

УДК 699.017.23:536.423.1:621.315.592

СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ И КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

А. А. Бочкарев, В. И. Полякова

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

E-mail: anaboch@itp.nsc.ru

На основе модифицированной модели сорбции Ленгмюра проведен численный эксперимент по совместной адсорбции паров серебра и воды на идеальной подложке. В расчетах обнаружен ряд неизвестных ранее явлений. Установлено, что адсорбция и конденсация паров серебра стимулируют адсорбцию водяного пара, вследствие чего возникает его капиллярная конденсация на молекулярном уровне даже при незначительных насыщениях. Показано, что скорость капиллярной конденсации зависит от угла смачивания воды на серебре и существует такой характерный угол смачивания, при котором скорость капиллярной конденсации резко изменяется. Обнаружено также существенное влияние водяного пара на адсорбцию пара серебра и структуру его конденсата на подложке: присутствие пара воды ослабляет адсорбцию атомов серебра на подложке и приводит к ослаблению адгезии конденсата серебра к подложке. Полученные результаты могут быть использованы при изучении двухкомпонентной сорбции, капиллярной конденсации и для развития технологии выращивания тонких пленок в газовой среде.

Ключевые слова: модель сорбции Ленгмюра, совместная адсорбция паров серебра и воды, капиллярная конденсация, осаждение тонких пленок.

Согласно классическому определению капиллярная конденсация — это конденсация пара в капиллярах и микротрещинах пористых тел, а также в узких промежутках между частицами или телами. Адсорбция молекул пара и диффузионный сток молекул в малые полости на поверхности тела приводят к формированию в этих местах менисков жидкости. При смачивании поверхности тела жидкостью капиллярная конденсация возможна при ненасыщенном состоянии пара вблизи тела. В рамках капиллярной теории капиллярная конденсация хорошо описана. В рамках молекулярных теорий поверхностных явлений исследования капиллярной конденсации не проводились. В настоящей работе зарождение капиллярного конденсата исследуется на основе моделирования молекулярных явлений адсорбции на идеальной поверхности, не имеющей локальных дефектов.

Наиболее часто описание физической полимолекулярной адсорбции на непористой однородной поверхности выполняется с использованием БЕТ-модели (Brunauer-Emmett-Teller-model) [1], основанной на модели однослойной сорбции Ленгмюра [2]. Несмотря на ряд ограничений, БЕТ-модель используется при разработке методов измерения удельной площади поверхности дисперсных систем, для интерпретации изотерм адсорбции, экспериментально полученных в равновесных условиях, когда исследуемая система адсорбент — адсорбат находится в атмосфере пара или газа в течение достаточно длительного времени. Для случаев, когда равновесие отсутствует, эти методы неприменимы. Такие ситуации возникают, например, в процессах дегазации вакуумных систем и осаждения тонких пленок в газовой или паровой среде. При получении дисперсных композитов способом совместной конденсации двух компонентов [3] применить БЕТ-модель для оценок текущей ситуации на фронте конденсации также невозможно, поэтому в данной работе проведено

прямое численное моделирование сорбционных процессов в условиях, когда ситуация на поверхности адсорбента нестационарна. При моделировании физической адсорбции в этих условиях обнаружен ряд ранее не изученных явлений, а также молекулярные эффекты, вызывающие возникновение капиллярной конденсации.

Модель молекулярных процессов на поверхности идеальной подложки. В работе [4] предложена однослойная модель адсорбции и сделано предположение о ее применимости к описанию процессов конденсации. Это предположение было последовательно развито многими исследователями; в [5] изложена простая феноменологическая модель молекулярных процессов на поверхности идеальной подложки, принятая в качестве основы для численного моделирования в настоящей работе. Ранее данный подход применялся для описания процесса формирования ультрадисперсных композитов [6], поиска условий роста нитевидных кристаллов [7], моделирования особенностей молекулярных процессов на поверхности жидкости [8]. Суть этой модели состоит в следующем. Поверхность подложки представляет собой однородную решетку из вакансий адсорбции с характерным расстоянием между ними, соответствующим параметрам кристаллической решетки конденсата пара. Молекула пара, падающая на поверхность кристалла-подложки, закрепляется в одной из вакансий адсорбции с энергией адсорбции ε_s и мгновенно аккомодируется с поверхностью кристалла по температуре. В результате тепловых колебаний и флуктуаций колебаний решетки вакансий эта молекула может либо переместиться в соседнюю вакансию адсорбции, что свидетельствует о поверхностной диффузии, либо десорбировать обратно в паровую среду. Время жизни молекулы до десорбции определяется по формуле

$$\tau_s \approx \nu^{-1} \exp(\varepsilon_s / (kT_s)),$$

где $\nu \approx 10^{13} \div 10^{14}$ — частота тепловых колебаний молекулы в адсорбированном состоянии; k — постоянная Больцмана; T_s — температура подложки. Поскольку для перемещения молекулы адсорбата в соседнюю вакансию требуются менее интенсивные флуктуации тепловых колебаний, чем для десорбции, выражение, описывающее время жизни молекулы до перемещения в соседнюю вакансию, можно представить в виде

$$\tau_{sd} \approx \nu^{-1} \exp(\beta \varepsilon_s / (kT_s)),$$

где индекс sd соответствует поверхностной диффузии; β — доля энергии активации поверхностной диффузии U_d в энергии адсорбции ε_s ($U_d = \beta \varepsilon_s$). Величина β определяется геометрией решетки вакансий. В работе [5] рекомендовано значение $\beta = 0,3 \div 0,4$. В задачах значение β уточняется путем расчетов в равновесных условиях. Энергия адсорбции ε_s вычисляется по поверхностной энергии подложки либо в соответствии с гипотезой Юнга [9, 10]. Более подробно модель и алгоритм расчетов с помощью компьютерной программы изложены в работе [7].

