Термодинамика микро- и наносистем

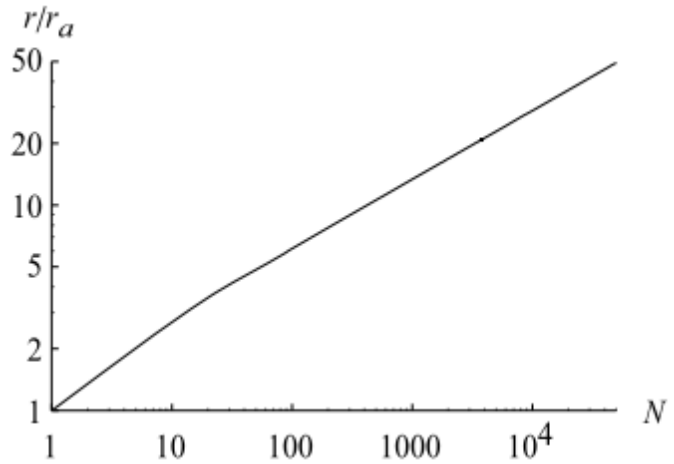
Дзубан Александр

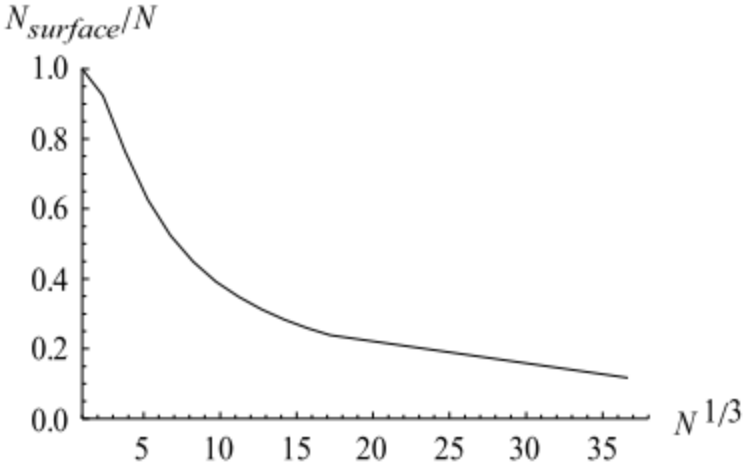
Энергетика
Конверсия энергии
Фотоника
Хранение водорода
Электроника/
Магниты
Катализ
Химия
“малых частиц”
и
наноматериалов
Безопасность
Детекторы
Биоциды
Окр. среда
Геонауки
Хранение отходов
Транспорт загрязн. в-в
Атмосферная химия
Нанонаука
Нанотехнологии
оксидные наноструктуры
интерфейсы “hard-soft”

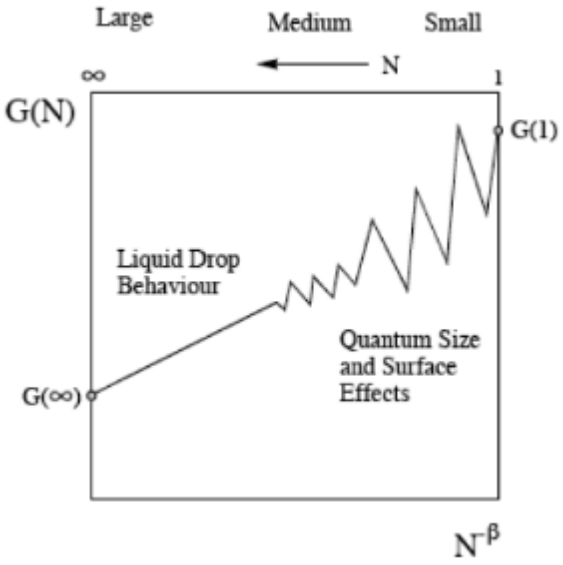
Особенности наносистем

- Относительно малое количество частиц:
  - не достигается ТД предел
  - влияние флуктуаций
- Соотношение числа частиц *Поверхность/Объём*
  - учёт поверхностной энергии
  - неэкстенсивность U и S
- Определённость *локальных* переменных?
- Граничные эффекты
- Особенности переноса тепла при $\lambda_{phonon} > d$

Размеры наночастиц







Энергия наночастиц

В случае постоянства и определённости свойств материала возможно предсказать свойства наноразмерных частиц

