

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

C. B. Шевкунов*

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

Поступила в редакцию 30 января 2009 г.

Методом Монте-Карло изучено образование из паров воды зародышей конденсированной фазы на нанокристаллах йодистого серебра, несущих электрический заряд. Работа является продолжением исследований, выполненных ранее [1] для электронейтральных центров нуклеации. Изучен диапазон размеров наночастиц до 4 нм, а также плоские наночастицы размером до 10 нм. Методом биканонического статистического ансамбля при температуре 260 К на атомарном уровне рассчитаны свободная энергия, энтропия и работа образования зародышей размерами до 6729 молекул. Исследована термодинамическая устойчивость зародышей в зависимости от размера, формы и заряда нанокристаллических центров нуклеации, а также от наличия кристаллических дефектов и степени пространственной локализации заряда на поверхности наночастиц. Избыточный заряд существенно влияет на величину работы образования зародыша только в случае его сильной пространственной локализации около точечного кристаллического дефекта, однако это влияние ограничено относительно малыми размерами зародышей и поэтому не в состоянии заметно повысить льдообразующую активность наночастиц. Растущий на поверхности наночастицы зародыш проходит три стадии, различающиеся механизмом удержания молекул и термодинамической устойчивостью. Заряд наночастицы слабо влияет на эти закономерности. Ведущим фактором, определяющим льдообразующую активность ионных нанокристаллов, является их собственное электрическое поле, обусловленное неравномерным распределением заряда в пределах элементарной кристаллической ячейки.

PACS: 64.60.ap, 64.60.De, 64.60.qe

1. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие паров воды с микрокристаллическими объектами является одним из важных направлений развития нанотехнологий. В силу неравномерного распределения заряда в объеме элементарной кристаллической ячейки даже электронейтральные в целом микрофрагменты ионных кристаллов являются источниками сильного электрического поля. Молекулы воды в естественных условиях влажной атмосферы, обладая относительно большими собственными дипольными моментами, втягиваются в электрическое поле наночастицы и адсорбируются на ее поверхности. Кроме электрического поля, обусловленного естественной поляризацией ионной кристаллической структуры, источником поля может служить избыточный заряд. Нанокристалл может получить избыточный электрический заряд как на

этапе его «сборки», если баланс между положительными и отрицательными ионами окажется нарушенным, так и в результате ионизации электронейтрального фрагмента в условиях естественного или искусственного ионизирующего излучения.

Почти все выполненные до сих пор теоретические исследования относились к электронейтральным микрокристаллическим центрам [1]. Наиболее активным из известных стимуляторов гетерогенной нуклеации паров воды является аэрозоль йодистого серебра. Хотя это вещество уже несколько десятилетий используется для воздействий на атмосферные процессы, механизм высокой активности йодистого серебра остается неизученным.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Вычисление свободной энергии зародышей на атомарном уровне выполнено модифицированным

*E-mail: shhev54@mail.ru

методом биканонического статистического ансамбля (БСА), описанным в предыдущей работе [1]. Канонические средние рассчитаны численно методом Монте-Карло [2] усреднением по последовательностям из нескольких десятков миллионов молекулярных конфигураций, подчиненных гиббсовской равновесной функции распределения [3]

$$\rho(q_1, \dots, q_n, n) \propto \frac{1}{n!} (Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin})^n \times \\ \times \exp \left(\frac{\tilde{\mu}n}{k_B T} - \frac{U_n(q_1, \dots, q_n)}{k_B T} \right), \quad (1)$$

n — количество молекул в системе, $\tilde{\mu}$ — химический потенциал молекул термостата, $U_n(q_1, \dots, q_n)$ — энергия взаимодействий между молекулами и молекул с кристаллическим фрагментом (центром нуклеации), q_1, \dots, q_n — координаты молекул,

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

— результат интегрирования в статистической сумме по импульсам поступательного движения,

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

— результат интегрирования по вращательным импульсам молекул, 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 и

$$I_1 = 1.024 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2, \quad I_2 = 1.921 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2,$$

$$I_3 = 2.947 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

— соответственно масса и главные моменты инерции молекулы воды. Фактически моделируется один из элементов статистического ансамбля, развитие которого подчинено марковскому случайному процессу.

Взаимодействие молекул с нанокристаллом описывалось явным образом прямым суммированием взаимодействий каждой молекулы с каждым ионом кристаллической структуры. Подробное описание гамильтониана взаимодействий и численные значения параметров представлены в работе [4]. Ионы жестко фиксировались в тех же позициях, какие они занимают в макроскопическом кристалле β -AgI (см. конфигурацию элементарной ячейки и численные значения параметров решетки в работе [5]). Релаксация положений ионов из-за конечности кристаллического фрагмента не учитывалась.

Рассмотрены два способа зарядки нанокристаллического фрагмента. Первый состоит в удалении/добавлении одного иона, а второй — в изменении зарядов ионов при равенстве количеств положительных и отрицательных ионов. Второй способ отвечает электронной ионизации, а полученный наночастицей избыточный заряд считается равномерно распределенным по объему нанокристалла. Поскольку с учетом частичного перекрывания электронных оболочек эффективные заряды ионов $\pm \kappa e$ в кристалле в κ раз отличаются от зарядов $\pm e$ изолированных ионов, при удалении одного положительного иона отрицательный заряд перекрывания равный $Q_{cr} = \pm(\kappa-1)e$ перераспределяется между оставшимися ионами кристалла.

Материальный контакт с парами воды (термостатом) моделировался методом большого канонического статистического ансамбля [6] в пространстве состояний с n и $n-1$ молекулами в системе. Для расчета каждой точки на зависимости свободной энергии от размера зародыша генерировались конечные сегменты марковских процессов длиной 80 миллионов шагов, причем первые 20 миллионов шагов отводились на термализацию системы, а остальные — на расчет равновесных средних. При использовании процессора с тактовой частотой 3.2 ГГц расчет 36-и точек на зависимости свободной энергии от размера занимал около 500 ч компьютерного времени.

В расчетах свободной энергии применен модифицированный метод БСА, позволивший продвинуться в область больших чисел частиц в системе почти на два порядка дальше, чем до сих пор. Детальное описание метода представлено в работе [1].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Влияние избыточного заряда исследовано на примере наиболее активного из известных стимуляторов нуклеации — аэрозоля йодистого серебра. Примененная модель взаимодействий подробно описана в работах [4, 5], а также в [7–9]. Численные значения параметров взаимодействий совпадают со значениями, использованными в работе [10].

3.1. Механизм удержания и роста зародыша

Статистические расчеты при ненулевых температурах показывают, что молекулы воды первого мономолекулярного слоя удерживаются на поверхности кристалла за счет электрических сил, действующих со стороны отрицательных ионов йода, даже

если в поверхностном слое находятся ионы серебра. В частности, для неограниченной плоской подложки с ионами серебра в первом слое методом Эвальда при 260 К получены следующие значения: в адсорбированном мономолекулярном слое в расчете на одну молекулу энергия взаимодействия с ионами подложки составляет $-7.5k_BT$, причем взаимодействие молекулы с ионами йода носит связующий характер и составляет $-33.8k_BT$, а с ионами серебра — разрыхляющий и равно $26.3k_BT$. Взаимодействие между молекулами примерно в два раза сильнее, чем с поверхностью подложки, и составляет $-17.4k_BT$. Молекулы мономолекулярного слоя располагаются в ячейках между ионами серебра первого кристаллографического слоя, при этом половина молекул оказывается над ионами йода второго слоя. Взаимодействие между протонами этих молекул и ионами йода, расположенными под ними, обеспечивает, в основном, сцепление адсорбированного слоя с поверхностью подложки.

Фрагмент кристаллической решетки, вырезанный вдоль граней элементарной ячейки $\beta\text{-AgI}$, представляет собой чередующиеся слои положительных и отрицательных ионов. Электрическое поле такого фрагмента подобно полю плоского заряженного конденсатора. Увеличение расстояния от естественным образом поляризованного кристаллического центра нуклеации до границы относительно крупной микрокапли сопровождается быстрым ослаблением электрических сил, действующих со стороны нанокристалла и удерживающих молекулы на поверхности зародыша. Это приводит к замедлению или полной остановке его роста — образуется термодинамически устойчивый комплекс, размер которого определяется давлением пара, в динамическом равновесии с которым он находится.

Таким образом, наличие кристаллических центров качественно меняет режим нуклеации, превращая неустойчивые зародыши в термодинамически устойчивые. Однако устойчивость достигается только в области размеров, сравнимых с размерами центров нуклеации. Барьер свободной энергии образованию макроскопических капель не исчезает и при умеренных пересыщениях остается в области гораздо больших размеров. Поэтому само по себе формирование устойчивых зародышей на нанокристаллических центрах, если оно ограничено относительно малыми размерами, не достаточно для ускорения конденсации. Увеличение размеров нанокристаллических центров приводит к расширению области устойчивых зародышей в сторону больших размеров, но в то же время сопровождается ослаблени-

ем собственного электрического поля наночастицы и ее способности удерживать молекулы пара на начальной стадии зародышеобразования. Оптимальный размер центров нуклеации является компромиссом между требованием достаточно сильного электрического поля такого центра и достаточно большого объема, в котором это поле способно удерживать молекулы пара.

Преодоление критического размера, отвечающего барьеру, может быть существенно ускорено за счет изменения фазового состояния зародышей — их замерзания. В образующихся микрокристаллах льда резко усиливается анизотропия и появляются преимущественные кристаллографические направления адсорбции. Рост такого микрокристалла сводится к формированию вытянутых структурных элементов наподобие тех, которые можно наблюдать в причудливой форме снежных хлопьев. Такой режим роста является причиной преимущественно линейного закона, связывающего величину благоприятной для адсорбции поверхности и объем зародыша. Следствием этого является отсутствие барьера на зависимости работы образования, присущих жидким микрокаплям. Процесс зародышеобразования естественным образом развивается по каналу, обеспечивающему наименьшее противодействие и наибольшую скорость.

Таким образом, микрокристаллизация является ключевым фактором, обеспечивающим кардинальное ускорение нуклеации при отрицательных температурах. Существует зависящий от температуры критический размер кристаллизации, по достижении которого жидккая микрокапля может превратиться в устойчивый микрокристалл льда. По всей видимости, роль микрокристаллов йодистого серебра состоит в понижении критического размера микрокристаллизации и, таким образом, резком ускорении роста зародыша. За устойчивость микрокапли к испарению «отвечает» дальнодействующая компонента электрического поля наночастицы, в то время как за микрокристаллизацию — его короткодействующая часть на контакте с базовой гранью.

