

## Эволюционный подход к созданию наноструктур

И. В. Мелихов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

melikhov@radio.chem.msu.ru

Предложена модель создания наноструктуры как результата выделения наночастиц из пересыщенной среды с последующим их многостадийным модифицированием для придания им нужных свойств. Учтено объединение наночастиц в агрегаты и агрегатов друг с другом. Сформулировано дискретное и континуальное уравнения баланса числа наночастиц и агрегатов, учитывающие возможность их укрупнения и распада. Континуальное уравнение приведено к эволюционному уравнению типа Фоккера-Планка, включающему частотные функции, которые описывают процесс самоорганизации агрегатов путем отбора более устойчивых форм. При этом каждая стадия модифицирования характеризуется собственными частотными функциями, подлежащими независимому определению. Частотные функции для всех видов воздействий, используемых при создании наноструктур, могут составить основу методологии оптимального их синтеза.

**Ключевые слова:** зарождение и рост наночастиц, агрегация и агломерация, физическое и химическое модифицирование, уравнение Фоккера-Планка.

### 1. Введение

Типичную наноструктуру можно рассматривать как пространственно-упорядоченную конструкцию из первичных наночастиц данного вещества или ряда веществ. В общем случае, чтобы такую структуру создать, первичные наночастицы выделяют из пересыщенных и переохлажденных сред, а затем создают условия, при которых наночастицы объединятся в пространственно-упорядоченные образования (агрегаты, гранулы, керамические тела и т. д.). При этом свойства первичных частиц и агрегатов нужным образом изменяют, вводя в среду, окружающую частицы, дополнительные вещества (химическое модифицирование) и действуя внешними полями (физическое модифицирование) [1, 2]. Получение и модифицирование первичных частиц обычно осуществляют постадийно, варьируя последовательность стадий (маршрут процесса). Некоторые маршруты удалось детально исследовать. Однако полученные данные, ориентированные на решение конкретных прикладных задач, не дают возможности составить общее представление о закономерностях создания наноструктур [3]. Приходится прибегнуть к представлению о многостадийном процессе движения множества первичных наночастиц и агрегатов в пространстве свойств при условии, что на всех стадиях процесса применимо эволюционное уравнение сохранения числа молекул (атомов), т.е. имеет место единый эволюционный маршрут формирования наноструктуры. Подходы к описанию эволюционного маршрута рассмотрены в данной статье.

### 2. Предмет рассмотрения

Чтобы создать наноструктуру с нужными свойствами, используют явления образования и распада зародышей первичных наночастиц, их роста и растворения, появления и ликвидации ростовых дефектов, захвата и выброса захваченной примеси, агрегации и разрушения агрегатов, перекристаллизации и топохимических реакций спекания и керамизации [4, 5]. При описании данных явлений учитываются свойства  $\vec{X} = \{X_1 \dots X_i \dots X_p\}$

каждой частицы, зависящие от свойств  $\vec{Y} = \{Y_1 \dots Y_i \dots Y_p\}$  среды, их окружающей, и определяется функционал

$$\vec{Z}(t) \equiv \{Z_1 \dots Z_i \dots Z_p\} = \vec{Z} \left[ \vec{X} \left( \vec{Y} \right) \right],$$

где  $Z_i$  — одно из свойств данного вещества.

Опыт показывает, что функционал  $\vec{Z}(t)$  информативен, если под  $\vec{X}$  иметь в виду массу, пространственные координаты и скорость движения центра массы, габитус, параметры состава и упорядоченности частицы, а также расстояния до соседних частиц и свойства контактов с ними [6]. Во множество же  $\vec{Y}$  следует включить параметры состава, температуру, скорость движения среды и напряженности внешних полей около частицы.

