

УДК 699.017.23:536.423.1:621.315.592

## ГИСТЕРЕЗИС СОРБЦИИ НА МИКРОШЕРОХОВАТЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

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 проведены численные эксперименты по адсорбции водяного пара на серебряных подложках с различной микрошероховатостью. В расчетах обнаружен ряд явлений, позволяющих уточнить интерпретацию многочисленных экспериментальных данных о сорбции. Установлено, что значительная начальная микрошероховатость серебряной подложки обуславливает резкое увеличение количества молекул равновесного адсорбата и обеспечивает существование стабильной “жидкой” пленки адсорбата при условиях, близких к условиям насыщения. Показано, что стабильность состояния пленки обусловлена тем, что ее дальнейшее нарастание или испарение возможны только за счет процессов нуклеации в условиях существенного пересыщения или перегрева. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования технологий, основанных на процессах сорбции.

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

Как известно, большинство реальных поверхностей являются шероховатыми, т. е. имеют случайные локальные дефекты формы. Исследованию сорбционных процессов на шероховатых поверхностях посвящено большое количество работ (см., например, [1–3]). На основе имеющихся знаний о сорбции построены методы измерения удельной площади поверхности дисперсных материалов и даже параметров шероховатости поверхностей. Интерпретация результатов экспериментов по измерению сорбции на шероховатых поверхностях основана на классическом определении капиллярной конденсации — конденсации пара в углублениях шероховатости. Адсорбция молекул пара и диффузионный сток молекул адсорбата в углубления приводят к формированию в этих областях менисков жидкости. Кривизна менисков и степень заполнения углублений определяются степенью пересыщения пара относительно поверхности, смачиваемостью материала поверхности жидкостью и характерным размером углублений. Общее количество адсорбата на поверхности определяется характерным размером шероховатости. Использование классического подхода позволяет описать большинство экспериментальных данных о сорбции на шероховатых поверхностях. Часть экспериментальных результатов, которые не описываются в рамках этого подхода, принято объяснять особенностями взаимодействия молекулярных слоев адсорбата.

В случаях микрошероховатости, т. е. когда характерные размеры шероховатости малы (порядка постоянной кристаллической решетки) и классический подход неприменим, для описания сорбции необходимо использовать молекулярные теории поверхностных явлений. В настоящей работе изложен один из вариантов такого подхода, проведен численный

эксперимент сорбции водяного пара на серебряной подложке с заданной микрошероховатостью. Построены изобары адсорбции и десорбции при различных уровнях шероховатости, качественно согласующиеся с полученными в эксперименте изобарами, характер которых трудно объяснить в рамках классического подхода. При анализе этих результатов обнаружен ряд неизвестных ранее явлений, которые невозможно выявить в физическом эксперименте.

**Модель молекулярных процессов на поверхности идеальной подложки.** В настоящей работе используется однослойная модель адсорбции, предложенная в [4] и развитая многими исследователями (см., например, [5]). Ранее данный подход применялся для описания процесса формирования ультрадисперсных композитов [6], определения условий роста нитевидных кристаллов [7], моделирования особенностей молекулярных процессов на поверхности жидкости [8], описания возникновения капиллярной конденсации на микроуровне [9]. Найденны параметры процесса вакуумного осаждения, при которых имеет место эмиссия димеров с подложки [10]. Суть однослойной модели адсорбции состоит в следующем [6]. Поверхность подложки представляет собой однородную решетку, состоящую 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 известной энергией адсорбции 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 Гиббса для случайных событий, связанных с преодолением определенного энергетического порога, зависящего от конкретной конфигурации соседних атомов или молекул и вычисляемого как сумма соответствующих энергий связи, определяемых по поверхностной энергии или скрытой теплоте испарения либо в соответствии с гипотезой Юнга [11]. Более подробно модель и алгоритм расчетов с помощью компьютерной программы изложены в работах [6, 12].

