

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСИСТЕМ

В.В. Лобанов, М.И. Терebinская, ОИ. Ткачук

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: natbu@ukr.net

Обзор посвящен изложению условий адаптации основных положений термодинамики равновесных и неравновесных процессов к описанию свойств наночастиц и систем на их основе. Последовательное проведение точки зрения на наночастицу как химическое образование дает возможность рассматривать не только кристаллические, но и аморфные наночастицы твердых тел, их совокупность одной природы и возрастающего размера – как гомолитические ряды, а наночастицы одного состава, но разного размера – как изомеры. В основе такого изучения лежит понятие химического потенциала наночастиц, автоматически учитывающего внешний энергетический фактор, а внутренний энергетический эффект рассматривается с использованием фазового подхода.

Применение химического подхода к описанию свойств мицелл позволяло дать более широкое трактование принципа минимума свободной поверхностной энергии при заданном объеме твердого тела.

Использование положений нанотермодинамики в рамках химических представлений обеспечивает определение характеристик малоразмерных наночастиц и описание закономерности их поведения при образовании наносистем.

Рассмотрение фазовых диаграмм наносистем приводит к необходимости изменения привычных для объемных материалов понятий. Это относится к понятиям «растворимости», «солидуса» и «ликвидуса», «диаграммы растворимости» «нанофазной диаграммы» и т. п.

Ключевые слова: *наночастицы, наносистемы, химический поход, надмолекула, химический потенциал, длина волны де Бройля, мицеллообразование, агрегация, нанотермодинамика, диаграмма состояния, линия солидуса, линия ликвидуса.*

1. Основные понятия термодинамики наносистем

На рубеже двадцатого и двадцать первого столетий в естественных науках появилось новое направление, получившее название нанотехнологии, которое предусматривало возможность «сборки» любых объектов – микроскопических и макроскопических – с использованием в качестве исходных материалов отдельных атомов или молекул. История возникновения этого направления кратко очерчена в главе 2.

Центральным объектом нанотехнологии являются малоразмерные наночастицы, содержащие ограниченное количество микрочастиц (атомов, молекул, ионов). Такие частицы часто называют кластерами (соответствующие определения даны в главе 2). Кластеры по своим свойствам отличаются как от макроскопических тел, так и от микрочастиц. Они обладают ярко выраженным дуализмом свойств. С одной стороны, наночастицы способны участвовать в броуновском движении, создавая соответствующее

давление, т.е. ведут себя как молекулы (микрочастицы). С другой стороны, наночастицы можно рассматривать, применяя понятие фазы.

Несмотря на то, что наночастицы содержат ограниченное количество микрочастиц (порядка 10^4) уравнение Шредингера для них слишком сложное, чтобы его можно было решить аналитически или численно. Даже при наличии соответствующего решения этого уравнения полученная информация оказывается слишком объемной и в некоторой степени излишней, что, отчасти, приводит к потере ее ценности.

Однако введение представления о фазе при рассмотрении наночастиц, позволяет поставить вопрос о возможности использования основных положений классической и статистической термодинамики для совокупности микрочастиц, образующих наночастицу, и для ансамблей самих наночастиц.

К настоящему времени имеется несколько в разной степени обоснованных и разработанных подходов к применению основных положений термодинамики (равновесных и неравновесных процессов) к описанию свойств наночастиц и систем на их основе. Среди них, следует упомянуть следующие.

Подход, основанный на расширении классической термодинамики с учётом межфазной энергии – нанотермодинамика Хилла [1, 2].

2. Химический подход к описанию наночастиц, представляющий их как некую сверхмолекулу [3, 4].

3. Статистическая термодинамика малых систем [5, 6].

4. Неэкстенсивная статистическая термодинамика с использованием энтропии Цалиса [7].

5. Неравновесная равновесная термодинамика с учётом флуктуационных теорем [8] и динамических уравнений [9].

6. Квантовая термодинамика [10].

Фаза – макроскопическое образование и для нее принято учитывать только внутреннюю энергию. Внешняя энергия фазы в рамках классической термодинамики не представляет интереса. В случае взаимодействующих микрочастиц оперируют, наоборот, только внешней энергией, внутренняя энергия считается постоянной и ее, как правило, отбрасывают. Для наночастиц важна и внутренняя, и внешняя энергия.

Возможность участия наночастиц в броуновском движении определяется внешними силами, т.е. внешней энергией. С другой стороны, наночастицы, как правило, испытывают перестройку своей структуры, что служит проявлением наличия внутренней энергии.

При применении термодинамического подхода возникает дилемма, что лучше: рассматривать наночастицу как фазу небольшого объема или как большую молекулу? Очевидно, в рамках подхода, выработанного в классической химии, более предпочтительным есть трактовка наночастицы как некой гигантской надмолекулы. Такой подход позволяет учитывать внешнюю энергию наночастицы, ибо ее отбрасывание приводит к утере важной информации о свойствах систем наночастиц. В дальнейшем, не считая внутреннюю энергию постоянной, следует найти для нее соответствующее выражение (пусть даже с использованием фазовых представлений).

Последовательное проведение точки зрения на наночастицу как на химическое образование дает возможность рассматривать не только кристаллические, но и аморфные наночастицы твердых тел как надмолекулы, их совокупность одной природы и возрастающего размера – как гомологические ряды, а наночастицы одного состава, но разного строения – как изомеры. Эта идея была воплощена в строгую термодинамическую теорию наносистем А. И. Русановым с использованием понятия химического потенциала [3, 4, 11–14].

Химический потенциал – основная величина химической термодинамики при исследовании различных преобразований систем как с постоянным, так и с изменяющимся количеством частиц в них. Химический потенциал при рассмотрении наночастиц автоматически учитывает внешний энергетический фактор, а внутренний энергетический эффект становится предметом специального изучения с использованием или без использования фазового подхода [12, 15].

2. Химический подход к описанию наночастиц твердых тел

Представим наночастицу в виде единой, большой и как угодно сложной надмолекулы или, если она заряжена, подобием многозарядного иона. Любая надмолекула, как и обычная, может быть разделена на какие-либо структурные единицы. Пусть она состоит из n_1 структурных единиц первого сорта, n_2 структурных единиц второго сорта и т.д. Всю совокупность чисел n_i обозначим $\{n\}$, которая задает брутто-состав надмолекулы (наночастицы). Обозначение $\{n\}$ будет далее использоваться в виде индекса для указания принадлежности какой либо величины к данному виду наночастиц. Как и для всякого химического индивидуума, для надмолекулы можно ввести химический потенциал. Обозначив его $\mu_{\{n\}}$ и воспользовавшись известными результатами статистической физики для обычных молекул, запишем наиболее общее выражение химического потенциала в виде [16, 17].

$$\mu_{\{n\}} = G_{\{n\}}^0 + k_B T \ln \left(c_{\{n\}} \cdot \Lambda_{\{n\}}^3 \cdot f_{\{n\}} \right), \quad (1)$$

где $G_{\{n\}}^0$ – энергия Гиббса надмолекулы сорта $\{n\}$ с покоящимся центром масс в данной среде (жидкости или газе); k_B – постоянная Больцмана; T – температура; $c_{\{n\}}$, $\Lambda_{\{n\}}$ и $f_{\{n\}}$ – концентрация (число молекул в единице объема), средняя длина волны де Бройля и коэффициент активности наночастицы соответственно. Средняя длина волны де Бройля надмолекулы дается выражением

$$\Lambda_{\{n\}} \equiv h \left(2\pi m_{\{n\}} k_B T \right)^{-1/2}, \quad (2)$$

где h – постоянная Планка; $m_{\{n\}}$ – масса надмолекулы, состоящая из масс ее структурных единиц m_i

$$m_{\{n\}} = \sum_i m_i n_i. \quad (3)$$

Взаимодействие надмолекулы со средой уже учтено в величине $G_{\{n\}}^0$. Коэффициент активности $f_{\{n\}}$, учитывающий взаимодействие надмолекул друг с другом, входит в состав величины $k_B T \ln f_{\{n\}}$, куда также можно включить $G_{\{n\}}^0$. Тогда выражение (1) примет вид

$$\mu_{\{n\}} = G_{\{n\}}^0 + k_B T \ln \left(c_{\{n\}} \cdot \Lambda_{\{n\}}^3 \right), \quad (4)$$

где $G_{\{n\}}^0$ уже понимается как энергия Гиббса надмолекулы сорта $\{n\}$ с покоящимся центром масс в дисперсионной среде, содержащей другие надмолекулы (теперь $G_{\{n\}}^0$ учитывает взаимодействие надмолекулы не только со средой, но и с другими присутствующими в системе надмолекулами).

Имея в виду возможность проведения расчетов энергии Гиббса $G_{\{n\}}^0$ [18], детализируем эту величину следующим образом. Прежде всего, необходимо принять во внимание разницу в энергетическом состоянии структурных единиц, находящихся на поверхности и внутри надмолекулы. Примем, что на поверхности имеется $b_i n_i^{2/3}$ структурных единиц i -го сорта, где b_i – численный коэффициент, определяющийся химическим строением и геометрической формой надмолекулы.

Представим себе, что вначале структурные единицы надмолекулы были разобщены и находились в вакууме при неподвижном состоянии их центра масс. Энергия Гиббса такого состояния есть $\sum_i g_i^0 n_i$, где g_i^0 – энергия Гиббса отдельно взятой структурной единицы i -го сорта с неподвижным центром масс в вакууме. Перенос такой структурной единицы вглубь надмолекулы (обозначим внутреннюю область надмолекулы символом α) потребует работы w_i^α . Очевидно, что $w_i^\alpha < 0$, так как энергия связи в твердом теле по абсолютной величине превышает положительную кинетическую энергию колебательного движения, приобретаемую структурными единицами в результате такого перехода. Дальнейший перенос структурной единицы на поверхность надмолекулы требует дополнительной работы $w_i^{\alpha\sigma}$ (σ указывает на поверхностную область надмолекулы, порядок индексов – направление переноса). Поскольку такой перенос сопровождается разрывом связей, то очевидно $w_i^{\alpha\sigma} > 0$. Теперь можно записать выражение

$$G_{\{n\}}^0 = \sum_i g_i^0 n_i + \sum_i w_i^\alpha n_i + \sum_i w_i^{\alpha\sigma} b_i n_i^{2/3}, \quad (5)$$

а уравнение (4) после подстановки в него (5) принимает вид

$$\mu_{\{n\}} = \sum_i g_i^0 n_i + \sum_i w_i^\alpha n_i + \sum_i w_i^{\alpha\sigma} b_i n_i^{2/3} + k_B T \ln(c_{\{n\}} \cdot \Lambda_{\{n\}}^3). \quad (6)$$

В принципе величины w_i^α и $w_i^{\alpha\sigma}$ даже в разбавленных системах зависят от набора $\{n\}$ и, в частности, от размера надмолекулы. Однако необходимость учета такой зависимости возникает, во-первых, лишь для очень малых (можно сказать, предельно малых частиц) и, во-вторых, лишь для слабых химических связей (приближающихся к обычным межмолекулярным силам).

После того, как получено детальное выражение для химического потенциала наночастицы, можно приступить к решению многих практических задач. Дело в том, что определенная в каждом случае комбинация химических потенциалов задает химическое сродство, управляющее всеми физико-химическими процессами, включая химические реакции. Так же, как химический потенциал – главная величина химической термодинамики, химическое сродство занимает центральное место в кинетике (знак химического сродства определяет направление процесса, а величина химического сродства – его скорость). Если процесс изобразить символическим уравнением

$$\sum_{\{n\}} v_{\{n\}} B_{\{n\}} \Rightarrow \sum_{\{n\}} v'_{\{n\}} B'_{\{n\}} \quad (7)$$

(здесь слева записаны исходные вещества, а справа – продукты процесса помечены штрихом, $v_{\{n\}}$ – стехиометрические коэффициенты), то его химическое сродство A дается выражением [19]

$$A \equiv \left(\sum_{\{n\}} v_{\{n\}} \mu_{\{n\}} - \sum_{\{n\}} v'_{\{n\}} \mu'_{\{n\}} \right), \quad (8)$$

где $\mu_{\{n\}}$ – химические потенциалы исходных веществ $B_{\{n\}}$, $\mu'_{\{n\}}$ – химические потенциалы продуктов реакции (7).

Начальное и конечное состояния химической системы могут различаться во времени и пространстве. Если в процессе участвуют надмолекулы (наночастицы), то их химические потенциалы войдут в выражение (8). Последующий анализ производится как это принято в химической термодинамике (как равновесной, так и неравновесной).

Для иллюстрации рассмотрим растворение наночастицы, которое в литературе описывается с позиций типично фазового перехода [20]. Этот же процесс будем трактовать, используя химический подход, как реакцию диссоциации надмолекулы на ее составные части. Примем для простоты, что надмолекула состоит из структурных единиц только одного вида (такая ситуация имеет место, например, при растворении молекулярного кристалла). Тогда символ $\{n\}$ можно заменить на n (число структурных единиц в надмолекуле), и выражение (6) упрощается до

$$\mu_n = g^0 n + w^\alpha n + w^{\alpha\sigma} b n^{2/3} + k_B T \ln(c_n \cdot \Lambda_n^3). \quad (9)$$

В результате диссоциации структурные единицы обретают самостоятельность, и для них может быть введен свой химический потенциал

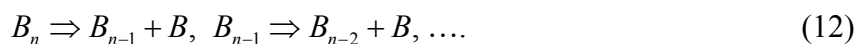
$$\mu = g^0 + w^\beta + k_B T \ln(c \cdot \Lambda^3), \quad (10)$$

где β обозначает фазу раствора; w^β – работа переноса отдельной структурной единицы с покоящимся центром масс из вакуума в фиксированную точку реального раствора (знак работы w^β определяется характером взаимодействия структурной единицы с растворителем).

