на границе, хотя бы она и находилась на бесконечности. Энергия такой системы зависит через поверхностный член [37] от формы границы и диэлектрической проницаемости за ее пределами. Поверхностный член при суммировании энергии в трехмерной периодической системе является результатом нарушения условия ослабления межчастичных корреляций в пределе больших расстояний. Проблемы поверхностного члена нет в случае, если суммирование электростатических взаимодействий проводится в системе, обладающей трансляционной симметрией только в одной из плоскостей, как это имеет место на кристаллической поверхности. В этом случае ряды Эвальда сходятся вне зависимости от условий на бесконечно удаленной границе. Нивелирование нефизических вкладов происходит здесь за счет низкой размерности пространства суммирования.

2. ГАМИЛЬТониан СИСТЕМЫ

2.1. Элементарные взаимодействия

В представленных расчетах парные взаимодействия между молекулами воды описываются потенциалом ST2 Рамана и Стиллинжера [38]:

$$U_{pair}^{W-W} = \sum_{i < j} \left\{ 4\epsilon_0^w \left[\left(\frac{\sigma^w}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^w}{r_{ij}} \right)^6 \right] + s^w(r_{ij}) \sum_{k=1}^4 \sum_{l=1}^4 \frac{q_k q_l}{|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{r}_l^j|} \right\}, \quad (1)$$

где $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_0^i$ — вектор, соединяющий центры i -й и j -й молекул, а $s^w(r)$ — экранирующая функция Рамана и Стиллинжера,

$$s^w(r) = \begin{cases} 0, & 0 < r < r_L, \\ \frac{(r - r_L)^2 (3r_U - r_L - 2r)}{(r_U - r_L)^3}, & r_L \leq r \leq r_U, \\ 1, & r_U < r < \infty \end{cases} \quad (2)$$

с $r_L = 2.016 \text{ \AA}$ и $r_U = 3.1287 \text{ \AA}$, \mathbf{r}_k^i — координата k -го точечного заряда i -й молекулы. Источник потенциала Ленард-Джонса глубиной $\epsilon_0^w = 5.2605 \cdot 10^{-22}$ Дж и

характерным радиусом взаимодействия $\sigma^w = 3.10 \text{ \AA}$ находится в центре атома кислорода. Параметры потенциала ST2 согласованы с экспериментальными данными по корреляционным функциям и энтальпии конденсированной фазы.

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

$$U_{Coul}^{I-W} = \sum_{i,n} \left[\sum_{k=1}^{k=4} \frac{Q_0^n}{|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{x}_0^n|} q_k \right], \quad (3)$$

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 и внешнем поле записывается в виде первого члена мультипольного ряда:

$$U_{pol}^{W-I} = -\frac{1}{2} \alpha_w \sum_i \left[\sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^i) \right]^2, \quad (4)$$

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:

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \frac{Q_0^n}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n). \quad (5)$$

Энергия индуцированных на молекулах диполей в электрическом поле молекул представляет сумму по всем молекулам:

$$U_{ind,perm}^{W-W} = - \sum_j \mathbf{E}^W(\mathbf{r}_0^j) \mathbf{p}_j^{ind}. \quad (6)$$

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

$$\mathbf{E}^W(\mathbf{r}_0^j) = \sum_{i \neq j} \sum_{k=1}^4 \frac{q_k}{|\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i|^3} (\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i), \quad (7)$$

а дипольный момент j -й 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:

$$U_{ind,ind}^{W-W} = \sum_{i < j} \left[\frac{\mathbf{p}_i^{ind} \cdot \mathbf{p}_j^{ind}}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{p}_i^{ind} \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{p}_j^{ind} \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right]. \quad (8)$$

Обменное и дисперсионное взаимодействия между ионами и молекулами представлено в форме потенциала Ленард-Джонса

$$U_{LD}^{I-W} = \sum_n \sum_i 4 \varepsilon_0^n \left[\left(\frac{\sigma_n}{R_{ni}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_n}{R_{ni}} \right)^6 \right], \quad (9)$$

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

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

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

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

$$\mathbf{E}^I(\mathbf{x}) = \sum_{n \neq m} \frac{Q_0^n (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0^n)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0^n|^3}. \quad (11)$$

Выражение (10) можно переписать в виде

$$U_{pol}^{I-(WI)} = - \sum_m \frac{\alpha_m^I}{2} [(\mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m))^2 + (\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m))^2 + 2\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m) \cdot \mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m)]. \quad (12)$$

В численных расчетах используется упрощенная форма записи выражения (10), в котором отброшены постоянные и знакопеременные перекрестные члены:

$$\tilde{U}_{pol}^{I-(WI)} = - \sum_m \frac{\alpha_m^I}{2} (\mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m))^2. \quad (13)$$

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

$$U^{tot} = U_{pair}^{W-W} + U_{Coul}^{I-W} + U_{pol}^{W-I} + U_{ind,perm}^{W-W} + U_{ind,ind}^{W-W} + U_{LD}^{I-W} + \tilde{U}_{pol}^{I-(WI)}. \quad (14)$$

Численные значения параметров в потенциале взаимодействия ионов с молекулами воды совпадают с таковыми в работах [25, 39]: поляризуемость молекулы воды $\alpha_w = 1.44 \text{ \AA}^3$, эффективный заряд иона Ag^+ в кристалле равен $Q_0^+ = 0.6e = 0.96126 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, параметры потенциала Ленард-Джонса $\varepsilon_0^+ = 0.38027 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, $\sigma_+ = 3.17 \text{ \AA}$, поляризуемость иона $\alpha_+^I = 2.40 \text{ \AA}^3$; аналогичные значения для иона I^- составляют $Q_0^- = -0.6e = -0.96126 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, $\varepsilon_0^- = 0.43241 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, $\sigma_- = 3.34 \text{ \AA}$ и $\alpha_-^I = 6.43 \text{ \AA}^3$.

Известны три устойчивые модификации кристалла йодистого серебра, различающиеся своей симметрией [40, 41]. Абсолютно устойчивым в естественных условиях атмосферы является кристалл β -AgI. Симметрия кристалла β -AgI относится к гексагональной сингонии с пространственной группой $P6_3mc$. Его ячейка периодичности базоцентрирована и обладает зеркальной плоскостью симметрии. Константы решетки $a = 4.580 \text{ \AA}$, $c = 7.494 \text{ \AA}$ [42]. Диффузионный барьер для молекул воды на гранях, параллельных основаниям элементарной ячейки кристалла (на базовых гранях), составляет 2.5 ккал/моль, а на боковых гранях — 8 ккал/моль [39]. Наибольшая энергия связи молекулы с поверхностью кристалла реализуется на боковой грани и составляет 19.9 ккал/моль, однако только на базовой грани расположение ионов кристаллической решетки обладает гексагональной симметрией, как в кристаллах льда. В представленной работе исследуется нуклеация на базовой грани (001) кристалла β -AgI. В поверхностном слое находятся ионы Ag^+ .

2.2. Суммирование дальнедействующих взаимодействий

Идеи, заложенные в трехмерном методе Эвальда, могут быть перенесены и на двумерный случай. Электрическое поле частиц внутри основной ячейки размера $l_x \times l_y \times l_z$ может быть представлено как поле $N = N_{ch}^{cell}$ точечных зарядов q_i . В плоскости xy декартовых осей на систему наложены периодические граничные условия: копии основной ячейки вместе с находящимися в ней зарядами повторяются в плоскости xy с периодами l_x, l_y ; при этом каждому точечному заряду основной ячейки отвечает бесконечное число образов, формирующих в плоскости xy правильную двумерную решетку. Каждому заряду такой периодической структуры отвечает собственная ячейка периодичности [35] размером $l_x \times l_y \times l_z$, центрированная на этом заряде в плоскости xy . Каждая собственная ячейка содержит N зарядов и образов зарядов. Электростатическая энергия системы в расчете на одну ячейку периодичности равна

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{L}}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}|}, \quad (15)$$

где вектор $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ соединяет заряды (или заряд и образ соответствующего заряда) с номерами i и j , находящиеся в точках $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ внутри собственной ячейки периодичности заряда i , n_x, n_y — целые числа, а суммирование по вектору $\mathbf{L} \equiv (n_x l_x, n_y l_y, 0)$

означает бесконечную сумму по узлам двумерной решетки, сформированной образами зарядов. Суммирование по i в (15) производится внутри основной ячейки, а по j — внутри собственной ячейки i -го заряда. Штрих около знака первой суммы означает, что при $\mathbf{L} = 0$ следует опустить слагаемое с $i = j$. Ряд (15) сходится при условии электронейтральности системы в целом, $\sum_{i=1}^N q_i = 0$.

Нахождение электрического поля зарядов в системе с периодическими граничными условиями в плоскости xy сводится к вычислению двойного ряда

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{L}|}. \quad (16)$$

Разобьем интегрирование в тождестве

$$\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{L}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\rho \exp(-\rho^2 |\mathbf{r} + \mathbf{L}|^2) \quad (17)$$

на две части — от α до ∞ и от 0 до α . Первое слагаемое представляет ряд по координатам образов зарядов:

$$\begin{aligned} \varphi_1(\mathbf{r}) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\alpha}^{\infty} d\rho \sum_{n_x, n_y} \exp(-\rho^2 |\mathbf{r} + \mathbf{L}|^2) = \\ &= \sum_{\mathbf{L}} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r} + \mathbf{L}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{L}|}. \end{aligned} \quad (18)$$

Функция ошибок

$$\text{erfc } x \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (19)$$

быстро стремится к нулю при $x \rightarrow \infty$, что обеспечивает быструю сходимость ряда (18) при $|\mathbf{L}| \rightarrow \infty$.

Используя периодичность функции (16), разложим второе слагаемое в двумерный ряд Фурье по компонентам вектора обратной решетки $\mathbf{H} \equiv (2\pi m_x/l_x, 2\pi m_y/l_y, 0)$, где m_x, m_y — целые числа:

$$\begin{aligned} \varphi_2(\mathbf{r}) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha} d\rho \sum_{n_x, n_y} \exp(-\rho^2 |\mathbf{r} + \mathbf{L}|^2) = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha} d\rho \sum_{\mathbf{H}} C_{\mathbf{H}}(\rho) \exp(i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь i — мнимая единица, а коэффициенты Фурье-разложения равны

$$\begin{aligned}
 C_{\mathbf{H}}(\rho) &= \frac{1}{l_x l_y} \int_{-l_x/2}^{l_x/2} dx \times \\
 &\times \int_{-l_y/2}^{l_y/2} dy \sum_{\mathbf{L}} \exp(-\rho^2 |\mathbf{r} + \mathbf{L}|^2) \exp(-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) = \\
 &= \frac{1}{l_x l_y} \exp(-\rho^2 z^2) \int_{-l_x/2}^{l_x/2} dx \sum_{n_x} \exp[-\rho^2 (x + n_x l_x)^2] \times \\
 &\times \exp(-iH_x x) \int_{-l_y/2}^{l_y/2} dy \times \\
 &\times \sum_{n_y} \exp[-\rho^2 (y + n_y l_y)^2] \exp(-iH_y y), \quad (21)
 \end{aligned}$$

где x , y и z — декартовы компоненты вектора \mathbf{r} . В каждом слагаемом суммы

$$\begin{aligned}
 J_{H_x}(\rho) &\equiv \sum_{n_x} \int_{-l_x/2}^{l_x/2} dx \exp[-\rho^2 (x + n_x l_x)^2] \times \\
 &\times \exp(-iH_x x) \quad (22)
 \end{aligned}$$

проведем замену переменных $\tilde{x} = x + n_x l_x$, после чего, с учетом периодичности $\exp(-iH_x x)$, выражение (22) превращается в сумму интегралов от одной и той же функции, но по различным областям интегрирования, объединение которых покрывает всю вещественную ось:

$$\begin{aligned}
 J_{H_x}(\rho) &= \sum_{n_x} \int_{-l_x/2+n_x l_x}^{l_x/2+n_x l_x} d\tilde{x} \exp(-\rho^2 \tilde{x}^2) \times \\
 &\times \exp[-iH_x (\tilde{x} - n_x l_x)] = \\
 &= \exp\left(-\frac{H_x^2}{4\rho^2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{x} \exp\left[-\rho^2 \left(\tilde{x} + i\frac{H_x}{2\rho^2}\right)^2\right] = \\
 &= \frac{\sqrt{\pi}}{\rho} \exp\left(-\frac{H_x^2}{4\rho^2}\right). \quad (23)
 \end{aligned}$$

Подстановка соотношений (23) в (21) и (21) в (20) приводит к выражению

$$\begin{aligned}
 \varphi_2(\mathbf{r}) &= \frac{2\sqrt{\pi}}{l_x l_y} \sum_{\mathbf{H}} \exp(Hz) \int_0^{\alpha} \frac{d\rho}{\rho^2} \times \\
 &\times \exp\left[-\left(\rho z + \frac{H}{2\rho}\right)^2\right] \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}). \quad (24)
 \end{aligned}$$