Перед началом исследований сорбции готовится серебряная подложка с шероховатостью. Для этого используется та же программа [7, 12]. В момент запуска программы на первоначально чистую поверхность идеальной подложки с числом вакансий адсорбции  $N_N = 70 \times 70$  и заданной температурой из термического источника подается поток молекул пара серебра. Величина этого потока вычисляется с учетом геометрии источника и подложки в предположении сферического разлета молекул из сопла источника. На подложке происходят следующие процессы: адсорбция атомов серебра, их поверхностная миграция, образование кластеров, их рост, заполнение всей поверхности подложки. Еще до завершения заполнения первого атомного слоя эти процессы продолжают на втором и следующих атомных слоях. В результате на подложке формируется слой конденсата серебра, внешняя поверхность которого имеет шероховатость с характерным размером, соизмеримым с постоянной кристаллической решетки конденсата. Вычисляются количество атомов серебра в каждом  $j$ -м атомном слое  $N_{Ag}^j$ , суммарное число атомов на подложке  $N_{Ag}$  и уровень шероховатости поверхности слоя конденсата. Уровень микрошероховатости конденсата  $R$  вычисляется как сумма числа атомов  $R^+$  в атомных 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 [10]:

$$R = R^- + R^+, \quad R^- = \sum_{j=1}^n \frac{N_N - N_{Ag}^j}{N_N}, \quad R^+ = \sum_{j=n+1}^{19} \frac{N_{Ag}^j}{N_N}. \quad (1)$$

Параметры для пяти серий расчета изобар сорбции

Номер серии расчетов	$T$ , К	$R$	$S$
1	280 ÷ 503	2,015	$3,05 \div 1,48 \cdot 10^{-3}$
2	275 ÷ 498	0,562	$4,93 \div 1,61 \cdot 10^{-3}$
3	233 ÷ 498	0	$223,00 \div 1,61 \cdot 10^{-3}$
4	282 ÷ 498	Один слой $H_2O$	$2,68 \div 1,61 \cdot 10^{-3}$
5	286 ÷ 498	Два слоя $H_2O$	$2,06 \div 1,61 \cdot 10^{-3}$

Для пустой подложки  $R = R^- = R^+ = 0$ . В случае если слой конденсата рыхлый, значения этих величин возрастают. Для идеально гладкого слоя конденсата на подложке  $R = 0$ . Поскольку формула (1) содержит дискретные величины, при вычислении динамики шероховатости могут возникнуть флуктуации. В случае последовательного заполнения атомных слоев шероховатость изменяется в диапазоне  $0 \div 0,5$ . При достижении желаемой величины шероховатости поверхности слоя конденсата работа программы может быть остановлена. Полученный конденсат серебра используется в качестве подложки при исследовании сорбции водяного пара.

Расчеты изобар сорбции проводились при следующих значениях параметров: энергия связи  $H_2O-H_2O$  —  $2,9 \cdot 10^{-20}$  Дж, энергия связи  $Ag-H_2O$  —  $2 \cdot 10^{-20}$  Дж, давление водяного пара — 3246,4 Па, что соответствует давлению насыщения воды при температуре подложки  $T = 298$  К. В расчетах варьировались параметры серебряной подложки. Проведено пять серий расчетов при значениях параметров, указанных в таблице. В сериях 1–3 изменялась шероховатость подложки. В каждой из этих серий вычислены изобары адсорбции при понижении и повышении температуры. В сериях 4, 5 в начале расчета изобары адсорбции при повышении температуры на подложку были помещены один и два молекулярных слоя адсорбата воды соответственно.

**Сорбция на поверхности серебряной подложки с шероховатостью  $R = 2,015$ .** Серебряная подложка с шероховатостью  $R = 2,015$ , сформированная путем осаждения пара серебра на идеальную подложку при температуре  $T = 298$  К, используется для вычисления равновесной адсорбции водяного пара при различных значениях температуры подложки (серия 1 в таблице). Расчет начинается при заданной температуре подложки  $T = 503$  К и продолжается до момента выхода процесса на подложке на установившийся режим. Результатом расчета являются распределение молекул воды по атомным слоям  $N_{H_2O}^j$ , суммарное число молекул воды на подложке  $N_{H_2O}$  и шероховатость подложки с адсорбатом на ней. Затем расчеты повторяются при меньших значениях температуры подложки, до тех пор пока не будет нарушено равновесие процесса адсорбции и не начнется конденсация воды на подложке.

На рис. 1 показано поперечное сечение подложки с адсорбатом воды при различных значениях температуры. На рис. 2 приведена изобара адсорбции воды на подложке при понижении и повышении ее температуры (точки 1, 2). Точки 1', 2' соответствуют шероховатости подложки с адсорбатом. На рис. 2 представлены также фрагменты изображений подложки с адсорбатом при  $T = 388, 328, 286$  К.