Обращаясь к (2) и (3), заключаем, что в рассматриваемом случае однокомпонентной надмолекулы ее средняя длина волны де Бройля Λ_n и средняя длина волны де Бройля отдельной структурной единицы Λ связаны простым соотношением

$$\Lambda_n = \Lambda n^{-1/2}. \quad (11)$$

С химической точки зрения процесс растворения представляет собой последовательность реакций диссоциации



Соответствующее химическое сродство на примере реакции (11) есть

$$A_n = \mu_n - \mu_{n-1} - \mu. \quad (13)$$

При подстановке (9), (10) в (13) для простоты будем считать, что величины w_i^α , $w_i^{\alpha\sigma}$ и b не зависят от n (это означает, что рассматриваются частицы достаточно большого размера; для самых малых частиц порядка 1 нм такую зависимость надо принимать во внимание). В результате, учитывая также (11), получим

$$A_n = w^\alpha - w^\beta + w^{\alpha\sigma} b [n^{2/3} - (n-1)^{2/3}] - k_B T \ln(c \cdot \Lambda^3) - k_B T \ln \frac{c_n n^{-2/3}}{c_{n-1} (n-1)^{-3/2}}. \quad (14)$$

Очевидно, разность работ $w^\alpha - w^\beta$ представляет собой работу переноса $w^{\beta\alpha}$ структурной единицы из раствора внутрь надмолекулы (напоминаем, порядок индексов указывает направление переноса). Величина $w^{\beta\alpha}$ отрицательна, а обратная ей величина $w^{\alpha\beta}$ положительна (перенос сопровождается разрывом связей в надмолекуле):

$$w^\alpha - w^\beta = w^{\beta\alpha} = -w^{\alpha\beta}. \quad (15)$$

Воспользовавшись биномиальным разложением, легко получить соотношение

$$n^{2/3} - (n-1)^{2/3} = 2n^{-1/3} / 3, \quad (16)$$

которое оказывается приемлемым приближением для любых структурных единиц n .

Обратимся к последнему слагаемому в (14). Будем считать, что в начальном состоянии надмолекулы сорта $n-1$ отсутствовали и все они образовались в результате отщепления одной структурной единицы от надмолекул сорта n . Тогда, если пренебречь изменением объема системы при растворении, можно положить $c_n = c_{n-1}$. В результате величина последнего слагаемого в (14) будет отлична от нуля только за счет разницы чисел n и $n-1$ и при любых n будет составлять доли $k_B T$. В этих условиях последнее слагаемое в (14) становится пренебрежимо малым и его можно исключить из рассмотрения. Перепишем теперь (14) с учетом (15) и (16):

$$A_n = -w^{\alpha\beta} + \frac{2}{3} w^{\alpha\sigma} b n^{-1/3} - k_B T \ln(c \cdot \Lambda^3). \quad (17)$$

Первое слагаемое в правой части (17) отрицательно и постоянно, тогда как второе – положительно и зависит от n . Произведение $c \cdot \Lambda^3$ имеет смысл объемной доли (и близко к реальной объемной доле для структурных единиц атомных размеров), поэтому всегда меньше единицы, так что последнее слагаемое в правой части (17) также положительно. При заданной температуре оно зависит только от концентрации и с ее уменьшением возрастает. Очевидно, независимо от размера надмолекулы при достаточно малых концентрациях последнее слагаемое в (17) обеспечивает положительное значение всей правой части уравнения, что приводит к важному условию $A_n > 0$, означающему, что происходит процесс растворения (при равновесии $A_n = 0$). Тогда соотношение (17) дает детальное выражение для растворимости частиц размера n :

$$c = \frac{1}{\Lambda^3} \exp \left\{ \left[-w^{\alpha\beta} + \frac{2}{3} w^{\alpha\sigma} b n^{-1/3} \right] / k_B T \right\}. \quad (18)$$

Из (18) следует, что растворимость частицы возрастает с уменьшением ее размера. При переходе к макроскопическому твердому телу ($n \rightarrow \infty$) растворимость приобретает

постоянное значение, определяемое работой выхода структурной единицы из объема твердого тела в раствор:

$$c = \frac{1}{\Lambda^3} \exp\left(-\frac{w^{\alpha\beta}}{k_B T}\right). \quad (19)$$

Таким образом, приходим к выводу, что соотношение (17) хорошо отражает все известные закономерности процесса растворения.

Суммируя выражения типа (13) для всех n , можно записать сродство полного растворения частицы, состоящей из n структурных единиц:

$$A = \mu_n - n\mu. \quad (20)$$

Подставив сюда (9) и (10) с учетом (11), находим

$$A = -nw^\alpha + w^{\alpha\sigma}bn^{2/3} - n \cdot k_B T \ln(c \cdot \Lambda^3) - k_B T \ln(c_n \cdot \Lambda^3 \cdot n^{-2/3}). \quad (21)$$

Пренебрегая изменением объема системы при растворении, запишем условие баланса массы как $c = c_n n$. Тогда последним слагаемым в выражении (21) при достаточно большом n можно пренебречь, в результате получаем

$$A = -w^{\alpha\beta}n + w^{\alpha\sigma}bn^{2/3} - n \cdot k_B T \ln(c_n \cdot \Lambda^3 \cdot n). \quad (22)$$

При $A > 0$ процесс осуществляется и, следовательно, условие полного растворения наночастиц заданной концентрации c_n можно записать в виде

$$-w_n^{\alpha\beta} + w^{\alpha\sigma}bn^{2/3} - n \cdot k_B T \ln(c_n \cdot \Lambda^3 \cdot n) > 0, \quad (23)$$

где c_n играет роль постоянной.

Точное аналитическое решение этого неравенства проблематично, но, если пренебречь логарифмическим членом (при $w^{\alpha\beta} \gg k_B T$ и $w^{\alpha\sigma} \gg k_B T$), можно получить приближенное решение

$$n^{1/3} < \frac{bw^{\alpha\sigma}}{w^{\alpha\beta}}. \quad (24)$$

Конкретный результат зависит от величины правой части (24), но принципиальное значение этой формулы в том, что она указывает на возможность наличия границы размеров частиц, ниже которой их устойчивое состояние становится невозможным (они самопроизвольно растворяются). В области размеров ниже этой границы частицы могут возникать лишь путем флуктуаций, и это положение, как известно, является краеугольным камнем всей физической теории нуклеации фаз. Таким образом, химический подход приводит к тем же выводам, что и фазовый.

При выводе уравнения (14) принималось, что концентрация надмолекул различных размеров одинакова, так как они переходят друг в друга в процессе одновременного растворения. Рассмотрим теперь случай, когда в равновесии могут находиться надмолекулы разных размеров, а, следовательно, и разных концентраций. Возвращаясь к выражению (21) следует положить в нем $A = 0$, тогда условие равновесия запишется так:

$$c_n = c^n \Lambda^{3n-1} n^{3/2} \exp\left[\left(-w^{\alpha\beta} n + w^{\alpha\sigma} b n^{2/3}\right) / k_B T\right]. \quad (25)$$

В данном случае концентрация c играет роль постоянной, и выражение (25) показывает, что в равновесии со свободными структурными единицами заданной концентрации могут одновременно находиться надмолекулярные гомологи разной массы, но каждый характеризуется своей индивидуальной c_n . Напомним, что величины $w^{\alpha\beta}$ и $w^{\alpha\sigma}$ включают в себя взаимодействие надмолекул друг с другом, поэтому сами зависят от n и c_n . Лишь в случае разбавленной системы, когда таким взаимодействием можно пренебречь (это означает, что коэффициент активности $f_{\{n\}}$ в формуле (1) равен единице), правая часть равенства (25) будет явной функцией n , выражая в явном виде равновесное распределение надмолекулярных гомологов. Формула (25) фактически выражает закон действующих масс в терминах параметров исследуемой системы. После получения общих формул рассмотрим их применимость в частном случае – образование и растворимость мицелл.

3. Химический потенциал в описании мицелл

Наноструктуры образуются не только в результате диспергирования макроскопических фаз, но и путем самопроизвольного агрегирования свободных молекул и ионов. В ряду наноструктур такого рода широко известны образующиеся в жидкой среде мицеллы (замкнутые монослои) и везикулы (замкнутые бислои) молекул дифильных (амфифильных) соединений, а также их комплексы с высокомолекулярными соединениями.

Мицеллы поверхностно активных веществ (ПАВ) можно отнести к типичным наноструктурам, принимая во внимание как размер (от 3 нм и выше), так и их характеристики. В отличие от молекулярных агрегатов, которые являются зародышами новых фаз и поэтому могут находиться лишь в неустойчивом равновесии с материнской фазой (как и в отличие от везикул, которые, в принципе неустойчивы, хотя и могут существовать длительное время), мицеллы – подлинно равновесные и устойчивые образования. Они могут существовать лишь в пересыщенных растворах, и это лишний раз подтверждает, что мицеллы не являются зародышами фаз. Применительно к мицеллам термин «наноструктура» обретает свой подлинный смысл в отличие от рассмотренных выше твердых наночастиц часто со структурой объемных фаз, мицеллы не имеют макроскопических аналогов и существуют благодаря своему уникальному строению только в виде малых форм [14].

Молекулы дифильных веществ состоят из полярных и неполярных частей. В полярных средах и, прежде всего, в воде молекулы дифильных веществ объединяются своими неполярными частями и образуют прямые мицеллы и везикулы (рис. 1).

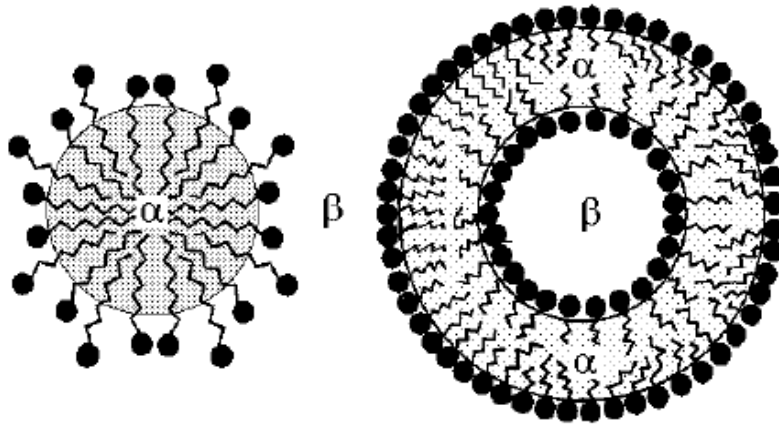


Рис. 1. Прямая мицелла и прямая везикула в водном растворе поверхностно-активного вещества: α – углеводородная (фторуглеводородная) область; β – водная фаза.

В неполярных средах в результате взаимного притяжения полярных групп возникают обратные мицеллы – везикулы дифильных соединений. При этом они демонстрируют многообразие геометрических форм, а, следовательно, и наноструктур. Как уже отмечалось выше, энергия Гиббса $G_{\{n\}}^0$ в формуле (1) относится к наночастице с покоящимся центром масс. Но при этом возможно вращение частицы, и, конечно, она будет находиться в состоянии броуновского движения, интенсивность которого зависит от температуры. В рамках такого формализма любая наночастица считается сферической. Чтобы определить ее настоящую форму с использованием выражения для энергии Гиббса, частицу нужно остановить полностью, т.е. выключить статистическую сумму вращательного движения $\Lambda_{\{n\}rot}^{-3}$ из величины $G_{\{n\}}^0$, перенеся ее во второе слагаемое. Соответственно формула (1) тождественно преобразуется к виду

$$\mu_{\{n\}} = G_{\{n\}}^{00} + k_B T \ln \left(c_{\{n\}} \cdot \Lambda_{\{n\}}^3 \cdot \Lambda_{\{n\}rot}^3 \cdot f_{\{n\}} \right), \quad (26)$$

где $G_{\{n\}}^{00}$ – энергия Гиббса изолированной в данной среде частицы с покоящимся центром масс и отсутствием вращения. Величина $\Lambda_{\{n\}rot}$ – безразмерный вращательный аналог средней длины волны де Бройля – определяется выражением [16, 17]

$$\Lambda_{\{n\}rot} \equiv \frac{h^3}{8\pi^2 (I_1 I_2 I_3)^{1/2} (2\pi k_B T)}, \quad (27)$$

где I_1, I_2 и I_3 – главные моменты инерции частицы. Благодаря им величина $\Lambda_{\{n\}rot}$ зависит от формы частицы, как и коэффициент активности $f_{\{n\}}$, который теперь нецелесообразно включать в энергию Гиббса.

С учетом сделанных преобразований, можно привести выражение для химического потенциала (9) в случае структурных единиц одного сорта к еще более детальной форме

$$\mu_n = g^0 n + w^\alpha n + w^{\alpha\sigma} b n^{2/3} + k_B T \ln \left(c_n \cdot \Lambda_n^3 \cdot \Lambda_{\{n\}rot}^3 \cdot f_{\{n\}} \right), \quad (28)$$

где работы переноса w^α и $w^{\alpha\sigma}$ относятся к изолированной частице в отсутствие вращения.

Используем выражение (28) для отыскания условия определения наиболее вероятной формы мицеллы. При агрегативном равновесии частицы с одними и теми же

числами агрегации $\{n\}$ имеют одинаковый химический потенциал, но каждой форме частиц будет соответствовать своя концентрация. Очевидно, что наиболее вероятной форме отвечает наибольшая концентрация. В свою очередь, наибольшей величине $k_B T \ln c_n$ отвечает наименьшее значение, за ее вычетом, остающейся правой части выражения (28). Отбрасывая постоянные члены, можем записать условие для наиболее вероятной формы мицеллы

$$w^\alpha n + w^{\alpha\sigma} b n^{2/3} - \frac{k_B T}{2} \ln(I_1 I_2 I_3) + k_B T \ln(f_n) = \min. \quad (29)$$

Если считать что работа w^α переноса структурных единиц (для мицеллы это молекулы или ионы) вглубь частицы не зависит от формы, то условие (29) упрощается к виду

$$w^{\alpha\sigma} b n^{2/3} - \frac{k_B T}{2} \ln(I_1 I_2 I_3) + k_B T \ln(f_n) = \min. \quad (30)$$

Это условие называется обобщенным принципом Гиббса – Кюри [21] и его можно переписать в виде

$$\sum_j \sigma_j A_j - \frac{k_B T}{2} \ln(I_1 I_2 I_3) + k_B T \ln(f_n) = \min, \quad (31)$$

где A_j и σ_j – соответственно работа образования единичной поверхности и площадь поверхности j -го участка кусочно-гладкой поверхности частицы.

Без второго и третьего слагаемых условие (31) известно в термодинамике как принцип Гиббса – Кюри (принцип минимума свободной поверхностной энергии при заданном объеме тела), лежащий в основе определения равновесной формы монокристаллов. В свое время этот принцип был введен на основе фазового подхода. Выражение (31) наглядно показывает, насколько более точным оказывается химический подход, приводящий к появлению двух дополнительных членов. Для частиц кристаллических тел с высоким значением σ ими можно пренебречь, и тогда (31) переходит в классический принцип Гиббса – Кюри. В случае же мицелл и везикул с очень низким значением σ поправки могут быть существенными.

