

PACS: 05.70.Ln, 05.70.Np, 47.53.+n, 81.05.Tr

С.В. Терехов

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ. II. ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина
E-mail: svlter@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 17 января 2012 года

Показано, что динамически равновесное состояние поверхностного межфазного слоя конечной толщины формируется раскливающим давлением, изменяющейся структурой границы и протекающими на поверхности раздела фаз физико-химическими реакциями. Для систем малых размеров эти характеристики вызывают изменение условий фазового равновесия, определяющих скачки давления, температуры и химического потенциала частиц. Установлено, что учет конечной толщины межфазной границы приводит к изменению формулы Лапласа для раскливающего давления в случае сферической границы. Нетривиальность скачков вышеперечисленных интенсивных характеристик приводит к изменению свойств систем малых размеров по сравнению с протяженными макроскопическими объектами.

Ключевые слова: фаза, поверхность раздела, фрактальный кластер, толщина границы, раскливающее давление, структура, физико-химические реакции, условия равновесия, фазовый переход

1. Введение

Классическое описание поверхности раздела фаз, например границы между газовой и жидкой (твердой) фазами, [1–4] сводится к рассмотрению явлений поверхностного натяжения, когезии (адгезии), капиллярности, адсорбции (осаждение частиц на поверхности раздела фаз) и абсорбции (переход частиц через границу и растворение в объеме фазы). При этом реальная поверхность (пленка с площадью Π_0 , переменной толщиной h_0 и изменяющимися вдоль нее физико-химическими свойствами) обладает случайной волнистостью или шероховатостью [5] (рис. 1, [6]), находится в динамическом равновесии с фазами и представляется в виде плоского монослоя частиц (модель Гиббса [7]) или части сферы (модель Лапласа [1,3]). Такой подход приводит к игнорированию:

– скачков потенциалов теплового и физико-химического полей на границе раздела фаз (учитывается только скачок потенциала механического поля в модели Лапласа);

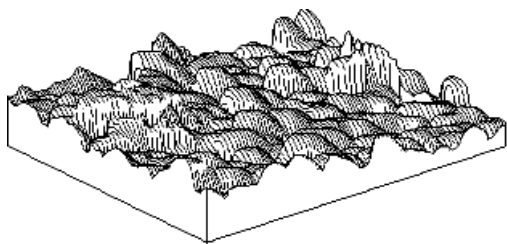


Рис. 1. Поверхность кремния [6]

– существования расклинивающего давления Дерягина (обусловлено приложенными к поверхности раздела фаз составляющими сил межмолекулярного сцепления, см., напр., [8,9]) и его вклада в скачок давления при переходе от одной фазы к другой;

– вкладов в поверхностную внутреннюю энергию физико-химических реакций и упорядочения.

Поверхностный межфазный слой находится в особом состоянии:

– электронная структура поверхности отличается от ее вида в объеме материала;

– на поверхности присутствует широкий спектр атомных конфигураций, в том числе не свойственных структуре основного тела;

– возникает большое число разорванных и ненасыщенных связей;

– отмечается аномально-высокая концентрация структурных вакансий;

– в случае твердого тела образуется террасно-ступенчатое строение границы;

– на границе раздела фаз (внутренней поверхности двухфазной системы) происходит спинодально-бинодальный распад [10] системы на две фазы, поэтому поверхности раздела фаз соответствует область максимума двухъямного термодинамического потенциала (например, свободной энергии). Другими словами, «ямам» термодинамического потенциала отвечают *устойчивые* структуры из атомов – фазы, а области максимума термодинамического потенциала – термодинамически *неустойчивые* (например, фрактальные кластеры), но динамически равновесные объединения частиц.

Граница раздела фаз находится в динамическом равновесии с фазами и постоянно видоизменяется за счет потоков частиц из фазы в фазу (разница в плотностях фаз), подвижности и энергии атомов (разница в вязкости сред, их теплопроводности и других физико-химических свойствах, определяющих различные степени упорядоченности). В *изолированной* системе (не обменивается с термостатом частицами и энергией) протекают обратимые физико-химические процессы, которые характеризуются нулевым изменением энтропии системы. Если границы двухфазной системы с термостатом непроницаемы для частиц и неподвижны, то число частиц и объем системы остаются постоянными, а нулевое изменение энтропии задает постоянство внутренней энергии системы.

