

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

*C. B. Шевкунов**

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

Поступила в редакцию 10 октября 2008 г.

Методом Монте-Карло, на атомарном уровне рассчитаны свободная энергия, энтропия и работа образования зародышей конденсированной фазы размером, превышающим $6 \cdot 10^3$ молекул, из паров воды при температуре 260 К на твердокристаллических частицах йодистого серебра размером до 4 нм. Гамильтониан системы включает в явном виде водородные связи, кулоновские, дисперсионные, обменные и поляризационные взаимодействия. Сложное поведение работы образования определяется пространственными размерами центров нуклеации. С увеличением размеров наночастицы устойчивость зародышей понижается, а вероятность кристаллизации увеличивается. Взаимная поляризация усиливает сцепление зародыша с кристаллической частицей. На достаточно крупных наночастицах зародышеобразование проходит две стадии, характеризующиеся двумя критическими размерами, — рост вдоль поверхности и в нормальном к поверхности направлении. На границе с кристаллом обнаружена спонтанная поляризация микрокапли с образованием доменной структуры. Наблюдаемая в экспериментах зависимость активности аэрозоля от его дисперсности объясняется результатом сложения нескольких встречных факторов, главными из которых являются стабилизирующее и дестабилизирующее действия собственного электрического поля наночастицы.

PACS: 64.60.an, 64.60.De, 64.60.qe

1. ВВЕДЕНИЕ

Стимулирование нуклеации паров воды инжектированием аэрозоля является основным способом воздействий на атмосферные процессы [1–3]. Технологии искусственного инициирования атмосферных осадков представляют инструмент в решении широкого спектра практических задач — от предупреждения градобития до контроля процессов зарождения и развития разрушительных вихревых образований. Коммерческое использование получили локальные воздействия на облачность с целью обеспечения благоприятных условий в местах проведения массовых мероприятий. Имеет широкие перспективы искусственно стимулирование осадков с целью вымывания и локализации радиоактивных и химических аварийных выбросов.

Взаимодействие воды с твердыми микрочастицами является интенсивно развивающимся направлением нанотехнологий. Нуклеация паров воды ис-

пользуется как один из способов манипуляции объектами наноскопических размеров. Образующиеся при конденсации на твердых наночастицах капли могут улавливаться обычными микронными фильтрами для последующего анализа и обработки. Присутствие наночастиц даже в микроскопических дозах может кардинально изменить теплофизические характеристики конденсирующегося пара как в лабораторных условиях, так и в условиях технологического применения в паро-газовых силовых установках, турбинах, авиационных двигателях и т. п.

Способы искусственного воздействия на нуклеацию возможны в силу уникального свойства чистой воды — способности сохранять метастабильное жидкофазное состояние при глубоком охлаждении. Уже в ранних экспериментах [4] после тщательной очистки получены переохлажденные состояния воды при температурах вплоть до -20°C . С уменьшением размеров капель точка замерзания и область переохлажденных состояний смещаются к еще более низким температурам [5–11]. При отрицатель-

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

ных температурах сильно пересыщенный пар является средой, чувствительной к наличию примесей, способствующих кристаллизации. По всей видимости, микрокристалл льда, обладая кристаллографическими направлениями преимущественного роста, представляет гораздо более благоприятные условия для нуклеации, чем жидккая микрокапля. Микропримеси, способствующие льдообразованию, одновременно являются сильными катализаторами конденсации, а эффективность того или иного агента нуклеации при отрицательных температурах определяется не столько его смачиваемостью, сколько его способностью стимулировать кристаллизацию.

Экспериментально установлено, что микрочастицы йодистого серебра ($\beta\text{-AgI}$) являются самым сильным из известных агентов, стимулирующих нуклеацию паров воды при отрицательных температурах Цельсия. При этом макроскопические кристаллы $\beta\text{-AgI}$ не проявляют каких-либо аномальных свойств при контакте с влагой, умеренно смачиваются и в воде не растворяются. Аэрозоль получают сжиганием взвеси йодистого серебра в ацетоне [12, 13]. В пламени горелки происходит сублимация кристаллов, а при резком охлаждении в условиях естественной атмосферы — конденсация паров с образованием микрокристаллов наноскопических размеров, которые служат центрами нуклеации паров воды. Для распыления аэрозоля на больших высотах взвесь йодистого серебра выстреливается из специальных пиропатронов, подвешенных к фюзеляжу самолета [14–16], или пары йодистого серебра инжектируются в атмосферу в струе реактивных газов, как это имеет место в метеорологических комплексах, используемых в борьбе с градобитием [17–19]. Во всех случаях йодистое серебро подвергается интенсивным тепловым воздействиям, сопровождающимся изменениями его фазового состояния. В зависимости от режима обработки, могут образовываться микрокристаллы различной дисперсности. Оптимальная температура возгонки, при которой получается аэрозоль с максимальной льдообразующей активностью, для йодистого серебра составляет 750°C [19]. То, что высокая эффективность аэрозоля сохраняется только при отрицательных температурах [20, 21], свидетельствует о ключевой роли дальнего молекулярного порядка, формирующегося при замерзании зародыша.

Ядра кристаллизации $\beta\text{-AgI}$ размером около 10 нм получаются в самолетных аэрозольных генераторах при сжигании взвеси йодистого серебра в чистом ацетоне [12]. Некоторые примеси за счет формирования ядер кристаллизации для $\beta\text{-AgI}$

приводят к увеличению размеров частиц в 2–3 раза [13]. Согласно наблюдениям [22] и оценкам [23–25], в диапазоне размеров до 10 нм следует ожидать наиболее сильную зависимость коллективных эффектов от величины кристаллических центров нуклеации: при уменьшении их размеров от 30 нм до нескольких нанометров льдообразующие свойства микрокристаллов в парах воды убывают наиболее быстро [13]. Обусловлено ли это падением адсорбционной способности микрокристаллов или способности стимулировать микрокристаллизацию жидкой микрокапли? Связано ли это со сдвигом точки замерзания к низким температурам из-за малых размеров образующейся микрокапли? Тогда, что мешает ей расти? Если ядра размером меньше 10 нм обладают низкой способностью стимулировать микрокристаллизацию, то почему они вызывают интенсивную микрокристаллизацию при введении в объем переохлажденной жидкой капли? Ведь именно этот механизм используется для рассеяния переохлажденного тумана с использованием ядер размером 10 нм и менее [13]. Ответы на эти вопросы требуют детального изучения зависимости адсорбционной способности твердокристаллических наночастиц от их размера в диапазоне до нескольких нанометров, что представляет основной предмет исследования в данной работе. В предыдущих работах [26–36] исследовалось взаимодействие паров воды исключительно с плоскими поверхностями кристалла йодистого серебра, с дефектами и без таковых. За рамками этих публикаций остались эффекты обволакивания, влияние собственного поля кристаллического фрагмента и размерные эффекты. Данная работа является продолжением начатых исследований и призвана заполнить этот пробел.

2. МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Исследуется нуклеация паров воды на кристаллических центрах $\beta\text{-AgI}$ с линейными размерами до 4 нм. Микрокристалл йодистого серебра моделируется как фрагмент, вырезанный из объемного кристалла с ионами, жестко фиксированными в тех же точках, где они находились в макроскопическом образце. Релаксация положения ионов в микрокристалле относительно исходного макроскопического образца не учитывалась. Отсутствует достаточно детальная модель коллективных межионных взаимодействий внутри кристалла, которая позволила бы сделать это с необходимой степенью корректности. Влияние

релаксации рассматривается как эффект более высокого порядка и в данной модели не учитывается. В силу низкой растворимости AgI не учитываются также и эффекты вымывания ионов из кристаллической структуры. Усилия данного этапа исследований сосредоточены на электронейтральных наночастицах компактной формы, близкой к кубической. Зависимости от формы, а также влияние заряженных кристаллических центров нуклеации выходят за рамки этой работы.

Симметрия кристалла $\beta\text{-AgI}$ относится к гексагональной сингонии с пространственной группой $P6_3mc$. Ячейка периодичности $\beta\text{-AgI}$ базоцентрирована и обладает зеркальной плоскостью симметрии. Постоянные решетки при нулевой температуре равны $a = 0.4580$ нм, $c = 0.7494$ нм [37] (см. рис. 1 в [33]). Фактически кристалл $\beta\text{-AgI}$ представляет две гексагональные периодические структуры, состоящие из ионов Ag^+ и ионов I^- , вставленные одна в другую. Ионы серебра смешены относительно ионов йода вдоль оси вращательной симметрии на 0.2810 нм, что меньше, чем половина высоты основной ячейки, $c/2 = 0.3747$ нм, на 0.0937 нм. Поэтому слои положительных ионов серебра и отрицательных ионов йода, параллельные основанию ячейки периодичности, располагаются попарно: расстояние в паре между ближайшими слоями противоположных ионов составляет 0.0937 нм, а расстояние между парами слоев примерно в три раза больше — 0.2810 нм. При скальвании кристалла в плоскости параллельно основанию ячейки периодичности следует ожидать, что прочность связи между слоями на расстоянии 0.2810 нм меньше, чем между слоями на расстоянии 0.0937 нм, и около поверхности скола окажется пара слоев на расстоянии 0.0937 нм, причем на базовой грани будут располагаться ионы одного знака.

При скальвании кристалла параллельно боковым граням ячейки периодичности на поверхности скола оказываются ионы обоих знаков (см. рис. 2 в [33]), и, в отличие от сколов вдоль оснований, признаки гексагональной симметрии на поверхности бокового скола отсутствуют. Ионы одного знака на боковой поверхности располагаются на прямых, параллельных основанию ячейки периодичности: чередуются цепочки ионов разных знаков. Слои, параллельные боковым граням ячейки, располагаются на одинаковых расстояниях 0.1322 нм и отличаются один от другого трансляционными переносами на $a/2$ и $c/2$ вдоль соответствующих ребер ячейки периодичности.

На сколе, параллельном основанию, электриче-

ское поле ионов более однородно, чем на сколе вдоль боковых граней. Численные расчеты показывают [38], что диффузионный барьер для молекул воды на гранях оснований монокристалла составляет 2.5 ккал/моль, а на боковых гранях — 8 ккал/моль. Наибольшая энергия связи молекулы с поверхностью реализуется на боковой грани и составляет 19.9 ккал/моль, при этом потенциальная яма очень узкая. Если адсорбируемые молекулы воды разместить в точках минимумов энергии на поверхности скола, параллельной основаниям ячейки периодичности, образуется мономолекулярный слой с гексагональной симметрией и расположением атомов кислорода, близким к структуре поверхности льда. Однако ориентация связей OH в нем оказывается неблагоприятной для формирования льда Ih.

Метод Монте-Карло позволяет решать статистико-механическую часть задачи принципиально точно, в то время как входные параметры метода — межчастичные потенциалы — получаются в результате приближенных квантовохимических расчетов для некоторого набора относительно устойчивых конфигураций с последующей аппроксимацией функциями, заданными в аналитической форме, или путем восстановления численных значений параметров эмпирических зависимостей из измерений энергии, термических коэффициентов и структурных факторов в объемной фазе [39–43], а также из экспериментальных данных для реакций присоединения в молекулярных кластерах [44–49]. Последнее время в части работ развивается альтернативный подход, в котором предварительная аппроксимация квантовохимических результатов заменяется прямым квантовомеханическим расчетом состояний внешних электронных оболочек и энергий взаимодействий на каждом шаге статистико-механического или молекулярно-динамического моделирования (метод Car-Parrinello [50]). Из-за необходимости многократного повторения таких расчетов, квантовомеханическая часть задачи решается здесь максимально «экономно» — как правило, в приближении теории функционала плотности (DFT) на основе эмпирических функционалов с приближенным учетом обменных и корреляционных эффектов. Неизбежный большой объем расчетов в квантовомеханической части задачи компенсируется в этом подходе сокращением накапливаемой статистики в молекулярно-динамической части. Примерами такого подхода является работа [51], а также [52], в которой численно моделируется взаимодействие молекул воды с поверхностями платины и родия.

В данной работе расчеты выполняются для ан-

самблей относительно большого числа частиц (до 10^3 – 10^4). Требование лаконичной формы представления межмолекулярных взаимодействий имеет в этих условиях критическое значение. Взаимодействие молекул описывается многоцентровым потенциалом *ST2* Рамана и Стиллинжера [39] с явным учетом взаимодействия индуцированных на молекулах диполей с перманентным полем молекул. Энергия взаимодействия молекул с микрокристаллом рассчитывается суммированием взаимодействий каждой молекулы с каждым ионом. Обрезание потенциалов взаимодействий не применялось. Кроме кулоновского, обменного и дисперсионного взаимодействий в явном виде учитывается энергия поляризации молекул в невозмущенном поле микрокристалла и энергия поляризации ионов микрокристалла в невозмущенном поле молекул. Значения параметров взаимодействий установлены такие же, как и в работе [38]. Подробное описание модели с численными значениями всех параметров можно найти в [30, 32–34].

3. МЕТОД РАСЧЕТА

3.1. Работа образования зародыша

Равновесная работа образования из пара с давлением p при температуре T зародыша конденсированной фазы, состоящего из n молекул, рассчитывается как разность энергий Гиббса зародыша $G_{cl}(n, p, T)$ и n молекул пара:

$$\begin{aligned} A(n, p, T) &= G_{cl}(n, p, T) - n\mu(p, T) = \\ &= F_{cl}(n, V_0^{cl}, T) + pV_0^{cl} - n\mu(p, T). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $F_{cl}(n, V_0^{cl}, T)$ — свободная энергия Гельмгольца кластера, V_0^{cl} — объем кластера, $\mu(p, T)$ — химический потенциал молекул пара, для которого применяется формула идеального газа жестких ротаторов:

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

где

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

— результат интегрирования в статистической сумме по импульсам поступательного движения молекул, 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, h — постоянная Планка, Λ — тепловая длина волны де Броиля, σ — параметр вращательной симметрии молекул ($\sigma = 2$ для воды), $m_w = 2.992 \cdot 10^{-26}$ кг — масса, а $I_1 = 1.024 \cdot 10^{-47}$ кг · м², $I_2 = 1.921 \cdot 10^{-47}$ кг · м², $I_3 = 2.947 \cdot 10^{-47}$ кг · м² — главные моменты инерции молекулы воды [53]. Приближение идеального газа используется только для пересчета химического потенциала молекул пара в значение давления пара, использование которого более наглядно при сопоставлении с экспериментом, и не затрагивает зависимости работы образования от размера n зародыша. Работа $A(n, p, T)$ от величин σ , m_w , I_1 , I_2 и I_3 также фактически не зависит, так как эти параметры входят как в $G_{cl}(n, p, T)$, так и в $\mu(p, T)$ и в разности (1) компенсируются.

Если пар достаточно разрежен, т. е. когда приходящийся на одну молекулу пара объем $v_0 = k_B T / p$, превышает объем зародыша (молекулярного кластера) V_0^{cl} , разницей между энергией Гиббса и свободной энергией Гельмгольца кластера,

$$G_{cl}(n, p, T) - F_{cl}(n, V_0^{cl}, T) = pV_0^{cl} \ll p v_0 = k_B T, \quad (3)$$

а также зависимостями $G_{cl}(n, p, T)$ от давления и $F_{cl}(n, V_0^{cl}, T)$ от объема можно пренебречь:

$$G_{cl}(n, p, T) = G_{cl}(n, T), \quad F_{cl}(n, V_0^{cl}, T) = F_{cl}(n, T).$$

В этом случае кроме (1) справедливо также равенство

$$A(n, p, T) = F_{cl}(n, T) - n\mu(p, T). \quad (4)$$

Поскольку разность $G_{cl}(n, T) - F_{cl}(n, T) = npv_0^{cl}$, где $v_0^{cl} = V_0^{cl}/n$ — объем, приходящийся на одну молекулу в кластере, ведет себя линейно по n , замена $G_{cl}(n, T)$ на $F_{cl}(n, T)$ в любом случае не влияет на вторую производную $\partial^2 A(n, p, T) / \partial n^2$, которая определяет термодинамическую устойчивость зародыша. Следует отметить, что разность между $G_{cl}(n, T)$ и $F_{cl}(n, T)$ зависит от определения самого понятия кластера. Если, например, определить кластер как совокупность молекул, заключенных в некотором фиксированном объеме (это простейшее определение кластера, как правило, неявно используется в компьютерных расчетах), то разность между $G_{cl}(n, T)$ и $F_{cl}(n, T)$ для такого кластера не зависит от n , а соотношения (1) и (4) различаются на константу.

