

# Нанотермодинамика как инструмент описания малоразмерных объектов естественного мира

© В.А. Бабук, А.Д. Зеликов, Р.М. Салимуллин

Балтийский государственный технический университет „Военмех“ им. Д.Ф. Устинова,  
190005 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: babuk@peterlink.ru

(Поступило в Редакцию 3 мая 2011 г.)

На базе термодинамического метода разработан аппарат определения характеристик малоразмерных наночастиц. В основе используемых подходов лежит применение оптимизационной процедуры. В ее рамках для определения размера и структуры рассматриваемых объектов в качестве целевой функции для твердых частиц используется потенциальная энергия, а для жидких — энергия Гельмгольца. Для отыскания термодинамических функций наночастиц применяются общепринятая система отсчета, идеология „надмолекул“ и положения статистической термодинамики. Показаны значительный запас энергии малоразмерных наночастиц в сравнении с макроскопическими объектами, также необходимость рассматривать количество микроскопических частиц в их составе в качестве параметра состояния. При использовании понятия „фаза“ для наночастиц в рамках классического подхода рассмотрены закономерности фазовых превращений и определено давление, являющееся аналогом капиллярного давления.

## Введение

В последнее десятилетие двадцатого века появилось новое направление в деятельности человечества, которое связано с использованием нанотехнологий, под которыми понимают процедуры „сборки“ любых объектов при использовании отдельных атомов или молекул в качестве исходных материалов. Одним из объектов нанотехнологий являются малоразмерные наночастицы, которые содержат ограниченное количество микроскопических частиц — микрочастиц (атомов, молекул, ионов). Такие частицы часто называют кластерами. Указанные частицы отличаются по своим свойствам как от макроскопических тел, так и от собственно микрочастиц. Они обладают ярко выраженным дуализмом свойств. С одной стороны, они способны участвовать в броуновском движении, создании давления, т.е. ведут себя как микрочастицы. С другой стороны, эти частицы можно рассматривать, применяя такое понятие как „фаза“. Не вызывает сомнений возможность использования положений классической и статистической термодинамики для совокупности наночастиц. По предложению А.И. Русанова раздел термодинамики, в рамках которого рассматриваются малоразмерные объекты, получил название „нанотермодинамика“. В настоящей работе осуществлена разработка аппарата нанотермодинамики, обеспечивающего определение разнообразных характеристик этих объектов.

## 1. Общая характеристика малоразмерных наночастиц

Ограниченное количество микрочастиц в составе наночастиц приводит к тому, что количество этих частиц, находящихся в симметричном силовом поле, 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 [1].

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. 1).

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

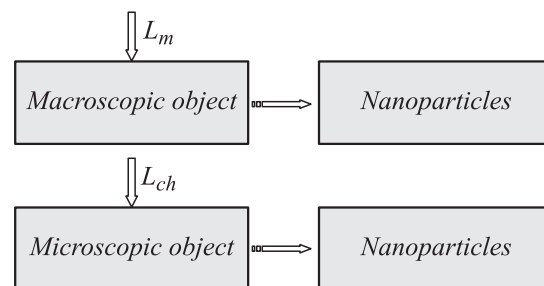


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая получение наночастиц:  $L_m$  — механическая работа,  $L_{ch}$  — работа химических сил.

вида микрочастиц (находящихся внутри и на периферии наночастиц) может отличаться. В этой связи говорят о поверхностном и объемном плавлении [2].

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 [3]. Для описания подобных частиц должен быть использован аппарат моделирования молекулярных систем.

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 термодинамической функции, 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.

Авторы не сочли достаточно убедительной гипотезу У. Кастельмана и Ш. Хана, в соответствии с которой рассматриваемые частицы обладают свойствами „суператомов“ [4,5]. Трудно не согласиться с выводами работы [6], в соответствии с которыми свойства кластеров определяются их природой, а не химическими свойствами „суператомов“. При выполнении настоящей работы указанная гипотеза во внимание не принималась.

