

УДК 532.6: 541.8

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА НАНОСИСТЕМ КАК АНАЛОГ МЕТОДА ГИББСА

В. М. Самсонов, В. И. Карачаров

Тверской государственный университет
кафедра теоретической физики

Предложен метод статистического ансамбля, элементом которого является наночастица, а окружающая среда (реальная или условная) играет роль термостата. Рассматриваемый ансамбль можно рассматривать как аналог микроканонического ансамбля Гиббса, для которого, однако, энергия и энтропия входящих в него малых объектов не фиксируются. Ближайшим прототипом предложенного подхода является метод, который в свое время использовал Я.И. Френкель при рассмотрении флуктуаций температуры. Имеется также определенная аналогия между предложенным подходом и рассмотрением А.Г. Самойловичем проблемы замены микроканонического распределения каноническим. С использованием предложенного подхода введено понятие температуры кластера и проанализирована ее взаимосвязь с температурой термостата.

Ключевые слова: *температура кластера, статистический ансамбль, флуктуации температуры*

Введение. Бурное развитие нанотехнологии привело к появлению новой научной дисциплины – нанонауки, которую можно рассматривать как научную основу нанотехнологии. Этот термин фигурирует, например, в [1]. Мы не будем касаться здесь бурных подчас дискуссий о том, на самом ли деле нанонауку можно рассматривать как принципиально новую научную дисциплину: эта проблема обсуждалась в работе [2] одного из авторов. Конечно же, физика и физическая химия малых объектов и дисперсных систем давно уже развивалась в рамках физики межфазных явлений и коллоидной химии. К основоположникам нанонауки можно отнести Дж.В. Гиббса, В. Томсона и многих других известных ученых не только XIX, но и XVIII столетия. Однако мы считаем, что качественно новый этап развития физики низкоразмерных систем, появление совершенно новых теоретических концепций, объектов исследования и технологий, а также совершенно новых, фантастических еще 20–30 лет назад возможностей экспериментальных методов привели к тому, что область интересов связанных с нанонаукой, очень далеко выходит за рамки традиционных направлений исследований физики и химии межфазных явлений. В рамках

нанонауки выделилась нанотермодинамика как самостоятельная научная дисциплина, название которой также у многих вызывает неприятие. Основы нанотермодинамики были заложены еще Дж. В. Гиббсом [3]. В основном именно метод поверхностных фаз Гиббса нашел дальнейшее развитие в термодинамике малых объектов [4–7]. Альтернативный и в гораздо меньшей степени используемый подход термодинамике малых систем был предложен Т. Хиллом [8]. После длительного перерыва Т. Хилл опубликовал ряд работ, включая [9] и [10], в которых утверждается, что именно он является основоположником нанотермодинамики.

Далее, обращаясь уже к основной цели данной работы, необходимо отметить, что даже применительно к макроскопическим системам высказывалось и обсуждалось мнение о необходимости единого рассмотрения основ термодинамики и статистической физики [11],[12]. С методической точки зрения мы с таким подходом к преподаванию данной научной дисциплины не согласны. Однако применительно к малым объектам ограниченность чисто термодинамического описания является вполне очевидной, поскольку под сомнение ставятся самые, что ни на есть, базовые понятия термодинамики, которые, как правило, практически не обсуждаются применительно к макроскопическим системам. В частности, дискуссионным является понятие термодинамической системы, когда оно применяется к наноразмерному объекту. Действительно, традиционно считается, что термодинамический и статистический методы применимы лишь к макроскопическим термодинамическим системам. В свою очередь, макроскопическими считают системы, содержащие число атомов или молекул N порядка числа Авогадро $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Таким образом, с чисто формальной традиционной точки зрения, не только кластеры, содержащие 100–1000 атомов, но и объекты, содержащие миллионы атомов или молекул, не соответствуют определению термодинамической системы. Вместе с тем, имеется ряд серьезных возражений такой точке зрения. В частности, еще в 60-х гг. А.И. Русанов отмечал, что даже если малые объекты, отвечающие диспергированной фазе, не соответствуют определению термодинамической системы, микрогетерогенная система в целом, представленная диспергированной фазой и дисперсионной средой в полной мере отвечает обычному определению термодинамической системы [6]. О применимости, с определенными оговорками, понятий и концепций термодинамики к наносистемам свидетельствуют также результаты наших теоретических исследований [13–17] и компьютерного моделирования [18], [19].

