

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

ЯВЛЯЕТСЯ ЛИ РАЗМЕР МАЛОЙ СИСТЕМЫ ЕЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРОМ?

© 2022 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 24.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 27.12.2021 г.

Рассмотрено следствие из молекулярной равновесной теории малых систем для уравнения Клапейрона–Клаузиуса с учетом экспериментально измеренных времен релаксаций процессов переноса импульса и массы. Показано, что в соответствии с правилом фаз теплота фазового перехода для малых капель не зависит от ее радиуса. Т.е. размер малой системы не является ее термодинамическим параметром. Этот вывод находится в противоречии с существующими трактовками, следующими из термодинамических подходов на основе метастабильных капель Гиббса, в которых нарушается соотношение времен релаксаций импульса и массы, и в которых размер капли рассматривается в качестве термодинамического параметра. Объяснение этого противоречия связано с тем, что варьирование размера равновесной малой фазы изменяет величину поверхностного натяжения, которая не является внутренним свойством малой фазы. Тогда как в термодинамике изменение радиуса капли влияет на изменение внутреннего состояния малой фазы. Обсуждаются: подход Хилла, основанный на возможности использования метастабильных состояний в малых системах для построения уравнения Клапейрона–Клаузиуса, и степень корректности применения равновесных уравнений термодинамики для описания плавления малых кристаллов.

Ключевые слова: малые системы, уравнение Клапейрона–Клаузиуса, равновесные капли, метастабильные капли, времена релаксации, подход Хилла

DOI: 10.31857/S0044453722080258

1. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о характере изменения свойств малых систем при уменьшении их размера постоянно обсуждается в литературе. Раньше традиционным примером малых тел служили жидкие капли в пересыщенном паре и газовые пузырьки в жидких фазах [1, 2], а также микрокристаллы в жидких и паровых фазах. В последнее время обсуждение малых систем связано с необходимостью интерпретации активно развиваемых каталитических, мембранных и других нанотехнологий, а также с вопросами стабилизации синтезируемых наночастиц в различных активных средах [3–15]. Характеристики малых систем обсуждаются в терминах классической термодинамики Гиббса [16], на основе которой были построены все последующие уравнения для анализа влияния размера малой фазы на ее характеристики: Гиббса–Томсона, Кельвина, Оствальда–Френдлиха [17, 18]. Термодинамика Гиббса приводит к существованию метастабильных капель, и их размер является термодинамическим параметром.

Для обсуждения свойств малых систем рано стали привлекаться и атомистические представления о различиях в числах связей для атомов внутри малой системы и на ее поверхности [19–21]. Одним из первых обзоров по данной теме является работа [22]. В этих работах обсуждение характеристик малых тел подразумевает реализацию равновесного состояния внутри рассматриваемых тел и их равновесную связь с окружающей средой, как в термодинамике Гиббса.

Свою термодинамику малых систем предложил Хилл [23–25], в которой дал промежуточный вариант построений между классической и статистической термодинамикой. Он также рассмотрел задачу плавления малых тел [24], как следствие из анализа модифицированного уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Модификация данного уравнения происходит за счет учета влияния размера малой системы на ее внутреннее состояние. То есть размер малой системы также является термодинамическим параметром. Эта точка зрения продолжает использоваться при рассмотрении малых систем до настоящего времени (см. например, работу [26]).

В работах [27–29] было показано, что строгая статистическая термодинамика привела к обнаружению равновесных капель, которые обладают внутренними свойствами малых фаз, совпадающими со свойствами сосуществующих с ними макрофаз. То есть внутреннее давление и химический потенциал в жидкой капле совпадает с давлением и химическим потенциалом окружающего пара. В этих условиях варьирование радиуса капли не меняет фазовые состояния сосуществующих пара и жидкости, поэтому размер малой подсистемы не может быть термодинамическим параметром всей системы, так как в этом случае для малых систем сохраняется правило фаз, сформулированное Гиббсом для макросистем [16]. Равновесные капли невозможны в термодинамике Гиббса.

Чтобы разобраться с данным противоречием напомним молекулярный подход к сферическим каплям (раздел 2), и его следствия по отношению к размеру малой системы как термодинамического параметра для равновесных (раздел 3) и метастабильных (раздел 4) капель. После этого обсудим, что означает термодинамика Хилла (раздел 5), и какие существуют возможности для интерпретации экспериментальных данных по плавлению микрокристаллов (раздел 6).

2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ МАЛЫХ ТЕЛ

Расчеты статистических распределений частиц в модели решеточного газа (МРГ) известны с середины тридцатых годов прошлого столетия [30–32]. В рамках данной теории были получены наиболее более точные результаты по фазовым переходам [33–37]. На основе МРГ активно исследовались объемные и поверхностные свойства смесей разной природы, обеспечивая равнозначное их описание условия расслаивания и величины поверхностного натяжения (ПН) для плоской границы раздела фаз [38–44]. МРГ была первым молекулярным подходом к теории поверхностных явлений, который был применен как для простых газов и жидкостей, а также для металлов и сплавов [43, 44]. В работе [45] был сформирован переход от плоской границы раздела фаз к сферической капле.

Объем системы разбивается на отдельные элементарные ячейки или узлы объема $v_0 = \gamma_s \lambda^3$. Ячейки объединим в монослои ширины λ . Все размеры в системе (радиус капли, ширину переходной области и т.д.) будем измерять в единицах λ . Узлам, расположенным в одном монослое q , присваивается тип q . Узел типа q характеризуется числами своих ближайших соседей z_{qp} , $1 \leq q, p \leq \kappa$, находящихся как в том же самом монослое $p = q$, так и в соседних монослоях $p = q \pm 1$, для любого

узла в монослое q ; κ – число монослоев в плоской переходной области между паром и жидкостью,

$$\sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} = z,$$

где z – координационное число решетки. Для объемного слоя число ячеек во всех монослоях одинаково и числа $z_{q,p}$ постоянны: $z_{q,q-1} = z_{q,q+1} \equiv z_1$, $z_{q,q} = z - 2z_1$.

Переход на искривленную границу связан с использованием соседних связей $z_{qp}(R)$ через аналогичные числа для плоской решетки $z_{qq\pm 1}$ в виде: $z_{qq-1}(R) = z_{qq\pm 1}(1 - \alpha/R)$, $z_{qq+1}(R) = z_{qq\pm 1}[1 + (2 - \alpha)/R + (1 - \alpha)/R^2]$, $z_{qq}(R) = z_{qq} - 2z_{qq\pm 1}(1 - \alpha)(1 + 1/(2R))/R$, где α является параметром теории. Случай $\alpha = 1$ отвечает термодинамическим построениям [16]. Величина α может быть построена независимым образом с помощью более точной молекулярной модели [46]. При $R \rightarrow \infty$ числа $z_{qp}(R)$ переходят в выражения для плоской границы раздела [38–44]. Диапазон размеров капли может варьироваться от молекулярных ассоциатов до макрокапель, т.е. до размера новых фаз.