На всех стадиях процесса рассматриваемая система неоднородна, причем на каждом ее участке присутствуют первичные частицы, агрегаты первичных частиц, укрупняющиеся за счет присоединения молекул и первичных частиц (агрегаты первого поколения), агрегаты агрегатов (агрегаты второго поколения) и т.д. В континуальном приближении каждый участок характеризуется собственной функцией распределения частиц по свойствам  $\varphi(\vec{X}, t) = \sum_q \varphi_q(\vec{X}, t) = \sum_q \frac{\partial^p N_{qx}}{\partial X_1 \dots \partial X_p}$ ,  $N = \sum_q N_q$ ,  $N_q = \int_{\vec{X}} \varphi_q(\vec{X}, t) d\vec{X}$ ,

$$Z_i(t) = \sum_q Z_{qi}, \quad Z_{qi} = \frac{1}{N_q} \int_{\vec{x}} X_i \varphi_k(\vec{X}, t) d\vec{X}.$$

Здесь  $N_{q\vec{X}}$  — локальная концентрация частиц  $q$ -вида, у которых параметры состояния меньше  $\vec{X}$ ;  $N_q$  — общая концентрация частиц  $q$ -вида на данном участке, причем из множества  $\vec{X}$  исключены пространственные координаты частиц, которые отождествляются с координатами участка. При этом можно принять, что

$$\varphi_q(\vec{X}, t) = \varphi_q(n, t) f_q(X_2, t)_n \dots f_q(X_p, t)_n, \quad (1)$$

где  $\varphi_q(n, t)$  — функция распределения частиц по числу  $n$  составляющих их молекул (атомов),  $f_q(X_i, t)_n$  — плотность распределения частиц с параметром  $n$  по  $X_i$ .

Функции  $\varphi_q(n, t)$ ,  $f_q(X_i, t)_n$  и функционалы  $\vec{Z}_{qi}(t)$  являются предметом данного рассмотрения. Многие из этих функций известны [7–10], но объем недостающей информации еще велик.

### 3. Условие сохранения числа молекул

Рассматривается пересыщенный раствор (пар), в котором зарождаются и растут первичные частицы вещества А ( $q = 1$ ), которые, сталкиваясь друг с другом, образуют агрегаты первого поколения ( $q = 2$ ). Агрегаты первого поколения объединяются в агрегаты второго поколения ( $q = 3$ ) и т. д. Частицы каждого  $q$  вида укрупняются путем присоединения частиц всех  $q_1 < q$  видов, причем акты присоединения случайным образом чередуются с актами отрыва ранее присоединившихся частиц. При каждом акте состояние частиц изменяется дискретно, так что континуальному описанию должна предшествовать дискретная модель, согласно которой  $\varphi_q(n, t) \equiv N_{qn} / \Delta n_{qn}$ , где  $N_{qn}$  — число частиц  $q$ -вида, имеющих  $n$  молекул А, в единице объема среды,  $\Delta n_{qn}$  — интервал значений  $n$ , в пределах которого можно приписать частице данное  $n$ .

Акты присоединения и отрыва независимы, так что изменение  $N_{qn}$  за время  $\Delta t$  равно

$$\Delta N_{qn} = (\Omega_{q-1} + \Omega_q - \Omega_{q+1}) \Delta t, \quad (2)$$

где  $\Omega_{q-1}$  и  $\Omega_{q+1}$  - интенсивности поступления частиц из  $(q-1)$  множества в  $q$  множество (переходов  $q-1 \rightarrow q$ ) и переходов  $(q \rightarrow q+1)$ ,  $\Omega_q$  - интенсивность изменения числа частиц в состоянии  $(q, n)$  в результате переходов в пределах  $q$  множества.

В каждом акте объединения частиц участвуют, по крайней мере, две частицы, так что

$$\Omega_{q-1} = \sum_{a_q} \alpha_1 N_{q-1, n-a_q} N_{q-1, a_q} - \beta_1 N_{qn}, \quad (3)$$

$$\Omega_{q+1} = \sum_{\alpha_q} \sum_{q_1 > q} (\alpha_2 N_{qn-a_q} N_{q_1, a_q} - \beta_2 N_{q_1, n+a_q}), \quad (4)$$

где  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  - частотные функции перехода частиц между множествами, которые зависят от  $N_{qn}$ , если в каждом переходе участвует более двух частиц,  $a_q$  - изменение  $n$  при единичном переходе.