Применительно к прямым мицеллам и везикулам принцип Гиббса – Кюри подразумевает постоянство объема, обусловленное плотной упаковкой углеводородных радикалов молекул или ионов ПАВ, а также плотную упаковку полярных групп, требуемую условием минимизации первого члена в (31). Эти факторы описываются уравнением упаковки монослоя дифильных молекул [22–24]

$$\frac{v}{a} = l \left[1 \mp \frac{l}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{l^2}{3R_1 R_2} \right], \quad (32)$$

где v – объем углеводородной части дифильной молекулы; a – посадочная площадь ее полярной головки; l – толщина углеводородной части монослоя; R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны поверхности углеводородного слоя, на которой располагаются полярные группы. Двойной знак в (32) указывает на различие упаковок на выпуклой (знак «минус») и вогнутой (знак «плюс») поверхностях. Полезность уравнения (32) состоит в том, что оно позволяет предсказывать геометрическую форму молекулярного агрегата по геометрическим параметрам молекул ПАВ.

Сам факт полиморфизма мицелл, казалось бы, свидетельствует о твердости ее структур, однако спектроскопические данные говорят об их жидкоподобном поведении. Такой дуализм сам по себе удивителен. Действительно, ориентированные дифилильные молекулы в мицеллах и везикулах обладают способностью свободно перемещаться в тангенциальном направлении (вдоль границы полярной и неполярной областей наночастицы), они ограничены лишь в движении по нормали. Поэтому мицеллы и везикулы можно условно назвать двумерно жидкими и одномерно (в радиальном направлении) твердыми объектами. Но этого уже оказывается достаточно для реализации несферических форм молекулярных агрегатов (цилиндрических или пластинчатых мицелл, везикулярных нанотрубок и т.п.).

Мицеллы обладают целым рядом других удивительных свойств. Они не растут постепенно, а возникают почти скачком при достижении критической концентрации мицеллообразования. Данный факт объясняется тем, что максимально уйти от контакта углеводородных радикалов с водой (как требует гидрофобный эффект) возможно лишь, если радикалы находятся в достаточно большом агрегате (в несколько десятков или сотен молекул). Строгая теория мицеллообразования строится на основе химического подхода (закон действующих масс), когда объединение n молекул вещества B в мицеллу M рассматривается наподобие химической реакции, где мицелла играет роль надмолекулы



В действительности процесс осуществляется через стадии последовательного присоединения $B + B = B_2$, $B_2 + B = B_3$ и т.д., и если приписать каждой стадии одну и ту же константу закона действующих масс K , то закон действия масс для всей реакции (33) можно записать так:

$$\frac{\alpha}{(\alpha - 1)^n} = (Kc)^{n-1}, \quad (34)$$

где α – степень мицеллизации (доля вещества, находящегося в мицеллярном состоянии); c – брутто-концентрация вещества B . Число агрегации n играет роль стехиометрического коэффициента. Для обычных химических реакций он не превышает нескольких единиц, но в данном случае значение этого коэффициента огромно, что вызывает резкое изменение степени мицеллизации при прохождении произведения Kc через единицу (если показатель степени велик, то любое число, меньшее единицы, в этой степени – почти нуль, а число, большее единицы – очень велико, например, при $n = 101$ имеем $0,9^{100} \approx 2,6 \cdot 10^{-5}$, а $1,1^{100} \approx 1378$). Хотя само изменение степени мицеллизации непрерывно, резкий характер изменения создает иллюзию излома на кривых концентрационных зависимостей различных свойств раствора при прохождении через критическую концентрацию мицеллообразования (рис. 2).

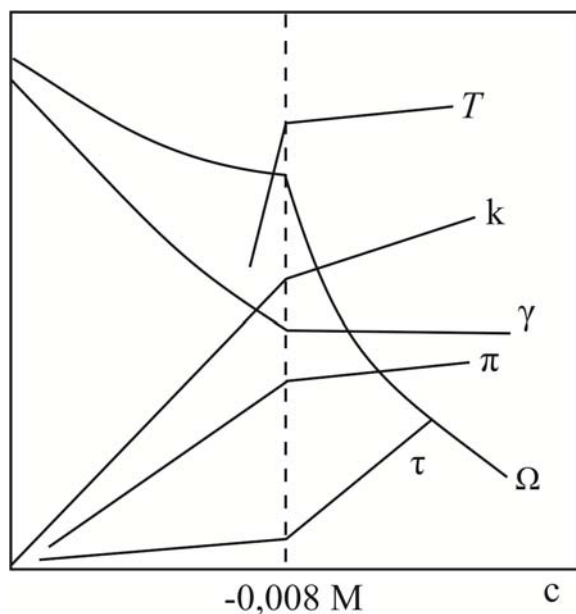


Рис. 2. Изменение хода концентрационной зависимости различных свойств йодного раствора додецилсульфата натрия при прохождении через критическую концентрацию мицеллообразования: T – температура равновесия с твердой фазой; k – удельная электропроводность; γ – поверхностное натяжение; π – двумерное давление адсорбционного слоя; Ω – эквивалентная электропроводность; τ – мутность (светорассеяние).

Универсальность такого поведения при изменении концентрации можно пояснить следующим образом. До критической концентрации мицеллообразования концентрация частиц в растворе увеличивается пропорционально числу прибавляемых молекул ПАВ, а выше критической концентрации мицеллообразования – пропорционально числу молекулярных пакетов (мицелл) с числом молекул в каждом, равном числу агрегации. В узкой области критической концентрации мицеллообразования происходит как бы изменение масштаба концентрационной оси, а это само по себе должно вызывать излом любых концентрационных кривых.

Еще одно удивительное свойство мицелл, как показывает эксперимент, состоит в том, что химический потенциал молекул в мицелле меняется в одном направлении с изменением числа их агрегации. Трактую концентрацию свободных молекул, находящихся в равновесии с мицеллой, как показатель растворимости последней, можно сформулировать это наблюдение в виде правила: растворимость мицеллы возрастает с увеличением ее размера. Казалось бы, это противоречит тому, чему учит классическая термодинамика. Классические уравнения Кельвина для давления пара над малой каплей и Оствальда – Фрейндлиха для растворимости малой частицы, наоборот, свидетельствуют об уменьшении растворимости с ростом молекулярного агрегата.

Парадокс устраняется термодинамикой агрегативного равновесия, существенно дополняющей термодинамику гетерогенных систем [22, 25], т.е. введением химического подхода в дополнение к фазовому. Прежде всего, нужно отметить, что указанные уравнения классической термодинамики являются асимптотическими соотношениями для больших частиц и справедливы лишь для верхнего предела наноразмерного диапазона (в этом приближении выше велось рассмотрение для твердых наночастиц, где получено полное согласие с традиционными представлениями классической термодинамики). По существу, названные классические уравнения представляют собой первый член разложения по кривизне межфазной поверхности и могут быть дополнены членами более высокого порядка. Тут надо отличить, что в литературе имеются сведения об уточненных уравнениях Кельвина и Оствальда – Фрейндлиха [24]. Что касается молекулярных агрегатов малого размера, то необходимо различать два их класса по расположению агрегатов на кривой равновесного распределения по размерам (см. рис. 3).

Критические зародыши новой фазы мицелл и жидких кристаллов (состоящие из готовых мицелл) располагаются в минимумах и соответствуют неустойчивому фазовому равновесию со средой, тогда как мицеллы располагаются в максимуме и являются

наиболее устойчивыми в пределах всей кривой распределения. Точки экстремумов на кривой равновесного распределения агрегатов являются одновременно точками фазового равновесия агрегатов со средой. Тип экстремума определяет тип зависимости растворимости агрегатов от размера в соответствии с термодинамической формулой [12, 22]

$$\frac{d \ln c_1}{dn_e} = \pm k_B T \left(\frac{d^2 \ln c_n}{dn^2} \right)_{n=n_e}, \quad (33)$$

где c_1 – равновесная концентрация мономеров; c_n – концентрация молекулярного агрегата с числом агрегации n ; n_e – число агрегации в экстремальной точке.

Сама эта формула несколько необычна: производная слева относится к физической зависимости растворимости от размера частицы (в ходе которой распределение агрегатов по размерам меняется), а производная справа характеризует форму кривой распределения. Получается, что, по кривой распределения, для какого-то одного фиксированного состояния системы можно предсказать поведение системы при изменении ее состояния. Знак производной справа зависит от типа экстремума: для минимума – «плюс», для максимума – «минус». Отсюда следует, что характер зависимости растворимости частицы от ее размера оказывается противоположным для зародышей и мицелл.

Отметим, что критические зародыши, хотя и находятся в неустойчивом равновесии со средой, играют исключительно важную роль в кинетике. Кинетическая теория мицеллообразования может быть построена по той же схеме, что и кинетика нуклеации, и демонстрирует насущную необходимость изучения такого класса наночастиц, как критические зародыши мицелл [14].

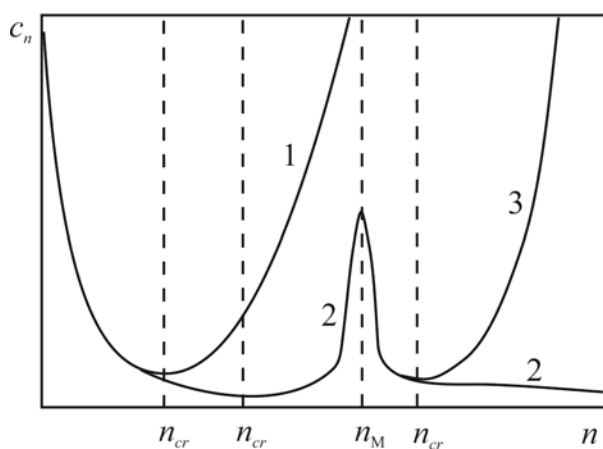


Рис. 3. Распределение молекулярных агрегатов по числам агрегации: 1 – популяция зародышей новой фазы; 2 – популяция молекулярных агрегатов в мицеллярной системе; 3 – популяция зародышей жидкого кристалла. Минимумы отвечают критическим зародышам (первый – фазовому, второй – мицеллярному; третий – жидкокристаллическому) максимум – мицеллам.

Обратимся теперь к поведению ионных мицеллярных растворов. Химику трудно представить, что добавление к раствору сильного электролита его новой порции может сопровождаться снижением концентрации хотя бы одного из ионов электролита в растворе. Но именно это наблюдается в мицеллярных растворах ПАВ: концентрация поверхностно-активного иона до критической концентрации мицеллообразования, естественно, растет с увеличением брутто-концентрации ПАВ, затем в районе критической концентрации мицеллообразования проходит через максимум и уменьшается, тогда как концентрация противоиона неизменно возрастает. Умозрительное предсказание такого рода было сделано еще в 1935 г [26], но, видимо, к нему не отнеслись серьезно, пока эффект не был обнаружен экспериментально. Химический подход и здесь оказался успешным. Можно показать, что для качественного объяснения эффекта достаточно совместно использовать закона действия масс и условие электронейтральности раствора [27]. Однако в данном случае опять налицо кажущееся

противоречие с термодинамикой: условия устойчивости требуют, чтобы химический потенциал ПАВ в растворе возрастал вместе с его брутто-концентрацией, а ведь химический потенциал электролита складывается из химических потенциалов ионов. Впрочем, указанное требование не распространяется на концентрацию отдельных ионов, а, согласно ему, средняя активность электролита должна возрастать с увеличением его брутто-концентрации в растворе. Действительно, как показывает эксперимент, хотя активность поверхностно-активного иона, как и концентрация, уменьшается, активность противоиона продолжает увеличиваться настолько, что средняя активность электролита слабо, но все же, возрастает.

4. Закономерности фазовых превращений и уравнение состояния наночастиц

4.1. Общая характеристика малоразмерных наночастиц. Ограниченное количество микрочастиц в составе наночастиц приводит к тому, что количество этих частиц, находящихся в симметричном силовом поле т.е. в объемной фазе, крайне невелико. Кроме того, расстояния, на которых осуществляется взаимодействие микрочастиц, ограничены размерами наночастиц. В данной ситуации представляется затруднительным использование традиционных для дисперсной фазы понятий: “объемная фаза” и “поверхностный слой”, появление которых восходит к работам Дж. Гиббса [28].

Очевиден большой запас энергии наночастиц в сравнении с макроскопическими телами. Появление наночастиц возможно только в результате внешнего энергетического воздействия, связанного либо с дезинтеграцией вещества, либо с осуществлением какого-либо химического процесса (рис. 4).

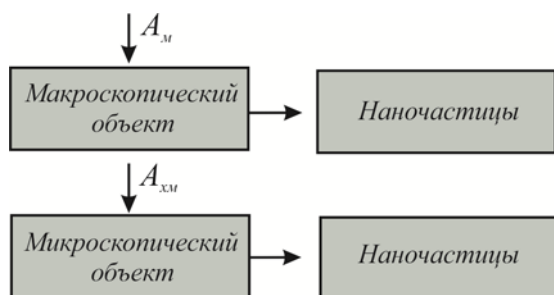


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая получение наночастиц: L_m – механическая работа, L_{ch} – работа химических сил.

Своеобразие рассматриваемых частиц заключается и в определении их агрегатного состояния. Действительно, для данных объектов при малой подвижности микрочастиц возможно отсутствие кристаллического строения, характерного для макроскопической фазы, а при сравнительно высокой подвижности перемещение микрочастиц ограничено областями, соизмеримыми по размерам с микрочастицами. Более того, подвижность различного вида микрочастиц (находящихся внутри и на периферии наночастиц) может отличаться [29].

Малоразмерные наночастицы могут рассматриваться и как своеобразные молекулы. В этой связи уместно говорить о химических связях между микрочастицами. Силы, обеспечивающие эти связи, в общем случае имеют неоднородное пространственное распределение. Для описания подобных частиц должен быть использован аппарат моделирования молекулярных систем [30].

В рамках применения термодинамического метода определение условий устойчивого равновесного состояния наночастиц и характера их взаимодействия с окружающей средой может быть осуществлено традиционным образом. Равновесному состоянию должен соответствовать минимум соответствующей одной или нескольких термодинамических функций, а направление взаимодействия и его скорость определяются знаком и абсолютным значением химического сродства. Естественно, что для использования термодинамического метода необходимо наличие аппарата отыскания

термодинамических функций как наночастиц, так и продуктов их взаимодействия с различными средами. Достаточно очевидно, что определение данных функций должно базироваться на знании размера и структуры наночастиц.

При дальнейшем рассмотрении свойств наночастиц в рамках принятой схематизации сделаны следующие основные допущения:

- между микрочастицами действуют только центральные силы, а потенциальная энергия их взаимодействия описывается парным потенциалом взаимодействия;
- парный потенциал взаимодействия зависит только от свойств микрочастиц;
- взаимодействие между наночастицами отсутствует.