Заменой переменных $\xi = \rho z + H/2\rho$ и $\zeta = -\rho z + H/2\rho$ при $H \neq 0$ интеграл в (24) сводится к линейной комбинации функций ошибок:

$$\begin{aligned}
 &\exp(Hz) \int_0^{\alpha} \frac{d\rho}{\rho^2} \exp\left[-\left(\rho z + \frac{H}{2\rho}\right)^2\right] = \\
 &= -\frac{1}{H} \left[\exp(Hz) \int_{\infty}^{\alpha z + H/2\alpha} d\xi \exp(-\xi^2) + \right. \\
 &\left. + \exp(-Hz) \int_{\infty}^{-\alpha z + H/2\alpha} d\zeta \exp(-\zeta^2) \right] = \\
 &= \frac{\sqrt{\pi}}{2H} \left[\exp(Hz) \operatorname{erfc}\left(\alpha z + \frac{H}{2\alpha}\right) + \right. \\
 &\left. + \exp(-Hz) \operatorname{erfc}\left(-\alpha z + \frac{H}{2\alpha}\right) \right]. \quad (25)
 \end{aligned}$$

С точностью до бесконечной константы

$$C = \int_0^{\alpha} \frac{d\rho}{\rho^2},$$

которая исчезает при суммировании полей в электронейтральной системе, слагаемое, соответствующее $H = 0$ в (24), вычисляется интегрированием по частям:

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\alpha} \frac{d\rho}{\rho^2} \exp(-\rho^2 z^2) &= -\frac{1}{\alpha} [\exp(-\alpha^2 z^2) - 1] - \\
 &- \sqrt{\pi} z [1 - \operatorname{erfc}(\alpha z)] + C. \quad (26)
 \end{aligned}$$

С учетом формул (25) и (26) выражение для электростатической энергии системы приобретает вид

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j [\varphi_1(\mathbf{r}_{ij}) + \varphi_2(\mathbf{r}_{ij})] = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{L}}' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}|} \operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}|) + \\
 &+ \frac{\pi}{2l_x l_y} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \frac{q_i q_j}{H} \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \left[\exp(Hz_{ij}) \times \right. \\
 &\times \operatorname{erfc}\left(\alpha z_{ij} + \frac{H}{2\alpha}\right) + \exp(-Hz_{ij}) \operatorname{erfc}\left(-\alpha z_{ij} + \frac{H}{2\alpha}\right) \left. \right] - \\
 &- \frac{\pi}{l_x l_y} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left\{ z_{ij} [1 - \operatorname{erfc}(\alpha z_{ij})] + \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 z_{ij}^2) \Big\} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \equiv \\
 & \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^N q_i q_j \varphi(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_{i=1}^N q_i^2 \xi. \quad (27)
 \end{aligned}$$

Штрих у знака суммы по \mathbf{L} означает, что при $i = j$ член с $\mathbf{L} = 0$ отсутствует. Последнее слагаемое в (27) не зависит от положения заряда q_i в пространстве и обязано своим существованием учету взаимодействия заряда i с собственными образами. Оно получается как предел при $\mathbf{r} \rightarrow 0$ энергии взаимодействия виртуального заряда q_i с таким же зарядом и его образами $u_{ij}(\mathbf{r})$ за вычетом кулоновской энергии взаимодействия двух зарядов без учета образов:

$$\begin{aligned}
 u_i^{(s)} = q_i^2 \lim_{\mathbf{r} \rightarrow 0} \frac{1}{2} \left(\varphi(\mathbf{r}) - \frac{1}{r} \right) = q_i^2 \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{L} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha L)}{L} + \right. \\
 \left. + \frac{\pi}{l_x l_y} \left[\sum_{\mathbf{H} \neq 0} \frac{\text{erfc}(H/2\alpha)}{H} - \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \right] - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right\}. \quad (28)
 \end{aligned}$$

Последнее слагаемое в (28) получается в результате предельного перехода в разности между слагаемым с $\mathbf{L} = 0$ в (27) и q_i^2/r :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} [\text{erfc}(\alpha r) - 1] = -\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}. \quad (29)$$

Выражение (27) содержит два ряда. Первый представляет собой суммирование по узлам прямой решетки, а второй — по узлам обратной решетки. Величина α определяет скорость сходимости каждого из двух рядов.

При моделировании методом Монте-Карло на каждом шаге процедуры необходимо вычислять энергию взаимодействия сдвигаемой частицы со всеми остальными. Согласно выражению (27), энергия одного точечного заряда с номером i , расположенного в точке \mathbf{r}_i , в составе сдвигаемой молекулы имеет вид

$$U_i(\mathbf{r}_i) = u_i^{(p)}(\mathbf{r}_i) + u_i^{(s)}, \quad (30)$$

где

$$u_i^{(s)} \equiv q_i^2 \xi, \quad u_i^{(p)}(\mathbf{r}_i) \equiv \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^N u_{ij}(\mathbf{r}_{ij}),$$

а энергия взаимодействия заряда i с другим зарядом j в относительной позиции \mathbf{r} и его образами —

$$u_{ij}(\mathbf{r}) \equiv q_i q_j \varphi(\mathbf{r}). \quad (31)$$

Формула (30) имеет ту же структуру, что и выражение для энергии взаимодействия некоторого точечного силового центра с другими $N - 1$ силовыми центрами и постоянным внешним полем $u_i(s)$. Полная энергия системы в расчете на одну ячейку периодичности (27) в терминах (30) имеет вид

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} u_i^{(p)}(\mathbf{r}_i) + u_i^{(s)} \right). \quad (32)$$

Электростатическая энергия молекулы записывается как

$$W_n(\mathbf{X}_n, \Omega_n) = w^{(p)}(\mathbf{X}_n, \Omega_n) + w^{(s)}(\Omega_n), \quad (33)$$

где

$$\begin{aligned}
 w^{(p)}(\mathbf{X}_n, \Omega_n) & \equiv \sum_{m=1}^M w(\mathbf{X}_n, \Omega_n; \mathbf{X}_m, \Omega_m) = \\
 & = \sum_{m=1}^M \sum_{l=1}^P \sum_{k=1}^P u_{lk}(x_{lk}^{nm}) \quad (34)
 \end{aligned}$$

имеет смысл взаимодействия молекулы со всеми остальными молекулами и их образами, $\mathbf{x}_{lk}^{nm} = \mathbf{x}_k^m - \mathbf{x}_l^n$ — вектор, соединяющий l -й точечный заряд n -й молекулы и k -й точечный заряд (или его образ) m -й молекулы, расположенный в собственной ячейке периодичности l -го заряда n -й молекулы, а

$$\begin{aligned}
 w^{(s)}(\Omega_n) & \equiv \\
 & \equiv \sum_{l=1}^P \left[\frac{1}{2} \sum_{k=1}^P \left(u_{lk}(x_{lk}^{nn}) - \frac{q_l q_k}{r_{lk}^{nn}} \right) + u_l^{(s)} \right] \quad (35)
 \end{aligned}$$

— взаимодействие молекулы с собственными образами. В общем случае электрическое поле каждой молекулы аппроксимируется полем P точечных зарядов. Количество молекул в ячейке периодичности равно M , \mathbf{X}_n — координаты центра масс n -й молекулы, а Ω_n — ее угловые координаты. Штрихи у знаков сумм означают, что члены с $m = n$ в (34) и с $k = l$ в (35) отсутствуют. Коэффициент $1/2$ отсутствует в (34), так как каждому номеру n в (34) соответствуют два равных слагаемых, $u_{lk}(\mathbf{x}_{lk}^{nm}) = u_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = u_{ji}(\mathbf{r}_{ji}) = u_{kl}(\mathbf{x}_{kl}^{mn})$, в исходной сумме (27). Полная энергия электростатического взаимодействия молекул в расчете на одну ячейку периодичности равна

$$\begin{aligned}
 W(\mathbf{X}_1, \Omega_1, \mathbf{X}_2, \Omega_2, \dots, \mathbf{X}_M, \Omega_M) & = \\
 & = \sum_{n=1}^M \left(\frac{1}{2} w^{(p)}(\mathbf{X}_n, \Omega_n) + w^{(s)}(\Omega_n) \right). \quad (36)
 \end{aligned}$$

Выражения (33) и (36) имеют ту же структуру, что и для M взаимодействующих частиц во внешнем поле $w^{(s)}(\Omega)$ в отсутствие образов.

Функция $\text{erfc } x$ заранее табулируется, и при вычислении энергии (27) величина этой функции получается интерполированием табличных значений. Одномерная таблица содержит $3 \cdot 10^5$ значений с шагом $\Delta x = 10^{-4}$ и хранится в оперативной памяти компьютера. Большое количество операций необходимо также для расчета функций $u_{ij}(\mathbf{r})$, содержащихся в (30). Для этого функция $T(\mathbf{r}; l_x, l_y, \alpha) = \varphi(\mathbf{r}) - 1/r$ в пределах $0 < x < (1/2)l_x$, $0 < y < (1/2)l_y$, $0 < z < z_{max}$ при заданных значениях l_x , l_y и α хранится в памяти компьютера в форме трехмерной таблицы размером $200 \times 200 \times 400$. Значения $\varphi(\mathbf{r})$ получаются интерполяцией табличных значений с учетом четности функции. При $|z| > z_{max} = \max(l_x, l_y)$ применяется формула для поля равномерно заряженной плоскости, $\varphi(\mathbf{r}) = 2\pi|z|$.

Применение описанной процедуры к системе с ячейкой периодичности $30 \times 30 \text{ \AA}^2$ позволяет получить энергию взаимодействия с образами молекулы воды с погрешностью линейной интерполяции табличных значений, не превышающей $10^{-25} - 10^{-24}$ Дж, что при температуре $T = 273$ К составляет примерно $10^{-4} k_B T$. Значение параметра α задается в зависимости от размера ячейки периодичности: $\alpha = a/\sqrt{l_x l_y}$, где a — безразмерный коэффициент (в представленных расчетах $a = 0.5$).

Дальнодействующие взаимодействия молекул с кристаллической подложкой вычисляются через соответствующие суммы Эвальда $\varphi'(r)$ так же, как и описанная выше дальнодействующая часть взаимодействий с образами молекул.

Двумерная версия метода Эвальда применена и для вычисления энергии поляризации молекул в поле ионов кристаллической решетки, находящихся на больших расстояниях от молекулы. Энергия поляризации i -й молекулы рассчитывается как $w_i^{(pol)} = -\alpha_w E^2(\mathbf{X}_i)/2$, где $E(\mathbf{X}_i) = |\mathbf{E}(\mathbf{X}_i)|$ — напряженность электрического поля ионов кристаллической решетки в центре молекулы, а α_w — коэффициент поляризации молекулы воды. Компоненты вектора напряженности вычисляются дифференцированием энергии в форме суммы Эвальда (31) в расчете на единичный «пробный» заряд q_0 в точке \mathbf{X} :

$$\mathbf{E}(\mathbf{X}) = -\frac{1}{q_0} \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}} = -\sum_{i=1}^N q_i \frac{\partial \varphi'(\mathbf{r}_{i0})}{\partial \mathbf{r}_{i0}}, \quad (37)$$

где $\mathbf{r}_{i0} = \mathbf{X} - \mathbf{r}_i$, а \mathbf{r}_i — положение i -го иона, несущего заряд q_i . Численный расчет величины $\partial \varphi'(\mathbf{r})/\partial \mathbf{r}$ еще более затратный, чем расчет $\varphi'(\mathbf{r})$, и не может выполняться на каждом шаге процедуры моделирования. В целях экономии памяти компьютера мы не храним таблицу численных значений производных $\partial \varphi'(\mathbf{r})/\partial \mathbf{r}$, а выполняем численное дифференцирование и интерполяцию значений по уже имеющейся таблице $T(\mathbf{r}; l'_x, l'_y, \alpha) = \varphi'(\mathbf{r}) - 1/r$. Это несколько увеличивает затраты компьютерного времени, но ослабляет требования к объему оперативной памяти.