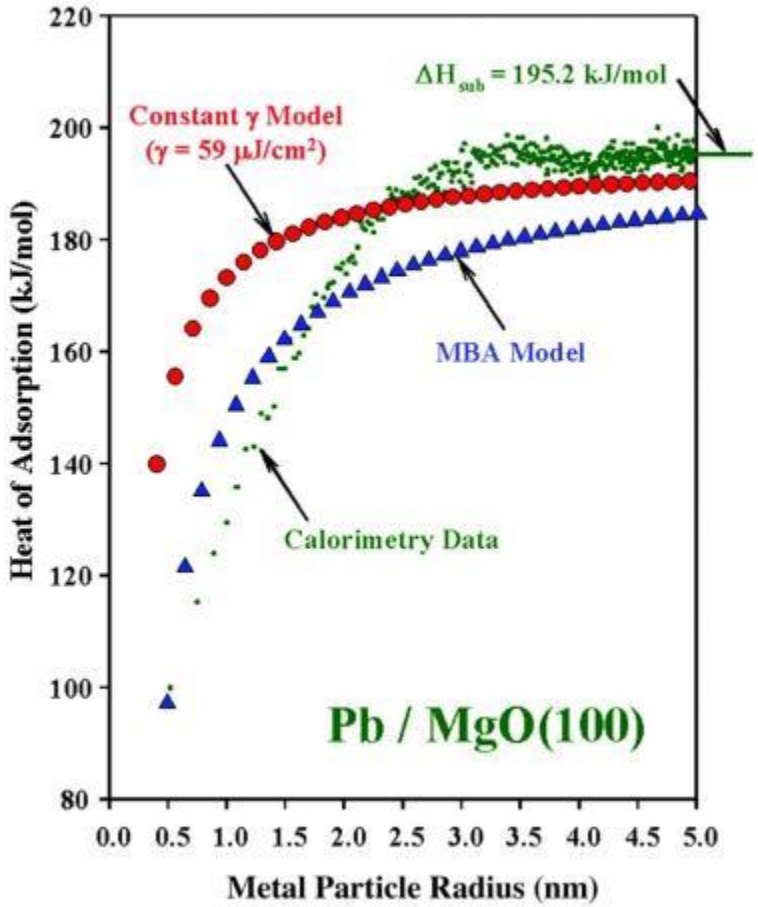
$$\mu(r) - \mu(\infty) = 2\gamma V_m / r$$

Влияние размера становится значительным для наночастиц металлов от 2-3 нм

Предполагается независимость поверхностной свободной энергии от размера!

Энергия наночастиц

НО: зачастую свойства материала ≠ const



"This shows that the surface energy increases substantially as the radius decreases below 3 nm."

Campbell et al. Science 298 (2002) 811-814

The Molecular Theory of Small Systems
Faraday Lecture, 1983
Rowlinson, Chem. Soc. Rev. 12 (1983) 251-265

For small systems, some of the thermodynamic functions of importance, **pressure** and **energy density** are not uniquely defined.

Small systems can be defined when the system **size ≈ ς ≈ d ≈ l (often ≈ nm)**

ς = correlation length; d = range of intermolecular forces; l = thickness of an interface

For systems smaller than ς **thermodynamics and statistical mechanics lose their meaning.**

A Different Approach to Nanothermodynamics
Hill, Nano Letters 1 (2001) 273-275

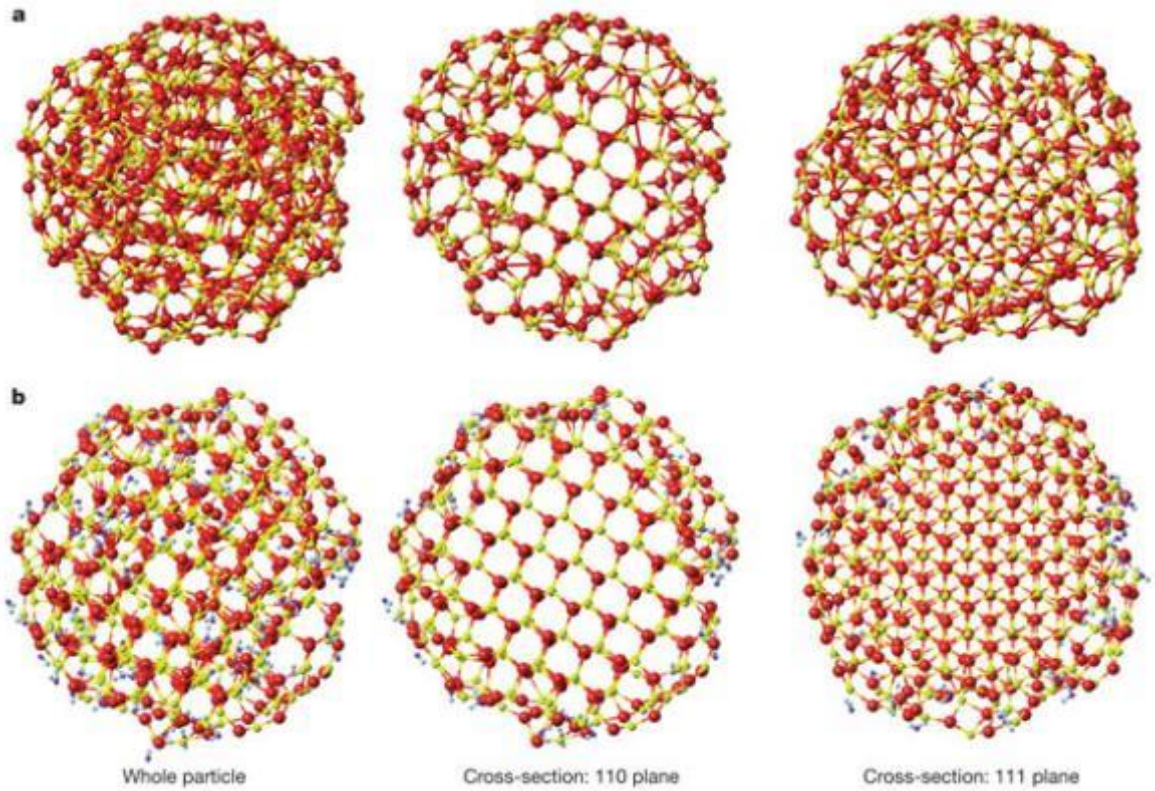
"In contrast to macrothermodynamics, the **thermodynamics of a small system will usually be different in different environments**."