В момент запуска программы на первоначально чистую поверхность кристалла-подложки с числом вакансий адсорбции $N_c = 70 \times 70$ подаются два потока разнородных молекул. Первый компонент — пар серебра — подается из термического источника. Поток молекул пара на подложку вычисляется исходя из геометрии источника и подложки в предположении сферического разлета молекул из сопла источника. Второй компонент — пар воды — подается из полупространства, заполненного паром, при заданных значениях давления и температуры. Вычисляются изменение числа молекул компонентов в каждом слое на поверхности подложки и суммарное число молекул компонентов на подложке.

Результаты расчетов. Заполнение подложки адсорбатом. На рис. 1 показаны последовательные стадии заполнения подложки адсорбатом воды и конденсатом серебра. Расчеты проводились при значениях параметров, указанных в табл. 1. Степень насыщения вычислялась как отношение потока частиц пара, поступающих на подложку, к потоку в условиях, когда подложка находится в термодинамическом равновесии с паром. Из табл. 1

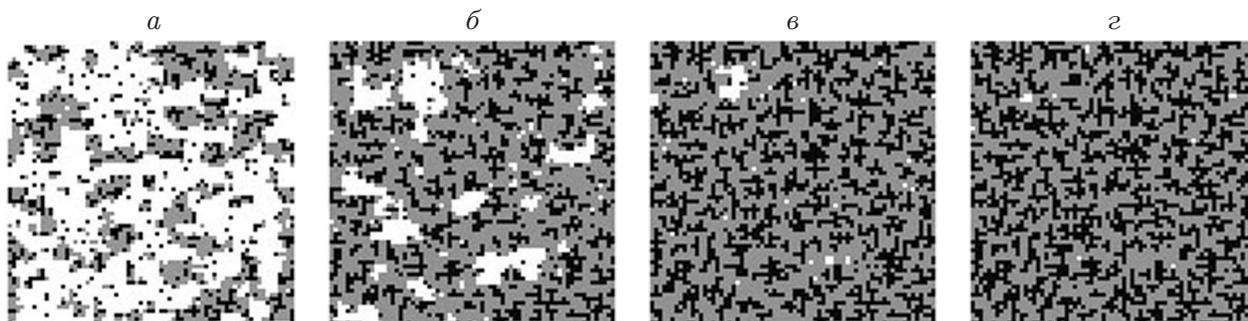


Рис. 1. Стадии заполнения подложки с числом вакансий адсорбции $N_c = 70 \times 70$ при значениях параметров, указанных в табл. 1, в различные моменты времени: $a - t = 4,02 \cdot 10^{-7}$ с, $б - t = 7,99 \cdot 10^{-7}$ с, $в - t = 1,20 \cdot 10^{-6}$ с, $г - t = 1,50 \cdot 10^{-6}$ с; белый цвет — пустая подложка, черный цвет — атомы серебра, серый — молекулы воды

Таблица 1

Параметры для расчетов

Компонент	Поток атомов (молекул) на подложку, $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Степень насыщения	Энергия адсорбции, Дж	Энергия коадсорбции*, Дж
Ag	$9,65 \cdot 10^{24}$	$8,07 \cdot 10^{30}$	$1,88 \cdot 10^{-19}$	$1,88 \cdot 10^{-19}$
H ₂ O	$1,30 \cdot 10^{27}$	0,392	$2,76 \cdot 10^{-20}$	$2,90 \cdot 10^{-20}$

Примечание. Общие для компонентов параметры: температура подложки — 373 К, температура в камере — 300 К, энергия связи Ag–H₂O — $2,70 \cdot 10^{-20}$ Дж, временной шаг — $1,004 \cdot 10^{-12}$ с.

* Кoadсорбция — энергия адсорбции на однородной поверхности.

следует, что пары воды находятся в не насыщенном относительно подложки состоянии. В этих условиях при отсутствии пара серебра водяной пар создает динамическое равновесие адсорбата на подложке со среднестатистическим числом молекул воды $15,6 \pm 3,4$ без признаков конденсации. Пар серебра существенно пересыщен относительно температуры подложки, серебро способно конденсироваться. На рис. 1, *a* видно, что в присутствии пара серебра в пересыщенном состоянии каждый формирующийся кластер серебра является центром зарождения “островка” адсорбата молекул воды, т. е. наличие кластера серебра стимулирует адсорбцию пара воды. Кластер серебра, окруженный адсорбатом воды, утрачивает способность расти по диффузионному механизму присоединения следующих атомов. Однако на периферии некоторых “островков” адсорбата воды возникают новые кластеры серебра. Это означает, что адсорбат молекул воды в свою очередь стимулирует нуклеацию серебра. Возникающие кластеры серебра также окружаются адсорбатом воды. Аналогичный процесс цепного зародышеобразования выявлен в работе [11] при феноменологическом рассмотрении процессов сорбции. Этот процесс приводит к предельному заполнению подложки кластерами серебра, промежутки между которыми заполнены адсорбатом воды (см. рис. 1). Таким образом, адсорбция пара воды, стимулированная присутствием кластеров серебра, приводит к формированию дисперсного конденсата серебра, затопленного капиллярным конденсатом воды.

