ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1167–1177

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544-971:538.971

Посвящается 90-летию акад. А.И. Русанова

НАНОТЕРМОДИНАМИКА НА ПРИМЕРЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

© 2023 г. В. М. Самсонов[a],*, С. А. Васильев[a], И. В. Талызин[a], К. К. Небывалова[a], В. В. Пуйтов[a]

[a] *Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Россия*

**e-mail: samsonoff@inbox.ru*

Поступила в редакцию 26.11.2022 г.
После доработки 01.03.2023 г.
Принята к публикации 03.03.2023 г.

После анализа проблемы распространения метода поверхностных избытков Гиббса на наноразмерные объекты, рассмотрены два различных подхода к применению метода Гиббса для нахождения удельной поверхностной энергии металлических наночастиц. Первый из них отвечает использованию локально-координационного приближения для оценки удельной поверхностной энергии икосаэдрических наночастиц ГЦК-металлов (магических нанокластеров). Впервые мы обратили внимание на то, что для такого нанокластера возможен точный расчет как доли поверхностных атомов, так и значений первого координационного числа во внутренней области наночастицы и на ее поверхности (на гранях, ребрах и в вершинах). Второй подход, реализованный нами ранее для сферических наночастиц Au, а в данной работе – для ГЦК наночастиц Pt, отвечает комплексному применению метода Гиббса, адаптированного для наночастиц и результатов молекулярно-динамического моделирования. Оценки с использованием обоих подходов достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями поверхностной энергии, отвечающими плоской поверхности объемных фаз соответствующих металлов. В завершающем разделе работы обсуждаются границы применимости термодинамики к наносистемам.

Ключевые слова: металлические нанокластеры, нанотермодинамика, метод избытков Гиббса, локально-координационное приближение, молекулярная динамика, поверхностная энергия

DOI: 10.31857/S004445372308023X, **EDN:** QZZSLS

1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно [1], А.И. Русанов полагает, что именно он “запустил” в [2, 3] термин “нанотермодинамика”. Однако годом ранее этот термин уже фигурировал в заголовке краткого сообщения [4]. В свою очередь, автор этого сообщения отмечает, что в 2020 г. “с его подачи” термин “нанотермодинамика” (“nanothermodynamics”) впервые использовал в [5] его друг Чемберлен как краткую и более современную версию “термодинамики малых систем”. Однако Хилл и Чемберлен использовали этот термин в очень узком смысле, имея в виду лишь метод ансамблей Хилла [6]. Достаточно широко термин “нанотермодинамика” стал встречаться в научной литературе лишь спустя десятилетие. В 2015 г. журнал “Энтропия” (“Entropy”) посвятил нанотермодинамике специальный выпуск, где, в частности, был опубликован обзор Чемберлена [7].

До начала 2000-х обычно использовались другие термины, например “термодинамика микрогетегогенных систем” и “термодинамика высокодисперсных систем”. Вместе с тем, рассмотрение размерных эффектов в термодинамике поверхностей [8–12] – это тоже нанотермодинамика, причем размерные эффекты рассматривались в основном с использованием метода поверхностных избытков Гиббса [13]. Но основы нанотермодинамики были заложены еще в трудах Томсона, Лапласа и других классиков науки, хотя в [14] высказывается мнение, что рождение нанотермодинамики (“nanoscale thermodynamics”) связано с публикацией в 1997 г. работы [15], которая “вынесла термодинамику XIX столетия в XXI столетие”.

Приходится сталкиваться как с восторженным, так и с негативным отношением к самой идее распространения термодинамики на нанометровый диапазон размеров. Самое общее возражение сводится к тому, что термодинамический метод применим только к макроскопическим фазам, свойства которых уже не зависят от

их размеров. Однако такое мнение полностью отрицает даже термодинамику малых, т.е. не только наноразмерных объектов. Общий ответ на данное очень общее возражение можно свести к тому, что понятие энергии, т.е. одно из основных понятий термодинамики, применяется даже к нанокластерам, содержащим порядка 10 атомов, например при их первопринципном моделировании [16]. Однако энергия системы E далеко не всегда адекватно характеризует условия равновесия и стабильности системы, т.е. целесообразно рассматривать не только E, но и, например, энергию Гельмгольца и энтропию [17], а это уже термодинамика без всяких сомнений.

Уместно вспомнить и известный пример, отвечающий двухячеечной системе из нескольких, например четырех, атомов. Если в перегородке между ячейками имеется отверстие, то вероятность того, что все четыре атома окажутся в одной из подсистем будет равна 1/16, а вероятность распределение в соотношении 2:2 равна 6/16. Таким образом, даже в системе из всего лишь четырех атомов начинает проявляться тенденция к выполнению 2-го закона термодинамики.

Раздел 2 данной работы будет посвящен проблеме распространения метода избытков Гиббса на наноразмерные объекты, в разделе 3 будут рассмотрены ограничения, связанные с применением метода Гиббса, и некоторые альтернативные подходы к нанотермодинамике. Затем, в разделе 4, будут представлены наши новые результаты, отвечающие применению метода Гиббса к металлическим наночастицам, а в разделе 5 мы вернемся к обсуждению границ применимости термодинамики, начатому в разделе 3.

2. О ПРОБЛЕМЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ МЕТОДА ИЗБЫТКОВ ГИББСА НА НАНОСИСТЕМЫ

Как уже отмечалось во введении, различные авторы вкладывают в термины “нанотермодинамика” и “термодинамика на наномасштабах” (thermodynamics at the nanoscale) различный смысл. В частности, автор работы [18] полагает, что классическая термодинамика без каких-либо существенных коррективов применима к наночастицам размером от 10 до 100 нм (радиус R = 5–50 нм). На примере нанокластеров Sn в [18, 19] особо подчеркиваются достижения, связанные с экспериментальными исследованиями размерных зависимостей температуры и теплоты плавления металлических наночастиц. В разделе 4 будет показано, что R = 5 нм следует скорее рассматривать не как предельное значение радиуса металлических наночастиц, ниже которого термодинамика становится полностью неприменимой, а как характерное значение R, ниже которого необходимо учитывать размерную зависимость поверхностных характеристик. Таким образом, классическая термодинамика в понимании авторов работ [18, 19] отвечает рассмотрению наночастиц без учета размерных зависимостей поверхностной энергии. Во многих случаях для мезоскопической по размеру наночастицы, содержащей более тысячи атомов, такой подход является вполне адекватным. В частности, экспериментальные и теоретические размерные зависимости для удельной когезионной энергии u [20], а также наши результаты молекулярно-динамического (МД) моделирования [21, 22] не выявили размерную зависимость поверхностной энергии, которая должна была бы проявиться в нелинейности зависимости $u(N^{-1/3})$, где N – число молекул (атомов), содержащихся в наночастице.