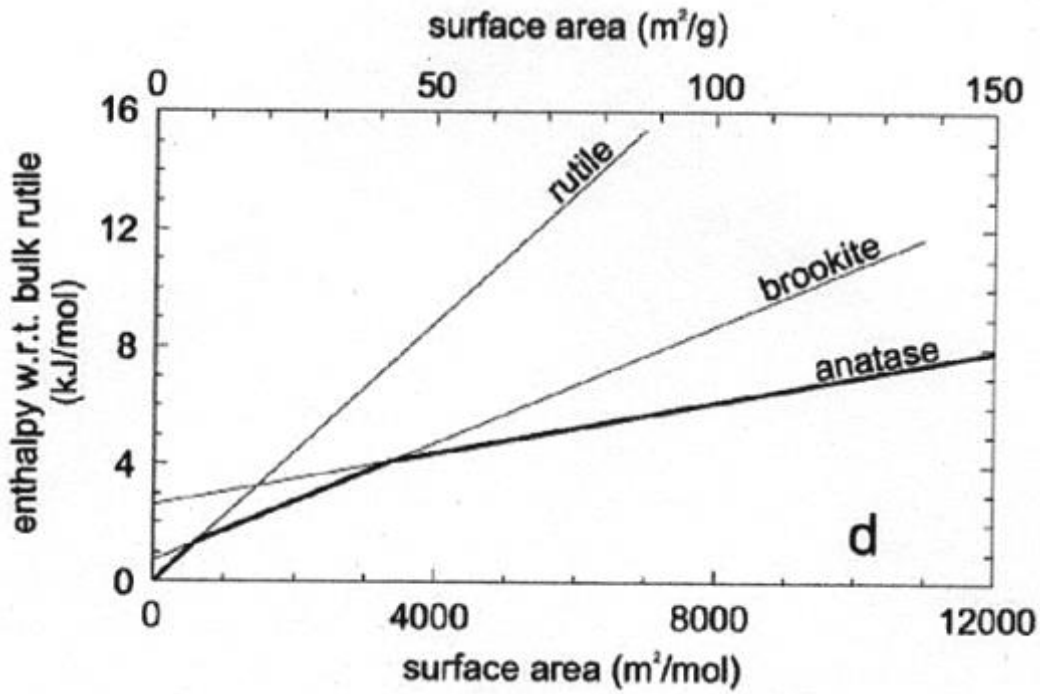
Zhang et al. Nature 424 (2003) 1025-1029

Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature

Метанол

Метанол
+
вода





Stable structures of TiO_2 as a function of cluster size
Ranade et al., Proc. Nat. Acad. Sci. 99 (2002) 6476

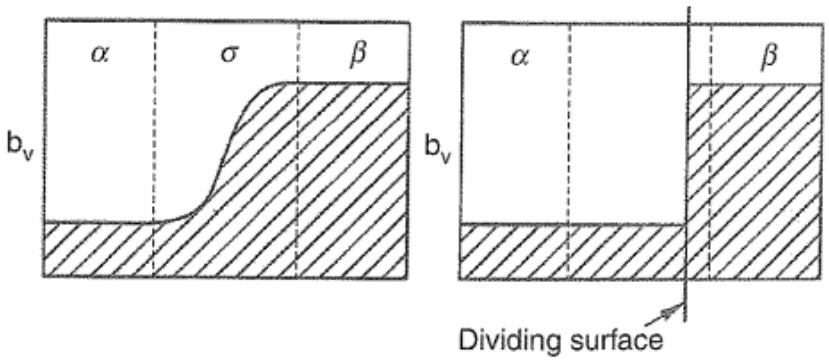
Варианты “нанотермодинамики”