При  $T = 498$  К на изображении подложки в плане (в данной работе не приводится) присутствуют только отдельные молекулы адсорбата воды. В выбранном поперечном сечении при той же температуре молекулы воды отсутствуют. При понижении температуры подложки количество молекул адсорбата увеличивается.

При  $T = 388$  К (см. рис. 1,а) адсорбат воды заполняет некоторые углубления на поверхности серебряной подложки. При этой температуре адсорбат воды является дисперс-

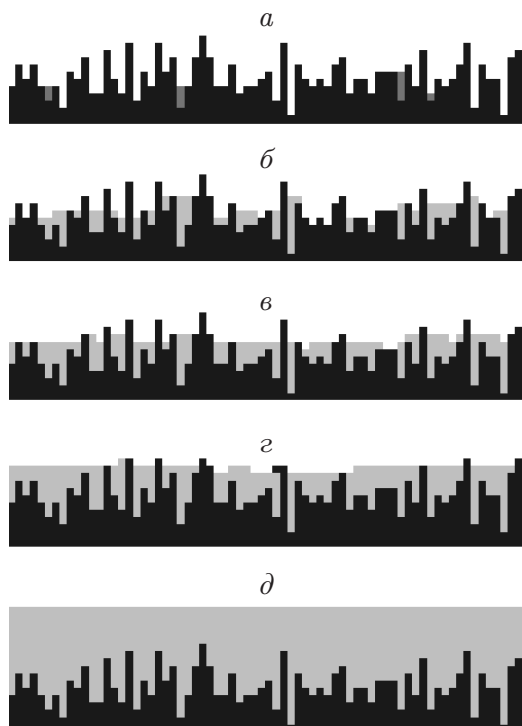


Рис. 1

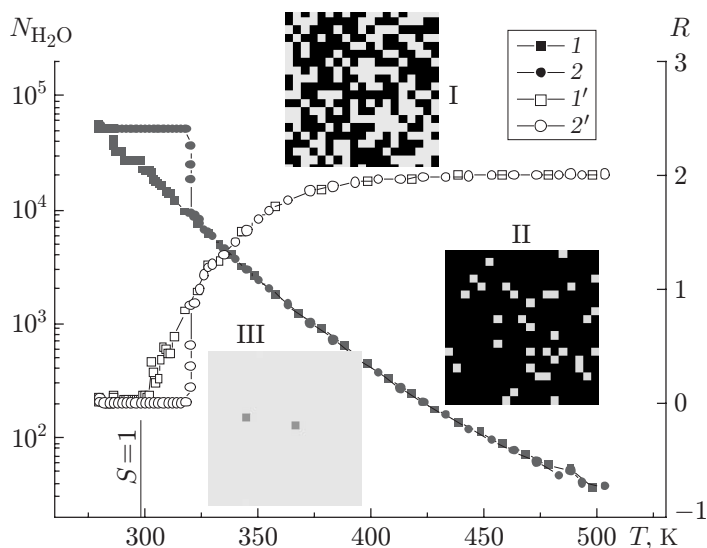


Рис. 2

Рис. 1. Поперечное сечение серебряной подложки с адсорбтом воды при различных значениях температуры подложки:

$a$  —  $T = 388$  К,  $б$  —  $T = 328$  К,  $в$  —  $T = 318$  К,  $г$  —  $T = 308$  К,  $д$  —  $T = 286$  К; черный цвет — серебряная подложка, на которой адсорбируется водяной пар, серый — молекулы адсорбата воды

Рис. 2. Изобары адсорбции воды (1, 2) и зависимость шероховатости подложки с адсорбтом от ее температуры (1', 2') при  $R = 2,015$ :

1, 1' — при уменьшении температуры, 2, 2' — при увеличении температуры; I–III — фрагменты изображений подложки с адсорбтом воды (I —  $T = 328$  К, II —  $T = 388$  К, III —  $T = 286$  К)

ным, на изображении подложки в плане (см. рис. 2) видны также димеры молекул воды. При дальнейшем понижении температуры подложки формируются мелкие “островки” адсорбата воды, между которыми возникают связи, в результате чего они объединяются в цепочки.

При  $T = 328$  К (см. рис. 1, б) адсорбат воды представляет собой группу связанных между собой “островков” (см. рис. 2). На рис. 1, б видно, что для различных “островков” конденсата уровни заполнения углублений шероховатости адсорбтом воды разные. В ячейках между “островками” адсорбата воды видны отдельные непокрытые участки конденсата серебра.