Динамическое равновесие межфазной поверхности поддерживается ее сложными автоколебаниями (рис. 1), которые вызываются равными между собой оттоком и притоком частиц, а также стремлением границы к поддержанию постоянства ее внутренней энергии (температуры) и структуры (энтропии). Таким образом, хаотические движения частиц и межатомные взаи-

модействия порождают образование фрактальных конфигураций атомов глобулярной, дендритной или вихревой формы, а также ячеистые и террасно-ступенчатые структуры. В частности, устойчивость глобулярных объединений атомов зависит от того, в какой из фаз они образуются. Например, в газовой фазе наиболее устойчивы малые глобулы, а большие глобулы распадаются на более мелкие; в жидкой фазе наблюдается обратный процесс: малые объединения характеризуются слабой устойчивостью, поэтому они рассеиваются или поглощаются глобулами бóльших размеров. Объединения поверхностных атомов могут представлять собой дендритные структуры (рис. 2) или другие фрактальные кластеры. В термодинамическом равновесии динамические образования атомов имеют определенное строение и структуру, которые обусловлены процессами, протекающими в сосуществующих фазах. Отсюда вытекает *универсальное* свойство межфазной границы: при достижении термодинамического равновесия она сохраняет *информацию* о состоянии сосуществующих фаз.

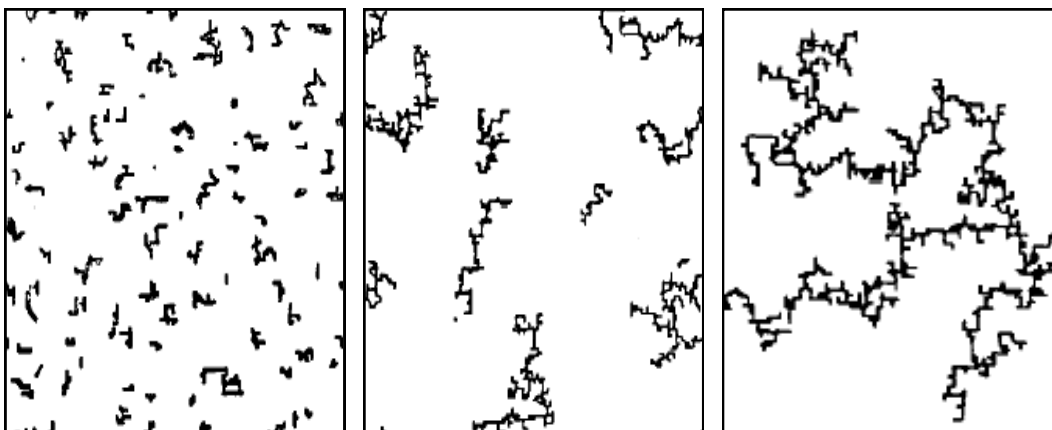


Рис. 2. Различные стадии формирования самоподобного кластера [11]

Появление и рост фрактальных кластеров связаны с подавлением шумами дальнедействующей части потенциала взаимодействия частиц (разрушение дальнего порядка) и компенсацией влияния его короткодействующей части (дестабилизация ближнего порядка). Например, при выращивании тонких пленок [12–14] фрактальные кластеры достаточно хорошо визуализируются, их размеры коррелируют с толщиной пленки, они имеют сфероидальную форму без поверхностной огранки, но при достижении термодинамического равновесия могут принимать форму полиэдров, спорадически размещенных по поверхности пленки. При достижении определенных размеров фрактальный кластер перестает расти, и его размер не зависит от толщины пленки. Фрактальный кластер является неупорядоченной структурой, которая определяется параметром внутреннего порядка (фрактальная размерность по Хаусдорфу–Безиковичу или Реньи (см., напр., [15]), графами сопряжения и разветвленностью [11,16].

Фрактальный кластер используется при построении модельных объектов, имитирующих нестационарные, неустойчивые, неравновесные и диссипативные системы. Компьютерное моделирование процесса роста фрактального кластера [17] позволило сделать следующие выводы: при низких концентрациях частиц образующиеся ветви дендрита имеют малую толщину при их слабой разветвленности. Возрастание концентрации частиц сопровождается утолщением ветвей и увеличением их разветвленности. Следует отметить, что при достижении критической температуры фазового перехода происходит фрактализация всей системы. Переход во фрактальное состояние (идентичность фаз и разделяющей их межфазной границы) сопровождается исчезновением границы раздела фаз, заторможенной диффузией частиц, возникновением критической опалесценции (оптическое помутнение) и другими физическими явлениями.

Исследование нанообъектов также ставит вопрос о термодинамическом описании состояний поверхностного слоя, оказывающего существенное влияние на состояние нанокластеров. В этой связи возникает потребность в выработке наиболее общего подхода при описании термодинамических характеристик гетерофазных систем с малыми геометрическими размерами, который учитывал бы роль границы раздела фаз в формировании как условий равновесия сосуществующих сред, так и объемных свойств фаз. Этот подход должен учитывать зависимость поверхностных характеристик (например, коэффициента поверхностного натяжения) от размера малой системы. Под *системами малых размеров* будем понимать устойчивые (наночастицы) и неустойчивые (фрактальные кластеры) объединения частиц с радиусом не менее 30 нм, но не более 100 нм, которые имеют сфероидальную форму, причем число частиц в поверхностном слое должно быть малым по сравнению с их числом в объемах сосуществующих фаз. Для выявления потенциалов, обеспечивающих равновесное состояние границы и ее перестройку при значительном удалении от равновесия, проанализируем динамическое равновесие поверхности раздела фаз.

