

УДК 538.971:538.975

СУБЛИМАЦИЯ КРИСТАЛЛА, ЗАМЕДЛЯЕМАЯ СОРБЦИЕЙ ИНОРОДНЫХ МОЛЕКУЛ ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ

А. А. Бочкарев, В. И. Полякова

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
E-mails: anaboch@itp.nsc.ru, aboch@ngs.ru

На основе численного моделирования сублимации поверхности кристалла льда показано, что при наличии неконденсирующегося газа скорость сублимации существенно уменьшается. Установлено, что замедление сублимации, обусловленное адсорбцией молекул газа на поверхности кристалла, заполняющих появляющиеся при сублимации вакансии, препятствует формированию островков вакансий на поверхности кристалла, необходимых для испарения поверхностного молекулярного слоя. Известные результаты исследований, объясняющие замедление сублимации наличием диффузионного слоя, формирующегося в паровой среде вблизи сублимирующей поверхности, дополнены новыми данными, согласно которым молекулярные процессы на поверхности кристалла играют не менее важную роль, чем диффузионный слой. Обнаружены случаи, когда сублимация кристалла ускоряется за счет сорбции молекул газа. Полученные результаты, уточняющие теорию сублимации, могут быть использованы для разработки методов управления сублимацией.

Ключевые слова: модель сорбции Ленгмюра, сорбция водяного пара, сублимация, многослойная адсорбция, конденсация.

Как известно, наличие газовой среды вблизи сублимирующей поверхности приводит к уменьшению скорости сублимации. Общепринятое объяснение этого явления состоит в следующем. Сублимированный пар распространяется в газовую среду по диффузионному механизму. При этом формируется диффузионный слой, что обуславливает увеличение концентрации молекул пара вблизи поверхности. Возникновение обратного потока молекул пара из диффузионного слоя на сублимирующую поверхность приводит к уменьшению скорости сублимации. В этом объяснении не учитываются молекулярная структура сублимирующей поверхности и молекулярные процессы, происходящие на ней. Целью настоящей работы является исследование влияния этих факторов на процесс сублимации.

Процесс сублимации кристалла на молекулярном уровне состоит в следующем. При давлении пара в среде вблизи поверхности, значительно меньшем давления насыщения, происходит десорбция отдельных молекул с внешнего молекулярного слоя кристалла, сопровождающаяся появлением вакансий адсорбции. Находящиеся рядом с вакансией адсорбции молекулы, вероятность десорбции которых выше, также десорбируются, в результате чего возникает островок вакансий. В случае если молекулы пара, поступающие из окружающей среды, не способны скомпенсировать десорбцию, т. е. заполнить островок вакансий, его площадь увеличивается. Когда площадь островка становится больше критической, поток молекул пара на поверхность в принципе не способен заполнить его, т. е. островок

становится развивающимся. Это явление называется нуклеацией островков вакансий. Периферия сверхкритического островка представляет собой ступень роста, играющую важную роль в массообмене кристалла с окружающей паровой средой. Поскольку молекулы, находящиеся на ступени роста, имеют меньшую энергию связи с кристаллом по сравнению с молекулами в заполненном молекулярном слое, вероятность их десорбции в паровую среду или отрыва от ступени роста и поверхностной миграции с последующей десорбцией возрастает. Увеличение площади островков, их объединение в конечном счете приводят к сублимации всего молекулярного слоя. На следующем молекулярном слое все процессы повторяются.

В случае если в окружающей сублимирующую поверхность среде помимо пара присутствует какой-либо газ или инородный пар, имеет место адсорбция молекул этого газа на поверхность. По-видимому, наличие инородного адсорбата должно оказывать влияние на поверхностную миграцию и десорбцию молекул пара. Таким образом, задача, поставленная в настоящей работе, сводится к исследованию влияния инородной газовой примеси на десорбцию молекул с сублимирующей поверхности.

Модель процесса сублимации кристалла. Поскольку характерными размерами островков вакансий, возникающих в процессе нуклеации, являются нанометры, а характерными временами событий — наносекунды, экспериментальное исследование процессов формирования и развития островков вакансий на начальном этапе невозможно. При исследовании этих стохастически развивающихся процессов аналитические методы неприменимы, поэтому в настоящей работе используются методы численного моделирования процессов. На основе однослойной модели сорбции Ленгмюра [1] созданы алгоритм и компьютерная программа, позволяющие численно исследовать процессы сорбции, нуклеации и конденсации. Модель Ленгмюра, численно реализованная с использованием метода, который можно назвать упрощенным методом Монте-Карло, описывает сорбцию, возникновение конденсированной фазы и развитую многослойную конденсацию. Модель Ленгмюра учитывает энергетические аспекты процессов упрощенно с помощью энергетических барьеров, соответствующих десорбции и поверхностной миграции адсорбата, однако она позволяет достаточно точно описывать явления, основанные на статистических аспектах процессов.

Разработанные алгоритм и программа использовались для описания процессов получения нанодисперсных композитов при совместной конденсации двух компонентов пара [2, 3], определения условий роста столбчатых структур [4], описания сорбции, стимулированной летучими примесями к пару [5], установления причин возникновения эмиссии димеров с подложки при вакуумном осаждении [6, 7], вычисления параметров слоев поверхностного сгущения Гиббса и их связи с параметрами массообмена [8, 9]. Во всех случаях полученные результаты качественно согласуются с известными экспериментальными данными. Численное моделирование с использованием описанного подхода позволяет решить поставленную в данной работе задачу исследования влияния инородного газа или пара на сублимацию кристаллических материалов.