В обычной термодинамике, т.е. в термодинамике макроскопических систем, понятие температуры не вызывает каких – либо дискуссий. Даже Дж.В. Гиббс [3] считал вопрос о флуктуациях температуры чисто умозрительным и формальным. Напротив, обсуждение проблемы флуктуаций температуры и других термодинамических характеристик наночастиц [20–22] вызывало бурные дискуссии и подчас неприятие. Высказывались, в частности, мнения, что понятие температуры вообще не применимо к наночастицам. В научной среде циркулируют мнения, подчас не отраженные в серьезных публикациях, в соответствии с которыми для кластеров необходимо использовать некую особую кластерную температуру. По нашему мнению, термин «кластерная температура» появился в результате недоразумения, связанного с не в полной мере корректным дословным переводом англоязычного термина «cluster temperature – температура кластера». При буквальном переводе возникает впечатление, будто бы речь о какой-то особой величине, не отвечающей обычному определению температуры. Согласно обзору [23], кластерная температура T_{cl} определяется формулой

$$\frac{3N}{2} k_B T_{cl} = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m_i (v_{c.m.} - v_i)^2}{2} \right\rangle, \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $v_{c.m.}$ – скорость самого кластера, т.е. его центра масс, v_i – скорость i -того атома, m_i – его масса. Как видно из формулы (1), она отвечает обычному статистическому определению температуры как меры средней кинетической энергии теплового движения. Единственная специфическая особенность: скорость атомов определяется по отношению к центру масс кластера. Следует также отметить, что в (1) следует рассматривать векторы скорости, а не скалярные величины.

Мы пытались провести конкретный анализ влияния размера кластера на величину T_{cl} , но при решении этой задачи возникла серьезная математическая трудность, связанная с тем, что в литературе отсутствует выражение для неопределенных интегралов, являющихся аналогами несобственных интегралов вероятности. В связи с этим, в данной работе предложен другой подход к введению температуры наночастицы и установления ее взаимосвязи с температурой теплового резервуара, в котором она находится. Ближайшим прототипом предлагаемого подхода является подход к рассмотрению флуктуаций температуры в монографии Я.И. Френкеля [24]. Ряд интересных, на наш взгляд, соображений, которые приобретают новое звучание

применительно к ансамблю с наноразмерными элементами, высказал еще в 50-х гг. А.Г. Самойлович применительно к проблеме замены микроканонического распределения каноническим [25].

Введение понятия температуры наночастицы в рамках феноменологической термодинамики. В данной работе за основу определения температуры нанокластера взята термодинамическая формула

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{a_i}, \quad (2)$$

вытекающая из соотношения Гиббса

$$dE = TdS - \sum A_i da_i, \quad (3)$$

которое объединяет первый и второй законы термодинамики. Здесь $\sum A_i da_i$ – работа системы, a_i – набор экстенсивных параметров (обобщенных координат), A_i – набор сопряженных с ними интенсивных параметров (обобщенных сил). Для простой системы $a_i = V, N, A_i = p, \mu$ (V – объем системы, p – давление, N – число молекул или атомов, составляющих малый объект, μ – химический потенциал).

Однако при этом возникают методологические трудности: в (3) уже фигурирует обобщенная сила T , т.е. температура нанокластера, которая еще не определена, так как соотношение (2) является следствием из соотношения (3).