3.2. Влияние распределенного избыточного заряда

Степень влияния избыточного пространственно-делокализованного заряда наночастицы на ее активность как центра нуклеации зависит от ее размера. С увеличением размера следует ожидать ослабления этого влияния. Вследствие энергетически выгодного увеличения площади контакта с поверхностью наночастицы, зародыши принимают здесь фор-

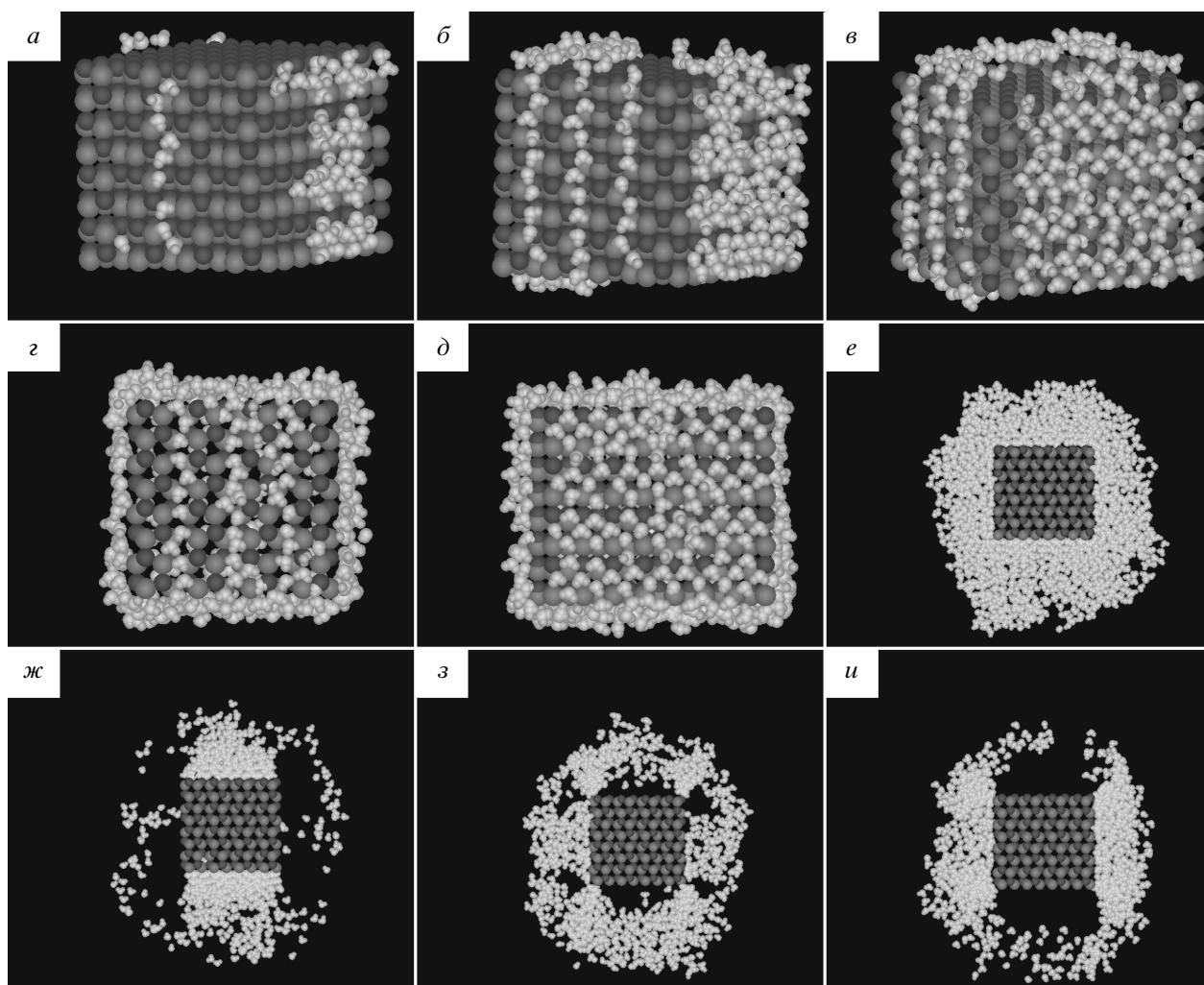


Рис. 1. Зародыш конденсированной фазы в различных стадиях роста из пара при 260 К на нанокристалле йодистого серебра размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов, несущем равномерно распределенный избыточный заряд e : *a* — 83 молекулы; *б* — 234 молекулы; *в* — 307 молекул; *г*, *д* — 532 молекулы; *е*—*и* — 6729 молекул, срез параллельно кристаллографической оси; *жс* — показаны только молекулы с дипольными моментами, ориентированными к оси под углами $\alpha > 120^\circ$ (на рисунке ось направлена вертикально вниз); *з* — $60^\circ < \alpha < 120^\circ$; *и* — $\alpha < 60^\circ$

му плоских пятен, сливающихся и обволакивающих наночастицу (рис. 1*a*—*d*). Однако различные грани проявляют различную адсорбционную способность. Нуклеация начинается преимущественно на боковых гранях (рис. 1*a*), причем на одной паре граней образуются цепочечные кластеры, а на другой — кластеры в форме пятен мономолекулярной пленки (рис. 1*б*, *в*). В обоих случаях адсорбированная компонента сильно поляризована. Направление поляризации вдоль поверхности указывает на явное превалирование собственного электрического поля поляризованной наночастицы над полем ее избыточного заряда.

Собственное электрическое поле незаряженной наночастицы в форме бипирамиды отличается от поля нанокристалла в форме прямоугольного параллелепипеда большими значениями напряженности около поверхности и меньшими значениями на больших расстояниях. Нарушение электронейтральности на величину, равную элементарному заряду, существенно не меняет картины силовых линий у поверхности. Адсорбция молекул начинается здесь преимущественно на «террасах», образованных слоями кристаллической структуры (рис. 2*а*,*б*), а границы микрокапли обозначены менее контрастно: наблюдаются связные кластеры, отрывающиеся от поверхности

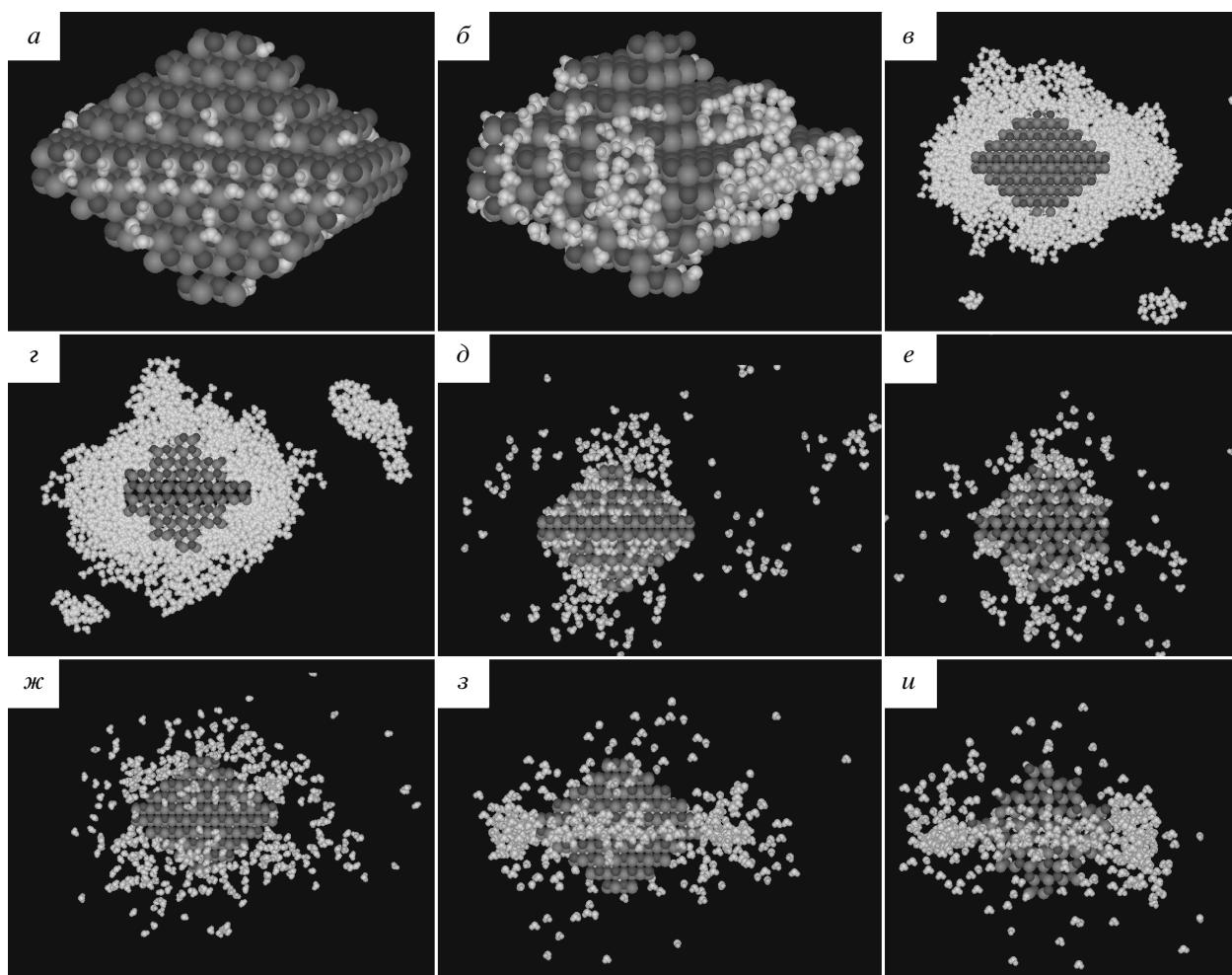


Рис. 2. Зародыш конденсированной фазы в различных стадиях роста из пара при 260 К на состоящем из 880 ионов нанокристалле йодистого серебра в форме бипирамиды, несущем равномерно распределенный избыточный заряд e : *a* — 83 молекулы; *б* — 234 молекулы; *в—и* — 6729 молекул; *в, г* — срез параллельно кристаллографической оси; *д*, *е* — показаны только молекулы с дипольными моментами, ориентированными к оси под углами $\alpha > 120^\circ$; *ж* — $85^\circ < \alpha < 95^\circ$; *з*, *и* — $\alpha < 20^\circ$

микрокапли (рис. 2*в*, *г*). Те же особенности воспроизводятся и в случае электронейтральной наночастицы. Ослабление электрического поля бипирамидальной наночастицы, по сравнению с полем наночастицы в форме параллелепипеда, отражается прежде всего на ориентационной упорядоченности микрокапли. Это видно из сравнения рис. 1*ж* с рис. 2*д*, *е*, а также рис. 1*з* с рис. 2*ж* и рис. 1*и* с рис. 2*з*, *и*. Для кристаллических центров, представленных на рис. 1, 2 (и тем более больших размеров), нарушение электронейтральности в пределах одного элементарного заряда существенно не влияет на электрическое поле на контакте между поверхностью наночастицы и микрокаплей. Более заметную роль здесь играет форма наночастицы.