3.2. Модифицированный метод биканонического статистического ансамбля

Расчет свободной энергии на молекулярном уровне представляет сложную задачу даже для

методов компьютерного моделирования. Почти все известные методы слишком затратны и позволяют рассчитывать только относительные значения. В данной работе расчет выполнен методом биканонического статистического ансамбля (БСА), разработанным в работах [54–56] и развитым в [26, 33, 48, 57–61]. Метод многократно тестирулся. В частности, в работе [62] получено очень хорошее согласие метода БСА с независимыми расчетами методом термодинамических возмущений.

В своей исходной формулировке метод БСА предназначался для расчетов в системах с небольшими числами частиц, где он оказался наиболее эффективным. Расчет свободной энергии в методе БСА осуществляется последовательными наращиваниями системы внесениями в систему по одной частице, поэтому для ансамблей большого числа частиц осуществить такой алгоритм в его исходной формулировке не представляется возможным. Модифицированный метод БСА позволяет преодолеть эту трудность и продвинуться в расчетах абсолютных значений свободной энергии к системам, содержащим 10^3 – 10^4 частиц и более.

В методе БСА численно генерируется последовательность переходов между двумя классами микростояний с числами молекул n и $n - 1$ с переходными вероятностями большого канонического статистического ансамбля и заданным для каждого значения n химическим потенциалом $\tilde{\mu}(n)$ термостата. Отношение вероятностей найти систему в состояниях с n и $n - 1$ молекулами равно

$$\frac{w(n)}{w(n-1)} = \exp\left(-\frac{\Delta\Psi_{cl}(n, T) - \tilde{\mu}(n)}{k_B T}\right), \quad (5)$$

где $\Delta\Psi_{cl}(n, T) = \Psi_{cl}(n, T) - \Psi_{cl}(n-1, T)$ — изменение $\Psi_{cl}(n, T)$ за счет присоединения n -й молекулы. Функция $\Psi_{cl}(n, T)$ имеет смысл свободной энергии Гельмгольца молекулярного кластера, $\Psi_{cl}(n, T) = F_{cl}(n, T)$, если моделирование проводится в условиях постоянного объема, и энергии Гиббса, $\Psi_{cl}(n, T) = G_{cl}(n, T)$, если моделирование проводится в условиях постоянного давления (изотермо-изобарического ансамбля).

Левая часть уравнения (5) рассчитывается численно методом Монте-Карло, а энергия Гиббса при соединения молекулы из термостата к кластеру получается как

$$\begin{aligned} \Delta G^{th}(n, T, \tilde{\mu}) &= \Delta G_{cl}(n, T) - \tilde{\mu}(n) = \\ &= -k_B T \ln \frac{w(n)}{w(n-1)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Химический потенциал молекул кластера получается из (6) следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_{cl}(n, T) &\equiv \Delta G_{cl}(n, T) = \Delta G^{th}(n, T, \tilde{\mu}) + \tilde{\mu}(n) = \\ &= -k_B T \ln \frac{w(n)}{w(n-1)} + \tilde{\mu}^c(n, T) - \\ &- k_B T \ln \frac{8\pi^2}{\sigma} - k_B T \ln (Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} v_{ref}). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $\tilde{\mu}^c(n, T)$ — трансляционная компонента конфигурационной части $\tilde{\mu}^{conf}(n, T)$ химического потенциала $\tilde{\mu}$ молекул термостата,

$$\tilde{\mu}^{conf}(n, T) \equiv \tilde{\mu}^c(n, T) - k_B T \ln \frac{8\pi^2}{\sigma},$$

а v_{ref} — произвольная константа, имеющая размерность объема и задающая уровень отсчета конфигурационной части химического потенциала.

Величина $\tilde{\mu}^c(n, T)$ является входным параметром генерируемого на компьютере марковского случайного процесса переходов между двумя статистическими ансамблями с числами молекул n и $n - 1$. Существует оптимальное значение $\tilde{\mu}^c(n, T)$, обеспечивающее при расчете в конечных выборках минимальную статистическую погрешность. Оно отвечает равенству $w(n) = w(n-1)$ и определяется численно последовательными итерациями на начальном отрезке марковского процесса отдельно для каждого значения n .

Чтобы получить энергию Гиббса кластера, состоящего из N молекул, необходимо вычислить $\mu_{cl}(n, T)$ для всех значений n в диапазоне от 1 до N и просуммировать:

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

Для этого пришлось бы повторить расчеты методом Монте-Карло N раз, что для больших значений N практически неосуществимо, так как каждый такой расчет требует от десятков минут до десятков часов компьютерного времени. В модифицированном методе БСА расчеты $\Delta G^{th}(n, T, \tilde{\mu})$ методом Монте-Карло выполняются только для некоторого подмножества $n_i^*, i = 1, \dots, K$ всех значений n из интервала $[1, N]$. Количество K и конкретные величины n_i^* назначаются с учетом ожидаемой сложности формы кривой $\mu_{cl}(n, T)$. Как правило, для восстановления ее хода достаточно 20–30 опорных точек n_i^* . Первые 7–10 значений, отвечающие малым размерам, рекомендуется рассчитать без пропусков, $n_i^* = i$, а остальные распределить по показательному

закону: $n_i^* \propto \nu^i + \text{const}$. Такой выбор близок к оптимальному, поскольку расчеты с большими числами частиц наиболее затратны, в то время как кривая $\mu_{cl}(n, T)$ в области больших n гораздо более плавная, чем в области малых.

Из полученных методом Монте-Карло, согласно (6), значений $\Delta G^{th}(n_i^*, T, \tilde{\mu})$ вычисляются значения конфигурационной части химического потенциала молекул кластера,

$$\begin{aligned} \mu_{cl}^{conf}(n_i^*, T) &\equiv \mu_{cl}(n_i^*, T) + k_B T \ln(Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} v_{ref}) = \\ &= \Delta G^{th}(n_i^*, T, \tilde{\mu}) + \tilde{\mu}^{conf}(n_i^*, T), \end{aligned}$$

и интерполируются кубическими сплайнами: каждой паре последовательных значений n_i^* и n_{i+1}^* сопоставляется кубический полином $f_i(x, T, \tilde{\mu})$ как функция x с областью определения $n_i^* \leq x \leq n_{i+1}^*$. По условию аппроксимации кривые $f_i(x, T, \tilde{\mu})$ проходят через все рассчитанные методом Монте-Карло точки,

$$f_i(n_i^*, T, \tilde{\mu}) = \mu_{cl}^{conf}(n_i^*, T),$$

$$f_i(n_{i+1}^*, T, \tilde{\mu}) = \mu_{cl}^{conf}(n_{i+1}^*, T),$$

и непрерывно сшиваются в них, вместе со своими производными,

$$\begin{aligned} f_i(n_{i+1}^*, T, \tilde{\mu}) &= f_{i+1}(n_{i+1}^*, T, \tilde{\mu}), \\ \frac{\partial f_i(x, T, \tilde{\mu})}{\partial x} \Big|_{x=n_{i+1}^*} &= \frac{\partial f_{i+1}(x, T, \tilde{\mu})}{\partial x} \Big|_{x=n_{i+1}^*}. \end{aligned}$$

Химический потенциал молекул кластера для каждого целочисленного значения n , принадлежащего интервалу $[1, N]$, получается из расчетов в опорных точках n_i^* следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_{cl}(n, T) &= f_{k(n)}(n, T, \tilde{\mu}) - \\ &- k_B T \ln(Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} v_{ref}), \quad (8) \end{aligned}$$

а его конфигурационная часть —

$$\mu_{cl}^{conf}(n, T) = f_{k(n)}(n, T, \tilde{\mu}),$$

причем функциональная зависимость $k(n)$ задается условием $n_k^* \leq n \leq n_{k+1}^*$. Энергия Гиббса в опорных точках n_i^* рассчитывается как

$$\begin{aligned} G_{cl}(n_i^*, T) &= \sum_{n=1}^{n_i^*} \mu_{cl}(n, T) = \\ &= \sum_{n=1}^{n_i^*} f_{k(n)}(n, T, \tilde{\mu}) - n_i^* k_B T \ln(Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} v_{ref}), \quad (9) \end{aligned}$$

а ее конфигурационная часть как

$$G_{cl}^{conf}(n_i^*, T) = \sum_{n=1}^{n_i^*} f_{k(n)}(n, T, \tilde{\mu}).$$

Равновесная работа образования кластера из пара под давлением p рассчитывается как

$$\begin{aligned} A(n_i^*, p, T) &= G_{cl}(n_i^*, T) - n_i^* \mu(p, T) = \\ &= \sum_{n=1}^{n_i^*} f_{k(n)}(n, T, \tilde{\mu}) + n_i^* k_B T \ln\left(\frac{8\pi^2}{\sigma} \frac{k_B T}{p v_{ref}}\right). \quad (10) \end{aligned}$$

Условие равновесного размера зародыша, $\partial A(n, p, T)/\partial n = 0$, для сплайна $f_{k(n)}(n, T, \tilde{\mu})$ имеет вид

$$f_{k(n)}(n, T, \tilde{\mu}) = k_B T \ln\left(\frac{\sigma}{8\pi^2} \frac{p v_{ref}}{k_B T}\right). \quad (11)$$

Из соотношения (10) видно, что для заданного n вариации давления не влияют на величину второй производной,

$$\frac{\partial^2 A(n, p, T)}{\partial n^2} = \frac{\partial f_{k(n)}(n, T, \tilde{\mu})}{\partial n}, \quad (12)$$

знак которой определяет устойчивость равновесного зародыша. В точке максимума функции $A(n, p, T)$ левая часть выражения (12) отрицательна, $f_{k(n)}(n, T, \tilde{\mu})$ является убывающей функцией n и, согласно (11), критический размер зародыша уменьшается с ростом давления. Наоборот, термодинамически устойчивый размер зародыша отвечает минимуму работы образования, соответствует растущей функции $f_{k(n)}(n, T, \tilde{\mu})$ и увеличивается с ростом давления.

Параллельно с расчетом свободной энергии (энергии Гиббса) рассчитывается внутренняя энергия зародыша как функция его размера n_i^* :

$$E_{cl}(n_i^*, T) = U_{cl}(n_i^*, T) + \frac{6}{2} n_i^* k_B T.$$

Расчет проводится двумя способами — прямым усреднением энергии взаимодействий для кластера, состоящего из n_i^* молекул, и суммированием значений энергии $\Delta E(n, T) = U_{cl}(n, T) - U_{cl}(n-1, T)$ реакций присоединения молекулы из пара к кластеру. Величины $U_{cl}(n_i^*, T)$ и $U_{cl}(n_i^* - 1, T)$ вычисляются в одном марковском процессе усреднением энергии отдельно по состояниям с n_i^* и n_{i-1}^* молекулами, а $\Delta E(n, T)$ получается интерполированием сплайнами значений $\Delta E(n_i^*, T)$.

Поскольку при расчетах в конечных выборках величина $\Delta E(n_i^*, T)$ является разностью между двумя

близкими флуктуирующими величинами, ее относительная статистическая погрешность с увеличением размеров системы растет как $\sqrt{n_i^*}$, делая расчет таким способом при $n > 10^3$ практически неосуществимым. В модифицированном методе БСА эта проблема решается следующим образом. Расчет $\Delta E(n_i^*, T)$ для $n_i^* > 30$ осуществляется аналитическим дифференцированием квадратичного полинома, полученного аппроксимацией четырех последних рассчитанных значений $U_{cl}(n_k^*, T)$, $k = i-3, \dots, i$. Статистическая погрешность найденной таким образом производной $\Delta E(n, T) = \partial U_{cl}(n, T)/\partial n$ уменьшается с увеличением размера кластера за счет разведения опорных точек при показательном способе их распределения как $(n_i^* - n_{i-1}^*)^{-1} \propto (n_i^*)^{-1}$. С учетом статистической погрешности значений $U_{cl}(n_k^*, T)$ результирующая относительная погрешность $\Delta E(n_i^*, T)$ ведет себя как $(n_i^*)^{-1/2}$, т. е. с ростом размера кластера уменьшается. С ростом размера системы эффективность алгоритма повышается.

Проводится интерполяция кубическими сплайнами $g_{k(n)}(n, T)$ всех найденных значений $\Delta E(n_k^*, T)$, $k = 1, \dots, i$ с последующим суммированием для вычисления внутренней энергии

$$E_{cl}(n_i^*, T) = \sum_{n=1}^{n_i^*} g_{k(n)}(n, T) + \frac{6}{2} n_i^* k_B T \quad (13)$$

и энталпии формирования

$$H_f(n_i^*, T) = \sum_{n=1}^{n_i^*} g_{k(n)}(n, T) - n_i^* k_B T \quad (14)$$

кластера. Энергия реакции присоединения молекулы к кластеру равна $\Delta E(n_i^*, T) = g_{k(n_i^*)}(n_i^*, T)$.

Энтропия кластера рассчитывается через разность внутренней и свободной энергий,

$$S_{cl}(n_i^*, p, T) = [E_{cl}(n_i^*, p, T) - F_{cl}(n_i^*, p, T)]/T,$$

или энталпии и энергии Гиббса,

$$S_{cl}(n_i^*, p, T) = [H_{cl}(n_i^*, p, T) - G_{cl}(n_i^*, p, T)]/T,$$

где энталпия кластера $H_{cl}(n_i^*, p, T) = E_{cl}(n_i^*, T) + pV_0^{cl}$. Энталпия реакции присоединения в условиях с фиксированным значением V_0^{cl} равна $\Delta H(n_i^*, T) = \Delta E(n_i^*, T) - k_B T$, энергия Гиббса присоединения $\Delta G(n_i^*, p, T) = \mu_{cl}(n_i^*, T) - \mu(p, T)$, а энтропия присоединения $\Delta S(n_i^*, p, T) = [\Delta H(n_i^*, T) - \Delta G(n_i^*, p, T)]/T$.

Для численного тестирования модифицированного метода БСА зависимости свободной энергии и

работы образования микрокапель на ионах в диапазоне размеров $1 \leq n \leq 100$ рассчитывались двумя способами — методом БСА в его исходной формулировке и модифицированным методом БСА. В расчетах с 20-ю опорными точками расхождения в полученных значениях свободной энергии реакций присоединения не превышали сотых долей $k_B T$ и находились в пределах статистической погрешности. При увеличении количества опорных точек и объема накапливаемой статистики разница стремилась к нулю. Систематических отклонений не обнаружено.