## 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 наночастиц.

### 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 определялось следующим образом:

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

где  $\varepsilon_{ij}$  — парный потенциал взаимодействия  $i$ -й и  $j$ -й микрочастиц,  $n$  — количество микрочастиц в наночастице.

Естественно, что значения  $\varepsilon_{ij}$  зависят от строения наночастицы. При решении оптимизационной задачи целевой функцией являлась потенциальная энергия, а варьируемыми параметрами — пространственные координаты микрочастиц. В качестве функционального ограничения выступало условие отсутствия пересечения микрочастиц. Реализация оптимизационной процедуры позволяет определить строение наночастицы и значения потенциальной энергии каждой микрочастицы. Точность отыскания характеристик наночастицы определя-

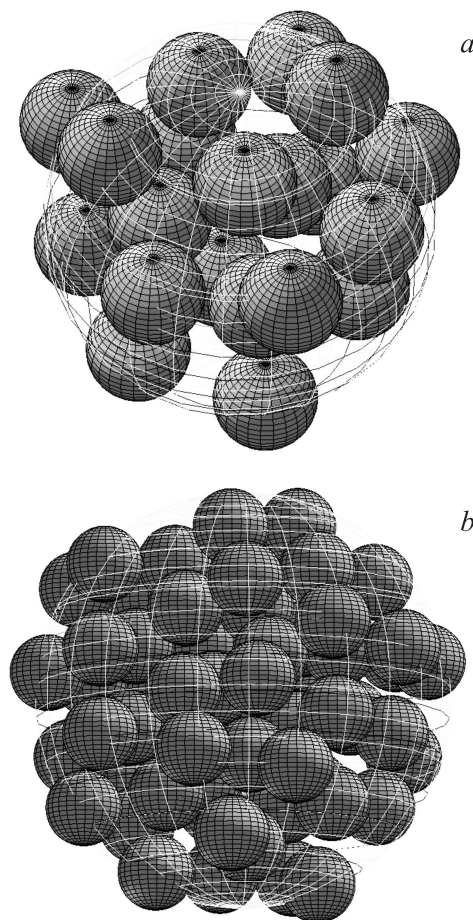


Рис. 2. Структура твердой наночастицы алюминия, состоящей из 20 (а) и 60 (б) атомов.

Таблица 1. Характеристики наночастиц

$n$	13	20	40	60
$n_s$	12	16	33	40
$R_{np}, \text{nm}$	0.3001	0.4580	0.5518	0.6453
$\bar{u}_p^v, \text{J}$	$-2.29 \cdot 10^{-19}$	$-2.48 \cdot 10^{-19}$	$-3.30 \cdot 10^{-19}$	$-3.40 \cdot 10^{-19}$
$\bar{u}_p^s, \text{J}$	$-1.51 \cdot 10^{-19}$	$-1.64 \cdot 10^{-19}$	$-2.08 \cdot 10^{-19}$	$-2.17 \cdot 10^{-19}$
$u_{np}, \text{J/kg}$	$-3.51 \cdot 10^6$	$-4.03 \cdot 10^6$	$-5.12 \cdot 10^6$	$-5.66 \cdot 10^6$
$\Delta H_{f,np}^0, \text{J/kg}$	$7.65 \cdot 10^6$	$7.13 \cdot 10^6$	$6.05 \cdot 10^6$	$5.50 \cdot 10^6$

Примечание.  $n_s$  — число микрочастиц „поверхностного слоя“,  $\bar{u}_p^s$  — средняя потенциальная энергия микрочастиц „объемной фазы“,  $\bar{u}_p^v$  — средняя потенциальная энергия микрочастиц „поверхностного слоя“,  $u_{np}$  — удельная потенциальная энергия наночастиц,  $\Delta H_{f,np}^0$  — стандартная энтальпия образования наночастиц.

ется правомерностью используемого парного потенциала взаимодействия и собственно точностью решения оптимизационной задачи.