Наиболее разработанным и наиболее широко применяющимся подходом к термодинамике малых объектов является метод поверхностных избытков Гиббса [13]. Судя по его трудам [13], сам он не считал распространение предложенного им подхода на малые объекты, включая проблему размерной зависимости поверхностного натяжения и других поверхностных характеристик, заслуживающей внимания. Лишь в 40-х гг., используя метод Гиббса, Толмен [23] вывел известную формулу

$$\gamma = \frac{\gamma_\infty}{1 + 2\delta/R} \qquad (1)$$

для поверхностного натяжения γ малой капли. Здесь γ_∞ – макроскопическое значение поверхностного натяжения, R – радиус капли (точнее, – поверхности натяжения), δ – параметр, называемый толменовской длиной. Вывод формулы (1) предполагает, что $R \gg \delta$. Согласно [12], $\delta \cong d/3$, где d – межатомное расстояние, отвечающее минимуму парного потенциала. Соответственно δ составляет доли ангстрема, и при $R \gg \delta$ соотношение (1) может быть переписано в виде простой биноминальной формулы

$$\gamma = \gamma_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{R}\right).$$

Долгое время предполагалось, что $\delta > 0$. Один из трендов 90-х гг. – вывод о немонотонности зависимости $\gamma(R)$, т.е. о наличии у этой зависимости слабого максимума и, соответственно, – о знакопеременности величины $\delta(R)$ (см. [24, 25] и приведенные там ссылки). Более сложные аналоги формулы Толмена обсуждаются в обзоре [26].

Очевидно, Русанов [9] впервые обратил внимание на то, что в своем классическом варианте метод избытков Гиббса неприменим к очень малым объектам. Действительно, подход Гиббса предполагает введение “избытков” экстенсивных

величин для геометрической разделяющей поверхности, которая делит поверхностный переходный слой на два объема. Избытки определяются по отношению к таким же объемам в глубине соответствующих макроскопических фаз. Но в общем случае вся наночастица является аналогом поверхностного слоя. В связи с этим, Русанов [9] предложил находить избытки по отношению к материнской фазе, т.е. объемной фазе, диспергированием которой можно получить рассматриваемый малый объект. Сама идея нахождения избытков для малого объекта по отношению к тому же числу молекул объемной фазы была высказана ранее Щербаковым [27], а в [28] один из авторов данной работы ввел более общее понятие фазы сравнения, применимое даже в том случае, когда материнская фаза, отвечающая малому объекту, не существует. Так, в разделе 4 мы будем сравнивать энергию икосаэдрического (ИК) металлического нанокластера с энергией того же числа атомов в объемной ГЦК-фазе того же металла.

Следует отметить еще два интересных вывода, сделанных Русановым. Первый из них соответствует ответу на утверждение, что термодинамика – это феноменологический подход, применимый только к макроскопическим системам. Согласно [9], дисперсная система в целом в полной мере отвечает базовому определению макроскопической термодинамической системы. Второй вывод, относящийся к такому простому объекту как сферическая нанокапля, сводится к тому, что размерные эффекты, включая размерную зависимость поверхностного натяжения, можно подразделить на два типа: 1) эффекты, обусловленные кривизной поверхности; 2) эффекты, обусловленные перекрыванием силовых полей, отвечающих диаметрально противоположным граничным слоям малого объекта [10]. Последний эффект аналогичен эффекту расклинивающего давления в плоских и квазиплоских слоях жидкости [29].

Помимо монографий и статей Русанова [1–3, 8–10], связанных с распространением метода Гиббса на малые объекты, работ его коллег по СПбГУ [24, 30] и наших публикаций [28, 31, 32], среди российских авторов следует отметить работы Шебзухова и его соавторов [33, 34], а также работы Магомедова [35, 36].

В заключение данного раздела отметим, что параллельно развиваются как феноменологический подход к нанотермодинамике, основывающийся на методе Гиббса, так и подходы, сочетающие метод Гиббса со статистической термодинамикой малых систем [11, 12, 24, 30].

3. ОГРАНИЧЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ГИББСА И НЕКОТОРЫЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПОДХОДЫ

Одной из альтернатив методу Гиббса является метод слоя конечной толщины, разработанный Гуггенгеймом [37] и Русановым [9]. В рамках этого подхода термодинамические характеристики относятся не к разделяющей поверхности, а ко всему слою некоторой конечной толщины h. На первый взгляд, такой подход к наночастицам неприменим, поскольку, как уже отмечалось выше, в общем случае вся наночастица в некотором смысле является аналогом поверхностного слоя. Однако метод слоя конечной толщины может применяться в виде метода ячеек. Так, в наших работах [38–41] бинарная металлическая наночастица описывалась двухъячеечной моделью, состоящей из центральной области (ядра) и окружающей его оболочки произвольной толщины h. Задачей термодинамического моделирования являлось нахождение мольных долей компонентов в ядре и оболочке в зависимости от температуры, состава и размера наночастицы. В работе Каптая [42] в качестве одной из ячеек рассматривалось кристаллическое зерно, а в качестве другой – граница зерен в наноструктурированном металле. Разумеется, метод ячеек неприменим к очень малым нанокластерам, содержащим лишь несколько десятков атомов.