Для расчета свободной энергии диапазон размеров $n = 10^2-10^4$ частиц представляет наибольшие трудности: такие размеры требуют больших вычислительных затрат в расчетах на атомарном уровне, но не достаточны для применения приближений теории сплошных сред. Предварительные расчеты показали, что модифицированный метод БСА позволяет продвинуться в расчетах абсолютных значений свободной энергии на атомарном уровне до размеров в 10^4 частиц, т. е. вплотную приблизиться к границе применимости капиллярного приближения. Алгоритм в своей реализации не требует принятия промежуточных решений и поэтому поддается автоматизации. При расчете свободной энергии микрокапли размером в 10^3 молекул применение модифицированного метода сокращает затраты компьютерного времени примерно в сто раз.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Вырезанный параллельно базовым граням электронейтральный фрагмент кристалла β -AgI содержит на поверхности одного из своих оснований слой положительных ионов серебра, а на противоположном слой отрицательных ионов йода. Поле такого образования подобно полю плоского заряженного конденсатора. Электрическое поле электронейтральной кристаллической наночастицы произвольной формы представляет собой комбинацию относительно дальнодействующей дипольной составляющей и сильнонеоднородного поля высших мультипольей, действие которого ограничено областью, непосредственно прилегающей к поверхности, а его конфигурация определяется расположением ионов в наночастице. Поле дальнодействующей составляющей обусловлено конечными размерами наночастицы, и с увеличением размеров эта составляющая ослабевает. На контакте с поверхностью базовых граней пре-

валирует сильнонеоднородное поле высших мультиполей. Это поле навязывает адсорбированной фазе молекулярный порядок, обусловленный расположением ионов в кристалле $\beta\text{-AgI}$.

С одной стороны, дальнодействующая составляющая поля наночастицы оказывает деструктивное действие на формирующийся у базовой грани молекулярный порядок и этим препятствует микрокристаллизации. С другой стороны, за счет, главным образом, дальнодействующей составляющей молекулы пара втягиваются в микрокаплю. Следует ожидать, что способность стимулировать микрокристаллизацию при контакте с жидкой микрокаплей с увеличением размеров наночастиц усиливается, однако из-за нивелирования дальнодействующей составляющей способность удерживать микрокаплю от испарения у базовых граней для слишком крупных кристаллов ослабевает. Наличие этих встречных тенденций при варьировании размеров наночастиц должно привести к существованию оптимального размера ядер нуклеации и объясняет отсутствие у макроскопического кристалла $\beta\text{-AgI}$ аномально высокой льдообразующей способности, которую он обретает только в форме аэрозоля. Результаты компьютерного моделирования подтверждают эту гипотезу.

4.1. Форма зародыша

Образы, представленные на рис. 1–4, являются «слепком» молекулярных конфигураций, извлеченных из памяти компьютера, и построены в автоматическом режиме с помощью специального интерфейса, который передает таблицы с координатами частиц в программу, рисующую данные образы в формате графического файла. Изображенные конфигурации отобраны из последовательностей, получаемых в процессе случайного блуждания в конфигурационном пространстве системы с равновесной гиббсовской функцией распределения.

На начальном этапе образования зародыша (рис. 1a–g) молекулы воды формируют обволакивающий мономолекулярный слой. Однако различные грани наночастицы неодинаково благоприятны для адсорбции. Адсорбция начинается не на базовой грани, где гексагональная симметрия расположения ионов наиболее близка к структуре льда I_h , а на боковых гранях (рис. 1a), причем боковые грани различаются по своей адсорбционной способности, а захваченные из пара молекулы формируют там не замкнутые циклы, как в случае адсорбции на базовых гранях монокристалла [29], а цепочки, вытянутые вдоль силовых линий поля (рис. 1b, e).

Растущая микрокапля представляет собой связное образование, имеет контрастные границы (рис. 1d), а ее форма тяготеет к сферической, что свидетельствует о положительном поверхностном напряжении на границе с паром уже на самой ранней стадии формирования. На боковых гранях дипольные моменты молекул направлены преимущественно в сторону, противоположную дипольному моменту наночастицы (рис. 1e). На контакте с базовыми гранями поляризация в первом мономолекулярном слое слабая, однако с ростом микрокапли поляризация около базовых граней нарастает. В микрокапле размером, сравнимым с размером нанокристалла, наблюдается поляризация как около боковых (рис. 1e), так и базовых (рис. 1жc) граней, причем около базовых граней дипольные моменты молекул направлены преимущественно в ту же сторону, что и дипольный момент наночастицы, а около боковых граней — в противоположную сторону. На базовой грани, в поверхностном слое которой расположены ионы йода, зародыш поляризован несколько сильнее, чем на противоположной грани.

Структура мономолекулярного слоя, образующегося на поверхности наночастицы на начальной стадии нуклеации, качественно отличается от структуры мономолекулярной пленки, формирующейся на макроскопической подложке. В работах [26, 31, 36] получено, что на бесконечной поверхности, образованной сколом параллельно базовой грани монокристалла $\beta\text{-AgI}$, при температурах около точки замерзания на начальном этапе в парах воды формируется мономолекулярная пленка с выраженной гексагональной структурой. Молекулы воды удерживаются в естественных ячейках между отрицательными ионами йода первого кристаллографического слоя над положительными ионами серебра второго слоя. Молекулы образуют сеть водородных связей, обеспечивающую целостность пленки. Мономолекулярная пленка образуется уже в парах воды экстремально низкой плотности: при температуре 260 К достаточное для формирования пленки давление пара составляет 20–30 Па, что соответствует относительной влажности 10–15 %. В естественных условиях при конденсации на поверхности монокристалла приходится иметь дело не с кристаллической поверхностью как таковой, а со взаимодействием между парами воды и мономолекулярной пленкой.

Пленка достаточно прочная. Взаимодействие между молекулами примерно в два раза сильнее, чем с поверхностью подложки, и составляет $-17.4k_BT$. Сначала образуются пятна такой пленки, которые растут, сливаются и покрывают всю

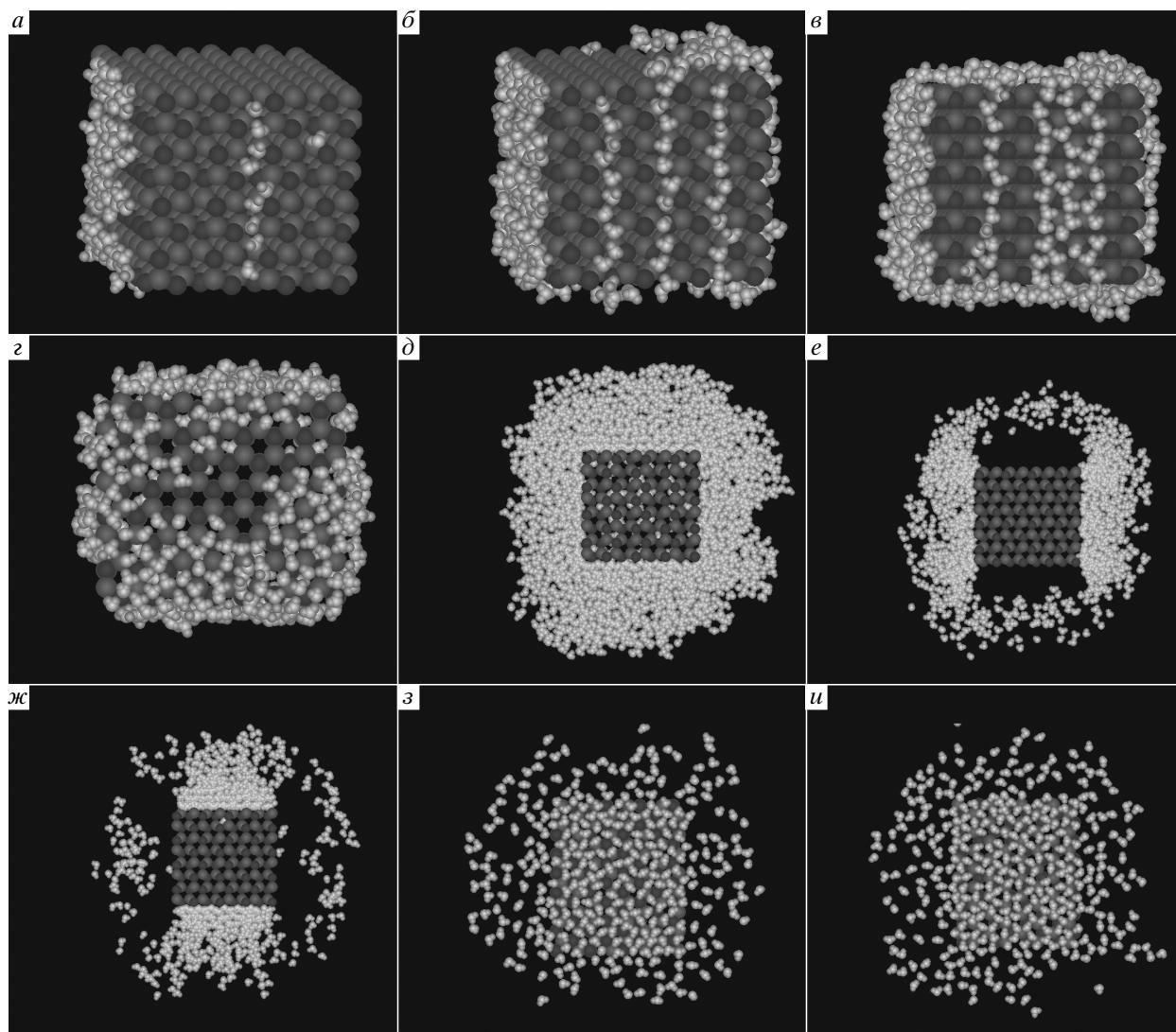


Рис. 1. Рост зародыша конденсированной фазы из паров воды при 260 К на наночастице β -AgI кубической формы размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов. Показаны стадии, отвечающие различным количествам молекул: *a* — 83; *b* — 307; *б*, *г* — 532; *д*—*и* — 6729; *а*—*в*, *д*—*ж* — вид со стороны боковых граней кристалла; *г*, *з*, *и* — вид со стороны базовых граней с ионами йода (*г*,*и*) и ионами серебра (*з*) в поверхностном слое; *д* — срез вдоль плоскости, проходящей через центр наночастицы; *е* — показаны только молекулы, дипольные моменты которых направлены под углами менее 60° к оси вращательной симметрии и лежащие в слое глубиной, равной толщине наночастицы; *ж* — то же для углов более 120° ; *з*, *и* — показаны только молекулы, лежащие в слое толщиной 0.2 нм на контакте с базовыми гранями

поверхность подложки. Рост пленки сопровождается преодолением небольшого барьера свободной энергии, связанного с поверхностным натяжением на краях пятен [26, 36]. Наличие этого барьера делает равновесие пленки с паром термодинамически неустойчивым. Точка наибольшей неустойчивости отвечает покрытию примерно половины поверхности подложки. Следующие молекулярные слои растут только после заполнения мономолекулярной

пленкой всей поверхности. Состояние полного заполнения поверхности пленкой соответствует локальному минимуму работы образования и устойчивому равновесию с паром соответствующего давления. Образование следующего слоя опять сопровождается преодолением небольшого барьера, однако более низкого, чем предыдущий, — формируется система локальных минимумов и максимумов, отражающая слоистую структуру

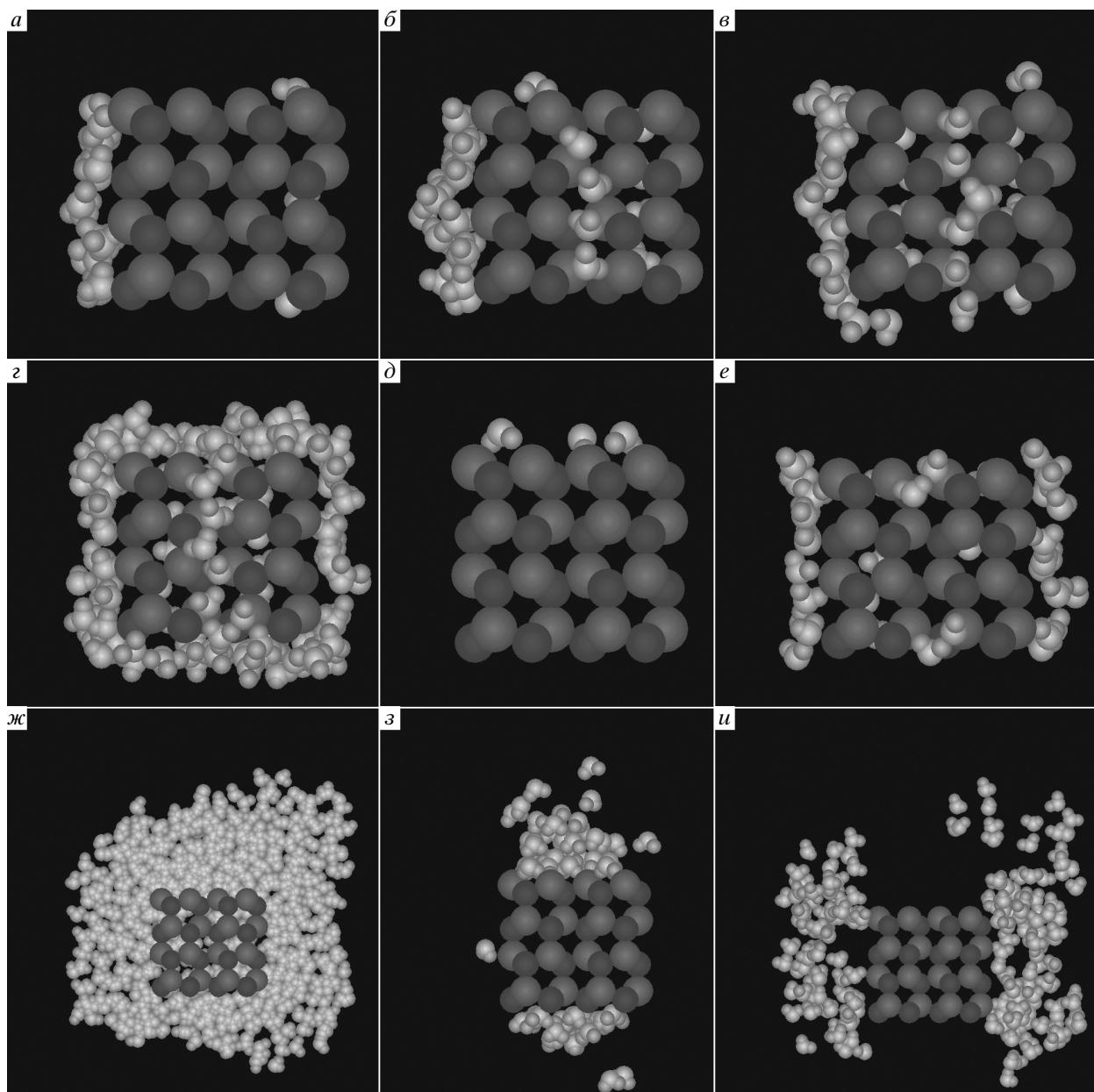


Рис. 2. Начальные стадии роста зародыша конденсированной фазы при 260 К на наночастице β -AgI размером $4 \times 4 \times 4$ пар ионов. Представлены конфигурации с различными количествами молекул воды: *а* — 21; *б* — 32; *в* — 40; *г* — 138; *д* — 138, показаны только молекулы с дипольными моментами, направленными под углами более 150° к оси вращательной симметрии кристаллической ячейки наночастицы; *е* — то же для углов менее 30° ; *жс* — 1224, срез микрокапли плоскостью, проходящей через центр наночастицы; *з* — 1224, показаны только молекулы с дипольными моментами, направленными под углами более 150° к оси вращательной симметрии кристаллической ячейки; *и* — то же для углов, меньше 60° . Вид со стороны боковой грани кристаллической ячейки наночастицы