На рис. 1, *б–г* видно, что при заполнении подложки число видимых кластеров серебра увеличивается. Если построить поперечные сечения адсорбата (в данной работе не приводятся), можно заметить, что часть кластеров серебра формируется на адсорбате воды. Это подтверждается данными о заселенности слоев адсорбатом серебра, приведенными

Таблица 2

Распределение частиц по слоям для результатов, представленных на рис. 1

t, c	Ag							H ₂ O						
	N_i^*					N_{Ag}	N_{Ag+}	N_i					N_{H_2O}	N_{H_2O+}
	1-й слой	2-й слой	3-й слой	4-й слой	5-й слой			1-й слой	2-й слой	3-й слой	4-й слой	5-й слой		
$4,02 \cdot 10^{-7}$	458	371	15	0	0	844	1837	1602	194	4	0	0	1800	247 361
$7,99 \cdot 10^{-7}$	355	1153	48	0	0	1556	3656	3870	1271	16	0	0	5157	492 250
$1,20 \cdot 10^{-6}$	309	1675	115	8	0	2107	5474	4518	2285	41	0	0	6844	737 139
$1,50 \cdot 10^{-6}$	294	1875	210	14	0	2393	6851	4591	2604	112	6	0	7313	922 660

* N_i — количество атомов (молекул) в слое.

в табл. 2. При заполнении подложки число атомов серебра во втором слое превышает число атомов серебра непосредственно на подложке. Это свидетельствует о том, что в формирующейся пленке конденсата серебра связь атомов серебра с подложкой (адгезия) значительно меньше когезии конденсата серебра. Таким образом, создаются предпосылки слабой адгезии пленки конденсата металла к подложке, что достаточно часто наблюдается в эксперименте.

Следует отметить еще один интересный факт. Из табл. 2 следует, что в процессе заполнения подложки число атомов серебра в первом слое уменьшается. Это означает, что в процессе конденсации серебра адсорбат водяного пара вытесняет атомы серебра из первого слоя. Такое агрессивное поведение адсорбата водяного пара еще более ослабляет адгезию конденсата серебра к подложке. Механизм вытеснения обусловлен стохастическими процессами поверхностной диффузии адсорбата и десорбции частиц обоих компонентов. Представление об интенсивности этих процессов можно получить, сравнивая суммарные числа частиц компонентов на подложке N_{Ag} , N_{H_2O} с числами всех поступающих на подложку частиц компонентов N_{Ag+} и N_{H_2O+} (см. табл. 2). Сравнение этих чисел дает представление о скорости и относительной скорости адсорбции паров серебра и воды. При $t = 1,5$ мкс относительная скорость адсорбции паров серебра в среднем составляет 35 %, относительная скорость адсорбции паров воды — 0,8 %.

Влияние угла смачивания. На рис. 2 показаны зависимости степени заполнения подложки за фиксированное время после подачи паров от угла смачивания серебра водой. Угол смачивания Φ вычислялся в соответствии с гипотезой Юнга

$$\Phi = 180 \arccos(2\varepsilon_{H_2O-Ag}/\varepsilon_{H_2O-H_2O} - 1)/\pi.$$

Расчеты проводились при следующих значениях параметров: поток молекул воды на подложку — $1,30 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, степень насыщения — 0,0392, энергия связи Ag–H₂O $\varepsilon_{H_2O-Ag} = (0,5 \div 2,9) \cdot 10^{-20}$ Дж, время $t = 1,5 \cdot 10^{-6}$ с. Значения остальных параметров приведены в табл. 1. В отсутствие потока пара серебра на подложке устанавливается динамическое среднестатистическое равновесие адсорбата воды — $1,46 \pm 0,88$ молекул. При наличии потока атомов серебра и варьировании энергии взаимодействия атомов серебра с молекулами воды в указанном диапазоне величина угла смачивания меняется от 130° до 0°. При этом среднестатистическое число молекул воды на подложке изменяется от $4,36 \pm 0,52$ до 2072 ± 119 . Первая цифра показывает, что даже при плохом смачивании серебра водой в адсорбате смеси паров молекул воды значительно больше, чем в адсорбате чистого водяного пара. Это означает, что в данном случае имеет место стимулированная сорбция пара воды. Вторая цифра в сравнении с первой показывает существенную зави-