4.2. Определение характеристик твердых малоразмерных наночастиц. Под твердым состоянием понимается состояние, при котором подвижность микрочастиц сводится только к колебаниям относительно некоторых средних положений. В этой ситуации в качестве функции, определяющей условия равновесия, выступает потенциальная энергия наночастицы.

4.2.1. Размер и структура наночастиц. Решаемая задача формулируется следующим образом. Необходимо найти пространственное положение фиксированного количества микрочастиц, обеспечивающее минимальное значение потенциальной энергии наночастицы.

Значение этой энергии определяется следующим образом:

$$u = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \varepsilon_{ij}, \quad (34)$$

где ε_{ij} – парный потенциал взаимодействия i -й и j -й микрочастиц, n – количество микрочастиц в наночастице.

Естественно, что значения ε_{ij} зависят от строения наночастицы. При решении оптимизационной задачи целевой функцией является потенциальная энергия, а варьируемыми параметрами – пространственные координаты микрочастиц. В качестве функционального ограничения выступает условие отсутствия пересечения микрочастиц. Реализация оптимизационной процедуры позволяет определить строение наночастицы и значения потенциальной энергии каждой микрочастицы. Точность отыскания характеристик наночастицы определяется правомерностью используемого парного потенциала взаимодействия и собственно точностью решения оптимизационной задачи.

В качестве примера рассматривались наночастицы алюминия. Расчеты проводились применительно с использованием парного потенциала Морзе. Количество атомов в наночастице не превышало 100.

Результаты выполненных расчетов свидетельствуют о том, что форма наночастиц, как правило, отлична от сферической, однако по мере увеличения количества микрочастиц стремится к ней (рис. 5). Однако она близка к сферической форме в том случае, когда количество микрочастиц совпадает с магическими числами, например, 13. В качестве характерного размера наночастицы рассматривался приведенный радиус R_{np} – радиус сферы, на поверхности которой находятся центры периферийных атомов.

4.2.2. Термодинамические функции. При определении энтальпии образования наночастиц $\Delta H_{f,np}^0$ используется общепринятая система отсчета и самые общие соображения, связанные с определением этой функции,

$$\Delta H_{f,np}^0 = \Delta H_f^0 + |u_v^{cl}| - |u_{np}|, \quad (35)$$

ΔH_f^0 – стандартная энтальпия образования вещества, u_v^{cl} – потенциальная энергия вещества при стандартных условиях (классической объемной фазы), u_{np} – потенциальная энергия наночастиц.

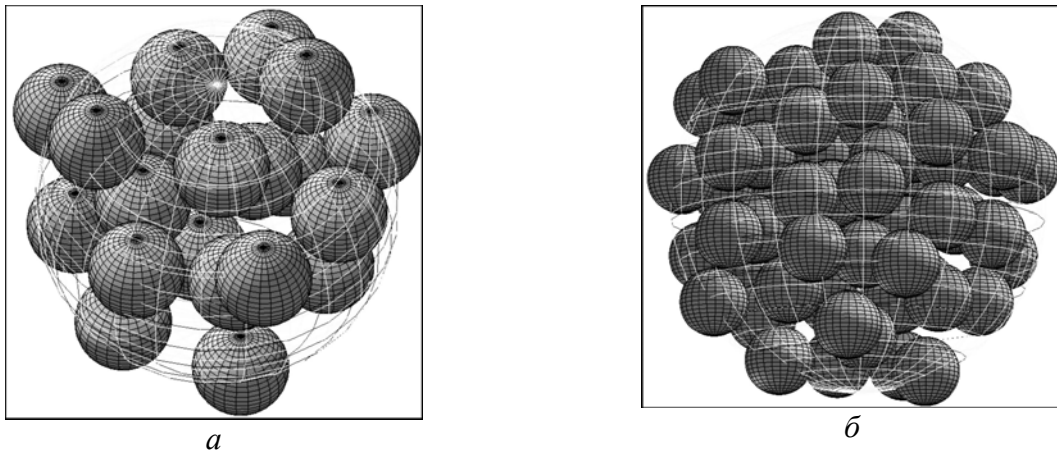


Рис. 5. Структура твердой наночастицы алюминия, состоящей из 20 (а) и 60 (б) атомов.

Результаты расчета энтальпии для наночастиц алюминия приведены в табл. Прежде всего отметим, что для рассматриваемых наночастиц характерно наличие значительного количества энергии в сравнении с кристаллической фазой. Это обстоятельство связано с двумя факторами:

- высоким значением относительного количества микрочастиц, находящихся на периферии наночастицы (микрочастиц поверхностного слоя);
- уменьшением (по абсолютной величине) потенциальной энергии каждой микрочастицы в сравнении с кристаллической фазой.

Очевидно, что данные свойства микрочастиц являются прямым следствием их ограниченного количества в составе наночастиц. По мере увеличения параметра n имеет место рост абсолютного значения потенциальной энергии микрочастиц. Для микрочастиц, находящихся внутри наночастиц ("объемной фазы"), оно стремится к энергии кристаллической фазы.

Отыскание других термодинамических функций наночастиц базируется на идеологии "надмолекулы", [4] в соответствии с которой любые частицы можно рассматривать как сколь угодно большие и сложные молекулы или многозарядные ионы.

Тогда согласно, положениям статистической механики, химический потенциал наночастицы для системы, в которой количество структурных типов равно единице, определяется следующим образом [16, 17]

$$\mu_{np}^{sol} = \mu_{np}^0 + k_B T \ln(c^{np} \cdot f \cdot \Lambda_{np}^3). \quad (36)$$

Учитывая, что энергия Гиббса является экстенсивной величиной, значение μ_{np}^0 определяется химическими потенциалами микрочастиц, входящих в состав наночастицы:

$$\mu_{np}^0 = \sum_i \mu_i^0 n_i + \sum_i \sum_j \xi_{ij}^{np}, \quad (37)$$

μ_i^0 – химический потенциал микрочастицы i -го типа с неподвижным центром масс в вакууме, ξ_{ij}^{np} – работа переноса j -й микрочастицы i -го типа из вакуума в наночастицу.

Таблица 1. Характеристики наночастиц.

Число микрочастиц в наночастице	13	20	40	60
Число микрочастиц поверхностного слоя наночастицы	12	16	33	40
Радиус наночастиц R , нм	0,6453	0,6453	0,6453	0,6453
Средняя потенциальная энергия микрочастиц объемной фазы, \bar{u}_p^V , Дж	$-2,29 \cdot 10^{-19}$	$-2,48 \cdot 10^{-19}$	$-3,30 \cdot 10^{-19}$	$-3,40 \cdot 10^{-19}$
Средняя потенциальная энергия микро-частиц, поверхностного слоя, \bar{u}_p^S , Дж	$-1,51 \cdot 10^{-19}$	$-1,64 \cdot 10^{-19}$	$-2,08 \cdot 10^{-19}$	$-2,17 \cdot 10^{-19}$
Удельная потенциальная энергия наночастиц, u_{np} , Дж/кг	$-3,51 \cdot 10^6$	$-4,03 \cdot 10^6$	$-5,12 \cdot 10^6$	$-5,66 \cdot 10^6$
Стандартная энтальпия образования наночастиц $\Delta H_{f,np}^0$, Дж/кг	$7,65 \cdot 10^6$	$7,13 \cdot 10^6$	$6,05 \cdot 10^6$	$5,50 \cdot 10^6$

Если наночастица состоит из однотипных микрочастиц, то соотношение (37) может быть представлено следующим образом:

$$\mu_{np}^0 = \mu_{mp}^0 n + \sum_i^n \xi_i^{np}, \quad (38)$$

где μ_{mp}^0 – химический потенциал микрочастицы с неподвижным центром масс в вакууме, ξ_i^{np} – работа переноса i -й микрочастицы из вакуума в наночастицу.

Для отыскания μ_i^0 (μ_{mp}^0) могут быть использованы табличные данные о значениях термодинамических функций [31].

Величина ξ_{ij}^{np} (ξ_i^{np}) определяется потенциальной энергией и энергией теплового движения микрочастиц в составе наночастицы

$$\xi_{ij}^{np} = \varepsilon_{pji}^{np} + \frac{3}{2} k_B T, \quad (39)$$

ε_{pji}^{np} – потенциальная энергия j -й микрочастицы i -го типа в составе наночастицы.

В табл. 2 приведены значения мольной энергии Гиббса $G_{\mu,np}^0$ при стандартных условиях для индивидуальных наночастиц алюминия в зависимости от количества микрочастиц в их составе.

Значение энтальпии и энергии Гиббса открывают возможность определения других термодинамических функций наночастиц.

Таблица 2. Значения химического потенциала наноалюминия.

n				
$G_{\mu,np}^0$, кДж/моль	188,07	176,63	127,23	121,24

4.3. Определение характеристик жидких малоразмерных наночастиц. В условиях сравнительно высокой подвижности микрочастиц в качестве функции, определяющей условия равновесного состояния, может быть принята свободная энергия Гельмгольца – F .

Определение этой функции базируется на использовании положений статистической термодинамики [32]. Если пренебречь "нулевым" запасом энергии микрочастиц, выражение для энергии Гельмгольца для совокупности N этих частиц имеет вид

$$F = -k_B T \ln(Z), \quad (40)$$

где Z – статистический интеграл для N микрочастиц.

Своеобразие определения величины Z заключается в том, что микрочастицы располагаются в пределах наночастиц, и их количество в данных пределах, как и для твердых наночастиц, является фиксированным:

$$Z = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Q_{in}^N \frac{Z_c}{N!}, \quad (41)$$

где m – масса микрочастицы, Q_{in} – сумма по состояниям, определяемая внутренними степенями свободы микрочастицы, Z_c – конфигурационный интеграл

$$Z_c = \int \dots \int e^{-\frac{U(r_1, r_2, \dots, r_N)}{k_B T}} dr_1 dr_2 \dots dr_N, \quad (42)$$

где $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ – потенциальная энергия совокупности микрочастиц, r_i – радиус-вектор i -й микрочастицы.

4.3.1. Размер и структура наночастиц. Размер наночастиц может быть найден посредством решения оптимизационной задачи, в рамках которой варьируемым параметром является их радиус (форма принимается сферической), а целевой функцией – энергия Гельмгольца. По-прежнему в качестве функционального ограничения выступает отсутствие пересечения микрочастиц. Схема, иллюстрирующая решение оптимизационной задачи, приведена на рис. 6.

Изменение структуры наночастиц приводит и к изменению значения конфигурационного интеграла. Для его вычисления был использован метод статистических испытаний (Монте-Карло). Вся совокупность микрочастиц размещается случайным образом при отсутствии взаимного пересечения в некотором количестве наночастиц, заданного радиуса. При наличии совокупности конфигураций системы можно оценить значение этого интеграла. Естественно, что чем больше количество конфигураций, тем выше точность отыскания искомого значения:

$$Z_c = \frac{V^N}{L} \sum_j^L U_j, \quad (43)$$

где L – количество конфигураций, V – объем системы, U_j – потенциальная энергия j -й конфигурации совокупности микрочастиц.

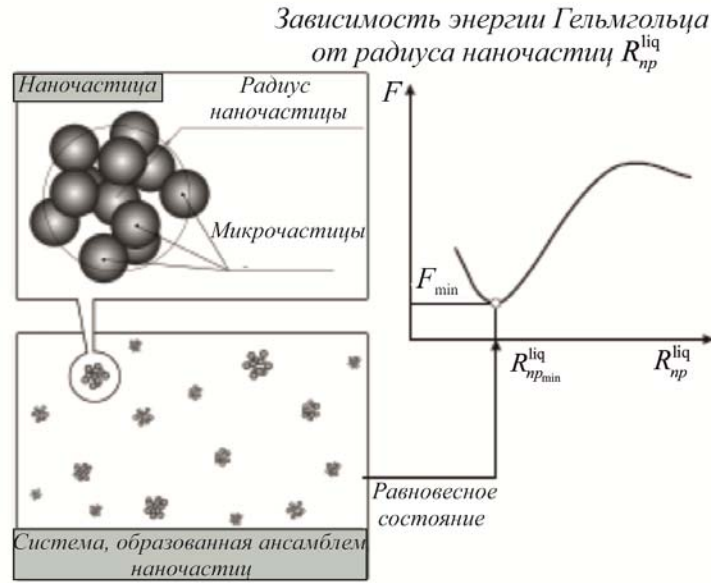


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая определение размера жидкой наночастицы.

При решении оптимизационной задачи учитывается, что при фиксированном количестве микрочастиц ($N = const$) изменение размера наночастиц приводит к изменению как потенциальной энергии взаимодействия микрочастиц, так и объема, в котором они находятся. Величина Q_{in} не зависит от строения наночастиц и несколько меняется в зависимости от температуры. Для определения функции $Q_{in}(T)$ были использованы табличные данные о значениях химического потенциала при различных температурах идеального газа, состоящего из соответствующих микрочастиц.

Размер наночастицы, находящейся в состоянии устойчивого равновесия, зависит от температуры, возрастая по мере ее увеличения. Так, если при температуре 400 К для наночастицы алюминия с $n = 13$ $R_{np} = 3,267 \cdot 10^{-10}$ м, то при 600 К $R_{np} = 3,271 \cdot 10^{-10}$ м.

Было установлено наличие метастабильных состояний жидких наночастиц, которым соответствует максимальное значение энергии Гельмгольца в зависимости от их размера. Радиус подобных наночастиц примерно в 3 раза превышает размер частиц в состоянии устойчивого равновесия.

4.3.2. Термодинамические функции. Определение энтальпии базируется на соотношениях типа (35). Для отыскания химического потенциала используются значения энергии Гельмгольца для совокупности наночастиц и химического потенциала микрочастиц с неподвижным центром масс:

$$\mu_{np}^{liq} = n\mu_{mp}^0 + n \frac{F}{N}. \quad (44)$$

Составляющая химического потенциала наночастицы, определяемая внутренними степенями свободы микрочастиц, отыскивается следующим образом:

$$\mu_{np}^{in} = -nk_B N \ln Q_{in}. \quad (45)$$

Естественно, что величина этой составляющей зависит от температуры, возрастая по мере ее увеличения. Она сравнительно невелика. Например, для алюминия при 500 К ее относительная доля составляет 2,5 %.

В целом полученные решения дают основания говорить о создании новых расчетных средств описания малоразмерных наночастиц по сравнению с существующими.

4.4. Фазовые превращения наночастиц. В рамках использования понятия ”фаза“ для совокупности наночастиц уместно говорить и о фазовых превращениях применительно к этим частицам.