пленки. Осцилляции работы образования затухают с ростом толщины пленки, а слоистая структура с увеличением расстояния от поверхности подложки нивелируется. Зависимость свободной энергии в минимумах от толщины пленки имеет форму

вогнутой кривой, а работа образования при надлежащей плотности паров воды имеет минимум, положение которого зависит от давления пара. Поэтому молекулярный слой, образующийся на начальной стадии конденсации, термодинамически

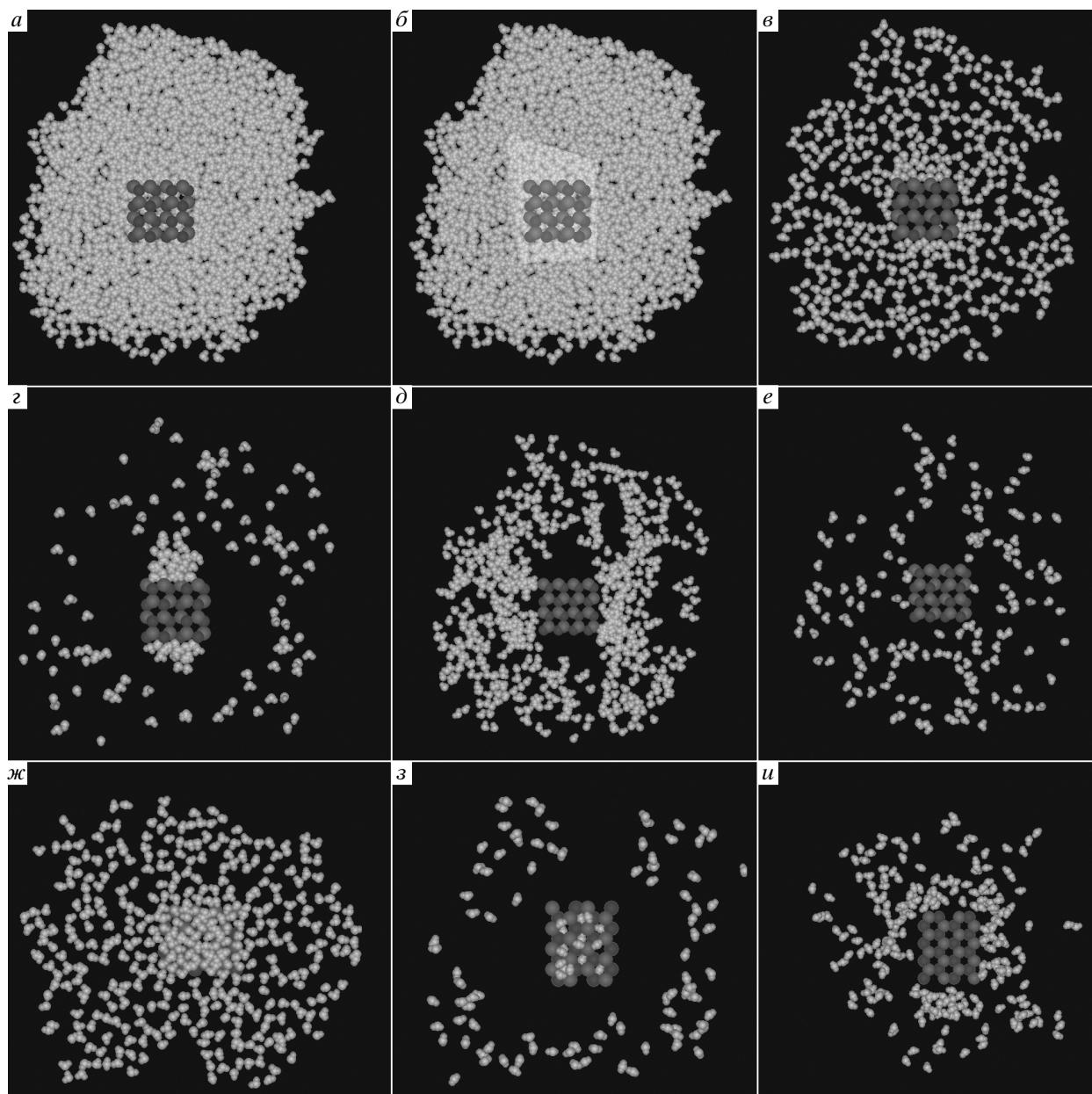


Рис. 3. Микрокапля, состоящая из 6729 молекул воды и образовавшаяся из пара при температуре 260 К на электронейтральной твердокристаллической наночастице $\beta\text{-AgI}$ размером $4 \times 4 \times 4$ пар ионов: *а* — срез микрокапли, проходящий через центр наночастицы перпендикулярно базовой грани; *б* — то же с обозначенной светлым тоном областью зарождения упорядоченной фазы; *в* — показаны только молекулы, принадлежащие слою толщиной 0.3 нм, пересекающему центр наночастицы; *г* — показаны только молекулы в слое толщиной 1.6 нм с дипольными моментами, направленными под углами более 150° к оси вращательной симметрии кристаллической ячейки; *д* — то же для углов менее 60° ; *е* — то же для углов из интервала от 85° до 95° ; *жс* — вид со стороны базовой грани, показаны только молекулы, принадлежащие слою толщиной 0.4 нм, находящемуся в контакте с базовой гранью; *з* — в том же ракурсе показаны только молекулы, принадлежащие слою толщиной 1.6 нм, параллельному базовым граням наночастицы, с дипольными моментами, ориентированными под углами более 150° к оси симметрии ячейки; *и* — то же для углов менее 30°

неустойчив по отношению к росту вдоль поверхности подложки и устойчив по отношению к росту в перпендикулярном направлении. С наращиванием давления пара толщина пленки увеличивается, а локально устойчивым является состояние полного заполнения очередного слоя.

На рис. 1 z, u показаны молекулы, находящиеся в узком слое на контакте с базовыми гранями наночастицы. В структуре контактного слоя не обнаруживается геометрически правильного, повторяющегося гексагональную структуру кристалла расположения молекул, характерного для макроскопической подложки. Взаимодействие с ионами нанокристалла почти в два раза сильнее, чем с поверхностью макроскопической подложки и составляет примерно $-16k_BT$, однако оно обеспечено в основном за счет дальнодействующей (дипольной) компоненты электрического поля наночастицы и не воспроизводит детали ее кристаллической структуры. Таким образом, молекулы связаны с наночастицей значительно сильнее, чем с поверхностью макроскопической подложки, однако характерная гексагональная структура, близкая к кристаллической решетке льда, здесь оказывается разрушенной. Следует ожидать, что с уменьшением размеров нанокристаллов связывание молекул пара в микрокаплю усиливается, однако ее кристаллизация затрудняется.

Наблюдаемые закономерности сохраняются и для наночастиц меньшего размера. Адсорбция начинается на боковых гранях (рис. 2 $a-e$), где формируются цепочки молекул, спускающиеся от верхней к нижней базовой грани (рис. 2 g). На базовой и боковых гранях зародыш поляризован во взаимно противоположных направлениях (рис. 2 d, e). Микрокапля имеет четкие границы (рис. 2 χc) и остается сильно поляризованной на расстояниях порядка размеров нанокристалла (рис. 2 z, u).

С ростом микрокапли (рис. 3) можно обнаружить тенденцию расслоения на две составляющие — более плотную в области, прилегающей к поверхности наночастицы (в основном около базовых граней), и менее плотную, заполняющую оставшийся объем (рис. 3 v, jc). Структура плотной составляющей формируется в поле на контакте с наночастицей, в то время как менее плотная компонента удерживается дальнодействующей (дипольной) компонентой ее электрического поля. На фоне флюктуаций можно различить тенденцию к микроструктурированию плотной составляющей и образованию на границе между двумя составляющими следов структурных разрывов, напоминающих микротрешины (рис. 3 a, b). Плотная составляющая в целом поляри-

зована в ту же сторону, что и наночастица, а менее плотная — в противоположную сторону (рис. 3 $z-e$). Совпадение направлений поляризации более плотной составляющей во всем объеме и около базовых граней свидетельствует в пользу ведущей роли последних в формировании молекулярного порядка в плотном ядре зародыша. Такой порядок тяготеет к гексагональной симметрии и близок к структуре льда Ih. Поляризация в менее плотной компоненте пространственно неоднородна. Дипольные моменты большей части молекул ориентированы против направления поляризации наночастицы; такие молекулы расположены ближе к ней (рис. 3 u). Одновременно на периферии микрокапли находится часть молекул, ориентированных в противоположную сторону (рис. 3 z). По мере удаления от наночастицы наблюдаются изменения направления локальной поляризации, отражающие слоистую структуру микрокапли.

Поскольку расположение ионов на базовых гранях наночастицы близко к структуре льда Ih, эта область является наиболее вероятным местом зарождения кристаллической фазы. Менее плотная компонента обволакивает более плотное ядро и фактически представляет для зародыша кристаллической фазы, формирующуюся на контакте с поверхностью наночастицы, квазижидкую микросреду. На начальной стадии зародыш льда получает материал для своего роста не непосредственно из пара, а из обволакивающей его микрокапли.

4.2. Спонтанная поляризация на контакте с поверхностью

Главным различием в условиях на поверхности малых и крупных центров нуклеации является ослабление и в макроскопическом пределе полное отсутствие дальнодействующей компоненты электрического поля на базовых гранях крупных кристаллических фрагментов. В наночастицах малых размеров эта компонента оказывает на молекулы ближайших к поверхности слоев сильное ориентирующее действие в направлении, перпендикулярном поверхности, навязывая ориентационный порядок, отличный от оптимального для кристаллической решетки льда. Компьютерное моделирование показывает, что хотя на неограниченной кристаллической поверхности дальнодействующая компонента электрического поля отсутствует, поляризация зародыша на контакте не исчезает, но меняет свой характер — уже первый поверхностный слой структурируется в домены, поляризованные во взаимно противо-

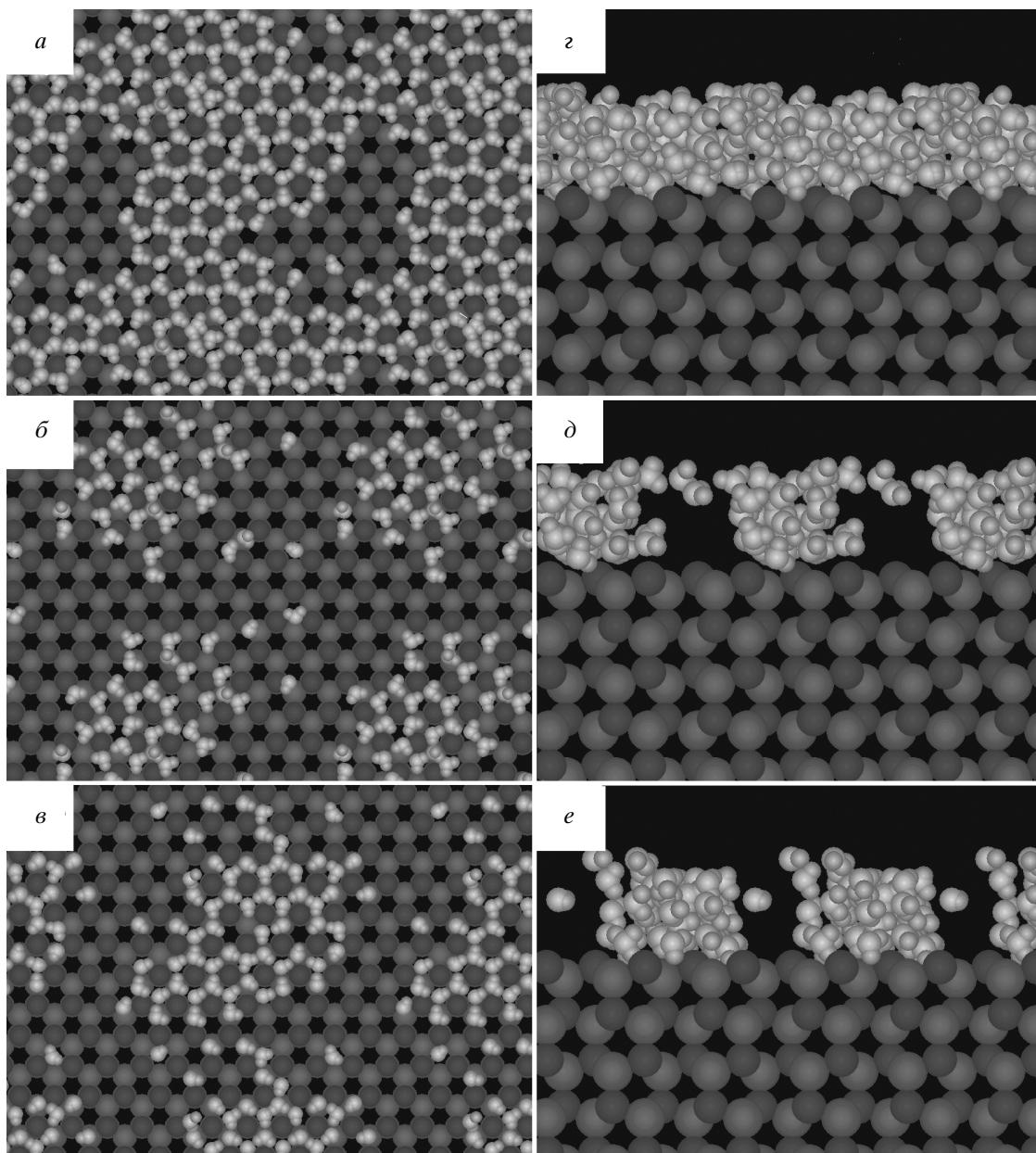


Рис. 4. Адсорбция молекул пара при 260 К на неограниченной подложке, полученной сколом вдоль базовой грани монокристалла β -AgI, в системе с периодическими граничными условиями: *a–e* — стадия формирования мономолекулярной пленки; *г–е* — рост следующих слоев (срез перпендикулярно плоскости подложки); *a, г* — показаны все молекулы; *б, д* — только молекулы с дипольными моментами, ориентированными в сторону от поверхности подложки; *в, е* — в противоположную сторону

положных направлениях вдоль нормали к подложке (рис. 4*a–e*). Области спонтанной поляризации имеют неправильную форму, но достаточно компактны. Распад на поляризованные домены продолжается и при увеличении толщины адсорбированной пленки, по крайней мере в нескольких ближайших

к поверхности слоях (рис. 4*г–е*). Очевидно, как и в случае поляризации в поле центров малых размеров, спонтанная поляризация на поверхности крупных кристаллических фрагментов представляет дополнительные препятствия для формирования зародыша льда, хотя и менее жесткие. В то же время

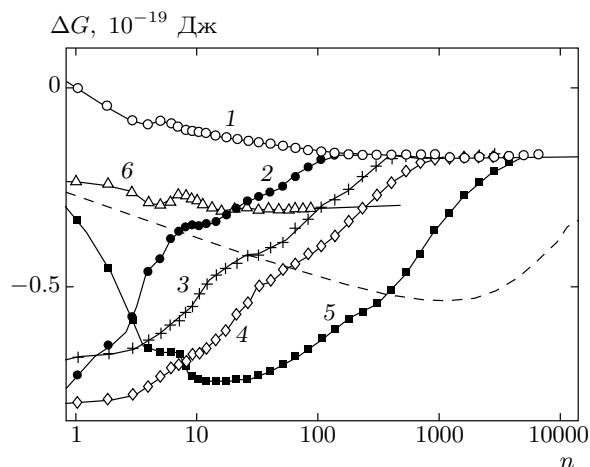


Рис. 5. Энергия Гиббса присоединения молекул воды к зародышам конденсированной фазы, приведенная к стандартному давлению пара в 1 атм при 260 К: 1 — гомогенная микрокапля; 2–5 — зародыши, растущие на микрофрагментах кристалла β -AgI конечных размеров (2 — $2 \times 2 \times 2$, 3 — $3 \times 3 \times 3$, 4 — $4 \times 4 \times 4$, 5 — $8 \times 8 \times 8$ пар ионов); 6 — молекулярная пленка на плоской бесконечной подложке, полученной срезом параллельно базовой грани монокристалла; штриховая линия — предположительное положение кривой для зародыша, растущего на относительно крупном (десятки нанометров) кристаллическом микрофрагменте

сцепление с подложкой за счет эффекта спонтанной поляризации усиливается.