2. Изменение внутренней энергии границы раздела фаз

Отличие фаз друг от друга плотностью, физико-химическими свойствами, структурой, степенью упорядоченности и другими факторами [4] формирует специфические механические, тепловые и химические особенности пограничного слоя, выступающего в роли термодинамического барьера. Динамическое равновесие межфазной границы поддерживается процессами, обеспечивающими физико-химическое (сохраняется общее число частиц N_{Σ}), механическое (сохраняется объем системы V_{Σ}) и тепловое (сохраняется энтропия S_{Σ}) равновесие фаз (см. также подраздел 3).

Физико-химическое равновесие. Любые (в частности, флуктуационные) возмущения равновесного состояния фазы либо релаксируют внутри фазы, либо вытесняются на ее границу. К таким возмущениям относятся:

- частицы, отличающиеся своим строением (например, ионы в фазе нейтральных частиц, частицы с различным направлением спина и т.п.);
- частицы, обладающие подвижностью, значительно отличающейся от подвижности частиц, образующих фазу;
- чужеродные атомы (примеси) и квазичастицы (например, вакансии);
- структурные неоднородности (области с нарушенной симметрией фазы).

В силу неустойчивости границы эти возмущения вызывают физические (испарение, конденсация и т.п.) или (электро-) химические (образование двойного электрического слоя, молекул и т.п.) реакции. Так, процесс испарения–конденсации атомов можно описать как равновесную и обратимую «химическую» реакцию перехода частиц из одной фазы в другую. Реакции на границе сопровождаются возникновением на поверхности раздела фаз различного рода напряжений, выделением (экзотермия) и поглощением (эндотермия) тепла, изменением геометрических размеров границы и рядом других явлений, которые классическая термодинамика игнорирует ввиду малости этих эффектов для протяженных фаз. Однако для фаз малых размеров эти феномены могут оказаться существенными, поэтому вклад физико-химических реакций в поверхностную внутреннюю энергию системы будем учитывать с помощью работы, производимой химическим сродством A_0 всех реакций, протекающих на границе, при изменении полноты суммарной реакции $d\xi_0$ [18]:

$$dA_r = -A_0 d\xi_0, \quad (1)$$

где знак « \rightarrow » указывает на то, что протекание физико-химических реакций понижает внутреннюю энергию границы раздела фаз.

Механическое равновесие. Вариации вязких, упругих или пластических напряжений изменяют механическое поле, выступающее в качестве одного из релаксационных каналов при изменении состояний фаз. Если объем поверхностного слоя изменяется за счет растяжения (сжатия) его поверхности Π_0 или толщины h_0 , т.е.

$$dV_0 = h_0 d\Pi_0 + \Pi_0 dh_0, \quad (2)$$

то давление в границе P_0 производит работу

$$dA_m = P_0 dV_0 = P_0 (h_0 d\Pi_0 + \Pi_0 dh_0) = \sigma_0 (1 + g) d\Pi_0 = \sigma d\Pi_0, \quad (3)$$

где $\sigma_0 = P_0 h_0$ – коэффициент поверхностного натяжения; $\sigma = \sigma_0 (1 + g)$ – эффективный коэффициент поверхностного натяжения границы с конечной толщиной; $g = \frac{\Pi_0}{h_0} \frac{dh_0}{d\Pi_0}$ – геометрический фактор поверхностного слоя. Для

протяженных фаз изменение объема поверхностного слоя происходит в основном за счет увеличения (уменьшения) площади границы, следовательно, геометрический фактор g будет значительно меньше единицы ($g \ll 1$), и его величиной можно пренебречь по сравнению с единицей. Уменьшение раз-

меров фазы до наноуровня сопровождается увеличением количества частиц на границе и уменьшением их числа в объеме кластера (радиус 1–10 nm, рис. 3), который принимает форму глобулы или сферы радиуса r . В последнем случае площадь поверхности кластера и ее изменение определяются формулами [3,4]:

$$\Pi_0 = 4\pi r^2, \quad d\Pi_0 = 8\pi r dr, \quad (4)$$

а толщина монослоя частиц h порядка r . Таким образом, g -фактор для сферического кластера приближается к значению $1/2$, т.е.

$$0 \leq g \leq 1/2. \quad (5)$$

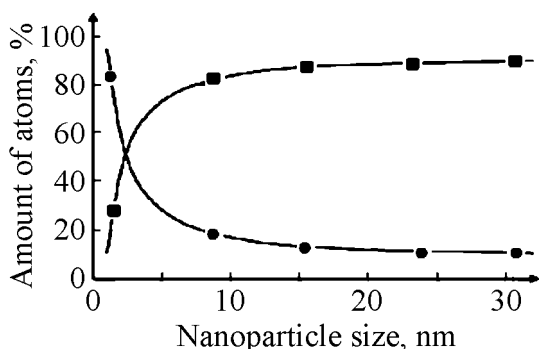


Рис. 3. Количество атомов на поверхности (●) и в объеме (■) наночастицы в зависимости от ее размера (по данным [19])