Общая схема модельных расчетов следующая. На подложку с числом вакансий адсорбции $N_N = 70 \times 70$ наносятся три слоя молекул. Эти слои моделируют идеальную поверхность кристалла льда, которая находится в полупространстве, заполненном паром воды с давлением p_W , значительно меньшим давления насыщения $p_{W\infty}$, при температуре подложки и пара, равной 273 К. При этом степень насыщения пара относительно подложки равна $S = p_W/p_{W\infty} = 5,54 \cdot 10^{-4}$. Молекулы из паровой среды попадают в случайные вакансии адсорбции поверхности кристалла и закрепляются на них. Под действием случайных флуктуаций тепловых колебаний кристаллической решетки молекулы внешнего молекулярного слоя кристалла могут десорбироваться в паровую среду либо переместить-

ся в соседнюю вакансию адсорбции, преодолевая соответствующие энергетические барьеры. Перемещение молекулы по вакансиям адсорбции называется поверхностной миграцией адсорбата. Вероятность этих событий вычисляется по формуле Гиббса для случайных событий. Энергия связи между молекулами определяется по скрытой теплоте испарения с учетом координационного числа кристаллической решетки. Энергия адсорбции конкретной молекулы, находящейся в вакансии адсорбции, вычисляется с учетом текущей конфигурации окружающих молекул. Энергия активации поверхностной миграции определяется с использованием рекомендаций [10]. Для упрощения схемы расчетов принималось, что структура укладки молекул воды в конденсированном состоянии является кубической.

При указанном выше значении степени насыщения пара относительно кристалла основным процессом является десорбция молекул с поверхности кристалла, что соответствует сублимации льда по описанному выше молекулярному механизму. Задавая дополнительный поток инородного газа из паровой среды на поверхность кристалла J_1 , можно исследовать влияние примеси на сублимацию. В ходе расчетов вычисляются текущие значения степени заполнения всех молекулярных слоев молекулами газа N_1^j и пара N_2^j , суммарное число молекул указанных компонентов на кристалле N_1, N_2 , общее число молекул компонентов, поступивших на подложку (N_1^T, N_2^T) и покинувших ее (N_1^D, N_2^D), текущее число молекул компонентов на поверхности N_1^S, N_2^S , шероховатость поверхности кристалла R . Уровень микрошероховатости поверхности кристалла R вычисляется как сумма числа молекул R^+ в слоях, заполненных менее чем наполовину, и числа свободных вакансий адсорбции R^- в n атомных слоях, заполненных более чем наполовину, отнесенная к числу вакансий адсорбции на подложке [9]:

$$R = R^- + R^+, \quad R^- = \frac{1}{N_N} \sum_{j=1} (N_N - N_1^j - N_2^j), \quad R^+ = \frac{1}{N_N} \sum_{j=n+1} (N_1^j + N_2^j). \quad (1)$$

Для идеально гладкой поверхности кристалла $R = 0$. В случае если поверхность кристалла рыхлая, значение R увеличивается. Значение $n = 19$ в формуле (1) означает максимальное число молекулярных слоев, которое учитывается в программе.

Влияние давления газа. На рис. 1 показано изменение состава вещества, находящегося на подложке, при различных потоках молекул газа на нее. Расчеты проводились при заданных значениях энергии взаимодействия молекул воды с молекулами газа $\varepsilon_M = 2 \cdot 10^{-20}$ Дж, молекул газа между собой $\varepsilon_1 = 3,02 \cdot 10^{-20}$ Дж, молекул воды между собой $\varepsilon_2 = 3,02 \cdot 10^{-20}$ Дж и относительном потоке газа $J_1/J_{2,0} = 0 \div 16,5$. Равенство $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ и соотношение $\varepsilon_M < \varepsilon_2$ показывают, что газ имеет органическое происхождение, т. е. представляет собой пар какой-либо гидрофобной органической жидкости. Поток молекул газа J_1 обезразмерен путем деления на поток молекул пара воды со свободно сублимирующего кристалла $J_{2,0}$, десорбирующихся с его поверхности в случае отсутствия газа. Количество молекул газа N_1 и пара воды N_2 отнесено к количеству вакансий адсорбции на подложке N_N .

На рис. 2 показана поверхность кристалла при сублимации в моменты времени $t = 1,14; 2,53$ мкс. В табл. 1 приведены результаты расчетов, дополняющие данные, представленные на рис. 1, 2.

На рис. 1,б видно, что наиболее быстро уменьшается число молекул воды в кристалле в отсутствие потока инородного газа (кривая 1). Сублимация пара начинается с десорбции отдельных молекул с внешнего молекулярного слоя. Дальнейшее увеличение скорости сублимации обусловлено формированием островков вакансий во внешнем молекулярном слое, увеличением их числа и размеров (светло-серые участки на рис. 2,а). Когда примерно половина молекул внешнего молекулярного слоя испаряются, скорость испарения уменьшается. В течение 2,2 мкс молекулы внешнего молекулярного слоя полностью испаряются,