Для описания равновесного превращения используется классический подход

$$\mu_{np}^{(\alpha)} = \mu_{np}^{(\beta)}, \quad (46)$$

где $\mu_{np}^{(\alpha)}$, $\mu_{np}^{(\beta)}$ – химические потенциалы вещества наночастиц в фазах α и β .

Наибольший интерес представляет превращения в пределах наночастиц: твердая наночастица–жидкая наночастица.

В данной ситуации соотношение (46) принимает следующий вид:

$$\mu_{np}^{sol} = \mu_{np}^{liq}, \quad (47)$$

Полезно дать физическую интерпретацию подобного фазового превращения. В общем случае она неочевидна при использовании соотношений типа (47). Может быть предложена следующая картина. При равновесной температуре плавления во времени происходит изменение состояния наночастицы: переход из твердого состояния в жидкое и наоборот. При этом, по-видимому, в случае перехода в жидкое состояние происходит увеличение подвижности всех микрочастиц, находящихся как на периферии наночастицы, так и внутри этой частицы.

Представляет интерес сравнить результаты, полученные в рамках настоящего подхода, т.е. при использовании термодинамического метода и с помощью метода молекулярной динамики. Несмотря на отличия в трактовке явления плавления наночастиц, можно говорить о близости полученных результатов (рис. 7). Температура плавления принимает максимальное значение для ”магических чисел“ атомов (например, 13), а затем падает по мере увеличения количества микрочастиц. В целом имеет место тенденция к увеличению этой температуры с ростом количества микрочастиц в составе наночастиц.

Для описания фазового превращения: наночастица–макроскопическая среда уравнение (46) трансформируется следующим образом:

$$\mu_{np}^{sol} = \mu_{np}^{lig,\infty}, \quad (48)$$

$$\mu_{np}^{liq} = \mu_{np}^{gas,\infty}. \quad (49)$$

$\mu_{np}^{lig,\infty}$, $\mu_{np}^{gas,\infty}$ – химические потенциалы макроскопических количеств вещества наночастиц в жидком и газообразном состояниях соответственно.

Уравнения (48) и (49) описывают состояние неустойчивого равновесия. Уравнение (49) является аналогом уравнения Томсона (Кельвина). При этом если для наночастиц в качестве параметра состояния выступает количество микрочастиц в их составе, то для дисперсной фазы – размер.

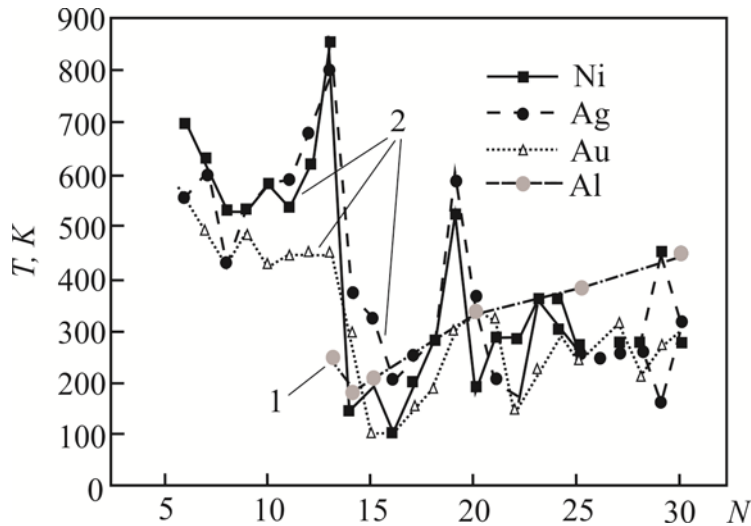


Рис. 7. Зависимость температуры плавления наночастиц от количества микрочастиц в их составе: 1 – метод нанотермодинамики; 2 – метод молекулярной динамики.

4.5. Уравнение состояния наночастиц. При наличии информации о размере и структуре наночастиц для отыскания их уравнения состояния необходимо определить давление, действующее в этих частицах. Достаточно очевидно, что оно отличается от давления окружающей среды на величину, которая является аналогом давления Лапласа (капиллярного давления) – p_c .

Если воспользоваться понятием ”фаза“ для совокупности наночастиц, то можно привести следующие рассуждения.

Пусть совокупность наночастиц находится в некоторой инертной среде. Дифференциал энергии Гельмгольца системы, включающей наночастицы и данную среду, имеет следующий вид:

$$dF = dF_\alpha + dF_{np}, \quad (50)$$

индексы np и α определяют наночастицы и окружающую среду соответственно.

В общем виде дифференциалы энергии Гельмгольца окружающей среды и наночастиц описываются выражениями

$$dF_\alpha = -S_\alpha dT - p_\alpha dV_\alpha + \mu_{\alpha, mnp} dN_\alpha, \quad (51)$$

$$dF_{np} = -S_{np} dT - p_{np} N dV_{np} + \mu_{mnp} N dn. \quad (52)$$

где S – энтропия, V – объем, p – давление, $\mu_{\alpha, mnp}$ – химический потенциал микрочастиц вещества наночастиц в окружающей среде (химический потенциал микрочастиц идеального газа, состоящего из вещества наночастиц), $\mu_{\alpha, mnp}$ – химический потенциал микрочастиц, составляющих наночастицу, N_α – количество микрочастиц окружающей среды, N – количество наночастиц.

При постоянстве температуры ($T = \text{const}$) и объема ($V = \text{const}$) равновесному состоянию системы соответствует минимум энергии Гельмгольца, т.е. $dF = 0$. При условии выполнения приведенных выше условий с помощью соотношений (50) – (52) можно получить выражения для определения давления, являющегося аналогом капиллярного давления,

$$p_c = p_{np} - p_\alpha = (\mu_{mnp} - \mu_{\alpha, mnp}) \frac{dn}{dV_{np}}. \quad (53)$$

Производная в правой части соотношения (53) может быть найдена при использовании результатов исследования структуры наночастиц. В первом приближении ее можно заменить разностным аналогом:

$$\frac{dn}{dV_{np}} \approx \frac{(n+1) - n}{V_{np}(n+1) - V_{np}(n)} = \frac{1}{V_{np}(n+1) - V_{np}(n)}, \quad (54)$$

где $V_{np}(n+1)$, $V_{np}(n)$ – объем наночастиц, в состав которых входит $(n+1)$ и n микрочастиц соответственно.

Самый общий анализ соотношения (53) дает основание говорить, что величина p_c для наночастиц меньше в сравнении с частицами классической дисперсной фазы того же размера, т.е. наночастицы являются более ”рыхлыми“. Абсолютная величина давления зависит от соотношения значений химического потенциала микрочастиц в составе наночастицы и в окружающей среде. Указанное соотношение является некоторым аналогом поверхностного натяжения на поверхности раздела фаз применительно к дисперсным системам.

Учитывая, что для твердых наночастиц существует неопределенность при определении объема этих частиц, количественный анализ с использованием соотношений (53) и (54) был проведен для жидких наночастиц. Величина p_c для условной дисперсной фазы определялась при использовании закона Лапласа

$$p_c = \frac{2\sigma}{R_{np}}, \quad (55)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе раздела двух макроскопических фаз.

Результаты анализа при значении $n = 13$ представлены на рис. 8. Рассматриваются жидкие частицы. Условно считается, что изменение агрегатного состояния в зависимости от температуры не происходит. Величины p_c для наночастиц и дисперсной фазы отличаются в несколько раз.

Таким образом, предлагаемый подход, использующий положения нанотермодинамики, который обеспечивает определение характеристик малоразмерных наночастиц, позволяет, во-первых, сделать вывод о его работоспособности, а во-вторых, выявить основные свойства наночастиц и закономерности их поведения. Количество микрочастиц в составе наночастиц является параметром состояния. Есть основания полагать, что метод, базирующийся на положениях нанотермодинамики, является альтернативным методу молекулярной динамики. Их совместное использование призвано обеспечить более полное описание явлений наномира. Развитие этих методов, по-видимому, должно базироваться на более точном описании взаимодействия между микрочастицами.

5. Фазовые диаграммы наночастиц

Известно, что частицы с диаметром в диапазоне 1 – 100 нм обладают свойствами промежуточными между свойствами твердых тел и молекул. Когда число атомов в частице увеличивается от тысяч до более высоких значений, ее свойства плавно переходят от молекулярных до твердофазных. Электронные, магнитные, оптические, химические и тепловые свойства наноматериалов значительно отличаются от соответствующих объемных материалов.

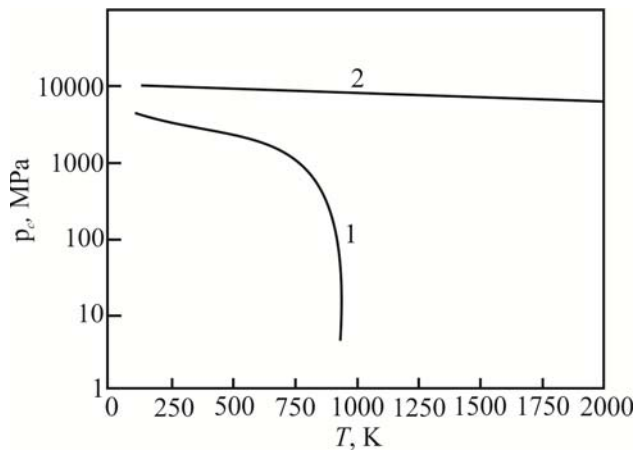


Рис. 8. Зависимость десятичного логарифма капиллярного давления от температуры:
 1 – жидкая наночастица, 2 – частица дисперсной фазы.

Что касается тепловых свойств, то, например, известно, что температура плавления, фазовые диаграммы и энергии активации диффузии зависят от размеров и формы наночастиц. Один из мощнейших инструментов изучения термических эффектов как массивных материалов, так и наносистем предоставляет термодинамика. Действительно, учет поверхностных эффектов в классической термодинамике позволяет понять наблюдаемое понижение точки плавления или изменение фазовых диаграмм в зависимости от размера наночастиц [33].

Обычно считается, что классическая термодинамика применима к системам, в которых число атомов «велико». Возникает вопрос о том, можно ли считать наносистему «большой» в рамках понятий термодинамики. Особенно это важно при рассмотрении важного физического свойства «температуры» T , как оно вводится в термодинамике.

В большинство работ по так называемой «нанотермодинамике» подразумевается, что температура T определяется для внутренней части наночастицы. Такой подход может быть поставлен под сомнение. Действительно, если очевидно, что дать определение понятию температуры можно в случае макроскопических систем, то также верно, что T нельзя задать для отдельного атома или индивидуальной молекулы. Так, где та граница в размере наночастицы или количестве атомов в ней, выше которой существует понятие ее температуры, а ниже ее уже нельзя определить. Эту проблему можно решить в рамках двух подходов.

5.1. Тепловые флуктуации. Классическая термодинамика дает макроскопическое описание вещества в состоянии термодинамического равновесия, при этом рассматриваются такие объемы вещества, в которых тепловые флуктуации предполагаются «малыми». Но что такое «малые» флуктуации? Рассмотрим куб, объем которого равен L^3 , с n атомами в единице объема. Относительная флуктуация температуры внутри куба будет $\delta T/T \approx (nL^3)^{-1/2}$, что дает $L \approx (\delta T/T)^{-2/3} n^{-1/3}$. Обычно считается, что температура одинакова во всех точках выделенного куба, когда ее изменения менее чем на 10^{-2} К. В твердых телах и жидкостях $n \approx 10^{29} \text{ м}^{-3}$, так что $L \approx 4,6 \text{ нм}$.

Стоит отметить, что высказанные рассуждения могут быть применены и к фазовым переходам. В частности, в случае фазовых переходов первого рода в «объемных» образцах флуктуация температуры означает, что переход происходит в интервале температур, определяемом δT . Отсюда следует, что фазовые переходы первого рода не происходят в частицах, размер которых попадает в нанодиапазон. Это хорошо известная из экспериментальных данных характеристика термодинамики наночастиц.

В термодинамике основным параметром является температура, определяемая как частная производная энергии по энтропии. Со статистической точки зрения для макроскопических систем легко дать определение локальной температуры. Но размер

области, в которой может быть определена локальная температура, должен быть точно определен. Попадает ли этот характерный размер области в диапазоне нанометров или выше? Обычное определение температуры связано со средней энергией системы частиц. Существует три способа определения локальной температуры [34].

Первое определение используется, например, в молекулярной динамике. В этом методе рассчитываются положение и скорость каждого атома в каждый период времени. Затем вычисляется средняя кинетическая энергия E_k на протяжении M временных интервалов. Количество интервалов M должен быть достаточно большим, чтобы результат был статистически достоверным. Температура в рамках классического подхода определяется из соотношения

$$E_k = \langle m_i v_i^2 \rangle / 2 = 3/2 \cdot k_B T. \quad (56)$$

В этом уравнении m_i и v_i – масса и скорость атома i , k_B – постоянная Больцмана. Температура определяется локально для каждого индивидуального атома. В этом подходе пренебрегается квантовыми эффектами.

Второй подход учитывает квантовые эффекты. Коллективные движения атомов описываются в рамках фононной модели. Эти движения характеризуются колебаниями, $\omega(\mathbf{q})$, которые зависят от волнового вектора \mathbf{q} . Тогда средняя кинетическая энергия определяется согласно формуле

$$\langle m_i v_i^2 \rangle / 2 = \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \hbar \omega(\mathbf{q}) / \left[\exp(\hbar \omega(\mathbf{q}) / k_B T) - 1 \right] \right\}. \quad (57)$$

При высоких значениях T (значительно выше дебаевской) классические и квантовые уравнения дают аналогичные результаты. Однако при низких температурах (и вблизи комнатной температуры), когда температура ниже дебаевской, оба определения дают разные значения T , так как тепловая энергия, определяемая теорией Дебая, отличается от классической.

Согласно третьему определению из температуры, заданной в рамках квантового подхода, вычитается температура нулевых колебаний. Среди трех рассмотренных определений температуры правильное зависит от размера области, в которой задается T . Классическое определение чисто локально, согласно которому T может быть определена для каждого индивидуального атома или ряда атомов.

При квантовом определении температуры масштаб длины, на которой она считается постоянной, определяется длиной свободного пробега фонона l_{ph} . Если две пространственные области (домена) характеризуются разными температурами, то и распределение фононов должно отличаться. Каждый домен характеризуется своим фононным распределением. Следовательно, характерный размер локального домена с фиксированной T должно быть больше длины диффузии фонона, но эта длина, как известно, является функцией частоты самого фонона.