- Классическая термодинамика с учётом вклада поверхностной энергии (Delogu, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 21938-21941)
- Расширение классической термодинамики с учётом “разделительной энергии” – нанотермодинамика Хилла (Hill, Thermodynamics of Small Systems, 1994; Nano Lett. 1 (2001) 111-112, 273-275)
- Химический подход и МСС (Русанов, ЖФХ 77(10) (2003) 1736-1741; Surf. Sci. Rep. 58 (2005) 111–239; Рос. Хим. Ж. L(2) (2006) 145-151)
- Статистическая термодинамика малых систем (Rowlinson, Pure & Appl. Chem. 59 (1987) 15-24; Hill, Thermodynamics of Small Systems, 1994)
- Неэкстенсивная статистическая термодинамика с использование энтропии Цалиса (Tsallis, J. Stat. Phys. 52 (1988) 479)
- Неравновесная равновесная термодинамика с учётом флуктуационных теорем (Sevick et al., Annu. Rev. Phys. Chem. 59 (2008) 633-603) и динамических уравнений (Rubí, J. Non-Equilib. Thermodyn. 29 (2004) 315-325)
- Квантовая термодинамика (Gemmer et al., Quantum Thermodynamics. Emergence of Thermodynamic Behavior Within Composite Quantum Systems, 2004)

Поверхностная термодинамика

Однокомпонентные системы

$$dU^{\alpha+\sigma} = TdS^{\alpha+\sigma} - p^{\alpha}dV^{\alpha} + \mu^{\alpha}dn^{\alpha} + \gamma dA$$



$$E = \gamma A(1 - d\ln A/d\ln n^{\alpha})$$

$$dU^{\alpha+\sigma} = TdS^{\alpha+\sigma} - p^{\alpha}dV^{\alpha} + \mu^{\alpha+\sigma}dn^{\alpha}$$

$$U^{\alpha+\sigma} - TS^{\alpha+\sigma} + p^{\alpha}V^{\alpha} = \mu^{\alpha+\sigma}n^{\alpha} + E$$

$$dE = -S^{\alpha+\sigma}dT + V^{\alpha}dp^{\alpha} - n^{\alpha}d\mu^{\alpha+\sigma}$$

В состоянии равновесия (мех.):

$$(\partial F^{\alpha+\beta+\sigma}/\partial V^{\alpha})_{T,n^{\alpha},n^{\beta}} = 0$$