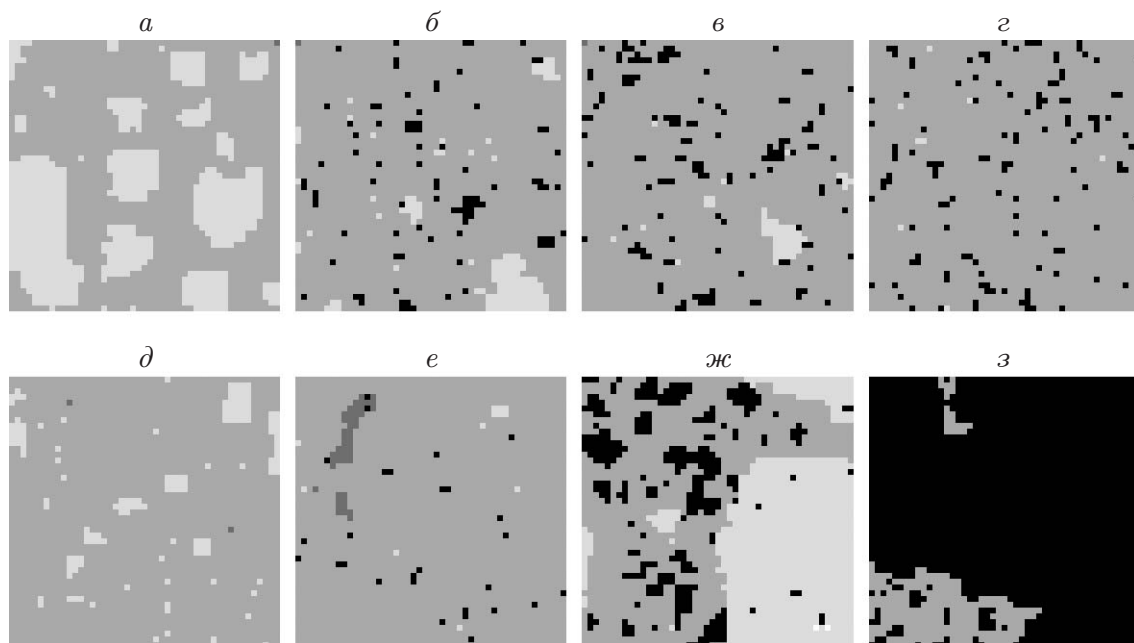
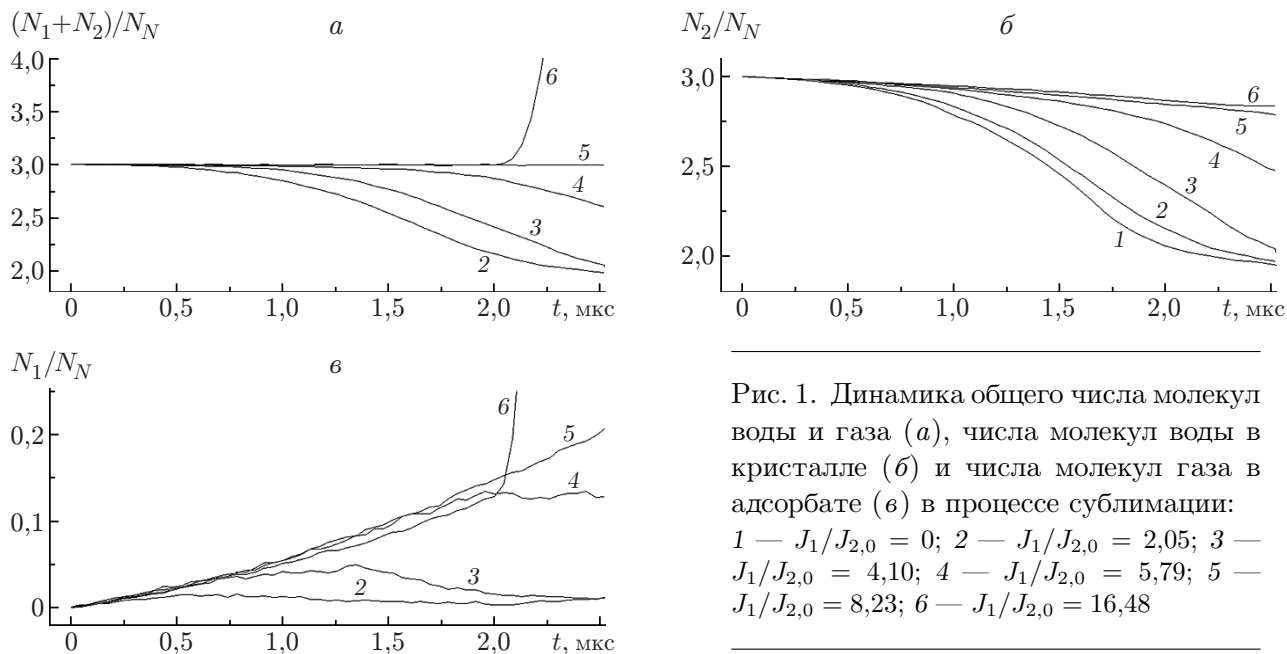


Рис. 2. Поверхность кристалла при сублимации в различные моменты времени: *a-z* — $t = 1,14$ мкс, *д-з* — $t = 2,53$ мкс; *a, д* — $J_1/J_{2,0} = 0$, *б, е* — $J_1/J_{2,0} = 4,10$, *в, ж* — $J_1/J_{2,0} = 5,79$, *г, з* — $J_1/J_{2,0} = 16,48$; черный цвет — молекулы адсорбата газа, светло-серый — молекулы воды, темно-серый — молекулы воды в слоях, удаленных от подложки

Таблица 1

Результаты расчетов при $t = 1,14$ мкс и различных значениях потока газа на подложку

$J_1/J_{2,0}$	N_1^3	N_1^4	N_1	N_1^T	N_1^S	N_2^3	N_2^4	N_2	N_2^T	N_2^S	$(3N_N - N_2)/N_2^S$
0	0	0	0	0	0	3521	0	13 320	7	4900	0,282
2,05	51	0	51	26 063	51	3768	0	13 566	6	4849	0,234
4,10	204	0	207	52 172	206	4273	0	14 070	6	4694	0,134
5,79	334	0	337	74 227	335	4490	0	14 286	6	4565	0,090
8,23	326	2	329	104 728	327	4554	0	14 353	6	4573	0,076
16,48	287	5	292	209 421	289	4600	0	14 400	6	4611	0,065

затем процесс повторяется на следующем слое. На рис. 2, *д* видны островки вакансий на следующем слое. С увеличением потока молекул газа, поступающих на кристалл, происходит замедление сублимации кристалла льда (кривые 2–6 на рис. 1, *б*). На рис. 2, *б–г* видно, что с увеличением потока молекул газа уменьшаются количество и размер островков вакансий.