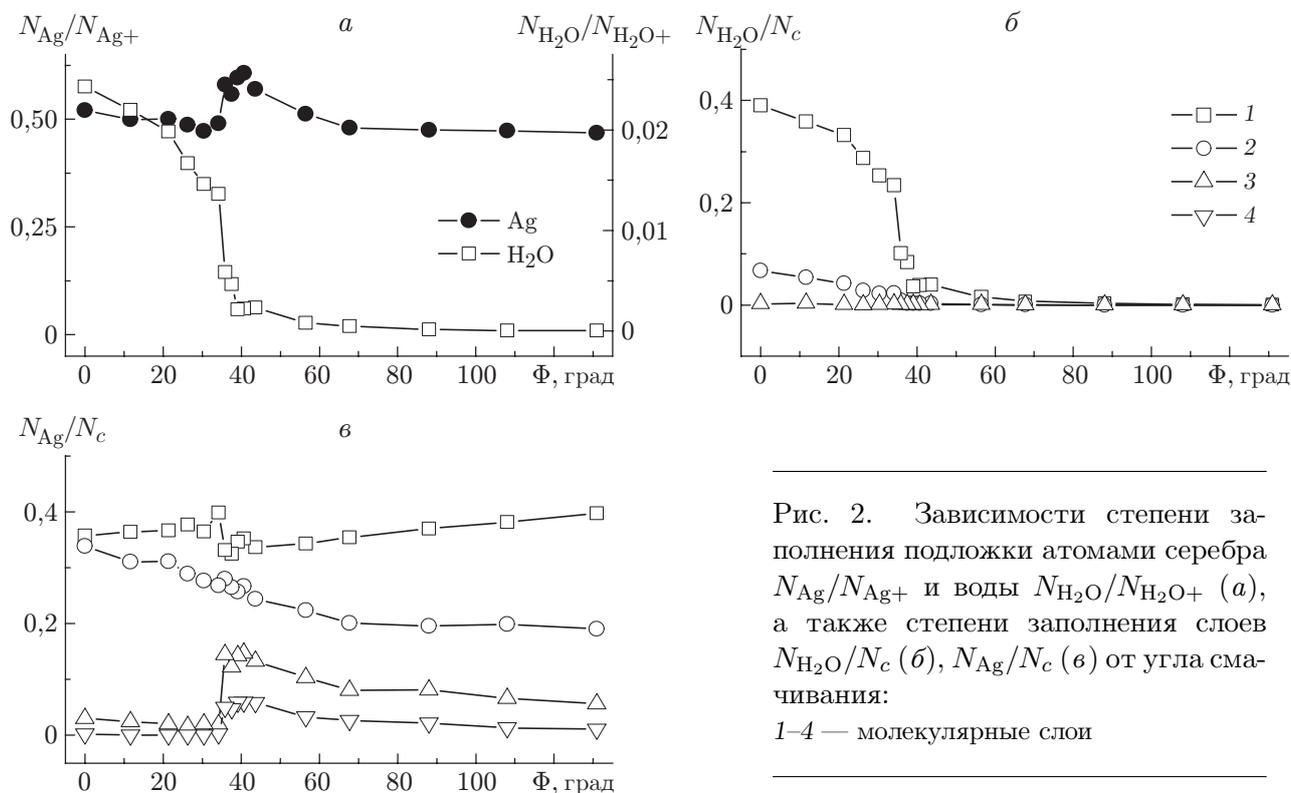


Рис. 2. Зависимости степени заполнения подложки атомами серебра N_{Ag}/N_{Ag+} и воды N_{H_2O}/N_{H_2O+} (а), а также степени заполнения слоев N_{H_2O}/N_c (б), N_{Ag}/N_c (в) от угла смачивания:
1–4 — молекулярные слои

симось стимулированной серебром адсорбции пара воды от угла смачивания. На рис. 2,а показаны относительные скорости адсорбции компонентов пара, т. е. отношение числа атомов серебра и молекул воды, закрепившихся на подложке, к общему числу указанных частиц, поступающих на подложку. Видно, что стимулирование адсорбции воды серебром усиливается при улучшении смачивания серебра водой. При величине угла смачивания $\Phi \approx 35,9^\circ$ имеют место радикальные изменения. В узком диапазоне углов смачивания относительная скорость адсорбции пара серебра и степень заполнения подложки атомами серебра резко уменьшаются, а количество адсорбата воды и относительная скорость адсорбции пара воды существенно увеличиваются. На рис. 2,б,в показаны послойные парциальные отношения вакансий адсорбции, занятых молекулами воды и атомами серебра, к общему числу вакансий. Видно, что при указанном угле смачивания происходит радикальное изменение структуры конденсата на подложке. Степени заполнения третьего и четвертого слоев атомами серебра существенно уменьшаются, степень заполнения первого слоя увеличивается. Степень заполнения первого слоя адсорбатом воды также резко растет: молекулы воды занимают до 40 % вакансий адсорбции подложки. Это позволяет сделать вывод, что адсорбция молекул воды сменилась их капиллярной конденсацией совместно с конденсацией атомов серебра. В целом конденсат серебра и воды на подложке уплотняется.

Таким образом, имеет место взаимное стимулирование адсорбции компонентов.

Изотерма адсорбции. На рис. 3 показано влияние парциального давления водяного пара в камере на стимулированную адсорбцию. Расчеты проводились при следующих значениях параметров: поток молекул воды на подложку — $3,57 \cdot 10^{21} \div 1,30 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, степень насыщения — $1,0792 \cdot 10^{-6} \div 0,392$, время $t = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Значения остальных параметров приведены в табл. 1.