На рис. 3 представлены зависимости энергии Гиббса присоединения молекул пара к микрокапле, формирующейся на изображенной на рис. 1 электронейтральной наночастице в форме прямоугольного параллелепипеда размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов ($2.7 \times 2.9 \times 3.4$ нм) и на изображенной на рис. 2 бипирамидальной наночастице сопоставимого размера, состоящей из 880 ионов Ag^+I^- , а также на таких же наночастицах, но несущих положительный элементарный заряд, равномерно распределенный по их объему. Сравнение показывает, что распределенный избыточный заряд практически не влияет на адсорбционные свойства наночастиц такого размера. В случае наночастицы в форме параллелепипеда, независимо от ее заряда, зависимости имеют глубокий ми-

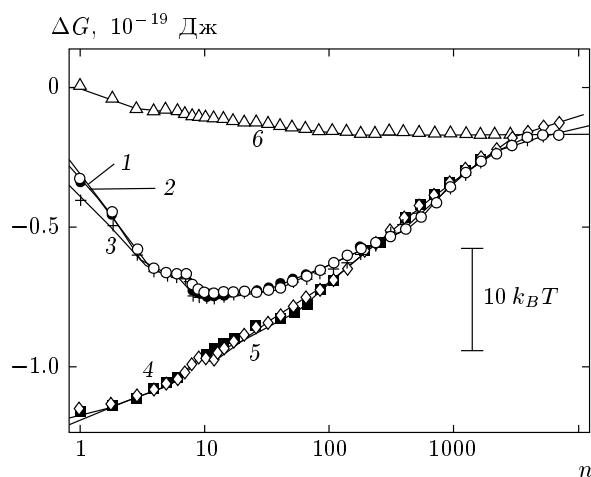


Рис. 3. Энергия Гиббса присоединения молекулы пара к зародышу конденсированной фазы при 260 К, приведенная к стандартному давлению пара 1 атм, на электронейтральном (1) и на несущих равномерно распределенные избыточные заряды e (2) и $5e$ (3) нанокристаллах йодистого серебра в форме прямоугольного параллелепипеда размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов, а также на электронейтральном (4) и на несущих равномерно распределенный избыточный заряд e (5) нанокристаллах в форме бипирамиды, состоящих из 880 ионов (рис. 2a). Кривая 6 — для гомогенной микрокапли (нанокристаллический центр нуклеации отсутствует)

нимум в районе $n = 16$. Изменение энергии Гиббса присоединения в сторону отрицательных значений с ростом размера зародыша при $n < 16$ соответствует усилению взаимодействий внутри зародыша и обусловлено формированием связного молекулярного кластера. Дальнейший рост размера при $n > 16$, наоборот, сопровождается повышением энергии Гиббса. Это повышение вызвано появлением протяженных цепочечных и двумерных структур, расползающихся по поверхности наночастицы. Линейные размеры таких образований сравнимы или превышают характерные размеры пространственной неоднородности электрического поля нанокристалла, обусловленного его естественной поляризацией. В этих условиях с ростом зародышей быстро исчерпываются наиболее выгодные в энергетическом отношении места присоединения молекул к наночастице. Оставшиеся ваканси отвечают растущей энергии Гиббса присоединения,

$$\Delta G(n, p, T) = \frac{\partial G_{cl}(n, T)}{\partial n} - \mu(p, T)$$

(здесь $\mu(p, T)$ — химический потенциал молекул пара при давлении p), положительной второй производной энергии Гиббса зародыша,

$$\frac{\partial^2 G_{cl}(n, T)}{\partial n^2} = \frac{\partial}{\partial n} \Delta G(n, p, T),$$

и его термодинамической устойчивости. В случае бипирамидальной наночастицы зависимость энергии Гиббса присоединения монотонно растет, что соответствует термодинамической устойчивости микрокапли во всем представленном диапазоне размеров. Различия в термодинамическом поведении объясняются более сильным электрическим полем на контакте с поверхностью в случае бипирамидальной формы наночастицы. По всей видимости, справедливо общее правило: нарушение правильной формы наночастицы, в том числе сколы, произведенные не вдоль граней элементарной кристаллической ячейки, приводят преимущественно к усилению связей с поверхностью и повышению термодинамической устойчивости зародышей на начальном этапе нуклеации. Влияние этого фактора гораздо более сильное, чем нарушение электронейтральности, по крайней мере для частиц, размеры которых превышают 4–5 нм.

Напротив, на гранях, полученных сколами вдоль граней элементарной кристаллической ячейки, существенное влияние на адсорбцию оказывают колективные эффекты в образующихся молекулярных кластерах. Кластеры представляют собой пятна мономолекулярной пленки. Края этих пятен играют в формировании нелинейных зависимостей термодинамических функций от размера ту же роль, что и поверхность трехмерных образований. Наличие положительных краевых вкладов в энергию Гиббса, как и в случае поверхностных вкладов для сферических микрокапель, дает отрицательные вклады в величину второй производной работы образования и понижает термодинамическую устойчивость пятен. Таким образом, в этих условиях первый фактор (неоднородное собственное электрическое поле нанокристалла) действует в сторону повышения устойчивости зародыша, в то время как второй фактор (краевые эффекты в растущих на поверхности наночастицы пятнах конденсата) действует в сторону понижения его устойчивости. Баланс этих встречных тенденций определяет результирующую форму зависимости энергии Гиббса $G_{cl}(n, T)$ зародыша и устойчивость зародыша на той или иной стадии его роста. С уменьшением размеров наночастицы характерное расстояние пространственной неоднородности ее электрического поля тоже уменьшается и

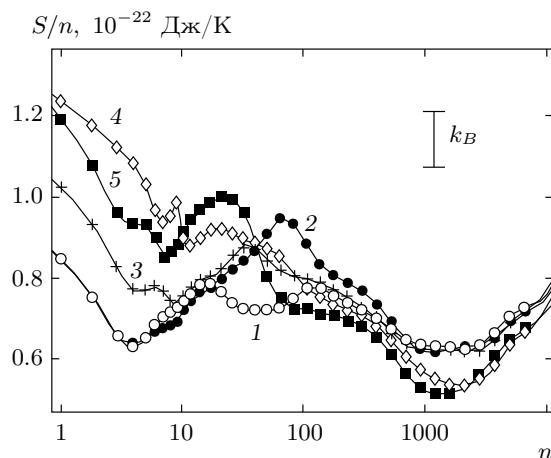


Рис. 4. Зависимость энтропии в расчете на одну молекулу зародыша конденсированной фазы от его размера. Температура и нумерация кривых, как на рис. 3

граница между первой и второй стадиями роста смещается в сторону меньших размеров. При этом диапазон размеров микрокапель, отвечающий первой стадии роста с характерным уменьшением величины $\Delta G(n, p, T)$ и термодинамической неустойчивостью зародышей, сужается, а при некотором критическом значении размера наночастицы может исчезнуть полностью. Расчеты показали (см. ниже), что это происходит в районе линейных размеров наночастиц около 2 нм.

Таким образом, рост энергии Гиббса на второй стадии зародышеобразования объясняется соизмеримостью линейных размеров зародыша с характерным размером пространственной неоднородности электрического поля нанокристалла. На предшествующей стадии в области экстремально малых размеров зародышей влияние неоднородности электрического поля нанокристалла на форму кривой $\Delta G(n, p, T)$ выражено значительно слабее и все особенности в поведении энергии Гиббса обусловлены здесь межмолекулярными взаимодействиями внутри кластера. В частности, неравномерное изменение величины $\Delta G(n, p, T)$ в районе экстремально малых размеров с образованием характерной ступени в районе $n = 8$ на кривых 1–3 на рис. 3 отражает формирование структуры замкнутых циклов, состоящих из молекул, сцепленных водородными связями. Нуклеация начинается с образования не четырехзвенных, характерных для льда Ih циклов, а четырехзвенных. Минимум энтропии при $n = 4$ (кривая 1 на рис. 4) отвечает наиболее жестким структу-

рам. Локальный минимум на зависимости энтропии в районе $n = 1.2 \cdot 10^3$ молекул на всех кривых на рис. 4 объясняется насыщением взаимной поляризации наночастицы и зародыша. Это явление подробно обсуждалось в работе [1] и, как видно из рис. 4, устойчиво воспроизводится и в случае заряженных нанокристаллов.

Зависимость энергии Гиббса для зародышей в отсутствие центров нуклеации монотонно убывающая [11], а для микрокапель, формирующихся в поле одиночных ионов, монотонно растущая, по крайней мере для размеров, не превышающих 10^2 – 10^3 молекул [12, 13]. Убывающая с размером энергия Гиббса присоединения отвечает отрицательной второй производной энергии Гиббса зародыша,

$$\frac{\partial^2 G_{cl}(n, T)}{\partial n^2} = \frac{\partial^2 A(n, p, T)}{\partial n^2},$$

где $A(n, p, T) = G_{cl}(n, T) - n\mu(p, T)$ — равновесная работа образования зародыша из пара с давлением p при температуре T , а

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

— химический потенциал молекул разреженного пара. Отрицательный знак производной означает термодинамическую неустойчивость. Наоборот, рост $\Delta G(n, p, T)$ с увеличением размера n означает возможность формирования минимума работы образования и термодинамическую устойчивость равновесного зародыша. Гомогенные микрокапли в парах воды абсолютно неустойчивы, а их рост требует преодоления критического размера, отвечающего барьеру свободной энергии. Равновесные микрокапли, формирующиеся в поле одиночных ионов, устойчивы в относительно широком диапазоне размеров, хотя и теряют устойчивость при превышении определенного размера [14, 15].

Как следует из зависимостей на рис. 3 (кривые 1–3), в противоположность нуклеации на одиночных ионах, в условиях нуклеации на наночастицах правильной формы на начальной стадии с ростом размера происходит переход в обратную сторону — от неустойчивых малых зародышей ($n < 16$) к устойчивым зародышам средних размеров ($n > 16$). Следует ожидать, что дальнейшее наращивание размера зародыша должно сопровождаться повторной потерей устойчивости, так как в достаточно крупных микрокаплях влияние наночастицы ослабевает и нуклеация должна выходить на режим, отвечающий гомогенной микрокапле. Диапазон размеров, представленный на рис. 3, граничит со стороны больших размеров с областью неустойчивости, о чём

свидетельствует замедление роста $\Delta G(n, p, T)$ при $n \approx 6000$.

Наличие областей устойчивых и неустойчивых зародышей подтверждается и зависимостью работы образования зародыша из пара, находящегося с ним в равновесии:

$$\begin{aligned} A^{eq}(n, T) &= G_{cl}(n, T) - n \frac{\partial G_{cl}(n, T)}{\partial n} = \\ &= nG_{cl}(n-1, T) - (n-1)G_{cl}(n, T). \quad (3) \end{aligned}$$

Величина $A^{eq}(n, T)$ равна работе образования $A(n, p, T)$ в точке ее экстремума $n = n_s$. Точка экстремума на зависимости $A(n, p, T)$ определяется условием

$$\left. \frac{\partial G_{cl}(n, T)}{\partial n} \right|_{n=n_s} = \mu(p, T).$$

Из выражения (3), тождества $\partial^2 A(n, p, T)/\partial n^2 \equiv \partial^2 G_{cl}(n, T)/\partial n^2$ и условия $A^{eq}(0, T) = 0$ следует, что

$$A^{eq}(n, T) = - \int_0^n x \frac{\partial^2 A(x, p, T)}{\partial x^2} dx. \quad (4)$$

Положительный знак величины $A^{eq}(n, T)$ во всем диапазоне изменений n означает, что равновесный зародыш всегда неустойчив ($\partial^2 A(n, p, T)/\partial n^2 < 0$), а $A(n, p, T)$ в этом случае может иметь при соответствующем давлении p только один максимум. Отрицательный знак $A^{eq}(n, T)$ означает устойчивость равновесного зародыша ($\partial^2 A(n, p, T)/\partial n^2 > 0$), а $A(n, p, T)$ может иметь единственный минимум. Точки перегиба, разделяющие области устойчивости и неустойчивости равновесных зародышей на зависимости $A(n, p, T)$, в этих случаях отсутствуют.

На рис. 5 представлены зависимости $A^{eq}(n, T)$ для электронейтральных и заряженных наночастиц различной формы. В области больших размеров микрокапли (рис. 5б) все кривые практически совпадают. В области малых размеров (рис. 5а) величина $A^{eq}(n, T)$ для наночастицы в форме прямоугольного параллелепипеда меняет знак, что, согласно выражению (4), свидетельствует о наличии как устойчивых, так и неустойчивых равновесных зародышей, а для бипирамидальной наночастицы она всегда отрицательна, что говорит о термодинамической устойчивости. Из соотношения (3) следует, что

$$\frac{\partial A^{eq}(n, T)}{\partial n} = -n \frac{\partial^2 A(n, p, T)}{\partial n^2}$$

и устойчивость зародыша определяется наклоном кривых на рис. 5. Положительный наклон кривых 1–3 (неустойчивость) для $n < 16$ сменяется отрицательным наклоном (устойчивостью) при $n > 16$,

при этом кривые 4 и 5, отвечающие бипирамидальным нанокластерам, имеют отрицательный наклон (устойчивость) как для электронейтральных, так и для заряженных центров.