Уравнения на локальное заполнение θ_q узлов монослоя q переходной области между паром и жидкостью в сферической капле при учете эффектов прямых корреляций ближайших взаимодействующих молекул в квазихимическом приближении, выражаются как [45–47]

$$\exp(\beta\mu_q) = \frac{\theta_q}{1 - \theta_q} \prod_p (S_{qp})^{z_{qp}(R)},$$

$$S_{qp} = 1 + t_{qp}x, \quad x = \exp(-\beta\varepsilon) - 1, \\ t_{ig} = 2\theta_g/(\delta_{ig} + b_{ig}), \quad \delta_{ig} = 1 + x_{ig}(1 - \theta_f - \theta_g), \quad (1)$$

$$b_{ig} = (\delta_{ig}^2 + 4x_{ig}\theta_f\theta_g)^{1/2},$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура; $\mu_q = \beta^{-1} \ln(a_q P_q)$ – локальный химический потенциал молекул в слое q , который связан с профилем плотности $\{\theta_q\}$, $a_q = \beta F_q/F_0$; F_q , F_0 – статсуммы молекул в узле типа q решеточной системы и в паре, $1 \leq q \leq \kappa$, κ – ширина переходной области, ε – параметр латерального взаимодействия ближайших молекул; $z_{qp}(R)$ – число связей между соседними молекулами в искривленных сферических слоях q (радиуса R) и $p = q, q \pm 1, 1 \leq$

$$\leq q, p \leq \kappa; t_{qp} = \theta_{qp}^{AA}/\theta_q - \text{условная вероятность нахождения молекулы в ячейке слоя } p \text{ рядом с ячейкой слоя } q \\ \sum_{i=A}^V \theta_{qp}^{ij} = \theta_p^j, \quad \sum_{j=A}^V \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i, \quad \sum_{i=A}^V \theta_q^i = 1. \quad (2)$$

С учетом нормировок (2) на функции θ_q^i и θ_{qp}^{ij} ($i, j = A$ и V) система уравнений (1), (2) является замкнутой. Для заданной температуры T по правилу Максвелла [30–32] в объемной фазе определяем равновесное давление P_0 и числовые плотности сосуществующих фаз $\theta^{(L)}$ и $\theta^{(V)}$, жидкой и паровой, соответственно. В число κ включаются монослои от каждой из сосуществующих фаз: индекс $q = 1$ отвечает плотной фазе ($\theta_1 = \theta^{(L)}$), а индекс $q = \kappa$ отвечает паровой фазе ($\theta_\kappa = \theta^{(V)}$). Система уравнений (1) относительно локальных плотностей θ_q имеет размерность равную числу слоев ($\kappa - 2$) переходной области между паром и жидкостью. Она решается итерационным методом Ньютона при заданных значениях плотности пара (θ_p) для $q = 1$ и жидкости (θ_p) для $q = \kappa$.

Уравнения (1) отражают химическое равновесие во всех локальных областях системы (сосуществующих фазах и в монослоях переходной области между ними), что соответствует по временам релаксации процессов переноса импульса и массы приоритету переноса химического потенциала над переносом импульса [27].

В зависимости от задания внутреннего давления и химического потенциала в капле будем иметь равновесные капли, если

$$P_1 = P_\kappa \quad \text{и} \quad \mu_1 = \mu_\kappa, \quad (3)$$

или метастабильные капли, если давления

$$P_1 \neq P_\kappa \quad \text{и} \quad \mu_1 \neq \mu_\kappa, \quad (4)$$

когда давления внутри капли и в окружающем паре связаны уравнением Лапласа

$$P_1 = P_\kappa + 2\sigma/R. \quad (5)$$

То есть система уравнений (1) и (2) имеет разные концентрационные профили $\{\theta_q\}_{q=1}^{q=\kappa}$ в зависимости от граничных условий (3)–(5). Зная эти решения $\{\theta_q\}_{q=1}^{q=\kappa}$, находится величина ПН.

Для обсуждения вопроса о природе размера капли достаточно ограничиться простейшим выражением для ПН σ , выраженным через концентрационные профили переходной области пар – жидкость [27, 47]:

$$\sigma = \frac{1}{F_{\rho_e}} \left(\sum_{1 \leq q \leq \rho_e} F_q (M_q^V - \mu_1^V) + \sum_{\rho_e < q \leq \kappa} F_q (M_q^V - \mu_\kappa^V) \right), \quad (6)$$

$$M_q^V = -\beta^{-1} \left\{ \ln \theta_q^V + \frac{1}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \ln [\theta_{qp}^{VV} / (\theta_q^V)^2] \right\}.$$

В формуле (6) используется *средняя* величина давления M_q^V в неоднородной системе выражена через химический потенциал вакансий. В сосуществующих фазах $q = 1$ и $q = \kappa$ величина $\mu_{1,\kappa}^V$

получается из формулы для M_q^V , при $\theta_p = \theta_q$, величина $z_{qp}(R)$ определена выше, а доля узлов F_q в монослое с номером q зависит от радиуса капли как $(R + q - 1)$, номер слоя ρ_e определяет положение эквимолекулярной поверхности. При $q \leq \rho_e$ слои характеризуются повышенной плотностью, при $q > \rho_e$ – слои с пониженной плотностью.

Радиус ρ_e эквимолекулярной поверхности для равновесных капель определяется обычным образом

$$\sum_{q=1}^{\rho_e} F_q(R)(\theta_q - \theta_1) + \sum_{q=\rho_e+1}^{\kappa} F_q(R)(\theta_q - \theta_\kappa) = 0, \quad (7)$$

где индекс $q = 1$ относится к капле, индекс $q = \kappa$ относится к пару. Эта поверхность является разделяющей поверхностью, которая разделяет промежуточную область на две подобласти, относящиеся к жидкости и пару соответственно.

Анализ размерной зависимости $\sigma(R)$ в рамках молекулярной теории позволяет дать ответы на все вопросы по свойствам малых тел. Такая детальная информация отсутствует в любом варианте термодинамики.

3. СЛЕДСТВИЯ ИЗ СУЩЕСТВОВАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ КАПЕЛЬ

Проведенный анализ размерной зависимости $\sigma(R)$ [27–29, 45–47] показал сохранение для малых систем: 1) свойств объемных фаз при изменении радиуса капли, 2) правила фаз для искривленных границ (как для макросистем), 3) уравнения Клапейрона–Клаузиуса.