Вклад дисперсионных взаимодействий в энергию за пределами ячейки периодичности размером $30 \times 30 \text{ \AA}^2$ может достигать в расчете на одну молекулу $0.1 k_B T$. Относительно быстрая убывь дисперсионных взаимодействий с расстоянием (как $1/r^6$) позволяет ограничиться прямым суммированием этих взаимодействий в пределах нескольких ближайших слоев ячеек периодичности. Дисперсионная и обменная энергии взаимодействия одной молекулы с кристаллом вычисляются в форме конечной суммы:

$$U^{DE}(\mathbf{X}, \Omega) = \sum_{n_x=-n_{max}}^{n_x=n_{max}} \sum_{n_y=-n_{max}}^{n_y=n_{max}} \sum_{i=1}^I u_i^{DE}(\mathbf{X}, \Omega, \mathbf{X}'_i + \mathbf{L}'_i, \Omega'_i), \quad (38)$$

где I — количество ионов в ячейке периодичности $l'_x \times l'_y \times l'_z$, $u_i^{DE}(\mathbf{X}, \Omega, \mathbf{X}'_i + \mathbf{L}'_i, \Omega'_i)$ — дисперсионная и обменная энергии взаимодействия молекулы с ионом, \mathbf{X}, Ω — координаты молекулы, \mathbf{X}'_i, Ω'_i — координаты иона в собственной ячейке периодичности молекулы, вектор $\mathbf{L}' = (n_x l'_x, n_y l'_y, 0)$, n_x, n_y — целые числа, n_{max} определяет количество ближайших слоев ячеек периодичности, для которых учитывается дисперсионное взаимодействие с молекулой. Сумма дисперсионного и обменного взаимодействий с ионом i , расположенным в точке с координатами $\mathbf{X}' + \mathbf{L}'_i, \Omega'_i$, имеет вид

$$u_i^{DE}(\mathbf{X}, \Omega, \mathbf{X}' + \mathbf{L}'_i, \Omega'_i) = \sum_{l=1}^K \sum_{k=1}^{K_l} 4\varepsilon_{lk}^i \left[\left(\frac{\sigma_{lk}^i}{|\mathbf{r}_{lk}^i + \mathbf{L}'_i|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{lk}^i}{|\mathbf{r}_{lk}^i + \mathbf{L}'_i|} \right)^6 \right], \quad (39)$$

где ε_{lk}^i и σ_{lk}^i — параметры потенциала Ленард-Джонса, а $\mathbf{r}_{lk}^i = \mathbf{r}_k^i - \mathbf{r}_l$ — вектор, соединяющий l -й силовой центр молекулы и k -й силовой

центр (или его образ) i -го иона, расположенный в собственной ячейке периодичности l -го силового центра молекулы, K и K_i — количества силовых центров молекулы и иона для описания обменного и дисперсионного взаимодействий частиц.

Чтобы уменьшить необходимое для расчета дисперсионных взаимодействий компьютерное время, заранее вычисляется и табулируется функция

$$T^D(z, l'_x, l'_y) = U^{DE}(\mathbf{X}, \Omega) - \sum_{i=1}^I u_i^{DE}(\mathbf{X}, \Omega, \mathbf{X}'_i, \Omega'_i)$$

при $\mathbf{X} = (0, 0, z)$ и $\Omega = (0, 0, 0)$ в зависимости от z -координаты молекулы в пренебрежении зависимостью от нее x - и y -координат, а также от ее пространственной ориентации Ω . Сначала прямым суммированием в (38) вычисляется одномерная таблица значений $T^D(z, l'_x, l'_y)$ размером в 100 элементов. Затем из этой таблицы интерполированием кубическими сплайнами формируется таблица, состоящая из 10000 элементов, с более мелким (в 100 раз) шагом по z . Значения энергии выбираются из таблицы линейным интерполированием.

3. РАСЧЕТ РАБОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫША КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

Свободная энергия рассчитана на микроскопическом уровне методом биканонического статистического ансамбля [43–50]. Идея метода основывается на случайном процессе блужданий по микросостояниям двух канонических (NV, T) статистических ансамблей с числами частиц $N = n - 1$ и $N = n$ в области моделирования, имеющей объем V , и переходов между ними с вероятностями большого канонического (μ, VT) статистического ансамбля. Приращение свободной энергии Гельмгольца $\Delta F(n, V, T)$ за счет присоединения одной молекулы получается из отношения частот реализаций состояний с $N = n - 1$ и $N = n$. Работа образования зародыша конденсированной фазы рассчитывается как разность

$$A(N, V, T) = G(N, p, T) - \mu N,$$

где $G(N, p, T) = F(N, V, T) + pv$ — энергия Гиббса системы, v — объем зародыша, а $\mu = \mu(p, T)$ — химический потенциал пара с давлением p при температуре T .

Нормированная вероятность перехода от одного из подмножеств микросостояний с числом частиц

n в другое подмножество микросостояний с числом частиц k в большом каноническом ансамбле,

$$W(n, k) = \sum_{i,j}^{(n,k)} \frac{\exp(-U_i/k_B T) \rho_{ij}}{\exp[-\tilde{F}(n, V, T)/k_B T]}, \quad (40)$$

равна сумме произведений вероятности (пропорциональной $\exp(-U_i/k_B T)$) того, что система окажется в одном из i -состояний с конфигурационной энергией U_i и числом частиц n и вероятности ρ_{ij} того, что она перейдет из этого микросостояния в одно из j -состояний с числом частиц k . Индекс « (n, k) » у суммы в (40) означает, что суммирование проводится только по микросостояниям с числами частиц n и k . Нормировочная константа в знаменателе выражения (40) выражается через конфигурационную часть свободной энергии $F^{conf}(n, V, T)$. Пусть ν — количество дискретных конфигураций одной молекулы, а

$$(\Delta\Omega\Delta V)^n = \left(\frac{V(8\pi^2/\sigma)}{\nu}\right)^n$$

— объем конфигурационного пространства, приходящийся на одно микросостояние системы, где σ — параметр вращательной симметрии молекулы ($\sigma = 2$ для воды). В пределе $\nu \rightarrow \infty$ получаем

$$\begin{aligned} \tilde{F}(n, V, T) &= -k_B T \ln \sum_i^{(n)} \exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right) = \\ &= F^{conf}(n, V, T) - k_B T \ln(n!) + \\ &\quad + nk_B T \ln \frac{\Delta\Omega\Delta V}{v_{ref}}, \end{aligned} \quad (41)$$

где v_{ref} — произвольный фиксированный объем, задающий уровень отсчета конфигурационной части свободной энергии

$$\begin{aligned} F^{conf}(n, V, T) &\equiv F(n, V, T) - \\ &- (-nk_B T \ln Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} v_{ref}) = -k_B T \times \\ &\times \ln \left(\frac{1}{n!} \frac{1}{v_{ref}^n} \int \exp\left(-\frac{U(q)}{k_B T}\right) d^n\Omega d^n V \right). \end{aligned} \quad (42)$$

Здесь

$$Z_{tr}^{kin} = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}\right)^{-3} = \frac{1}{\Lambda^3}$$

— результат интегрирования по импульсам поступательного движения в статистической сумме, а

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

— результат интегрирования по вращательным импульсам молекул, Λ — тепловая длина волны

де Бройля, I_1, I_2, I_3 — главные моменты инерции, m — масса молекулы, h — постоянная Планка. Статистическое распределение по размерам удовлетворяет общему соотношению [51]

$$\frac{W(k)}{W(n)} = \exp\left(-\frac{F(k, V, T) - F(n, V, T) - \mu(k - n)}{k_B T}\right). \quad (43)$$

В то же время $W(n, k)$ удовлетворяют условию детального баланса:

$$\frac{W(n, k)}{W(k, n)} = \frac{\exp\left[-\tilde{F}(k, V, T)/k_B T\right]}{\exp\left[-\tilde{F}(n, V, T)/k_B T\right]} \times \frac{\sum_{i,j}^{(n,k)} \exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right) \rho_{ij}}{\sum_{j,i}^{(k,n)} \exp\left(-\frac{U_j}{k_B T}\right) \rho_{ji}}. \quad (44)$$

Подстановка ρ_{ij} из условия детального баланса,

$$\frac{\rho_{ij}}{\rho_{ji}} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{n!}{k!} \left(\frac{\Delta\Omega \Delta V}{v_{ref}}\right)^{k-n} \times \exp\left(-\frac{U_j - U_i}{k_B T} + \frac{\mu^{conf}(k - n)}{k_B T}\right), \quad (45)$$

где

$$\mu^{conf}(p, T) = \mu(p, T) - [-k_B T \ln(Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} v_{ref})]$$

— конфигурационная часть химического потенциала $\mu(p, T)$ пара, с одновременной подстановкой выражений (41) для $\tilde{F}(n, V, T)$ и $\tilde{F}(k, V, T)$ в (44) после сокращений приводит к соотношению

$$\begin{aligned} \frac{W(n, k)}{W(k, n)} &= \exp\left(-\frac{1}{k_B T} [F^{conf}(k, V, T) - F^{conf}(n, V, T) - \mu^{conf}(k - n)]\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{1}{k_B T} [F(k, V, T) - F(n, V, T) - \mu(k - n)]\right). \quad (46) \end{aligned}$$

Сравнивая выражения (46) и (43), приходим к условию детального баланса в пространстве размеров системы:

$$\frac{W(n, k)}{W(k, n)} = \frac{W(k)}{W(n)}. \quad (47)$$

В методе биканонического статистического ансамбля разрешены только два класса микросостояний: с числом частиц $n - 1$ и n . С формальных позиций, численный расчет может выполняться при любом значении параметра μ , однако, как видно из (47), переходы между классами состояний с резко различающимися $W(n - 1)$ и $W(n)$ происходят редко, что приводит к обеднению накапливаемой статистики. Для выравнивания распределения параметру μ приписывается численное значение $\tilde{\mu}$, близкое к термодинамическому равновесию пара с кластером размера n :

$$\frac{W(n)}{W(n - 1)} = \exp\left(-\frac{1}{k_B T} [F(n, V, T) - F(n - 1, V, T) - \tilde{\mu}]\right), \quad (48)$$

откуда

$$\begin{aligned} \Delta F(n, V, T) &= F(n, V, T) - F(n - 1, V, T) = \\ &= \tilde{\mu} - k_B T \ln \frac{W(n)}{W(n - 1)}. \quad (49) \end{aligned}$$

Отношение $W(n)/W(n - 1)$ рассчитывается методом Монте-Карло прямым подсчетом частот реализации состояний с числами частиц $n - 1$ и n . Наименьшая статистическая погрешность соответствует режиму $W(n)/W(n - 1) = 1$, наступающему при значении параметра $\tilde{\mu} = \Delta F(n, V, T)$, которое заранее неизвестно. Задача решается применением специальной итерационной процедуры последовательной коррекции параметра $\tilde{\mu}$ на подготовительном этапе расчетов.

Аналогичная процедура расчетов в изотермо-изобарическом (NpT) статистическом ансамбле [51] позволяет вычислить энергию Гиббса зародыша,

$$G(N, p, T) = F(N, v, T) + pv,$$

где v — фактический объем зародыша. Как правило, речь идет о термодинамических условиях, в которых зародыш конденсированной фазы занимает относительно малый объем, $pv \ll Nk_B T$, и различием между свободной энергией присоединения Гельмгольца $\Delta F(n, v, T) \approx \Delta F(n, V, T)$ и энергией присоединения Гиббса $\Delta G(n, p, T)$ можно пренебречь. Для конденсированной фазы, как правило, пренебрегают также и зависимостью энергии Гиббса от давления, $G(N, p, T) = G(N, T)$.

Переходы между микросостояниями с числами частиц $n - 1, n$ и обратно совершались с вероятностями p_{ij} и p_{ji} , гарантирующими гиббсовское предельное распределение ρ_i по микросостояниям:

$$\frac{p_{ij}}{p_{ji}} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{\frac{1}{n!} (Z_{tr}^{kin})^n (Z_{rot}^{kin})^n \exp\left(\frac{n\mu(p, T) - U_j}{k_B T}\right) \Delta\Omega \Delta V}{\frac{1}{(n-1)!} (Z_{tr}^{kin})^{n-1} (Z_{rot}^{kin})^{n-1} \exp\left(\frac{(n-1)\mu(p, T) - U_i}{k_B T}\right)} =$$

$$= \frac{1}{n} \exp\left(\frac{\mu^{conf}(p, T) - (U_j - U_i)}{k_B T}\right) v_{ref}^{-1} \Delta\Omega \Delta V = \frac{\Delta\Omega}{8\pi^2/\sigma} \frac{\Delta V}{V} \frac{pV}{nk_B T} \exp\left(-\frac{U_j - U_i}{k_B T}\right), \quad (50)$$

где вероятность i -го микросостояния, отвечающего элементарному конфигурационному объему $(\Delta\Omega \Delta V)^n$, равна $\rho_i = \rho(n, q)(\Delta\Omega \Delta V)^n$, $\rho(n, q)$ — функция распределения в конфигурационном пространстве большого канонического ансамбля, $\mu^c \equiv \mu^{conf} - k_B T \ln(\sigma/8\pi^2)$, или, в терминах давления p идеального газа,

$$\mu^{conf}(p, T) = k_B T \ln\left(\frac{\sigma}{8\pi^2} \frac{p}{k_B T} v_{ref}\right). \quad (51)$$

Вероятности $\Delta\Omega/8\pi^2/\sigma$ и $\Delta V/V$ реализуются при вбрасывании молекулы в случайно выбранную точку системы, причем фактически расчет выполняется в непрерывном пространстве конфигураций в пределе $\Delta\Omega \rightarrow 0$ и $\Delta V \rightarrow 0$. Остальные множители в (50) «разыгрываются» с помощью генератора случайных чисел. Шаги по вбрасыванию и удалению молекул чередовались с шагами по сдвигу и повороту молекул в соответствии со стандартной процедурой Метрополиса для канонического статистического ансамбля [35].