При  $T < 328$  К размеры “островков” адсорбата воды увеличиваются, свободные от адсорбата участки серебра на подложке распадаются на отдельные “островки” (см. рис. 1, в). Объединение “островков” адсорбата сопровождается выравниванием уровней заполнения их адсорбтом.

При  $T \leq 325$  К характер кривой 1 (см. рис. 2) является немонотонным: имеют место скачкообразные изменения количества молекул адсорбата воды на подложке. Очевидно, эти изменения обусловлены выравниванием уровней заполнения на “островках” адсорбата после их объединения.

При  $T = 308$  К (см. рис. 1,з) происходит объединение более крупных “островков” адсорбата. Выравнивание уровней заполнения обуславливает более резкие изменения формы изобары адсорбции (кривая 1 на рис. 2). О выравнивании уровней заполнения “островков” свидетельствует также характер кривой 1'. Видно, что при температуре, близкой к температуре насыщения  $T = 298$  К, величина шероховатости стремится к нулевому значению (кривая 1). Из рис. 2 следует, что при температуре ниже температуры насыщения число молекул адсорбата воды скачкообразно увеличивается. С уменьшением температуры подложки степень насыщения  $S$ , определяемая как отношение количества молекул, попадающих на подложку, к количеству молекул, уходящих с нее, увеличивается. Возникают условия, достаточные для формирования новых молекулярных слоев адсорбата вблизи незатопленных элементов шероховатости.

Возникновение новых слоев адсорбата продолжается до момента полного затопления наиболее высоких элементов шероховатости серебряной подложки при  $T = 286$  К (см. рис. 1,д), когда степень насыщения водяного пара становится равной  $S = 2,067$ . При дальнейшем понижении температуры подложки в диапазоне  $T = 286 \div 280$  К слой адсорбата остается практически неизменным: новые молекулярные слои адсорбата не формируются. На ровной поверхности слоя адсорбата воды имеются только отдельные молекулы воды (см. рис. 2). При  $T = 280$  К и  $S = 3,052$  на ровной поверхности слоя адсорбата начинается нуклеация новых слоев адсорбата воды, т. е. конденсация водяного пара.

Дальнейшие расчеты сорбции были проведены при увеличении температуры подложки из состояния, когда на подложке находится равновесный слой адсорбата, полученный при  $T = 287$  К. На рис. 2 показана вычисленная в этих расчетах изобара адсорбции (кривая 2), а также соответствующая шероховатость подложки с адсорбатом воды (кривая 2'). Видно, что при увеличении значения температуры подложки с 287 до 320 К слой адсорбата воды на ней остается практически неизменным, при этом величина шероховатости близка к нулю. При  $T = 320$  К толщина слоя адсорбата резко уменьшается. При  $T > 320$  К изобара адсорбции, вычисленная при повышении температуры подложки, практически совпадает с изобарой адсорбции, полученной при понижении температуры.

Таким образом, при условиях, близких к условиям насыщения, изобары адсорбции, вычисленные при уменьшении и увеличении температуры подложки, не совпадают, что свидетельствует о гистерезисе количества молекул адсорбата. Также имеет место гистерезис шероховатости подложки с адсорбатом.

На рис. 3 представлены зависимости степени заполнения атомных слоев на подложке атомами серебра и молекулами воды от номера атомного слоя при различных значениях температуры подложки. Кривая распределения атомов серебра, занимающих 16 атомных слоев, характеризует структуру шероховатости подложки. При высоких температурах подложки (кривые 1, 2) адсорбату воды соответствует средний участок кривой распределения атомов серебра. Часть углублений остаются не заполненными адсорбатом воды. С уменьшением температуры подложки адсорбат воды заполняет все углубления шероховатости, а внешняя поверхность слоя адсорбата воды становится более гладкой. Об этом свидетельствует тот факт, что участок кривой распределения молекул адсорбата воды на границе с паром становится более крутым. Кривые 5, 6 соответствуют полностью заполненным внешним молекулярным слоям.