В связи с этим, предлагается несколько видоизменить постулат существования энтропии (постулат Клаузиуса). Пусть малый объект находится в тепловом резервуаре с температурой T_0 . Введем абсолютную энтропию S малого объекта как обобщенную координату, сопряженную с абсолютной температурой термостата T_0 в выражении для количества теплоты dQ сообщаемого данной системе при равновесном (квазистатическом) процессе:

$$dQ = T_0 dS. \quad (4)$$

Постулат (4) можно рассматривать как определение энтропии малого объекта, которое предполагает наличие теплового контакта с термостатом и равновесное состояние объекта (отсутствие производства энтропии обусловленного неоднородность распределения температуры внутри частицы). Если исходить из аргументации, которая используется в неравновесной термодинамике [26] при обосновании гипотезы

локального равновесия, то малый размер системы можно рассматривать как фактор, препятствующий возникновению градиентов интенсивных параметров внутри рассматриваемой частицы, т.е. появлению производства энтропии. Это, разумеется, не исключает флуктуаций температуры частицы. Запишем теперь аналог соотношения Гиббса (3) с учетом постулата (4). Имеем:

$$dE = T_0 dS - \sum A_i da_i \quad (5)$$

и определим термодинамическую температуру частицы тем же соотношением

$$T_{therm} = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{a_i}, \quad (6)$$

обозначая, однако, термодинамическую температуру через T_{therm} . Тогда из соотношения Гиббса (5) находим

$$T_{therm} = T_0,$$

т.е. определение энтропии (4) и обычное соотношение (6), выражающее термодинамическую температуру T_{therm} через производную от энергии по энтропии, приводят к выводу о том, что термодинамическая температура наночастицы совпадает с температурой термостата T_0 . К этому же заключению можно было бы прийти, исходя из нулевого закона термодинамики.

Вместе с тем, поскольку при уменьшении размеров объекта возрастает вероятность флуктуаций температуры, т.е. отличие мгновенного (микроскопического) значения T_{micro} от среднего значения \bar{T} , отождествляемого с термодинамической величиной T_{therm} , эта проблема будет рассмотрена в последующих разделах.

S, a_i – ансамбль как основа для введения понятия температуры нанокластера. Как отмечает Я.И. Френкель в [24], метод статистических ансамблей Гиббса предполагает, что для элементов микроканонического ансамбля энергия E , объем V и число атомов или молекул N строго фиксированы (в общем случае можно вести речь об энергии E и наборе экстенсивных параметров a_i), а для элементов канонического ансамбля строго фиксированы значения температуры T и экстенсивных параметров a_i , определяющих работу системы. В интерпретации А.Г. Самойловича [25] при детальном анализе метода ансамблей Гиббса приходится сталкиваться с ситуацией, аналогичной

квантовомеханическому принципу неопределенности: если строго зафиксировать энергию (полностью изолированная термодинамическая система), то температура становится неопределенной. Если же строго зафиксировать температуру, то неопределенной становится энергия. Даже применительно к макроскопическим телам А.Г. Самойлович приводит интересные примеры, иллюстрирующие этот парадокс, хотя в макроскопическом случае проявления такого принципа неопределенности достаточно редки. Вместе с тем, для малых систем, в том числе для наночастиц, такая ситуация становится типичной.

В формальном плане предлагаемый ниже подход аналогичен подходу Я.И. Френкеля [24], но в отличие от [24] мы рассматриваем ансамбль малых объектов, а не микроскопических областей, произвольно выбранных в макроскопической системе. Кроме того, в процессе анализа понятия температуры кластера исправлен ряд опечаток и неточностей, имеющих в [24]. Итак, рассмотрим S , a_i – ансамбль малых объектов, находящихся в тепловом резервуаре (термостате) с температурой T_0 . В отличие от обычного метода Гиббса будем считать, что значение энтропии S не является строго фиксированным, а для остальных экстенсивных параметров сохраним допущение $a_i = \text{const}$, принимаемое как при рассмотрении микроканонического, так и канонического ансамблей. Иными словами, S и a_i интерпретируются как заданные независимые параметры системы, которая может, тем не менее, обмениваться энергией с термостатом. Таким образом, энергия системы E (отождествляемая с термодинамической величиной – внутренней энергией) и гамильтониан системы H будут в некоторой степени зависеть от средней по ансамблю энтропии S . Очевидно, энтропия S может быть введена, как обычно, с помощью формулы Больцмана – Планка