Для численного расчета каждого значения свободной энергии присоединения генерировался марковский случайный процесс длиной 9 миллионов шагов, из которых 1.5 миллиона составляли попытки сдвига с поворотом случайным образом выбранной молекулы, а остальные 7.5 миллионов — попытки вбросить в систему или изъять одну молекулу. Из них 3 миллиона использовались для термализации системы, а оставшиеся 6 миллионов — для вычисления канонических средних. Расчет проведен в режиме последовательного наращивания размера зародыша. Максимальный сдвиг молекулы за один шаг составлял 0.26 \AA , а максимальный угол поворота — 18° . Количество принятых сдвигов частиц составляло около 50%, а количество изменений их числа в системе — около 0.1% от количества попыток. Расчет одной кривой зависимости свободной энергии от размера зародыша на компьютере с тактовой частотой 3.2 ГГц занимал около 700 ч и выполнялся серией сеансов с записью контрольных точек на жесткий диск.

Статистические расчеты выполнены для бесконечной в плоскости xy поверхности кристалла, а также для микроскопического фрагмента поверхности,

находящихся в термическом и материальном контакте с паром. Ячейка периодичности имела размер в плоскости xy 8×8 ионов, и учитывались восемь слоев в глубь кристалла. В каждой из сумм Эвальда как в прямом, так и в обратном пространствах учитывались первые пять слагаемых, что обеспечивало точность расчета энергии в расчете на одну молекулу не хуже $10^{-4} k_B T$. Дисперсионная энергия суммировалась в пределах десяти ближайших слоев ячеек периодичности.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

4.1. Нуклеация на идеальной кристаллической поверхности

Конденсация паров воды на базовой поверхности кристалла йодистого серебра проходит стадию формирования мономолекулярного слоя. Второй и следующие молекулярные слои не образуются до тех пор, пока поверхность подложки не покроется полностью мономолекулярным слоем воды. Сначала на поверхности формируются пятна мономолекулярной пленки. Края пятен обладают более высокой свободной энергией, чем их внутренняя часть. На следующем этапе отдельные пятна сливаются (рис. 1), что сопровождается постепенным исчезновением краев, понижением свободной энергии и стабилизацией мономолекулярного слоя в целом. Существование максимума равновесной работы образования мономолекулярной пленки (барьера нуклеации) обусловлено нелинейными по количеству молекул N вкладами краев пятен. Если N_0 — количество молекул, которое полностью покрывает поверхность подложки в один слой, а $\gamma = N/N_0$ — параметр покрытия, то интенсивное слияние пятен на поверхности начинается при $\gamma > 1/2$. В начале образования пятен, задолго до их слияния, вклад краев в свободную энергию пленки растет примерно как $\gamma^{1/2}$. В конце процесса, когда, наоборот, не покрытые пленкой пространства образуют отдельные пятна, вклад краев уменьшается с ростом γ как $(1 - \gamma)^{1/2}$. При $\gamma \approx 1/2$ вклад краев в свободную энергию проходит через максимум, а положение максимума работы образования зависит также и от давления пара над подложкой. Эта картина подтверждается расчетами работы образования методом Монте-Карло.

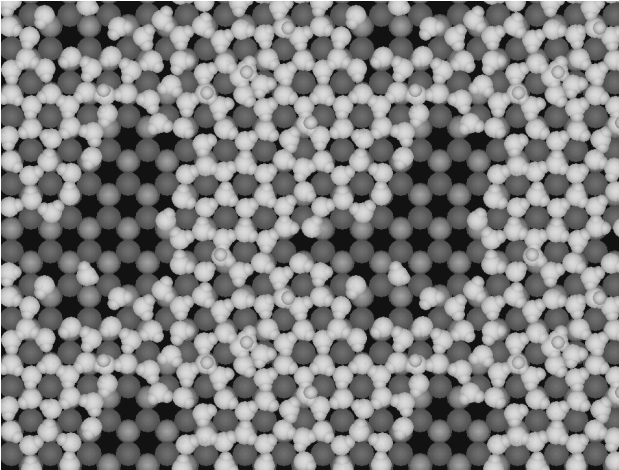


Рис. 1. Растущий мономолекулярный слой воды, адсорбированный из пара кристаллической поверхностью йодистого серебра, при температуре 260 К

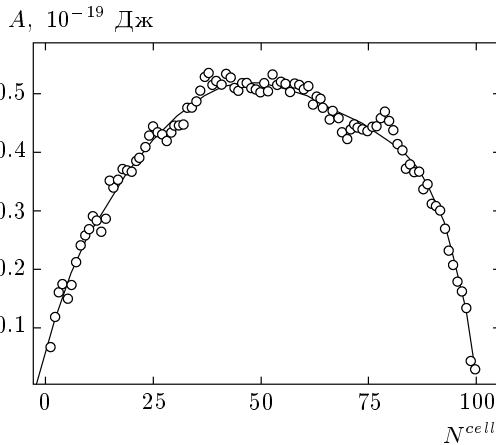


Рис. 2. Работа образования из пара при температуре 260 К и давлении 25 Па мономолекулярной пленки воды на кристаллической поверхности йодистого серебра в расчете на одну ячейку периодичности размером $31.731 \times 36.640 \text{ \AA}^2$

Компьютерные расчеты выполнены в системе с периодическими граничными условиями. В мономолекулярном слое на одну молекулу приходится примерно $\omega_0 = 9 \text{ \AA}^2$ поверхности подложки. Двумерная ячейка периодичности размером $31.731 \times 36.640 \text{ \AA}^2$ вмещала в одном слое 128 молекул. В этой серии расчеты свободной энергии выполнены в диапазоне чисел молекул в ячейке периодичности $0 < N^{cell} < 100$, или, в терминах параметра покрытия, $0 < \gamma < 0.78$. Как видно из

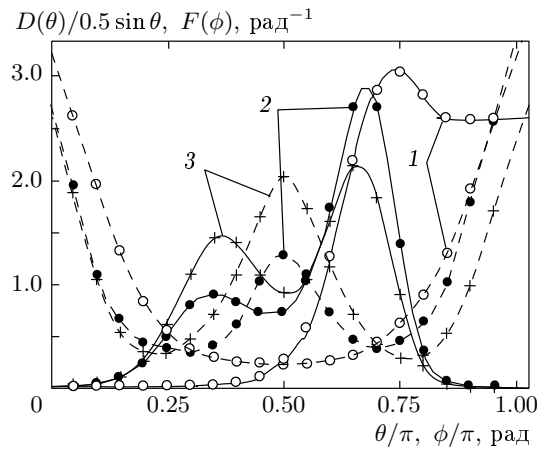


Рис. 3. Угловые распределения для молекул воды, адсорбированных кристаллической поверхностью йодистого серебра, при различных степенях заполнения мономолекулярного слоя: $\gamma = 4.5 \cdot 10^{-3}$ (1), 0.18 (2), 0.87 (3). Сплошные линии — по углу θ между вектором дипольного момента молекулы и нормалью к подложке, штриховые — по углу ϕ поворота молекулы вокруг ее оси симметрии. Угол ϕ отсчитывается от положения, при котором плоскость молекулы перпендикулярна подложке при любом значении θ

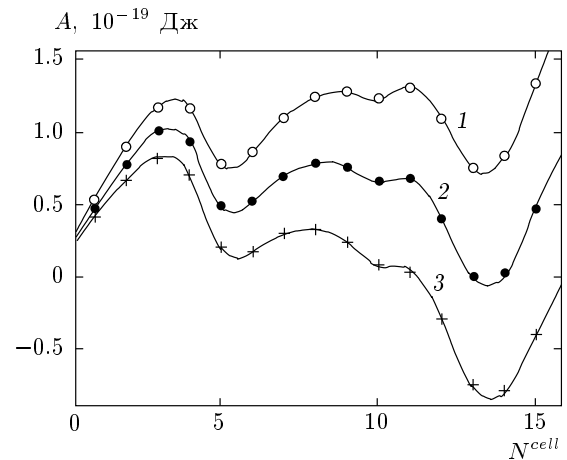


Рис. 4. Работа образования из пара при температуре 260 К на поверхности кристалла йодистого серебра экстремально малых кластеров молекул воды при различных давлениях пара: 1 — 37.4 Па; 2 — 43.9 Па; 3 — 51.6 Па

зависимости на рис. 2, работа образования слоя проходит через максимум (барьер нуклеации). Существование максимума работы $A(\gamma)$ образования мономолекулярного слоя в точке γ_c зависит от

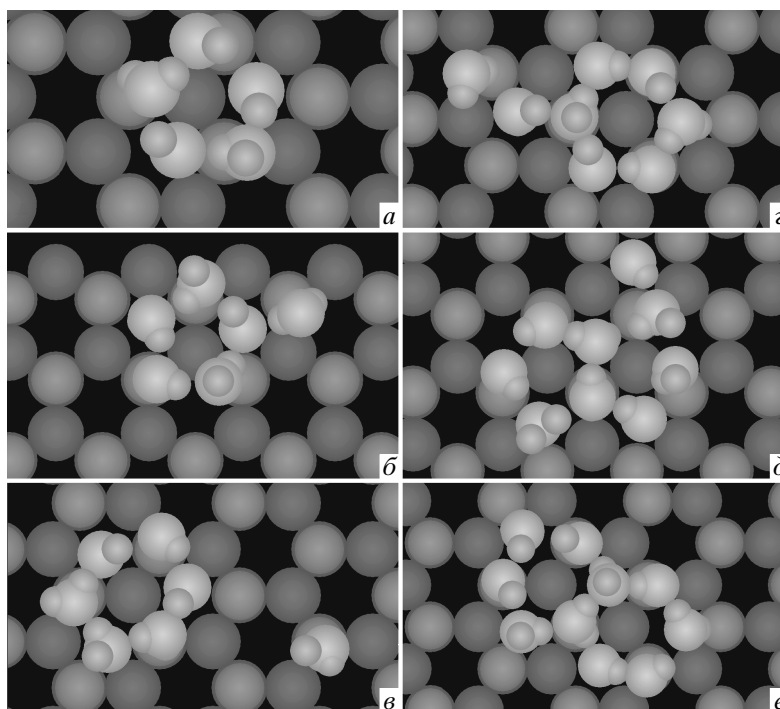


Рис. 5. Экстремально малые кластеры молекул воды на поверхности кристалла йодистого серебра при температуре 260 К

величины давления пара. Меньшим значениям γ соответствуют меньшие размеры пятен пленки, которые находятся в неустойчивом равновесии с паром большего давления. С увеличением давления пара уменьшается критический размер пятен и понижается барьер для их флуктуационного образования.

Устойчивость конденсата определяется его микроструктурой и сцеплением с подложкой. Как видно из рис. 1, слой характеризуется высокой степенью упорядоченности. Расположение молекул повторяет гексагональную структуру кристалла йодистого серебра и близко к положению молекул в кристаллической решетке льда. Атомы кислорода молекул располагаются между положительными ионами серебра первого кристаллического слоя. В этом положении половина молекул оказывается над отрицательными ионами йода следующего кристаллического слоя. Основным элементом двумерной структуры слоя является шестизвенное кольцо, в котором соседние молекулы воды сцеплены водородными связями. Каждая молекула связана с тремя ближайшими соседями. На каждую пару протонов молекулы воды приходится $3/2$ водородных связей — три протона из четырех заняты в структуре двумерной сетки, а четвертый остается свободным. За счет свободных

протонов обеспечивается сцепление с отрицательными ионами йода подложки или со следующим слоем молекул воды. Энергия сцепления пленки с поверхностью подложки составляет в расчете на одну молекулу примерно $7k_B T$, а энергия связи молекулы с пленкой — около $18k_B T$. До формирования двумерной сетки при экстремально малом количестве молекул на поверхности наиболее вероятная ориентация вектора дипольного момента молекул относительно нормали к поверхности подложки — под углом около 120° (рис. 3). При этом плоскость молекулы перпендикулярна поверхности подложки. По мере формирования слоя конденсата ориентация молекул меняется: в функции распределений в точке 60° появляется и растет второй максимум; одновременно в функции распределения по углам вращения вокруг оси симметрии молекулы образуется максимум в точке 90° , отвечающей ориентации плоскостей молекул параллельно поверхности подложки. Эти изменения отражают формирование водородных связей между соседними шестизвенными кольцами молекул воды за счет уменьшения количества сцеплений с ионами йода подложки.