Для сферических частиц радиуса *r*

$$p^{\alpha} = p^{\beta} + \frac{2\gamma}{r}$$

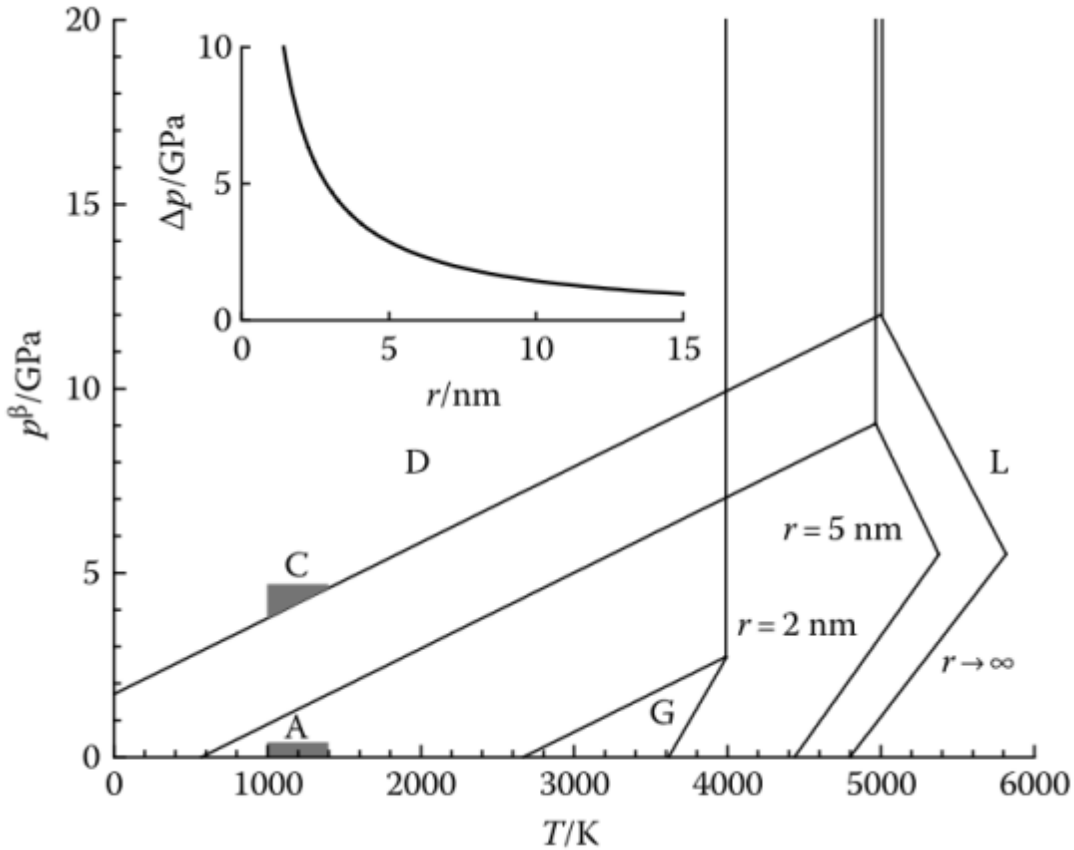
Ур-е Юнга-Лапласа

$$\mu(T,r) = \mu(T,\infty) + \frac{2\gamma v^{\alpha}}{r}$$

Ур-е Гиббса-Томсона-Фрейндлиха

$$(s^{\beta} - s^{\alpha})dT - (v^{\beta} - v^{\alpha})dp^{\beta} + 2\gamma v^{\alpha}d(1/r) = 0$$

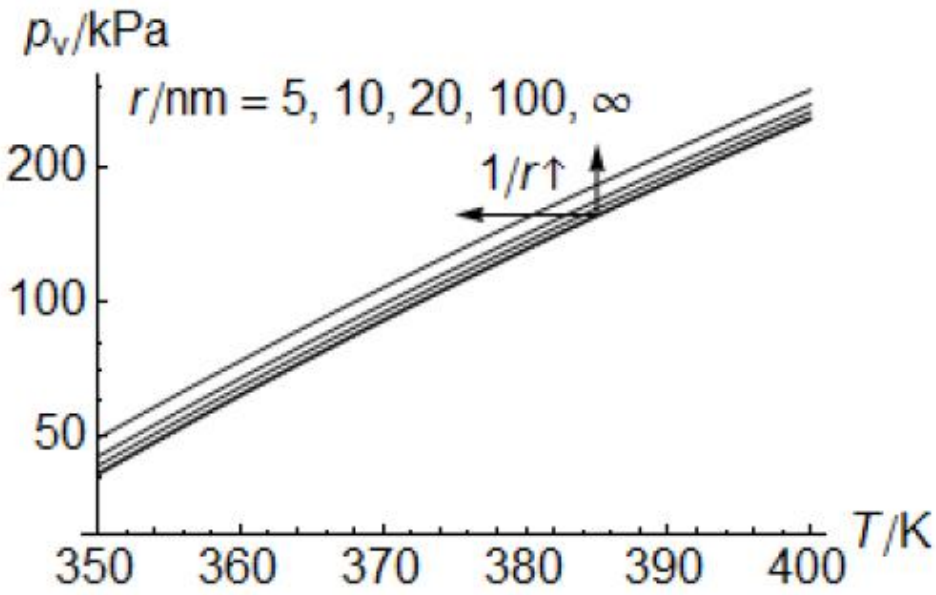
Образование “метастабильных” фаз



Zhang et al. J. Phys. Chem. B 108 (2004) 2589-2593
Wang, Mat. Sci. Eng. R 49 (2005) 157-202
Yand, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 1423-1426