$$S = k \ln W, \quad (7)$$

связывающей S с термодинамической вероятностью W , которая представляет собой приведенный объем $\overline{\Delta\Gamma}^* = \overline{\Delta\Gamma}/h^N$ той области фазового пространства, которая соответствует рассматриваемому (в общем случае неравновесному) состоянию системы. Здесь h – постоянная Планка, f – число степеней свободы отдельного атома или молекулы. Достаточно очевидно, что термодинамическая вероятность может рассчитываться даже для систем, состоящих из всего лишь нескольких атомов, например для двухъядерной системы, представленной четырьмя атомами. Таким образом, наноразмерный

характер элементов ансамбля не ограничивает применимость формулы Больцмана – Планка.

Следуя Я.И. Френкелю [24] статистический интеграл Z запишем в виде

$$Z = \int_{\Delta\Gamma} e^{-\frac{H_t}{kT_0}} d\Gamma, \quad (8)$$

где интегрирование осуществляется по определенной и, в общем случае, произвольно выбранной области фазового пространства $\Delta\Gamma$, $H_t = H + H'$ – полный гамильтониан системы, представленный суммой «собственной» энергии H и энергии H' отвечающей внешнему силовому полю, удерживающему наночастицу (элемент ансамбля) в заданной области фазового пространства. Произвольность выбора величины $\Delta\Gamma$ обуславливается тем, что экспонента под знаком интеграла сама «отбрасывает» нулевые вклады в статистический интеграл. Еще одно отличие (8) от обычной записи статистического интеграла связано с тем, что в показателе экспоненты фигурирует не температура системы, а температура термостата T_0 . При вычислении статистического интеграла энергия H' может быть отброшена, если интегрирование распространять по ограниченной области $\Delta\Gamma$, которой соответствует рассматриваемое значение S . Необходимо, однако, чтобы область $\Delta\Gamma$ заведомо включала фазовый объем системы $\overline{\Delta\Gamma}$. Следуя [24], перепишем статистический интеграл в виде

$$Z = \int_{\Delta\Gamma} e^{-\frac{H_t}{kT_0}} d\Gamma = \int_{\Delta\Gamma} e^{-\frac{H}{kT_0}} d\Gamma = e^{-\frac{E_{ch}}{kT_0}} \overline{\Delta\Gamma}, \quad (9)$$

где E_{ch} – некоторая величина, имеющая размерность энергии и являющаяся функцией от S и других динамических параметров, значения которых так же, как и значения S , могут задаваться произвольным образом.

Статистическое определение температуры наночастицы.

Перейдем к выяснению физического смысла величины E_{ch} и статистическому определению температуры наночастицы. Дифференцируя с этой целью равенство (8) по S (справа – под знаком интеграла, т.е. считая область интегрирования $\Delta\Gamma$ постоянной), имеем

$$\frac{\partial Z}{\partial S} = -\frac{1}{kT_0} \int \frac{\partial H}{\partial S} e^{-\frac{H}{kT_0}} d\Gamma = -\frac{Z}{kT_0} \overline{\frac{\partial H}{\partial S}}$$

или, так как $Z = e^{-\frac{E_{ch}}{kT_0}}$, то

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial S}} = \frac{\partial E_{ch}}{\partial S}. \quad (10)$$

С учетом термодинамического определения температуры (6), производную $\partial H/\partial S$ следует интерпретировать как микроскопическое («мгновенное») значение температуры T_{micro} для элементов ансамбля, а среднее значение $\overline{\partial H/\partial S}$ определяет среднюю температуры по ансамблю \overline{T} (в дальнейшем знак усреднения опустим и будем понимать под T статистическое среднее по ансамблю). Возможность отождествления среднего по времени и среднего по ансамблю обосновывается эргодической гипотезой, а, в соответствии с нулевым законом термодинамики, средняя кинетическая температура T должна быть равна температуре термостата T_0 . Сравнивая соотношения (6) и (10) можно заключить, что функция E_{ch} равна полной энергии системы E .