Кроме вкладов краев пятен, в области экстремально малых размеров зародышей существует другой источник нелинейности свободной энергии по N .

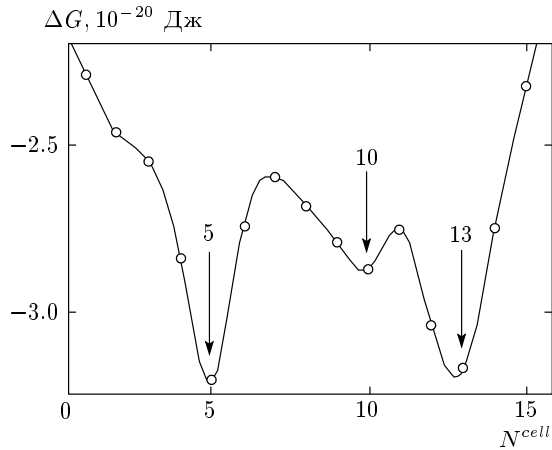


Рис. 6. Энергия Гиббса присоединения молекулы пара к кластеру на поверхности кристалла йодистого серебра при температуре 260 К, приведенная к стандартному давлению пара 1 атм. Стрелками отмечены значения, отвечающие структурам с замкнутыми циклами

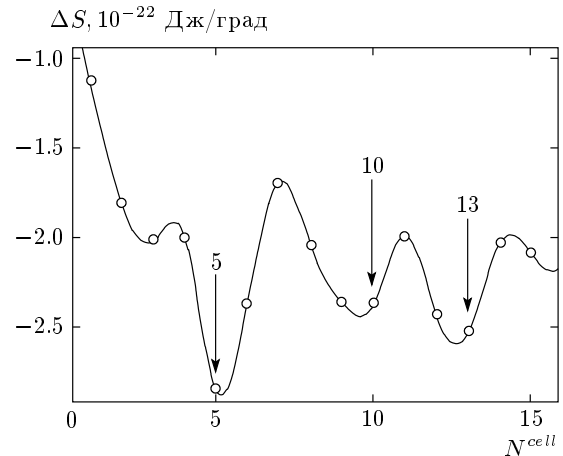


Рис. 7. Энтропия присоединения при тех же условиях, что и на рис. 6

При соответствующем давлении пара эта нелинейность тоже приводит к формированию барьера нуклеации, однако его величина примерно на порядок меньше (рис. 4), а физическая причина другая. На рис. 5 представлены характерные конфигурации экстремально малых кластеров, формирующихся на поверхности подложки в самом начале нуклеации. При $N = 5$ связанная цепочка молекул замыкается в кольцо (рис. 5а). Хотя пятизвенное кольцо не вписывается в гексагональную структуру подложки, оно при данной температуре термодинамически устойчиво. Присоединение пятой молекулы сопровождается замыканием цикла и самым низким значением энергии Гиббса присоединения молекулы пара к кластеру, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (рис. 6): низкое значение энтальпии ΔH не компенсируется относительно низким значением энтропии присоединения ΔS (рис. 7), характерной для компактных конфигураций. Присоединение шестой (рис. 5б) и следующих молекул (рис. 5в–е) не сопровождается полным переходом к шестизвенному кольцу — конкуренция между пятизвенными и шестизвенными циклами решается в пользу шестизвенных циклов только в структуре с хорошо развитой сетью водородных связей (см. рис. 1). Повышение температуры до 273 К делает замыкание пятизвенной цепочки в кольцо термодинамически невыгодным, и минимальным устойчивым циклом при этой температуре становится шестизвенное кольцо.

В экстремально малых кластерах три первые наиболее устойчивые структуры представляют собой пятизвенное кольцо ($N = 5$, рис. 5а), два смежных шестизвенных кольца ($N = 10$, рис. 5е) и три смежных шестизвенных кольца ($N = 13$). Значениям $N = 5, 10, 13$ отвечают локальные минимумы энергии Гиббса (рис. 6), энтропии (рис. 7) и энтальпии присоединения. Минимумы энтропии свидетельствуют о том, что эти структуры являются также и наиболее жесткими. Вариации энергии Гиббса присоединения приводят к формированию барьеров нуклеации на зависимости равновесной работы образования зародыша от его размера (см. рис. 4). Первый барьер высотой $2k_B T$ и полушириной примерно $\Delta N \approx 3$ отвечает критическому размеру $N = 3.5$, второй барьер примерно такой же высоты, но в два раза шире отвечает критическому размеру $N = 7$, причем второй барьер при незначительном повышении давления исчезает. Высота обоих барьеров недостаточна, чтобы заметно замедлить нуклеацию.

Чтобы исследовать формирование второго и следующих мономолекулярных слоев конденсата, специальные компьютерные эксперименты выполнены с ячейкой периодичности, линейные размеры которой для молекул воды были уменьшены в два раза — до $15.866 \times 18.320 \text{ \AA}^2$. Площадь такой ячейки в четыре раза меньше, чем в предыдущих компьютерных экспериментах, и в один слой в ней помещается 32 молекулы. Метод Эвальда, как правило, несколько занижает энергию взаимодействий в тем большей степени, чем меньше размер ячейки периодичности. Следует ожидать, что химический потенциал в адсорбированном на поверхности слое в этой модели

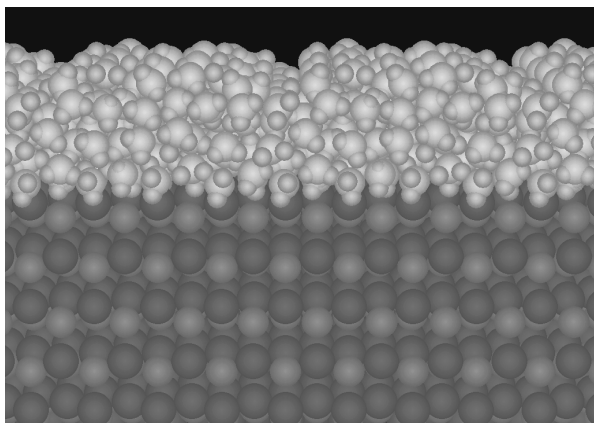


Рис. 8. Вид сбоку на слой адсорбированных молекул на поверхности кристалла йодистого серебра при температуре 260 К и значении параметра покрытия $\gamma = 3.6$

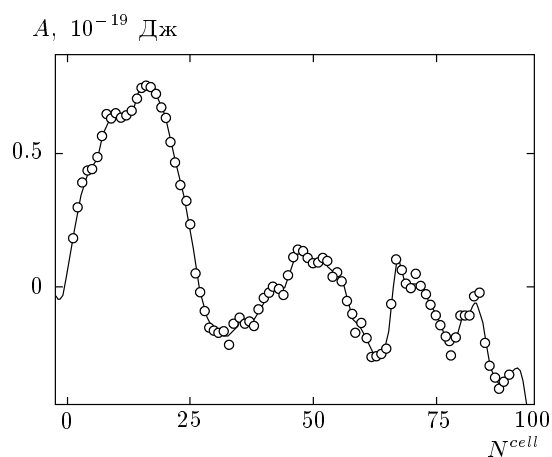


Рис. 9. Работа образования пленки конденсированной фазы на поверхности йодистого серебра из пара при температуре 260 К и давлении 5 Па в системе с ячейкой периодичности размером $15.866 \times 18.320 \text{ \AA}^2$ в расчете на одну ячейку

тоже несколько занижен. В соответствии с этим занижено и давление, отвечающее началу нуклеации.

Моделирование выполнено в диапазоне $0 \leq N^{cell} \leq 100$, т.е. в диапазоне параметра покрытия $0 < \gamma < 3.1$, что дало возможность наблюдать формирование первых четырех мономолекулярных слоев. Для расчета взаимодействий с кристаллической поверхностью применялась такая же ячейка, как и в предыдущих расчетах. Покрывающая подложку многослойная пленка конденсата сохраняет высокую степень молекулярной упорядо-

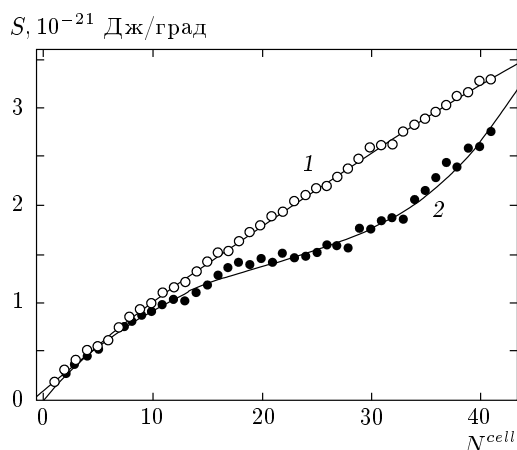


Рис. 10. Энтропия пленки молекул воды на поверхности кристалла йодистого серебра в расчете на одну ячейку периодичности в моделях с ячейками различного размера: 1 — $31.731 \times 36.640 \text{ \AA}^2$; 2 — $15.866 \times 18.320 \text{ \AA}^2$

ченности, что следует как из профиля межатомных корреляционных функций, так и непосредственно из внешнего вида формирующегося слоя (рис. 8). На зависимости равновесной работы образования от количества молекул в системе наблюдаются ярко выраженные осцилляции, сопровождающие послынную нуклеацию (рис. 9). Минимумы работы образования отвечают полному заполнению слоя. Физическая причина образования максимумов состоит в том, что суммарная длина краев пятен конденсата и их положительный вклад в свободную энергию достигают своего максимума при заполнении очередного слоя примерно наполовину. Формирование каждого слоя сопровождается преодолением барьера нуклеации.

На рис. 10 представлено изменение энтропии пленки в области завершения формирования первого мономолекулярного слоя и начала роста второго для различных ячеек периодичности. Из сравнения двух зависимостей видно, что завершение формирования первого слоя сопровождается понижением его энтропии (кривая 2) по сравнению с энтропией незавершенного слоя (кривая 1). Далее, на начальном этапе формирования второго слоя, вплоть до $N^{cell} \approx 43$, энтропия сначала растет, приближаясь к кривой 1, а затем снова отклоняется от нее вниз. Завершенный слой характеризуется наиболее высокой степенью упорядоченности и низкой энтропией. Энергия завершенного слоя в расчете на одну молекулу тоже минимальна, причем энергетическая

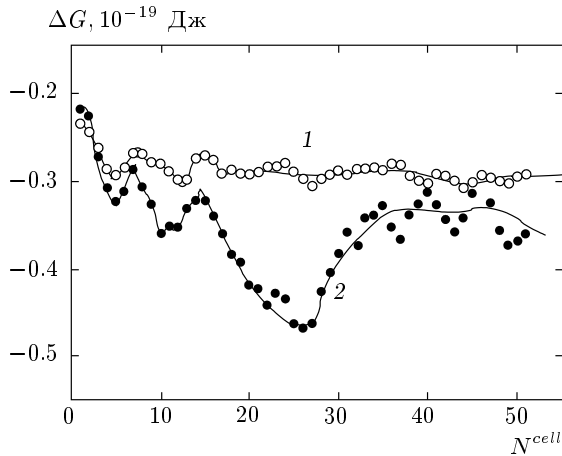


Рис. 11. Энергия Гиббса присоединения молекулы из пара к пленке молекул воды на поверхности кристалла йодистого серебра при температуре 260 К для различных размеров ячейки периодичности: 1 — $31.731 \times 36.640 \text{ \AA}^2$; 2 — $15.866 \times 18.320 \text{ \AA}^2$

составляющая в свободной энергии оказывается более существенной, чем энтропийная ($-TS$), так что на зависимости энергии Гиббса присоединения молекул пара к образующейся на поверхности пленке в точке завершения формирования слоя наблюдается ярко выраженный минимум (рис. 11). Следующие минимумы сильно сглажены на фоне общей тенденции роста:

$$\frac{\partial \Delta G(k)}{\partial k} = \frac{\partial^2 G(k)}{\partial k^2} > 0.$$

Последнее неравенство означает существование минимума работы $A(k)$ образования многослойной пленки как функции номера k слоя и устойчивость к флуктуационному образованию и испарению слоев.

Ориентационный порядок в слоях зависит от расстояния до подложки. Дипольные моменты молекул в пленке ориентируются преимущественно параллельно поверхности подложки, за исключением контактного слоя, где прямое взаимодействие с ближайшими ионами йода ориентирует дипольные моменты части молекул под углом 120° к нормали, а водородные связи между соседними молекулами того же слоя ориентируют их под углом 60° (рис. 12). По мере удаления от поверхности подложки, уже во втором слое, эти максимумы сливаются в один, соответствующий углу 90° . На фоне термических флуктуаций во всех ближайших к подложке слоях можно различить две наиболее устойчивые ориентации плоскости молекул — параллельно плоскости подложки и перпендикулярно ей.