В пределах  $q$ -вида:  $\Omega_q = \Omega_{q\alpha} - \Omega_{q\beta}$  при

$$\Omega_{q\alpha} = \sum_{a_q} \sum_{q_1 < q} (\alpha_{q_1, n-a_q} N_{q_1, n-a_q} - \alpha_{qn} N_{qn}) N_{q_1, a_q}, \quad (5)$$

$$\Omega_{q\beta} = \beta_{qn} N_{qn} - \sum_{b_q} \beta_{q, n+b_q} N_{qn+b_q}. \quad (6)$$

Здесь  $b_q$  - изменение  $n$  при единичном распаде,  $\alpha_{qn}$  и  $\beta_{qn}$  - частотные функции, удовлетворяющие условию

$$\Delta n = \left( \sum_{a_q} \sum_{q_1 < q} a_q \alpha_{qn} N_{q_1, a} - \beta_{qn} \bar{b}_q \right) \Delta t + \xi_n(t), \quad (7)$$

где  $\Delta n$  - изменение числа молекул у частицы в состоянии  $(q, n)$  за время  $\Delta t$ ,  $\bar{b}_q$  - значение  $b_q$ , осредненное по интервалу  $\Delta t$ ,  $\xi_n(t)$  - случайная функция, характеризующая флуктуации свойств среды.

Из соотношений (2)–(6) следует, что

$$\frac{\Delta n_{qn} \Delta \varphi_q(n, t)}{\Delta t} \equiv \frac{\Delta N_{qn}}{\Delta t} = (\Omega_{q\alpha} - \Omega_{q\beta}) + W_q, \quad (8)$$

где  $W_q = (\Omega_{q-1} - \Omega_{q+1})$ .

Параметры  $X_i$  могут уменьшаться и увеличиваться при воздействиях среды, так что изменение параметра  $X_i$  за время  $\Delta t$  следует представить в виде

$$\Delta X_i = (\omega_x a_{xi} - \nu_x b_{xi}) \Delta t + \xi_x(t), \quad (9)$$

где  $\omega_x$  и  $\nu_x$  - частоты воздействий, увеличивающих и уменьшающих  $X_i$ ,  $a_{xi}$  и  $b_{xi}$  - характерные изменения  $X_i$  при единичных воздействиях.

При условии (9) и достаточно больших интервалах  $\Delta t$  имеем

$$\frac{\Delta n_{qn} N_{qn} \Delta f_q(X_i, t)}{\Delta t} \equiv \frac{\Delta N_{xi}}{\Delta t} = \omega_{x-a_{xi}} N_{x-a_{xi}} - (\omega_x + \nu_x) N_x + \nu_{x+b_{xi}} N_{x+b_{xi}}. \quad (10)$$

От дискретных распределений (8)–(10) можно перейти к континуальной модели, приняв,

что  $\sum_n N_{qn} = \int_n^{\varphi_q} (n, t) dn$ ,  $\sum_{X_i} N_{xi} = N_{qn} \int_{X_i}^{f_q} (X_i, t) dx_i$ .

В этом случае, введя в уравнения (8) и (10) непрерывные функции  $\varphi_q(n, t)$  и  $f_q(X_i, t)$ , разложив частотные функции в полученных уравнениях в ряды Тейлора и приняв, что случайные функции  $\xi_n(t)$  и  $\xi_x(t)$  центрированы и дельта-коррелированы, а при укрупнении частиц любого вида  $a_q = \bar{n}_{q-1}$ , получим

$$\frac{\partial \varphi_q}{\partial t} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[ \bar{b}_q^k \frac{\partial^k \Omega_{q\beta}}{\partial n^k} + (-1)^k \sum_{q_1=1}^{q-1} \bar{n}_{q_1} \frac{\partial^k \Omega_{q\alpha}}{\partial n^k} \right] + W_q(n), \quad (11)$$

$$\frac{\partial f_q}{\partial t} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[ \bar{b}_{x_i}^k \frac{\partial^k}{\partial X_i^k} (\nu_x f_q) + (-1)^k a_{x_i}^k \frac{\partial^k}{\partial X_i^k} (\omega_x f_q) \right], \quad (12)$$

где  $\bar{n}_{q_1}$  — среднее число молекул в частицах  $q$ -вида,  $W_q(n)$  — непрерывный аналог  $W_q$ .