1) *Сохранение свойств объемных фаз.* Первая постановка (3) задачи о нахождении концентрационного профиля капли (1) полностью тождественна постановке задачи как для плоской границы: граничными условиями являются плотности сосуществующих объемных фаз жидкости и пара. То есть для капли любого радиуса граничными условиями являются условия механического и химического равновесия *объемных фаз*. Для нахождения профиля требуется решение системы, состоящей из $(\kappa - 2)$ уравнений, $1 < q_e < \kappa$. Решение показало [27], что такой профиль существует, и он удовлетворяет естественному требованию: при $R_e \rightarrow \infty$ он переходит в профиль плоской границы раздела фаз. Соответственно, и ПН $\sigma_{\text{eq}}(R/T)$ капли переходит в ПН плоской макроскопической границы. Такое решение полностью соответствует теории Янга–Ли, так как в нем отсутствует какая-либо информация о состояниях системы вне кривой бинаоды. Равновесные капли являются предельным случаем обычного расслаивания макроскопических сосуществующих жидких и паровых фаз, когда доля

новой жидкой фазы мала. Они являются промежуточным состоянием вещества при переходе от молекулярных ассоциатов через капли разного размера к макроскопическим фазам, по мере увеличения их размера, при одинаковых фиксированных внешних условиях T, P . Природа межмолекулярного потенциала, действующая в системе молекулярных ассоциатов, предполагает отсутствие насыщения, что означает отсутствие предела для степени ассоциации [1], отсюда следует, что физическая основа для смены понятий ассоциатов и капель, по сути дела, отсутствует. Тем не менее, понятия ассоциаты и капли имеют четкие различия, связанные с термодинамическим поведением указанных объектов.

Ассоциаты и/или кластеры представляют собой молекулярные образования, размер которых недостаточно велик, чтобы данному образованию можно было приписать существование ПН в термодинамическом смысле данного понятия. Тогда как понятие капли относится к такому образованию, для которого строго определено понятие ПН. Для любого типа капель термодинамический критерий на исчезновение фазы при любой температуре выражается как $\sigma(R) = 0$ — он автоматически означает исчезновение поверхностного вклада в любом термодинамическом потенциале.

Разделение понятий кластера и капель на основе свойств величины ПН малого тела позволяет однозначно сформулировать принципиальное различие между ними, состоящее в том, что у кластеров отсутствуют внутренние области с некоторой (пусть небольшой) однородной по свойствам областью, как в объемной фазе (именно наличие такой области является определением “фазы”). Тогда как у капель такая область, как признак фазы, существует, и ПН положительно. Отсюда непосредственно следует критерий на минимальный размер капли R_0 , как минимального размера фазы, равенство нулю поверхностного натяжения $\sigma(R_0) = 0$.

Кластеру всегда отвечают значения $\sigma < 0$. Расчет σ должен быть выполнен как для избыточной величины свободной энергии внутри переходной области между фазами. Поэтому описание собственных свойств кластеров относится к термодинамике смесей молекул, а не к термодинамике фазовых превращений, так как для отдельных компонентов смеси нет смысла вводить понятие ПН. В этом случае для характеристики состояния кластера используют *косвенные* признаки — внутреннюю структуру, временную стабильность состояний, энергетические характеристики и т.д., которые имеют конкретный условный, а не термодинамический, смысл.

Критерий $\sigma > 0$ фиксирует фазовое состояние малого тела: капли или микрокристалла (когда речь идет о достаточно низких температурах), ес-

ли следовать общности термодинамических построений для любых конденсированных фаз. Наличие некоторой однородной области фазы внутри капли означает, что в состоянии равновесия в самой капле обязательно реализуются три типа равенств по температуре, давлению и химическому потенциалу. Последнее равенство означает отсутствие диффузионных торможений внутри капли. Молекулы внутри капли и в переходной области имеют разное среднее число соседей и, как следствие, разную среднюю энергию, энтропию и т.д. Однако в состоянии полного термодинамического равновесия внутренние и внешние молекулы также должны быть связаны между собой условием химического равновесия, которое гарантирует отсутствие направленных перемещений молекул между центром капли и ее наружными областями.

Таким образом, в термодинамическом отношении понятия кластеры и капли кардинально отличаются и их нельзя смешивать. Здесь мы оперируем дискретно-молекулярным описанием капель в статистической термодинамике, а не в рамках описания капли в классической термодинамике, в которой граница раздела фаз задается математической поверхностью (что исключает возможность расчета ПН и определения его знака).

2) *Правило фаз для малых систем.* Расчет равновесных капель реализуется при сохранении свойств объемных фаз для любых радиусах капли. Это сохранение свойств объемных фаз означает, что в правиле фаз Гиббса $n \leq k + r$ (k — число компонентов, n — число фаз) в отсутствие внешних полей величина $r = 2$ отвечает T и P при любой кривизне границы раздела фаз.

В ряде публикаций в качестве третьей $r = 3$ переменной выступает площадь поверхности раздела (см. [18, 48, 49] и даже в комментариях к [16] на стр. 506). Такое утверждение является ошибочным из-за смешения математической формы записи поверхностных термодинамических потенциалов и их физического смысла. Любая раздела граница фаз является “неавтономной фазой”: ее влияние распространяется только на некоторую приповерхностную область, и не влияет на внутренние свойства фаз, в отличие от внешних полей, действующих на все молекулы внутри заданного объема. Поэтому свойства неавтономных фаз не могут быть параметрами состояния системы, т.к. они обязательно функционально зависят от параметров состояния объемных сосуществующих фаз и должны подчиняться тем же самым условиям термического, механического и химического равновесия в каждой точке переходной области, как и сами сосуществующие фазы. В итоге, как для плоской, так и для искривленной границы любой кривизны равновесной фазы, правило фаз Гиббса не меняется.

3) Уравнение Клапейрона–Клаузиуса для малых систем. Из сохранения правила фаз для малых систем также следует сохранение для них уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Традиционно это уравнение используют для описания температурной зависимости давления насыщенного пара в двухфазной системе. Уравнение выводится для объемной фазы [50] из условия химического равновесия $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$, которое неявно определяет уравнение кривой равновесия $P(T)$. Дифференцируя выражение $\mu(P, T)$ по T и P в двух фазах, как $d\mu_{1,2}(P, T) = [\partial\mu_{1,2}(P, T)/\partial P]dP + [\partial\mu_{1,2}(P, T)/\partial T]dT$, получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\partial\mu_2/\partial T_P - \partial\mu_1/\partial T_P}{\partial\mu_1/\partial P_T - \partial\mu_2/\partial P_T} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}, \quad (8)$$

так как по уравнению Гиббса–Дюгема $d\mu = -sdT + v dP$, и здесь величины $s = -\partial\mu/\partial T_P$ и $v = \partial\mu/\partial P_T$ отнесены на одну молекулу. Вводя $\lambda = T(s_2 - s_1)$ – теплоту фазового перехода, $\Delta v = v_2 - v_1$ – изменение объем при фазовом переходе 1-го рода, перепишем (8) как $dP/dT = \lambda/(T\Delta v)$. Таким образом, уравнение Клапейрона–Клаузиуса связывает теплоту фазового перехода первого рода, изменение удельного объема и наклон кривой в точке равновесия в точке перехода. На практике оно используется для определения изменения температуры фазового перехода с изменением давления.