Сходство доменной структуры поляризации с доменной структурой спонтанной намагниченности в ферромагнетиках следует признать только чисто внешним, так как в случае молекул воды нет сил, аналогичных обменным в ферромагнитных средах, обеспечивающим энергетическую выгодность образования доменов с ориентированными спинами. Образование доменной структуры на контакте с подложкой является результатом относительно сильной поляризуемости последней, обеспеченной относительно высокими значениями коэффициента поляризации ионов хлора. Из-за нелинейной (квадратичной) зависимости энергии поляризации от напряженности электрического поля коллективная поляризация молекулами приповерхностных областей подложки энергетически более выгодна. Это заставляет дипольные моменты соседних молекул ориентироваться в одну сторону. В то же время размер областей спонтанной поляризации ограничен энтропийной невыгодностью их роста. Рост доменов означает переход в более упорядоченное состояние и по-

нижение энтропии. Поэтому при увеличении температуры следует ожидать уменьшения размеров доменов вплоть до их полного разрушения — аналогично явлениям в точке Кюри в случае ферромагнетиков. Детализация механизмов, лежащих в основе этого явления, требует отдельного исследования.

4.3. Свободная энергия

Каждая из кривых зависимости энергии Гиббса (свободной энергии) присоединения молекул пара к зародышу, растущему на наночастице (кривые 2–5 на рис. 5), имеет две ветви. Первая ветвь отвечает начальной стадии роста и отклоняется вниз от соответствующей кривой гомогенной микрокапли (кривой 1), а вторая совпадает с ней. Низкие значения энергии Гиббса на первой ветви обусловлены втягиванием молекул в сильное электрическое поле наночастицы, в то время как на второй ветви реализуются условия роста, как в гомогенной микрокапле. Выход на режим насыщения в экранировании поля наночастицы обволакивающей ее микрокаплей происходит при достижении последней некоторого характерного размера и сопровождается резким уменьшением дипольного момента системы в целом (рис. 6).

Резкий характер перехода от одного режима нуклеации к другому обусловлен взаимной поляризацией наночастицы и микрокапли, которая усиливается с ростом размеров последней. Наночастица и микрокапля поляризованы во взаимно противоположных направлениях. Естественная поляризация твердой наночастицы, обусловленная ее кристаллической структурой и конечными размерами, является причиной возникновения электрического поля, которое индуцирует в микрокапле поляризацию, направление которой противоположно направлению поляризации нанокристалла. Реактивное поле микрокапли усиливает поляризацию нанокристалла и эффект в целом. Наращивание размера микрокапли приводит к увеличению ее поляризуемости и усилиению эффекта до тех пор, пока пространственные размеры микрокапли не превысят радиуса экранирования электрического поля наночастицы. Это происходит, когда количество молекул в микрокапле достигает определенного значения n_r . Величина n_r зависит от размера наночастицы, на которой происходит формирование зародыша. Для более крупных центров нуклеации значение n_r больше. В частности, на рис. 6а выход на насыщение для нанокристалла размером $4 \times 4 \times 4$ пар ионов происходит в микрокапле размером примерно 10^3 молекул, в то время как на рис. 6б для нанокристалла размером

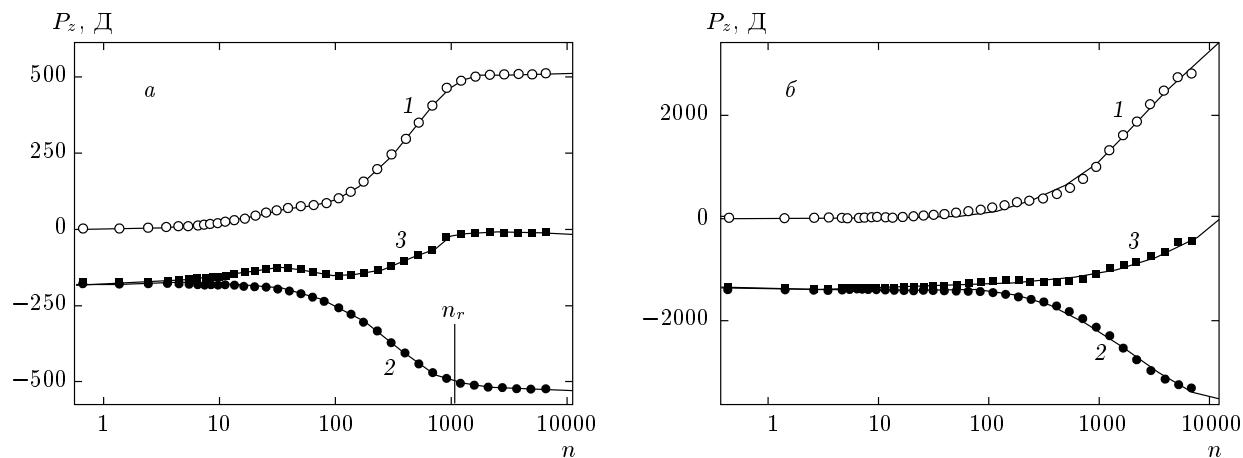


Рис. 6. Компоненты дипольных моментов (в дебаях), параллельные оси вращательной симметрии кристаллической ячейки $\beta\text{-AgI}$, для зародышей конденсированной фазы, растущих при 260 К на наночастицах йодистого серебра размером $4 \times 4 \times 4$ (а) и $8 \times 8 \times 8$ (б) пар ионов: 1 — молекулы воды; 2 — наночастица; 3 — суммарный дипольный момент

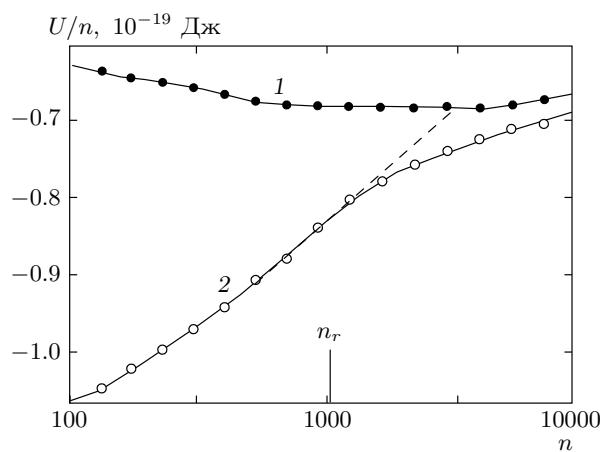


Рис. 7. Энергия взаимодействий в расчете на одну молекулу при 260 К: 1 — в гомогенной микрокапле; 2 — в микрокапле, формирующемся на наночастице йодистого серебра размером $4 \times 4 \times 4$ пар ионов

$8 \times 8 \times 8$ пар ионов граница режима насыщения (при мерно 10^4 молекул) почти совпадает с правой границей графика, так что в интервале представленных на этом графике размеров можно видеть только прилегающую к насыщению область.

Две ветви, отвечающие различным режимам роста микрокапли, обнаруживаются и на зависимости внутренней энергии (рис. 7): при $n < n_r$ удельная энергия меняется быстрее, так как присоединяющиеся к микрокапле молекулы взаимодействуют здесь не только с микрокаплей, но еще и с электрическим

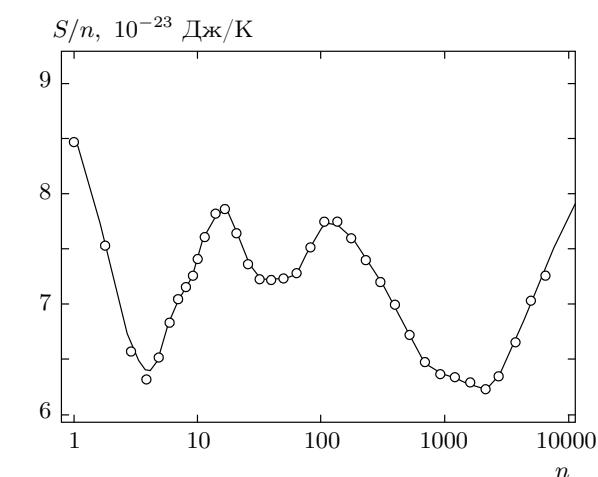


Рис. 8. Энтропия в расчете на одну молекулу зародыша конденсированной фазы, растущего при 260 К на наночастице $\beta\text{-AgI}$ размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов

полем наночастицы. При $n > n_r$ поле наночастицы сильно экранировано и кривая зависимости от размера становится более пологой.

Удельная энтропия зародыша (рис. 8) немонотонно зависит от размера, что связано с образованием цепочек молекул, с последовательным заполнением различных граней наночастицы и со слоистой структурой микрокапли в целом. Колебания энтропии в расчете на одну молекулу порядка k_B . Этого не достаточно, чтобы существенно повлиять на

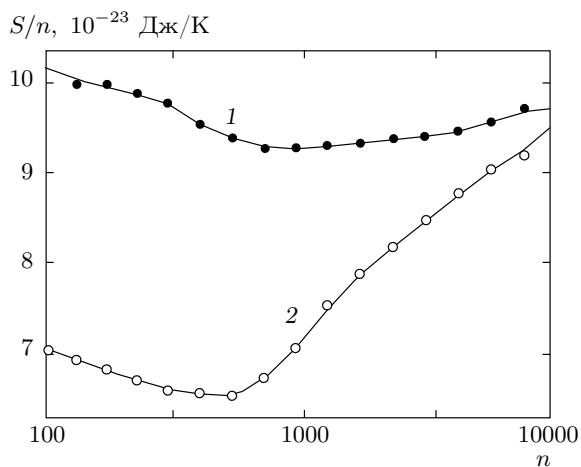


Рис. 9. Энтропия в расчете на одну молекулу при 260 К: 1 — в гомогенной микрокапле; 2 — в микрокапле, формирующейся на наночастице йодистого серебра размером $4 \times 4 \times 4$ пар ионов

скорость нуклеации, но в то же время это указывает на выраженную неоднородную структуру зародыша. Низкие по сравнению с гомогенной микрокаплей значения удельной энтропии зародыша на рис. 9 отражают выраженную тенденцию к молекулярному упорядочению. Понижение энтропии нельзя объяснить поляризующим действием электрического поля наночастицы, так как, согласно результатам работ [63, 64], поляризация водных систем в сильных однородных электрических полях при низких температурах является переходом не в более, а в менее упорядоченное состояние и сопровождается не понижением, а повышением энтропии. Сильно поляризованные состояния оказываются менее упорядоченным из-за разрушения сети водородных связей. Относительно низкая энтропия зародыша в присутствии нанокристалла йодистого серебра и ее подъем с увеличением размеров к характерным для гомогенной микрокапли значениям на рис. 9 свидетельствуют о повышенной степени молекулярного упорядочения в центральной области зародыша. Очевидно, на контакте с базовыми гранями наночастицы реализуются наиболее благоприятные условия для микрокристаллизации.

В природе переход вода–лед обнаруживается по резкому изменению кинетических характеристик, таких как вязкость, сдвиговая упругость, коэффициент диффузии и др., расчет которых в малых молекулярных системах наталкивается на трудности принципиального характера. В то же время прямая идентификация замерзания по поведению равновес-

ных микроструктурных характеристик представляет в компьютерном эксперименте нетривиальную задачу [7, 10, 63, 64]. Ограничимся только приведенными здесь вытекающими из поведения энтропии косвенными свидетельствами стимулирования льдообразования.

4.4. Работа образования

Давление насыщенного пара при температуре 260 К составляет около 200 Па. Кривые, изображенные на рис. 10а, отвечают пересыщенному, а на рис. 10б — ненасыщенному пару. Равновесная работа образования гомогенной микрокапли представляет собой выпуклую кривую (рис. 10б, кривая 1), что указывает на неустойчивое равновесие с паром. Эта кривая выглядит вогнутой на рис. 10а только из-за логарифмической шкалы, в которой она изображена. В линейной шкале кривая остается выпуклой, а гомогенная микрокапля — неустойчивой в парах любого давления. Картина меняется качественно для микрокапель, формирующихся на твердокристаллических наночастицах — кривые работы образования становятся вогнутыми (рис. 10, кривые 2–5), а микрокапли термодинамически устойчивы. Глубина минимума, отвечающего устойчивому размеру, в исследованном диапазоне размеров достигает $(10^3\text{--}10^4)k_BT$.

Работа образования значительно понижается, а скорость образования и устойчивость зародышей резко увеличиваются при увеличении линейных размеров наночастицы в два раза — от $4 \times 4 \times 4$ до $8 \times 8 \times 8$ пар ионов (кривые 4 и 5 на рис. 10). Поскольку электрическое поле более крупной наночастицы слабее, уменьшение работы образования на более крупном центре нельзя объяснить более прочным сцеплением каждой отдельной молекулы с наночастицей. Компьютерное моделирование дает для средней энергии взаимодействия изолированной молекулы на поверхности наночастицы размером $4 \times 4 \times 4$ пар ионов величину $-31k_BT$, в то время как на поверхности наночастицы размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов — величину $-18k_BT$.