Уравнение (11) соответствует многим экспериментам [4, 7, 8, 11], причем достаточно точное описание имеет место, если в этом уравнении заменить  $n$  на размер  $l = (n v_A)^{1/3}$ , где  $v_A$  — объем одной молекулы внутри частицы, и ограничиться двумя членами ряда. В таком приближении

$$\frac{\partial \varphi_q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} (b_{q,l} \Omega_\beta - a_{q,l} \Omega_\alpha) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial l^2} (b_{q,l}^2 \Omega_\beta + a_{q,l}^2 \Omega_\alpha) + W_q(l, t), \quad (13)$$

где  $a_{q,l}$  и  $b_{q,l}$  — характеристические изменения  $l$  при присоединениях и отрывах,  $\Omega_\alpha = \alpha_{q,l} \varphi_q$ ,  $\Omega_\beta = \beta_{q,l} \varphi_q$ ,  $\alpha_{q,l}$  и  $\beta_{q,l}$  — частотные функции.

В уравнении (13) первый член суммы характеризует направленное движение частиц в пространстве размеров, а второй член — случайные отклонения от направленного движения, осредненные по коллективу частиц аналогично диффузии молекул в евклидовом пространстве. Третий член характеризует источник частиц в состоянии  $(q, n)$ . При этом причиной движения является различие частотных функций присоединения и отрыва. Каждому элементарному процессу в пределах эволюционного маршрута сопутствует обратный процесс, в результате которого из разнообразных группировок молекул и частиц отбираются те, которые имеют меньшую частоту распада. Это отражает фактор отбора устойчивых группировок

$$F_{ql} \equiv a_{q,l} \Omega_\alpha - b_{q,l} \Omega_\beta,$$

против градиента которого происходит направленное движение в пространстве размеров. В рамках данной модели фактор  $F_{ql}$  является показателем движущей силы процесса.

Соотношения (2)–(13) не налагают ограничений на указанные частотные функции, что равносильно отсутствию произвольных допущений в данной модели.

#### 4. Стадийность эволюционного маршрута

В данной модели на каждой стадии процесса на свойства частиц основное влияние оказывает один или небольшая группа элементарных явлений.

##### 4.1. Период зарождения и роста первичных частиц

На ранней стадии в системе преобладают молекулы и кластеры с числом молекул  $(2|n|30)$ . Их поведение описывают уравнения (2)–(10).

Частотные функции, входящие в эти уравнения (3)–(7), в общей форме неизвестны, но судя по многочисленным наблюдениям, их можно представить в виде

$$\alpha_{n,l} = \alpha_A \sum_{j=1}^p \omega_j, \quad (14)$$

$$\beta_{n,l} = \frac{k_B T P}{h} \sum_{j=1}^p \chi_j z_j \exp[-\varepsilon_j/k_B T], \quad (15)$$

где  $\alpha_A$  — частота столкновений молекул  $A$ , находящихся в среде, с кластером,  $\omega_j$  — вероятность локализации молекулы  $A$ , поступившей из среды, в ближайшей координационной сфере молекулы кластера, находящейся в окружении  $j$  молекул (т.е. на сорбционном центре  $j$ -вида),  $z_j$  — доля центров  $j$ -вида при числе видов равном  $P$ ,  $k_B$  и  $h$  — постоянные Больцмана и Планка,  $T$  — температура среды,  $\chi_j$  — характеристика состояния  $j$ -центра,  $\varepsilon_j$  — энергия активации отрыва.

При этом энергию активации отрыва целесообразно искать в виде суммы энергий активации  $\varepsilon_{jk}$  разрыва связи с каждым из ближайших соседей и преодоления притяжения ко всем атомам кластера:

$$\varepsilon_j = \sum_{k=1}^j \varepsilon_{jk} + \varepsilon_\infty \left\{ 1 - \alpha_\infty / (n^{1/3} - \alpha_0) \right\}. \quad (16)$$

Здесь  $\varepsilon_\infty$  — энергия активации преодоления притяжения к бесконечно большой частице,  $\alpha_\infty$  и  $\alpha_0$  — функции, характеризующие снижение притяжения вследствие уменьшения  $n$ .