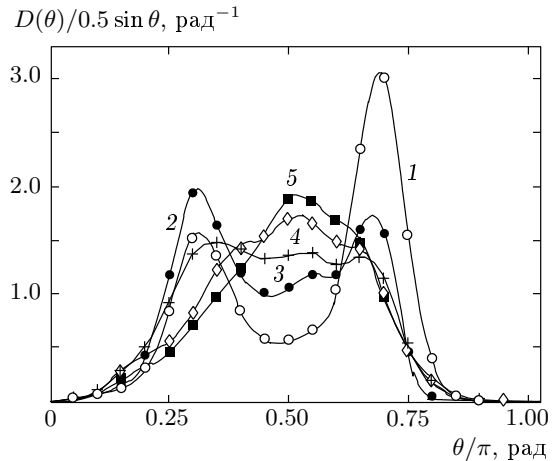


Рис. 12. Распределения по углу θ между векторами дипольных моментов молекул и нормалью к поверхности подложки при температуре 260 К и степени покрытия подложки $\gamma = 3.6$ на различных расстояниях от поверхности: 1 — 2 Å; 2 — 3 Å; 3 — 4 Å; 4 — 5 Å; 5 — 6 Å. Расстояния отсчитываются от плоскости, проходящей через центры ионов в поверхностном слое кристалла

При заданной величине параметра покрытия γ слой адсорбированных молекул на поверхности может быть представлен некоторым покрытием, являющимся результатом слияния пятен различных размеров и формы. Рисунок с более извилистыми границами энергетически менее выгоден, так как ему соответствует большая суммарная длина границ. В то же время образование рисунка, составленного из крупномасштабных элементов, энтропийно менее выгодно. В условном смысле каждому элементу размера ε можно сопоставить равновесную работу его образования $A(\varepsilon)$. Для каждого значения параметра покрытия γ существует некоторый средний линейный размер неоднородности распределения конденсата по поверхности подложки. Максимуму работы образования $A(\varepsilon)$ соответствует критическое значение ε_c . Для оценки скорости нуклеации следует считать, что превышение критического размера ε_c хотя бы для одного пятна, из которых состоит рисунок, влечет его лавинообразный рост, заканчивающийся покрытием всей поверхности подложки сплошным мономолекулярным слоем конденсата. Таким образом, высота барьера нуклеации оценивается как

$$A_c = a_c \omega_c / \gamma_c,$$

где a_c — работа образования критических пятен в расчете на единицу поверхности подложки, а

$\omega_c \approx \varepsilon_c^2$ — критическая площадь пятна. В наших исследованиях не ставилась цель точного вычисления ω_c , что представляет трудоемкую задачу, так как сопряжено с расчетами в системах с большими ячейками периодичности. Тем не менее можно сделать предварительные оценки. На основе данных, приведенных на рис. 2, $a_c/k_B T = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$. В модели с периодическими граничными условиями и фиксированным количеством молекул в ячейке периодичности распад критического пятна на более мелкие в пределах ячейки периодичности термодинамически невыгоден, и в средней области интервала $0 < \gamma < 1$ справедлива оценка для критического размера пятна, $\omega \approx \gamma_c \Gamma$, которая приводит к оценке работы его образования: $A_c = a_c \Gamma$, где Γ — площадь ячейки периодичности. В соответствии с этим для высоты барьера образования первого мономолекулярного слоя из пара при температуре 260 К и давлении 25 Па, при котором существует барьер нуклеации, получается оценка $A(N_c) \approx 17k_B T$, где количество молекул в элементе критического размера $N_c = \omega_c/\omega_0 \approx 50$, а для полуширины барьера — оценка $\Delta N^{cell} \approx 70$ (см. рис. 2).

Вероятность флуктуационного образования на поверхности подложки площадью Γ пятна, состоящего из N молекул, выражается отношением статистических сумм двух состояний — с пятном и без него. Отношение статистических сумм сводится к разности энергий Гиббса этих состояний: $\exp[-(G(N, T) - \mu N)/k_B T]$. Равновесное среднее количество таких пятен в расчете на единичную поверхность подложки равно $\Gamma^{-1} \exp[-A(N)/k_B T]$. В соответствии с этим стационарная скорость образования элементов пленки критического размера (количество пятен в единицу времени на единице поверхности подложки) оценивается методом перевала [52] как

$$J^{(s)} = \sqrt{-\frac{1}{2\pi k_B T} \frac{\partial^2 A(N)}{\partial N^2} \Big|_{N=N_c}} \times \frac{\beta \omega_c}{\Gamma} \exp\left(-\frac{A(N_c)}{k_B T}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi \ln 2} \frac{1}{\Delta N} \frac{\omega_c}{\Gamma}} \times \exp\left(-\frac{A(N_c)}{k_B T}\right) \frac{p}{2\sqrt{mk_B T}} = \Xi \beta. \quad (52)$$

Здесь $\beta = p/2\sqrt{mk_B T}$ — частота захвата молекул пара единицей поверхности мономолекулярной пленки, вычисленная в предположении коэффициента прилипания, равного единице, p — давление пара, $m = 2.9915 \cdot 10^{-26}$ кг — масса молекулы воды, $A(N_c)$ — равновесная работа образования элемента

пленки критического размера N_c на фрагменте поверхности подложки площадью Γ (высота барьера),

$$\Delta N = \frac{2}{\sqrt{\ln 2}} \Big/ \sqrt{-\frac{1}{k_B T} \frac{\partial^2 A(N)}{\partial N^2} \Big|_{N=N_c}}$$

— полуширина барьера.

Выражение (52) состоит из двух частей. Безразмерный множитель Ξ имеет смысл коэффициента торможения образования закритических пятен конденсата по сравнению с частотой β захвата молекул пара. Подстановка значений в соответствии с данными на рис. 2, $\Delta N \gtrsim 70$, $\omega_c \approx \Gamma/2$, $A(N_c) \gtrsim 14k_B T$, приводит к $\Xi \approx 5 \cdot 10^{-9}$. При давлении пара $p = 25$ Па и температуре $T = 260$ К частота захвата молекул поверхностью мономолекулярной пленки составляет $\beta = 1.2 \cdot 10^{24} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$. Это приводит к следующей оценке скорости образования макроскопических пятен конденсата на поверхности подложки:

$$J^{(s)} \approx 6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Началом нуклеации в обозримых в лабораторных условиях временных масштабах считается порог в один зародыш за одну секунду на одном квадратном сантиметре поверхности, $J_0^{(s)} = 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$. Полученная оценка отличается от порогового значения на одиннадцать порядков, что лежит в интервале погрешностей, принятых для скорости зародышеобразования в теории нуклеации. Барьер свободной энергии тормозит образование мономолекулярной пленки конденсата на десять порядков, приближая скорость нуклеации к пороговому значению, однако чтобы фактически остановить нуклеацию в высоте барьера, не достает примерно $(15-20)k_B T$.

Несмотря на неизбежную погрешность в определении критического размера пятна и высоты барьера, вносимую периодическими граничными условиями, можно с определенностью утверждать, что нуклеация носит здесь послыйный характер и образование каждого следующего мономолекулярного слоя сопряжено с преодолением барьера свободной энергии в режиме, близком к полному блокированию нуклеации. В отсутствие полного блокирования нуклеации основной эффект, который производят барьеры, состоит в том, что они разделяют процессы образования мономолекулярных пленок, делая завершение роста очередного слоя процессом, на десять порядков более быстрым, чем начало роста следующего слоя. Нарастание слоев в этих условиях характеризуется высокой степенью упорядоченности.

В представленной модели формирование мономолекулярного слоя на базовой поверхности йодистого серебра при температуре 260 К происходит при давлении пара 15–20 Па, что на порядок меньше насыщающего давления над плоской границей льда [53]. При понижении давления критический размер пятна и работа его образования увеличиваются, а скорость нуклеации экспоненциально быстро уменьшается. Существует пороговое значение давления p_{st} , ниже которого максимум на зависимости работы образования вырождается в монотонный рост, что означает термодинамическую неустойчивость мономолекулярного слоя. Расчет $A(\theta)$ для различных давлений показал, что в исследуемой модели при температуре 260 К $p_{st} \approx 10$ Па.

4.2. Нуклеация на поверхности кристаллического дефекта в виде прямоугольного выступа

Специальные компьютерные эксперименты выполнены в условиях нуклеации при температуре 273 К на вершине выступа в форме прямоугольного параллелепипеда толщиной в восемь кристаллических слоев и с поверхностью адсорбции на вершине в 24×24 иона ($96 \times 111 \text{ \AA}^2$), параллельной базовой грани кристаллической решетки. Периодические граничные условия не накладывались. Система ограничивалась полусферой радиуса 25 \AA с центром на поверхности адсорбции. В первом приближении электрическое поле прямоугольного выступа подобно полю плоского конденсатора конечных размеров. В центральной части у верхней грани выступа это поле направлено в сторону от адсорбирующей поверхности перпендикулярно ей. Величина поля зависит от соотношения между высотой и шириной выступа. Следует ожидать, что дополнительное электрическое поле в области адсорбции может существенно влиять на работу образования зародышей конденсированной фазы двумя путями: за счет втягивания молекул воды в приповерхностную область, а также изменения ориентации молекул. Первый эффект приведет к повышению локального давления пара у поверхности подложки, что окажет стимулирующее воздействие на преодоление барьера нуклеации. Второй эффект, наоборот, скорее всего, окажет деструктивное действие на устойчивость зародышей и нуклеацию в целом. Результирующий эффект определяется балансом этих двух факторов.

Компьютерное моделирование показало, что, как и в случае нуклеации на бесконечной поверхности кристалла, на поверхности фрагмента форми-

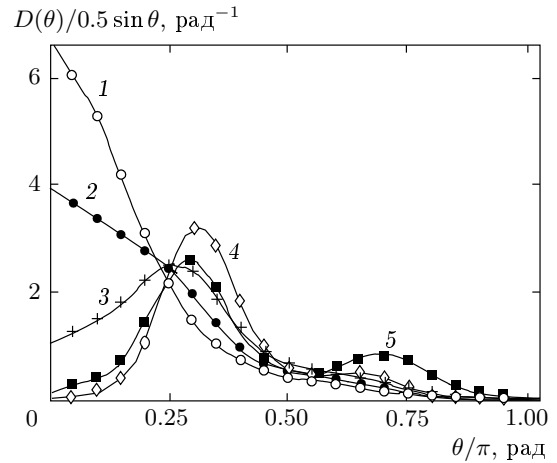


Рис. 13. Функции распределения по углам между вектором дипольного момента молекул воды и нормалью к поверхности подложки на начальной стадии формирования мономолекулярной пленки конденсата на фрагменте кристалла йодистого серебра высотой в восемь слоев и площадью поверхности 24×24 иона при температуре 273 К и различных средних числах молекул на поверхности: 1 — 0.50; 2 — 1.49; 3 — 2.60; 4 — 5.60; 5 — 30.54

руется мономолекулярный слой воды с гексагональной структурой, повторяющей расположение ионов в первом кристаллическом слое подложки. Центры атомов кислорода молекул располагаются на расстоянии 2.7 \AA над поверхностью подложки в промежутках между ионами серебра. Отличие от случая нуклеации на бесконечной подложке выявляется только при анализе ориентационного порядка: прилипшие к поверхности одиночные молекулы ориентируются своими дипольными моментами в направлении от поверхности, что отражается на угловом распределении в виде максимума при $\theta = 0$ (рис. 13). При наращивании слоя адсорбции формирующиеся водородные связи в шестизвенных кольцах «навязывают» ориентации с углами $\theta = 60^\circ$ и $\theta = 120^\circ$, характерными для двумерной сетки водородных связей между молекулами воды (рис. 13). При удалении от поверхности молекулы с большей вероятностью разворачиваются своими атомами водорода в направлении от поверхности. Замыкание шестизвенных колец сопровождается быстрым уменьшением флуктуаций положения \bar{z} зародыша над поверхностью,

$$\bar{z} \equiv \frac{1}{N^{cell}} \sum_{i=1}^{N^{cell}} z_i$$

(рис. 14), что свидетельствует о коллективных эф-

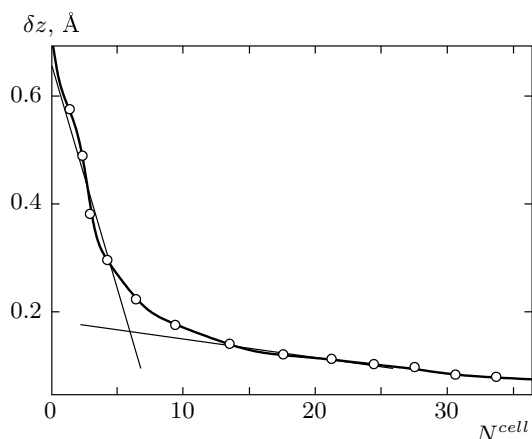


Рис. 14. Флуктуации среднего расстояния \bar{z} молекул зародыша от поверхности кристаллического фрагмента, $\delta z = \sqrt{\langle(\bar{z} - \langle\bar{z}\rangle)^2\rangle}$, в зависимости от размера зародыша для той же подложки, что и на рис. 13

фактах в стабилизации зародыша. Плоскости молекул ориентированы преимущественно перпендикулярно и параллельно поверхности подложки, в то время как промежуточные положения менее вероятны. Как и в случае бесконечной кристаллической поверхности, мономолекулярная пленка на поверхности подложки становится термодинамически устойчивой при давлении пара примерно в семь раз меньше, чем насыщающее при данной температуре давление. Таким образом, стимулирующее действие электрического поля выступа почти полностью компенсируется его дестабилизирующим действием на ориентационный порядок.