**Сорбция на серебряной подложке с шероховатостью  $R = 0,562$ .** Серебряная подложка с шероховатостью  $R = 0,562$  сформирована путем осаждения пара серебра на идеальную подложку при  $T = 1098$  К. Для серебряной подложки проведены расчеты двух изобар адсорбции (серия 2 в таблице). Результаты расчетов, представленные на рис. 4, существенно отличаются от результатов, полученных при шероховатости серебряной подложки  $R = 2,015$ :

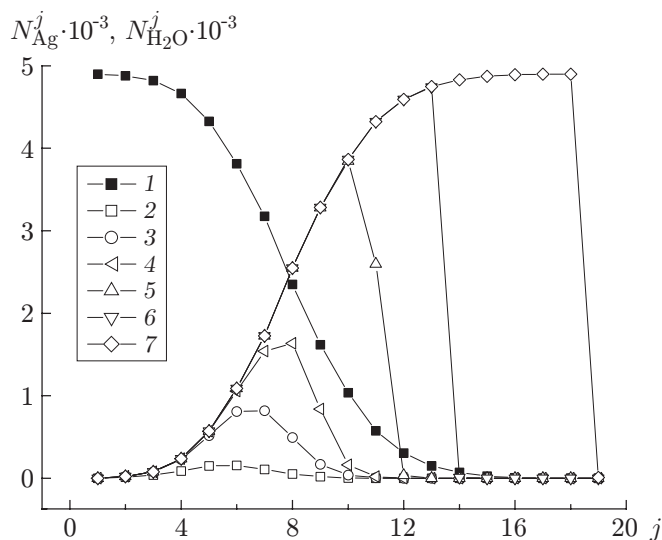


Рис. 3. Зависимости степени заполнения слоев атомами серебра  $N_{\text{Ag}}^j$  (1) и молекулами воды  $N_{\text{H}_2\text{O}}^j$  (2–7) от номера слоя  $j$  при  $R = 2,015$ :  
 2 —  $T = 388$  К, 3 —  $T = 343$  К, 4 —  $T = 328$  К, 5 —  $T = 308$  К, 6 —  $T = 298$  К, 7 —  $T = 286$  К

1. Количество адсорбата воды приблизительно на два порядка меньше. Полного покрытия серебряной подложки не происходит ни при каких температурах. На подложке наблюдаются только “островки” адсорбата.

2. В условиях, близких к условиям насыщения, существенного уменьшения шероховатости не происходит.

3. При понижении температуры подложки конденсация воды начинается при более низкой температуре ( $T = 275$  К) и большей степени пересыщения ( $S = 4,286$ ).

4. При понижении и повышении температуры подложки гистерезис сорбции имеет место только в области пересыщения водяного пара. При этом гистерезис возникает вследствие несовпадения температуры, при которой происходит формирование “островков” адсорбата в случае охлаждения подложки, и температуры, при которой они исчезают в случае нагревания подложки. Изображения соответствующих подложек с адсорбатом воды на рис. 4 подтверждают этот вывод.

**Сорбция на серебряной подложке с шероховатостью  $R = 0$ .** На идеально ровную подложку помещается один атомный слой серебра. Полученная серебряная подложка с шероховатостью  $R = 0$  используется для расчета изобар адсорбции при понижении и повышении температуры (серия 3 в таблице). Результаты расчета показаны на рис. 5 (кривые 1, 4). При  $T < 498$  К количество молекул адсорбата монотонно растет. При  $T = 233$  К и  $S = 177,8$  на подложке находится в среднем  $5,5 \pm 1,5$  молекул воды. При этих параметрах в течение времени расчета происходит образование “островков” адсорбата с последующей конденсацией. При повышении температуры до значения  $T = 498$  К изобара совпадает с изобарой, полученной при понижении температуры.

С целью исследования обнаруженных в расчетах серии 1 явлений при условиях, близких к условиям насыщения, проведены дополнительные расчеты. При  $T = 296$  К,  $S = 1,123$  на серебряную подложку наносится один (серия 4 в таблице) или два (серия 5 в таблице) молекулярных слоя адсорбата воды. Для этих случаев проводятся расчеты при понижении температуры до температуры, при которой начинается конденсация воды, и при