Динамика числа молекул газа в адсорбате более сложная (см. рис. 1, *в*). На кривых 2–4 имеются максимумы. Зависимость, показанная кривой 5, монотонно возрастает, а при $t = 2$ мкс скорость адсорбции молекул газа резко увеличивается (кривая 6). Наличие максимумов на кривых 2–4 можно объяснить, проведя анализ результатов, представленных на рис. 2, *б, е*. На рис. 2, *е* видно, что при испарении молекул воды с внешнего слоя молекулы адсорбата газа десорбировались, а на появившихся вакансиях вновь начинается адсорбция молекул газа. При этом испарение молекул внешнего молекулярного слоя еще не завершилось (см. рис. 2, *ж*). Видно, что на островке вакансий количество молекул адсорбата газа значительно меньше, чем на испаряющемся внешнем молекулярном слое. Таким образом, послойная сублимация кристалла вызывает периодическую адсорбцию-десорбцию неконденсирующегося газа, происходящую синхронно с испарением молекулярных слоев.

На рис. 1, *а* видно, что суммарное число молекул пара и газа во внешнем молекулярном слое не меняется со временем. Это означает, что вакансии, появляющиеся в результате десорбции молекул воды, занимаются молекулами газа (см. табл. 1). Значения N_1^4 и N_2^4 , приведенные в табл. 1, свидетельствуют о незначительном заполнении четвертого молекулярного слоя, т. е. все процессы происходят преимущественно в третьем слое. С учетом того что значение величины $N_1 + N_2$ не меняется, это означает, что в третьем слое для газа имеет место адсорбция замещения (кривая 6 на рис. 1, *б, в* при $t < 2$ мкс). На рис. 2, *г* видно, что на поверхности кристалла практически отсутствуют островки вакансий. При этом данные, приведенные на рис. 2, *з*, показывают, что бо́льшая часть поверхности кристалла покрыта сплошным слоем конденсата газа.

Сравнение значений N_1^3 и N_1 , а также $2N_N + N_2^3$ и N_2 , приведенных в табл. 1, показывает, что они приближенно равны. Это означает, что в процессы испарения преимущественно вовлечен внешний, третий молекулярный слой.

Значения N_1^3 и N_1^S приближенно равны, следовательно, все молекулы адсорбата газа находятся на поверхности и не прикрыты молекулами воды.

Значения N_1^T приблизительно на три порядка превышают значения N_1 , т. е. эффективность адсорбции молекул газа очень мала.

Разность значений N_2^S и N_2^3 равна числу вакансий, принадлежащих островкам вакансий во внешнем молекулярном слое. С увеличением потока молекул газа на кристалл эта величина уменьшается.

Увеличение значений N_2 с увеличением потока молекул газа на поверхность кристалла $J_1/J_{2,0}$ свидетельствует о затрудненном испарении воды при наличии адсорбции газа. На основе изучения только молекулярных процессов, происходящих на поверхности,

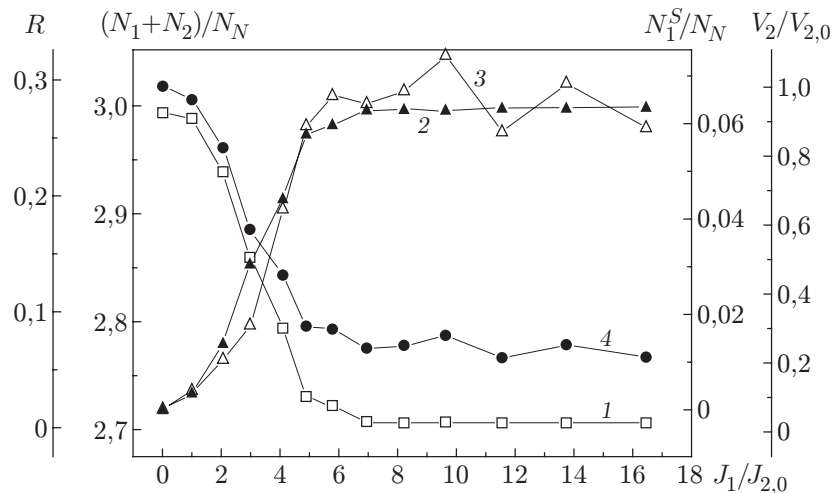


Рис. 3. Зависимости шероховатости R (1), общего числа молекул на подложке $(N_1 + N_2)/N_N$ (2), степени заполнения кристалла молекулами газа N_1^S/N_N (3) и средней относительной скорости сублимации $V_2/V_{2,0}$ (4) от относительного потока примеси на поверхность кристалла при $t = 1,14$ мкс

установлено, что наличие неконденсирующегося газа вблизи сублимирующей поверхности замедляет процесс сублимации.

Величина $(3N_N - N_2)/N_2^S$ означает число сублимированных молекул воды, приходящихся на одну молекулу воды, находящуюся в поверхностном слое. В случае если при наличии адсорбата газа механизм замедления сублимации состоит в экранировании поверхности инородным адсорбатом, величина $(3N_N - N_2)/N_2^S$ не должна зависеть от потока молекул газа. Однако с увеличением $J_1/J_{2,0}$ значения $(3N_N - N_2)/N_2^S$ уменьшаются, что свидетельствует о наличии более сложного механизма замедления сублимации.

На рис. 3 показаны зависимости средней относительной скорости испарения водяного кристалла $V_2/V_{2,0}$, микрошероховатости поверхности R , числа поверхностных молекул адсорбата газа N_1^S/N_N и общего числа молекул на кристалле $(N_1 + N_2)/N_N$ от потока молекул газа $J_1/J_{2,0}$ при $t = 1,14$ мкс.