Для малых систем химическое равновесие $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ реализуется независимо от радиуса равновесной капли R или теплота фазового перехода также оказывается независимой от радиуса R . Или радиус капли не является термодинамическим параметром всей системы. С изменением радиуса меняется величина ПН, относящаяся к переходной области границы раздела фаз, при условии, что вся система подчиняется фиксированной величине химического потенциала. При радиусе малой системы $R < R_0$ исчезает сама малая система как фаза и уравнение Клапейрона–Клаузиуса теряет смысл. (В последнем случае расчет величины dP/dT для смеси ассоциатов возможен на основе уравнения состояния неидеального газа.)

4. СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КАПЕЛЬ

Подробные сведения о метастабильных каплях приведены в [27]. Здесь обсуждается только вопрос о роли их размера.

1) Метастабильные капли в теории – это уравнения (1), (2), (4), (5) – подобны равновесным каплям (1)–(3). Молекулярная теория дает для них аналогичную зависимость ПН $\sigma_{\text{met}}(R)$ от размера капли R . Как и для равновесных капель, ве-

личина R относится к внутренней однородной области капли (к ней добавляется переходная область шириной k от жидкой фазы до однородного пара). По мере увеличения размера $\sigma_{\text{met}}(R) \rightarrow \sigma_{\text{bulk}}(R)$, как и для равновесных капель. При уменьшении размера величина $\sigma_{\text{met}}(R_0)$ обращается в ноль при том же значении $R = R_0$, как и для равновесных капель. То есть признак появления фазы в молекулярной теории является общим для равновесных и неравновесных капель.

2) Отличие между равновесными и метастабильными каплями в теории меньше, чем различия между метастабильными каплями в теории и в термодинамике [16]. В термодинамике [16] для метастабильных капель вводятся условия $P_{\kappa} \neq P_1$, $\mu_{\kappa} = \mu_1$, которые оказываются несовместными с системой уравнений (1) и (2) в молекулярной теории, так как противоречат уравнениям состояния, связывающим μ_1 с P_1 и μ_{κ} с P_{κ} внутри каждой из сосуществующих фаз. Фиксация величины химического потенциала $\mu_q = \mu_1 = \mu_{\kappa} = \text{const}$ в уравнениях для слоев q переходной области автоматически определяет по уравнению состояния при данном T значение давления внутри капли (P_1), если задано давление в паровой фазе P_{κ} при любом R . Подключение к системе уравнений (1) и (2) в этих условиях уравнения Лапласа (5) приводит к избыточным связям.

3) Максимальное количественное отличие между метастабильными каплями в теории и в термодинамике состоит в том, что в термодинамике при уменьшении размера R давление уходит к нефизическим величинам в бесконечность (5), тогда как теория приводит к ограниченности величины давления как функции $P(R)$.

4) Наконец, наибольшее различие по физическому смыслу между метастабильными каплями в теории и в термодинамике заключается в том, что метастабильные капли в термодинамике противоречат теории Янга–Ли, тогда как метастабильные капли в теории согласуются с ней. Это происходит из-за того, что изменение давления внутри капли, вносимое уравнением Лапласа (5), вызывает изменение величины химического потенциала (4), так как существование в теории локальных уравнений состояния для любой локальной области системы (будь то внутренняя область капли или узлы переходной области) однозначно связывают между собой локальные значения давления и химического потенциала. В термодинамике уравнение состояния отсутствует, и это приводит к использованию в ней параметров системы, находящихся внутри бинодали – что противоречит теории Янга–Ли.

Тем не менее, сам факт использования уравнения Лапласа в обеих метастабильных каплях однозначно вызывает изменение внутренних свойств

малой фазы, или оба типа метастабильных капель одинаково влияют на состояние малой фазы, поэтому размер капли является термодинамическим параметром.

В качестве примера выпишем, как меняется уравнение Клапейрона–Клаузиуса для метастабильных капель, стартуя также из условия химического равновесия $\mu_1(P, T, R) = \mu_2(P, T, R)$, где дополнительно введен символ радиуса R малой системы. Дифференцируя химический потенциал по трем независимым параметрам, перепишем их равенство как

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_1}{\partial P|_{T,R}} dP + \frac{\partial \mu_1}{\partial T|_{P,R}} dT + \frac{\partial \mu_1}{\partial R|_{T,P}} dR = \\ = \frac{\partial \mu_2}{\partial P|_{T,R}} dP + \frac{\partial \mu_2}{\partial T|_{P,R}} dT + \frac{\partial \mu_2}{\partial R|_{T,P}} dR, \end{aligned} \quad (9)$$

что, соответственно, дает три связи при условии фиксации переменных: $R = \text{const}$, $T = \text{const}$, $P = \text{const}$:

$$\frac{dP}{dT|_R} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T|_{P,R}} - \frac{\partial \mu_1}{\partial T|_{P,R}} \right)}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P|_{T,R}} - \frac{\partial \mu_2}{\partial P|_{T,R}} \right)} = \frac{s_2(R) - s_1(R)}{v_2(R) - v_1(R)}, \quad (10)$$

где в явном виде введен размер малой системы R , так как $d\mu(R) = -s(R)dT(R) + v(R)dP(R)$, а величины $s(R) = -\partial\mu(R)/\partial T(R)|_P$ и $v(R) = \partial\mu(R)/\partial P(R)|_T$ отнесены на одну молекулу в объеме радиуса R . Уравнение (10) заменяет уравнение (8) для макросистемы. В дополнение к этому уравнению нужны дополнительные связи между размером фазы и текущими значениями давления и температуры

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dP|_T} &= [v_1(R) - v_2(R)]/(\Delta\mu/\Delta R), \\ \frac{dR}{dT|_P} &= [s_2(R) - s_1(R)]/(\Delta\mu/\Delta R). \end{aligned} \quad (11)$$

Знаменатель в выражениях (11) $\Delta\mu/\Delta R = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial R|_{T,P}} - \frac{\partial \mu_1}{\partial R|_{T,P}} \right)$ отражает различие в размерных зависимостях химпотенциала сосуществующих фаз. Вводя теплоту фазового перехода для малой системы $\lambda(R) = T(R)(s_2(R) - s_1(R))$, и изменение объема при фазовом переходе 1-го рода в малой системе $\Delta v(R) = v_2(R) - v_1(R)$, перепишем (10) как $dP(R)/dT(R) = \lambda(R)/(T(R)\Delta v(R))$. Выписанные выражения отличаются от аналогичного уравнения Клапейрона–Клаузиуса для равновесных капель (8), так как появляются выражения на барическую и температурную зависимость размера малой фазы. Для описания их влияния требуется их совместное решение.