Переход от неустойчивых к устойчивым зародышам можно наблюдать и непосредственно по изменению выпуклости кривых работы образования: в области малых размеров (рис. 6а) кривые 1–3 выпуклые (неустойчивость), а кривые 4, 5 вогнутые (устойчивость), в то время как в области больших размеров (рис. 6б) все кривые вогнутые (устойчивость). Как и на предыдущих зависимостях, единичный избыточный заряд, распределенный в объеме наночастицы, практически не влияет на ход кривых.

Если на зависимости работы образования от размера существуют как область устойчивости, так и область неустойчивости, то при соответствующих значениях давления p кривая $A(n, p, T)$ может иметь два экстремума — максимум и минимум. Это означает наличие при заданном давлении пара двух равновесных размеров — первый отвечает неустойчивой, а второй устойчивой микрокапле. При увеличении давления пара неустойчивый размер уменьшается, а устойчивый растет [1]. Результаты моделирования подтверждают наличие двух ветвей на зависимости равновесного размера от давления пара (рис. 7а): первой ветви (I) соответствуют размеры устойчивых, а второй (II) — неустойчивых зародышей. Для бипирамидальной наночастицы наблюдается только одна ветвь (рис. 7б), отвечающая устойчивым зародышам.

3.3. Зависимости от размера наночастицы

По-видимому, с уменьшением размера центра нуклеации действие избыточного заряда должно нарастать. С целью получения усиления эффекта серия компьютерных экспериментов выполнена с меньшими по размеру наночастицами. На рис. 8 представлены зависимости энергии Гиббса для зародышей, формирующихся на электронейтральном и заряженных кристаллических центрах размером $3 \times 3 \times 3$ пар ионов. В условиях, к которым относятся кривые 4 и 5, баланс между количествами ионов серебра и йода в микрокристалле не нарушен. Считается, что избыточный заряд возник за счет эмиссии или поглощения электронов. Эти две кривые относятся к гипотетическому случаю пятикратной ионизации.

На наночастицах с распределенным избыточным зарядом уменьшение энергии Гиббса происходит за счет уменьшения только энталпии (внутренней

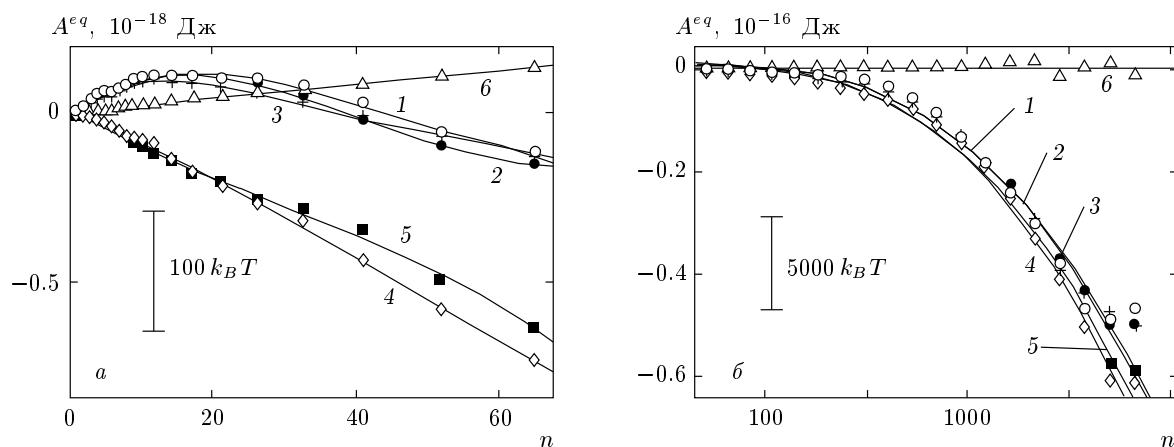


Рис. 5. Зависимость работы образования зародыша из пара, находящегося с ним в равновесии, от размера зародыша: *а* — область малых размеров; *б* — область больших размеров. Температура и нумерация кривых, как на рис. 3

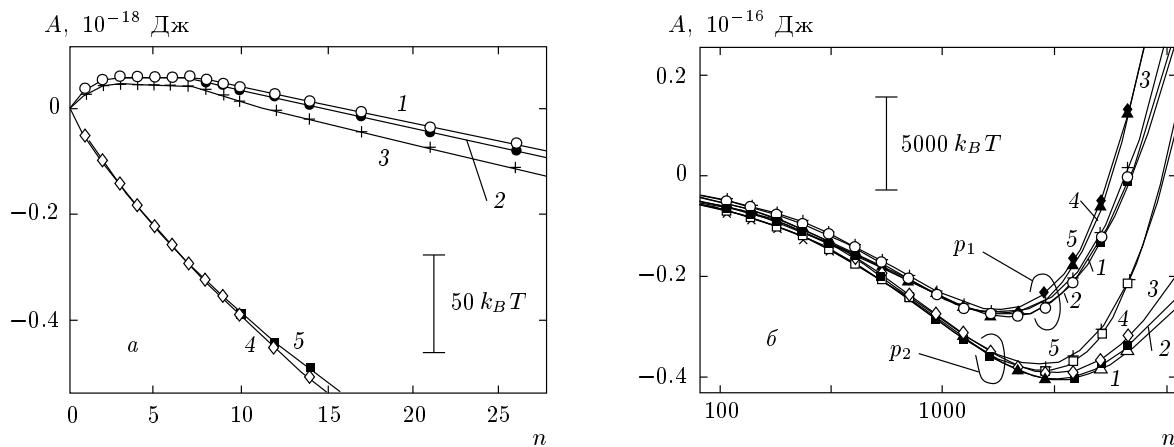


Рис. 6. Зависимость работы образования зародыша конденсированной фазы от его размера при различных давлениях пара: *а* — 0.001 Па, область малых размеров; *б* — 110.2 Па (p_1) и 440.9 Па (p_2). Температура и нумерация кривых, как на рис. 3

энергии) и при этом в гораздо более широком интервале размеров, чем в случае кластеризации на точечном дефекте (кривые 4, 5 на рис. 9*а*, *б*). Энтропия при этом почти не меняется. Причина этого уменьшения выясняется при анализе распределения молекул по поверхности наночастиц. Положительный избыточный заряд стимулирует присоединение молекул к той базовой грани, в поверхностном слое которой находятся положительно заряженные ионы серебра, а отрицательный — к противоположной базовой грани, покрытой слоем отрицательных ионов йода. На рис. 10*а*, *б*, *г*, *д* представлены примеры таких перераспределений между противоположными базовыми гранями для случая пятикратно ионизо-

ванных нанокристаллов. Тенденция скопления молекул преимущественно у одной из граней означает стимулирование образования более компактного зародыша с меньшей поверхностью и более низкой энергией. При этом энергия уменьшается и за счет более сильного сцепления с наночастицей. Эффект нивелируется для больших микрокапель, когда растущий зародыш обволакивает наночастицу и вступает с ней в контакт со стороны противоположной, энергетически менее выгодной, грани (рис. 10*в*, *е*), чем, очевидно, объясняется отсутствие влияния избыточного заряда на энергию Гиббса присоединения для зародышей размером больше примерно 100 молекул.

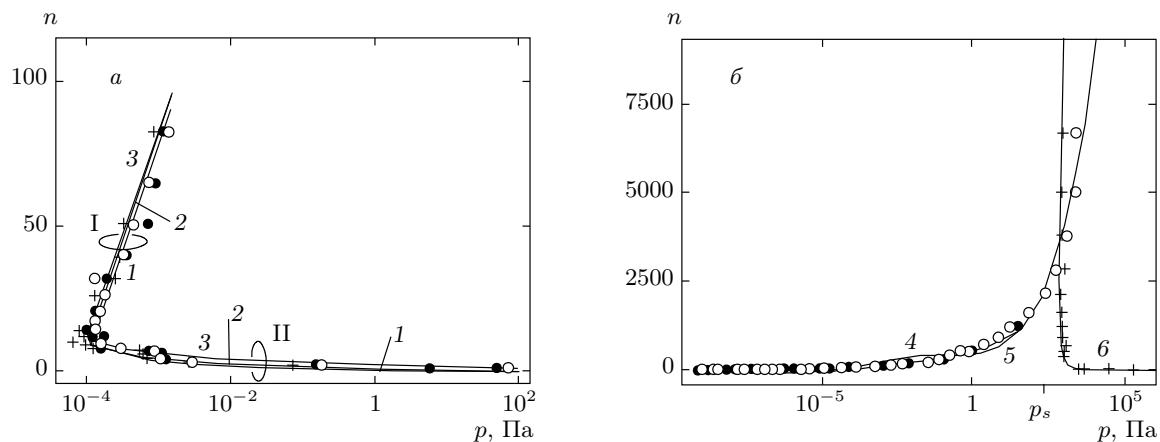


Рис. 7. Зависимости равновесных размеров зародышей конденсированной фазы, формирующихся в отсутствие центров нуклеации и на нанокристаллических центрах нуклеации различной формы, от давления пара: *а* — нанокристалл в форме параллелепипеда (1, 2, 3), область малых размеров, I и II — ветви, соответствующие устойчивым и неустойчивым равновесным размерам; *б* — нанокристалл в форме бипирамиды, зародыши устойчивы (4, 5) и в отсутствие нанокристалла, зародыши неустойчивы (6). Температура и нумерация кривых, как на рис. 3; p_s — давление насыщенного пара над плоской границей раздела фаз

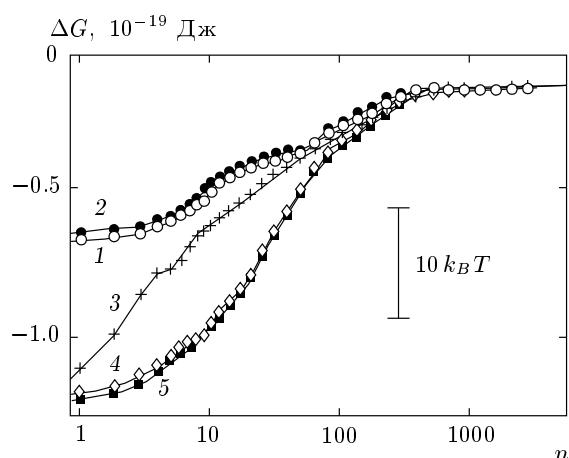


Рис. 8. Энергия Гиббса присоединения молекулы пара к зародышу конденсированной фазы при температуре 260 К, приведенная к стандартному давлению пара 1 атм, на электронейтральном (1) и заряженных (2–5) нанокристаллах β -AgI размером $3 \times 3 \times 3$ пар ионов, несущих избыточные электрические заряды $-e$ (один ион Ag^+ из поверхностного слоя удален, кривая 2), e (один ион I^- из следующего за поверхностным слоя удален, кривая 3), $-5e$ (заряд равномерно распределен по объему, кривая 4), $5e$ (заряд равномерно распределен по объему, кривая 5)

Значительное влияние избыточного заряда наблюдается на интегральных характеристиках. Работа образования на наночастице, несущей положительный заряд, оказывается для зародышей, состоящих из нескольких сотен молекул, на несколько сотен $k_B T$ меньше, чем работа образования на электронейтральном центре. В пересчете на скорость зародышеобразования эта разность измеряется десятками и сотнями порядков, что в реальных временных масштабах достаточно для разграничения между режимами развития и фактической остановки нуклеации. В то же время действие избыточного заряда ограничено диапазоном относительно малых размеров зародышей (менее 100 молекул), где кристаллизация маловероятна, и поэтому следует ожидать, что конечный эффект в стимулировании нуклеации, производимый избыточным зарядом, при отрицательных температурах Цельсия полностью нивелируется. Таким образом, избыточный заряд микрокристаллических центров, размеры которых измеряются несколькими нанометрами, способен влиять на устойчивость зародышей только на стадии, предшествующей замерзанию. При увеличении размеров центров нуклеации действие избыточного заряда будет распространяться на область более крупных зародышей, приближаясь к критическому размеру кристаллизации. В то же время поле распределенного избыточного заряда быстро ослабевает с ростом размера наночастиц, и единственным

фактором, способным компенсировать это ослабление остается многократная ионизация. Таким образом, чтобы избыточный заряд существенно влиял на скорость льдообразования, наночастица должна быть достаточно крупной и многократно ионизированной.