Расчеты были проведены применительно к наночастицам алюминия, при этом использовался парный потенциал Морзе [7]. Количество микрочастиц 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. 2). Однако она близка к сферической форме в том случае, когда количество микрочастиц равно „магическим“ числам, например 13. В качестве характерного размера наночастицы рассматривался приведенный радиус ( $R_{np}$ ) — радиус сферы, на поверхности которой находятся центры периферийных микрочастиц.

## 2.2. Термодинамические функции

При определении энтальпии образования наночастиц используются общепринятая система отсчета и самые общие соображения, связанные с определением этой функции,

$$\Delta H_{f,np}^0 = \Delta H_f^0 + |u_v^{cl}| - |u_{np}|, \quad (2)$$

где  $\Delta H_f^0$  — стандартная энтальпия образования вещества,  $u_v^{cl}$  — потенциальная энергия вещества при стандартных условиях (классической объемной фазы),  $u_{np}$  — потенциальная энергия наночастиц.

Результаты расчета энтальпии для наночастиц алюминия приведены в табл. 1.

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 [8].

Отыскание других термодинамических функций наночастиц базируется на идеологии „надмолекул“ [9,10], в соответствие с которой любые частицы можно рассматривать как сколь угодно большие и сложные молекулы или многозарядные ионы.

Тогда в соответствии с положениями статистической механики химический потенциал наночастицы определяется следующим образом:

$$\mu_{np}^{sol} = \mu_{np}^0 + kT \ln(c^{np} f \Lambda_{np}^3), \quad (3)$$

где  $\mu_{np}^0$  — химический потенциал наночастицы с неподвижным центром масс,  $f$  — коэффициент активности,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $c^{np}$  — концентрация наночастиц,  $\Lambda_{np}$  — средняя длина волны де Бройля наночастицы:

$$\Lambda_{np} = \frac{h}{\sqrt{2\pi kT \sum_1^{n_t} m_i n_i}}, \quad (4)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $m_i$  — масса одной микрочастицы  $i$ -го типа,  $n_t$  — количество типов микрочастиц в составе наночастицы,  $n_i$  — количество микрочастиц  $i$ -го типа.

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

$$\mu_{np}^0 = \sum_1^{n_t} \mu_i^0 n_i + \sum_1^{n_t} \sum_1^{n_i} \xi_{ij}^{np}, \quad (5)$$

где  $\mu_i^0$  — химический потенциал микрочастицы  $i$ -го типа с неподвижным центром масс в вакууме,  $\xi_{ij}^{np}$  — работа переноса  $j$ -й микрочастицы  $i$ -го типа из вакуума в наночастицу.

Если наночастица состоит из однотипных микрочастиц, то соотношение (5) может быть представлено

**Таблица 2.** Значения химического потенциала наноалюминия

$n$	13	20	40	60
$G_{\mu,np}^0$ , kJ/mol	188.07	176.63	127.23	121.24

следующим образом:

$$\mu_{np}^0 = n\mu_{mp}^0 + \sum_1^n \xi_i^{np}, \quad (6)$$

где  $\mu_{mp}^0$  — химический потенциал микрочастицы с неподвижным центром масс в вакууме,  $\xi_i^{np}$  — работа переноса  $i$ -й микрочастицы из вакуума в наночастицу.

Для отыскания  $\mu_i^0(\mu_{mp}^0)$  могут быть использованы табличные данные о значениях термодинамических функций [11].

Величина  $\xi_{ij}^{np}(\xi_i)^{np}$  определяется потенциальной энергией и энергией теплового движения микрочастиц в составе наночастицы

$$\xi_{ij}^{np} = \varepsilon_{pij}^{np} + \frac{3}{2}kT, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_{pij}^{np}$  — 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.