Тепловое равновесие. Перенос энергии через границу раздела фаз изменяет как ее проницаемость (тепловую, диффузионную и др.) и механическую устойчивость, так и степень упорядоченности частиц на границе. Этот эффект обусловлен законом возрастания энтропии в фазах, компенсацией которого выступает упорядочение частиц в поверхностном слое с образованием фрактальных структур (см., напр., [20]). Фрактализация границы способствует устойчивости двухфазной системы: нарастание хаотичности движения частиц в объеме системы сдерживается возрастанием упорядоченности в расположении атомов на поверхности раздела фаз. Отличие размерности образующихся конфигураций частиц от топологической размерности поверхности раздела фаз определяет их жизнеспособность и устойчивость по отношению к внешним воздействиям, позволяя им избежать «ловушек» структур классической кристаллографии.

Возмущения параметра порядка вызывают изменения в симметрии расположения частиц (нарушение ближнего и дальнего порядков) на границе. В качестве параметра порядка в динамически равновесной системе лучше выбирать фрактальную размерность (см., напр., [21]), отличие которой от топологической размерности границы является мерой упорядоченности поверхности раздела фаз. Для количественного описания степени хаотизации в фазах Больцманом было введено понятие энтропии S (см., напр., [21], с. 95), аналогично для фрактальной (хаотической) фазы в качестве численной ме-

ры упорядоченности можно ввести понятие информации I , например, по Шеннону [22–26]:

$$I = \log_2 N_I, \quad (6)$$

где N_I – число различных состояний в равновесии. Различные состояния фрактального кластера можно определить по числу образующих его частиц, фрактальной размерности, графам сопряжения, разветвленности и другим характеристикам [22].

Для хаотической системы должен действовать принцип убывания энтропии ($-dS \leq 0$) и возрастания термодинамической информации (или неэнтропии по модели Пригожина [27]), т.е. $dI \geq 0$, причем равенство нулю изменения термодинамической информации I наблюдается в случае достижения фрактальным кластером динамического равновесия. Если граница имеет температуру T_0 , то количество тепла, которое выделяется на поверхности раздела фаз в результате преобразований других видов энергии, равно

$$dQ_s = T_0 dI. \quad (7)$$

Формулы (1), (3) и (7) определяют изменение внутренней энергии поверхностного слоя:

$$dU_0 = \sigma d\Pi_0 + T_0 dI - A_0 d\xi_0. \quad (8)$$

В термодинамическом равновесии должно выполняться равенство Дюгема–Гиббса [2] для границы, которое позволяет определить термодинамическую информацию

$$\Pi_0 d\sigma + I dT_0 - \xi_0 dA_0 = 0 \Rightarrow I = \xi_0 \frac{dA_0}{dT_0} - \Pi_0 \frac{d\sigma}{dT_0}. \quad (9)$$

При протекании адиабатического процесса ($\Pi_0 \frac{d\sigma}{dT_0} = \text{const}$, [28]) и достижении реакциями на границе равновесия ($A_0 = 0$) информация постоянна. Поверхностное натяжение с ростом температуры уменьшается [2], следовательно, повышение температуры приводит к возрастанию информации, т.е. увеличивается упорядоченность фрактального кластера.

3. Условия равновесия фаз при учете поверхностных явлений

Исследуем влияние учета изменения внутренней энергии поверхностного слоя на условия равновесия изолированной двухфазной системы с малыми размерами. В равновесии непроницаемость границ изолированной системы с термостатом обеспечивает постоянство числа частиц N_Σ в системе, а поддержание термостатом постоянной температуры и отсутствие процессов сжатия–расширения (неизменность внешних границ) – постоянство объема двухфазной системы V_Σ . При отсутствии внешних сил изменение энтропии системы определяется формулой [28, с. 82]:

$$TdS_{\Sigma} = dU_{\Sigma} + PdV_{\Sigma} - \mu dN_{\Sigma},$$

где T – температура, P – давление, μ – химический потенциал частиц. Обратимость протекающих в системе процессов ($dS_{\Sigma} = 0$) приводит к сохранению внутренней энергии системы в термодинамическом равновесии, т.е. равновесное состояние изолированной двухфазной системы малых размеров характеризуется постоянными значениями экстенсивных величин:

$$N_1 + N_2 + N_0 = N_{\Sigma} = \text{const}, \quad N_0 \ll N_{1,2}, \quad dN_1 = -dN_2 = -dN; \quad (10)$$

$$V_1 + V_2 + V_0 = V_{\Sigma} = \text{const}, \quad V_0 \ll V_{1,2}, \quad dV_1 = -dV_2 = -dV; \quad (11)$$

$$S_1 + S_2 + S_0 = S_{\Sigma} = \text{const}, \quad S_0 \ll S_{1,2}, \quad dS_1 = -dS_2 = -dS, \quad (12)$$

где N_{α} , V_{α} и S_{α} – соответственно число частиц в фазе α ($\alpha = 1, 2$), объем и энтропия фазы α .