Напомним, что в работах [27, 51] показано: уравнение Лапласа появляется в системе только при исключении химического равновесия. Оно отражает механическое равновесие, которое является только первым этапом установления полного фазового равновесия. Эти частные равновесия разнесены по времени и для корректного анализа реализации фазового равновесия Гиббса необходимо учитывать соотношения времен релаксаций при переносе импульса и массы, измеряемые экспериментально [27, 52, 53]. Поэтому именно в использовании уравнения Лапласа заключено главное противоречие при рассмотрении размера малой фазы в равновесных или неравновесных условиях. Это уравнение также используется во всех уравнениях для малых систем в термодинамике: в так называемом уравнении Гиббса–Томсона для изобарных процессов, в уравнении Кельвина для изотермических процессов и в уравнении Оствальда–Френдлиха для степени пересыщения в растворах. Все они в одинаковой мере оказываются некорректными в отношении трактовки размера малой системы, как термодинамического параметра.

Более того, из этого уравнения раздела 2 также следует, что применение любого молекулярного метода описания малых систем (теории капиллярности, функционала плотности, стохастических методов Монте-Карло и молекулярной динамики, см. [27, 38]), содержащего явное использование уравнения Лапласа или неявное в виде приоритета давления над химическим потенциалом, всегда будет приводить к тому, что размер малой системы будет термодинамическим параметром.

5. ПОДХОД ХИЛЛА К МАЛЫМ СИСТЕМАМ

1. *Исходные положения* [23–25]. В подходе Хилла за основу берется следующее выражение для свободной энергии Гиббса

$$G = Ng(P, T) + a(P, T)N^{2/3} + b(T) \ln N + c(P, T), \quad (12)$$

где первый объемный вклад $g(P, T)$ зависит от температуры и давления, второй вклад отражает вклад поверхности $N^{2/3}$ системы, здесь N – число частиц в системе. Два последних члена в (12) отвечают вращению малой системы как целого (например, коллоидной частицы).

Для макроскопической системы $G = Ng$, и $\mu = G/N = \partial G/\partial N_{P,T} = g$, а также $-S = \partial G/\partial T_{P,N} = N\partial g/\partial T_P$, $\partial\mu/\partial T_P = -S/N$, где $S = Ns$.

Так как для малой системы макроскопическая термодинамика больше не применима, и выписанные уравнения для химпотенциала μ и энтропии $S = Ns$ больше не являются правильными, то предлагается путь обобщения термодинамики на

малые системы через введение нового типа химического потенциала, представляющего собой *среднее значение* $\hat{\mu} = G/N$ термодинамического потенциала Гиббса (12). За символом μ остается прежний смысл частной производной по числу частиц в макросистеме. Выражение (12) состоит из трех типов вкладов: объемного, поверхностного и вклада от всей системы в целом. Оба химических потенциала имеют разные производные: $\partial\hat{\mu}/\partial N_{|P,T} = \frac{\partial G/\partial N - G}{N^2} = \frac{\mu - \hat{\mu}}{N}$ и $\partial\mu/\partial N =$

$$= \partial^2 G/\partial N^2_{|P,T}, \quad \frac{\partial\hat{\mu}}{\partial T_{|N,P}} = \frac{-S}{N} \quad \text{и} \quad \frac{\partial\mu}{\partial T_{|N,P}} = -\frac{\partial S}{\partial N_{|P,T}},$$

но в пределе макросистем оба определения химического потенциала совпадают. Таким образом, введение среднего потенциала Гиббса $\hat{\mu}$, приходящегося на одну частицу малой системы стало ключевым моментом подхода Хилла. Дальнейшая работа проводится новым химическим потенциалом $\hat{\mu}$, который по своему построению (12) автоматически включает в себя вклад поверхности малой системы. Раньше вклад поверхности присутствовал в макроскопической термодинамике только как граница раздела макрофаз.

Общее число частиц малой системы (это число мономеров/молекул/атомов в зависимости от типа задачи) равно N . Система имеет на границе число частиц $N^{2/3}$, что отражает ее монослойную природу. Именно в этом включении поверхности заключается возможность обсуждения малых систем. Данная формулировка фактически выделяет малую систему, ничего не формулируя про окружающую ее среду.

2. *Уравнение Клапейрона–Клаузиуса.* Среди разных примеров малых систем, обсуждаемых в [24], важную роль играют системы, находящиеся в инертном растворителе. Именно такая система рассмотрена при переходе от макроскопического уравнения Клапейрона–Клаузиуса на малые системы [24]. Используя введенный потенциал Гиббса (12), рассмотрим, следуя Хиллу, влияние отличий для малых систем от макроскопических. В тексте ниже использованы введенные выше символы 1 и 2 для сосуществующих фаз вместо символов А и В у Хилла, приближенно рассматривавшего фазовое равновесие по аналогии с химическим равновесием между двумя модельными состояниями системы. (Такая же термодинамическая аналогия использована для макросистем при анализе смещений химических и фазовых равновесий [49, 53].)

Теперь основное построение выполняется в предположении равенства новых химических потенциалов для малых систем $\hat{\mu}_1 = \hat{\mu}_2$. В этом случае

$$\begin{aligned} -s_1 dT + v_1 dP + \frac{\mu_1 - \hat{\mu}_1}{N} dN &= \\ = -s_2 dT + v_2 dP + \frac{\mu_2 - \hat{\mu}_2}{N} dN, \end{aligned} \quad (13)$$

где $s_1 = S_1/N$, и т.д., величины, отнесенные к одной молекуле в соответствующей фазе.

Из соотношения (13) при фиксации трех независимых переменных (T, P, N) появляются выражения

$$\frac{\partial P}{\partial T_{|N}} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad \frac{\partial T}{\partial N_{|P}} = \frac{\Delta \mu}{N \Delta s}, \quad \frac{\partial P}{\partial N_{|T}} = -\frac{\Delta \mu}{N \Delta v}, \quad (14)$$

где Δ означает использование разности величин, отнесенных к сосуществующим фазам, как и для макросистем, но с тем отличием, что здесь речь идет о двух метастабильных состояниях. Первое уравнение в (14) есть аналог уравнения Клапейрона–Клаузиуса для малых значений числа частиц N , а два новых уравнения (второе и третье), которых нет в макросистеме, описывают взаимосвязь числа N с изменением температуры при фиксированном давлении, и числа N с изменением давления при фиксированной температуре (уравнения аналогичные (11)).

Обсуждаемый равновесный процесс реализуется в закрытой системе при постоянных значениях давления и температуры. В результате, обратимая теплота перехода равная $Q = \Delta H - T \Delta S$ относится к переходу между двумя *метастабильными* состояниями системы при условии отсутствия вклада от окружающей среды (или растворителя).