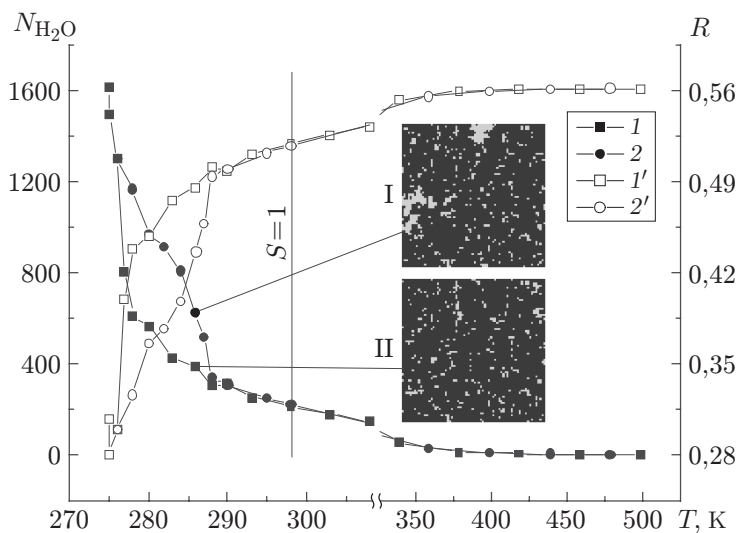


Рис. 4. Изобары адсорбции воды (1, 2) и зависимость шероховатости подложки с адсорбатом воды от ее температуры (1', 2') при  $R = 0,562$ :

1, 1' — при уменьшении температуры, 2, 2' — при увеличении температуры; I, II — фрагменты изображений подложки с адсорбатом, соответствующие изобарам 1, 2 при  $T = 286$  К

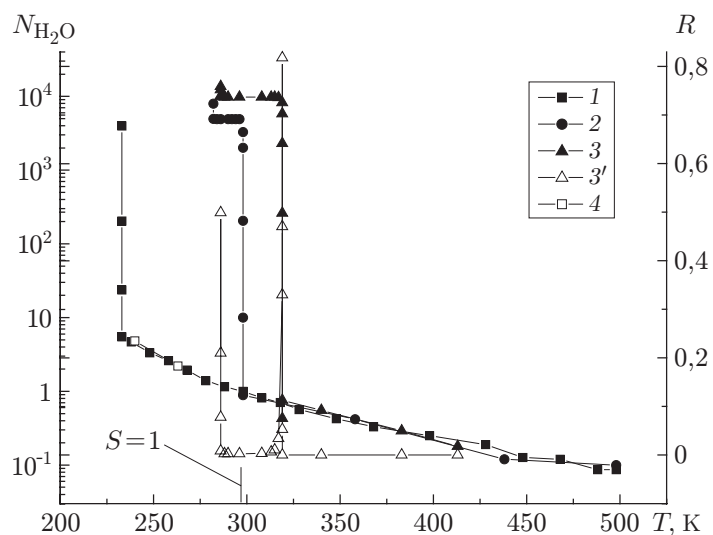


Рис. 5. Изобары адсорбции воды (1–4) и зависимость шероховатости подложки с адсорбатом от ее температуры (3') при  $R = 0$ :

1, 4 — изобары адсорбции воды на чистой серебряной подложке при уменьшении и увеличении температуры соответственно; 2 — адсорбция в случае одного молекулярного слоя адсорбата воды на серебряной подложке с увеличением температуры; 3, 3' — адсорбция и шероховатость в случае двух слоев адсорбата воды на подложке при увеличении температуры

повышении температуры до значения  $T = 498$  К (кривые 2, 3 на рис. 5). В случае одного начального слоя адсорбата воды на серебряной подложке конденсация начинается при  $T = 282$  К,  $S = 2,675$ . При повышении температуры слой адсорбата испаряется при  $T = 298$  К,  $S = 1$ . В случае двух слоев адсорбата на серебряной подложке конденсация начинается при  $T = 286$  К,  $S = 2,068$ . При повышении температуры оба слоя адсорбата испаряются при  $T = 319$  К,  $S = 0,325$ . В обоих случаях после испарения слоев адсорбата при большей температуре подложки изобары адсорбции совпадают с изобарами, полученными в отсутствие предварительно нанесенных слоев адсорбата воды. На кривой 3' на рис. 5 имеют место резкие изменения шероховатости, соответствующие началу конденсации и испарению слоев адсорбата.

Сравнение результатов расчетов, выполненных в случае наличия предварительно нанесенных слоев адсорбата, с результатами расчетов, проведенных в отсутствие слоев адсорбата, позволяет сделать два существенных замечания.