Уравнение Кельвина

$$RTln\frac{p^{\beta}(T,r)}{p^{\beta}(T,\infty)}=\frac{2\gamma v^{\alpha}}{r}$$

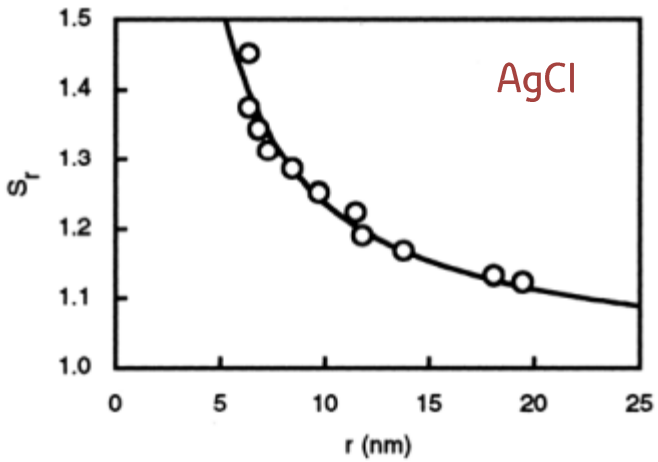


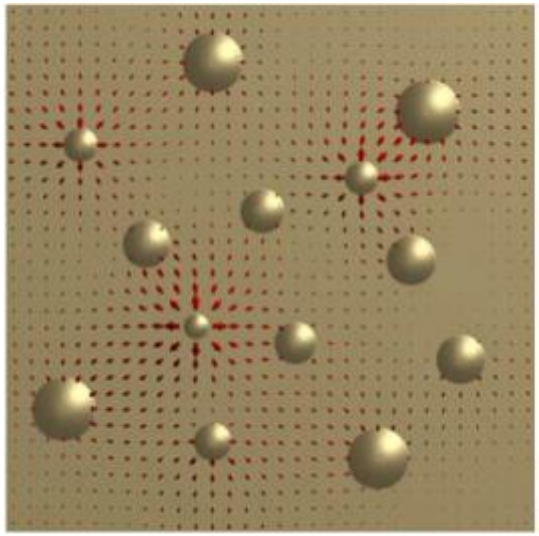
$$(s^{\beta}-s^{\alpha})dT-(\nu^{\beta}-\nu^{\alpha})dp^{\beta}+2\gamma\nu^{\alpha}d(^{1}/_{r})=0$$

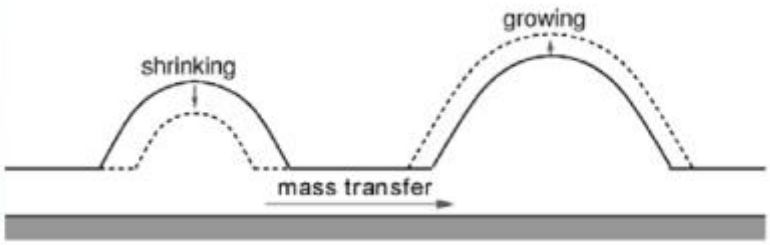
Растворимость наночастиц

$$c^l = c^l(\infty) exp\left(\frac{2\gamma v^s}{RT}\frac{1}{r}\right)$$

Ур-е Оствальда-Фрейндлиха





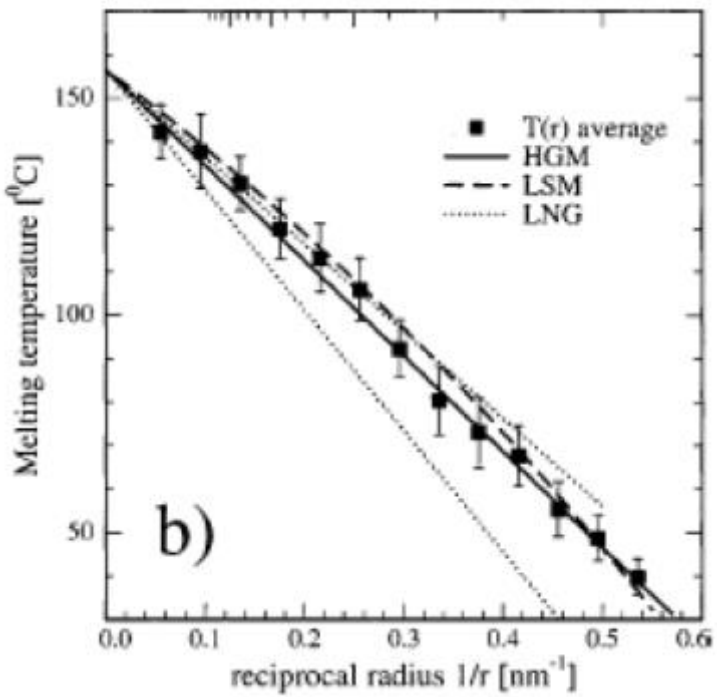


Понижение температуры плавления

$$ln\frac{T(p^{\beta},r)}{T(p^{\beta},\infty)} = -\frac{2\gamma v^{\alpha}}{h^{\beta}-h^{\alpha}}\frac{1}{r}$$