Сравнение энергий Гиббса присоединения первой молекулы на рис. 5 (начала кривых 4 и 5) показывает, что работа присоединения первой молекулы к менее крупной наночастице тоже значительно ниже. Ситуация меняется кардинально в области размеров, больше десяти молекул: на кривой 5 (рис. 5) образуется глубокий минимум, и энергия Гиббса присоединения к более крупной наночастице становится существенно ниже. Понижение энер-

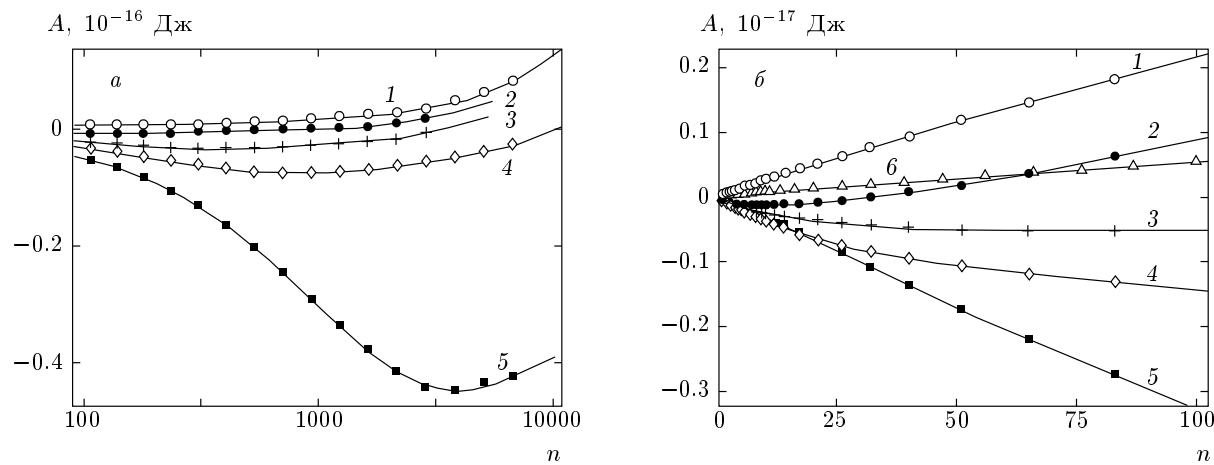


Рис. 10. Равновесная работа образования зародыша конденсированной фазы из пара при температуре 260 К и давлениях 624 Па (*а*) и 4.9 Па, на начальном участке зародышеобразования (*б*): 1 — зародышеобразование в отсутствие центров нуклеации; 2–5 — на наночастицах кристалла β -AgI размером $2 \times 2 \times 2$ (2), $3 \times 3 \times 3$ (3), $4 \times 4 \times 4$ (4), $8 \times 8 \times 8$ (5) пар ионов; 6 — на подложке бесконечных размеров на срезе параллельно базовой грани элементарной кристаллической ячейки

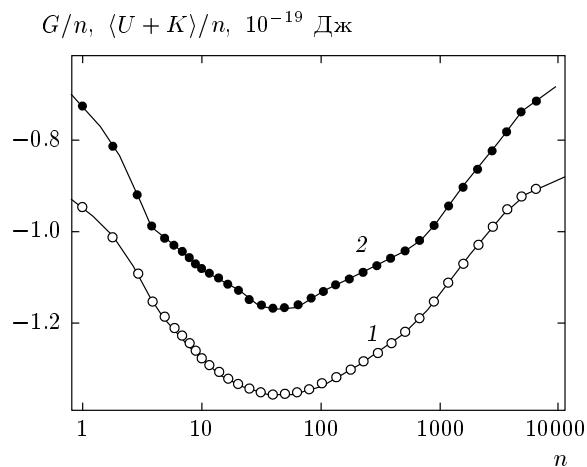


Рис. 11. Энергия Гиббса (1) и внутренняя энергия (2) в расчете на одну молекулу зародыша конденсированной фазы, растущего при 260 К на наночастице йодистого серебра размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов

гии Гиббса обусловлено здесь коллективными эффектами взаимодействия молекулярных кластеров с поверхностью. Ослабленное электрическое поле более крупной наночастицы оказывает меньшее разрушительное действие на формирующуюся сеть водородных связей между молекулами, что приводит к понижению энергии системы в целом. Это энергетический, а не энтропийный эффект, о чем свидетельствует минимум на зависимости удельной внут-

тренней энергии на рис. 11. Внутренняя энергия рассчитывалась как сумма канонического среднего энергии взаимодействия $\langle U \rangle$ и кинетической энергии $\langle K \rangle = 6nk_B T/2$. Подъем кривой энергии после прохождения минимума (при $n > 10^2$) связан с заполнением первого мономолекулярного слоя на боковых гранях наночастицы, где адсорбция энергетически наиболее выгодна. Энергетически выгодное состояние не обязательно совпадает с наиболее устойчивым. Устойчивость зависит не от значения удельной энергии в данном состоянии, а от формы кривой работы образования. Анализ устойчивости (см. ниже) показывает, что потенциально наиболее устойчивыми являются на порядок более крупные ($n \sim 10^3$) зародыши. Сцепление на контакте с поверхностью более сильное в случае более крупной ($8 \times 8 \times 8$ пар ионов) наночастицы. Для слишком крупных наночастиц сцепление с подложкой ослабевает. Это видно из положения кривой 6 на рис. 5, рассчитанной для предельного случая подложки бесконечных размеров. Очевидно, что существует оптимальный размер, обеспечивающий наиболее сильное сцепление с поверхностью. Из полученных данных оптимальный, с точки зрения сцепления, размер наночастицы оценивается в 10–20 нм.

4.5. Термодинамическая устойчивость

Согласно работам [65, 66], в области малых размеров кривая работы образования микрокапель, формирующихся на ионах и, по всей видимости, наnano-

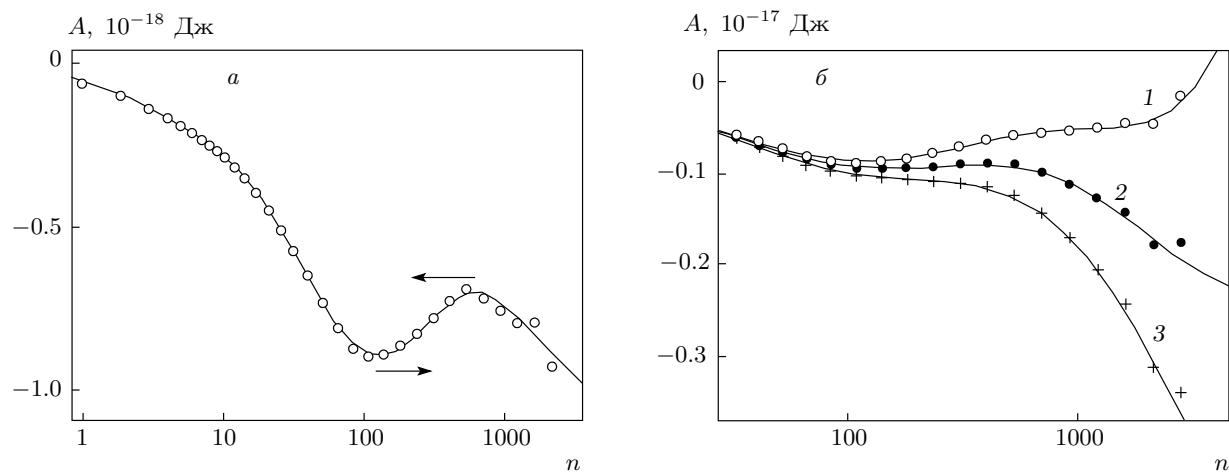


Рис. 12. Равновесная работа образования зародыша конденсированной фазы на наночастице β -AgI размером $2 \times 2 \times 2$ пар ионов при 260 К из паров воды различного давления: *а* — 793 Па; *б* — 741 Па (1), 882 Па (2), 1049 Па (3). Стрелками указаны направления смещения экстремумов при увеличении давления

криSTALLических фрагментах, должна быть вогнутой, а в области достаточно больших размеров выпуклой. В соответствии с этим должен существовать интервал давлений пара, при которых кривая работы образования имеет два экстремума — минимум и максимум, разделенные точкой перегиба. До последнего времени справедливость предсказаний работ [65, 66] проверить с помощью компьютерного моделирования не представлялось возможным из-за отсутствия эффективного метода расчета на молекулярном уровне свободной энергии достаточно больших молекулярных ансамблей. Модифицированный метод БСА позволяет решить эту проблему. Для самых малых из исследованных нами наночастиц ($2 \times 2 \times 2$ пар ионов) точка перегиба n_{cr} оказалась в области размером до 10^3 молекул и предсказанный осциллирующий ход работы образования удалось получить в явном виде. Результат представлен на рис. 12. Точка, представляющая устойчивый размер и находящаяся левее точки перегиба, двигается вправо, а точка, отвечающая критическому размеру и находящаяся правее точки перегиба, смещается влево (рис. 12*a*). После их слияния работа образования становится монотонно убывающей функцией размера (рис. 12*b*, кривая 3) — барьер образования объемной конденсированной фазы за счет роста жидкой микрокапли исчезает. Однако для этого необходима достаточно высокая степень пересыщения пара.

Знак второй производной работы образования, $\partial^2 A / \partial n^2$, определяет термодинамическую устойчи-

вость зародыша. Положительный знак и вогнутая кривая зависимости от размера n означают устойчивость, а отрицательный знак и выпуклая кривая — неустойчивость. Неустойчивый зародыш растет или испаряется в зависимости от того, правее или левее максимума работы образования располагается точка, отвечающая его текущему размеру. Рост или испарение продолжается до тех пор, пока зародыш не достигнет устойчивого размера (локального минимума на кривой работы образования). В отсутствие устойчивых размеров рост переходит в конденсацию макроскопической капли, а испарение приводит к полному исчезновению зародыша. Поэтому форма кривой $A(n, p, T)$ как функции размера имеет для механизма нуклеации ключевое значение.

Как следует из данных, представленных на рис. 12, кривая работы образования для зародышей, формирующихся на наночастицах малых размеров, в области малых размеров зародыша — вогнутая (устойчивость), а в области больших размеров — выпуклая (неустойчивость). Точка перегиба n_{cr} на зависимости энергии Гиббса зародыша от его размера разделяет эти два режима и обозначается нами как кризис устойчивости. Величина n_{cr} не зависит от давления пара, так как вторая производная $\partial^2 A / \partial n^2 = \partial^2 G_{cl} / \partial n^2$ работы образования $A = G_{cl} - n\mu(p, T)$ к вариациям давления не чувствительна ввиду пренебрежимо слабой зависимости от давления энергии Гиббса G_{cl} зародыша. В то же время кризис устойчивости зависит от температуры и пространственных размеров центра нуклеации,

поскольку от этих характеристик зависит G_{cl} . Из данных на рис. 12 видно, что для достаточно малых центров нуклеации система наночастица–зародыш обладает единственным кризисом устойчивости. По всей видимости, одним кризисом устойчивости обладают и микрокапли, растущие на ионах [65, 66]. Является ли единственность кризиса устойчивости универсальным свойством для гетерогенных систем типа твердая частица – микрокапля?

Компьютерный эксперимент показывает, что с увеличением пространственных размеров центра нуклеации в системе появляется второй кризис устойчивости. На рис. 13 представлены зависимости работы образования зародышей на наночастицах различных размеров. В правой колонке, в области больших размеров применен логарифмический масштаб, который искажает форму кривых, делая их для растущих зависимостей преувеличенно вогнутыми, а для убывающих преувеличенно выпуклыми. Поэтому в этом масштабе появляется кажущаяся зависимость выпуклости/вогнутости кривых от давления. Наименьшим искажениям подвергаются кривые, отвечающие давлению пара, при котором абсолютные значения работы минимальны. Признаком выпуклости или вогнутости таких кривых является наличие локальных максимумов и минимумов (кривые 10 на рис. 13б, г и кривая 6 на рис. 13е). Анализ знака второй производной показывает, что для наночастиц размером $2 \times 2 \times 2$ и $4 \times 4 \times 4$ пар ионов кривые в области малых размеров ($n < 10^2$ – 10^3) — вогнутые, а в области больших размеров — выпуклые, причем с увеличением размеров наночастицы кризис устойчивости смещается к большим значениям (ср. кривые на рис. 13а и 13б).

Для наночастицы размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов картина радикально меняется: кривые в области малых размеров становятся выпуклыми, а в области больших размеров вогнутыми. Первый кризис устойчивости $n_{cr}^{(1)}$, который виден на зависимостях для меньших наночастиц, сместился к большим размерам зародышей и вышел за пределы представленных на графике значений. Одновременно в области малых размеров зародышей устойчивость сменилась неустойчивостью, и на границе этой области возник второй кризис устойчивости $n_{cr}^{(2)}$. При этом первый кризис $n_{cr}^{(1)}$, хотя и вышел за пределы графика, не исчез, так как для достаточно больших размеров капель вогнутость кривых на рис. 13е обязательно должна смениться выпуклостью. Это произойдет, когда размер капли станет существенно больше радиуса экранирования электрического поля наночастицы (при $n \gg n_r$) и зависимость энергии Гиббса

присоединения от размера выйдет на гомогенный режим (см. рис. 5).

4.6. Критический размер

Для наночастиц размером $2 \times 2 \times 2$ и $4 \times 4 \times 4$ пар ионов наблюдается единственный кризис устойчивости и, соответственно, возможность одного максимума (критического размера) на зависимости работы образования от размера зародыша, а для наночастицы размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов существуют два кризиса устойчивости и, соответственно, возможность двух локальных максимумов и двух критических размеров зародыша. Первый из них, отвечающий меньшим размерам, можно наблюдать на всех кривых на рис. 13д. Оба критических размера зависят от давления пара и при увеличении давления уменьшаются (ср. положение максимумов на кривых 1–5 на рис. 13д). Физическая причина первого максимума состоит в необходимости преодоления барьера свободной энергии, обусловленного ростом пятна мономолекулярной пленки на поверхности наночастицы на начальной стадии зародышеобразования. Наличие этого барьера продемонстрировано в работах [26, 36] в условиях роста пятна на подложке макроскопических размеров. Барьер образуется из-за более высокой свободной энергии на краях пятна. Края аналогичны поверхности в объемных микрокаплях, а соответствующий избыток свободной энергии играет здесь роль краевого натяжения, аналогичного поверхностному натяжению в объемных каплях. Этот барьер отсутствует в случае недостаточно крупных наночастиц из-за их сильного электрического поля, которое разрушительно действует на пленку и качественно меняет режим нуклеации. Причина второго максимума такая же, как при гомогенной нуклеации, — поверхностные вклады, влекущие нелинейную зависимость свободной энергии от размера зародыша. В этом случае размер зародыша превышает размеры наночастицы, а его форма близка к сферической.

Наличие двух критических размеров при нуклеации на достаточно крупных наночастицах является отражением двух стадий формирования зародыша. На начальной стадии события разворачиваются в двух пространственных измерениях — растет мономолекулярная пленка вдоль поверхности наночастицы. Рост пленки сопряжен с преодолением барьера свободной энергии и формированием первого критического размера. Затем процесс получает развитие в третьем измерении — в направлении, перпендикулярном к поверхности. Рост в этом направлении сна-

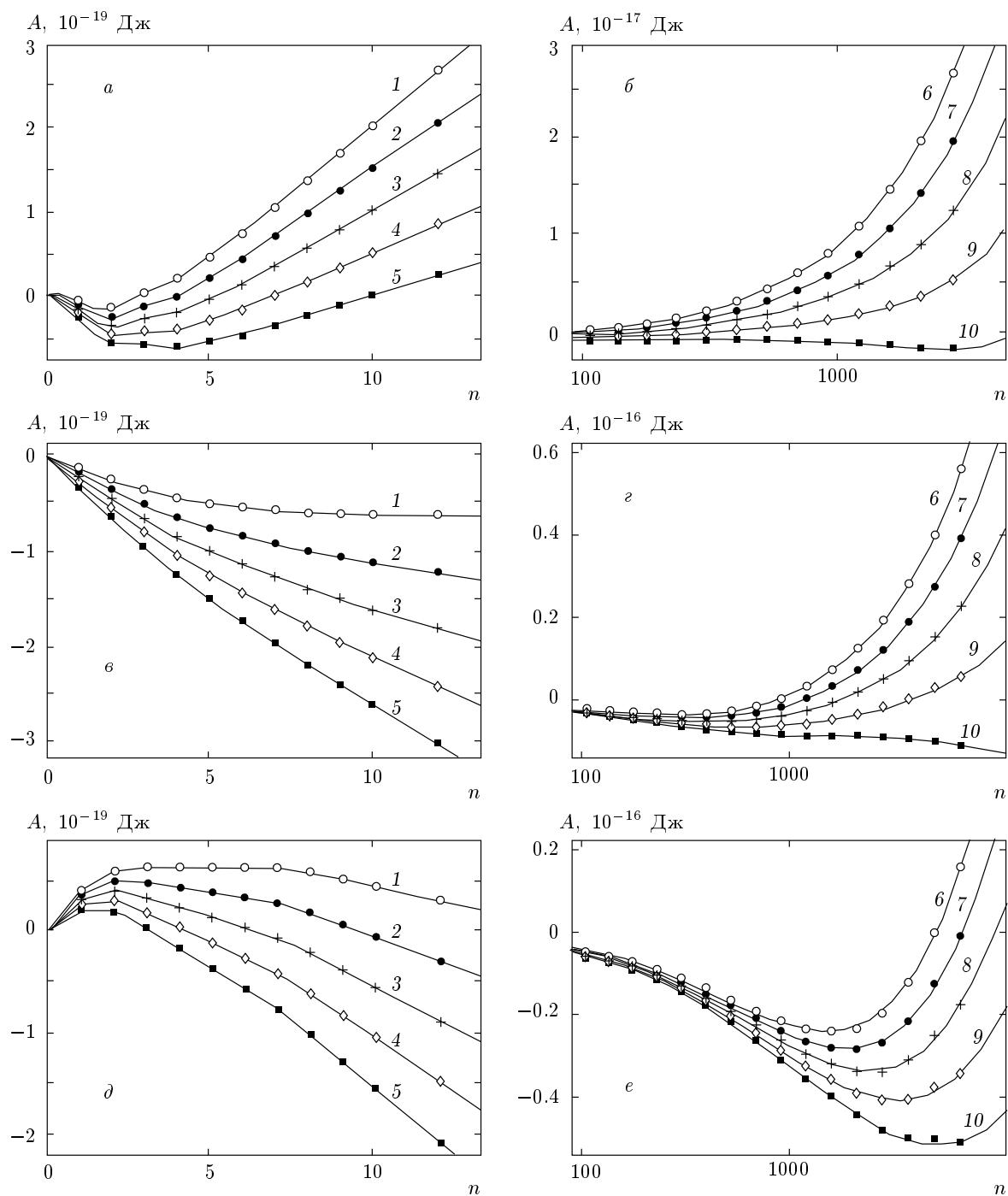


Рис. 13. Работа образования зародыша конденсированной фазы из пара при 260 К на нанокристаллах $\beta\text{-AgI}$, состоящих из $2 \times 2 \times 2$ (*a*, *b*), $4 \times 4 \times 4$ (*c*, *d*), $8 \times 8 \times 8$ (*e*, *f*) пар ионов, при давлениях пара 0.001 (1), 0.004 (2), 0.016 (3), 0.064 (4), 0.256 (5), 55 (6), 110 (7), 220 (8), 440 (9), 880 (10) Па в областях экстремально малых (*a*, *b*, *d*) и больших (*b*, *c*, *e*) размеров

чала из-за эффекта втягивания молекул в поле наночастицы сопровождается положительным знаком второй производной энергии Гиббса (возможностью образования минимума на зависимости работы образования), а затем, после выхода на гомогенный режим, — ее отрицательным знаком (возможностью образования максимума работы образования) и термодинамической неустойчивостью.