Однако как метод Гиббса, так и метод ячеек будут достаточно адекватными, если малый объект в целом или его отдельные области соответствуют в той или иной степени некоторой объемной термодинамической фазе. В частности, в качестве таких областей могут выступать кристаллическое ядро частицы и окружающая его жидкоподобная оболочка, которые рассматриваются в рамках концепции поверхностного плавления наночастиц [43, 44]. В указанных работах такие области интерпретируются как нанофазы. Рассматриваемый методологический подход Русанов назвал фазовым [1]. Для металлических наночастиц он является достаточно адекватным, хотя, разумеется, понятие нанофазы является дискуссионным, особенно для малых нанокластеров, содержащих менее 300–500 атомов. Действительно, для этой области размеров одной и той же температуре с некоторой вероятностью могут соответствовать различные структурные изомеры, например, ГЦК-наночастицы, ИК- и декаэдрические нанокластеры [21, 45].

Если применение фазового подхода к металлическим нанокластерам имеет некоторые ограничения, то для некоторых других наносистем, например системы мицелл, фазовый подход становится полностью неприменимым. В качестве альтернативы Русанов [1] предложил химический

подход, в рамках которого мицеллы и другие наноразмерные объекты рассматриваются как крупные молекулы, для которых можно использовать понятие химического потенциала.

Еще одно возражение против применения термодинамики к наносистемам сводится к тому, что обычно наночастицы являются неравновесными. С одной стороны, в соответствии с гипотезой о локальном равновесии, можно было бы ожидать, что для наночастиц времена релаксации должны быть меньше, чем для соответствующих макроскопических объектов. С другой стороны, в МД-экспериментах [46] на изомерах нанокластеров Au, содержащих лишь 562 атома, было показано, что даже времени релаксации 1 мкс недостаточно для их перехода в полностью равновесное состояние. Соответственно, можно согласиться с автором монографии [47] и работы [48], где справедливо отмечается, что вопрос о соотношении между временами релаксации наночастиц и соответствующих им объемных фаз не является столь тривиальным, как это представляется на первый взгляд.

В известных монографиях по неравновесной термодинамике [49, 50] рассматриваются выраженно неравновесные состояния, характеризующиеся наличием потоков экстенсивных величин, нахождение которых и выступает в качестве основной цели термодинамического описания. Однако интерес представляют и близкие к равновесию состояния, для которых можно находить и анализировать термодинамические функции аналогично тому, как это делается в термостатике. Во введении уже упоминалась работа [15], где было получено соотношение для неравновесной энергии Гельмгольца малого объекта. В нашей работе [39] с использованием энергетического варианта неравновесной термодинамики было показано, что уравнение Батлера, отвечающее равенству парциальных удельных свободных поверхностных энергий компонентов наносплава, должно выполняться не только для равновесных, но и для стационарных состояний.

4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГИББСА К НАХОЖДЕНИЮ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

4.1. Оценка поверхностной энергии икосаэдрических наночастиц

На рис. 1а схематично представлен ИК-нанокластер наименьшего размера, содержащий 13 атомов, которые изображены жирными точками, чтобы лучше воспринималась геометрическая структура нанокластера. Число атомов N, из которых состоит ИК-наночастица произвольного размера, т.е. магический нанокластер с полностью заполненными оболочками, связано с числом его оболочек n рядом Кини [51]

$$N(n) = (10n^3 + 15n^2 + 11n + 3)/3. \quad (2)$$

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные и результаты атомистического моделирования, связанные со степенью стабильности ИК-нанокластеров, являются противоречивыми. С одной стороны, в соответствии с экспериментальными данными [45], ИК-изомеры наночастиц Au стабильны только при низких температурах (ниже комнатной). И действительно, в наших МД-экспериментах мы обнаружили, что при низких температурах (порядка 10 K) ИК-нанокластеры Au, Ag и Cu сохраняют свою ИК-структуру и морфологию (огранение), тогда как ГЦК-кластеры, содержащие 55 атомов (рис. 1б), за очень малое время (примерно 10 пс) превращаются в ИК-нанокластеры (рис. 1в). Но при более высоких температурах ИК-нанокластеры переходили в другие изомеры. Для МД-моделирования наночастиц Au нами использовались программа LAMMPS и метод погруженного атома с параметризацией [52].

С другой стороны, при комнатной температуре экспериментально наблюдались не только ИК-нанокристаллы Cu, но даже микрокристаллы с пентагональной симметрией [53]. Имеются также экспериментальные данные и результаты атомистического моделирования, свидетельствующие о том, что ИК-нанокластеры могут образовываться и при высоких температурах, т.е. перед плавлением наночастиц. В частности, наши МД-результаты [54] свидетельствуют о том, что перед плавлением ГЦК-наночастицы Ni и леннард-джонсовские нанокластеры переходят в ИК-нанокластеры. Переход такого типа был обнаружен экспериментально в нанокластерах меди [55], а в работе [56] образующиеся перед плавлением икосаэдрические нанокластеры были названы “структурами, предшествующими плавлению” (“melting-precursor structures”). Возможность рассматриваемых переходов отмечается также в монографии [57], а в соответствии с МД-результатами [58, 59], ИК-структура металлических наночастиц является наиболее стабильной, и в нее переходят все другие структурные изомеры.

Противоречивость экспериментальных данных и отмеченных выше результатов атомистического моделирования – одна из причин выбора именно этого типа изомеров металлических нанокластеров как объектов нашего термодинамического рассмотрения. Вторая причина заключается в том, что именно ИК-нанокластер является наиболее удобной моделью для простых, но достоверных оценок их характеристик, зависящих от доли поверхностных атомов, а также от значений первого координационного числа во внут-

ренней области частицы и в ее поверхностном монослое. Указанные структурные характеристики необходимы для последующего корректного применения локально-координационного приближения, в рамках которого потенциальная (когезионная) составляющая u удельной (в расчете на атом) внутренней энергии определяется числом ближайших соседей выбранного атома [21].