Для исследования зависимости свободной энергии пятна конденсата от его толщины выполнены дополнительные компьютерные эксперименты, в которых рост пятна вдоль поверхности выступа принудительно ограничивался полусферой с жесткими стенками радиуса $R = 12 \text{ \AA}$, установленной над поверхностью. В этих условиях после заполнения первого мономолекулярного слоя под сферой рост пятна становился возможным только за счет формирования следующих слоев. На рис. 15 проводится сравнение зависимостей энергии Гиббса присоединения молекул воды для зародыша, растущего вдоль поверхности без ограничений и под ограничивающей сферой. В первом случае на поверхности формируется пятно мономолекулярной пленки, а во втором при $N^{cell} > 35$ часть молекул вытесняется в следующие, более высокие, слои конденсата, рост которых сопровождается более высокими значениями

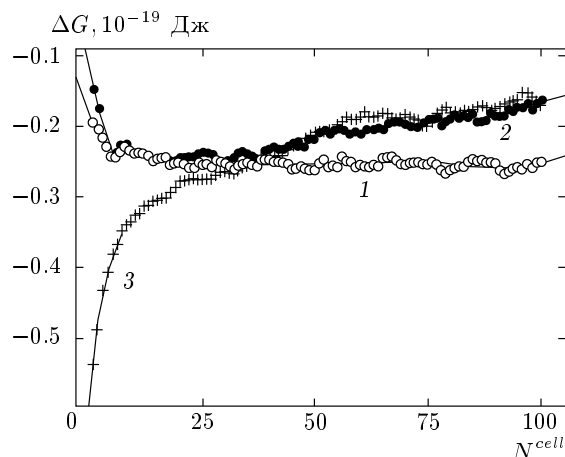


Рис. 15. Зависимости энергии Гиббса присоединения молекулы к зародышу конденсированной фазы при той же температуре и на поверхности фрагмента кристалла того же размера, что и на рис. 13, приведенные к стандартному давлению пара в 1 атм: 1 — без ограничений роста первого мономолекулярного слоя; 2 — под ограничивающей полусферой радиуса 12 \AA ; 3 — под ограничивающей полусферой с лишним ионом йода в центре фрагмента, фиксированном на расстоянии 2.81 \AA от поверхности

энергии Гиббса присоединения. Работа образования зародыша из пара с давлением, существенно меньшим, чем давление насыщающего пара, в обоих случаях положительна, однако во втором случае начало формирования второго слоя сопровождается более высокими значениями работы (рис. 16a). В отличие от нуклеации на бесконечной кристаллической поверхности, здесь не наблюдается ярко выраженных осцилляций работы образования, которые свидетельствовали бы о разделении на стадии формирования отдельных слоев — контрастная картина послойной нуклеации здесь в значительной степени сглажена на фоне общей тенденции монотонного увеличения свободной энергии присоединения по мере удаления от поверхности подложки. Ведущим фактором является электрическое поле базовых граней кристаллического фрагмента, несущих противоположные поверхностные заряды. Это поле сильнее вблизи поверхности адсорбции и монотонно ослабевает по мере удаления от нее. Взаимодействие дипольных моментов молекул с этим полем понижает энергию тех молекул, которые ближе к поверхности. Следствием монотонного увеличения с ростом N при $N > 35$ энергии Гиббса присоединения является «прогиб» кривой работы образования

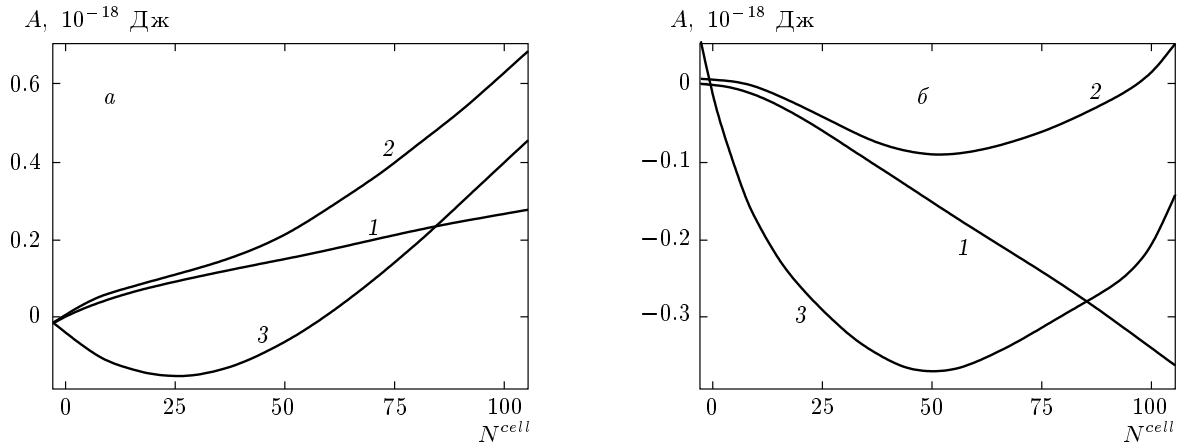


Рис. 16. Работа образования зародыша конденсированной фазы в тех же условиях, что и на рис. 15, из пара с давлением 62.5 Па (а) и 313 Па (б)

($\partial^2 A / \partial N^2 = \partial^2 G / \partial N^2 > 0$), причем минимум на зависимости $A(N)$ при увеличении давления пара сдвигается к большим значениям N . Работа образования мономолекулярного слоя становится отрицательной еще до достижения давлением пара своего насыщающего значения $p_s \approx 0.6$ кПа [53], что свидетельствует о термодинамической выгоде образования пленки. В области, где происходит отклонение кривой 2 на рис. 16, формируется минимум, глубина которого при увеличении давления пара растет и достигает $30k_B T$ уже при давлении пара в два раза ниже насыщающего (рис. 16б). Таким образом, после формирования мономолекулярного слоя барьер свободной энергии приводит к его стабилизации — рост слоя в перпендикулярном направлении останавливается. Толщина термодинамически устойчивого слоя на кристаллическом выступе увеличивается с ростом давления пара.

Устойчивость зародыша конденсированной фазы на начальной стадии формирования определяется знаком первой производной энергии Гиббса присоединения молекул $\Delta G(N, T) = G(N, T) - G(N - 1, T) - \mu_g(p, T)$:

$$\frac{\partial \Delta G(N, T)}{\partial N} = \frac{\partial^2 G(N, T)}{\partial N^2}.$$

Если $\Delta G(N, T)$ растет с N , то при некотором давлении пара зародыш может быть устойчивым; если $\Delta G(N, T)$ уменьшается с размером зародыша, то он термодинамически неустойчив и существует критический размер, отвечающий барьеру нуклеации. Высота этого барьера имеет смысл работы образования

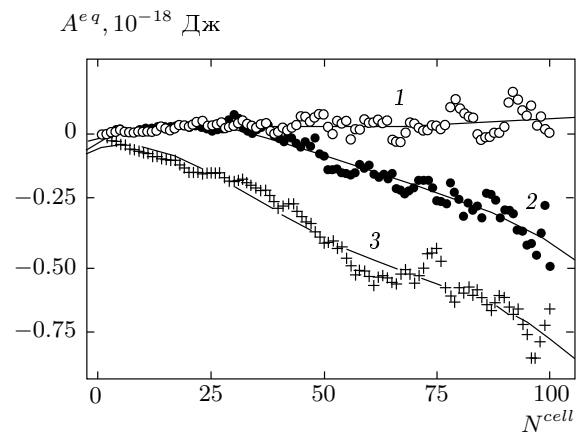


Рис. 17. Работа образования зародыша конденсированной фазы в тех же условиях, что и на рис. 15, из пара, находящегося в равновесии с зародышем

критического зародыша из пара, который находится в равновесии с зародышем:

$$A^{eq} = G(N, T) - N\mu = NG(N - 1, T) - (N - 1)G(N, T). \quad (53)$$

Последнее равенство в (53) следует из условия фазового равновесия для химического потенциала пара: $\mu = G(N, T) - G(N - 1, T)$. Положительность A^{eq} означает термодинамическую неустойчивость, а отрицательность — устойчивость зародыша. На рис. 17 проводится сравнение зависимостей A^{eq} для пятна мономолекулярной пленки и зародыша, который растет в перпендикулярном направлении на

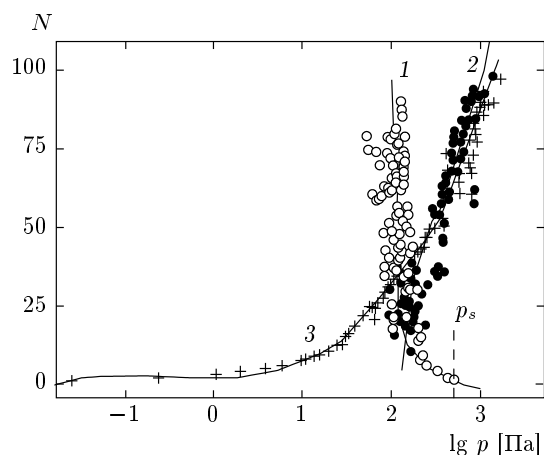


Рис. 18. Размер зародыша в зависимости от давления пара, в равновесии с которым он находится, в тех же условиях (1, 2, 3), что и на рис. 15 (p_s — давление насыщенного пара над плоской границей жидкой фазы)

правлении. Как следует из данных на рис. 15, в области наращивания толщины пленки ($N > 35$, кривая 2) величина $\partial \Delta G(N, T) / \partial N > 0$, что соответствует $\partial^2 G(\lambda) / \partial \lambda^2 > 0$ и минимуму на зависимости работы образования A от толщины пленки λ . После образования мономолекулярного слоя работа A^{eq} становится отрицательной, а зародыш термодинамически устойчивым в согласии с зависимостями на рис. 16. Глубина минимума растет почти линейно с размером зародыша и составляет в расчете на одну молекулу примерно $k_B T$.

Размер зародыша как функция давления пара рассчитывается обращением условия материального равновесия $\mu = G(N, T) - G(N - 1, T)$ относительно N . Для конфигурационной части химического потенциала пара μ используется формула (51) для идеального газа. Термодинамическая неустойчивость пятна мономолекулярной пленки относительно ее роста вдоль поверхности и торможение роста в перпендикулярном направлении наглядно демонстрируются зависимостями размера неограниченного и ограниченного в плоскости подложки зародышей от давления пара (рис. 18). В первом случае наблюдается сильный разброс точек, положение которых в области больших размеров близко к вертикальной прямой, причем в области малых размеров наблюдается обратный ход кривой ($\partial N / \partial p < 0$), отвечающий термодинамической неустойчивости. Это соответствует лавинообразному росту пленки при превышении некоторого зна-

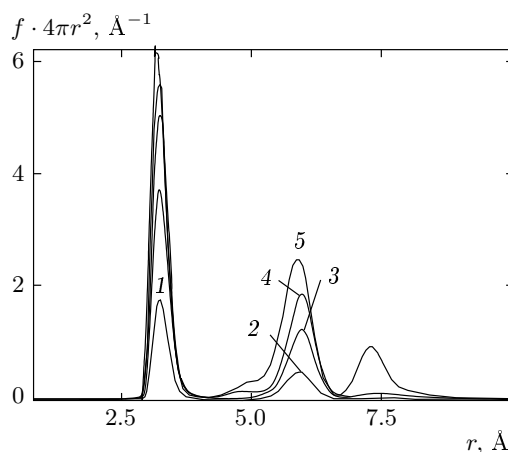


Рис. 19. Функции распределения расстояний от лишнего иона йода на поверхности кристаллического фрагмента до атомов кислорода молекул воды для различных средних чисел адсорбированных молекул воды около иона: 1 — 0.60; 2 — 1.66; 3 — 2.64; 4 — 3.44; 5 — 4.74. Температура 273 К

чения давления. Во втором случае наблюдается последовательный рост зародыша с увеличением давления пара, что соответствует термодинамической устойчивости.