4.7. Условия замерзания зародыша на контакте с нанокристаллом

В области отрицательных температур существует альтернативный канал реакции присоединения — через микрокристаллизацию зародыша, благодаря чему его рост при тех же пересыщении может происходить гораздо быстрее.

При увеличении размеров ядра нуклеации точка перегиба на кривой работы образования смещается в сторону больших размеров микрокапли. Уже для нанокристалла размером $4 \times 4 \times 4$ пар ионов она оказывается за пределами верхней границы исследованного диапазона размеров (6729 молекул). Поэтому для такой наночастицы представленные на рис. 13 отрезки кривых работы образования — целиком вогнутые, а микрокапля в рассчитанном диапазоне размеров термодинамически устойчива. При увеличении размеров наночастицы область термодинамической устойчивости образующейся на ней микрокапли смещается и расширяется в сторону больших размеров. По всей видимости, если размер, достаточный для формирования устойчивой кристаллической формы, оказывается в границах области термодинамической устойчивости микрокапли, образуется зародыш льда и нуклеация идет не путем преодоления барьера нуклеации, как это потребовалось бы в случае жидкой микрокапли, а «в обход» — за счет преимущественных направлений роста макрокристалла льда. Для этого наночастица йодистого серебра должна быть достаточно крупной. Замерзание зародыша является необходимым условием обеспечения этого механизма и объясняет резкое падение активности аэрозоля йодистого серебра при положительных температурах Цельсия [20, 21]. В свою очередь, размер микрокапли, при котором становится термодинамически выгодным переход из жидкой фазы в кристаллическую, уменьшается за счет стимулирующей роли базовых граней наночастицы. Чем больше их площадь, тем сильнее эффект.

Таким образом, две причины делают крупные наночастицы более активными льдообразующими цен-

трами: расширение области устойчивости жидких микрокапель и уменьшение критического размера устойчивости микрокристаллических зародышей к плавлению. Для высокой активности центра необходимо, чтобы критический размер микрокристаллизации оказался в границах области термодинамической устойчивости микрокапли. Этим, по всей видимости, объясняется обнаруживаемое в экспериментах [13] усиление активности аэрозоля, если он состоит из частиц размером больше 10 нм. Таким образом, укрупнение твердокристаллических частиц, выполняющих функцию центров нуклеации, способствует замерзанию зародышей и должно привести к резкому ускорению их роста. Однако прежде чем замерзнуть, микрокапля не должна испариться в течение времени, необходимого для микрокристаллизации. Это условие будет выполнено, если метастабильное по отношению к кристаллизации состояние микрокапли на поверхности наночастицы будет устойчивым по отношению к испарению.

4.8. Условия удержания зародышей на кристаллических частицах

Одновременно с усилением льдообразующей способности на контакте с жидкой микрокаплей чрезмерное укрупнение центров нуклеации должно сопровождаться понижением их активности. Это связано с ослаблением и потерей термодинамической устойчивости по отношению к испарению микрокапель, образующихся на очень крупных центрах. Немонотонная зависимость активности аэрозолей от их дисперсности происходит от того, что условия удержания зародыша не совпадают с условиями его кристаллизации. Оба условия характеризуются противоположными зависимостями от размера. Диапазон размеров, в котором оба условия оказываются выполненными, относительно узок, что и является причиной высокой селективности льдообразующих процессов по отношению к пространственным размерам центров нуклеации.

Кривая 6 на рис. 5 относится к предельному случаю зародыша, формирующегося на базовой грани макроскопического кристалла $\beta\text{-AgI}$. Расчет выполнен в системе с периодическими граничными условиями, наложенными в плоскости подложки. По оси абсцисс отложено количество молекул в расчете на одну ячейку периодичности. Ячейка периодичности имела размеры $3.17 \times 3.66 \text{ нм}^2$. Диапазон представленных на графике размеров отвечает формированию мономолекулярной пленки. Явно учтывалось электростатическое взаимодействие с иона-

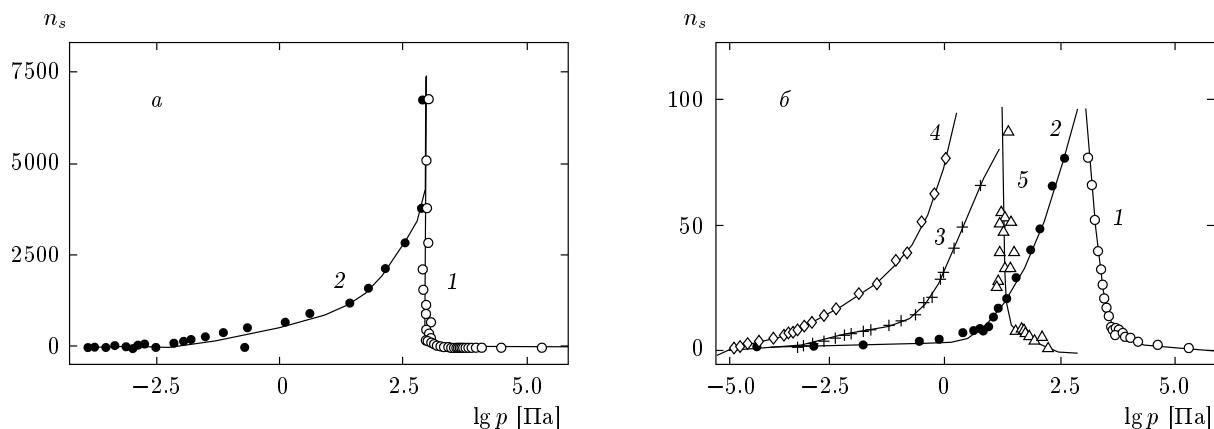


Рис. 14. Равновесное число молекул в зародыше конденсированной фазы при 260 К: *а* — образующемся в парах воды в отсутствие центров нуклеации (1), растущем на наночастице β -AgI размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов (2); *б* — в отсутствие центров нуклеации (1), растущем на наночастицах β -AgI размером $2 \times 2 \times 2$ (2), $3 \times 3 \times 3$ (3), $4 \times 4 \times 4$ (4) пар ионов, а также на плоской подложке бесконечных размеров, полученной срезом параллельно базовой грани кристалла β -AgI (5) на начальной стадии роста

ми восьми кристаллографических слоев в глубь подложки. Дисперсионные взаимодействия рассчитывались прямым суммированием на расстояниях до десяти элементарных ячеек кристаллической решетки. Дальнейшие электростатические взаимодействия между молекулами и с кристаллом суммировались двумерным методом Эвальда (разложением в ряд Фурье) [26, 29, 36].

В отличие от кривых, относящихся к центрам наискосокических размеров, зависимость энергии Гиббса присоединения для адсорбции на подложке бесконечных размеров (см. рис. 5) является не растущей, а медленно убывающей функцией размера. Отрицательная производная (падение) энергии Гиббса присоединения означает отрицательный знак второй производной работы образования,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n} \Delta G(n, p, T) &= \frac{\partial}{\partial n} [\mu_{cl}(n, T) - \mu(p, T)] = \\ &= \frac{\partial^2}{\partial n^2} G_{cl}(n, T) = \frac{\partial^2}{\partial n^2} A(n, p, T), \quad (15) \end{aligned}$$

и термодинамическую неустойчивость зародыша уже на ранней стадии его роста на подложке (см. рис. 10б, кривая 5). Кривые энергии Гиббса присоединения для гомогенной микрокапли и зародыша на бесконечной подложке идут почти параллельно. Их слияние можно ожидать только в области очень больших размеров.

На рис. 14 представлены зависимости размера зародышей, находящихся в равновесии (устойчивом или неустойчивом) с парами воды, от давления пара

для различных центров нуклеации и в отсутствие таковых. Критический размер, отвечающий максимуму работы образования $A(n, p, T)$, уменьшается с ростом давления p , а устойчивый размер, отвечающий минимуму работы образования, наоборот, растет с ростом давления, причем тем быстрее, чем менее выпуклая или вогнутая кривая $G_{cl}(n, T)$. Такой характер зависимости является следствием соотношения между производными в точке равновесия микрокапли с паром,

$$\frac{\partial^2 G_{cl}(n, T)}{\partial n^2} = \frac{\partial \mu(n, T)}{\partial n} = \frac{\partial \mu(p, T)}{\partial p} \left(\frac{\partial n_s}{\partial p} \right)^{-1},$$

и, согласно соотношению (2), положительности производной $\partial \mu(p, T) / \partial p$. В соответствии с этим зависимости для нуклеации на наночастицах (кривая 2 на рис. 14а и кривые 2–4 на рис. 14б) являются растущими, что указывает на устойчивость зародышей в этих условиях, а зависимости для гомогенной нуклеации (кривая 1) и образования мономолекулярной пленки на поверхности макроскопической подложки (кривая 5 на рис. 14б) являются убывающими функциями давления, что свидетельствует об их неустойчивости. Зависимость для наиболее крупного центра (кривая 2 на рис. 14а) является наименее резкой, так как соответствующая этим условиям кривая для работы образования (рис. 13е) наиболее вогнута. Увеличение размера зародыша на наиболее крупной наночастице при приближении к насыщающему давлению начинается гораздо раньше, чем на менее крупных наночастицах. Это свидетельствует

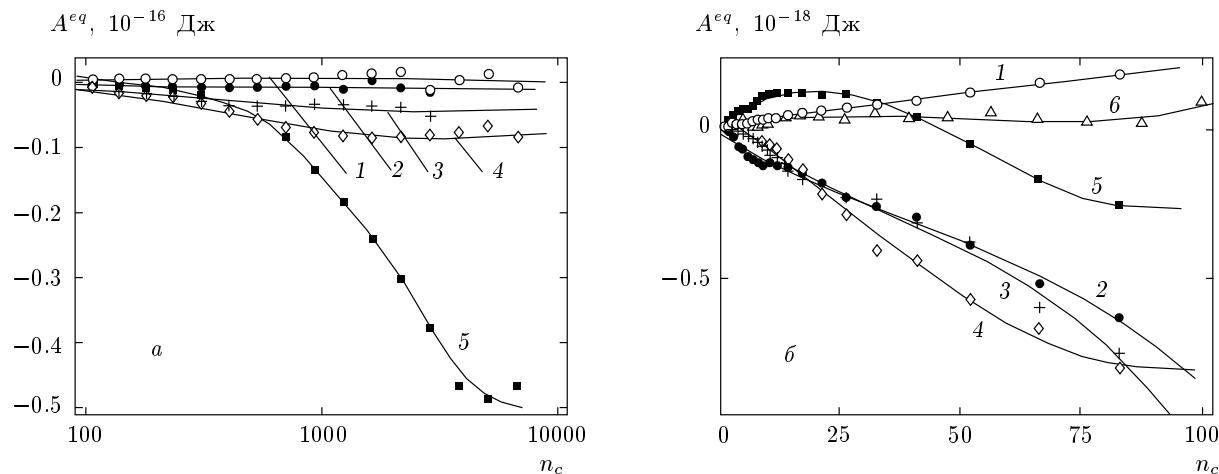


Рис. 15. Работа образования зародыша конденсированной фазы при 260 К из пара, находящегося с ним в равновесии: 1 — зародышеобразование в отсутствие центров нуклеации; 2–5 — на наночастицах кристалла β -AgI размером $2 \times 2 \times 2$ (2), $3 \times 3 \times 3$ (3), $4 \times 4 \times 4$ (4), $8 \times 8 \times 8$ (5) пар ионов; 6 — на подложке бесконечных размеров, полученной срезом параллельно базовой грани монокристалла; *a* — зависимости в широком диапазоне размеров; *б* — малые размеры

о более высокой устойчивости зародыша на наночастице размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов по сравнению с менее крупными центрами. В то же время дальнейшее укрупнение центра нуклеации не сопровождается монотонным увеличением устойчивости зародыша. Об этом свидетельствуют результаты расчетов в предельном случае макроскопической подложки (кривая 5 на рис. 14б), где устойчивость теряется уже на стадии мономолекулярной пленки. Очевидно, что начиная с некоторого достаточно большого размера, способность микрокристаллов удерживать микрокапли от испарения будет убывать.

Неустойчивость зародыша на неограниченной подложке подтверждается и поведением работы образования из пара, находящегося в равновесии с зародышем:

$$\begin{aligned} A^{eq}(n, T) &= G_{cl}(n, T) - n \frac{\partial G_{cl}(n, T)}{\partial n} = \\ &= nG_{cl}(n-1, T) - (n-1)G_{cl}(n, T). \quad (16) \end{aligned}$$

Величина $A^{eq}(n_c, T)$ равна глубине минимума или высоте максимума на зависимости $A(n, p, T)$ в точке экстремума $n = n_c(p, T)$. Величина A^{eq} в первом случае отрицательна и означает устойчивое равновесие зародыша с паром, а во втором случае положительна и соответствует неустойчивости. Из приведенных на рис. 15 зависимостей видно, что величина A^{eq} в случае нуклеации на наночастицах отрицательна и равновесие устойчивое, а в случаях гомогенной капли и зародыша на неограниченной подложке положительна и равновесие неустойчивое. Исключение

составляет область экстремально малых размеров зародыша ($n_c < 50$) для наиболее крупной наночастицы (кривая 5 на рис. 15б). Здесь $A^{eq} > 0$, что означает термодинамическую неустойчивость. Положительный знак A^{eq} в этой области согласуется с отрицательным знаком второй производной работы образования на рис. 13д, физическая причина которого комментировалась выше.