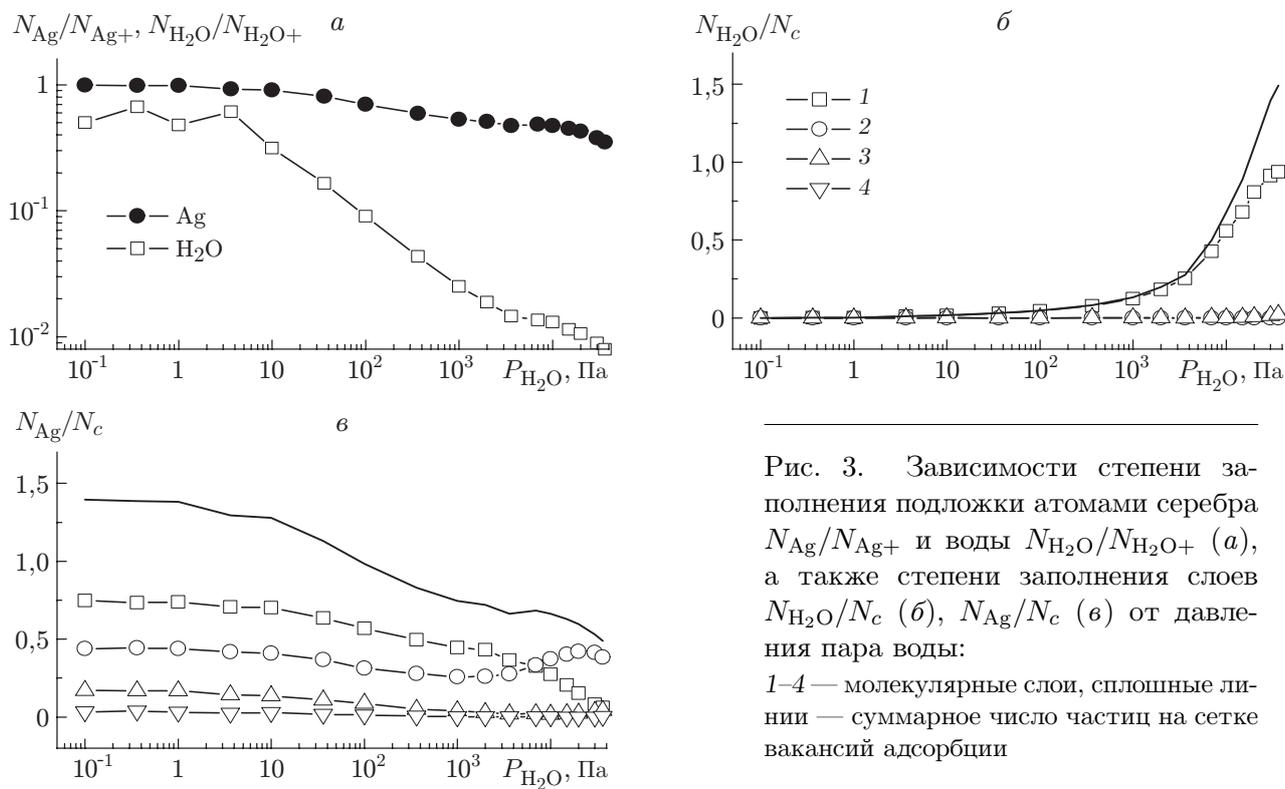


Рис. 3. Зависимости степени заполнения подложки атомами серебра N_{Ag}/N_{Ag+} и воды N_{H_2O}/N_{H_2O+} (а), а также степени заполнения слоев N_{H_2O}/N_c (б), N_{Ag}/N_c (в) от давления пара воды: 1–4 — молекулярные слои, сплошные линии — суммарное число частиц на сетке вакансий адсорбции

Поясним термин “изотерма адсорбции”. Расчеты проводились при постоянной температуре и переменном парциальном давлении пара воды до определенного постоянного времени с момента подачи паров на подложку $t = 1,5$ мкс. За это время вследствие продолжающейся конденсации пара серебра адсорбат смеси паров на подложке не приходит в состояние равновесия, поэтому в рассматриваемом случае термин “изотерма адсорбции” означает только, что все расчеты в этой серии проводились при постоянной температуре.

В отсутствие пара серебра при максимальном давлении пара воды на подложке установилось бы динамическое равновесие адсорбата воды со среднестатистическим числом молекул $15,6 \pm 3,4$ без конденсации. В присутствии пара серебра имеет место непрерывный рост количества адсорбата серебра и воды. На рис. 3,а показано отношение числа закрепившихся на подложке атомов серебра и молекул воды к общему числу указанных частиц, поступающих на подложку, т. е. фактически относительные скорости адсорбции компонентов пара. При давлении пара воды $P_{H_2O} < 100$ Па скорость адсорбции имеет порядок 1, что позволяет говорить о совместной конденсации паров серебра и воды. Поскольку насыщение пара воды незначительно, для воды такая конденсация означает захват молекул воды атомами серебра. При увеличении давления водяного пара относительные скорости конденсации паров серебра и воды уменьшаются. Для серебра это естественно, поскольку при увеличении давления пара воды степень заполнения вакансий адсорбции водой также увеличивается, что уменьшает вероятность закрепления в них атомов серебра. Для адсорбции паров воды это нехарактерно, поскольку при увеличении давления водяного пара следует ожидать увеличения вероятности закрепления молекул воды на подложке. Из рис. 3,б следует, что степень заполнения подложки молекулами пара воды увеличивается с ростом его давления. Данные для воды, представленные на рис. 3,а,б, позволяют сделать вывод, что вероятность закрепления на подложке каждой единичной молекулы