$$1-\frac{T_m(r)}{T_m^b} = \frac{2\gamma^{sl}v^{s}}{\Delta H_m^b}\frac{1}{r}$$

Ур-е Гиббса-Кельвина



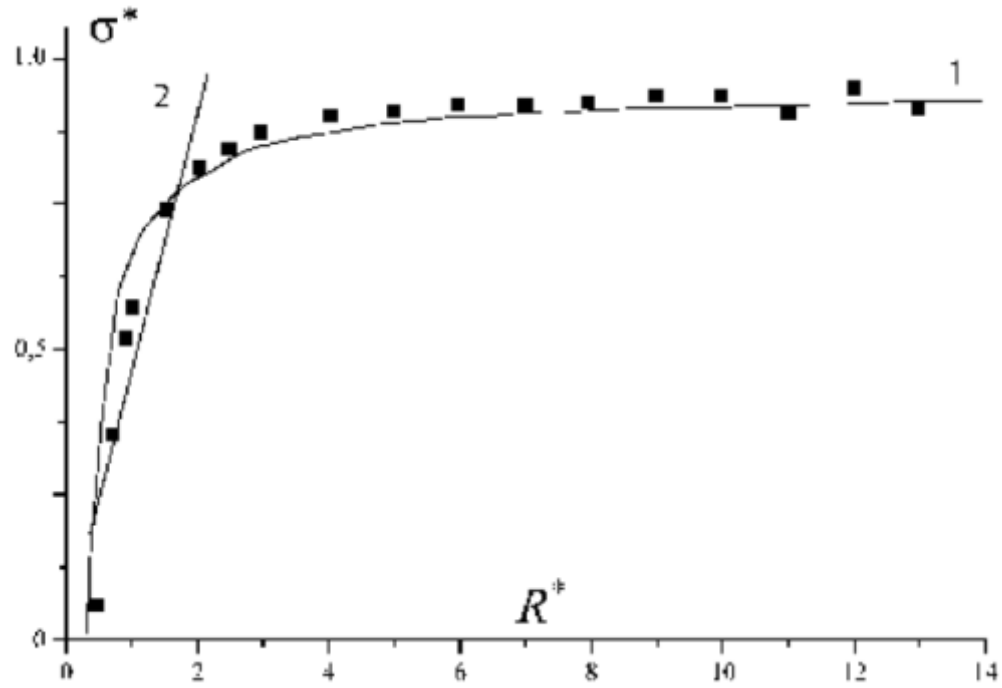
In / SiN_x

$$(s^{\beta}-s^{\alpha})dT-(v^{\beta}-v^{\alpha})dp^{\beta}+2\gamma v^{\alpha}d(1/r)=0$$