Отклик производной на вариации в режимах зародышеобразования более сильный, чем реакция интегральных характеристик. Поэтому наиболее убедительно детали в эволюции значений A^{eq} с ростом размеров зародыша выглядят на зависимостях $\partial A^{eq}/\partial n_c$, представленных на рис. 16. Кривая 2 (для более крупной наночастицы) на этом рисунке получается сдвигом кривой 1 в сторону больших размеров. Положительные значения на кривой 2 в области $n_c < 20$ соответствуют росту значений A^{eq} в этой области на кривой 5 на рис. 15б, а минимум в районе $n_c = 1000$ — резкому падению значений A^{eq} на кривой 5 на рис. 15а.

Сравнение формы кривых 1 и 2 на рис. 16 позволяет выяснить физическую причину минимума в районе $n_c = 20$ на кривой 1. Как и минимум на кривой 2 в районе $n_c = 1000$, этот минимум отражает тенденцию к формированию целостной мономолекулярной пленки, обволакивающей наночастицу. На подложке макроскопических размеров этому минимуму соответствует слияние пятен и исчезновение краев пленки. В электрическом поле наночастицы этот эффект тем более слажен, чем меньше размер

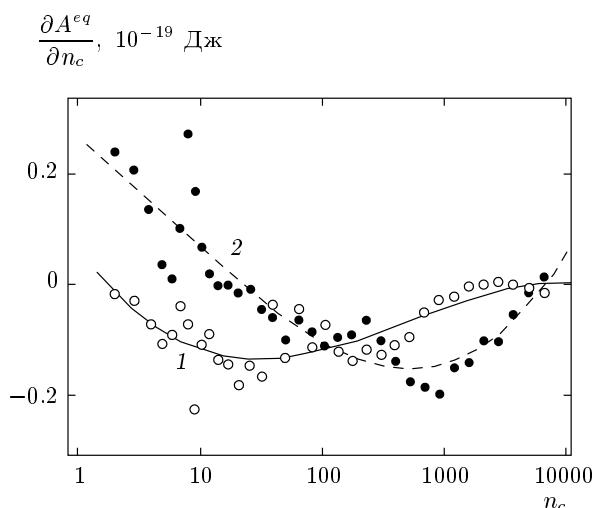


Рис. 16. Производная работы образования зародыша конденсированной фазы при 260 К из пара, находящегося с ним в равновесии, на наночастицах $\beta\text{-AgI}$ размером $4 \times 4 \times 4$ (1), $8 \times 8 \times 8$ (2) пар ионов

наночастицы. Из-за различий в условиях адсорбции на различных гранях нанокристалла энергетическая невыгодность краев пленки частично компенсируется здесь выгодностью разрыва пленки на фрагменты. Результатом сложения встречных факторов является относительно слабый и сдвинутый к меньшим размерам минимум на кривой 1 (рис. 16), который следует классифицировать как следы устойчивой мономолекулярной пленки.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты можно резюмировать следующим образом.

1. Модифицированный метод БСА впервые позволил продвинуться в расчетах свободной энергии на атомарном уровне в область размеров почти до 10^4 молекул.

2. Два фактора определяют активность микрокристаллических центров нуклеации на основе йодистого серебра: способность удержания молекул пара в электрическом поле микрокристаллов и структурирование адсорбированного зародыша на контакте с базовыми гранями наночастицы. С уменьшением размеров центров нуклеации первый фактор усиливается, а второй, наоборот, ослабевает.

3. Зародыши, образующиеся на нанокристаллических частицах йодистого серебра имеют слоистую структуру и в своем формировании проходят две стадии. На начальной стадии удержание присоединяющихся молекул пара осуществляется, главным

образом, за счет электрического поля наночастицы. На второй стадии поле наночастицы почти полностью экранировано и удержание обеспечивается за счет взаимодействий с поверхностными молекулами зародыша. Энергетика реакций присоединения на второй стадии практически не отличается от та же в гомогенной микрокапле. Резкий переход между двумя режимами обусловлен коллективными взаимодействиями вследствие взаимной поляризации наночастицы и микрокапли.

4. В соответствии с двумя режимами роста кривая зависимости свободной энергии от размера микрокапель, формирующихся на микрокристаллических частицах, в области малых размеров вогнутая, а в области больших размеров выпуклая. Положение точки перегиба, разделяющей две области, зависит от размеров наночастиц — центров нуклеации. Микрокапли малых размеров при соответствующих давлениях находятся в состоянии устойчивого равновесия с паром, а более крупные всегда неустойчивы. При нуклеации на более крупных микрокристаллах область устойчивости расширяется в сторону больших размеров.

5. По степени молекулярной упорядоченности микрокапля, формирующаяся на наночастице, состоит из внутренней (более плотной) и внешней (менее плотной) зон. Внутренняя зона обладает более низкой энтропией, свидетельствующей о более высокой степени молекулярной упорядоченности. Между двумя зонами обнаруживается слабо выраженная граница в виде разлома. По всей видимости, внутренняя зона на границе с базовыми гранями представляет наиболее благоприятные условия для микрокристаллизации.

6. Быстрый рост зародышей при отрицательных температурах Цельсия обусловлен их замерзанием, в результате чего обеспечиваются сильная анизотропия энергии присоединения молекул пара и рост микрокристалла льда в преимущественных кристаллографических направлениях, не требующий преодоления барьера свободной энергии. Эффект получает свое развитие на достаточно крупных центрах нуклеации, для которых верхняя граница области устойчивости микрокапли больше критического размера ее микрокристаллизации. Существует оптимальный размер, превышающий примерно 10 нм, обеспечивающий наилучшее сочетание способности удержания молекул пара и стимулирования замерзания зародыша на контакте с базовыми гранями. Этим объясняется наблюдаемая в экспериментах немонотонная зависимость активности аэрозоля от его дисперсности.

7. Активность центров нуклеации зависит от их размера немонотонно, сначала возрастая с размером, а затем убывая. Недостаточно крупные центры обладают слабой стимулирующей способностью в отношении кристаллизации, а область устойчивости микрокапель ограничивается слишком малыми размерами. Наоборот, слишком крупные центры нуклеации обладают низкой активностью из-за относительно слабого собственного электрического поля. Собственное электрическое поле наночастицы удерживает молекулы пара на начальной стадии нуклеации. Слабое поле слишком крупных центров не в состоянии обеспечить термодинамическую устойчивость зародышей на начальном этапе их формирования. В то же время сильное электрическое поле слишком мелких центров действует разрушительно на сеть водородных связей между молекулами, что влечет ослабление коллективных эффектов в формировании сцепления с поверхностью. Сложение перечисленных встречных факторов приводит к существованию оптимального размера наночастиц, который оценивается в 20–30 нм.

8. При зарождении образования на ионах и твердокристаллических центрах существует, по крайней мере, один кризис устойчивости, разделяющий размеры потенциально устойчивых и неустойчивых зародышей. С увеличением пространственных размеров кристаллических центров формируется второй кризис устойчивости.

9. На достаточно крупных наночастицах, линейные размеры которых превышают примерно 10 нм, зависимость работы образования от давления пара может иметь два максимума, отвечающих двум критическим размерам. Наличие двух критических размеров отражает две стадии, которые проходит растущий на поверхности наночастицы зародыш. На первой стадии зародыш растет вдоль поверхности, а на второй — в перпендикулярном направлении.

10. На контакте микрокапли с поверхностью достаточно крупных кристаллов $\beta\text{-AgI}$ обнаружено явление спонтанной поляризации, заключающееся в распаде ближайших к подложке слоев на поляризованные в направлении нормали к поверхности микроскопические области — домены. Соседние домены, поляризованы во взаимно противоположных направлениях. Спонтанная поляризация усиливает сцепление зародыша с подложкой, однако навязываемый ею ориентационный порядок не способствует кристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-90001-Bel_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Ушинцева, в сб. *Физика облаков, осадков и активные воздействия на облака*, Труды Среднеазиатского регионального научно-исследовательского гидрометеорологического института им. В. А. Бугаева, под ред. В. П. Курбаткина, В. Ф. Ушинцевой, Гидрометеоиздат, Москва (1992), вып. 144(225), с. 3.
2. Х. А. Имамджанов, А. А. Турсунов, Б. А. Иноятов, см. [1], с. 37.
3. Л. П. Зацепина, Б. И. Зимин, Ю. А. Серегин, О. Б. Цой, в сб. *Активные воздействия на облака и туманы*, Труды Центральной аэрологической обсерватории, под ред. Б. И. Зимина, Гидрометеоиздат, Москва (1992), вып. 177, с. 3.
4. N. E. Dorsey, Trans. Amer. Phil. Soc. **38**, 246 (1948).
5. J. Huang and L. S. Bartell, J. Phys. Chem. **98**, 3924 (1995).
6. T. Miyake and M. Aida, Chem. Phys. Lett. **363**, 106 (2002).
7. С. В. Шевкунов, ДАН **376**, 318 (2001).
8. A. V. Egorov, E. N. Brodskaya, and A. Laaksonen, J. Chem. Phys. **118**, 6380 (2003).
9. W. B. Bosma and M. M. Rhodes, J. Chem. Phys. **117**, 9286 (2002).
10. С. В. Шевкунов, Коллоид. ж. **63**, 560 (2001).
11. S. V. Shevkunov and A. Vegiri, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **593**, 19 (2002).
12. Р. А. Баханова, В. И. Киселев, Е. И. Куку и др., в сб. *Физика облаков и активные воздействия*, Труды украинского регионального научно-исследовательского института, под ред. В. П. Баханова, И. С. Осокиной, Гидрометеоиздат, Москва (1991), вып. 242, с. 102.
13. Р. А. Баханова, В. И. Киселев, Е. И. Куку, Р. В. Олейник, см. [12], вып. 230, с. 11.
14. М. Ч. Залиханов, Л. М. Федченко, Я. А. Экба и др., в сб. *Труды Всесоюзной конференции «Активные воздействия на гидрометеорологические процессы»* (Нальчик, 1991 г.), Гидрометеоиздат, Санкт-Петербург (1995), т. 1, с. 11.
15. Б. П. Колосков, Б. И. Зимин, В. П. Беляев и др., см. [14], с. 51.
16. Р. А. Баханова, Ф. Я. Войт, Г. Н. Лунин и др., см. [14], с. 118.

17. Г. Н. Пермяков, *Безопасность применения активных средств воздействия*, Изд-во Балтийского гос. ун-та, Санкт-Петербург (1996), с. 15.
18. М. Я. Водопьянов, Г. Н. Пермяков, В. Н. Чурбанов, см. [14], т. 2, с. 166.
19. Н. Е. Тимофеев, *Льдообразующие пиротехнические составы и средства*, Изд-во Казанского гос. технологич. ун-та, Казань, (1995).
20. Н. С. Ким, Е. А. Шевчук, А. Г. Шилин, А. В. Шкодкин, см. [14], т. 2, с. 226.
21. А. В. Туров, А. В. Архаров, Н. А. Коломиец и др., в сб. *Труды Всесоюзного семинара «Активные воздействия на градовые процессы и перспективы усовершенствования льдообразующих реагентов для практики активных воздействий»* (Нальчик, 1989 г.), под ред. Л. М. Федченко, Гидрометеоиздат, Москва (1991), с. 190.
22. B. Vonnegut, J. Appl. Phys. **18**, 593 (1947).
23. H. Fletcher, J. Chem. Phys. **30**, 1476 (1959).
24. H. Fletcher, J. Chem. Phys. **29**, 572 (1958); **31**, 1136 (1960).
25. H. Fletcher, J. Atmos. Sci. **26**, 1266 (1969).
26. С. В. Шевкунов, Коллоид. ж. **68**, 391, 405 (2006).
27. С. В. Шевкунов, Ж. физ. химии **80**, 884 (2006).
28. С. В. Шевкунов, Ж. физ. химии **81**, 2271 (2007).
29. С. В. Шевкунов, Коллоид. ж. **68**, 691 (2006).
30. С. В. Шевкунов, Электрохимия **42**, 10 (2006).
31. С. В. Шевкунов, ДАН **402**, 41 (2005).
32. С. В. Шевкунов, Ж. физ. химии **79**, 1860 (2005).
33. С. В. Шевкунов, Коллоид. ж. **67**, 548, 561 (2005).
34. С. В. Шевкунов, Ж. общей химии **75**, 1709 (2005).
35. С. В. Шевкунов, Коллоид. ж. **69**, 390, 409 (2007).
36. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **134**, 1130 (2008).
37. Справочник химика, т. 1, под ред. Б. П. Никольского и др., Химия, Ленинград (1971), с. 404.
38. B. N. Hale and J. Kiefer, J. Chem. Phys. **73**, 923 (1980).
39. F. H. Stillinger and A. Rahman, J. Chem. Phys. **60**, 1545 (1974).
40. W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura et al., J. Chem. Phys. **79**, 926 (1983).
41. H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, J. Phys. Chem. **91**, 6269 (1987).
42. W. L. Jorgensen, J. Chem. Phys. **77**, 4156 (1982).
43. W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura et al., J. Chem. Phys. **79**, 926 (1983).
44. S. V. Shevkunov and A. Vegiri, Molec. Phys. **98**, 149 (2000).
45. A. Vegiri and S. V. Shevkunov, J. Chem. Phys. **113**, 8521 (2000).
46. S. I. Lukyanov, Z. S. Zidi, and S. V. Shevkunov, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **725**, 191 (2005).
47. S. V. Shevkunov, S. I. Lukyanov, J.-M. Leyssale, and Cl. Millot, Chem. Phys. **310**, 97 (2005).
48. С. В. Шевкунов, Ж. общей химии **74**, 1409, 1585 (2004).
49. С. В. Шевкунов, Ж. физ. химии **78**, 1808 (2004).
50. J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack et al., J. Chem. Phys. **122**, 014515 (2005).
51. Yu. Ma, A. S. Foster, and V. Nieminen, J. Chem. Phys. **122**, 144709 (2005).
52. P. Vassilev, R. A. van Santen, and M. T. M. Koper, J. Chem. Phys. **122**, 054701 (2005).
53. М. Ельяшевич, *Атомные и молекулярные спектры*, Наука, Москва (1962).
54. С. В. Шевкунов, Коллоид. ж. **45**, 1019 (1983).
55. С. В. Шевкунов, А. А. Марциновский, П. Н. Воронцов-Вельяминов, ТВТ **26**, 246 (1988).
56. S. V. Shevkunov, A. A. Martsinovski, and P. N. Vorontsov-Velyaminov, Mol. Simulations **5**, 119 (1990).
57. С. В. Шевкунов, Электрохимия **34**, 860 (1998).
58. С. В. Шевкунов, Химия высоких энергий **33**, 325 (1999).
59. С. В. Шевкунов, Ж. физ. химии **78**, 467 (2004).
60. S. I. Lukyanov, Z. S. Zidi, and S. V. Shevkunov, Fluid Phase Equilibria **233**, 34 (2005).
61. S. I. Lukyanov, Z. S. Zidi, and S. V. Shevkunov, Chem. Phys. **332**, 188 (2007).
62. S. I. Lukyanov, Z. S. Zidi, and S. V. Shevkunov, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **623**, 221 (2003).
63. S. V. Shevkunov and A. Vegiri, J. Molec. Struct. (THEOCHEM) **593**, 19 (2002).
64. С. В. Шевкунов, ДАН **388**, 751 (2003).
65. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **105**, 1258 (1994).
66. S. P. Fisenko, D. B. Kane, and M. S. El-Shall, J. Chem. Phys. **123**, 104704 (2005).