Термодинамические силы (см., напр., [29]), обеспечивающие пребывание системы в равновесии, определяются интенсивными величинами: давлением P_{α} , температурой T_{α} и химическим потенциалом частиц μ_{α} . Изменение внутренней энергии системы при бесконечно малом отклонении от состояния термодинамического равновесия с учетом формул (8) и (10)–(12) запишем в виде

$$dU_{\Sigma} = dU_1 + dU_2 + dU_0 = - \left[\Delta P - \sigma \frac{d\Pi_0}{dV} \right] dV + \left[\Delta T + T_0 \frac{dI}{dS} \right] dS + \left[\Delta \mu - A_0 \frac{d\xi_0}{dN} \right] dN, \quad (13)$$

где скачки интенсивных величин на границе равны:

$$\Delta P = P_2 - P_1, \quad \Delta T = T_2 - T_1 \quad \text{и} \quad \Delta \mu = \mu_2 - \mu_1. \quad (14)$$

Так как внутренняя энергия изолированной системы постоянна ($dU_{\Sigma} = 0$), а ее аргументы V , S , N линейно-независимы, то выполняются следующие условия равновесия:

$$\Delta P = \sigma \frac{d\Pi_0}{dV}, \quad \Delta T = -T_0 \frac{dI}{dS}, \quad \Delta \mu = A_0 \frac{d\xi_0}{dN}. \quad (15)$$

Величина $K = d\Pi_0/dV$ определяет среднюю кривизну поверхности раздела фаз, которая, например, для сферической границы ($dV = 4\pi r^2 dr$) равна

$$K = 2/r. \quad (16)$$

Скачок давления на границе объемной капли ($g = 0$) вычисляется по формуле Лапласа $\Delta P = 2\sigma/r$ (см., напр., [3]), а на границе сферического нанокластера ($g = 1/2$) – по формуле

$$\Delta P = 3\sigma/r. \quad (17)$$

Для протяженных фаз средняя кривизна поверхностного слоя $K = 0$, что соответствует плоской границе и равенству давлений в фазах ($\Delta P = 0 \Rightarrow P_2 = P_1$). Коэффициент

$$\kappa_P = h_0(1 + g) \frac{d\Pi_0}{dV} \quad (18)$$

определяет механическую устойчивость границы, причем скачок давления между фазами равен

$$\Delta P = \kappa_P P_0. \quad (19)$$

Формула $\frac{dI}{dS} = -\frac{1}{\kappa_T}$ определяет безразмерное среднее значение отношения степени упорядоченности поверхностного слоя к степени хаотизации фаз (κ_T – коэффициент тепловой проницаемости границы). Отсюда следует, что температура границы T_0 определяется скачком температуры на поверхности раздела фаз

$$T_0 = \kappa_T \Delta T. \quad (20)$$

Согласно формуле (15) бесконечно малое изменение термодинамической информации равно

$$dI = -\frac{\Delta T}{T_0} dS. \quad (21)$$

Совпадение скачка температуры на поверхности раздела фаз с температурой границы ($\Delta T = T_0$ или $\kappa_T = 1$) приводит к выполнению равенства Пригожина

$$d(I + S) = 0, \quad (22)$$

которое указывает на существование адиабатического инварианта ($I + S = \text{const}$, см. [21, с. 103]) в двухфазной системе малых размеров. Необратимые процессы вызывают в синергетической системе диссипацию энергии, хаотизацию фаз и упорядочение границы, т.е. синергетическая система покидает поверхность постоянной энергии и отыскивает новое устойчивое состояние на структурной поверхности, определяемой уравнением (22), что приводит к возникновению новых динамических структур. При отсутствии структурных превращений границы термодинамическая информация постоянна ($dI = 0$), а скачок температуры обращается в нуль ($\Delta T = 0 \Rightarrow T_2 = T_1$).

Производная $\frac{d\xi_0}{dN} = \frac{1}{\nu}$ определяет средний стехиометрический коэффициент реакций, протекающих на межфазной границе. Из последнего равенства (14) следует, что химическое сродство поверхностных реакций можно вычислить по формуле де Донде [18]:

$$A_0 = \nu \Delta \mu. \quad (23)$$

Если суммарная реакция на границе достигает равновесия ($A_0 = 0$), то выполняется аналог закона действующих масс Гульдберга–Вааге (см., напр., [29, с. 87]), который в рассматриваемом случае отображает обращение в нуль скачка химического потенциала частиц ($\Delta \mu = 0 \Rightarrow \mu_2 = \mu_1$).