Локально-координационное приближение применялось и ранее в работах других авторов для нахождения размерных зависимостей температуры плавления наночастиц и энергии связи [60, 61]. Однако для малых нанокластеров, содержащих от нескольких десятков до нескольких сотен атомов, полученные в [60, 61] соотношения становятся неадекватными. Причиной этого является, как мы уже отмечали в [21], не локально-координационное приближение само по себе, а использование достаточно грубых приближений для доли поверхностных атомов и первого координационного числа в наружном атомном монослое. Для магических ИК-нанокластеров возможен точный расчет указанных структурных параметров.

Если в качестве гиббсовской разделяющей поверхности выбрать эквимолекулярную разделяющую поверхность, то удельная (в расчете на единицу площади) поверхностная энергия ε будет находиться как избыток потенциальной части внутренней энергии U отнесенной к площади разделяющей поверхности ω:

$$\varepsilon = (U - U^{(\infty)})/\omega, \qquad (3)$$

где $U^{(\infty)}$ – потенциальный вклад во внутреннюю энергию того же числа атомов N объемной фазы сравнения. В качестве фазы сравнения мы выберем ГЦК-решетку того же металла. В отличие от удельной свободной поверхностной энергии σ, совпадающей для эквимолекулярной разделяющей поверхности с поверхностным натяжением γ, удельная поверхностная энергия ε слабо зависит от температуры. Действительно, как следует из соотношения Гиббса–Гельмгольца

$$\sigma = \varepsilon + T(d\sigma/dT), \qquad (4)$$

в допущении, что температурная производная $d\sigma/dT$ не зависит от температуры, $\varepsilon(T) = \varepsilon(0)$, т.е. ε также не будет зависеть от температуры.

Фигурирующую в (3) разность энергий $(U - U^{(\infty)})$ можно найти как сумму вкладов граней, ребер и вершин ИК-частицы. Вклад в U отдельного поверхностного атома находится как $(-Z_1/Z_1^{(\infty)})E$, где Z_1 – значение первого координационного числа для данного атома, $Z_1^{(\infty)}$ – значение первого координационного числа в объемной фазе сравнения (для ГЦК-решетки $Z_1^{(\infty)} = 12$), E – энергия связи для объемной фазы, значения которой приведены в [62]. Длина ребра икосаэдра L приблизительно равна расстоянию R от его цен-

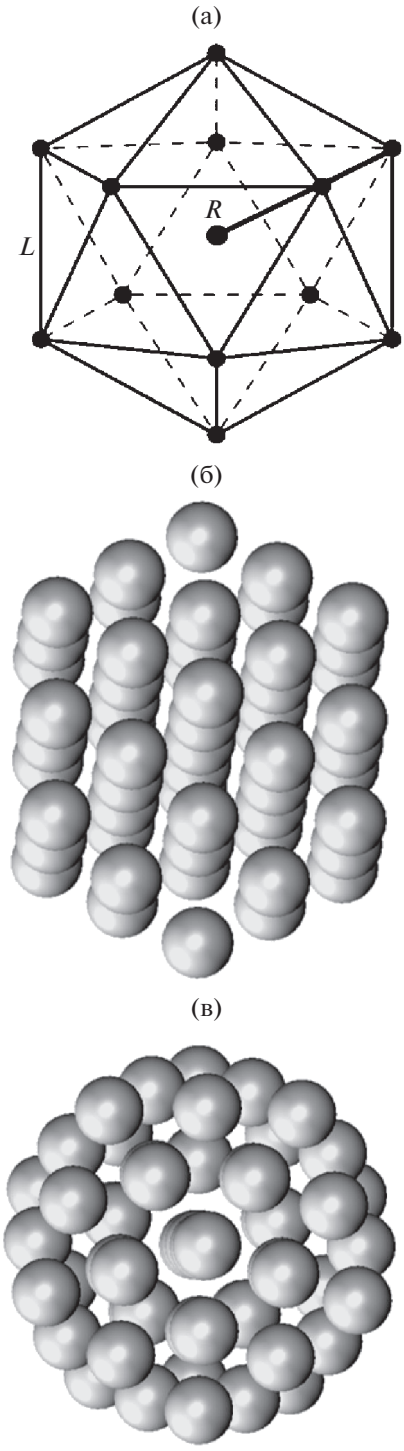


Рис. 1. Икосаэдр, состоящий из 13-ти атомов (а), кубооктаэдрическая (ГЦК) наночастица Au, содержащая 55 атомов (б) и ИК-нанокластер, образовавшийся в результате МД-релаксации исходной ГЦК наночастицы, показанной на рис. 1б, в течение 0.05 нс при температуре $T = 10$ K (в).

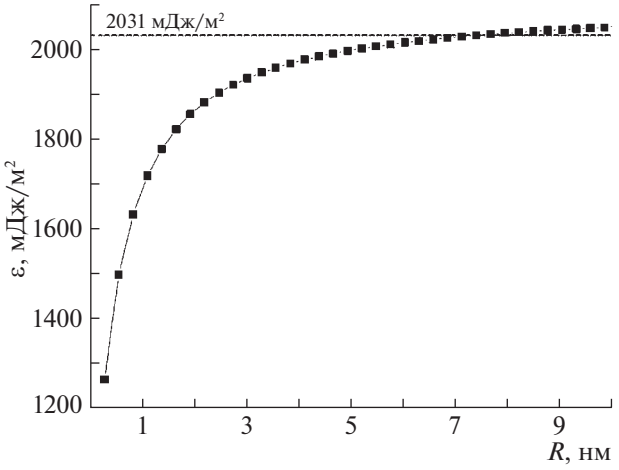


Рис. 2. Зависимость $\varepsilon(R)$ для магических ИК-наночастиц Au. Штриховая линия отвечает экспериментальному значению ε_∞ для плоской твердой поверхности.

тра до вершины, которое мы интерпретируем как радиус ИК-наночастицы.