Далее обсуждается приложение построенных уравнений к плавлению кристаллов. В первом приближении (при учете только первой поправки к поверхностным вкладам по отношению к макросистеме с P_∞ и без учета движения малой системы как целого)

$$\Delta \mu = \mu_{\text{liq}} - \mu_{\text{sol}} = \Delta g(P_\infty, T) + 2N^{-1/3} \Delta a(P_\infty, T)/3.$$

Здесь полагается, что данная температура T относится к равновесию двух метастабильных состояний, отвечающих условию $\hat{\mu}_1 = \hat{\mu}_2$ при фиксированных значениях P_∞ и N , т.е. $\Delta \hat{\mu} = 0$, что дает $\Delta \mu = -N^{-1/3} \Delta a(P_\infty, T)/3$. Разлагая температуру в ряд по степени отклонения от температуры фазового перехода для макросистемы T_∞ , получаем в первом приближении уравнение на связь температуры фазового перехода и числа частиц малой системы $\partial T/\partial N_{|P_\infty} = -N^{-4/3} \Delta a(P_\infty, T)/(3 \Delta s_\infty)$, где $\Delta s_\infty = -d \Delta g(P, T)/dT_\infty$ относится к удельной энтропии макроскопической системы. Интегрируя это выражение, находим искомую связь

$$T = T_\infty + N^{-1/3} \Delta a(P_\infty, T_\infty)/\Delta s_\infty. \quad (15)$$

Аналогичными построениями было получено выражение на изменение давления как функции числа частиц малой системы при постоянном значении температуры T_∞

$$P = P_\infty - N^{-1/3} \Delta a(P_\infty, T_\infty) / \Delta v_\infty. \quad (16)$$

Из выражения (12) следует, что величина a пропорциональна ПН σ . Для сферической малой системы Хилл получил, что $a = \sigma(6\pi^{1/2}v)^{2/3}$, и $\Delta a = = 6^{2/3}\pi^{1/3}\Delta(\sigma v^{2/3})$ [24]. Эти выражения позволяют строить корреляции по экспериментальным данным.

3. *Анализ построений Хилла.* Подход Хилла представляет собой промежуточный вариант между классической и статистической термодинамикой. В основе термодинамики Хилла находится допущение о существенном вкладе поверхности, которая влияет на значение потенциала Гиббса, рассматриваемой малой системы. Выражение (12) является схематическим — оно пригодное для термодинамики, в которой часто подразумевают использование монослойных границ, но не для статфизики. Оно связано с переносом на малые системы уравнения, отражающего поверхностные вклады, как для макросистем, тогда как последние два слагаемых относятся к реальным малым частицам, обладающим своими степенями свободы как целое. Такая структура выражения не является корректной (ее следовало бы разделить на две части — отдельно вклад поверхности и отдельно вклад одной целой частицы зависимости от сути задачи). Ниже остановимся на более важном для нас поверхностном вкладе.

Уменьшение размера вещества увеличивает долю поверхностных частиц по сравнению с их общим количеством. Учет поверхностных вкладов необходим, когда площадь поверхности A настолько развита, что вклад поверхности в термодинамические потенциалы становятся соизмеримым с вкладом объемных фаз (либо граница становится объектом термодинамического анализа). Для объемной фазы потенциал Гиббса G записывается как $G = \sum_i \mu_i m_i = U - TS + PV$; для плоской границы этот потенциал имеет вид $G = = \sum_i \mu_i m_i = U - TS + PV - \sigma A$ (для искривленной границы сферической капли $G = \sum_i \mu_i m_i = U - TS + P^\alpha V_\alpha + P^\beta V_\beta - \sigma A$) [18, 38], где использованы обычные обозначения для внутренней энергии U , энтропии S , температуры T , давления P , объема V , μ_i и m_i — химический потенциал и масса компонента i , σ — ПН. В данной записи потенциала Гиббса G существенное значение имеет понятие неавтономности границы раздела фаз: наличие границы, свойства которой формально записываются как и свойства объемных фаз, не влияет

на свойства объемных фаз. Этот принципиальный факт определяет условия появления уравнений фазового равновесия для объемных фаз и введения величины ПН [16].

Способ введения химического потенциала $\hat{\mu}$ через выражение (11) приводит к тому, что малая система становится неоднородной — она состоит из двух типов вкладов (свойства поверхности естественно отличаются от свойства внутренней части).

С этим также связан вопрос о границе малой системы (число N относится к числу мелких частиц внутри малой системы), а граница, окруженная инертным растворителем, состоит из $N^{2/3}$ мелких частиц, представленных монослоем. Такой вариант является промежуточным по отношению к математической поверхности Гиббса и к многослойным молекулярным моделям. Отсутствие информации в (12) об окружении малой системы приводит к необходимости рассматривать изолированные малые системы, что несовместно с понятием фазового равновесия Гиббса [16].

Для равновесного состояния малого тела следует выделять две ситуации. Есть равновесие молекул в центре капли и молекул в паре (это фазовое равновесие Гиббса). Если нет фазового равновесия центра с паром, то малое тело изолировано. Тогда важен вопрос: есть ли химическое равновесие внутри самой малой фазы или нет. Если равновесие внутри малой фазы есть, то можно ввести средний химпотенциал, зависящий от ее размера и структуры. Если — нет, то нельзя говорить о термодинамических характеристиках, как об однозначно определенных. Они зависят от конкретного пути перехода от начального состояния капли к конечному. В частности, надо априори определить, что такое расплавленное состояние нанокристалла. В отсутствие равенства химического потенциала внутри малой фазы и в ее окружении речь может идти только об оценке термической стабильности кристалла при изменении температуры ($N = \text{const}$).

Введение $\hat{\mu} = G/N$ означает влияние границы на внутреннее состояние фазы малого тела. Данное влияние означает нарушение понятия неавтономности границы по отношению к ее внутреннему состоянию. Такая форма записи возможна в отсутствие обмена частицами между каплей и окружающей фазой. Она означает независимость (автономность) границы от состояния окружающей среды, но с внутренней областью малого тела граница может быть равновесна. Это позволило ввести понятие среднего значения химического потенциала малого тела.

Введение автономной границы означает нарушение теории конденсации Янга—Ли, так как используются параметры состояния системы внутри кривой бинодали. Допуская операции с мета-

стабильными состояниями, как с равновесными, оправдание Хилла заключается в том, что все существующие подходы статфизики ориентированы на макросистемы, а он делает переход к малым системам с метастабильными состояниями, которые он ассоциировал с размытыми фазовыми переходами [23]. Однако размытые фазовые переходы по своей сути отражают недостаточность временного интервала для реализации полного фазового перехода или они есть результат формирования ассоциатов, не способных к формированию малых фаз.

Другой недостаток подхода Хилла является традиционным для термодинамики: величина ПН в уравнении (12) вводится независимой от размера малой фазы (функция $a(P, T)$ не зависит от N), поэтому формально выражение (12) относится к макроскопической (плоской) границе.