### 3. Определение характеристик жидких малоразмерных наночастиц

В условиях сравнительно высокой подвижности микрочастиц в качестве функции, определяющей условия равновесного состояния, может быть принята энергия Гельмгольца (свободная энергия) —  $F$ . Определение этой функции базируется на использовании положений статистической термодинамики [12]. Если пренебречь „нулевым“ запасом энергии микрочастиц, выражение для определения энергии Гельмгольца для совокупности этих частиц ( $N_\Sigma$ ) имеет следующий вид:

$$F = -kT \ln(Z), \quad (8)$$

где  $Z$  — статистический интеграл для  $N_\Sigma$  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:

$$Z = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2} N_\Sigma} Q_{in}^{N_\Sigma} \frac{Z_c}{N_\Sigma!}, \quad (9)$$

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

$$Z_c = \int \dots \int e^{-\frac{U(r_1, \dots, r_{N_\Sigma})}{kT}} dr_1 \dots dr_{N_\Sigma}, \quad (10)$$

$U(r_1, \dots, r_{N_\Sigma})$  — потенциальная энергия совокупности микрочастиц,  $r_i$  — радиус-вектор  $i$ -й микрочастицы.

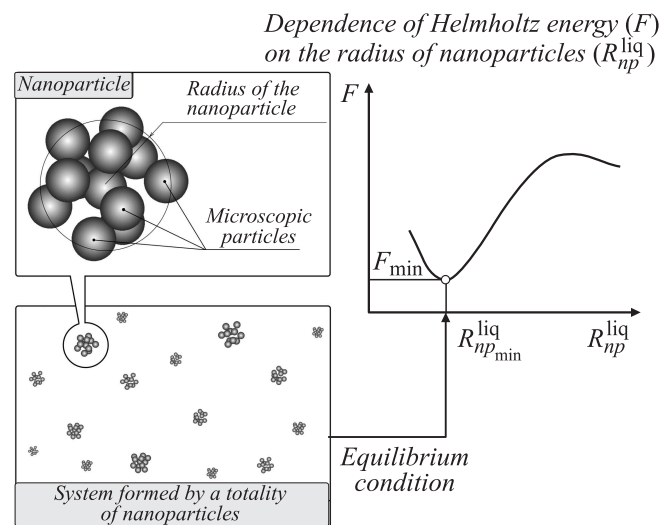
#### 3.1. Размер и структура наночастиц

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 выступало отсутствие пересечения микрочастиц. Схема, иллюстрирующая решение оптимизационной задачи, приведена на рис. 3.

Изменение структуры наночастиц приводит 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:

$$Z_c = \frac{V^{N_\Sigma}}{L} \sum_1^L U_j, \quad (11)$$

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



**Рис. 3.** Схема, иллюстрирующая определение размера жидкой наночастицы.



При решении оптимизационной задачи учитывалось, что при фиксированном количестве микрочастиц ( $N_{\Sigma} = \text{const}$ ) 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 [11].

Размер наночастицы, находящейся в состоянии устойчивого равновесия, зависит от температуры, возрастая по мере ее увеличения. Так, для наночастицы алюминия при  $n = 13$ , если при температуре 400 К  $R_{np} = 3.267 \cdot 10^{-10}$  м, то при температуре 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.

### 3.2. Термодинамические функции

Определение энтальпии базируется на соотношениях типа (2).

Для отыскания химического потенциала используются значения энергии Гельмгольца для совокупности наночастиц и химического потенциала микрочастиц с неподвижным центром масс:

$$\mu_{np}^{liq} = n\mu_{mp}^0 + n \frac{F}{N_{\Sigma}}. \quad (12)$$

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

$$\mu_{np}^{in} = -nkT \ln Q_{in}. \quad (13)$$

Естественно, что величина этой составляющей зависит от температуры, возрастая по мере ее увеличения. Она сравнительно невелика. Например, для алюминия при температуре 500 К ее относительная доля составляет 2.5%.

В целом полученные решения дают основания говорить о создании новых расчетных средств описания малоразмерных наночастиц в сравнении с существующими [3].