При увеличении давления пара растет размер устойчивых зародышей (рис. 11). На заряженных центрах зародыши растут быстрее только на начальной стадии, ограниченной размерами до 100 молекул. Пятикратная разница в размерах для электронейтральной наночастицы размером $3 \times 3 \times 3$ пар ионов, несущей единичный положительный заряд, достигается при $n \approx 30$, в то время как в случае наночастиц размером $8 \times 8 \times 8$ пар ионов (см. рис. 7) разница почти отсутствовала.

На заряженных центрах зародыши термодинамически устойчивы. Как следует из кривых, представленных на рис. 12, с увеличением давления пара устойчивость (отрицательный знак работы) быстро растет. На бездефектных наночастицах существенной зависимости от знака заряда не наблюдается (кривые 4 и 5 на рис. 12).

3.4. Избыточный заряд точечного кристаллического дефекта

Кривые 2 и 3 на рис. 8 были получены для наночастиц, несущих элементарные заряды обоих знаков, образовавшиеся в результате удаления соответственно одного положительного и одного отрицательного иона. Положительный ион удален из поверхностного слоя, а отрицательный ион из следующего, второго, слоя той же грани наночастицы. В обоих случаях точечный дефект образовался у одной и той же грани, покрытой слоем положительных ионов, но он несет в первом случае отрицательный избыточный заряд, и его поле у этой грани направлено против поля наночастицы как целое, а во втором — положительный избыточный заряд, и его поле направлено в ту же сторону, что и поле наночастицы. Сравнение кривых 2 и 3 на рис. 8 показывает, что действие точечного поверхностного дефекта зависит от его знака по отношению к знаку зарядов тех ионов, которые находятся в поверхностном слое. Если знаки противоположные (кривая 2), то дефект оказывает на нуклеацию слабое негативное влияние, а если они совпадают (кривая 3), то энергия Гиббса присоединения молекул понижается на величину от нескольких до десяти $k_B T$, что в пересчете на вероятность захвата молекул составляет до пяти порядков величины. Таким образом, дефект стимули-

рует нуклеацию, однако понижение энергии Гиббса наблюдается только в диапазоне размеров примерно до 100 молекул (ср. кривые 1 и 3 на рис. 8).

Противоположная картина имеет место в случае несовпадения знаков зарядов дефекта и поверхностных ионов. В этом случае поле дефекта оказывает на молекулы пара отталкивающее действие. Эффективная поверхность адсорбции наночастицы в этом случае оказывается уменьшенной на размер области, на которую распространяется действие электрического поля дефекта. Уменьшение эффективной поверхности наночастицы влечет пропорциональное уменьшение ее адсорбционной способности, слабое повышение энергии Гиббса (кривые 1 и 2 на рис. 8) и умеренное торможение нуклеации.

Формирование компактного молекулярного кластера в окрестности точечного дефекта отражается на энタルпии и энтропии присоединения молекул пара на начальной стадии роста зародыша. Если в отсутствие такого кластера (знаки зарядов дефекта и поверхностных ионов противоположны) значения энталпии и энтропии присоединения практически не отличаются от соответствующих значений для бездефектной наночастицы (кривые 2 на рис. 9а, б), то наличие молекулярного кластера, формирующегося в поле дефекта, приводит на начальных сегментах зависимостей к резкому уменьшению как энталпии, так и энтропии (кривые 3 на рис. 9а, б). Уменьшение энтропии означает формирование комплекса с более жесткими связями. Таким образом, на центрах с точечными дефектами, образованными путем удаления иона со второго от поверхности базовой грани кристаллографического слоя, образуются наиболее устойчивые зародыши (см. рис. 12, кривая 3). Удаление иона из первого слоя базовой грани для достаточно малых наночастиц на устойчивость зародышей почти не влияет.

Обнаруженные закономерности сохраняются и при уменьшении размеров наночастицы. Для наночастиц размером $2 \times 2 \times 2$ пар ионов точечный дефект, полученный путем удаления иона из второго кристаллографического слоя, существенно понижает энергию Гиббса присоединения (рис. 13). Характерные черты процесса обволакивания молекулами воспроизводятся как для экстремально малых кристаллов, так и в случае вытянутых форм: на боковых гранях формируются цепочки, которые спускаются с верхней на нижнюю базовую грань и покрыты характерными «шапками» из адсорбированных молекул (см. рис. 10ж, з). Однако выраженная анизотропия адсорбционных свойств кристаллических центров для зародышей, не достигших стадии за-

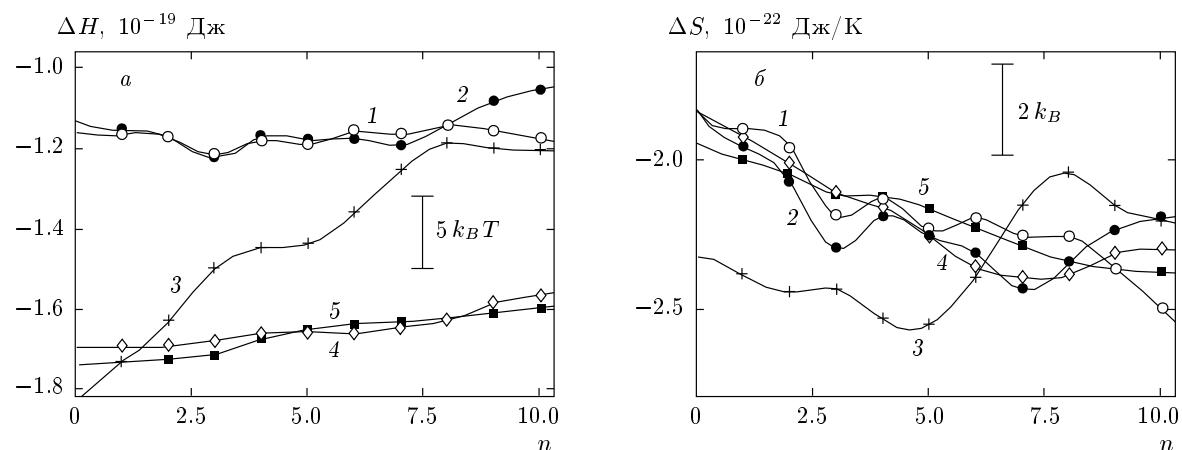


Рис. 9. а) Энталпия адсорбции первых десяти молекул пара при 260 К на поверхности наночастиц, несущих различные избыточные электрические заряды; б) то же для энтропии, пересчитанной к стандартному давлению пара в 1 атм. Заряды и размеры наночастиц, а также нумерация кривых, как на рис. 8

мерзания, проявляется только в первом молекулярном слое и нивелируется в микрокаплях с размерами, превышающими уже несколько сот молекул (см. рис. 10 u).

3.5. Влияние размера наночастицы

Косвенные экспериментальные данные [16–19] указывают на то, что независимо от избыточного заряда в диапазоне размеров, измеряемых несколькими нанометрами, с уменьшением размеров наночастицы ее активность как центра льдообразования должна ослабевать. На рис. 14 представлен тот случай, когда гомогенная микрокапля термодинамически неустойчива (зависимость работы образования от размера имеет максимум, кривая 1), на наночастице размером $2 \times 2 \times 2$ пар ионов зародыш устойчив (работа образования имеет минимум, кривая 2), но его рост останавливается, не достигнув точки кристаллизации, а для микрокристалла размером $3 \times 3 \times 3$ (кривая 3) работа продолжает уменьшаться с размером зародыша за пределами представленного на рисунке диапазона, возможно, вплоть до точки кристаллизации. Это означало бы термодинамическую выгодность дальнейшего роста в форме ледяных кристаллов вплоть до макроскопических размеров.

Из сравнения кривых 2 и 3 на рис. 14 видно, что зависимость от размера наночастицы достаточно сильная — увеличение ее линейных размеров в полтора раза повлекло увеличение размера устойчивого зародыша примерно на порядок величины. По-видимому, именно этот эффект обеспечивает в

парах воды селекцию более крупных центров и наблюдавшую в экспериментах [20, 21] сильную зависимость льдообразующей активности аэрозоля от его дисперсности.

На поверхности без границ (на макроскопической подложке) поле точечного дефекта оказывается центром притяжения молекул пара. Благодаря этому, в окрестности дефекта формируется устойчивый молекулярный кластер, размер которого не превышает, в зависимости от давления пара, двух–трех десятков молекул, а энергия Гиббса в этой области размеров существенно понижается [4]. На поверхности наночастицы действие точечных дефектов качественно иное. Разница обусловлена наличием около базовых граней собственного электрического поля, которое возникает при вырезании из бесконечной кристаллической решетки конечного фрагмента. После точечного кристаллического дефекта, получающегося удалением одного из поверхностных ионов или замещением ионом противоположного знака, направлено против поля кристаллического фрагмента как целого, и стимулирующее действие полей на молекулы должно взаимно ослабляться. С другой стороны, собственное поле наночастицы зависит от отношения расстояния между базовыми гранями к расстоянию между боковыми гранями. Если наночастица имеет форму, вытянутую вдоль кристаллографической оси, поле поверхности дефекта на базовой грани может быть скомпенсировано собственным полем наночастицы и стимулирующее действие дефекта может быть ослаблено. Напротив, действие точечного дефекта на поверхности наноча-