Отдельные численные эксперименты выполнены с точечным кристаллическим дефектом в виде лишнего отрицательного иона йода, фиксированного на расстоянии 2.81 \AA от поверхности фрагмента в положении, где находился бы ион йода в следующем кристаллическом слое. Размещение адсорбированного материала около иона характеризуется функцией распределения расстояний r между ионом и молекулами воды, $f(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, где $\rho(r)$ — нормированная на полное число молекул бинарная корреляционная функция. На начальной стадии формирования зародыша прилипание молекул к поверхности происходит в области первых координационных слоев лишнего иона. Зависимость плотности вероятности прилипания от расстояния до иона носит сильноосциллирующий характер. Первая молекула располагается исключительно на контактном расстоянии от иона, однако уже для второй молекулы существует вероятность прилипания в области второй координационной сферы. Заполнение третьей координационной сферы начинается уже с пятой захваченной из пара молекулы (рис. 19). При дальнейшем наращивании размера зародыша заполнение ближайших координационных слоев иона продолжается вместе с заполнением следующих слоев.

Таким образом, несмотря на сильное электрическое поле иона, формирующийся в его окрестности молекулярный кластер не представляет собой компактного образования. Причиной этого является разрыхляющее действие сильнонеоднородного поля поверхности. В присутствии иона формирование мономолекулярного слоя начинается при более низком давлении пара, а пятно на поверхности подложки в окрестности иона всегда термодинамически устойчиво — меняется только его размер. Из зависимостей, представленных на рис. 15, видно, что в поле лишнего иона свободная энергия присоединения к зародышу ближайших к иону молекул на несколько $k_B T$ ниже соответствующих значений без иона. Захват этих молекул поверхностью будет происходить при давлении пара в несколько раз меньшем, чем в отсутствие иона. Однако, как видно из зависимостей на рис. 15, стимулирующее действие поля иона распространяется только на первые 10–20 молекул, после чего рост мономолекулярного пятна на поверхности остановится и зародыш стабилизируется. Этот сценарий подтверждается и зависимостями работы образования (см. рис. 16): наличие иона приводит к дополнительному прогибу кривой вниз. В результате такой деформации зависимость работы от размера достигает минимума уже в области малых ($N < 20$) размеров, что означает стабилизацию малых зародышей в парах низкого давления. Это отражается и на зависимости размера зародыша от давления в виде «крыла», уходящего в область малых давлений (кривая 3 на рис. 18). Поле иона способно стабилизировать экстремально малые кластеры, состоящие из трех–пяти молекул, уже в парах с давлением на два–три порядка ниже насыщающего. В то же время с ростом размера зародыша влияние поля иона на зависимости его термодинамических характеристик от размера быстро ослабляется.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В основе механизма стимулирующего действия подложки с комплементарной структурой лежит образование на ее поверхности переходного слоя. На начальной стадии нуклеации переходный слой представляет собой мономолекулярную пленку. Дальнейший ход нуклеации определяется взаимодействием пара с переходным слоем. Хотя формирование каждого слоя сопряжено с преодолением барьера свободной энергии, образование компактных микрокапель на поверхности переходного слоя термодинамически менее выгодно, чем наращивание следующих слоев.

В модели с ограничением на критический размер пятна формирующейся пленки этот барьер понижает скорость образования первого слоя примерно на десять порядков, однако этого недостаточно, чтобы остановить нуклеацию. Следует ожидать, что в отсутствие ограничений на размер пятна критический размер увеличится, отвечающее ему давление пара уменьшится и барьер достигнет величины, достаточной, чтобы при этом давлении блокировать формирование молекулярного слоя.

Первый мономолекулярный слой образуется при давлении пара ниже насыщающего. По мере дальнейшего наращивания толщины пленки влияние подложки на структуру ее поверхности ослабевает, а равновесное давление пара над пленкой растет. Если давление не увеличивать, то нуклеация остановится.

Зависимость работы образования от степени покрытия подложки представляет затухающие осцилляции, причем работа присоединения монотонно растет с номером слоя. Осцилляции обусловлены слоистой структурой пленки, а общая тенденция роста работы присоединения к слоям связана с ослаблением сил сцепления молекул с конденсатом по мере удаления от поверхности кристалла. Усиление сил сцепления в ближайших к поверхности подложки слоях обеспечивается за счет навязанной подложкой высокой степени молекулярной упорядоченности. В следующих слоях молекулярный порядок ослабевает, вместе с ним уменьшаются силы сцепления молекул с пленкой — работа присоединения молекул пара к зародышу медленно растет, а на зависимости работы образования от номера слоя образуется минимум, отвечающий толщине термодинамически устойчивой пленки. Такой вид зависимости работы образования свойствен подложке, обладающей комплементарной по отношению к конденсированной фазе структурой. Комплементарность обеспечивает минимальные возмущения в структуре слоев и, как следствие, их повышенную устойчивость, что на расстояниях от подложки, меньших радиуса межмолекулярных корреляций, способствует образованию слоистой структуры и осцилляциям работы образования. Каждому слою на поверхности пленки соответствует свое давление насыщенного пара, в равновесии с которым он находится, однако из-за наличия барьера нуклеации формирование слоя начинается при некотором пересыщении.

Поле микровыступа прямоугольной формы действует разрушительным образом на ориентационный порядок в пятне адсорбированных молекул, формирующемся на его вершине. Результатом является нарушение слоистой структуры зародыша и от-

существование барьеров нуклеации. Электрическое поле микровыступа приводит к локальному повышению давления пара над его вершиной, что оказывает стимулирующее действие на нуклеацию. В то же время разрушение ориентационного порядка в пленке уменьшает ее устойчивость и повышает насыщающее давление над пленкой. Действия этих встречных факторов сравнимы по величине и в значительной степени взаимно компенсируются, так что поверхность на вершине кристаллического микровыступа не представляет более благоприятных условий стабилизации закритических зародышей.

Зародыш конденсированной фазы имеет форму пятна на поверхности подложки. Он неустойчив относительно роста в направлении вдоль поверхности подложки и устойчив относительно роста в перпендикулярном подложке направлении: работа образования проходит через максимум при увеличении площади пятна и через минимум при увеличении его толщины. В соответствии с этим при достижении порогового значения давления пара над подложкой пленка адсорбированных молекул лавинообразным образом покрывает всю поверхность подложки, но ее рост в перпендикулярном подложке направлении останавливается. С увеличением давления толщина пленки растет, а с уменьшением убывает. При достижении насыщающего давления над пленкой, имеющей толщину, превышающую радиус межмолекулярных корреляций, произойдет лавинообразная конденсация пара с образованием плотной макроскопической фазы. Формирование такой пленки состоит из последовательных наращиваний мономолекулярных слоев. Образование каждого слоя связано с преодолением барьера свободной энергии. Тормозящие нуклеацию барьеры могут быть нивелированы действием кристаллических дефектов на поверхности подложки, однако точечные кристаллические дефекты не способны оказать существенного влияния на формирование макроскопической конденсированной фазы. Можно ожидать, что протяженные дефекты типа разломов и трещин окажутся здесь значительно более эффективными.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-02-90001-Бел_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. E. Wagner, D. Kaller, A. Vrtala et al. *Phys. Rev. E* **67**, 021605 (2003).

2. A. Lauri, I. Riipinen, J. A. Ketoja et al., *Langmuir* **22**, 10061 (2006).
3. А. А. Бринь, С. П. Фисенко, *Инж.-физ. ж.* **76**, 26 (2006).
4. А. А. Бринь, С. П. Фисенко, *Инж.-физ. ж.* **76**, 31 (2006).
5. А. А. Бринь, С. П. Фисенко, *Инж.-физ. ж.* **79**, 10 (2006).
6. S. P. Fisenko and A. A. Brin, *Int. J. Heat Mass Transfer* **49**, 1004 (2006).
7. S. P. Fisenko, W. N. Wang, M. Shimada, and K. Okuyama, *Int. J. Heat Mass Transfer* **50**, 2333 (2007).
8. V. Abdelsayed and M. S. El-Shall, *J. Chem. Phys.* **126**, 024706 (2007).
9. K. Padilla and V. Talanquer, *J. Chem. Phys.* **114**, 1319 (2001).
10. M. Kulmala, L. Pirjola, and J. M. Mäkelä, *Nature* **404**, 66 (2000).
11. Я. И. Коган, З. А. Бурнашева, *Ж. физ. химии* **34**, 2631 (1960).
12. S. P. Fisenko, M. Shimada, and K. Okuyama, in *Nucleation and Atmospheric Aerosols*, Pt. 1, Springer, Netherland (2007), p. 181.
13. P. Winkler, G. Steiner, A. Vrtala et al., *Science* **319**, 1374 (2008).
14. J. Dessons, *J. Appl. Meteor.* **37**, 1588 (1998).
15. G. K. Mather, M. J. Dixon, and J. M. deJager, *J. Appl. Meteor.* **35**, 1465 (1996).
16. A. L. Rangno and P. V. Hobbs, *J. Appl. Meteor.* **32**, 1837 (1993).
17. D. Rosenfeld and W. L. Woodley, *J. Appl. Meteor.* **32**, 1848 (1993).
18. P. J. DeMott, *J. Weather Mod.* **20**, 44 (1988).
19. E. W. Holroyd, J. T. McPartland, and A. B. Super, *J. Appl. Meteor.* **27**, 1125 (1988).
20. D. Rosenfeld and W. L. Woodley, *J. Appl. Meteor.* **28**, 1050 (1989).
21. A. B. Super, B. A. Boe, and E. W. Holroyd, *J. Appl. Meteor.* **27**, 1145 (1988).
22. A. B. Super and J. A. Heimbach, *J. Appl. Meteor.* **27**, 1152 (1988).
23. A. B. Super and B. A. Boe, *J. Appl. Meteor.* **27**, 1166 (1988).

24. E. K. Bigg and E. Turton, *J. Appl. Meteor.* **27**, 453 (1988).
25. R. C. Ward, B. C. Hale, and S. Terrazas, *J. Chem. Phys.* **78**, 420 (1983).
26. B. N. Hale and D. J. Dimattio, in *Nucleation and Atmospheric Aerosols*, ed. by M. Kulmala and P. Wagner, Pergamon Press, New York (1966), p. 349.
27. K. Han and B. N. Hale, *Phys. Rev. B* **45**, 29 (1992).
28. B. N. Hale, J. Kiefer, and C. A. Ward, *J. Chem. Phys.* **75**, 1991 (1981).
29. B. N. Hale and J. Kiefer, *J. Chem. Phys.* **73**, 923 (1980).
30. E. L. Zapadinsky and M. Kulmala, *J. Chem. Phys.* **102**, 6858 (1995).
31. J. H. Taylor and B. N. Hale, *Phys. Rev. B* **47**, 9732 (1993).
32. С. В. Шевкунов, *ЖЭТФ* **108**, 1373 (1995).
33. С. В. Шевкунов, *Коллоид. ж.* **67**, 548 (2005).
34. С. В. Шевкунов, *Коллоид. ж.* **67**, 561 (2005).
35. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике*, Наука, Москва (1977).
36. L. V. Woodcock and K. Singer, *Trans. Farad. Soc.* **67**, 12 (1971).
37. S. W. de Leeuw and J. W. Perram, *Physica* **179**, 179 (1981).
38. F. H. Stillinger and A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **60**, 1545 (1974).
39. B. N. Hale and J. Kiefer, *J. Chem. Phys.* **73**, 923 (1980).
40. G. Burley, *Amer. Mineralogist* **48**, 1266 (1963); *J. Phys. Chem. Sol.* **55**, 629 (1964).
41. W. Buhner and R. M. Nicklow, *Phys. Rev.* **17**, 3362 (1978).
42. *Справочник химика*, Химия, Ленинград (1971), с. 404.
43. С. В. Шевкунов, А. А. Марциновский, П. Н. Воронцов-Вельяминов, *ТВГ* **26**, 246 (1988).
44. S. V. Shevkunov, A. A. Martsinovski, and P. N. Vorontsov-Velyaminov, *Mol. Simulations* **5**, 119 (1990).
45. С. В. Шевкунов, *ЖЭТФ* **119**, 485 (2001).
46. S. I. Lukyanov, Z. S. Zidi, and S. V. Shevkunov, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **623**, 221 (2003).
47. S. V. Shevkunov, S. I. Lukyanov, and Cl. Millot, *Chem. Phys.* **310**, 97 (2005).
48. S. V. Shevkunov and A. Vegiri, *Mol. Phys.* **98**(3), 149 (2000).
49. A. Vegiri and S. V. Shevkunov, *J. Chem. Phys.* **113**, 8521 (2000).
50. С. В. Шевкунов, *Коллоид. ж.* **66**, 554, 566 (2004).
51. Ч. Киттель, *Статистическая термодинамика*, Наука, Москва (1977).
52. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
53. *Физические величины*, под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991).