

Библиографический список

1. *Вережников, В.Н.* Катионный латекс на основе поверхностно-активного мономера – эмульгатора / В.Н. Вережников и др. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2003. – № 2. – С. 12-17.
2. *Родионова, Р.В.* Исследование эмульсионной полимеризации стирола с сополимеризующимся эмульгатором / Р.В. Родионова и др.// Коллоидный журнал. – 1975. – Т. 37. – № 12. – С. 1202-1204.
3. *Малюкова, Е.Б.* Эмульсионная полимеризация акриловых мономеров в микрокаплях: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Малюкова Елизавета Борисовна. – М., 2002. – 48 с.
4. *Балашов, В.А.* Синтез полистирола с сополимеризующимся эмульгатором / В.А. Балашов, Р.В. Родионова, В.А. Волков // сб. мат. конф. «ФАГРАН-2002». – Воронеж: ВГУ, 2002. – С.385-387.
5. *Дерягин, Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин. –М.: Наука, 1986. –203 с.
6. *Нейман Р. Э.* Очерки коллоидной химии синтетических латексов / Р. Э. Нейман. – Воронеж: ВГУ, 1980. – 235с.

УДК 532.6:546.22

О ГРАНИЦАХ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ К НАНОЧАСТИЦАМ

В.М.Самсонов, Д.Э.Деменков

*Тверской государственный университет,
170002, Тверь, Садовый пер., 35, samsonoff@inbox.ru*

Проанализирована возможность применения теории флуктуаций для определения границ применимости термодинамики к наносистемам и прогнозирования стабильности наночастиц. Подход основывается на рассмотрении характерного размера критического зародыша, при котором средняя квадратичная флуктуация температуры равна переохлаждению.

Развитие нанотехнологии стимулировало исследования структуры и свойств наночастиц, а также их стабильности (устойчивости). Традиционно устойчивость макроскопических систем исследуется на основе методов и подходов термодинамики. Однако правомерность использования с этой целью понятий термодинамики, в том числе базового понятия термодинамики – температуры, в настоящее время подвергается сомнениям. В частности, нам приходилось также сталкиваться с высказываниями о том, что представления об особой температуре наночастиц развивает А.Д.Суханов. Однако в данном случае речь, по видимому, идет об отрицании гораздо более общего характера: в своем «Ответе рецензенту» [1] А.Д.Суханов пишет о том, что температура и энергия принципиально разные, не связанные непосредственно характеристики. Обоснованием служит то обстоятельство, что энергия –

величина экстенсивная, а температура – интенсивная. Нам такое обоснование не представляется вполне убедительным, поскольку и в равновесной, и в неравновесной термодинамике используется ряд величин экстенсивных по своей природе, но ставших, благодаря переопределению, интенсивными. К ним относятся в частности плотность, влагосодержание, химический потенциал, естественными аргументами которого являются температура и давление. При этом, условие постоянства химического потенциала является, наряду с условиями постоянства температуры и давления, одним из условий равновесия термодинамической системы. Применительно к наночастицам высказывается мнение о необходимости использования применительно к ним некоей особой температуры. Уже в названии работы [2] фигурирует понятие «кластерной температуры», хотя из дальнейшего изложения становится ясным, что она также определяется как средняя кинетическая энергия теплового движения молекул (атомов) кластера с учетом поправки на степени свободы кластера в целом. Но, очевидно, мы в данном случае имеем дело с не вполне удачным дословным переводом английского термина «cluster temperature» («температура кластера»). Однако в данной работе мы не планируем проведения детальной дискуссии на эту тему. Отметим только что, на наш взгляд, вместо отрицания применимости понятий термодинамики к наночастицам целесообразно обратиться к практическому использованию теории флуктуаций, которая давно уже разработана [3-6], но лишь в незначительной степени используется в нанонауке. С этой точки зрения, термодинамика будет применима к наночастицам при условии, что флуктуации температуры по модулю не превышают саму абсолютную температуру, что не исключает использование других, более точных и более конкретных критериев.