1. Согласно классической теории нуклеации возникновение новых молекулярных слоев адсорбата зависит от энергии его связи с поверхностью, на которой происходит адсорбция. В результате проведенных расчетов установлено, что появление новых молекулярных слоев адсорбата зависит также от структуры поверхностного слоя, на котором происходит адсорбция. Это явление также известно и объясняется энергетическим дальнодействием слоев адсорбата. Однако в модели, используемой в данной работе, энергетическая связь адсорбата со следующим расположенным ниже слоем не учитывается, поэтому выявленную зависимость можно объяснить только влиянием статистических факторов. Установившееся состояние адсорбата на поверхности является динамическим, т. е. усредненным действием адсорбции и десорбции. Это означает, что в некоторые моменты времени при десорбции открывается следующий слой, а скорость последующей адсорбции на него зависит от энергии связи адсорбата с этим слоем. Таким образом, представленные результаты расчетов позволили выявить новые детали механизма многослойной адсорбции.

2. Так же как в серии 1 расчетов, характер кривых 3 и 3' на рис. 5 в диапазоне  $T = 286 \div 319$  К свидетельствует о существовании стабильной гладкой пленки адсорбата воды при значительных перегревах. Стабильность полностью заполненного слоя адсорбата при перегреве можно объяснить в рамках классической теории нуклеации. Десорбция полностью заполненного слоя адсорбата начинается с формирования устойчивого “островок” пустых вакансий адсорбции. Критический размер устойчивого “островка” пустых вакансий адсорбции зависит от степени перегрева. При малых степенях перегрева этот размер велик, поэтому стохастические события случайных появлений небольших “островков” вакансий не приводят к началу десорбции слоя адсорбата, поскольку он вновь заполняется адсорбатом. При увеличении степени перегрева критический размер “островка” уменьшается. В результате может наступить момент, когда “островок” вакансий станет устойчивым и начнет необратимо увеличиваться. На рис. 5 видно, что в процессе формирования “островков” вакансий нижний слой также играет важную роль (кривые 2, 3).

**Анализ результатов расчетов.** Расчеты адсорбции на серебряную подложку показали, что равновесное количество молекул адсорбата воды на подложке уменьшается с уменьшением шероховатости: при  $R = 2,015; 0,562; 0$   $N = 51497,0; 1299,0; 5,5$  соответственно. В то же время при указанных выше значениях шероховатости конденсация начинается при  $T = 280, 275, 233$  К и  $S = 3,052; 4,286; 177,800$  соответственно, т. е. шероховатость способствует и адсорбции, и конденсации. Эти факты позволяют объяснить явления адсорбции и конденсации на шероховатых поверхностях.

Шероховатость поверхности серебряной подложки с характерным размером, соизмеримым с постоянной кристаллической решетки, характеризуется поверхностной плотностью ступеней роста в атомных слоях. Атом или молекула адсорбата, расположенные на



ступени роста, имеют как минимум удвоенную энергию связи с подложкой, что создает благоприятные условия для адсорбции воды на серебре, несмотря на то что энергия связи вода — серебро меньше энергии связи вода — вода. Поэтому механизм адсорбции на шероховатой поверхности состоит в присоединении адсорбата к ступеням роста кристаллической структуры поверхности, приводящем к выравниванию поверхности. На рис. 2, 4 четко видно, что количество адсорбата и шероховатость подложки с адсорбатом инверсно коррелируют. При понижении температуры адсорбция на шероховатой поверхности продолжается до тех пор, пока не будут затоплены наиболее высокие элементы шероховатости, создающие ступени роста.

Для менее шероховатой поверхности характерны меньшая плотность ступеней кристаллической решетки и большая вероятность существования плоских участков поверхности без ступеней. На таких поверхностях при понижении температуры равновесная адсорбция также заканчивается выравниванием всех ступеней, при этом участки серебряной подложки с плоской поверхностью остаются незатопленными. Поверхность без шероховатости не имеет ступеней кристаллической решетки. На таких выровненных поверхностях равновесная адсорбция заканчивается в тот момент, когда устанавливается динамическое равновесие одиночных частиц, падающих на нее, мигрирующих по поверхности и десорбирующих обратно в паровую среду.

С уменьшением температуры и увеличением степени пересыщения на поверхности, находящейся в сорбционном равновесии с паровой средой, возрастают плотность одиночных мигрирующих частиц, частота их столкновений, а также частота формирования нестабильных агрегатов. При определенной степени пересыщения возникает вероятность образования стабильного “островка” нового слоя адсорбата, что означает начало конденсации. Вероятность этого события больше на поверхностях с первоначально большей шероховатостью, поскольку на ней количество участков вакансий адсорбции, не затопленных равновесным адсорбатом, минимальное. Наличие не затопленных адсорбатом воды участков серебряной подложки приводит к уменьшению плотности адсорбата воды и вероятности формирования устойчивого “островка” нового слоя адсорбата, поскольку энергия связи вода — серебро меньше энергии связи вода — вода. На идеально гладкой серебряной подложке вероятность образования слоя адсорбата воды определяется только величиной энергии связи вода — серебро.