Поверхностная энергия наночастиц

$$\gamma(r) = \frac{\gamma(\infty)}{1 + {}^{2\delta}/_{r}}$$

Ур-е Толмена

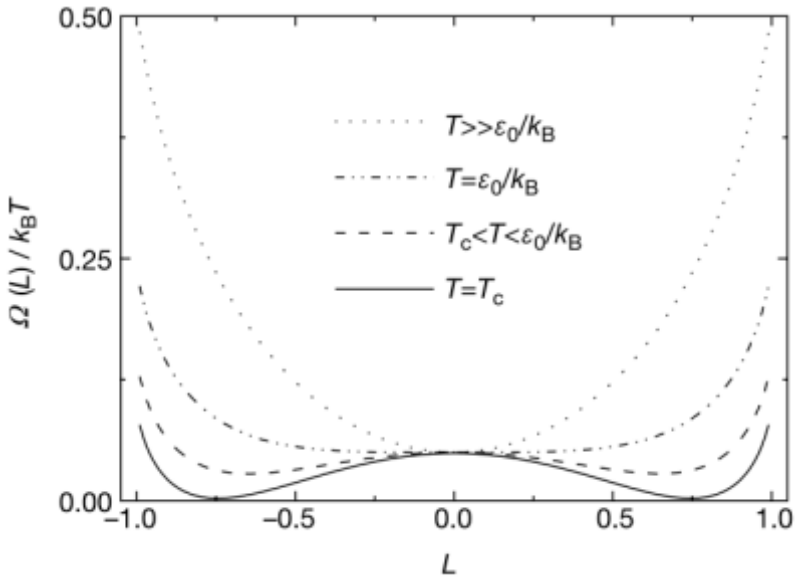


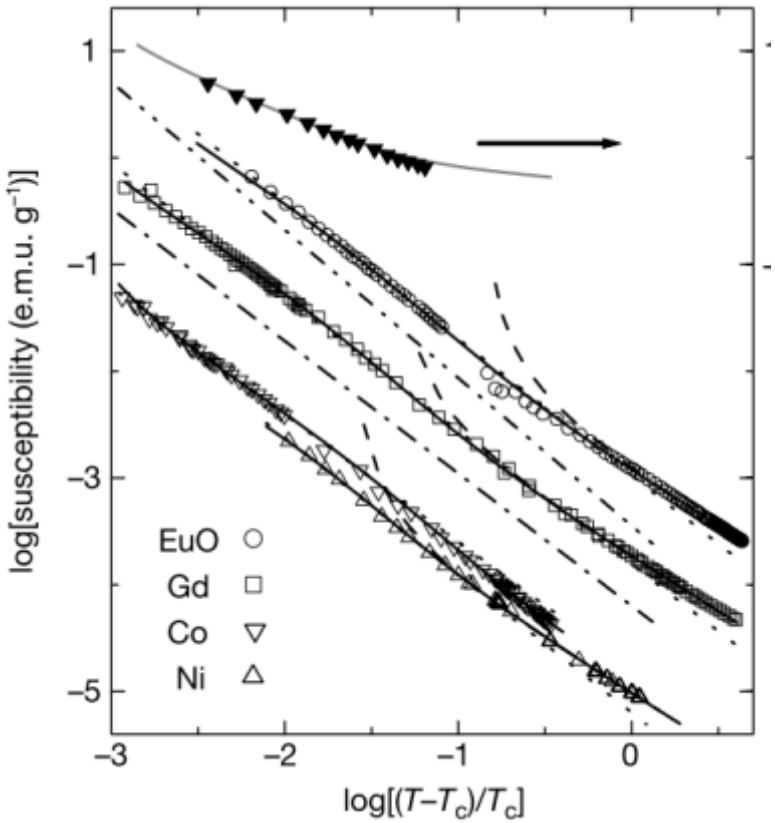
Нанотермодинамика Хилла

Разделительный потенциал

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + Edn$$

$$dE = -SdT + Vdp - + \sum_i N_i d\mu_i$$





Chamberlin, Nature 408 (2000) 337-339

Особенности

- Только для равновесных систем
- Не учитывается взаимодействие наночастиц
- Влияние окружения
  - Энергия и энтропия зависит от выбора внешних переменных
- Флуктуации
  - полностью открытые системы (μ, p, T): большие флуктуации экстенсивных параметров

$$\frac{\overline{X^2} - \overline{X}^2}{\overline{X}^2} \approx \begin{cases} 1/N \text{ для макросистем} \\ 1 \text{ для малых систем} \end{cases}$$

Нанотермодинамика Абе: учёт флуктуаций в самом начале
(усреднение распределения Гиббса-Больцмана по распределению T)

Химический подход

Русанов, ЖФХ 77(10) (2003) 1736-1741; Рос. Хим. Ж. L(2) (2006) 145-151

наночастица ≡ сложная молекула (ион) ≡ “надмолекула”

$$\mu_{\{n\}} = G^0_{\{n\}} + kTln\left(c_{\{n\}}\Lambda^3_{\{n\}}f_{\{n\}}\right)$$

$$G^0_{\{n\}} = \sum_i g_i^0 n_i + \sum_i w_i^\alpha n_i + \sum_i w_i^{\alpha\sigma} b_i n_i^{2/3}$$

- ✓ Растворение

$$B_n \Rightarrow B_{n-1} + B, B_{n-1} \Rightarrow B_{n-2} + B, \ldots$$

$$A \approx -w^{\alpha\beta}n + w^{\alpha\sigma}bn^{2/3} - nkTln(c_n n\Lambda^3)$$

- ✓ Фазовый переход

Неэкстенсивная термодинамика

- χ^2-распределение для β=1/kT (ширина = *q-1)*
- теория больших отклонений

$$S_q = k\frac{\sum_i p_i^q - 1}{1-q}$$

Энтропия Цалиса

- когда q=1 (нет температурных флуктуаций): приходим к энтропии Гиббса-Больцмана

$$S = -k\sum_i p_i \log p_i$$

Особенности

- При q ≠ 1 работает для систем с дальнодействующими взаимодействиями, температурными флуктуациями и/или диссипацией энергии:
  - Турбулентные потоки (гидродинамика)
  - Процессы рассеяния в физике частиц
  - Системы с собственным тяготением в астрофизике
- Неаддитивность энтропии Цалиса:

$$S_q^{I+II} = S_q^I + S_q^{II} + (1-q) S_q^I S_q^{II}$$

- Соблюдение ТД законов:
  - 1й закон: ОК (сохранение энергии)
  - 3й закон: ОК (определение 0)
  - 2й закон: ОК, если $q \in [0; 2]$

Abe et al., Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 120601

Тензорный подход

Тензор химического потенциала

В состоянии равновесия (Гиббс):

$$\frac{f - E_k - \sum \mu_i c_i}{c_j} = \mu'_{j(k)}$$

$$\widehat{\mu'_j} = \begin{pmatrix} \mu'_{j(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \mu'_{j(2)} & 0 \\ 0 & 0 & \mu'_{j(3)} \end{pmatrix}$$

$$\mu_{j(st)} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N_{j(st)}}\right)_{T,\hat{V},N_{i\neq j}}$$

Свободная энергия – термодинамический потенциал тензора деформации

$$dF = -SdT + \hat{E}: d\hat{V} + \widehat{\mu'_j}: d\widehat{N_j} + \sum_i \mu_i \, dN_i$$

$$\sum_{l,m=1}^{3} (E_{lm} - \delta_{lm} E_{rr}) V de_{lm} - V de_{rr} = SdT + N_j d\mu_{j(rr)} + \sum_i N_i \, d\mu_i$$

Новые ТД свойства

Направленные парциальные величины

$$\mu_{j(rr)} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N_{j(rr)}}\right)_{T,e_{lm\neq rr},E_{rr},N_{j(st\neq rr)},N_i}$$

$$\bar{S}_{j(rr)} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial N_{j(rr)}}\right)_{T,e_{lm\neq rr},E_{rr},N_{j(st\neq rr)},N_i}$$

$$\bar{v}_{j(rr)} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial N_{j(rr)}}\right)_{T,v_{lm\neq rr},E_{rr},N_{j(st\neq rr)},N_i}$$

Fin