### 4. Фазовые превращения наночастиц

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

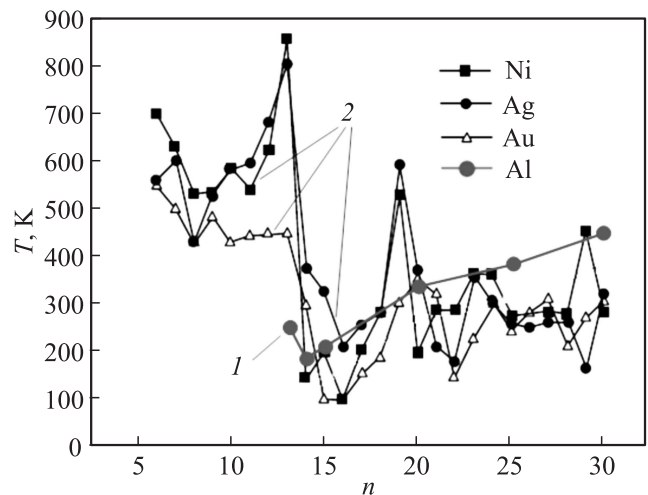


Рис. 4. Зависимость температуры плавления наночастиц от количества микрочастиц в их составе: 1 — метод нанотермодинамики; 2 — метод молекулярной динамики.

Для описания равновесного превращения используется классический подход

$$\mu_{np}^{(\alpha)} = \mu_{np}^{(\beta)}, \quad (14)$$

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

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

В данной ситуации соотношение (14) принимает следующий вид:

$$\mu_{np}^{sol} = \mu_{np}^{liq}. \quad (15)$$

Полезно дать физическую интерпретацию подобного фазового превращения. В общем случае она неочевидна при использовании соотношений типа (15). 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 внутри этой частицы.

Представляло интерес сравнить результаты, полученные в рамках настоящей работы, т. е. при использовании термодинамического метода и с помощью метода молекулярной динамики [2]. Несмотря на отличия в трактовке явления плавления наночастиц, можно говорить о близости полученных результатов (рис. 4). Температура плавления принимает максимальное значение при „магических числах“ атомов (например, 13), а затем падает по мере увеличения количества микрочастиц. В целом имеет место тенденция увеличения этой температуры с ростом количества микрочастиц в составе наночастиц.

Для описания фазового превращения: наночастица–макроскопическая среда уравнение (14) трансформиру-

ется следующим образом:

$$\mu_{np}^{\text{sol}} = \mu_{np}^{\text{liq}, \infty}, \quad (16)$$

$$\mu_{np}^{\text{liq}} = \mu_{np}^{\text{gas}, \infty}, \quad (17)$$

где  $\mu_{np}^{\text{liq}, \infty}$ ,  $\mu_{np}^{\text{gas}, \infty}$  — химические потенциалы макроскопических количеств вещества наночастиц в жидком и газообразном состояниях.

Уравнения (16) и (17) описывают состояние неустойчивого равновесия. Уравнение (17) 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.

## 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:

$$dF = dF_\alpha + dF_{np}, \quad (18)$$

индексы  $np$  и  $\alpha$  определяют наночастицы и окружающую среду соответственно.

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

$$dF_\alpha = -S_\alpha dT - p_\alpha dV_\alpha + \mu_{\alpha, mnp} dN_\alpha, \quad (19)$$

$$dF_{np} = -S_{np} dT - p_{np} N dV_{np} + \mu_{mnp} N dn, \quad (20)$$

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),  $\mu_{mnp}$  — химический потенциал микрочастиц наночастиц,  $N_\alpha$  — 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 (18)–(20) можно получить выражения для определения давления, являющегося аналогом капиллярного давления,

$$p_c = p_{np} - p_\alpha = (\mu_{mnp} - \mu_{\alpha, mnp}) \frac{dn}{dV_{np}}. \quad (21)$$