Результаты анализа рис. 3 позволяют сделать следующие выводы.

Значения скорости испарения и шероховатости коррелируют. Зависимость скорости массообмена от величины микрошероховатости описана и объяснена в работе [9]. В данном случае указанная корреляция свидетельствует о том, что наличие адсорбата неконденсирующегося газа приводит к уменьшению микрошероховатости сублимирующей поверхности и скорости массообмена.

При величине потока молекул газа, в семь раз превышающей величину потока свободно испаряющейся воды, скорость испарения водяного кристалла уменьшается приблизительно в пять раз. Это означает, что изучаемое явление необходимо учитывать при исследовании процессов испарения.

Количество поверхностных молекул газа в адсорбате не превышает 7 % числа вакансий адсорбции, поэтому объяснить уменьшение скорости испарения в пять раз экранированием поверхности сублимации невозможно. Зависимость N_1^S/N_N от потока молекул газа немонотонна. Увеличение числа поверхностных молекул сменяется незначительным уменьшением и последующей стабилизацией.

При $J_1/J_{2,0} > 7$ суммарное число молекул компонентов $(N_1 + N_2)/N_N$ равно числу молекул, полностью заполняющих все три слоя. Это означает, что испарение воды происходит в режиме замещения.

Полученных данных достаточно для того, чтобы детально описать механизм замедления сублимации за счет адсорбции инородного газа. Молекулы адсорбата газа, мигрирующие по поверхности кристалла, закрепляются преимущественно на вакансиях адсорбции, освободившихся в результате десорбции молекул воды, и на ступенях роста, сформированных островками вакансий. Наличие молекул газа на ступенях роста препятствует отрыву молекул воды от них, что замедляет рост островков вакансий и, следовательно, испарение кристалла. Поскольку данное явление имеет место на островках любого размера, в том числе докритического, оно затрудняет появление островков сверхкритического размера. В результате с увеличением потока молекул газа на кристалл увеличивается их число на поверхности кристалла (кривая 3 на рис. 3), уменьшаются число и размер островков вакансий (см. рис. 2, *a-z*), а также скорость испарения (кривая 4 на рис. 3). Уменьшение числа островков приводит к уменьшению микрошероховатости поверхности кристалла (кривая 1 на рис. 3). При достаточно большом потоке молекул газа может не возникнуть ни одного сверхкритического островка вакансий, поскольку все появляющиеся вакансии быстро заполняются адсорбатом газа (кривая 5 и кривая 6 при $t < 2$ мкс на рис. 1, а также рис. 2, *z*). Переход адсорбции в режим замещения сопровождается незначительным уменьшением числа поверхностных молекул газа в адсорбате (кривая 3 на рис. 3 при $J_1/J_{2,0} > 8$). Наконец, при очень значительном увеличении потока молекул газа на поверхность кристалла может начаться формирование новых молекулярных слоев газа на островках молекул газа, образовавшихся в режиме замещения. Увеличение высоты и площади островков адсорбата газа свидетельствует о наличии конденсации (кривая 6 на рис. 1 при $t > 2$ мкс, рис. 2, *z*, табл. 1).

Результаты исследований показывают, что наличие инородного газа оказывает влияние на испарение кристалла. При этом возможны три режима замедления сублимации.

1. При умеренных потоках газа замедление испарения происходит вследствие “отравления” ступеней роста адсорбатом газа. Суть “отравления” состоит в том, что инородные молекулы создают дополнительные межмолекулярные связи, увеличивая тем самым энергетический барьер, препятствующий отрыву от ступени роста. Наличие инородных молекул затрудняет отрыв молекул воды от ступени роста.

2. При повышенных потоках газа адсорбция молекул газа переходит в режим замещения десорбирующихся молекул воды, что исключает возможность формирования островков вакансий.

3. При больших потоках молекул газа начинается его многослойная адсорбция и даже конденсация, на поверхности кристалла формируется покрытие, которое полностью блокирует испарение.

Влияние энергии связи вода — газ. Поскольку инородный газ выбран для расчетов произвольно, необходимо исследовать его свойства. Важным свойством газа является энергия связи между его молекулами и молекулами воды ε_M . На рис. 4, *a* показаны результаты расчетов испарения ледяного кристалла при переменном значении $\varepsilon_M = (1,6 \div 2,4) \cdot 10^{-20}$ Дж. Расчеты проводились при $J_1/J_{2,0} = 4,1$, $\varepsilon_1 = 3,02 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\varepsilon_2 = 3,02 \cdot 10^{-20}$ Дж. Указанный диапазон значений ε_M означает, что исследуется влияние степени гидрофобности жидкости, пар которой является инородным газом. Результаты анализа рис. 4 позволяют сделать вывод, что при изменении энергии связи вода — газ также происходит смена режимов взаимодействия компонентов. В диапазоне $\varepsilon_M = (1,6 \div 1,8) \cdot 10^{-20}$ Дж адсорбция молекул газа незначительна (см. рис. 4, *a*). Однако с увеличением ε_M в указанном диапазоне имеет место увеличение скорости испарения и микрошероховатости. Это явление можно объяснить следующим образом. При $\varepsilon_M < \varepsilon_2$ адсорбция молекулы газа во внешний молекулярный слой водяного кристалла вызывает ослабление энергии связи соседних молекул воды, что повышает вероятность их десорбции