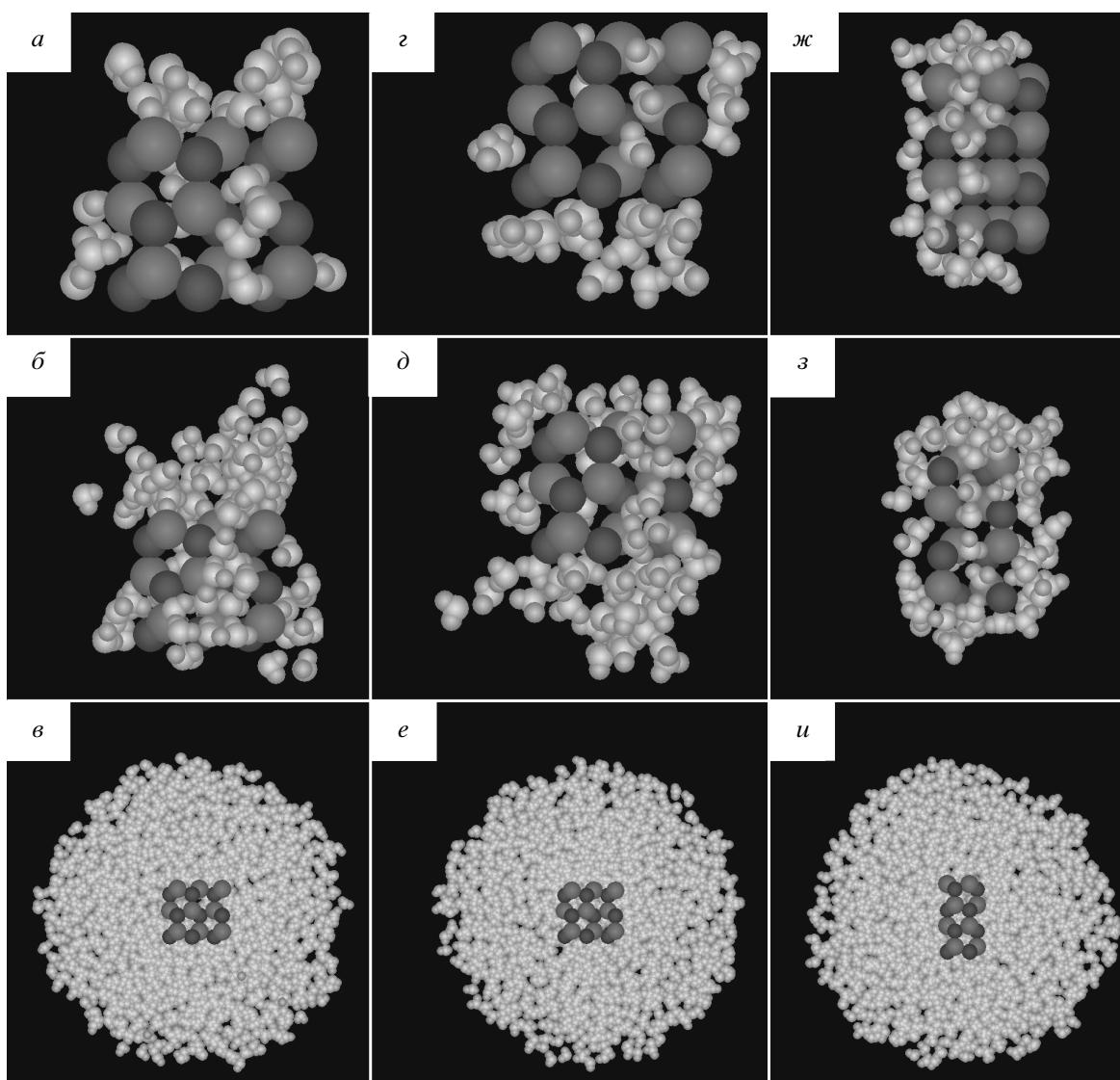


Рис. 10. Различные стадии роста зародышей конденсированной фазы при 260 К на нанокристаллах йодистого серебра: *a–e* — равномерно по объему заряженная наночастица размером $3 \times 3 \times 3$ пар ионов; *ж–и* — электронейтральная наночастица размером $2 \times 2 \times 4$ пар ионов; заряд наночастицы равен $-5e$ (*a–e*), $5e$ (*ж–и*); срез вдоль кристаллографической оси вращательной симметрии (*в, е, и*)

стицы плоской формы должно приближаться к его действию на неограниченной поверхности, т. е. всегда носить стимулирующий характер.

Результаты компьютерного моделирования подтверждают эти ожидания. На рис. 15 кривые 2 и 3 получены для наночастицы размером $4 \times 4 \times 4$ пар ионов соответственно без поверхностных дефектов и с точечным дефектом типа вакансии на одной из базовых граней. Введение точечного дефекта, несущего отрицательный электрический заряд на грани, в поверхностном слое которой находятся положительные заряды, не привело к уменьшению энер-

гии Гиббса и работы образования зародыша. В отличие от наночастицы меньшего размера, здесь собственное поле наночастицы слабее, и поле точечного дефекта оказалось достаточным, чтобы около него сформировался кластер из нескольких молекул. На рис. 16 представлены различные стадии роста зародыша. В первой колонке показаны все молекулы, а в двух других только те, дипольные моменты которых ориентированы в сторону электрического поля дефекта (вниз на рис. 16б, д, з), у грани, где находится дефект. Таким образом, в области дефекта видны те молекулы, взаимодействие которых с

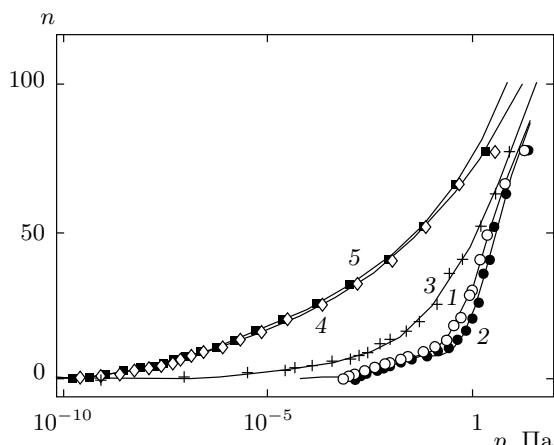


Рис. 11. Равновесный размер зародыша на начальном этапе формирования. Температура и нумерация кривых, как на рис. 8

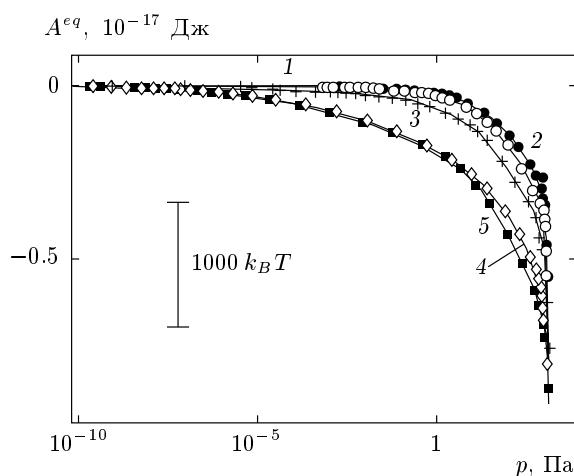


Рис. 12. Работа образования зародыша конденсированной фазы из пара, находящегося с ним в равновесии, при 260 К на наночастицах, несущих избыточный электрический заряд. Нумерация кривых, как на рис. 8

дефектом носит связывающий характер. Как видно из представленных изображений, дефект способен связать несколько молекул, но только на начальной стадии роста зародыша. После увеличения размера до нескольких сот молекул коллективные взаимодействия, «навязывающие» поляризацию зародыша в собственном поле наночастицы, превалируют и следы поля точечного дефекта в структуре зародыша практически исчезают (рис. 16 z , u).

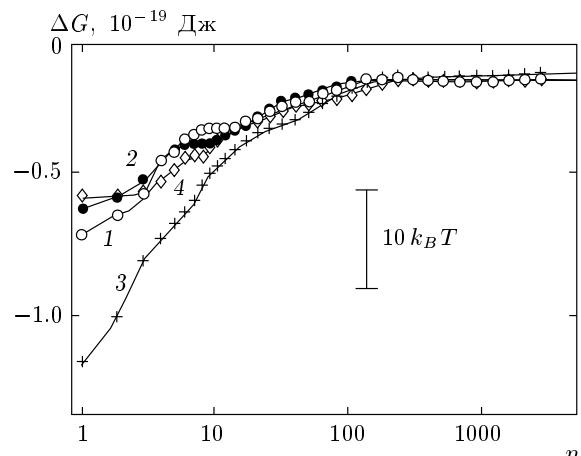


Рис. 13. Энергия Гиббса присоединения молекулы пара к зародышу конденсированной фазы при 260 К, приведенная к стандартному давлению пара 1 атм, на твердокристаллических наночастицах β -AgI: 1 — электронейтральный микрокристалл размером $2 \times 2 \times 2$ пар ионов; 2 — то же с удаленным ионом Ag^+ из поверхностного слоя; 3 — с удаленным ионом I^- из следующего за поверхностным слоя; 4 — электронейтральный микрокристалл размером $2 \times 2 \times 4$ пар ионов

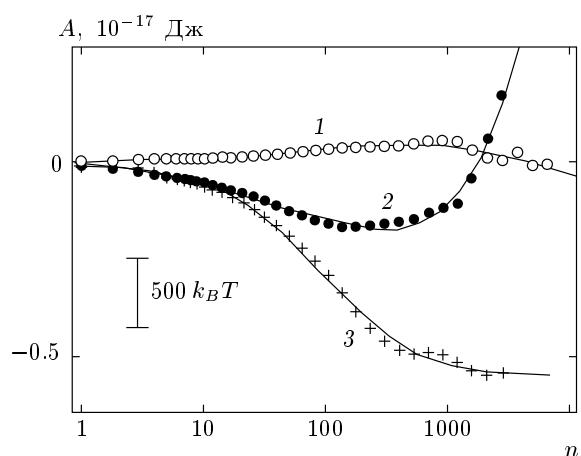


Рис. 14. Равновесная работа образования зародышей конденсированной фазы из паров воды с давлением 882 Па при 260 К: в отсутствие центра нуклеации (1), на нанокристаллах β -AgI с избыточным зарядом e (удален один ион I^- из следующего за поверхностным слоя) размером $2 \times 2 \times 2$ пар ионов (2) и размером $3 \times 3 \times 3$ пар ионов (3)

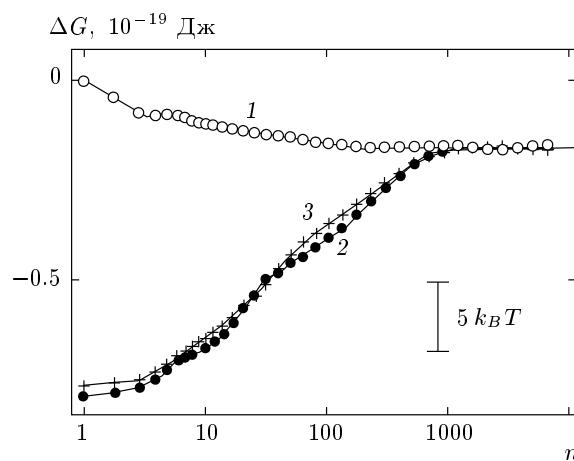


Рис. 15. Энергия Гиббса присоединения молекулы пара к зародышу конденсированной фазы при 260 К: 1 — зародыш в отсутствие центров нуклеации; 2 — зародыши на нанокристалле йодистого серебра размером $4 \times 4 \times 4$ пар ионов; 3 — на том же нанокристалле, но с точечным кристаллическим дефектом на поверхности базовой грани (отсутствует один ион Ag^+ в поверхностном слое)

3.6. Вытянутые и плоские формы наночастицы

Электронейтральный кристаллический фрагмент вытянутой формы ($2 \times 2 \times 4$ пар ионов, см. рис. 10жс-и), несмотря на его сильную поляризацию, не обладает выраженным, по сравнению со свойствами компактных частиц, свойствами в стимулировании нуклеации (см. рис. 13). Качественно иная картина наблюдается для наночастицы плоской формы. Для этого случая выполнены специальные компьютерные эксперименты по зародышеобразованию на выделенной базовой грани. Наночастица представляла собой фрагмент размером $24 \times 24 \times 4$ пар ионов ($10.8 \times 9.3 \times 1.2 \text{ нм}^3$), вырезанный из макроскопического кристалла $\beta\text{-AgI}$. Точечный кристаллический дефект в виде лишнего однозарядного отрицательного иона йода, фиксированного на расстоянии 0.281 нм над поверхностным слоем, располагался в центральной части грани с положительными ионами серебра в поверхностном слое. Присоединение молекул воды разрешалось только к этой грани. Как и в предыдущем случае, дефект несет избыточный электрический заряд отрицательного знака, однако из-за плоской формы нанокристалла его собственное электрическое поле у базовой грани, хотя и направлено в противоположную сторону, относительно слабое и не в состоянии нейтрализовать действие поля точечного дефекта. Поэтому наличие дефекта приводит здесь к уменьшению энергии Гиббса.