Производная в правой части соотношения (21) может быть найдена при использовании результатов исследования структуры наночастиц. В первом приближении ее можно заменить разностным аналогом:

$$\frac{dn}{dV_{np}} \approx \frac{(n+1) - n}{V_{np}(n+1) - V_{np}(n)} = \frac{1}{V_{np}(n+1) - V_{np}(n)}, \quad (22)$$

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

Самый общий анализ соотношения (21) дает основания 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 (21) и (22) был проведен для жидких наночастиц. Величина  $p_c$  для условной дисперсной фазы определялась при использовании закона Лапласа

$$p_c = \frac{2\sigma}{R_{np}}, \quad (23)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе раздела двух макроскопических фаз.

Результаты анализа при значении  $n = 13$  представлены на рис. 5. 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.

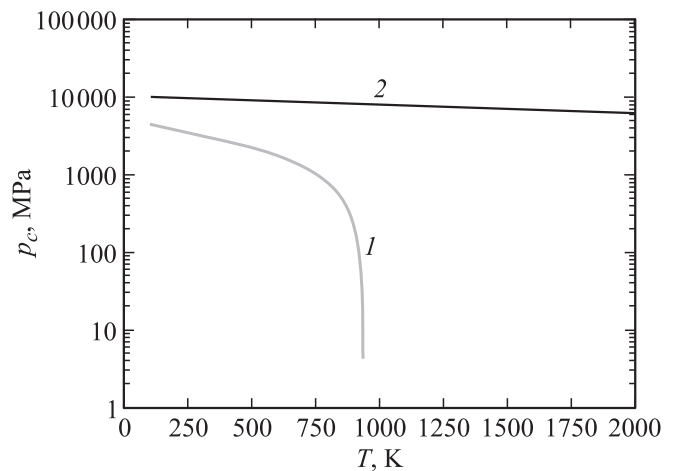


Рис. 5. Зависимость десятичного логарифма капиллярного давления от температуры: 1 — жидкая наночастица, 2 — частица дисперсной фазы.

## Заключение

При выполнении настоящей работы разработан аппарат, базирующийся на положениях нанотермодинамики, который обеспечивает определение характеристик малоразмерных наночастиц. Показана возможность использования термодинамического метода для изучения подобных наночастиц. Результаты, полученные при использовании разработанного аппарата, позволяют, во-первых, сделать вывод о его работоспособности, а во-вторых, выявить основные свойства наночастиц и закономерности их поведения.

Показано, что количество микрочастиц в составе наночастиц является параметром состояния. Определены закономерности фазовых превращений и уравнение состояния малоразмерных наночастиц.

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.

## Список литературы

- [1] Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.: Госхимиздат, 1950. 422 с.
- [2] Берри Р.С., Смирнов Б.М. // УФН. 2009. Т. 179. Вып. 2. С. 147–177.
- [3] Ибрагимов И.М., Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф. Основы компьютерного моделирования наносистем. СПб.: Лань, 2010. 376 с.
- [4] Bergmon D.E., Castelmann Jr.A.W., Tsuguo Morisato, Khanna S.N. // Science. 2004. Vol. 304. N 5667. P. 84–87.
- [5] Bergmon D.E., Castelmann Jr.A.W., Roach P.J., Jones N.O., Khanna S.N. // Science. 2005. Vol. 307. N 5706. P. 231–235.
- [6] Han J.-K., Jung J. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. N 1. P. 2–3.
- [7] Girifalco L.A., Weizer V.G. // Phys. Rev. 1959. Vol. 114. N 3. P. 687–690.
- [8] Розман Г.А. Строение и свойства вещества. Псков: Изд-во ПГПИ, 2001. 292 с.
- [9] Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. СПб.: Химия, 1996. 256 с.
- [10] Русанов А.И. // Российский химический журн. 2006. Т. 50. Вып. 2. С. 145–151.
- [11] Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1971. Т. 1. 266 с.
- [12] Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. 356 с.