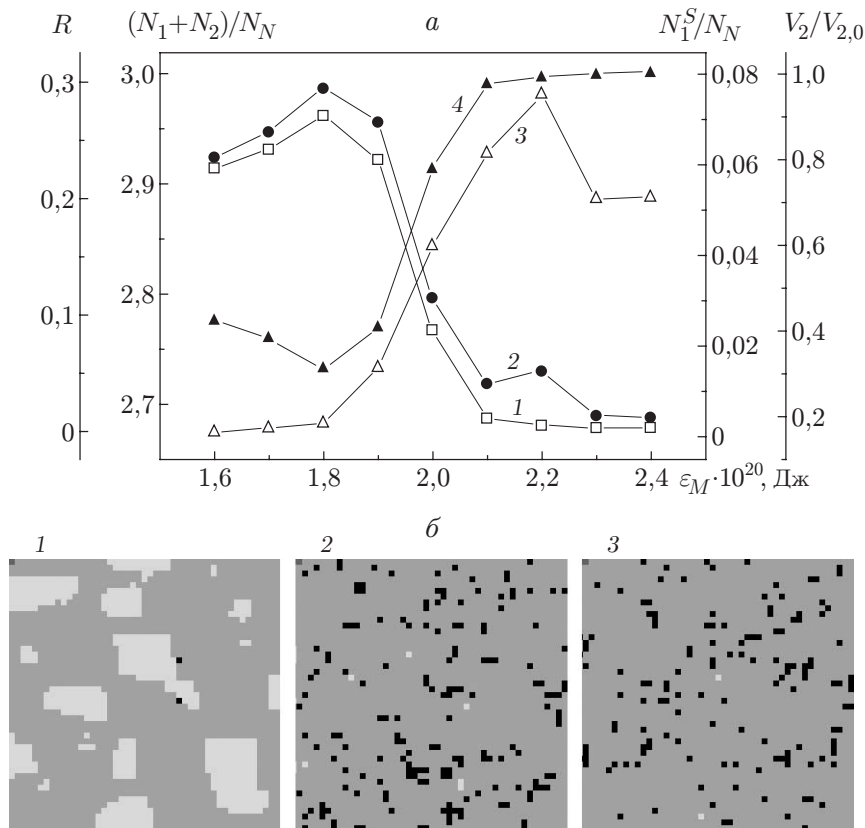


Рис. 4. Результаты расчетов испарения ледяного кристалла при различных значениях ε_M :

a — зависимости шероховатости R (1), средней относительной скорости сублимации $V_2/V_{2,0}$ (2), степени заполнения кристалла молекулами газа N_1^S/N_N (3) и общего числа молекул на подложке $(N_1 + N_2)/N_N$ (4) от энергии связи молекул воды и газа при $t = 1,14$ мкс; b — поверхность кристалла (1 — $\varepsilon_M = 1,7 \cdot 10^{-20}$ Дж, 2 — $\varepsilon_M = 2,2 \cdot 10^{-20}$ Дж, 3 — $\varepsilon_M = 2,4 \cdot 10^{-20}$ Дж)

по сравнению с молекулами, окруженными только однородными соседями. В то же время с увеличением ε_M увеличивается вероятность адсорбции молекул газа во внешний молекулярный слой, что приводит к еще более существенному ослаблению связей. Это объясняет увеличение скорости испарения в указанном диапазоне. Однако в том случае, когда значение ε_M приближается к значению ε_2 , влияние ослабления связей соседей уменьшается и преобладающим становится отмеченный выше эффект “отравления” ступеней роста, имеющий место в диапазоне $\varepsilon_M = (1,8 \div 2,2) \cdot 10^{-20}$ Дж, о чем свидетельствуют уменьшение скорости испарения и микрошероховатости и значительное увеличение числа поверхностных молекул газа в адсорбате. Из рис. 4 следует, что в диапазоне $\varepsilon_M = (2,2 \div 2,4) \cdot 10^{-20}$ Дж реализуется режим адсорбции путем замещения.

Влияние энергии связи молекул газ — газ. При исследовании влияния энергии связи между молекулами газа расчеты проводились при $\varepsilon_1 = (1,0 \div 5,0) \cdot 10^{-20}$ Дж, $\varepsilon_2 = 3,02 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\varepsilon_M = 2,0 \cdot 10^{-20}$ Дж, $J_1/J_{2,0} = 4,1$. При малых значениях ε_1 инородный газ качественно моделируется как пар какой-либо гидрофильной жидкости, большие значения ε_1 соответствуют пару какого-либо сравнительно легко испаряемого металла. Результаты расчетов показаны на рис. 5. На рис. 5, a видно, что в диапазоне $\varepsilon_1 = (1,0 \div 2,5) \cdot 10^{-20}$ Дж влияние энергии связи между молекулами газа на скорость испа-