Исследования в этой области представляют интерес как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Действительно, большие флуктуации должны приводить к нестабильности фазового состояния наночастиц (это понятие обсуждается в наших работах [7-9]) и даже к их распаду. Очевидно, штатное функционирование рабочих элементов наноэлектроники, нанороботов и других наносистем возможно только при условии, что флуктуации свойств этих рабочих элементов относительно малы, и, соответственно, не приводят к разрушению кристаллической структуры кластера. В частности, как отмечалось в нашей работе [9], кластеры никеля, перспективные для использования в качестве элементов памяти, обладают свойствами сверхпарамагнетика только при наличии ГЦК-структуры, которая, в свою очередь, сохраняется только в определенном температурном интервале. Необходимо также отметить, что, говоря о свойствах наночастиц, мы подразумеваем свойства

соответствующего ансамбля – ансамбля Хилла. Мы считаем концепцию такого ансамбля очень ценной и применимой далее в том случае, если метод Хилла в узком смысле [10] не применяется.

С точки зрения поставленной нами задачи, представляет интерес предложенный в работе [11] подход, направленный на нахождение поверхностного натяжения веществ с использованием известного соотношения

$$\delta T = T \sqrt{k/Nc_v} = T \sqrt{R/C_v} \quad (1)$$

для флуктуации δT температуры T . Здесь k – постоянная Больцмана, N – число молекул (атомов) в рассматриваемой подсистеме (в нашем случае – в наночастице), c_v – удельная теплоемкость в Дж/К, R – универсальная газовая постоянная, C_v – молярная теплоемкость. В [11] помимо формулы (1) используется также соотношение для числа молекул в критическом зародыше

$$N^* = \left(\frac{2\sigma s T_B}{3\lambda \Delta T} \right)^3, \quad (2)$$

которое было получено в монографии Я.И.Френкеля [12]. Здесь σ – поверхностное натяжение зародыша, s – площадь поверхности молекулы, определяемая через ее эффективный диаметр a ($s = \pi a^2$), λ – удельная теплота испарения или сублимации в расчете на одну молекулу, T_B – температура кипения, ΔT – переохлаждение. Более простой и, вместе с тем, более общий, чем в [3, 4] вывод формулы (1) представлен в монографии Я.И.Френкеля [13], который отмечает, что фактически этот вывод принадлежит Дж. В. Гиббсу. Согласно [13], более общее, чем (1), выражение для δT может быть записано в виде

$$\delta T = T \sqrt{R/C_b}, \quad (1')$$

где b – набор переменных, остающихся постоянными в условиях данной задачи. Для нуклеации в отсутствие спада относительного давления p/p_s (p_s – давление насыщенного пара) в качестве параметра b целесообразно взять давление p . В [13] также отмечают, что Дж.В. Гиббсу формула (1') представлялась искусственной, поскольку температура в термодинамике выступает в качестве базового заранее задаваемого параметра. Однако применительно к наносистемам мнение Гиббса не является вполне оправданным.

Формула (2) также требует некоторых комментариев. Во-первых, необходимо отметить, что обычно при рассмотрении нуклеации в качестве независимой переменной фигурирует относительное давление p/p_s . Однако как показал Я.И. Френкель, в качестве такого параметра можно рассматривать и температуру. Во-вторых, Я.И.Френкель рассматривал

окрестность температуры кипения T_B лишь при изучении кавитации (образования пузырьков пара при кипении жидкости). Что же касается зародышей жидкой и твердой фазы в паре, то каких-либо ограничений на температуру при этом не накладывается. Соответственно, индекс B в дальнейшем будет опущен.

Согласно [12], существует некоторое характерное значение размера критического зародыша. В работах [13-14] было показано, что кластер такого размера должен быть индифферентным к температурным флуктуациям. Выражение для данного параметра N^{**} можно получить из формул (1) и (2). Имеем:

$$N^{**} = (3\lambda/2\sigma s)^6 (k/c_v)^3. \quad (3)$$

В [11] целью являлась оценка поверхностного натяжения σ при $T = T_B$ для галогенидов щелочных металлов. Что же касается данной работы, то нами предпринята попытка оценки параметров N^{**} и δT как возможных критериев применимости термодинамики к наночастицам.