Размерная зависимость удельной поверхностной энергии ε для ИК-нанокластеров Au показана на рис. 2. Видно, что резкий спад значений ε начинается при $R < 5$ нм, т.е. при $N < 30000$. Результаты расчетов $\varepsilon(R)$ для ИК-нанокластеров различных металлов представлены в табл. 1. Обозначение N^ω отвечает числу атомов в наружном монослое ИК-наночастицы. Экспериментальные значения ε_∞, отвечающие объемным ГЦК-металлам, найдены по термодинамической формуле (4) с использованием надежных экспериментальных значений σ_∞ и $d\sigma_\infty/dT$ [63].

Примечательно, что для наночастиц металлов подгруппы Cu (Au, Ag, Cu) значения ε, отвечающие $N = 3.3 \times 10^{12}$, хорошо согласуются с экспериментальными значениями ε_∞, тогда как для ИК-наночастиц Ni, Pb и Pt имеет место согласие лишь по порядку величины. И именно ИК-наночастицы Au, Ag и Cu являются вполне реальными, т.е. экспериментально наблюдаемыми объектами, тогда как ИК-нанокластеры Ni, Pb и Pt экспериментально не были обнаружены.

4.2. Применение метода Гиббса в сочетании с МД-экспериментом

Результаты МД-моделирования, т.е. набор координат всех атомов, входящих в моделируемую систему, позволяют рассчитать ее внутреннюю энергию. Впоследствии возможен расчет энергии Гельмгольца, хотя такой расчет является более сложной задачей [64]. В одном из приложений к нашей работе [22] с использованием МД была оценена удельная поверхностная энергия ε наночастиц Au. В данной работе этот подход поясняется детальнее на примере расчета удельной поверхностной энергии ε сферических ГЦК-наночастиц Pt. Для расчета ε с использованием МД-результатов формулу (3) целесообразно переписать в виде

$$\varepsilon = (u - u^{(\infty)})N/\omega = \tilde{\rho}^{(\infty)}(u - u^{(\infty)})R_e/3, \qquad (5)$$

где $u = U/N$ и $u^{(\infty)} = U^{(\infty)}/N$ – удельные (в расчете на атом) энергии, $\tilde{\rho}^{(\infty)} = N/V^{(\infty)}$ – плотность объемной фазы сравнения, R_e – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности, определяемый из соотношения $N = \tilde{\rho}^{(\infty)}(4/3)\pi R_e^3$.

Для выбранных нами температур (300, 1400 и 1600 K) фаза сравнения отвечает твердому состоянию Pt, поскольку $T_m^{(\infty)} = 2041$ K [65]. Вместе с тем, при $T = 300$ K мезоскопические наночастицы Pt являются твердыми, при $T = 1400$ K могут быть как в твердом, так и в жидком состояниях, а при $T = 1600$ K – только в жидком. Как было показано в нашей работе [66], МД-результаты по размерной зависимости температуры плавления наночастиц Pt описываются соотношением

Таблица 1. Расчет поверхностной энергии ИК-кластеров ГЦК металлов, мДж/м²

n	N	N^ω	Металл					
			Ag	Au	Cu	Ni	Pb	Pt
1	13	12	990	1260	1480	920	890	2130
5	561	252	1390	1780	2080	1290	1250	3000
10	3871	1000	1500	1920	2250	1400	1350	3240
100	3.4×10^6	10^5	1630	2080	2440	1520	1470	3510
500	4.2×10^8	2.5×10^6	1650	2100	2460	1530	1480	3540
5000	4.2×10^{11}	2.5×10^8	1650	2100	2470	1530	1480	3550
10000	3.3×10^{12}	1.0×10^9	1650	2100	2470	1530	1480	3550
ε_∞			1640	2030	2150	2780	660	2200

$T_m = 1825–1528N^{-1/3}$. Наши МД-результаты по температурам плавления и плотностям наночастиц и объемных фаз Pt рассматриваются также в работе [67].

В соответствии с формулой

$$u = u^{(\infty)} + AN^{-1/3}, \quad (6)$$

следующей из соотношения (5), удельную поверхностную энергию ε можно найти из коэффициента наклона $A = 4.83\tilde{\rho}^{-2/3}\varepsilon$ зависимости u от $N^{-1/3}$. Если ε не зависит от размера наночастиц, то формуле (6) будет отвечать прямая в координатах u и $N^{-1/3}$. Как видно из рис. 3, в интервале значений N от 500 до 125000 все зависимости $u(N^{-1/3})$ действительно являются линейными, что согласуется с теоретическими предсказаниями [20, 21]. Расчетные значения удельной поверхностной энергии ε наночастиц Pt представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при температурах 300 и 1400 K найденные значения ε достаточно хорошо согласуются с экспериментальным значением для фазы сравнения. Заметное расхождение при $T = 1600$ K объясняется тем, что при этой температуре состояние наночастиц Pt является жидкоподобным, а фаза сравнения, т.е. кристаллическая объемная фаза, – твердой.

5. О ГРАНИЦАХ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ К НАНОСИСТЕМАМ

Судя по [13], Гиббс не считал, что разработанный им метод поверхностных избытков имеет какие-либо ограничения на размер малого объекта, и его мнение разделяет Русанов [8–10]. Вместе с тем, в [47] применительно к малым объектам вводится некоторый минимальный радиус R_0, равный 16–40 нм, “при котором исчезает поверхностное натяжение”, и, соответственно, при $R < R_0$ поверхностное натяжение γ должно быть отрицательным. Радиус R_0 рассматривается как граница применимости термодинамики. Указанному интервалу значений R_0 отвечают достаточно крупные объекты с числом атомов $(1–16) \times 10^6$. По нашему мнению, для равновесного и даже стационарного объекта поверхностное натяжение γ как работа его образования из соответствующей материнской фазы в расчете на единицу площади не должно быть отрицательным. Соответственно, использование параметра R_0 как критерия применимости термодинамики к наносистемам вызывает некоторые сомнения, хотя, разумеется, сама концепция существования такого характерного размера заслуживает внимания и дальнейшего развития. Примечательно, что, судя по табл. 1,