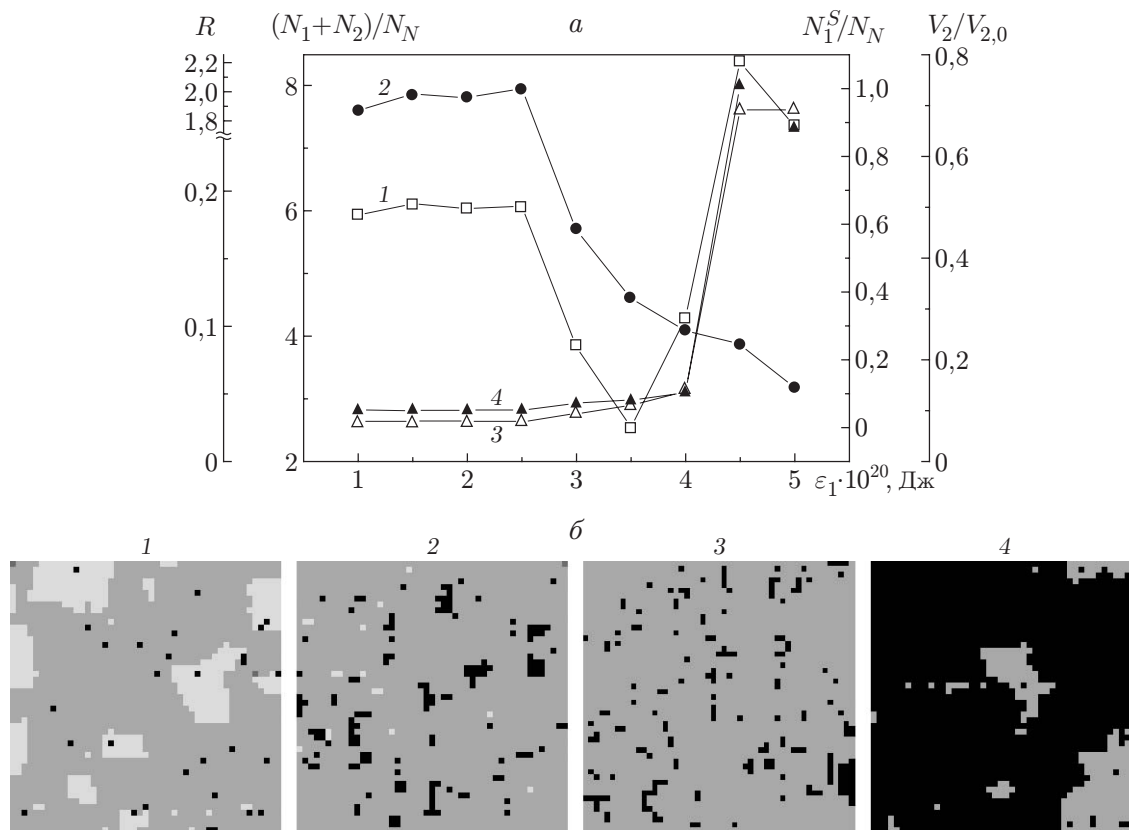


Рис. 5. Результаты расчетов испарения ледяного кристалла при различных значениях ϵ_1 :

a — зависимости шероховатости R (1), средней относительной скорости сублимации $V_2/V_{2,0}$ (2), степени заполнения кристалла молекулами газа N_1^S/N_N (3) и общего числа молекул на подложке $(N_1 + N_2)/N_N$ (4) от энергии связи молекул газа при $t = 1,14$ мкс; *б* — поверхность кристалла (1 — $\epsilon_1 = 10^{-20}$ Дж, 2 — $\epsilon_1 = 3,5 \cdot 10^{-20}$ Дж, 3 — $\epsilon_1 = 4,0 \cdot 10^{-20}$ Дж, 4 — $\epsilon_1 = 4,5 \cdot 10^{-20}$ Дж)

рения кристалла практически отсутствует. В диапазоне $\epsilon_1 = (2,5 \div 4,0) \cdot 10^{-20}$ Дж наблюдаются уменьшение числа и размеров островков вакансий и переход к режиму адсорбции газа путем замещения десорбирующихся молекул воды. В диапазоне $\epsilon_1 = (4,0 \div 5,0) \cdot 10^{-20}$ Дж на поверхности кристалла имеют место многослойная адсорбция молекул газа и блокирование испарения.

Обсуждение результатов. Анализируя условия, при которых проведены расчеты, можно заметить, что значительное влияние инородного газа на испарение кристалла имеет место в тех случаях, когда энергии связи однородных молекул компонентов и молекул разных компонентов соизмеримы. В случаях когда указанные энергии связи уменьшаются независимо, проявляется немонотонность зависимостей, показанных на рис. 4, *a*, 5, *a*. Очевидно, в области малых значений ϵ_1 и ϵ_M имеют место особенности. Для выявления этих особенностей проведены расчеты при малых значениях ϵ_1 и ϵ_M . В табл. 2 приведены результаты расчетов, полученные при $\epsilon_2 = 3,02 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\epsilon_M = \epsilon_1 = (1 \div 2) \cdot 10^{-20}$ Дж, $J_1/J_{2,0} = 0; 16,5; 165,0$. Анализ данных, представленных в табл. 2, позволяет сделать следующие выводы.

Таблица 2

Результаты расчетов при $t = 1,14$ мкс и различных значениях потока газа на подложку и энергии связи

$J_1/J_{2,0}$	$\varepsilon_M, \varepsilon_1, \text{Дж}$	N_1^3	N_1	N_1^S	N_2^3	N_2	$V_2/V_{2,0}$	R	N_D
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	—	0	0	0	3521	13 320	1,000	0,272	—
16,5	$1,0 \cdot 10^{-20}$	1	1	1	3479	13 277	1,031	0,291	10
	$1,5 \cdot 10^{-20}$	6	7	7	3648	13 446	0,909	0,255	4
	$1,7 \cdot 10^{-20}$	35	37	37	3625	13 422	0,926	0,254	7
	$2,0 \cdot 10^{-20}$	233	235	235	4507	14 307	0,285	0,033	21
165,0	$1,0 \cdot 10^{-20}$	7	6	10	3128	12 925	1,286	0,362	362
	$1,5 \cdot 10^{-20}$	90	109	108	3347	13 134	1,135	0,300	605
	$1,7 \cdot 10^{-20}$	387	403	402	4290	14 091	0,441	0,049	1007
	$2,0 \cdot 10^{-20}$	5	10 604	4900	4895	14 695	0,004	0,177	129

Примечание. В последней строке представлены данные, полученные при $t = 0,09$ мкс.

Как и в ранее выполненных расчетах, все наиболее существенные процессы происходят в третьем слое. Это подтверждают данные, приведенные в 3–5-й графах в строках 2–8. Кроме того, с увеличением энергии связи адсорбция молекул газа увеличивается. Данные, приведенные в строке 9, показывают, что для $J_1/J_{2,0} = 165,0$ и $\varepsilon_M = \varepsilon_1 = 2 \cdot 10^{-20}$ Дж уже при $t = 0,09$ мкс формируется четвертый молекулярный слой, заполненный молекулами газа, начинается конденсация газа и прекращается сублимация кристалла.