Характер зародышеобразования на плоской наночастице близок к тому, который наблюдается на поверхности макрокристалла. Сначала формируется мономолекулярная пленка. Зародыш представляет собой растущее пятно такой пленки (рис. 17а, б). В процессе роста пятно остается связанным, что свидетельствует о положительном поверхностном напряжении на краях пятна. Молекулы в пленке формируют сетку из шестивальных колец, удерживаемых водородными связями, при этом геометрически правильное расположение сохраняется даже при температурах существенно выше точки кристаллизации (рис. 17а). Молекулы располагаются в естественных ячейках между ионами серебра. Половина из них оказывается над ионами йода второго кристаллографического слоя. Жесткого ориентационного порядка нет, как и в кристаллической решетке льда Ih. Присутствие кристаллического дефекта в виде лишнего иона йода не нарушает плоской формы зародыша (рис. 17в-ж), хотя энергия Гиббса присоединения существенно уменьшается. Это уменьшение затрагивает только зародыши размером до нескольких десятков молекул (рис. 18). Для наночастицы без дефектов зависимость убывающая, как и в случае гомогенной микрокапли, а в присутствии дефекта — растущая. В соответствии с этим, в отсутствие дефекта зародыш термодинамически неустойчив, а при наличии дефекта устойчив. Это видно из зависимости работы образования из пара, находящегося в равновесии с зародышем: первые две кривые на рис. 19 лежат в области положительных, а третья — в области отрицательных значений.

В присутствии дефекта кардинально меняется зависимость равновесного размера зародыша от давления пара. Если в отсутствие дефекта, как и для гомогенных микрокапель (рис. 20, кривая 1) с ростом давления размер уменьшается (кривая 2), то в поле дефекта размер, наоборот, с ростом давления увеличивается. Смена убывающей функции на растущую находится в согласии с термодинамическими соотношениями

$$\left. \frac{\partial^2 A(n, p, T)}{\partial n^2} \right|_{n=n_s} = \left. \frac{\partial^2 G_{cl}(n, T)}{\partial n^2} \right|_{n=n_s} = \\ = \left. \frac{\partial \mu(p, T)}{\partial p} \left(\frac{\partial n_s(p, T)}{\partial p} \right)^{-1} \right|_{n=n_s}, \quad (5)$$

где $n_s(p, T)$ — размер зародыша, находящегося в равновесии (устойчивом или неустойчивом) с

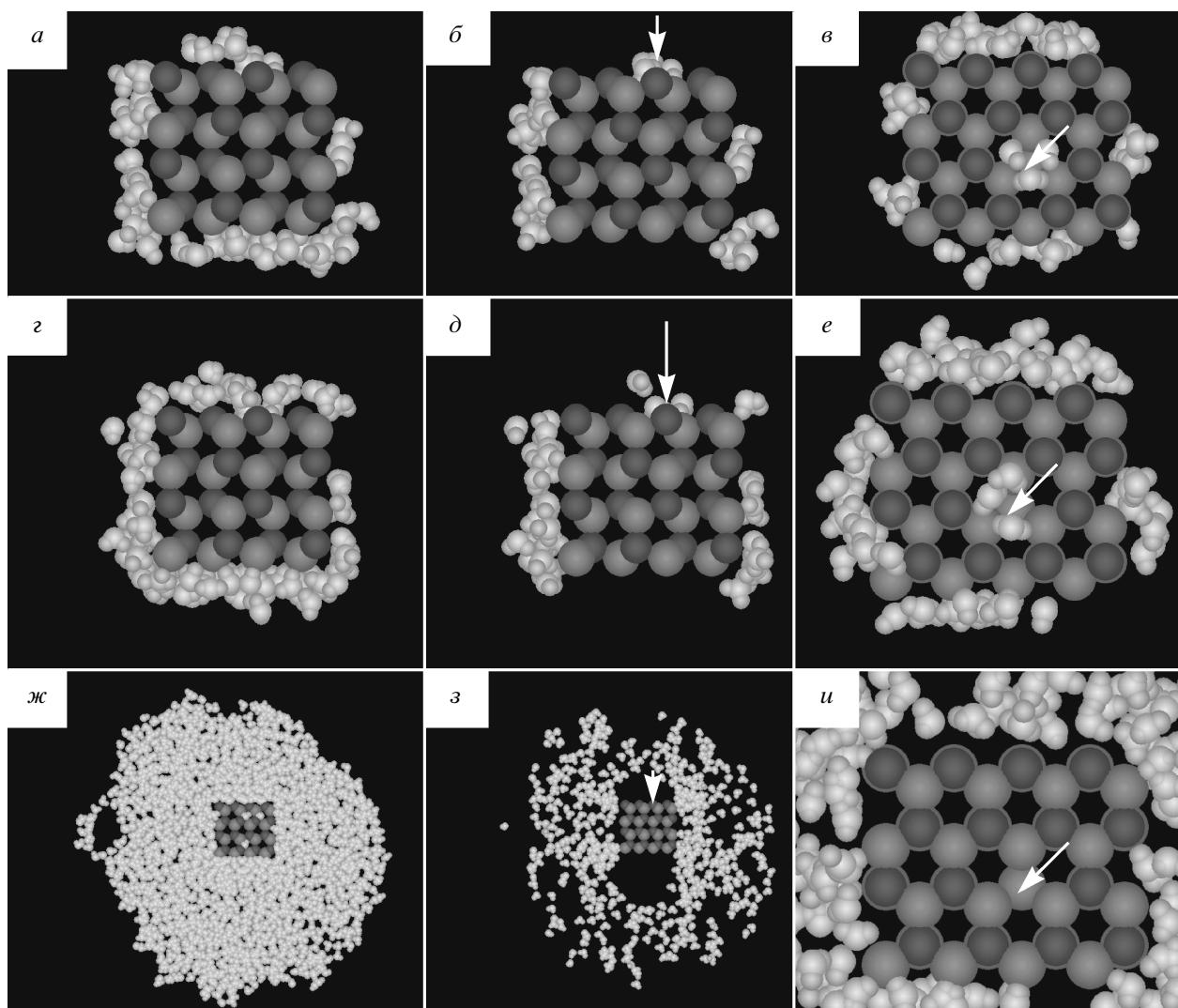


Рис. 16. Зародыши конденсированной фазы при 260 К на нанокристалле йодистого серебра размером $4 \times 4 \times 4$ пар ионов с точечным кристаллическим дефектом на базовой грани (на поверхности отсутствует один ион Ag^+): *a–e* — размер зародыша 83 молекулы; *г–е* — 138 молекул; *ж–и* — 6729 молекул (показан срез параллельно кристаллографической оси вращательной симметрии); *б, в, д, е, з, и* — вид со стороны базовой грани, содержащей дефект; *б, в, д, е, з, и* — показаны только молекулы, дипольные моменты которых ориентированы под углами к кристаллографической оси менее 60° . Стрелка указывает положение дефекта

паром. Из выражения (2) следует положительный знак производной $\partial\mu(p, T)/\partial p$, а из соотношения (5) — рост с увеличением давления пара ($\partial n_s(p, T)/\partial p > 0$) термодинамически устойчивых ($(\partial^2 A(n, p, T)/\partial n^2)|_{n=n_s} > 0$) зародышей и, наоборот, уменьшение их размеров в случае неустойчивости.

Таким образом, все основные признаки указывают на то, что на базовой грани нанокристаллического центра нуклеации устойчивость или неустойчивость зародыша зависит от формы наночастицы.

Вытянутые формы обеспечивают, до некоторых пределов, большую устойчивость, но действие точечных дефектов на базовых гранях таких центров может быть подавлено собственным сильным полем наночастицы. Переход к плоским формам наночастиц сопровождается ослаблением и потерей устойчивости экстремально малых зародышей, однако точечные кристаллические дефекты на поверхности наночастиц плоской формы оказывают на них всегда стабилизирующее действие.

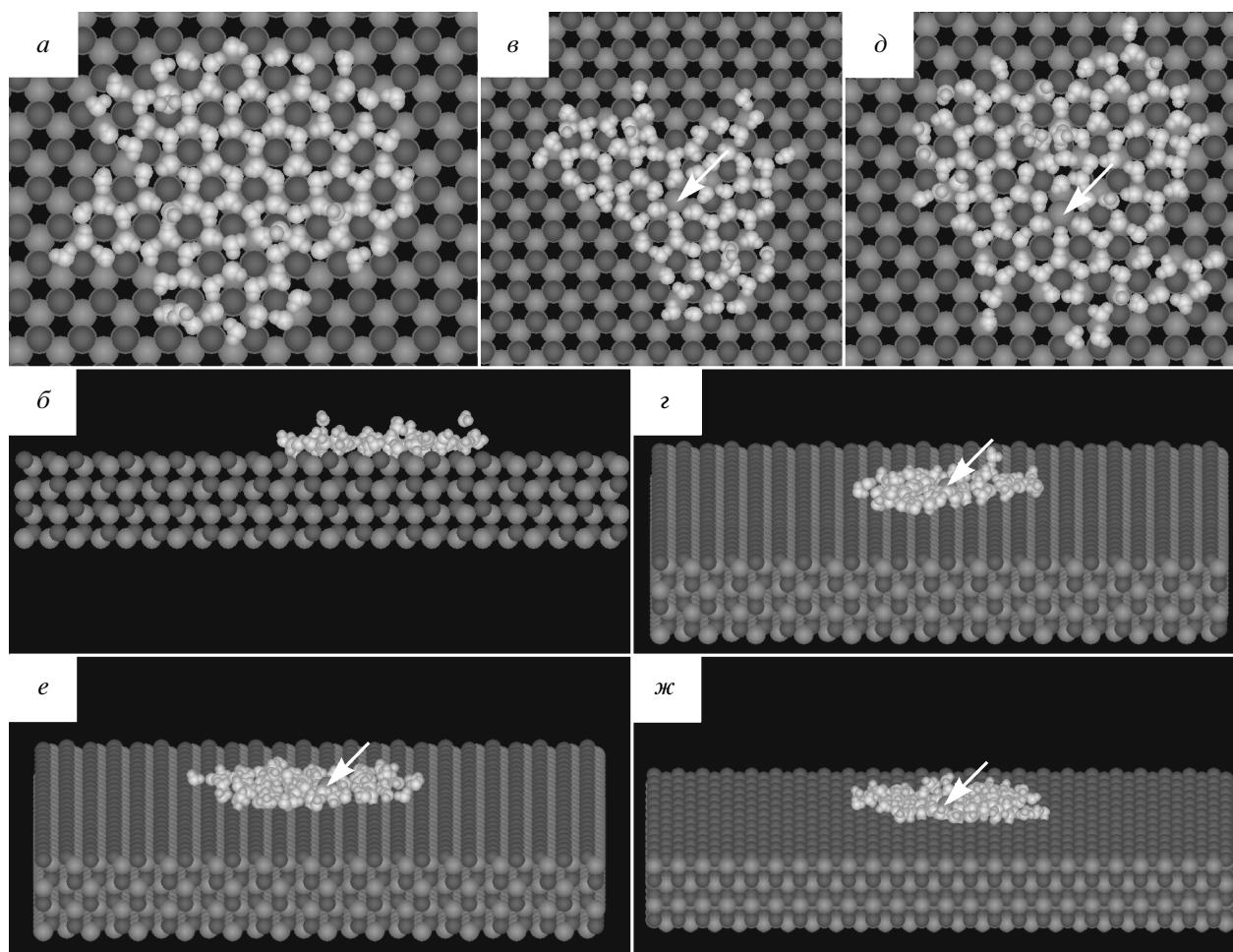


Рис. 17. Начальная стадия формирования зародыша на базовой грани нанокристалла йодистого серебра размером $24 \times 24 \times 4$ пар ионов при 273 К: *а, б* — в отсутствие кристаллических дефектов; *в–ж* — в присутствии дефекта в виде одного лишнего иона I^- в центре грани на расстоянии 0.281 нм над поверхностным кристаллическим слоем; *а, в, д* — вид со стороны базовой грани; *б, г, е, ж* — вид со стороны боковых граней. Стрелкой указано положение лишнего иона

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты суммируются следующим образом.