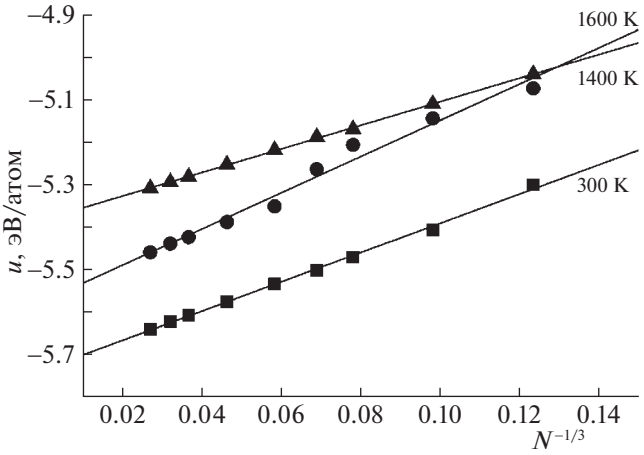


Рис. 3. Размерная зависимость потенциального вклада в удельную внутреннюю энергию наночастиц Pt при 300, 1400 и 1600 K.

для металлических ИК-наночастиц число содержащихся в них атомов $N = 3.4 \times 10^6$ соответствует пределу, выше которого размерная зависимость поверхностной энергии уже не проявляется.

В [8] Русановым была получена асимптотическая (для малых R) формула

$$\gamma = KR, \quad (7)$$

отвечающая линейной зависимости γ от радиуса R поверхности натяжения (K – постоянная, зависящая от температуры и давления). В [25] нами было показано, что, с учетом дискретной (атомной) структуры частицы, соотношение (7) и аналогичное ему соотношение для ε должны выполняться, но не как точные зависимости, а как некоторая тенденция.

В 90-х гг. Витоль [68] рассчитал параметр K для твердых наночастиц и нанокапель некоторых металлов по экспериментальным данным по скоростям их испарения. Хотя, как было показано в нашей работе [69], некоторые представленные в [68] оценки являются неточными, мы воспользуемся найденными Витолем значениями K для оценки критерия применимости термодинамики к малым объектам без учета размерной зависимости поверхностного натяжения. Характерный ра-

Таблица 2. Оценка удельной поверхностной энергии ε для наночастиц Pt по зависимости $u(N^{-1/3})$

T, K	A, 10^{-19} Дж	ϱ, 10^3 кг/м^3	ε, мДж/м^2	ε_∞, мДж/м^2
300	5.523	21.47	1876	2206 ($T = T_m^{(\infty)} =$ = 2041 K)
1400	6.835	20.74	2252	
1600	4.450	20.60	1480	

Таблица 3. Значения характерного радиуса R_{ch}, найденные по формуле (8)

Металл	Состояние наночастицы	R_{ch}, нм
Au	жидкое	3.9
	твердое	3.4
Ag	жидкое	3.7
	твердое	3.8
Pb	жидкое	3.8
Al	твердое	4.6
Cu	твердое	4.0

диус наночастицы R_{ch}, ниже которого, т.е. при $R < R_{ch}$, необходимо учитывать размерную зависимость поверхностного натяжения, можно найти, исходя из формулы (7), положив в ней $\gamma = \gamma_\infty$. Соответственно

$$R_{ch} = \gamma_\infty / K. \quad (8)$$

В табл. 3 представлены значения R_{ch}, найденные по формуле (8). Интересно, что верхний предел интервала значений R_{ch} (3.4–4.6 нм) близок к значению $R = 5$ нм, которое автор работы [18] рассматривает как границу применимости термодинамики к наночастицам. На самом же деле – это граница, ниже которой следует учитывать размерные зависимости поверхностных характеристик.

Нередко высказываются мнения об огромных флуктуациях свойств наночастиц. Однако в [70] теоретически и с использованием МД-эксперимента мы показали, что даже для металлических нанокластеров, состоящих лишь из 55 атомов (второе магическое число из ряда Кини (2)), флуктуации энергии в каноническом ансамбле составляют доли процента, а флуктуации температуры в микроканоническом ансамбле при $T = 300$ K достигают 14%. Это достаточно большая величина, но она относится к очень малому нанокластеру.

Разумеется, остается много нерешенных проблем, связанных с распространением термодинамики на наносистемы, и наиболее остро они проявляются для наночастиц размером до 1 нм. Например, первопринципное моделирование [71] нанокластеров благородных металлов с учетом релятивистских поправок показало, что нейтральные и анионные нанокластеры Au (Au_N и Au_N^-) вплоть до $N = 9$–11 имеют не глобулярную (3D), а плоскую (2D) конформацию. Соответственно, вводить для таких наночастиц сферическую разделяющую поверхность и сравнивать их характеристики со свойствами ГЦК-фазы Au проблематично. Однако для мезоскопических наночастиц с $R \geq 2$ нм, содержащих более 2000 атомов, вопрос о применимости к ним методов термодинамики остро уже не стоит.

В ряде случаев разумнее ставить вопрос не о применимости термодинамики к наносистемам, а о целесообразности ее применения в каждом конкретном случае. Адекватнее применять термодинамические подходы в тех случаях, когда наночастицы относительно стабильны и четко дифференцированы от дисперсионной среды. Это относится, в частности, к металлическим наночастицам и нанокаплям при температурах, заметно не превышающих температуру плавления. В этом случае в МД-моделях испарившиеся атомы практически отсутствуют, и без труда можно наблюдать наружный монослой атомов (рис. 4а). Что же касается молекулярных нанокластеров, то в таких системах граница раздела между каплей и паром становится диффузной (рис. 4б). На это вполне справедливо обращает внимание автор монографии [47]. Возможно, следуя автору указанной монографии, при высоких температурах молекулярные дисперсные системы адекватнее рассматривать как неоднородные флюиды, где частицам отвечают области с более высокой локальной плотностью.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как было показано в данной работе, интерес к нанотермодинамике не угасает, хотя ее развитие началось еще в XIX в. Появляются принципиально новые направления и аналоги “классического” направления, развитого Гиббсом для плоских и криволинейных границ раздела объемных фаз. Метод Гиббса оказался в тени более поздних направлений нанотермодинамики. В развитие метода Гиббса, Русанов [9] ввел в рассмотрение понятие материнской фазы, а первым из авторов данной работы было введено более общее понятие фазы сравнения [28], но эти понятия практически не были апробированы в конкретных расчетах. В данной работе этот пробел был в значительной степени восполнен. В частности, в разделе 4 мы показали, что метод Гиббса позволяет адекватно оценить удельную поверхностную энергию ε магических ИК-нанокластеров. Не менее интересно, что наилучшее согласие расчетных значений ε, отвечающих большим N (порядка 10^6) с соответствующими экспериментальными значениями ε_∞, отвечающими поверхностям объемных фаз, имеет место для наночастиц именно тех металлов, для которых ИК-нанокластеры были экспериментально обнаружены. Мы пока не можем предложить какое-либо объяснение худшего согласия между расчетными значениями ε и экспе-