Данные, приведенные в 6–8-й графах в строках 2, 6, 7, показывают, что число молекул воды в третьем слое N_2^3 и во всех трех слоях N_2 меньше, чем при испарении кристалла в отсутствие инородного газа (строка 1). Это означает, что в данных условиях сублимация кристалла происходит с большей скоростью по сравнению с сублимацией в отсутствие инородного газа. Таким образом, наличие газа с малыми энергиями связи ε_M и ε_1 приводит к ускорению сублимации. Это свойство используется при сушке различных емкостей путем наполнения их инертными газами.

Данные в строках 3–5, 8 показывают, что при наличии инородного газа также имеет место уменьшение скорости сублимации. Однако при увеличении потока газа на поверхность кристалла возникновение этого явления возможно только при больших энергиях связи.

Данные о микрошероховатости, приведенные в графе 9, коррелируют со значениями скорости сублимации, указанными в графе 8, т. е. влияние шероховатости поверхности на интенсивность массообмена на ней имеет место и в описываемом сложном случае.

В графе 10 указаны количества десорбировавшихся с поверхности кристалла молекул газа в виде димеров N_D . Эти данные показывают, что в случае сублимации кристалла при наличии инородного газа с малыми энергиями связи имеет место интенсивная эмиссия димеров молекул газа с сублимирующей поверхностью.

Ускорение сублимации при наличии инородного газа с малыми энергиями связи ε_1 и ε_M может быть объяснено следующим образом. При адсорбции молекул газа в вакансиях внешнего молекулярного слоя возникают области, в которых связь мигрирующих молекул воды с поверхностью оказывается слабее, чем в молекулярном слое, заполненном только молекулами воды. Вследствие уменьшения энергии адсорбции в этих областях вероятность десорбции молекул воды выше.

Заключение. Изложенные результаты численного моделирования показывают, что наличие инородного газа или пара оказывает существенное влияние на скорость сублимации кристаллического вещества. При соизмеримых значениях энергий связи однородных молекул кристалла, молекул газа и разнородных молекул наличие адсорбции молекул газа на кристалле приводит к уменьшению скорости сублимации кристалла. Выделены три режима сублимации в зависимости от интенсивности потока молекул газа на кристалл. При малых потоках замедление сублимации происходит вследствие “отравления” ступеней роста адсорбатом газа. При этом сублимация кристалла сопровождается периодическими колебаниями скорости сорбции газа, обусловленными испарением очередного молекулярного слоя кристалла. При средних потоках молекул газа на кристалл существенное замедление сублимации происходит вследствие сорбции газа в режиме замещения, когда каждая вакансия, появляющаяся вследствие десорбции молекулы кристалла, быстро занимает адсорбатом газа. Адсорбция в режиме замещения препятствует формированию островков вакансий, что приводит к уменьшению количества ступеней роста и исключает образование островков сверхкритических размеров. В результате скорость сублимации резко изменяется. При больших потоках молекул газа на кристалл возможна многослойная адсорбция молекул газа на кристалле и даже конденсация, блокирующие процесс сублимации.

Помимо потока молекул газа на кристалл важными параметрами являются энергии связи однородных и неоднородных молекул. Исследование показало, что независимое увеличение указанных энергий связи приводит к появлению указанных выше трех режимов замедления сублимации. При малых значениях энергий связи наблюдаются немонотонные зависимости. Исследование совместного влияния энергий связи молекул газа между собой и с молекулами кристалла показало, что при малых значениях этих величин может наблюдаться ускорение сублимации. Увеличение скорости сублимации обусловлено тем, что адсорбция молекул газа, имеющих малую энергию связи с молекулами кристалла, приводит в целом к уменьшению поверхностной энергии кристалла и способствует испарению.

В случаях когда замедление сублимации трудно объяснить влиянием диффузионного слоя вблизи сублимирующей поверхности, следует выяснить, не являются ли причиной затруднений молекулярные процессы, происходящие на поверхности. В случаях когда имеет место сублимация кристалла в среде газа или пара с близкими молекулярными свойствами, учет сорбционных процессов на поверхности обязателен.

Изложенные результаты могут быть использованы при разработке изолирующих и защитных материалов, устойчивых к сублимации в среде, в которой они должны работать.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Langmuir I.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // J. Amer. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361–1403.
2. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Нестационарность режимов формирования нанодисперсных композитов при вакуумном осаждении двухкомпонентного пара // ПМТФ. 2009. Т. 50, № 5. С. 95–106.
3. **Бочкарев А. А.** Процессы формирования микро- и нанодисперсных систем / А. А. Бочкарев, В. И. Полякова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010.
4. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Условия роста столбчатых и нитевидных кристаллов // Теплофизика и аэромеханика. 2009. № 1. С. 103–114.
5. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Стимулированная адсорбция и капиллярная конденсация // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 1. С. 132–142.
6. **Bochkarev A. A., Polyakova V. I., Pukhovoy M. V.** Two mechanisms of formation of a dust in vacuum chambers // Vacuum. 1999. V. 53. P. 335–338.

7. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Эмиссия димеров с подложки при вакуумном осаждении тонких пленок // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 2. С. 103–113.
8. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Связь слоев сгущения Гиббса со скоростью массообмена при осаждении тонких пленок в присутствии неконденсирующейся примеси // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2011. № 9. С. 71–80.
9. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Микрошероховатость поверхности жидкости // Докл. АН. 2009. Т. 425, № 5. С. 617–620.
10. **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.

Поступила в редакцию 1/III 2013 г.