Переходя ко второй производной Z по S , мы получаем далее:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 Z}{\partial S^2} &= -\frac{1}{kT_0} \int \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} e^{-\frac{H}{kT_0}} d\Gamma + \frac{1}{(kT_0)^2} \int \frac{\partial H}{\partial S} \frac{\partial H}{\partial S} e^{-\frac{H}{kT_0}} d\Gamma = \\ &= -\frac{Z}{kT_0} \overline{\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}} + \frac{Z}{(kT_0)^2} \overline{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)^2} = -\frac{T}{kT_0} \frac{\partial Z}{\partial S} = -\frac{T}{kT_0} \left(-\frac{T}{kT_0}\right) Z \end{aligned}$$

Учитывая, что $Z = e^{-E/kT_0} \Delta\Gamma$, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 Z}{\partial S^2} &= -\frac{1}{kT_0} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} e^{-\frac{E}{kT_0}} + \frac{1}{(kT_0)^2} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)^2 e^{-\frac{E}{kT_0}} = \\ &= -\frac{Z}{kT_0} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} + \frac{Z}{(kT_0)^2} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)^2 \end{aligned}$$

или

$$-\frac{\overline{\partial^2 H}}{\partial S^2} + \frac{1}{kT_0} \overline{T}^2 = \frac{(\overline{T})^2}{kT_0}.$$

Поскольку $\overline{\partial^2 H/\partial S^2} = \overline{T^2}$, то

$$\overline{T^2} - (\overline{T})^2 = kT_0 \left(\frac{\overline{\partial^2 H_s}}{\partial S^2} - \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right) = kT_0 \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}.$$

Если, наконец, положить, что $T_0 = T$, то получим обычное выражение [11]

$$\delta T = \sqrt{(\Delta T)^2} = \left(kT \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)^{1/2} \quad (11)$$

для среднеквадратичной флуктуации температуры. Учитывая, что

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{C_a},$$

где C_a – теплоемкость рассматриваемой системы при постоянных значениях параметров a_i , формулу (11) можно переписать в виде

$$\delta T = \sqrt{(\Delta T)^2} = \left(\frac{k}{C_a} \right)^{1/2} T = \left(\frac{k}{c_a} \right)^{1/2} \frac{T}{\sqrt{N}}, \quad (12)$$

где c_a – удельная теплоемкость в расчете на один атом или одну молекулу. Для малого объекта теплоемкость будет несколько отличаться от теплоемкости массивной фазы $C_a^{(b)}$ ($C_a \neq C_a^{(b)}$). Эта проблема обсуждается в другой нашей работе [27], опубликованной в данном журнале.

Если вместо условия $a_i = \text{const}$ принять условие постоянства давления ($p = \text{const}$), то от гамильтониана H нужно перейти к $H + pV$, а от энергии системы E – к энтальпии $W = E + pV$. Тогда вместо (12) получим

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{\sqrt{(\Delta T)^2}}{T} = \left(\frac{k}{C_p} \right)^{1/2} = \left(\frac{k}{c_p} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (13)$$

Обсуждение результатов. Таким образом, как из термодинамики, так и из статистической физики следует, что понятие температуры в полной мере применимо к наноразмерному объекту, причем ее среднее значение T совпадает с термодинамической температурой T_{therm} и температурой термостата T_0 . Вместе с тем, при рассмотрении наноразмерного объекта помимо температуры T необходимо оценивать и ее флуктуацию δT . Нам приходилось

сталкиваться с мнением, что формула (12) для δT применима только в термодинамическом пределе, т.е. при $N \rightarrow \infty$. Однако при этом условии будет выполняться и предельное условие $\delta T \rightarrow 0$, т.е. нет никакой необходимости рассматривать флуктуации. В рамках нашего подхода каких-либо ограничений на N не накладывалось. Можно рассмотреть даже ансамбль, элементом которого будет отдельный атом. Такой ансамбль соответствует идеальному газу. Роль термостата будут играть остальные молекулы газа или стенки контейнера. Кстати, подобное применение большого канонического ансамбля для вывода квантовых статистических распределений (Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна) использовала Н.А. Смирнова [28]: к элементу ансамбля были отнесены атомы i -том квантовом состоянии, а остальные – к среде (термостату).