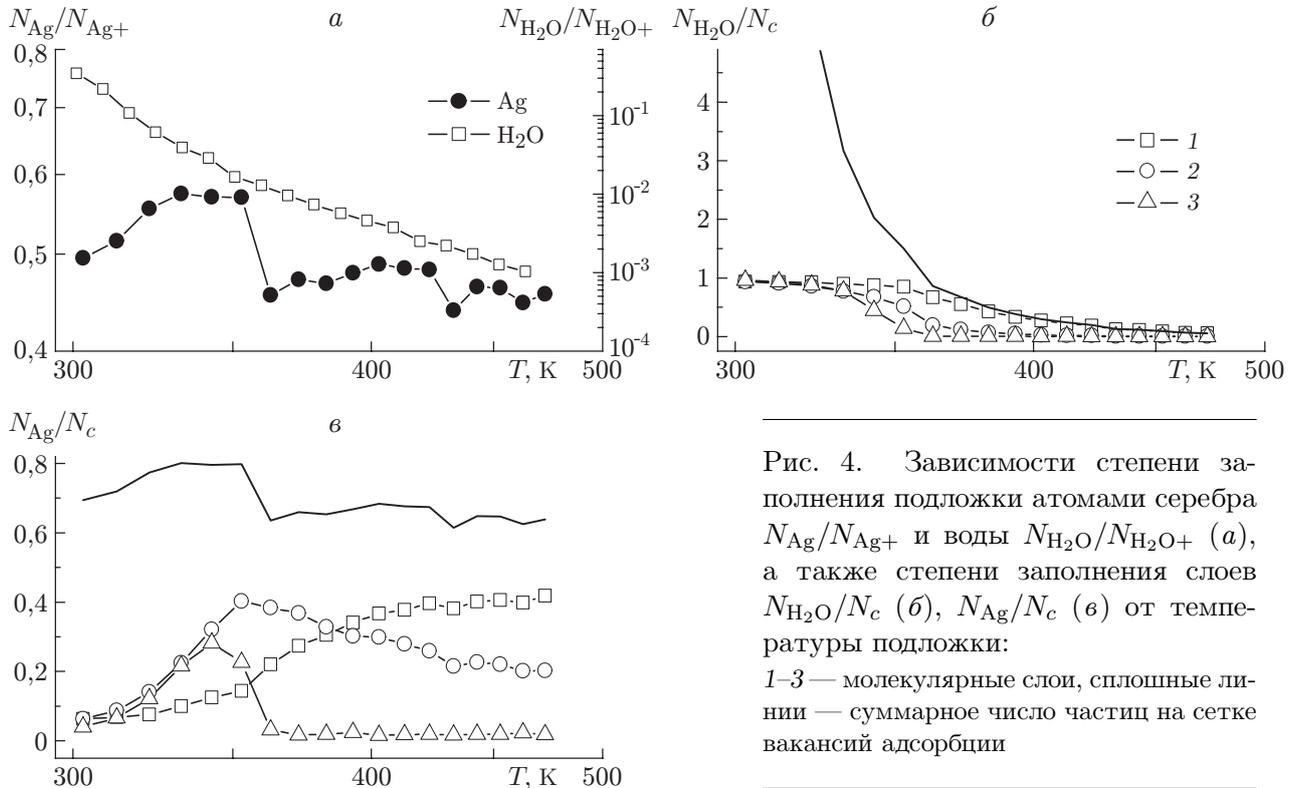


Рис. 4. Зависимости степени заполнения подложки атомами серебра N_{Ag}/N_{Ag+} и воды N_{H_2O}/N_{H_2O+} (а), а также степени заполнения слоев N_{H_2O}/N_c (б), N_{Ag}/N_c (в) от температуры подложки:

1–3 — молекулярные слои, сплошные линии — суммарное число частиц на сетке вакансий адсорбции

воды уменьшается при увеличении давления водяного пара, а рост степени заполнения подложки обусловлен увеличением числа молекул воды, падающих на подложку.

На рис. 3,в показаны особенности заполнения первого и второго слоев атомами серебра. При давлении водяного пара $P_{H_2O} = 7000$ Па степень заполнения второго слоя атомами серебра становится больше степени заполнения первого слоя. Следовательно, при $P_{H_2O} \geq 7000$ Па молекулы воды вытесняют серебро из первого слоя на подложке, что оказывает влияние на суммарное количество серебра на подложке, проявляющееся в виде локального возмущения на кривой.

Изобара адсорбции. В рассматриваемом случае термин “изобара” означает, что расчеты проводились при постоянном значении давления. На рис. 4 показано влияние температуры подложки на стимулированную адсорбцию при следующих значениях параметров: поток молекул воды на подложку — $3,576 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, температура подложки — $373 \div 473$ К, степень насыщения — $8,872 \cdot 10^{-3} \div 0,392$, время $t = 1,5 \cdot 10^{-6}$ с. Значения остальных параметров указаны в табл. 1. На рис. 4 показано отношение числа закрепившихся на подложке атомов серебра и молекул воды к общему числу частиц, поступающих на подложку. Видно, что во всем диапазоне температур средняя относительная скорость адсорбции серебра за время $t = 1,5$ мкс имеет порядок 1. На рис. 4,в видно, что при $T \approx 370$ К степень заполнения второго слоя конденсата серебра выше степени заполнения слоя, лежащего на подложке, т. е. наблюдается изменение структуры конденсата серебра аналогично тому, как это показано на рис. 3. При этом на рис. 4,а видно резкое изменение относительной скорости конденсации серебра. Относительная скорость адсорбции воды существенно зависит от температуры и при ее увеличении монотонно уменьшается.

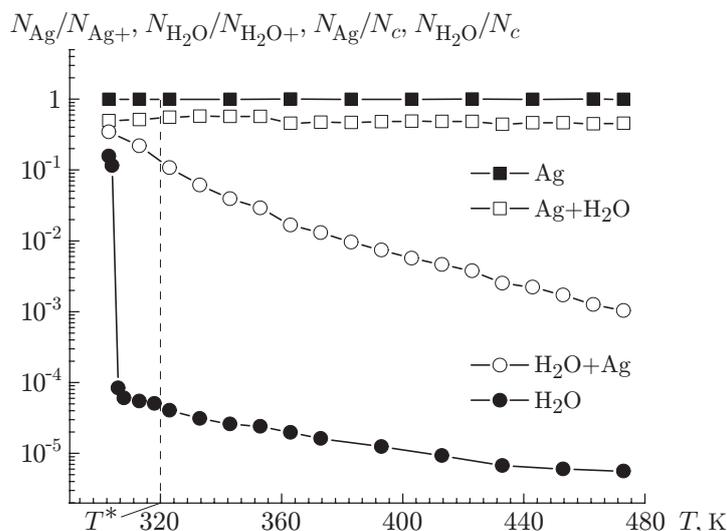


Рис. 5. Зависимости степени адсорбции чистых паров воды $N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{H}_2\text{O}+}$, серебра $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Ag}+}$ и их смеси N_{Ag}/N_c , $N_{\text{H}_2\text{O}}/N_c$ от температуры подложки (T^* — температура насыщения паров воды)