Таким образом, фрактализация границы способствует устойчивости двухфазной системы с малыми геометрическими размерами: нарастание хаотичности движения частиц в объеме системы сдерживается ростом величины расклинивающего давления, возрастанием упорядоченности расположения поверхностных атомов и протеканием поверхностных физико-химических реакций.

4. Фазовый переход в нанокластерах

Нетривиальность скачков интенсивных характеристик на межфазной границе изменяет свойства наночастиц и фрактальных кластеров по сравнению с аналогичными параметрами макроскопических объектов. Согласно второму закону термодинамики [2] изменение энтропии в фазах всегда неотрицательно, поэтому энергетические процессы протекают в сторону уменьшения и рассеивания энергии, а синергетическая система осуществляет поиск нового устойчивого состояния на структурной поверхности. В равновесии производство энтропии равно нулю (структурная стабильность фаз), т.е. изолированная система эволюционирует до тех пор, пока происходят изменения структуры фаз.

Протекающие в системе процессы блокируют любую стохастическую попытку (флуктуации управляющих параметров) системы выйти из состояния равновесия. Случайный шум, возникающий из-за взаимодействия фаз с термостатом, стремится перевести их в состояние максимальной неупорядоченности, чему препятствует поиск фазами своих минимальных энергетических состояний. Это противоречие порождает такую плотность вероятности микросостояний, которая при заданной температуре максимизирует энтропию и минимизирует энергию. Таким образом, термодинамическая фаза совершает под действием случайного шума сложные автоколебательные движения между двумя уровнями.

Один из этих уровней отвечает зоне микросостояний, которые минимизируют внутреннюю энергию и определяют агрегатное состояние фазы, а другой – зоне микросостояний, определяющих возрастание энтропии и хаотизации движений частиц (структура фазы). Следовательно, когерентное поведение ансамблей частиц приводит к зонной структуре синергетической системы. Каждая зона должна состоять из подзон, которые определяют структурные и агрегатные превращения, причем расстояние между энергетическими уровнями должно определяться квантом теплового поля (произведением постоянной Больцмана на абсолютную температуру). Если фазовый переход происходит внутри какой-либо подзоны, то наблюдается изменение конфигурации расположения частиц в элементах структуры или структуры в целом без смены агрегатного состояния. Переход системы из одной подзоны в другую сопровождается сменой агрегатного и структурного состояний.

Например, отличительной чертой диэлектрических кластеров (кластеры с заполненными электронными оболочками) является их способность осцил-

ликовать между твердым и жидким агрегатными состояниями с достаточно большой частотой, но все-таки значительно меньшей, чем дебаевская частота атомных осцилляций. Сосуществование фаз в окрестности точки фазового перехода – *универсальное* свойство систем с малыми размерами [30,31]. Свободные энергии сосуществующих фаз оказываются близкими по значениям, причем ямы термодинамического потенциала разделяются невысоким барьером, для преодоления которого достаточно энергии тепловых флуктуаций. При анализе атомных систем обычно выделяют два типа возбуждений: тепловые и конфигурационные (рис. 4) (в металлических нанокластерах добавляется возбуждение электронной подсистемы).

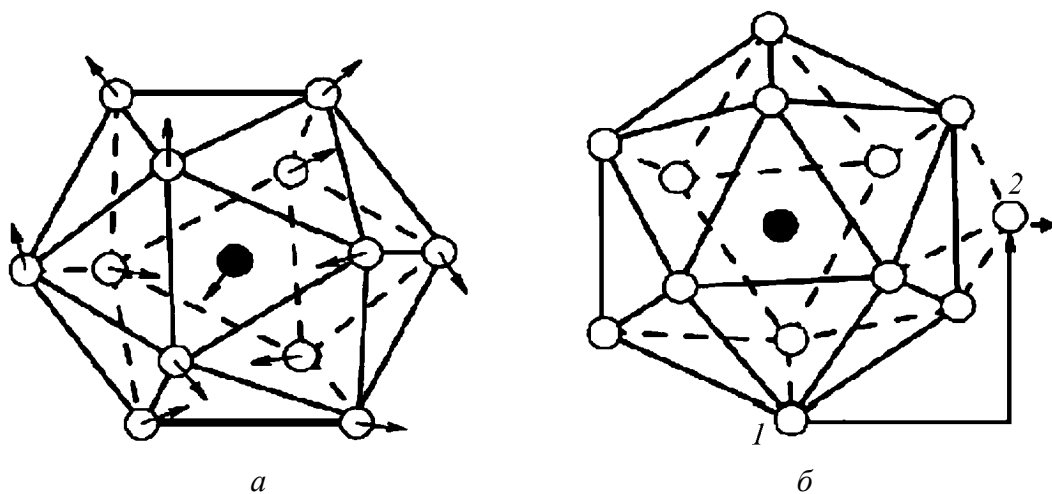


Рис. 4. Тепловые (а) и конфигурационные (б) возбуждения в кластерах неметаллического типа [30]