Для низкочастотных фононов характерны большие значения длины свободного пробега, а для высокочастотных, эти длины существенно меньшие. При высокой температуре можно определить среднюю длину свободного пробега фонона. Исходя из этой точки зрения, температура не может быть определена для каждого индивидуального атома или ряда атомов. Ее можно определить только для размера домена, который больше, чем l_{ph} . При высоких температурах, длина свободного пробега фононов определяется так называемым «процессом переброса». В этом случае $l_{ph} \rightarrow T^{-1}$. Для

многих веществ при комнатной температуре l_{ph} находится в нанометровом диапазоне [35] (например, для NaCl $l_{ph} \approx 2,3$ нм; кварца $l_{ph} \approx 4,0$ нм). Возьмем $l_{ph} = 3$ нм. Это означает, что T можно определить, когда характерные размеры системы находятся в нанометровом диапазоне. Часто полагают, что статистическая теория столкновений справедлива, когда размер D системы больше такого значения, чтобы параметр $\eta = \exp(-l_{ph}/D)$ был мал. Приняв $\eta = 10^{-2}$, можно установить, что критерий применимости статистической теории столкновений выполняется, когда $D = 4,6 \cdot l_{ph} = 14$ нм. Другими словами, системы с характерными размерами ниже примерно 10 нм находятся в так называемом нетермодинамическом режиме.

5.2. Определение температуры плавления. Несмотря на этот факт, термодинамические концепции часто используются в случае численного моделирования переноса тепла, например, в наносистемах. Далее будем предполагать, что понятие температуры применимо для наночастиц, размеры которых находятся в диапазоне 5 нм и выше.

Согласно теории плавления наносистем [36, 37] рассматривается температурная зависимость изобарической свободной энергии Гиббса жидкой фазы $G_l(T)$ по сравнению с аналогичной зависимостью твердой фазы $G_s(T)$. Пусть в системе содержится N атомов. Для определения температуры плавления $T_{m,\infty}$ используется условие $G_l(T) - G_s(T) = 0$. В случае относительно больших систем, где N таково, что положения термодинамики остаются в силе и поверхность частицы может быть характеризована одним значением поверхностного натяжения (не тензором), температура плавления T_m в зависимости от размера задается формулой

$$T_m = T_{m,\infty} + f(\gamma_l - \gamma_s) / (B \cdot N^{1/3}), \quad (58)$$

где f – геометрический фактор, зависящий от формы частицы; γ_l и γ_s – удельные поверхностные энергии жидкости и твердого тела соответственно. Для большинства неорганических веществ γ почти не зависит от температуры; B – отношение скрытой теплоты плавления и температуры плавления. Член $f/N^{1/3}$ прямо пропорционален отношению количества атомов на поверхности и в объемной фазе. Для сферических частиц уравнение может быть переписано как функция радиуса частицы R ,

$$T_m = T_{m,\infty} + [1 - \alpha / (2R)], \quad (59)$$

где параметр α определяется природой вещества и его величина находится в интервале от 0,4 до 3,3 нм [36, 37]. В литературе имеются модификации данного подхода для случая несферических наносистем [38, 39].

5.3. Конкурентное размерно-зависимое образование новых фаз. Изложенная классическая теория может быть применена к различным случаям, в частности, к конкурентному размерно-зависимому образованию новых фаз. Предположим, что система внезапно попадает в метастабильное состояние, изображающая точка которого находится между бинодальной и спинодальной кривыми. Если в двухкомпонентной системе имеет место явление ликвации (фазового разделения однородной жидкой фазы на две несмешивающиеся жидкости), то на кривой ликвидуса появляется характерная куполообразная область – так называемая бинодальная область, ограничивающая область ликвации. Точки левой и правой ветвей этой кривой характеризуют составы двух жидких фаз, находящихся при данной температуре в равновесии. В области ликвации до начала

кристаллизации расплава двухкомпонентная система моновариантна, а после начала кристаллизации – инвариантна. Спинодальная кривая, отделяющая устойчивые состояния от неустойчивых, соприкасается с бинодальной в первой критической точке.).

Кластеры новой фазы могут возникать самопроизвольно и происходит фазовое преобразование. Такой фазовый переход первого рода осуществляется через зародышеобразование и рост частиц новой фазы. Кроме того, часто одновременно происходит многократная нуклеация в нанометровом диапазоне размеров частиц наподобие того, как это имеет место при разложении пересыщенного бинарного сплава β (содержащего А и В компоненты), что приводит к образованию двухфазной системы $\beta' + 1$ или $\beta' + 2$, где 1, 2 являются новыми промежуточными фазами, для которых характерно наличие ненулевых движущих сил фазового перехода. Осаждение развивается в нанометровых объемах, которые могут быть реализованы либо в наноразмерных изолированных частицах, либо в малых сферических областях (радиуса R) вокруг центров зародышеобразования в случае одновременного зарождения на многих центрах, как это происходит в сильно несовершенном пересыщенном сплаве или при быстром множественном зародышеобразовании в объемных металлических расплавах. В качестве примера такой нуклеации можно привести конкурентное осаждение осадков упорядоченных фаз Al_3Li и $AlLi$ в пересыщенном твердом растворе $AlLi$. Последний становится нанокристаллическим, и размерный эффект вступает в силу. Теоретическое описание влияния размера частиц на конкурентное формирование новых фаз обычно основывается на рассмотрении увеличения избыточной поверхностной энергии малых систем (давление Лапласа). Действительно, ясно, что «аномальное» появление метастабильных фаз в малых системах связано с изменением условий фазового равновесия. В объемном веществе стабильной фазой (скажем, фаза 1) будет та, которая имеет самую низкую объемную свободную энергию Гиббса g (на единицу объема системы): $g_1 < g_2$. Нижние индексы относятся к фазе 1 и 2 соответственно. Для наночастиц следует учесть поверхностные и межфазные свободные энергии. Из-за различных вкладов поверхностной энергии фаз, условие равновесия может быть изменено так, что метастабильная (в рамках объемного подхода) фаза 2 становится устойчивой:

$$g_1 + \gamma_1 / 2R > g_2 + \gamma_2 / 2R. \quad (60)$$

Метастабильная фаза 2 преимущественно образуется, когда $R < R^* = (\gamma_1 - \gamma_2) / (2g_1 + 2g_2)$. Здесь R^* – критический размер системы, преобразующейся из фазы 1 в фазу 2. Из этого следует, что уменьшение размера системы должно приводить к ситуации, когда образование фазы с меньшим поверхностным натяжением становится более вероятным, а сама фаза более стабильной. Таким образом, ограничение размера может быть основной причиной формирования метастабильной фазы вместо стабильной.

Примерами таких размерных эффектов могут быть тонкие пленки Mo и W, имеющие кубическую объемно центрированную структуру для объемного образца [40]. При размерах ниже 5–10 нм предпочтительными становятся кубическая гранецентрированная структура. Такое поведение установлено также для Y, Gd, Tb, Ho, и Tm [41]. Аналогичные рассуждения можно использовать для объяснения зависящей от размера структурной фазовой стабильности наносистем TiO_2 [42].

Теоретическое моделирование конкурентного зарождения двух разных фаз внутри металлического сплава наночастицы предсказывает пять возможных результатов конкурентного зарождения [43]:

- 1) полное отсутствие разделения фаз;
- 2) образование и полная стабилизация метастабильной фазы вместо стабильной;

- 3) относительная стабилизация метастабильной фазы с временной задержкой ее превращения в стабильную фазу;
- 4) образование и рост стабильной фазы в условиях, когда метастабильная фаза вообще не проявляется;
- 5) образование и рост стабильной фазы через метастабильную фазу.

Еще один аргумент, который важен для наносистем, но обычно не рассматривается, связан с нуклеацией, которая предполагает изменение структуры системы и дает новую межфазную поверхность (с соответствующим значением поверхностного натяжения γ_{12}). Благодаря различным вкладам членов, описывающих влияние объемной фазы и поверхности, в свободную энергию Гиббса, необходимой для образования ядра новой фазы, она проходит через максимум ΔG^* (так называемый барьер зародышеобразования).

Соответствующий размер ядра называется критическим и, как правило, не совпадает с критическим размером всей системы. Если значение ΔG^* очень велико по сравнению с температурным членом $k_B T$, то фазовый переход становится невозможным.

5.4. Фазовые диаграммы бинарных систем. В бинарных системах переходы между твердой и жидкой фазами обычно описываются с использованием так называемым кривых солидуса и ликвидуса. В случае идеальных растворов кривые ликвидуса и солидуса можно построить по методу геометрической термодинамики. Положение равновесия связано с вогнутостью (или выпуклостью) кривых, задающих термодинамические потенциалы. Один из них описывает свободную энергию Гиббса в зависимости от состава, принимая во внимание дополнительные вклады от поверхностной энергии.

Предположим, что ядро новой твердой фазы зарождается в бесконечной жидкой фазе. В зависимости от размера и формы ядра кривая свободной энергии Гиббса для солидуса (описывает равновесие с жидким состоянием) будет смещаться вверх. Оказывается, что фазовая диаграмма наночастицы отличается от таковой для объемного материала.

Рассмотрим теперь переход твердое тело–жидкость в наносистеме. Экспериментально установлено, что линзоподобная область, ограниченная кривыми солидуса и ликвидуса, смещается в сторону более низкой температуры при уменьшении размера частицы [44]. Эту закономерность легко распространить на случаи других типов фазовых переходов [45].

Оказывается, что при наличии поверхностной сегрегации, ситуация усложняется, так как при постоянной общей стехиометрии состав «зародыша» зависит от отношения (A/V) при постоянном V . Действительно, в рассматриваемой бинарной системе A_xB , содержащей N атомов, количество атомов типа А составляет $Nx/(1+x)$, количество атомов типа В – $N/(1+x)$. Полученные количества не изменяются в зависимости от N , а число атомов на поверхности частицы составляет $N_s = f \cdot N^{2/3}$, f – геометрический фактор, зависящий от формы частицы. На поверхности состав частицы будет описываться формулой $A_{x_s}B$. Количество атомов в «ядре» частицы равно $N_b = N - N_s$. Состав ядра задается формулой $A_{x_b}B$. Поверхностная сегрегация учитывается через энергию сегрегации E_{segr} , входящей в выражение для x_s

$$x_s = x_b \cdot \exp(E_{segr} / k_B T) = S \cdot x_b. \quad (61)$$

Вводя условие сохранения числа атомов А и В в предыдущее равенство и предполагая что толщина поверхности равна одному атомному слою, получаем

$$2S \cdot x_b = -(1+S-R) + [(1+S-R)^2 + 4S \cdot x], \quad (62)$$

$$R = S(1+x) + f \cdot N^{-1/3} \cdot (1-S) \cdot (1+x).$$

Из последних двух уравнений следует, что x_b (т.е. стехиометрия ядра) и, следовательно, x_s (т.е. стехиометрия поверхности) зависят от N и x при фиксированных T и E и от формы частицы через член $f \cdot N^{-1/3}$. Это точно пропорционально отношению A/V . В общем случае фазовую диаграмму несферических частицы можно получить, исходя из сферического случая при соответствующем значении A/V , как с учетом, так и без учета поверхностной сегрегации, при условии изотропности поверхностного натяжения [45].

5.5. Эффекты истощения. Проведенное выше рассуждение основано на предположении, что количество вещества в системе бесконечно. В наночастицах, это далеко не так. Рассмотрим кривые солидуса и ликвидуса бинарной системы A_xB_{1-x} . Пусть исходная частица $A_{x_0}B_{1-x_0}$, содержащая N атомов, находится в жидкой фазе. Частица охлаждается и при температуре T_1 фазовая диаграмма такова, что x_s и x_l определяют состав твердой и жидкой фаз соответственно. Согласно классической термодинамике число атомов в твердой N_s и жидкой N_l фазах задаются формулами

$$N_s = N(x_0 - x_l)/(x_s - x_l),$$

$$N_l = N(x_s - x_0)/(x_s - x_l). \quad (63)$$

Термодинамика применяется, когда все числа N , N_s и N_l «большие», как обсуждалось выше. Действительно, определение твердой фазы, например, требует, чтобы число атомов в ней было больше, чем, скажем, $N_{s,cr}$. Это означает, что N должно быть больше, чем $N > N_{s,cr}(x_s - x_l)/(x_0 - x_l)$. Аналогичное соотношение можно получить и для жидкой фазы.

Более того, считая, что эти условия выполнены, тот факт [12], что количество вещества в системе конечно приводит к появлению новых эффектов, в частности, к эффекту истощения [46]. Другими словами, существует фундаментальный размерный эффект в многокомпонентных наносистемах, где фазовый переход первого рода подразумевает изменение состава [47].

Эффекты истощения всегда проявляются, когда фазовые переходы происходят в наночастицах или в других системах конечных размеров, когда зарождающаяся фаза имеет другой состав, чем исходная.

Рассмотрим изолированную бинарную наночастицу, состоящую из атомов типа А и В. Пусть x_0 – мольная доля атомов типа В в частице до начала нуклеации, x_n – мольная доля атомов типа В в новой фазе ($x_n \neq x_0$). Если появляется зародыш новой фазы, ему для нуклеации понадобится соседняя область родительской фазы, из которой он черпает атомы В для увеличения своей массы. Нуклеация и фазовый переход становятся невозможными для частицы, содержащей атомов меньше, чем $N^* = N_n^* \cdot x_n / x_0$. Здесь N^* – количество атомов в критическом ядре новой фазы. Таким образом, влиянием эффекта истощения исходной фазы на зарождение и рост в нанобъемах нельзя пренебречь. Более того, существует зависимость движущих сил перехода и барьера зарождения от размера частиц и их состава.

Движущую силу фазового перехода и предел растворимости часто определяют, полагая, что концентрация родительской фазы постоянна, т.е. в соответствии с так

называемым методом Гиббса геометрической термодинамики. Это абсолютно не оправдывается для наночастиц [47]. Основной особенностью зародышеобразования в наночастицах является то, что стехиометрия ядра не совпадает ни с начальной стехиометрией родительской фазы, ни со стехиометрией новой фазы после фазового перехода, ни со стехиометрией родительской фазы после разделения. Поэтому в данном случае нельзя воспользоваться анализом, основанным на обычном методе геометрической термодинамики (правило общей касательной). Тем не менее, это полезно для качественного понимания того, как состав наносистемы влияет на фазовую диаграмму.

Чтобы показать, как учесть эффект истощения, рассмотрим следующий пример. Предположим, что небольшая изолированная первоначально перенасыщенная частица данного сплава помещается в двухфазную систему. Затем происходит фазовый переход из однофазного состояния в двухфазное. Внутри частицы образуется ядро новой фазы, как это показано на рис. 9.