Соотношения (14)–(16) представлены в форме, допускающей экстраполяцию к формуле Гиббса–Томсона, положенной в основу классической теории зарождения [12,13]. Однако эти соотношения не предусматривают наличия особых кластеров, которые можно считать зародышами. Возможно, такие особые кластеры имеют место, но это нужно доказывать экспериментально.

Рост первичных частиц обычно происходит при  $\vec{Y} = \{C_A, T, \vec{V}\}$  и  $\vec{X} = \{l, X_i\}$ , где  $C_A$  и  $\vec{V}$  — концентрация и скорость движения среды, причем частицы растут независимо друг от друга при  $a_{1l} = b_{1l}$  и  $W_1(n) = 0$ . В таких условиях применимы уравнения (11)–(16) при

$$- \left[ W_- \varphi_1 + \frac{a_l}{2} \frac{\partial (W_+ \varphi_1)}{\partial l} \right]_{l \rightarrow l_0} = J(C_A, T), \quad (17)$$

где  $W_\pm = (\beta_{1l} \pm \alpha_{1l})$ ,  $l_0$  — размер кластера, укрупнение которого можно рассматривать как непрерывный процесс;  $J(C_A, T)$  — скорость образования таких кластеров.

Кроме того, судя по опытным данным,

$$\alpha_{1l} = \alpha_0 (C_A/C_{A\infty})^m, \\ \beta_{1l} = \alpha_0 \exp[\hat{a}_\infty / (\hat{a}_0 + l)].$$

Здесь  $\alpha_0$  — частотная функция в насыщенном растворе (паре), где концентрация молекул  $A$  равна  $C_{A\infty}$ ,  $m$  — эмпирический параметр,  $\hat{a}_\infty = a_\infty v_A^{1/3}$ ,  $\hat{a}_0 = a_0 v_A^{1/3}$ . При наличии данных о частотных функциях  $\alpha_{1l}$  и  $\beta_{1l}$  решение уравнений (13) и (17) позволит ответить на вопрос, какие свойства будет иметь вещество в конце стадии роста [11, 14, 15].

#### 4.2. Стадия агрегирования

В рамках данной модели зародышами агрегатов  $q$ -вида являются парные агрегаты  $(q-1)$ -вида или примесные частицы, введенные в систему для ускорения процесса. Детальную картину агрегирования характеризуют уравнения (2)–(13), возможность использования которых выявлена экспериментально [16–19]. При начальном описании агрегирования можно принять, что состояние каждого агрегата определяется параметрами  $\vec{X} = \{N, v\}$ , где  $N$  – число составляющих агрегат частиц  $(q-1)$  вида и  $v$  – объем агрегата. Обычно эти параметры можно оценить микроскопическим методом, так что оказывается доступной функция  $\varphi_q(N, t)$ . Применительно к этой функции, приняв, что в каждом акте присоединения и отрыва принимает участие одинаковое число  $\Delta N$  частиц  $(q-1)$ -вида, уравнение (13) при  $q \geq 2$  можно представить в форме

$$\frac{\partial \varphi_q(N, t)}{\partial t} = \Delta N \frac{\partial}{\partial n} [(\beta_{qN} - \alpha_{qN}) \varphi_q] + \frac{\Delta N^2 \partial^2}{2 \partial n^2} [(\beta_{qN} + \alpha_{qN}) \varphi_q] \quad (18)$$

Здесь  $\alpha_{qN} = BW_{q-1}\omega_N v N_{q-1}$  и  $\beta_{qN} = \sum_{q_1=1}^q \alpha_{q_1 N} \nu_{q_1}$  – частотные функции образования и распада агрегатов,  $B$  – геометрический фактор,  $W_{q-1}$  – вероятность столкновения данной частицы с частицами  $(q-1)$ -вида в единицу времени,  $\omega_N$  – вероятность адгезионного удержания частицы  $(q-1)$ -вида в агрегате после столкновения,  $\nu_{q_1}$  – вероятность отделения частицы  $q_1$ -вида от данного агрегата в результате его возбуждения при столкновениях с частотой  $\alpha_{q_1 N}$ .