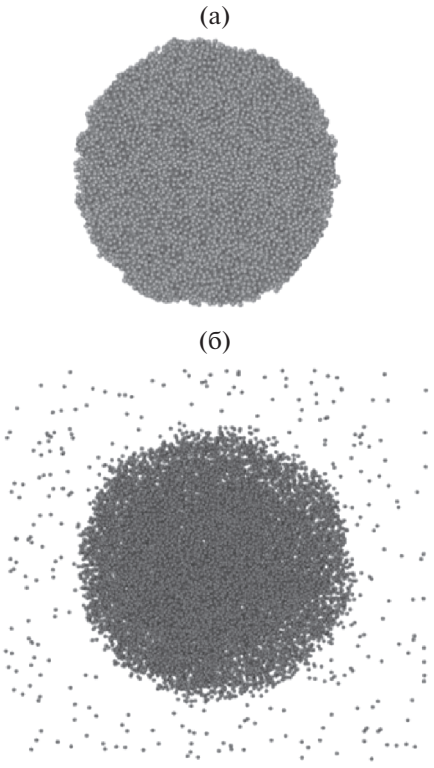


Рис. 4. Центральные сечения МД-конфигураций нанокапли Au_{33069} при температуре 1500 K (а) и нанокапли Ar_{30093} при 80 K (б).

риментальными значениями ε_∞ для ИК-нанокластеров других ГЦК металлов.

Комбинируя метод Гиббса и результаты МД-экспериментов, мы рассчитали удельную поверхностную энергию наночастиц Pt. Эти оценки удовлетворительно согласуются с экспериментальным значением ε_∞, отвечающим плоской границе раздела. Такое согласие представляет особый интерес по многим причинам. В частности, его можно рассматривать как важное подтверждение адекватности применения метода погруженного атома и его параметризаций, апробированных первоначально на свойствах объемных фаз (см. [67]), при МД-моделировании граничных слоев металлов и металлических наночастиц.

Вместе с тем, нами выявлены некоторые нерешенные проблемы, к которым следовало бы обратиться в дальнейшем. В частности, остается не ясным, почему теоретические оценки ε для ИК-наночастиц демонстрируют наличие размерной зависимости, а оценки ε для ГЦК-наночастиц по результатам МД-экспериментов такую зависимость не выявляют. Среди проблем, не обсуждавшихся выше, можно, в частности, отметить проблему применимости к наночастицам понятия фазовой диаграммы и ее прогнозирования с использованием атомистического и термодинамического моделирования [72].

В разделе 4, посвященном рассмотрению границ применимости термодинамики к наноразмерным объектам, был сделан вывод, что вполне определенная граница не существует, хотя в целом адекватность и результативность применения термодинамики уменьшаются с уменьшением размера наночастиц и повышением температуры до значений, отвечающих “размыванию” границ раздела между диспергированной фазой и дисперсионной средой.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (0817-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 2. С. 145.
2. *Русанов А.И.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1736.
3. *Русанов А.И.* // Тезисы 2 Межд. сов. “Нуклеация и нелинейные проблемы в фазовых переходах I рода”. СПб., 2002. С. 13.
4. *Hill T.* // Nano Letters. 2001. V. 1. № 3. P. 111.
5. *Chamberlin R.V.* // Nature. 2000. V. 408. P. 337.
6. *Hill T.* Thermodynamics of Small Systems. New York: W.A. Benjamin Inc., 1963, 1964. 416 p.
7. *Chamberlin R.V.* // Entropy. 2015. V. 17. P. 52. https://doi.org/10.3390/e17010052
8. *Русанов А.И.* Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1960. 180 с.
9. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
10. *Русанов А.И.* Лекции по термодинамике поверхностей СПб.–М.–Краснодар: Лань, 2013. 237 с.
11. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 291 с.
12. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. https://doi.org/10.1002/bbpc.19840880621
13. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика и статистическая механика. М.: Наука, 1982. https://doi.org/10.1017/CBO9780511686948
14. *Broendersz Ch.P., Roncenray P.* // Nature. 2022. V. 604. P. 46. https://doi.org/10.1038/d41586-022-00869-y
15. *Jazynski C.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 14. P. 2690. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2690
16. *Sanders-Gutierrez O.A., Luna-Valenzuela A., Posada-Borbón A. et al.* // Comp. Mat. Sci. 2022. V. 21. P. 110908. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110908