1. Собственное поле наночастиц йодистого серебра, обусловленное их естественной поляризацией, является ведущим фактором, обеспечивающим термодинамическую устойчивость зародышей, в то время как влияние поля пространственно-делокализованного единичного избыточного заряда значительно более слабое и проявляется только для наночастиц размером менее 2–3 нм.

2. Действие избыточного заряда, распределенно-

го по объему наночастицы йодистого серебра, сводится к перераспределению присоединяющихся молекул пара между противоположными базовыми гранями нанокристалла без существенного изменения ориентационного порядка в зародыше.

3. Действие избыточного заряда на поверхности наночастицы может быть усилено за счет его пространственной локализации в форме точечных кристаллических дефектов. Устойчивость зародышей существенно повышается, только если избыточный заряд поверхностного кристаллического дефекта совпадает по знаку с зарядом ионов в первом кристаллографическом слое базовой грани.

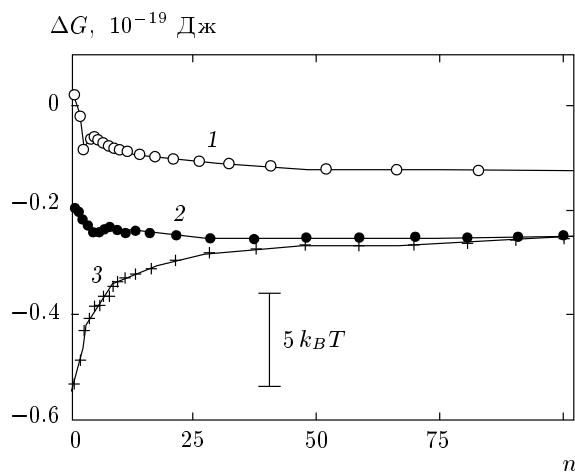


Рис. 18. Энергия Гиббса присоединения молекулы пара к зародышу конденсированной фазы при 273 К на начальном этапе формирования в отсутствие центра нуклеации (1) и на одной из базовых граней нанокристалла йодистого серебра размером $24 \times 24 \times 4$ пар ионов в отсутствие кристаллических дефектов (2), а также в присутствии дефекта в виде одного лишнего иона I^- в центре грани на расстоянии 2.81 \AA над поверхностным кристаллическим слоем, состоящим из ионов Ag^+ . Присоединение к остальным граням запрещено

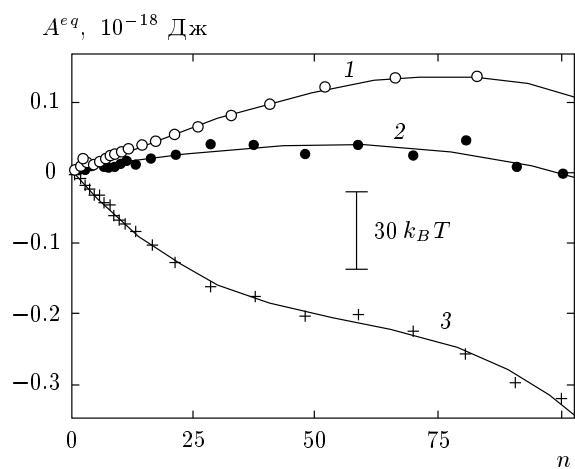


Рис. 19. Работа образования зародыша из пара, находящегося с ним в равновесии. Условия формирования зародыша и нумерация кривых, как на рис. 18

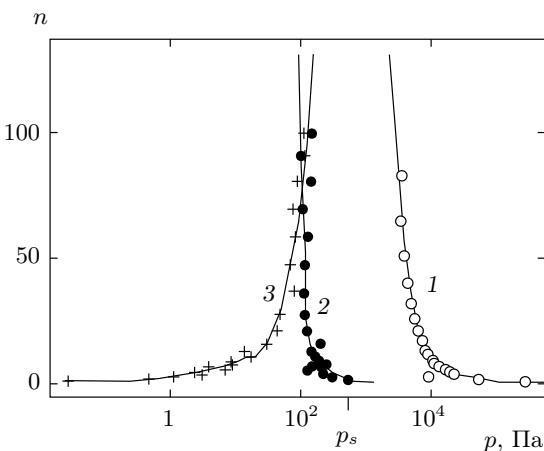


Рис. 20. Зависимость равновесного размера зародыша от давления пара. Условия формирования зародыша и нумерация кривых, как на рис. 18

4. Минимальными структурными элементами в зародышах, образующихся на поверхности достаточно крупных (более 2–3 нм) наночастиц, являются замкнутые циклы, состоящие из четырех молекул воды, сцепленных водородными связями. Переход к шестизвездным кольцам представляет собой коллективный эффект и происходит одновременно с формированием структур, состоящих, по меньшей мере, из нескольких смежных циклов. Поле точечного кристаллического дефекта в начальной фазе роста зародыша разрушает его циклическую структуру.

5. Зародыши, образующиеся на наночастицах йодистого серебра вытянутой формы, на начальном этапе термодинамически более устойчивы. Переход к плоским формам наночастиц сопровождается ослаблением термодинамической устойчивости зародышей.

6. Зависимость активности заряженной наночастицы по отношению к парам воды от знака заряда точечного кристаллического дефекта на ее базовой поверхности нивелируется для нанокристаллов плоской формы, причем дефект не способен разрушить пленочную структуру зародыша.

7. Рост зародышей конденсированной фазы на нанокристаллических центрах размером меньше 2–3 нм проходит, как и в случае нуклеации на ионе, две стадии — от термодинамически устойчивых малых и средних размеров к неустойчивым зародышам больших размеров. Для более крупных нанокристаллов наблюдаются три ста-

дии — термодинамически неустойчивые малые кластеры, устойчивые зародыши средних размеров и термодинамически неустойчивые зародыши больших размеров. Первая стадия отвечает образованию связных молекулярных кластеров, размеры которых меньше характерного размера пространственной неоднородности электрического поля поляризованного нанокристалла, вторая стадия соответствует обволакиванию поверхности наночастицы мономолекулярным слоем воды и наращиванию толщины пленки. Третья стадия наступает после насыщения взаимной поляризации зародыша и наночастицы. Единичный распределенный избыточный заряд наночастицы не влияет на эти механизмы и практически не смещает границы между стадиями роста.

8. На кривой работы образования зародыша в поле наночастиц йодистого серебра с линейными размерами, превышающими 2–3 нм, как функции размера зародыша существуют две точки перегиба. При экстремально низких давлениях левее первой точки перегиба образуется барьер нуклеации. С ростом пространственных размеров наночастиц этот барьер растет, смещаясь в сторону больших размеров. То же происходит и с минимумом, расположенным правее первой точки перегиба. Барьер, расположенный правее второй точки перегиба, слабо зависит от пространственных размеров наночастицы и почти совпадает с соответствующим барьером в гомогенной микрокапле. Единичный избыточный заряд наночастицы практически не влияет на форму кривой работы образования зародыша.

9. Размер устойчивого зародыша (положение минимума между двумя точками перегиба на кривой работы образования) слабо зависит от избыточного заряда, но существенно зависит от размера центра нуклеации: при увеличении линейных размеров нанокристалла в полтора раза, устойчивый размер зародыша увеличивается на порядок.

Следует признать, что единичный распределенный по объему наночастицы заряд не оказывает заметного влияния на термодинамические характеристики зародышей в области размеров, существенных для льдообразования. Пространственная локализация избыточного заряда с помощью точечных кристаллических дефектов на поверхности наночастиц усиливает стимулирующий эффект, но только в области размеров, недостаточных для кристаллизации зародышей. Основную роль в формировании зародышеобразующей активности нанокристаллов играет электрическое поле, обусловленное их естественной поляризацией. В случае

наночастиц неправильной формы оно существенно ускоряет адсорбцию молекул пара на начальном этапе нуклеации. В то же время неправильная форма поверхности наночастицы должна иметь отрицательные последствия для формирования кристаллической структуры зародыша — его замерзания. Поэтому следует ожидать, что при отрицательных температурах Цельсия нанокристаллы с гексагональной структурой, полученные сколами вдоль базовых кристаллографических граней, независимо от того, несут ли они электрический заряд или электронейтральны, обладают более высокой зародышеобразующей активностью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 08-03-90001-Бел_а, 09-03-12002-ОФИ_м).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **135**, 510 (2009).
2. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике*, Наука, Москва (1977).
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Либштадт, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976).
4. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **134**, 1130 (2008).
5. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **108**, 1373 (1995).
6. T. L. Hill, *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*, McGraw-Hill, New York (1956).
7. С. В. Шевкунов, Электрохимия **42**, 10 (2006).
8. С. В. Шевкунов, Ж. физ. химии **79**, 1860 (2005).
9. С. В. Шевкунов, Коллоидный ж. **67**, 548, 561 (2005).
10. B. N. Hale and J. Kiefer, J. Chem. Phys. **73**, 923 (1980).
11. С. В. Шевкунов, Коллоидный ж. **70**, 678 (2008).
12. С. В. Шевкунов, Химия высоких энергий **33**, 325 (1999).
13. С. В. Шевкунов, Коллоидный ж. **64**, 262 (2002).

14. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **105**, 1258 (1994).
15. S. P. Fisenko, D. B. Kane, and M. S. El-Shall, J. Chem. Phys. **123**, 104704 (2005).
16. M. Gavis, R. Popovitz-Bird, and M. Lahav, Science **250**, 973 (1990).
17. L. H. Seeley and G. D. Seidler, J. Chem. Phys. **114**, 10464 (2001).
18. И. В. Никешина, А. В. Туров, И. И. Чеша, И. С. Щербина, *Физика облаков, туманов и активных воздействий*, Труды Центральной аэрологической обсерватории, вып. 164, под ред. А. Ф. Кузенкова, В. И. Хворостьянова, Гидрометеоиздат, Москва (1987), с. 46.
19. Р. А. Баханова, В. С. Максимов, Л. М. Товстенко, О. И. Бойко, К. А. Киприanova, Л. В. Ярошенко, *Труды Всесоюзной конференции «Активные воздействия на гидрометеорологические процессы»*, Нальчик, 1991 г., Гидрометеоиздат, Санкт-Петербург (1995), т. 2, с. 251.
20. B. Vonnegut, J. Appl. Phys. **18**, 593 (1947).
21. Р. А. Баханова, В. И. Киселев, Е. И. Куку, Р. В. Олейник, *Физика облаков и активные воздействия*, Труды украинского регионального научно-исследовательского института, вып. 230, под ред. В. П. Баханова, Г. С. Воронова, Гидрометеоиздат, Москва (1989), с. 11.