К сожалению, информация об экспериментальных данных для величин, фигурирующих в правой части (3), является ограниченной. Для молекулярных жидкостей значения параметров λ , σ и c_p представлены в справочнике [16]. При необходимости использовались интерполяция и экстраполяция экспериментальных данных на нужную температуру. В качестве эффективного диаметра молекулы органических веществ могут быть взяты значения соответствующего параметра потенциала Леннард-Джонса [17]. Для металлов (алюминия и натрия) значение теплопроводности в твердом состоянии при комнатной температуре были взяты из справочника [18], теплоты испарения и сублимации из [19], значение поверхностного натяжения для расплава алюминия из [20], а поверхностные натяжения твердых металлов из [21]. В качестве эффективных диаметров алюминия и натрия были взяты значения соответствующего параметра потенциала Шиффа [22].

Результаты расчетов представлены в таблице. Видно, что характерное значение числа молекул (атомов) в критическом зародыше N^{**} принимает разумные по порядку величины значения. Во всяком случае, не получаются ни очень малые значения, много меньше единицы и, соответственно, не имеющие никакого физического смысла, ни очень большие значения (порядка числа Авогадро), также не представляющие интереса с точки зрения поставленной задачи. Вместе с тем, интерпретация значений $N^{**} = 1 \div 3$, которые получаются для органической жидкости – н-бутана вызывает затруднения. Такой результат может свидетельствовать о том, что применительно к органическим веществам устойчивыми должны быть кластеры произвольного размера. Однако большая величина

относительной среднеквадратичной флуктуации $\delta T/T = 26\%$, отвечающая $N^{**} = 1$, не согласуется с такой интерпретацией. Поэтому более адекватным представляется альтернативная точка зрения, в соответствии с которой результаты расчетов N^{**} , отвечающие $N^{**} = 1-100$, свидетельствуют о неадекватности исходного допущения о том, что в качестве поверхностного натяжения могут использоваться его макроскопические значения σ_{∞} , отвечающие плоской границе раздела.

Таблица. Результаты оценок характерного значения N^{**} , критического радиуса r^{**} , характерного радиуса частиц r_{ch} , ниже которого выполняется линейная формула Русанова, и относительной среднеквадратичной флуктуации температуры $\delta T/T$

Вещество	Температура	N^{**}		r^{**} , нм	r_{ch} , нм	$\frac{\delta T}{T}$, %
		без учета зависимости $\sigma(r)$	с учетом зависимости $\sigma(r)$			
н-Бутан (ж)	- 60 °C	1	-	-	-	2,6
	кипения	3	-	-	-	1,8
Алюминий (ж)	плавления	5000	-	-	-	1,1
Алюминий (т)	комнатная	50	5000	2,7	3,4	0,9
Натрий (т)	комнатная	90	80	0,7	0,6	6,3

К сожалению, экспериментальные данные по зависимости $\sigma(r)$ в области очень малых размеров частиц является более, чем скудными. Однако еще в 60-х гг. А.И. Русанов [23] на основе термодинамического рассмотрения пришел к выводу, что при малых r поверхностное натяжение σ подчиняется линейной зависимости

$$\sigma = Kr, \quad (4)$$

где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и давления. Нам известна только одна экспериментальная работа – работа Э.Н.Витоля [24], в которой параметр K определяется экспериментально по данным для скорости нуклеации твердых механических частиц. С учетом формулы Русанова (4) соотношение (3) переписывается в виде

$$N^{**} = \left(\frac{3\lambda}{2K} \right)^2 \frac{4\pi k}{s^3 c_p}. \quad (5)$$

Как видно из таблицы, для алюминия переход от формулы (3) к формуле (5) приводит к увеличению параметра N^{**} на два порядка, тогда как для натрия результат, учитывающий размерную зависимость σ , отличается от прежнего незначительно. Очевидно, это объясняется тем, что, в отличие от алюминия, натрий характеризуется очень близкими значениями параметров r^{**} (радиус критического заряда) и r_{ch} (характерное значение

радиуса частицы, выше которого можно пренебречь размерной зависимостью поверхностного натяжения).

Таким образом, хотя поставленная в данной работе задача сложна и далека от ее окончательного решения, представленные выше оценки подтверждают возможность использования параметра N^{**} в качестве критерия применимости термодинамики к наночастицам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а). Авторы признательны А.Г. Черевко, поскольку замысел данной работы возник в результате обсуждения с ним его работы [11].