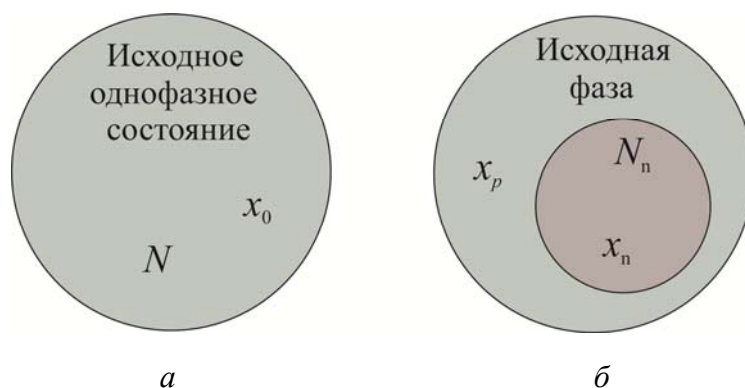


Рис. 9. Представление частицы с концентрацией x_0 до (а) и той же частицы после фазового перехода (б): x_p – концентрация окружающей исходной фазы, x_n – концентрация новорожденной фазы.

В начальном состоянии свободная энергия Гиббса наночастицы задается формулой

$$G_0(x_0, N) = N \cdot \Delta g_0(x_0, N) + \gamma(x_0) \cdot S_0, \quad (64)$$

где S_0 – площадь поверхности, $\Delta g_0(x_0, N)$ – плотность свободной энергии Гиббса (в пересчете на один атом) образования соединения, $\gamma(x_0) \cdot S_0$ – удельная поверхностная энергия. Свободная энергия Гиббса $G_n(x_n, N_n)$ двухфазной наночастицы, связана со свободной энергией Гиббса образования нового ядра соотношением

$$G_n(x_n, N_n) = N_n \cdot \Delta g_n(x_n, N) + (N - N_n) \cdot \Delta g_0(x_p, T) + \gamma_n(x_n, x_p) \cdot S_n + \gamma_0(x_n, x_p) \cdot S, \quad (65)$$

где N_n – число атомов в ядре новой фазы, $\Delta g_n(x_n, T)$ – плотность свободной энергии Гиббса новой фазы, $\gamma_n(x_n, x_p) \cdot S_n$ – удельная поверхностная энергия новой возникшей фазы, $\gamma_0(x_n, x_p) \cdot S$ – удельная поверхностная энергия старой фазы после фазового перехода, S_n и S – площади поверхности новорожденной и старой фаз соответственно.

Из соотношения (65) следует, что составы новой и старой фаз могут быть разными. Поэтому следует учесть закон сохранения вещества

$$x_0 \cdot N = x_p \cdot (N - N_n) + x_n \cdot N_n. \quad (66)$$

Основное условие общего термодинамического равновесия для свободной энергии Гиббса $\Delta G(N_n, x_n) = G(N_n, x_n) - G_0(x_0, N)$ предполагает изучение уравнений для первой и второй производных $\Delta G(N_n, x_n)$ по переменным. Как показывает их исследование, вероятность фазового перехода зависит от размера, межфазных энергий, движущих сил, состава начального состояния, состава новых фаз и температуры. Общее поведение энергии наносистемы представлено на рис. 10, где $\Delta G(r) = \Delta G(N_n, x_n)$. Условие того, что свободная энергия Гиббса полной системы для нового двухфазного состояния меньше, чем для однофазной, определяется как критерий фазового перехода (кривая 4 на рис. 10) [47, 48].

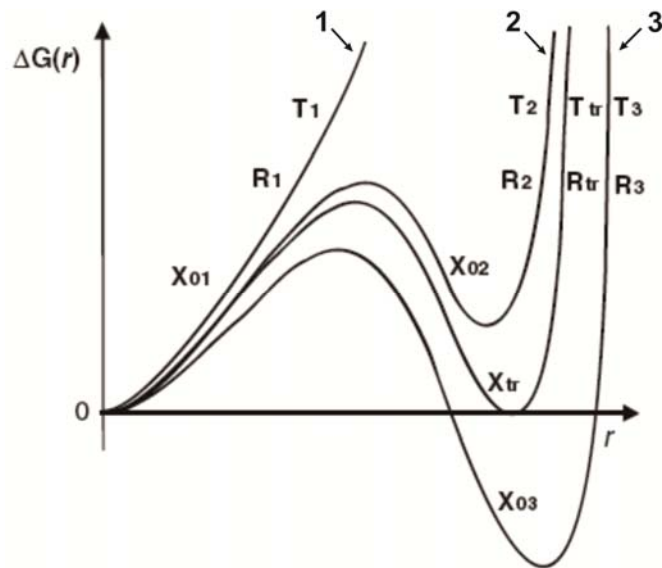


Рис. 10. Качественная зависимость свободной энергии Гиббса $\Delta G(r)$ от радиуса r ядра для: (1) разных температур (T уменьшается от 1 до 5) при условии, что остальные параметры фиксированы; (2) для разных радиусов (r возрастает от 1 до 5) при фиксированных значениях остальных параметров; (3) для разных исходных составов (x_0 возрастает от 1 до 5) при постоянных значениях остальных параметров [48].

5.6. Фазовая диаграмма наночастиц. Вкратце рассмотрим, как эти результаты отражаются на соответствующей фазовой диаграмме. Термодинамический анализ показывает, что, используя критерий фазового перехода, можно найти оптимальные значения x_p и x_n . При этом существуют три предельных случая относительно исходного и конечного составов:

- исходный состав определяется предельной растворимостью x_0 одного компонента в другом;
- состав обедненной окружающей исходной фазы x_p устанавливается после разделения фаз;
- состав возникшей фазы x_n определяется разделением фаз.

Эти три состава (x_0 , x_p и x_n) отличаются из-за вышеупомянутых эффектов истощения и конечного размера системы, в то время как в рамках обычной термодинамики и метода Гиббса геометрической термодинамики растворимость и равновесные составы после перехода в объемном материале должны совпадать. На рис. 11 а качественно показаны сдвиг фазовых диаграмм при переходе твердое тело–жидкость и проявления эффекта истощения (для простоты только для линии ликвидуса). Случай

фазового разделения (фазовый переход твердое тело–твердое тело) проиллюстрирован на рис. 11 б.

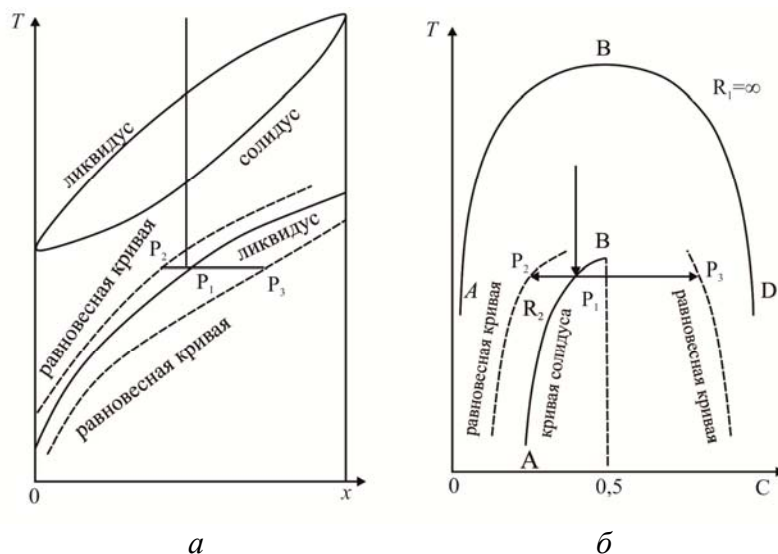


Рис. 11. Диаграмма, отражающая влияние на зависимость температуры перехода от состава наночастицы фиксированного радиуса R эффекта истощения и конечного размера системы: (а) отверждение и плавление как пример фазового перехода жидкость–твердое тело [49]; (б) разделение как случай переход твердое тело–твердое тело [47]. Точка P_1 указывает начальный состав x_0 перед нуклеацией, точка P_2 характеризует равновесный состав x_p после разделения, точка P_3 показывает оптимальную мольную долю в новой фазе x_n . Точки P_1 и P_2 относятся к состоянию истощения исходной фазы.

На самом деле фазовые диаграммы в наносистемах обладают следующими особенностями по сравнению с аналогичными диаграммами объемных материалов:

- 1) они сдвинуты по сравнению с диаграммой бесконечной системы объемного вещества;
- 2) некоторые линии также расщепляются, что подразумевает пересмотр таких базовых понятий, как сама фазовая диаграмма, кривая растворимости и т. д.

Для обсуждения этих особенностей рассмотрим рис. 12. На нем точка P_1 отвечает начальному составу x_0 перед нуклеацией; точка P_2 характеризует равновесный состав x_p системы после фазового перехода; точка P_3 показывает оптимальную мольную долю новой фазы x_n . Конода, связывающая точки P_1 , P_2 и P_3 (или P'_1 , P'_2 и P'_3 при некоторой другой температуре), соответствует состояниям с одинаковым значением свободной энергии Гиббса и правилу рычага для начальной фазы и нового двухфазного (твердое тело–жидкость) равновесия. На рис. 12 б показаны эффект увеличения размера наночастиц, что приводит к сдвигу кривых фазовой диаграммы и изменению растворимости для системы после фазового перехода, которые обозначены вертикальной и горизонтальной стрелками.

Таким образом, при рассмотрении фазовых диаграмм наносистем, возникает потребность изменения привычных для объемных материалов понятий. В частности, это касается понятий «растворимости», «солидуса» и «ликвидуса», «диаграмма растворимости», «нанофазной диаграммы» и т.п. Это означает, что на диаграммах состояний наносистем появляются новые особенности по сравнению с диаграммами объемных образцов.

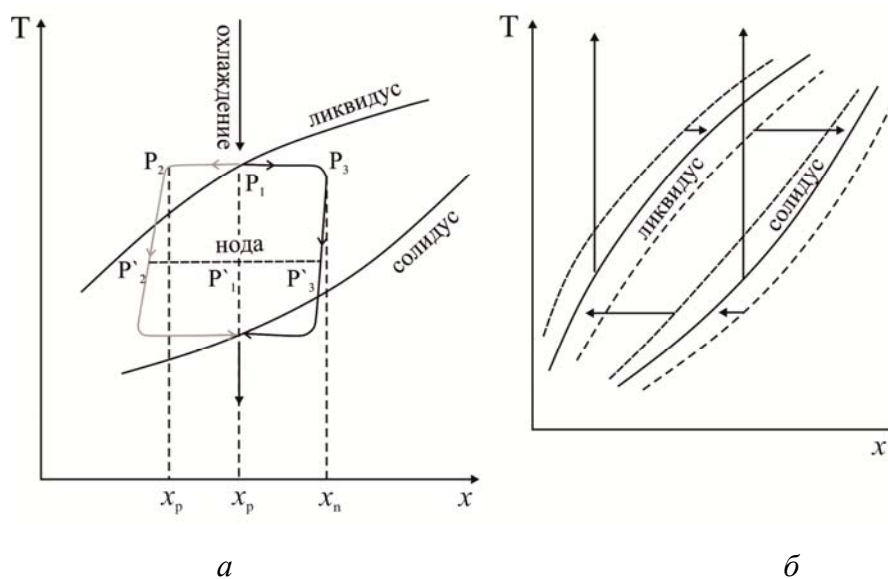


Рис. 12. а – Представление процесса охлаждения жидкой наночастицы при фиксированном ее размере R и исходном составе x_0 ; б – влияние увеличения размера наночастиц на фазовую диаграмму и сдвиги кривых растворимости [49].

Литература

1. Hill T. L. Thermodynamics of small systems // New York: Benjamin. – 1963 – Part I. – 171 p.
2. Hill T. L. Perspective: nanothermodynamics // Nano Let. – 2001. – V. 1, № 3. – P. 111 – 112, 273–275.
3. Русанов А. И. Нанотермодинамика // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 10 С. 1736 – 1741.
4. Русанов А. И. Нанотермодинамика: химический подход // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. 50, № 2. – С.145 – 151.
5. Rowlinson J. S. Statistical thermodynamics of small systems and interfaces // Pure & Appl. Chem. – 1987. – V. 59, № 1. – P. 15 – 24.
6. Hill T. L. Thermodynamics of small systems // New York: Benjamin. – 1964 – Part II. – 171 p.
7. Tsallis C. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics // J. Stat. Phys. – 1988. – V. 52, № 1–2. – P. 479 – 487.
8. Sevick et al. Fluctuation theorem // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2008. – V. 59. – P. 633 – 603.
9. Rubí J. M. The non-equilibrium thermodynamics approach to the dynamics of mesoscopic systems // Non-Equilib. Thermodyn. – 2004 – V. 29, No 4. – P. 315 – 325.
10. Gemmer J. et al. Quantum thermodynamics. emergence of thermodynamic behavior within composite quantum systems // Springer. – 2004. – 305 p.
11. Rusanov A. I., Krotov V. V. et al. Progr. in Surface and Membrane Sci // Acad. Press. – 1979 – V. 13. P. 415–524.
12. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления // Л.: Химия. –1967. – 388 с.
13. Русанов А. И., Гринин А. П., Куни Ф. М., Щекин А. К. Наноструктурные модели мицелл и домицеллярных агрегатов // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72. – № 4. – 651 с.