На рис. 5 приведены относительные скорости адсорбции чистых паров воды и серебра и относительные скорости адсорбции этих компонентов в смеси при тех же параметрах в течение времени $t = 1,5$ мкс. Видно, что присутствие воды существенно затрудняет адсорбцию серебра в смеси. Адсорбция паров воды в смеси, наоборот, на три порядка интенсивнее по сравнению с адсорбцией чистого пара воды. И только когда при понижении температуры подложки возникает существенное пересыщение пара воды и начинается его конденсация, относительная скорость конденсации чистого пара воды становится соизмеримой с относительной скоростью капиллярной конденсации в смеси с парами серебра. То, что с ростом степени пересыщения адсорбция смеси паров воды и серебра не приводит к спонтанной нуклеации воды, а переходит в конденсацию, когда насыщение еще не достигнуто, является парадоксальным.

Обсуждение результатов. Известно, что присутствие пылевых примесей в охлаждаемых пересыщенных парах вызывает преждевременную гомогенную конденсацию и уменьшает степень пересыщения. В данной работе на подложке обнаружено другое ранее не описанное явление: адсорбция и нуклеация пара серебра, находящегося в пересыщенном состоянии, в смеси с паром воды стимулирует адсорбцию молекул воды, переходящую в капиллярную конденсацию водяного пара, степень насыщения которого значительно меньше единицы. В свою очередь стимулированная адсорбция пара воды оказывает влияние на конденсацию пара серебра: во-первых, присутствие водяного пара снижает скорость адсорбции и конденсации пара серебра; во-вторых, под действием пара воды изменяется структура конденсата серебра. Молекулы адсорбата воды вытесняют атомы серебра из первого слоя на подложке и перемещают их в верхние слои адсорбата. Уменьшение числа атомов серебра в первом слое на подложке снижает адгезию конденсата к подложке. Впервые с использованием численного эксперимента удалось показать механизм формирования адгезии и объяснить зависимость адгезии вакуумных конденсатов от наличия примесей в атмосфере вакуумной камеры, где происходит конденсация.

Влияние угла смачивания на капиллярную конденсацию также хорошо известно. Однако в численных экспериментах обнаружено, что даже при небольшом изменении угла смачивания серебра водой происходит резкое изменение структуры конденсата. Так же

резко меняются относительные скорости конденсации обоих компонентов. Причина такого критического изменения структуры конденсата до конца не изучена. В реальном процессе конденсация приводит к укладке атомов и молекул в конфигурации, обладающие минимальной свободной энергией. По-видимому, в численном эксперименте, в котором статистические факторы играют главную роль, конденсация происходит по тем же законам. Поэтому если определенная укладка молекул и атомов в конденсате обеспечивает минимум свободной энергии при определенном соотношении энергий связи молекул и атомов с подложкой и между собой, то в численном эксперименте статистические факторы реализуют именно эту укладку. Заметим, что данное явление нельзя обнаружить в физическом эксперименте, поскольку в реальности достаточно трудно обеспечить заданное соотношение энергий связи, определяющее угол смачивания.

На рис. 3 видно, что изотерма адсорбции состоит из трех характерных участков.

На участке с парциальным давлением пара воды $P_{\text{H}_2\text{O}} < 4$ Па влияние наличия воды на адсорбцию серебра незначительно. Немонотонное поведение кривой относительной скорости адсорбции воды обусловлено случайными отклонениями в расчетах стохастических процессов. Отсутствие влияния наличия воды объясняется тем, что малое количество молекул воды на сетке с числом вакансий адсорбции $N_c = 70 \times 70$ не может препятствовать адсорбции атомов серебра.

На участке с парциальным давлением пара воды $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \div 5500$ Па зависимость относительной скорости конденсации обоих компонентов от парциального давления пара воды становится линейной в логарифмических координатах, что соответствует зависимости в виде показательной функции с отрицательным показателем степени.

На участке с парциальным давлением пара воды $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5500 \div 36\,000$ Па зависимость относительной скорости конденсации обоих компонентов от парциального давления воды становится линейной в линейных координатах, что соответствует зависимости в виде линейной функции с отрицательным коэффициентом при линейном члене.

Заметим, что при парциальном давлении пара воды $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5500$ Па происходит изменение структуры конденсата (см. рис. 3, в). Следовательно, на изотерме адсорбции имеются критические точки, при переходе через которые меняются структура конденсата, степень его адгезии к подложке и закон роста.

Поведение изобары адсорбции (см. рис. 4) также показывает, что при $T = 360 \div 380$ К имеет место изменение структуры конденсата: при $T < 380$ К число атомов серебра в первом молекулярном слое на подложке становится меньше, чем во втором слое. Это также свидетельствует о снижении степени адгезии конденсата к подложке. Следовательно, в плоскости с координатами температура — давление пара воды существует граница, разделяющая зоны с высокой и низкой степенями адгезии конденсата к подложке. С учетом того что при изменении угла смачивания серебра водой также наблюдаются критические явления, можно сделать вывод, что в пространстве с координатами температура — давление пара воды — угол смачивания существует поверхность, разделяющая зоны с высокой и низкой степенями адгезии и с различной структурой конденсата.