Библиографический список

1. Суханов, А.Д. Ответ на замечания рецензента на статью А.Д. Суханова «Перечитывая Эйнштейна: истоки статистической термодинамики». / А.Д. Суханов // http://ufn.ru/tribune/Otvret_rez2.pdf
2. Макаров, Г.Н. Кластерная температура. Методы ее измерения и стабильности / Г.Н. Макаров // УФН. – 2008. – Т. 178. – № 4. – С. 337-376.
3. Ландау, Л.Д. Статическая физика. Часть 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 1995. – Гл. 12. – С. 372-446.
4. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – М.: Наука, 1977. – Гл. 7. – С.358-367.
5. Леонтович, М.Л. Введение в термодинамику. Статистическая физика. Часть II / М.Л. Леонтович. – М.: Наука, 1983. – Гл. 3. – С. 241-281
6. Задачи по термодинамике и статистической физике / под ред. П. Ландерберга. – М.: Мир, – 1974. – Гл. 20-22. – С. 241-281.
7. Самсонов, В.М. О проблеме фазового состояния наночастиц / В.М. Самсонов // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. – Т. 69. – №7. – С. 1036-1038.
8. Самсонов, В.М. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530-536.
9. Гафнер, С.Л. Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, С.С. Харечкин // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С. 425-431.
10. Hill, T.L. Thermodynamics of small systems. Part 1 / T.L. Hill. – New York, Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc. Publishers, 1963. – 152 p.
11. Черевко, А.Г. Взаимосвязь капиллярных и теплофизических характеристик галогенидов щелочных металлов / А.Г. Черевко, В.А. Хохлов, В.И. Минченко // Труды II Международного междисциплинарного симпозиума «Плавление, кристаллизация и свойства оксидов» (МСМО-2009) : - Ростов н/Д: ИПО ПИ ЮФУ, 2009. – С. 170-173.
12. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – М.: Наука, 1975. – С. 419-465.
13. Френкель, Я.И. Статистическая физика / Я.И. Френкель. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. – С. 239.
14. Черевко, А.Г. Масштаб для размера критических кластеров / А.Г. Черевко // Теплофизика высоких температур. – 2007. – Т. 45. – № 4. – С. 634-637.

15. Черевко, А.Г. Флуктуационный подход к оценке поверхностного натяжения простых веществ вблизи их температуры кипения / А.Г. Черевко // Прикладная физика. – 2008. – № 6. – С. 7-12.
16. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Часть I / Н.Б. Варгафтик. – М.: Изд-во физико-математической лит-ры, 1963. – С. 192-195.
17. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. – М.: ИЛ, 1961. – С. 851-853.
18. Физические величины. Справочник / под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – С. 199.
19. Регель А.Р. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1978. – С. 142-157.
20. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – С.41-42.
21. Хоконов, Х.Б. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах / Х.Б. Хоконов. – Кишинев: Штиинца, 1974. – С. 190-261.
22. Крокстон, К. Физика жидкого состояния / К. Крокстон. – М.: Мир, 1978. – С. 231
23. Русанов, А.И. Термодинамика поверхностных явлений / А.И. Русанов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. – 180 с.
24. Витоль, Э.Н. Определение зависимости поверхностного натяжения металлов от кривизны поверхности раздела фаз / Э.Н. Витоль // Коллоидный журнал. – 1992. – Т. 54. – № 3. – С 21-22.

УДК 532.6:546.22

О ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА

Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков
Тверской государственный университет,
170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, nsdobnyakov@mail.ru

Метод Монте-Карло применен для исследования гистерезиса процесса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта. На основе метода термодинамической теории возмущений получена размерная зависимость эффективной удельной полной поверхностной энергии нанокластеров золота.

В последние годы достигнут значительный прогресс, как в теории, так и в развитии соответствующих численных алгоритмов в физике конденсированных сред. Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования фазового перехода кристалл ↔ расплав, является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе.

Практическая значимость исследования фазовых превращений в наночастицах, в частности фазового перехода кристалл ↔ расплав, связана