Возбуждения способствуют тепловому «перебросу» синергетической системы из одной ямы (например, жидкая фаза) в другую яму (например, кристаллическая фаза) термодинамического потенциала. Различие между глубинами ям δF должно быть гораздо меньше, чем глубина ямы F_0 ($\delta F \ll F_0$), только в этом случае возбуждения создадут «качели» между агрегатными состояниями. Если в макросистемах смена агрегатного состояния происходит скачком, то в нанокластерах фазовый переход осуществляется в некоторой области значений параметра возбуждения (в адиабатических условиях таким параметром является энергия возбуждения, а в изотермических – температура), причем исчезает различие между фазовыми переходами первого и второго родов [30]. Это означает, что происходит изменение не только конфигурации распределения атомов, но и агрегатного состояния, а сам переход происходит непрерывным образом. Конфигурационные возбуждения требуют меньших энергетических затрат, чем обмен двух атомов в оболочке кластера. Выходы атомов за пределы кластерной оболочки сопровождаются образованием на их местах вакансий и понижением плотности оболочечных частиц. Следовательно, конфигурационные возбуждения

атомов переводят твердотельный кластер в жидкое состояние, а их возврат в оболочку снимает это возбуждение и возвращает кластер в исходное кристаллическое состояние.

Полученные формулы (15) показывают, что изменение состояния границы может спровоцировать в системах с малыми размерами фазовый переход при температуре ниже критической температуры T_c для макроскопического объекта. Зарождение зародышей новой фазы возможно при выполнении неравенств

$$P_2 = P_1 + \sigma \frac{d\Pi_0}{dV} \leq P_c, \quad T_2 = T_1 - T_0 \frac{dI}{dS} \leq T_c. \quad (24)$$

Осциллирующий характер ухода и возврата частиц на границу порождается потоками циклических переменных (например, различия в плотностях фаз и подвижностях частиц в средах), не определяющих существование состояния термодинамического равновесия. Кроме того, стационарность этого состояния порождает вырождение уравнений диффузии, теплопроводности и волнового уравнения при постоянстве кинетических коэффициентов в соответствующие уравнения Лапласа [32]. Решения этих уравнений описываются функциями Бесселя, которые для каждого из уравнений порождают свой профиль. Взаимное влияние этих факторов приводит к образованию случайного профиля граничной поверхности (см. рис. 1), формируемого стоячими волнами концентрации, температуры и перераспределения подвижности частиц между фазами.

Используя формулы (15), можно записать уравнение Клаузиуса–Клапейрона [2] в виде

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = -\frac{\sigma}{T_0} \frac{dS}{dI} \frac{d\Pi_0}{dV} = \frac{dq}{T_0 dV}, \quad (25)$$

где бесконечно малое изменение скрытой теплоты фазового перехода dq определяется выражением

$$dq = -\sigma \frac{dS}{dI} d\Pi_0. \quad (26)$$

Для фазовых равновесий скрытая теплота фазового перехода положительна ($dq > 0$), а изменение объема фазы dV может принимать как положительные, так и отрицательные значения [2]. В первом случае происходит повышение температуры фазового перехода с ростом давления (при этом $\Delta P/\Delta T > 0$), а во втором – ее понижение ($\Delta P/\Delta T < 0$). Отношения

$$\frac{\Delta\mu}{\Delta P} = \frac{A_0}{\sigma} \frac{d\xi_0}{dN} \frac{dV}{d\Pi_0} = \Omega \quad \text{и} \quad \frac{\Delta\mu}{\Delta T} = -\frac{A_0}{T_0} \frac{d\xi_0}{dN} \frac{dS}{dI} = -s_0 \quad (27)$$

определяют парциальные значения объема и энтропии, приходящиеся на одну частицу поверхностного слоя.

5. Заключение

Развитие термодинамической теории систем с малыми геометрическими размерами является одной из актуальных задач нанофизики. Вышеизложенный материал подчеркивает особый статус поверхности раздела фаз при формировании наночастиц и фрактальных кластеров, слияние которых порождает сфероидальные зародыши новых фаз. Образование зародышей критического и надкритического размеров связано с формированием общей границы путем вытеснения неоднородностей образующейся структуры на границу зародыша. Этому процессу могут препятствовать механические, тепловые и другие физико-химические поля, консенсус между которыми может приводить к формированию неравновесной блочно-агрегатной (зернистой) структуры материала. Последняя определяет механические, электрические, магнитные и другие характеристики макроматериала, поэтому понимание процессов, формирующих нанокластеры, позволит управлять физико-химическими свойствами макроскопических фаз и получать материалы с требуемыми для практических целей параметрами.