14. *Русанов А. И., Гринин А. П., Куни Ф. М., Щекин А. К.* Наноструктурные модели мицелл и домицеллярных агрегатов // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72. – № 4. – 651 с.
15. *Сторонник А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. // Изд-во ЛГУ Т. 1. – 1967 – 472 с., Т. 2. – 1969 – 190 с.
16. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 5, 9. Статистическая физика. В 2-х ч. // М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2010.
17. *Фортвов В. Е.* Уравнения состояния вещества: от идеального газа до кварк-глюонной плазмы. // М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2012. – 492 с.
18. *Gibbs J. W.* The Scientific Papers // Longmans Green. – 1906. – 219 p.
19. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации // М.: Мир. – 1979. – 512 с.
20. *Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е.И., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шмыгин А. И.* Курс физической химии // М.: Химия. – Т. 1 – 1964. – 624 с., Т. 2 – 1973. – 624 с.
21. *Русанов А. И.* Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 253 №4, С. 917–920.
22. *Русанов А. И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ // СПб.: Химия. – 1992. – 280 с.
23. *Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W. J.* Chem. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers // Soc. Faraday Trans. 2. – 1976. – V. 72 № 9 P. 1525–1568.
24. *Rusanov A. I.* Colloids Surf. – 1993. – V.76 №1 P. 7–13.
25. *Rusanov A. I., Kuni F. M., Shchekin A. K.* Phase and aggregative characterization of micellar systems // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1997. – V. 128, – P. 13–16.
26. *Murray R. C., Hartley G. S.* Equilibrium between micelles and simple ions, with particular reference to the solubility of long-chain salts // Trans. Faraday Soc. – 1935. – V. 31 – №164, –P. 183–189.
27. *Русанов А. И.* Вест. ЛГУ. – 1988. – Т.4 №4 – С. 35–41.
28. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы // М.: Госхимиздат. – 1950. 422 с.
29. *Берри Р.С., Смирнов Б.М.* Фазовые переходы в кластерах различных типов // УФН. – 2009. – Т. 179. – №. 2. – С. 147–177.
30. *Бабук В. А., Зеликов А. Д., Салимуллин Р. М.* Нанотермодинамика как инструмент описания малоразмерных объектов естественного мира // Журнал технической физики. – 2013, – Т 83, –№ 2. С. 1–7.
31. *Глушко В. П.* Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания [Текст] // Справочник АН СССР, ВИНТИ. – 1971. – Т. 1 – 266 с.
32. *Смирнова Н. А.* Методы статистической термодинамики в физической химии // М.: Высшая школа. – 1982. – 356 с.
33. *Wautelet M., Shirinyan A. S.* Thermodynamics: Nano vs. Macro Pure Appl. Chem. – 2009. – V. 81. – №. 10. –P. 1921–1930.
34. *Cahill D. G., Ford W. K., Goodson K. E., Mahan G. D., Majumdar A., Maris H. J., Merlin R., Phillpot S. R.* Nanoscale thermal transport // Appl. Phys. – 2003. –V. 93. – 793 p.
35. *Kittel C.* Physique de l'Etat Solide. // Dunod, Paris – 1998. – 640 p.
36. *Wautelet M.* Estimation of the variation of the melting temperature with the size of small particles, on the basis of a surface-phonon instability model // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1991. –V 24. – №3. – 343 p.

37. Nanda K. K., Sahu S. N., Behera S. N. Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems // *Phys. Rev. A* – 2002. – V. 66. 013208 p.
38. Guisbiers G., Abudukelimu G., Clement F., Wautelet M. Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature of ZnO nanostructures // *J. Comput. Theor. Nanosci.* – 2007. – V. 4. – 309 p.
39. Guisbiers G., Kazan M., Overschelde Van O., Wautelet M., Pereira S. Mechanical and Thermal Properties of Metallic and Semiconductive Nanostructures // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. № 11. – 4097 p.
40. Denbigh P. N., Marcus R. B. Thin Solid films // *J. Appl. Phys.* – 1966. – V. 37. – № 2. 4325 p.
41. Chopra K. L. Metastable Thin Film Epitaxial Structures // *Phys. Status Solidi* – 1969. – V. 32, – № 2 – P. 489–507.
42. Guisbiers G., Overschelde O. Van, Wautelet M. Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO₂ nanostructures // *Appl. Phys. Lett.* – 2008 – V. 92. – 103121 p.
43. Shirinyan A. S., Gusak A. M., Desre P. J. Nucleation and Growth in Nanometric Volumes // *J. Metastable Nanocryst. Mater.* – 2000. – V. 7. – P. 17– 40.
44. Wautelet M., Dauchot J. P., Hecq M. Phase diagrams of small particles of binary systems: a theoretical approach // *Nanotechnology.* – 2000. – V. 11. – 6 p.
45. Vallee R., Wautelet M., Dauchot J. P., Hecq M. Size and segregation effects on the phase diagrams of nanoparticles of binary systems // *Nanotechnology.* – 2001. – V. 12. – P. 68– 74.
46. Ulbricht H., Schmelzer J., Mahnke R., Schweitzer F. Thermodynamics of Finite Systems and Kinetics of First-order Phase Transitions// BSB Teubner, Leipzig. – 1988. – 195 p.
47. Shirinyan A. S., Gusak A. M. // *Philos. Mag. A.* – 2004. – V. 84. – P. 579–593.
48. Shirinyan A. S., Wautelet M. Phase separation in nanoparticles // *Nanotechnology.* – 2004. – V. 15. – 1720 p.
49. Shirinyan A. S., Gusak A. M., Wautelet M. // *Acta Mater.* – 2005. – V. 53. – № 19 – P. 4963–5256.

References

1. Hill T. L. Thermodynamics of small systems. *New York: Benjamin*, 1963. Part I: 171.
2. Hill T. L. Perspective: nanothermodynamics. *Nano Let.* 2001. **1**(3):111, 273.
3. Rusanov, A. I. Nanothermodynamics. *Jour. Phys. Chem.* 2003. **77**(10): 1736. [in Russian].
4. Rusanov A.I. Nanothermodynamics: a chemical approach. *Rus. Chem. Jour.* 2006. **50**(2): 145. [in Russian].
5. Rowlinson J. S. Statistical thermodynamics of small systems and interfaces. *Pure & Appl. Chem.* 1987. **59**(1): 15.
6. Hill T. L. Thermodynamics of small systems // *New York: Benjamin.* – 1964 – Part II. – 171 p.
7. Tsallis C. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. *J. Stat. Phys.* 1988. **52**(1–2): 479.
8. Sevick et al. Fluctuation theorem. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2008. **59**: 633.
9. Rubí J.M. The non-equilibrium thermodynamics approach to the dynamics of mesoscopic systems. *Non-Equilib. Thermodyn.* 2004 – 29(4): 315.
10. Gemmer J., Mathias M., Günter M. Quantum thermodynamics. emergence of thermodynamic behavior within composite quantum systems. Springer. 2004. 305.
11. Rusanov A. I., Krotov V. V., Cadenhead D. A., Danielli J. E. *Acad. Press.* 1979. **13**: 415.

12. Rusanov A. I. Phase equilibria and surface phenomena. L.: *Chemistry*. 1967: 388. [in Russian].
13. Rusanov A. I., Shchekin A. K. Generalization of the Laplace equation for non-spherical interfaces in external fields. *Mendeleev Communications*. 2000. **4**: 128.
14. Rusanov A.I., Grinin A.P., Kuni F.M., Shchekin A.K. Nanostructured models of micelles and domicellar aggregates. *Journal total chemistry* 2002. **72**(4): 651. [in Russian].
15. Supporter A. Century Thermodynamics of heterogeneous systems. LSU T. 1. 1967: 472, T. 2. 1969: 190. [in Russian].
16. Landau L. D, Lifshits E.M. Theoretical Physics. V. 5, 9. Statistical physics. In 2. M.: *FIZMATLIT*. 2010. [in Russian].
17. Fortov V.E. The equations of state of matter: from ideal gas to quarkgluon plasma. M.: *FIZMATLIT*. 2012: 492. [in Russian].
18. Gibbs J. W. The Scientific Papers. *Longmans Green*. 1906: 219.
19. Nikolis G., Prigogine I. Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to orderliness through fluctuations. M.: *Mir*. 1979: 512. [in Russian].
20. Gerasimov Ya.I., Dreving VP, Eremin EI, Kiselev AV, Lebedev VP, Panchenkov G.M., Shmygin A.I. The course of physical chemistry. M.: *Chemistry*. T. 1, 1964: 624, T. 2. 1973: 624.
21. Rusanov A.I. *Dokl. Academy of Sciences of the USSR*. 1980. **253**(4):917. [in Russian].
22. Rusanov A. I. Micel formation in solutions of surface-active substances. *Chemistry*. 1992: 280. [in Russian].
23. Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W. J. Chem. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers // *Soc. Faraday Trans. 2*. 1976. **72**(9) 1525.
24. Rusanov A. I. *Colloids Surf*. 1993. **76**(17): 13.
25. Rusanov A. I., Kuni F. M., Shchekin A. K. Phase and aggregative characterization of micellar systems // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1997. **128**: 13.
26. Murray R. C., Hartley G. S. Equilibrium between micelles and simple ions, with particular reference to the solubility of long-chain salts // *Trans. Faraday Soc.* – 1935. **31**(164): 183.
27. Rusanov A.I. *West. LSU*. 1988. **4**(4): 35. [in Russian].
28. Gibbs J. V. Thermodynamic works. M.: *Goskhimizdat*. 1950: 422. [in Russian].
29. Berry R.S., Smirnov B.M. Phase transitions in clusters of various types. *UFN*. 2009. **179**(2): 147. [in Russian].
30. Babuk V. A., Zelikov A. D., Salimullin R. M. Nanothermodynamics as a tool for describing small-sized objects of the natural world. *Journal of Technical Physics*. 2013. **83**(2): 1.
31. Glushko V. P. Thermodynamic and Thermophysical Properties of Combustion Products [Text] // *Reference book of the Academy of Sciences of the USSR, VINITI*. 1971. **1**: 266.
32. Smirnova N. A. Methods of statistical thermodynamics in physical chemistry. M.: *Higher School* 1982: 356.
33. Wautelet M., Shirinyan A. S. Thermodynamics: Nano vs. Macro *Pure Appl. Chem*. 2009. **81**(10): 1921.
34. D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, S. R. Phillpot. *J. Appl. Phys*. 2003. **93**: 793.
35. Kittel C. *Physique de l'Etat Solide*. // *Dunod, Paris* 1998. 640.
36. Wautelet M. Estimation of the variation of the melting temperature with the size of small particles, on the basis of a surface-phonon instability model. *J. Phys. D: Appl. Phys*. 1991. **24**(3): 343.

37. K. K. Nanda, S. N. Sahu, S. N. Behera. Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems *Phys. Rev. A*. 2002. **66**: 013208.
38. Guisbiers G., Abudukelimu G., Clement F., Wautelet M. Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature of ZnO nanostructures *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2007. **4**: 309.
39. Guisbiers G., Kazan M., Overschelde Van O., Wautelet M., Pereira S. Mechanical and Thermal Properties of Metallic and Semiconductive Nanostructures *J. Phys. Chem. C*. 2008. **112**(11): 4097.
40. Denbigh, P. N. Marcus R. B. Thin Solid films *J. Appl. Phys.* 1966. **37**(2):4325.
41. Chopra K. L. Thin Film Epitaxial Structures *Phys. Status Solidi* 1969. **32**(2): 489.
42. Guisbiers G., Overschelde O. Van, Wautelet M. Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO₂ nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* 2008. **92**: 103121.
43. Shirinyan A. S., Gusak A. M., Desre P. J. Nucleation and Growth in Nanometric Volumes. *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 2000. **7**: 17.
44. Wautelet M., Dauchot J. P., Hecq M. Phase diagrams of small particles of binary systems: a theoretical approach. *Nanotechnology* 2000. **11**(6): 1.
45. Vallee R., Wautelet M., Dauchot J. P., Hecq M. Size and segregation effects on the phase diagrams of nanoparticles of binary systems. *Nanotechnology* 2001. **12**: 68.
46. Ulbricht H., Schmelzer J., Mahnke R., Schweitzer F. Thermodynamics of Finite Systems and Kinetics of First-order Phase Transitions // *BSB Teubner, Leipzig* 1988: 195.
47. Shirinyan A. S., Gusak A. M. *Philos. Mag. A*. 2004. **84**: 579.
48. Shirinyan A. S., Wautelet M. Phase separation in nanoparticles *Nanotechnology* 2004.**15**: 1720.
49. Shirinyan A. S., Gusak A. M., Wautelet M. *Acta Mater.* 2005. **53**(19): 4963.

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПІДХІД ДО ОПИСУ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОЧАСТИНОК ТА НАНОСИСТЕМ

В.В. Лобанов, М.І. Теремінська, О.І. Ткачук

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: natbu@ukr.net*

Огляд присвячений викладу умов адаптації основних положень термодинаміки рівноважних і нерівноважних процесів до опису властивостей наночастинок і систем на їх основі. Послідовне проведення точки зору на наночастинку як хімічне утворення дає можливість розглядати не тільки кристалічні, а й аморфні наночастинок твердих тіл, їх сукупність однієї природи і зростаючого розміру – як гомолітичні ряди, а наночастинок одного складу, але різного розміру – як ізомери. В основі такого вивчення лежить поняття хімічного потенціалу наночастинок, яке автоматично враховує зовнішній енергетичний фактор, а внутрішній енергетичний ефект розглядається з використанням фазового підходу.

Застосування хімічного підходу до опису властивостей міцел дозволило дати більш широке трактування принципу мінімуму вільної поверхневої енергії при заданому об'ємі і твердого тіла.

Використання положень нанотермодинаміки в рамках хімічних уявлень забезпечує визначення характеристик малорозмірних наночастинок і опис закономірності їх поведінки при утворенні наносистем.

Розгляд фазових діаграм наносистем призводить до необхідності зміни звичних для об'ємних матеріалів понять. Це відноситься до понять «розчинності», «солідуса» і «ліквідуса», «діаграми розчинності», «нанофазної діаграми» і т.д.

Ключові слова: *наночастинки, наносистемі, хімічний підхід, над молекула, хімічний потенціал, довжина хвилі де Бройля, мицелоутворення, агрегація, нанотермодинаміка, діаграма стану, лінія солідуса, лінія ліквідуса.*

THERMODYNAMIC APPROACH TO DESCRIPTION OF THE PROPERTIES OF NANOPARTICLES AND NANOSYSTEMS

V.V.Lobanov, M.I.Terebinska, O.I.Tkachuk

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: natbu@ukr.net*

Conditions for the applicability of basic concepts of equilibrium and non-equilibrium thermodynamics to the description of nanoparticles and systems built of them are discussed in this review. Coherent interpretation of a nanoparticle as a chemical object allows one to classify both crystalline and amorphous nanoparticles of solids as well as their aggregates of the same nature and increasing size as homologous series; on the other hand, nanoparticles of the same composition but different size are classified as isomers. Such an interpretation is based on the concept of the chemical potential of nanoparticles which takes external energetic conditions into account automatically, while the internal energetic effect is considered in terms of the phase approach.

Application of the chemical approach to describe the properties of micelles allowed one to provide an extended interpretation of the minimum-surface free-energy principle at a given volume of a solid.

In the framework of chemical notions, application of the concepts of the nanothermodynamics allows one to determine the properties of small-sized nanoparticles and describe their behavior as nanosystems grow.

Passing from phase diagrams of bulk materials to those of nanosystems requires a substantial revision of customary notions like “solubility”, “solidus”, “liquidus”, “solubility diagram”, “nanophase diagram”, etc.

Keywords: *nanoparticles, nanosystems, chemical approach, supermolecule, chemical potential, de Broglie wavelength, micelle formation, aggregation, nano-thermodynamics, state diagram, solidus line, liquidus line*