Анализ зависимости относительной скорости конденсации пара воды от температуры (см. рис. 4) показывает, что при $T > 360$ К участок кривой является линейным в логарифмических координатах, а при $T < 380$ К — в линейных координатах. Это свидетельствует о том, что на указанной границе между зонами с высокой и низкой степенями адгезии изменяется также закон роста конденсации.

При сравнении рис. 3, 4 обнаружено необычное явление. Анализ поведения сплошных кривых на рис. 3, б, в показывает, что рост степени заполнения подложки молекулами воды вызывает уменьшение степени заполнения атомами серебра. Из рис. 4 следует, что при уменьшении степени заполнения молекулами воды конденсация серебра также умень-

шается. Это противоречие можно объяснить тем, что относительная скорость адсорбции серебра снижается не вследствие увеличения степени заполнения подложки адсорбатом воды, а вследствие уменьшения относительной скорости ее капиллярной конденсации. Действительно, на рис. 3,а, 4,а уменьшению относительной скорости капиллярной конденсации воды соответствует уменьшение относительной скорости конденсации серебра. Иными словами, компоненты смеси паров стимулируют адсорбцию и конденсацию друг друга.

Как известно, присутствие неконденсирующихся газовых примесей в конденсирующемся паре уменьшает скорость его конденсации. Это объясняется тем, что неконденсирующийся газ создает дополнительное препятствие для диффузии пара к поверхности конденсации. На рис. 5 наблюдается уменьшение относительной скорости конденсации серебра в присутствии пара воды не вследствие сопротивления диффузии, а вследствие занятости части вакансий адсорбции. Это означает, что при объяснении влияния примесей на конденсацию необходимо учитывать влияние и этих молекулярных процессов на поверхности конденсации.

Рассмотрим еще один эффект, существование которого следует из рис. 5. В присутствии пара серебра пар воды конденсируется с большей относительной скоростью, чем в чистом виде. Это свидетельствует о принципиальной возможности интенсификации конденсации путем добавления к конденсирующемуся пару соответствующей примеси, которую необходимо правильно подобрать. Возможным критерием выбора может служить соотношение энергий взаимной и разнородной связей молекул пара. Данный эффект может иметь важное прикладное значение.

Выводы. В ходе численного эксперимента по совместной адсорбции паров серебра и воды на идеальной подложке выявлен ряд ранее неизвестных и малоизученных явлений.

Присутствие адсорбата и “островков” конденсата серебра стимулирует адсорбцию пара воды, т. е., по сути, происходит зарождение капиллярной конденсации пара воды. Адсорбат молекул воды в свою очередь стимулирует нуклеацию серебра.

Адсорбат воды вытесняет часть атомов серебра из ближайшего к подложке слоя атомов, что приводит к уменьшению степени адгезии конденсата серебра. Результаты расчетов свидетельствуют о наличии диапазонов значений параметров, при которых реализуется пониженная или повышенная адгезия конденсата к подложке.

Существует характерный угол смачивания серебра водой, при котором резко меняется скорость адсорбции воды и серебра и происходит существенное изменение структуры адсорбата серебра.

Уменьшение парциального давления пара воды приводит к изменению структуры адсорбата серебра и увеличению относительных скоростей адсорбции как серебра, так и воды. Аналогичный результат получается при уменьшении температуры подложки.

При адсорбции смеси паров зарождение капиллярного конденсата исключает гетерогенную нуклеацию воды даже при достаточной для нуклеации степени пересыщения. При этом скорость капиллярной конденсации оказывается больше скорости конденсации чистого водяного пара после нуклеации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Brunauer S., Emmet P. H., Teller E.** Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309–319.
2. **Langmuir I.** Constitution and fundamental properties of solids and liquids // J. Amer. Chem. Soc. 1916. V. 38. P. 2221–2295.
3. **Bochkarev A. A., Pukhovoy M. V.** Condensation of zinc and butanol vapors on a cryogenic surface // J. Vacuum. 1997. V. 48, N 6. P. 579–584.

4. **Langmuir I.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // J. Amer. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361–1403.
5. **Чернов А. А.** Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, Л. Н. Демьянец, В. А. Кузнецов, А. Н. Лобачев. М.: Наука, 1980.
6. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Нестационарность режимов формирования нанодисперсных композитов при вакуумном осаждении двухкомпонентного пара // ПМТФ. 2009. Т. 50, № 5. С. 95–106.
7. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Условия роста столбчатых и нитевидных кристаллов // Теплофизика и аэромеханика. 2009. № 1. С. 103–114.
8. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Микрошероховатость поверхности жидкости // Докл. АН. 2009. Т. 425, № 5. С. 617–620.
9. **Миссол В.** Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Metallurgy, 1978.
10. **Бочкарев А. А., Полищук А. И., Полякова В. И.** Генерация свободных ультрамалых частиц твердой поверхностью, граничащей с паром // Сиб. физ.-техн. журн. 1993. Вып. 2. С. 7–12.
11. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Особенности начальной стадии конденсации на твердой поверхности, связанные с миграцией примесей // Теплофизические процессы при кристаллизации веществ: Сб. науч. ст. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1987. С. 128–135.

Поступила в редакцию 2/XII 2009 г.