1. С.Э. Фриш, А.В. Тиморева, Курс общей физики, Физматгиз, Ленинград (1962).
2. В.Ф. Ноздрев, Курс термодинамики, Просвещение, Москва (1967).
3. А.К. Кикоин, И.К. Кикоин, Молекулярная физика, Наука, Москва (1976).
4. В.Ф. Яковлев, Курс физики. Теплота и молекулярная физика, Просвещение, Москва (1976).
5. В.М. Попов, Теплообмен в зоне контакта разъемных и неразъемных соединений, Энергия, Москва (1971).
6. Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов, Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения, Учебн. пособ., Международный университет природы, общества и человека «Дубна», филиал «Угреша», Москва (2007).
7. Дж. Хейнс, в кн.: Задачи по термодинамике и статистической физике, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
8. Г.А. Зисман, О.М. Тодес, Курс общей физики, Т.1. Механика, молекулярная физика, колебания и волны, Наука, Москва (1974).
9. Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер, Поверхностные силы, Наука, Москва (1985).
10. А.И. Олемской, И.В. Коплык, УФН **165**, 1105 (1995).
11. Б.М. Смирнов, УФН **149**, 177 (1986).
12. Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore, ФТТ **45**, 1122 (2003).
13. И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, Е.А. Голубев, ЖТФ **74**, № 3, 24 (2004).
14. Ж.Д. Чапланова, М.А. Ярмоленко, Ю.К. Михайловский и др., Материалы. Технологии. Инструменты **13**, № 3, 61 (2008).
15. Е. Федер, Фракталы, Мир, Москва (1991).
16. В.В. Зосимов, Л.М. Ляшев, УФН **165**, 361 (1995).

17. С.А. Безсонюк, Я.В. Лерх, Т.М. Жуковская, Ползуновский вестник № 4-1, 143 (2005).
18. Т. де Донде, П. Риссельберг, Термодинамическая теория сродства (книга принципов), Металлургия, Москва (1984).
19. В.В. Еремин, <http://www.vidicor.ru>.
20. С.В. Терехов, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).
21. С.В. Терехов, Введение в синергетику, Цифровая типография, Донецк (2009).
22. Г. Хакен, Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам, Мир, Москва (1991).
23. Х. Хармут, Применение методов теории информации в физике, Мир, Москва (1989).
24. А.М. Хазен, Введение меры информации в аксиоматическую базу механики, «РАУБ», Раменское (1998).
25. С.Я. Килин, УФН **169**, 507 (1999).
26. В.Г. Усыченко, ЖТФ **76**, № 4, 17 (2006).
27. Г. Николис, И. Пригожин, Самоорганизация в неравновесных системах, Мир, Москва (1979).
28. Р. Кубо, Термодинамика, Мир, Москва (1970).
29. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
30. Б.М. Смирнов, УФН **177**, 369 (2007).
31. Р.С. Берри, Б.М. Смирнов, УФН **179**, 147 (2009).
32. С.В. Терехов, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).

С.В. Терехов

УНІВЕРСАЛЬНІСТЬ СИНЕРГЕТИЧНИХ ЗАКОНІВ.

II. ПОВЕРХНЯ РОЗДІЛУ ФАЗ

Показано, що динамічно рівноважний стан поверхневого міжфазного шару кінцевої товщини формується розклинюючим тиском, структурою границі, що змінюється, і протікаючими на поверхні розділу фаз фізико-хімічними реакціями. Для систем малих розмірів ці характеристики викликають зміни умов фазової рівноваги, що визначають скачки тиску, температури й хімічного потенціалу часток. Облік кінцевої товщини міжфазної границі призводить до того, що розклинюючий тиск визначається формулою, відмінною від формули Лапласа для сферичної границі. Нетривіальність стрибків вищеперелічених екстенсивних характеристик призводить до зміни властивостей систем малих розмірів у порівнянні з протяжними макроскопічними об'єктами.

Ключові слова: фаза, поверхня розділу, фрактальний кластер, товщина границі, розклинюючий тиск, структура, фізико-хімічні реакції, умови рівноваги, фазовий перехід

S.V. Terekhov

UNIVERSALITY OF SYNERGETIC LAWS.

II. INTERPHASE

It has been shown that dynamically equilibrium state of a surface interphase layer of finite thickness is formed by splitter pressure, varying structure of the boundary and physical and chemical reactions taking place on the interface. In small-size systems, these characteristics cause modification of phase equilibrium terms that determine jumps of pressure, temperature, and chemical potential of the particles. It was established that account of the finite thickness of interphase boundary results in modification of Laplace formula for splitter pressure in the case of a spherical boundary. Nontriviality of the jumps of above-listed intensive characteristics cause the change of properties of small-size systems compared to extensive macroscopic subjects.

Keywords: phase, interface, fractal cluster, boundary thickness, splitter pressure, structure, physical and chemical reactions, terms of equilibrium, phase transition

Fig. 1. Surface of silicon [6]

Fig. 2. Different stages of formation of a self-similar cluster [11]

Fig. 3. Nanoparticle size dependence of the amount of atoms on the surface (●) and in the volume (■) of the nanoparticle (according to data of [19])

Fig. 4. Thermal (*a*) of and configuration (*b*) excitations in the clusters of non-metal type [30]