Характер кривой 1 на рис. 2 свидетельствует о ступенчатом увеличении количества молекул адсорбата при понижении температуры в области с небольшой степенью пересыщения. Как отмечено выше, такая немонотонность характерна также для кривой 1 на рис. 4, что объясняется выравниванием уровней, на которых расположены “островки” адсорбата после их объединения. Однако возникновению указанной немонотонности может способствовать и другое явление. При некоторой температуре на подложке может сформироваться “островок” адсорбата воды, со всех сторон окруженный незатопленным барьером из атомов серебряной подложки. К этому “озерку” адсорбата, так же как и к “островку”, применимы все приведенные выше объяснения о возрастании вероятности образования нового слоя адсорбата с увеличением степени пересыщения. После зарождения нового слоя адсорбата на “озерке” равновесие в адсорбате может установиться только после полного заполнения этого “озерка”, что обуславливает немонотонный характер изобары адсорбции.

Влиянием подобного явления объясняется также наличие вертикально расположенных точек на кривой 2 на рис. 2 и на кривых 2, 3 на рис. 5. С увеличением температуры подложки в области перегрева испарение очередного слоя с “островков” адсорбата происходит после случайного появления на нем стабильного “островка” пустых вакансий. Вероятность появления такого “островка” зависит от площади “островка” адсорбата, степени перегрева и времени. В течение времени ожидания появления нового “островка” пустых вакансий

на очередном слое адсорбат находится в квазиравновесном состоянии. Этому квазиравновесному состоянию, зафиксированному в расчетах, соответствуют указанные выше точки.

**Заключение.** Простая модель сорбции, не предназначенная для количественных расчетов, позволила получить важные результаты.

Установлено, что причиной возникновения часто обсуждаемой в литературе “жидкой” пленки адсорбата на поверхности кристаллического твердого тела является затопление адсорбатом элементов шероховатости с характерным масштабом, соизмеримым с постоянной кристаллической решетки.

Показано, что первоначальная шероховатость на поверхности кристаллического тела определяет количество молекул адсорбата на ней, находящегося в равновесном состоянии.

Выяснено, что некоторые особенности многослойной адсорбции, обнаруживаемые в экспериментах и объясняемые дальнедействием слоев адсорбата, вызваны влиянием статистических факторов в период времени установления динамического равновесия процессов адсорбции и десорбции. При локальной стохастической десорбции поверхностных слоев адсорбата наличие стохастической адсорбции на обнажившихся слоях обуславливает влияние свойств этих слоев на адсорбцию поверхностного слоя.

Объяснены аномалии сорбции, наблюдаемые в экспериментах при условиях, близких к условиям насыщения. При этих условиях возможно существование стабильной гладкой пленки адсорбата, нарастание или испарение адсорбата на которой определяется возможностью образования нового слоя адсорбата при пересыщении или формирования “островка” пустых вакансий адсорбции при перегреве.

Полученные результаты могут быть использованы для развития технологий, в которых применяются сорбционные процессы. При использовании методов измерений, основанных на сорбции, следует учитывать, что влияние микрошероховатости может быть ошибочно интерпретировано как влияние пористости и капиллярных явлений. При разработке испарительных и конденсационных устройств пригодность материалов для них следует оценивать и по их микрошероховатости. Полученные результаты представляют интерес также при разработке способов химической полировки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Бакаев В. А.** Численное моделирование физической адсорбции на поверхности аморфного тела при малых заполнениях // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1478–1483.
2. **Хелси Дж.** Роль неоднородности поверхности при адсорбции // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 244–255.
3. **Грег С.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. / С. Грег, К. Синг. М.: Мир, 1984.
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. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Стимулированная адсорбция и капиллярная конденсация // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 1. С. 132–142.
10. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Эмиссия димеров с подложки при вакуумном осаждении тонких пленок // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 2. С. 103–113.
11. **Миссол В.** Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Metallurgia, 1978.
12. **Бочкарев А. А.** Процессы формирования микро- и нанодисперсных систем / А. А. Бочкарев, В. И. Полякова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010.

*Поступила в редакцию 29/III 2011 г.*

---