Таким образом, подход Хилла показал, что помимо прямого использования уравнения Лапласа, метастабильные состояния можно получить, изолируя объем малой системы и включая ее поверхностный вклад в химический потенциал частиц системы (с нарушением понятия неавтономности границы раздела фаз).

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ вопроса о том, является ли размер малой фазы ее термодинамическим параметром, свелся к вопросу, при каких ситуациях рассматриваемая система является метастабильной. Если реализуется полное фазовое равновесие, то радиус капли не может быть ее термодинамическим параметром, так как варьирование радиуса влияет на изменение величины ПН, оставляя свойства внутри фаз неизменными. Если полного фазового равновесия нет, то система является неравновесной и для ее описания естественно требуется большее число параметров, чем для равновесной. В этом отношении появление дополнительной зависимости состояния системы от размера капли не является чем-то неординарным. Вопрос, однако, в том, что трактовка такой зависимости от размера капли, как правило, присутствует в ситуациях, когда используются равновесные трактовки и уравнения на равновесные распределения компонентов изучаемых систем. В этом действительно есть принципиальная проблема, так как по сути дела некорректно используются равновесные трактовки.

Напомним, что полное фазовое равновесие по Гиббсу состоит из трех частных равновесий: механического, термического и химического, описывающих отсутствие потоков импульса, энергии и массы [16, 27, 53]. Каждое из указанных частных равновесий имеет свой характерный масштаб времени релаксации в своем предельном значе-

нию: $\tau_{\text{imp}}, \tau_{\text{ener}}, \tau_{\text{mass}}$. Все существующие экспериментальные данные указывают на следующие их соотношения $\tau_{\text{imp}} \leq \tau_{\text{ener}} \leq \tau_{\text{mass}}$ для газа, и которые для плотных фаз переходят в соотношения $\tau_{\text{imp}} \ll \tau_{\text{ener}} \ll \tau_{\text{mass}}$.

Присутствие малых капель в паровой фазе относит такую систему к плотным фазам, и ее поведение в изотермических условиях определяется соотношением $\tau_{\text{imp}} \ll \tau_{\text{mass}}$. Для реальных капель большинство процессов их генерации, отличающиеся большими скоростями процессов и плотностями окружающих сред, может приводить на малых временах к формированию метастабильных или, точнее, неравновесных капель и микрокристаллов (они не находятся в равновесии с окружением), которые затем релаксируют к своему равновесному состоянию.

Прямой численный анализ показал [27], что сформировавшие в начальный момент неравновесные капли могут перейти в равновесные за достаточно малый интервал времени, который находится на грани возможности экспериментальной регистрации.

Для твердых тел в объемной фазе времена $\tau_{\text{imp}} \ll \tau_{\text{mass}}$ отличаются до 10–15 порядков больше, поэтому многие твердые кристаллы остаются неравновесными вплоть до геологических масштабов времени [54, 55]. Так, вакансионное равновесие замораживается при понижении температуры и делает невозможным достижение системой равновесного состояния. Полученные оценки характерных времен релаксаций плотности твердых элементов в сферических образцах радиуса от 1 см до 1 нм показали, что простейший вакансионный механизм не может быть реализован за реальные времена проведения экспериментов (до нескольких лет). Процесс полностью тормозится при температурах порядка $T \sim (0.5-0.7)T_{\text{плав}}$ для радиусов $10^{-2}-10^{-1}$ см и при $T \sim (0.3-0.5)T_{\text{плав}}$ для $10^{-7}-10^{-6}$ см, здесь $T_{\text{плав}}$ — температура плавления вещества при одной атмосфере. Иными словами, всегда существует температурный интервал (это и есть область значений температур порядка $(1/3-1/2)T_{\text{плав}}$), ниже которого экспериментально невозможно достичь равновесного состояния даже для очень малых тел [54, 55]. В этой связи важную роль играет трактовка экспериментальных зависимостей как функция размера и температуры: термодинамическая или теплофизическая, не только для малых тел, но и для макроскопических образцов.

Экспериментальные данные о связи между размером малых кристаллов и их температурой плавления T_{melt} хорошо известны в литературе (см. например, [3–14, 56–64]). Однако эта информация не может иметь характер термодинамической информации. Она, как правило, явля-

ется теплофизической с плохо определенными состояниями в начальной и конечной точками процесса плавления. Вопрос, что делать с такой неравновесной информацией, до настоящего времени не обсуждался. Большинство имеющихся трактовок оперируют равновесными моделями или в лучшем случае динамическими критериями, хотя уже сам факт перехода на разные виды молекулярных моделей фактически однозначно указывает на отказ от использования безмодельных уравнений термодинамики.

Сегодня в основе большинства подходов находится грубая оценка влияния поверхности на значение скрытой теплоты плавления, суть которой легко видна на примере средней энергии на частицу, как меры плавления. Такая оценка используется при обсуждении понижения T_{melt} с уменьшением размера частицы (причем всегда отсутствует связь с химпотенциалом). Запишем выражение для потенциальной энергии малой частицы E как $4\pi R^3 z \epsilon / 3$ и вычтем энергию поверхностного монослоя, имеющего половину связей от их числа в объеме $4\pi R^2 z \epsilon / 2$, тогда будем иметь $E = 4\pi R^3 z \epsilon / 3 - 4\pi R^2 z \epsilon / 2 = 4\pi R^3 z \epsilon / 3 (1 - 1.5/R)$ — с уменьшением радиуса R увеличивается влияние поверхности и средняя энергия уменьшается. Соответственно, $T_{\text{melt}}(R) = T_{\text{melt}}(\text{bulk})(1 - 1.5/R)$ — чем меньше размер частицы, тем меньше T_{melt} , так как потенциальная энергия атома напрямую связана с тепловой энергией, необходимой для потери механической устойчивости твердого тела. (По той же причине поверхности объемных материалов могут плавиться при более низких температурах, чем объемные материалы [65].) Данная структура совпадает с выражениями (15) и (16); она же соответствует [19–22] и более поздним работам.

Ситуация во многом усложняется тем, что даже для объемной фазы вопрос о методах описания плавления твердых тел не решен однозначно [66–69]. За основу описания преимущественно используются механические представления, например, критерий Линдемана [70], отражающего механическую устойчивость кристалла, а не условия расслаивания фаз Гиббса. Эта тема требует отдельного рассмотрения, поэтому кратко охарактеризуем ее как следующую.

При анализе процесса плавления надо различать механизмы неравновесности: динамической неустойчивости или концентрационного перераспределения дефектов (например, вакансий, атомов и ионов, меняющихся, в том числе, стехиометричность твердого тела) в зависимости от способа реализации переходов с формированием стекол, явлениями гистерезиса, и т.д. Отдельно следует выделить подходы, связанные с частичным внутренним изменением состояния малой системы, типа предварительного поверхностного

плавления кристалла. В этом случае процесс заведомо не относится к чисто термодинамическим подходам, так как в него всегда вводится детализирующая схема процесса, что вызывает необходимость введения дополнительных параметров модели для его описания. Далее ситуация усложняется, когда трактуются малые нанокристаллы находящиеся на подложках — их присутствие требует такого же детального учета, как и описание плавления поверхности самого нанокристалла.