Полагаем в (12) $N = 1$ и $a = V$, получим

$$\delta T/T = \sqrt{k/C_V} = \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 1, \quad (14)$$

т.е. в данном случае $\delta T \sim T$. Столь большая флуктуация T делает термодинамические результаты неопределенными не только для атома идеального газа, но и для любого наноклестера, содержащего лишь несколько атомов. В частности теряют смысл понятия плавления и кристаллизации. Очевидно, условие применимости нанотермодинамики (независимо от того, используется ли метод Гиббса, Хилла или какой-либо другой альтернативный подход) можно записать в виде

$$\delta T/T \ll 1. \quad (15)$$

Для высокотемпературной области, т.е. при температурах заведомо превышающих характерные температуры Эйнштейна и Дебая, критерий (15) можно конкретизировать следующим образом. Очевидно, теплоемкость наноклестера в расчете на один атом c_V будет заключена в пределах от теплоемкости идеального газа $(f/2)k = (3/2)k$ до теплоемкости кристалла $3k$, описываемой законом Дюлонга и Пти. Соответственно, формулу (12) можно переписать в виде

$$\delta T/T = \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \div \sqrt{\frac{1}{3}} \right) / \sqrt{N} \approx 1/\sqrt{N}, \quad (16)$$

а критерий (15) в виде

$$N \gg 1. \quad (17)$$

Уже при $N = 10$ $\delta T/T$ будет составлять примерно 25 %, а при $N = 100$ – менее 10 %, что уже вполне приемлемо для применения термодинамических соотношений и термодинамических величин.

Заключение. Таким образом, хотя проблема температуры малых объектов далека еще от окончательного решения, представленные выше результаты свидетельствуют о применимости понятия температуры даже к очень малым кластерам, содержащим порядка десяти атомов. Вместе с тем, для таких малых кластеров существенно возрастает (до 25 %) относительная среднеквадратичная флуктуация температуры. Интересно, что, согласно [27], теплоемкость наночастицы несколько больше по сравнению с теплоемкостью массивной фазы (в расчете на то же число атомов). Следовательно, при переходе от малого объема, произвольно выбранного в массивной фазе, к наночастице относительная среднеквадратичная флуктуация температуры должна несколько уменьшаться.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009–2013 гг).

Авторы признательны Ю.М. Гуфану, который обратил их внимание на ряд сложных аспектов проблемы, отвечающей введению понятия температуры малого объекта. Ю.М. Гуфан предложил также проанализировать формулу (2) с точки зрения введения понятия температуры кластера. Авторы также признательны А.К. Муртазаеву, который высказал мнение о том, что формула (12) справедлива лишь в термодинамическом пределе, т.е. при $N \rightarrow \infty$. Его мнение побудило нас представить и обосновать альтернативную точку зрения.

Пример с системой отвечающей единственному атому, движущемуся в контейнере с контролируемой температурой стенок, предложил В.И. Косяков. Мы также признательны ему за это. Мы благодарны В.В. Валькову, который на примере простой квантовой модели подтвердил мнение авторов о применимости понятия температуры к наночастице.

Список литературы

1. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. М.: Мир, 2002. 292 с.
2. Самсонов В.М. Была ли наноинженерия 50 лет назад? // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2009. Выпуск 6. С. 92–97.
3. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 303–305.
4. Tolman R.S. The effect of droplet size on surface tension // J.Chem.Phys. 1949. V. 17. № 2. P. 333–340.
5. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. Издательство иностранной литературы. 1963. 291 с.

6. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
7. Щербачков Л.М., Самсонов В.М. Термодинамика поверхностных явлений. Калинин, 1985.
8. Hill T.L. Thermodynamics of small Systems // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 12. P. 3182–3197.
9. Hill T.L. Perspective: Nanothermodynamics // Nano letters. 2001. V. 1. P. 111–112.
10. Hill T.L. A Different Approach to Nanothermodynamics // Nano letters. 2001. P. 273–275.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 2002. 606 с.
12. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973. 424 с.
13. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N. Yu. On applicability of Gibbs thermodynamics to nanoparticles // Central European Journal of Physics. 2003. V. 1. №3. P. 474–484.
14. Самсонов В.М., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю. О линейной формуле Русанова для поверхностного натяжения малых объектов // ДАН. 2003. Т. 389. № 2. С. 211–213.
15. Samsonov V.M., Malkov O.A. Thermodynamic model of crystallization and melting of small particles // Central European Journal of Physics. 2004. V. 1. P. 1–14.
16. Самсонов В.М. О проблеме фазового состояния наночастиц // Известия РАН. Серия Физическая. 2005. Т. 69. № 7. С. 1036–1038.
17. Самсонов В.М., Мальков О.А. Термодинамическая модель кристаллизации и плавления малой частицы // Расплавы. 2005. № 2. С. 71–79.
18. Самсонов В.М., Хашин В.А., Дронников В.В. Молекулярно-динамическое исследование структурных и термодинамических характеристик наночастиц простого флюида // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. № 6. С. 816–823.
19. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 530–536.
20. Самсонов В.М., Монтрезор А.О. О флуктуациях термодинамических характеристик наночастиц. // 13-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-13, Ростов-на-Дону, пос. Лоо, Россия, 9–15 сентября 2010. Труды симпозиума. Т. II. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2010. С. 156–159.
21. Самсонов В.М., Деменков Д.Э., Хашин В.В., Бембель А.Г. Флуктуации температуры и границы применимости термодинамики к наночастицам. // Второй международный симпозиум «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» Low Dimensional Systems (LDS-2), Ростов-на-Дону пос. Лоо, 3–8 сентября 2010 год. Труды симпозиума. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ ФПСН, 2010. С. 213–216.
22. Самсонов В.М., Деменков Д.Э., Карачаров В.И., Бембель А.Г. Флуктуационный подход к проблеме применимости термодинамики к

- наночастицам // Известия РАН. Серия Физическая. 2011. Т. 75. № 8. С. 1133–1137.
23. Макаров Г.Н. Кластерная температура. Методы ее измерения и стабилизации // Успехи физических наук. 2008. Т. 178. С. 337–376.
24. Френкель Я.И. Статистическая физика. Изд-во АН СССР, 1948. С. 237–242.
25. Самойлович А.Г. Термодинамика и статистическая физика. М.: ГИТТЛ, 1955. 368 с.
26. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974. 304 с.
27. Самсонов В.М. О проблеме теплоемкости нанокластеров и наноструктурированных материалов // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2011. Выпуск 14. С. 4–13.
28. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. 476 с.

STATISTICAL THERMODYNAMICS OF NANOSYSTEMS AS AN ANALOG OF THE GIBBS METHOD

V. M. Samsonov, V. I. Karacharov

Tver State University
Chair of Theoretical Physics

A method of statistical ensemble is proposed having a nanoparticle as an element while the environment (real or virtual) plays the role of a thermostat. The ensemble under consideration may be considered as an analog of the Gibbs ensemble, for which, however, the energy and entropy of constituent small objects are not fixed. The method proposed in due time by Ya.I. Frenkel for studying temperature fluctuations may be considered as the nearest prototype of the introduced approach. There is also a certain correlation between the proposed technique and the problem of replacement of the microcanonical ensemble by a canonical one as considered by A.G. Samoilovich. Using the developed method a concept of the cluster temperature is introduced and its interrelation with the thermostat temperature is analyzed.

Keywords: *cluster temperature, statistical ensemble, temperature fluctuations*

Об авторах:

САМСОНОВ Владимир Михайлович – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33; *e-mail:* samsonoff@inbox.ru;

КАРАЧАРОВ Владимир Игоревич – магистрант 2 года обучения кафедры теоретической физики ТвГУ; *e-mail:* karacharov89@mail.ru.