17. *Sdobnyakov N.Yu., Veselov A.D., Ershov P.M. et al.* // Comp. Mat. Sci. 2018. V. 153. P. 153. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.06.037
18. *Delogu F.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. I. 46. P. 21938. https://doi.org/10.1021/jp0554902
19. *Lai S.L., Guo J.Y., Petrova V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. I. 1. P. 99. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.99
20. *Родунер Э.* Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. 352 с.
21. *Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K. et al.* // J. Nanopart. Res. 2020. V. 22. I. 6. Art. № 247. https://doi.org/10.1007/s11051-020-04923-6
22. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V. et al.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. I. 21. Art. № 214302. https://doi.org/10.1063/5.0075748
23. *Tolman R.C.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 333. https://doi.org/10.1063/1.1747247
24. *Быков Т.В., Щекин А.К.* // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 6. С. 759.
25. *Самсонов В.М., Чернышова А.А.* // Колл. ж., 2016. Т. 78. № 3. С. 365. https://doi.org/10.7868/S0023291216030149
26. *Miguel R., Rubí J.M.* // J. Chem. Phys. 2021. V. 155. I. 22. Art. № 221101. https://doi.org/10.1063/5.0072533
27. *Щербаков Л.М.* Оценка избыточной свободной энергии малых объектов // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 17.
28. *Самсонов В.М.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2063.
29. *Бойнович Л.Б.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 510. https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003692
30. *Быков Т.В., Щекин А.К.* // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 164.
31. *Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N.Yu.* // Cent. Eur. J. Phys. 2003. V. 1. № 3. P. 474. https://doi.org/10.2478/BF02475858
32. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N.* // Surf. Sci. 2003. V. 532–535. P. 526. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00090-6
33. *Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А.* // ФТТ. 2012. Т. 54. № 1. С. 173. https://doi.org/10.1134/S1063783412010295
34. *Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 7. С. 983. https://doi.org/10.3103/S1062873809070211
35. *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2021. Т. 63. № 9. С. 1415. https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51279.080
36. *Магомедов М.Н.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. № 11. С. 88. https://doi.org/10.31857/S1028096020110102
37. *Гуггенгейм Е.А.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л.-М.: Госхимиздат, 1941. 188 с.
38. *Samsonov V.M., Bembel A.G., Kartoshkin A.Y. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. I. 2. P. 1207. https://doi.org/10.1007/s10973-018-7245-4
39. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A.* // Appl. Nanosci. 2019. V. 9. I. 1. P. 119. https://doi.org/10.1007/s13204-018-0895-5
40. *Самсонов В.М., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Самсонов М.В.* // ФММ. 2019. Т. 120. № 6. С. 630. https://doi.org/10.1134/S0015323019060111
41. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al.* // Comp. Mat. Sci. 2021. V. 199. art.no. 110710. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110710
42. *Kaptay G.* // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 1738. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9533-8
43. *Foster D.M., Pavloudis Th., Kioseoglou J., Palmer R.E.* // Nat. Commun. 2018. V. 9. I. 1. P. 2583. https://doi.org/10.1038/s41467-019-10713-z
44. *Zeni C.* // Nat. Commun. 2021. V. 12. P. 6056. https://doi.org/10.1038/s41467-021-26199-7
45. *Foster D.M., Ferrando R., Palmer R.E.* // Nat. Commun. 2018. V. 9. I. 1. P. 1323. https://doi.org/10.1038/s41467-018-03794-9
46. *Nelli D., Rossi G., Wang Z. et al.* // Nanoscale. 2020. V. 12. I. 14. P. 7688. https://doi.org/10.1039/C9NR10163B
47. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 403 с. Tovbin Yu.K. Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics. Boca Raton, 2018. 436 p. https://doi.org/10.1201/9780429503931
48. *Tovbin Y.K.* // Russ. J. Phys. Chem. 2021. V. 95. P. 637. https://doi.org/10.1134/S0036024421020266
49. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. Москва–Ижевск. 2001. 160 с. https://doi.org/10.1149/1.2425756
50. *де Гроот С.Р., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М: Мир, 1964. 456 с. (*De Groot S.R., Mazur P.* Non-Equilibrium Thermodynamics. Dover Publications, 2013. 510 p.)
51. *Chini P.* // Gazzetta Chimica Italiana. 1979. V. 109. P. 225.
52. *Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G.* // J. Mater. Res. 1989. V. 4. I. 1. P. 102. https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0102
53. *Викарчук А.А., Воленко А.П.* // ФТТ. 2005. Т. 47. № 2. С. 339. https://doi.org/10.1134/1.1866418
54. *Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. № 7. С. 425. https://doi.org/10.1134/S0021364009070121
55. *Reinhard D., Hall B.D., Berthoud P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. I. 8. P. 1459. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1459
56. *Baletto F., Motter C., Ferrando R.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. I. 24. P. 5544. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5544
57. *Полухин В.А., Ватолин Н.А.* Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2011. 463 с.
58. *Кузьмин В.И., Тытик Д.Л., Белащенко Д.К., Сиренко А.Н.* // Коллоидн. журн. 2008. Т. 70. № 3. С. 316. https://doi.org/10.1134/S1061933X08030058
59. *Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л. и др.* // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 11–12.

С. 92.
https://doi.org/10.1134/S199507801011008X

60. *Qi W.H., Wang M.P.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 88. I. 2–3. P. 280.
https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.04.026
61. *Kumar R., Kumar M.* // Indian J. Pure Appl. Phys. 2012. V. 50. I. 5. P. 329.
62. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Книга по требованию, 2012.
63. *Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B.* // Transactions of JWRI (Joining and Welding Research Institute). 2001. V. 30. Special Issue. P. 287
64. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 2017. 626 p.
65. Физические величины: Справочник / Под ред. *И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова*. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
66. *Пуйтов В.В., Романов А.А., Талызин И.В., Самсонов В.М.* // Изв. Академии наук. Сер. химическая. 2022. № 4. С. 686.
https://doi.org/10.1007/s11172-022-3466-6
67. *Samsonov V.M., Romanov A.A., Kartoshkin A.Yu. et al.* // Appl. Phys. A. 2022. V. 128. P. 826.
https://doi.org/10.1007/s00339-022-05922-1
68. *Витоль Э.Н.* // Коллоидн. журн. 1992. Т. 54. № 3. С. 21.
69. *Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Новожилова Д.А.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 409.
https://doi.org/10.7868/S0367676517030310
70. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Samsonov M.V.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1658. Art. № 012046.
https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012046
71. *Häkkinen H., Moseler M., Landman U.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. I. 3. Art. № 033401.
https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.033401
72. *Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А. и др.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 364.
https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.364