Наконец, если при интерпретации экспериментальных данных используются однослойные модели границы, то возникают проблемы с термодинамическими трактовками [38, 69, 70]. Однослойные модели границы имеют смысл только для идеальных регулярных растворов, в которых отсутствует расслаивание фаз и появление границ. С молекулярной точки зрения однослойные модели автоматически приводят к метастабильным состояниям, так как в них отсутствует уравнение состояния [27].

Переход к малым размерам в основном не меняет природу процесса плавления, а размер нанокристалла становится термодинамическим параметром или нет в зависимости от способа описания условий равновесия. Если за основу описания процесса фазового перехода твердое–жидкое берется равенство химических потенциалов, то размер не может быть термодинамическим параметром (как в разделе 3). Если за основу берется механическое равновесие в отсутствие химического равновесия, то он становится термодинамическим параметром (как в разделах 4 и 5), тогда для интерпретации неравновесной информации требуются кинетические модели.

Таким образом, для равновесных малых систем размер фазы не является термодинамическим параметром, однако в неравновесных/метастабильных системах он является таковым. Этот вывод имеет отношение ко всем искривленным границам фаз, и ко всем методам численного анализа. Если есть уравнение Лапласа или неявное использование приоритета давления над химическим потенциалом, то это всегда будет приводить к тому, что размер будет термодинамическим параметром. Гарантией работы с равновесными системами является прямое использование условия равенства химического потенциала во всех областях переходной области границы при расчете концентрационного профиля. Отсутствие явного условия равенства химического потенциала означает приоритет механики над химпотенциалом, что приводит в любом используемом методе расчета к появлению метастабильных состояний, и размер станет термодинамическим параметром.

Переход во времени к равновесию для системы пар–жидкость реализуется быстро, особенно для малых капель, и его сложно измерить экспе-

риментально. Для системы твердое–флюид время релаксационного перехода может быть значительно больше, тогда оно попадает в диапазон измеряемых характеристик. Поэтому для описания состояния системы твердое тело–флюид в большинстве ситуаций требуется использование кинетических уравнений в силу неравновесности твердого тела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
2. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 210 с.
3. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
4. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 330.
5. Haruta M., Date M. // Appl Catal. A: General. 2001. V. 222. P. 427.
6. Daniel M.-C., Austric D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
7. Haruta M. // Gold Bull. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27.
8. Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 10. С. 2215.
9. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
10. Chang Q., Sun // Progress in Solid State Chemistry. 2007. V. 35. P. 1.
11. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М. и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
12. Handbook Springer of Nanotechnology / Bharat Bhushan (Ed.) 2nd revised and extended edition. Berlin – Heidelberg – New York: Springer. Science+Business Media Inc., 2007.
13. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
14. Суздальев И.П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах. Москва. Красанд, 2011. 475 с.
15. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2011. 463 с.
16. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
17. Thomson J.J. Applications of dynamics to physics and chemistry. London, England: Macmillan and Co., 1888.
18. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
19. Павлов П.Н. // Журн. рус. физ.-хим. общества. 1908. Т. 40. С. 1022.
20. Pawlow P.N. // Z. für physikalische Chemie. 1909. V. 65. S. 1.545.
21. Pawlow P.N. // Ibid. 1910. V. 68. S. 316.
22. Couchman P.R., Jesser W.A. // Nature. 1977. V. 236. № 3. P. 481.
23. Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 3182.
24. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York, Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
25. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York, Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
26. Шевкунов С.В. // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. № 3. С. 382.
27. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2019.)
28. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2010, № 4. С. 663.
29. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1882.
30. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp.Inc., 1956.)
31. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. (Huang K. Statistical Mechanics. New York–London: Wiley, 1966)
32. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 284 с.
33. Onsager L. // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
34. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с. (Baxter R.J. Exactly Solved Model in Statistical Mechanics, London: Academ. Press, 1982.)
35. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
36. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez/ New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
37. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
38. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Оно С. and Kondo S., 1960, Molecular Theory of Surface Tension in Liquids, Handbuch der Physik, V. X (Springer).
39. Lane J.E. // Austral. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
40. Пиотровская Е.М., Смирнова Н.А. // Вестн. ЛГУ. 1977. № 10. С. 94.
41. Товбин Ю.К. // Коллоидн. журнал. 1983. Т. 45. № 4. С. 707.
42. Окунев Б.Н., Каминский В.А., Товбин Ю.К. // Там же. 1985. Т. 47. № 6. С. 1110.
43. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 334 с.
44. Термодинамика равновесия жидкость–пар / Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Под ред. Морачевского А.Г. Л.: Химия, 1989.
45. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 231.

46. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б.* // Там же. 2016. Т. 90. № 11. С. 1684.
47. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 11. С. 2127.
48. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с. (Rubo R. Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1968.)
49. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: изд-во ЛГУ, Ч. 1 и 2. 1967. 447 с
50. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. 376 с
51. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 457.
52. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2018. Т. 92. № 1. С. 5.
53. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
54. *Товбин Ю.К., Комаров В.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 12. С. 2620.
55. *Товбин Ю.К., Комаров В.Н.* // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 2. С. 337.
56. *Buffat Ph. Borel J.-P.* // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 2287.
57. *Ercolessi F, Andreoni W., Tosatti E.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 7. P. 991.
58. *Teraoka Y.* // Surface Science. 1993. V. 281. P. 317.
59. *Sakai H.* // Ibid. 1996. V. 351. P. 285.
60. *Xie D., Wang M.P., Qi W.H., Cao L.F.* // Materials Chemistry and Physics 2006. V. 96. P. 418.
61. *Qi W.H., Wang M.P.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 88. P. 280.
62. *Qi W.H.* // Physica B. 2005. V. 368. P. 46.
63. *Suna J., Simona S.L.* // Thermochemica Acta. 2007. V. 463. P. 32.
64. *Sun Ch. Q., Wang Y., Tay B.K. et al.* // J. Phys. Chem. B 2002, 106. P. 10701.
65. *Nanda K.K., Sahu S.N., Behera S.N.* // Phys. Rev. A. 2002. V. 66. P. 013208.
66. *Уббелоде А.Р.* Расплавленное состояние вещества. М.: Мир. 1982. 375 с.
67. *Павлов В.В.* Затвердевание и его молекулярная модель. М.: Наука, 1985. 200 с.
68. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.
69. *Скрипов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей: Зарождение кристаллов в жидкостях и аморфных твердых телах. М.: Наука, 1984. 230 с.
70. *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 384 с.