#### 4.3. Стадии химического и термического модифицирования вещества

На стадии химического модифицирования частицы вещества А покрывают слоями адсорбированных молекул частиц вещества В (модификатора) или создают условия для образования твердых растворов вещества В в А или вещества АВ. При этом продолжают выполняться условия (13) при  $l = (v_A n_A + v_B n_B)^{1/3}$ , где  $n_A$  и  $n_B$  – число молекул А и В на поверхности и в объеме частицы,  $v_B$  – объем одной молекулы В. Частотные же функции описываются формулами типа (14)–(16), в которые должны быть включены не только параметры адсорбции и десорбции молекул В, но и частоты их миграции в объем частицы. Упомянутые процессы неоднократно исследовались применительно к получению материалов с заданным количеством примесей [20, 21]. В результате этого накоплен большой материал, но он относится к интервалам варьирования  $\vec{Y}$ , которые слишком узки для того, чтобы сформулировать кинетическую модель химического модифицирования вещества.

К химическому модифицированию можно отнести термическое разложение вещества с образованием твердого продукта, термостимулированное топохимическое превращение частиц и керамизацию вещества.

Если в момент завершения стадии роста на систему наложить температурное поле, то в рамках данной модели вид кинетического уравнения не изменится. Изменятся только частотные функции и усложнятся множества  $\vec{X}$  и  $\vec{Y}$ . При подъеме температуры часть частиц может раствориться (испариться) с возможным появлением фигур травления и отделением фрагментов от частиц. При высоких температурах ускорится отжиг ростовых дефектов и габитус частиц начнет приближаться к равновесному. Если же в период наложения температурного поля частицы образуют слой вещества, то при нагревании они будут срастаться друг с другом и сформируют керамику. Все эти явления при соответствующей детализации множеств  $\vec{X}$ ,  $\vec{Y}$  и функций  $\alpha_{1n}(\vec{Y})$ ,  $\beta_{1n}(\vec{Y})$  можно описать уравнениями (11)–(13).

#### 4.4. Модифицирование механическим нагружением

Если наночастицы входят в состав суспензии, то образование агрегатов второго и последующих поколений можно ускорить, организовав турбуленизованные потоки суспензии. В таких потоках учащаются столкновения частиц и ускоряется отбор упорядоченных агрегатов, вероятность распада которых минимальна. При скоростях потока, превышающих некоторую пороговую скорость, в зоне контакта упорядоченных агрегатов появляются вакансии и дислокации, которые приводят к отделению частиц, входящих в состав агрегатов (диспергирование вещества). Отделившиеся частицы могут вновь присоединяться к агрегатам. В результате этого при развитом агрегировании, когда большая часть агрегатов укрупнилась до размера, значительно большего размера первичных частиц, суспензию можно описывать уравнениями (11)–(13). При модифицировании вещества путем размола частиц кинетические уравнения представляются более сложными [22–24]. Однако и в этом случае описание можно свести к формальному использованию данной модели.

### 5. Эволюционный маршрут как целое

Из изложенного следует, что условие сохранения числа молекул может быть представлено в виде эволюционных уравнений

$$\frac{\partial \varphi_k(n, t)}{\partial t} = \frac{\partial F_{q1}}{\partial n} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_{q2}}{\partial n^2} + W_q(n, t), \quad (19)$$

$$\frac{\partial f_q(X_i, t)}{\partial t} = \frac{\partial F_{f1}}{\partial X_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_{f2}}{\partial X_i^2}, \quad (20)$$

при  $F_{q1} = b_{qn}\Omega_\beta - a_{qn}\Omega_\alpha$ ,  $F_{q2} = b_{qn}^2\Omega_\beta + a_{qn}^2\Omega_\alpha$ ,  $F_{f1} = (b_{Xi}\nu_X - a_{Xi}\omega_X) f_q(X_i, t)$ ,  $F_{f2} = (b_{Xi}^2\nu_X + a_{Xi}^2\omega_X) f_q(X_i, t)$ .

Эти уравнения применимы на всех стадиях при изменении вида частотных функций при переходе от стадии к стадии. Краевые условия решения этих уравнений и распределение вещества по объему системы на каждой стадии также специфичны, но это не лишает данные уравнения общности.

Уравнения (19) и (20) отражают представление о том, что самоорганизация наносистемы, т. е. направленное изменение свойств ее частиц, на каждой стадии происходит в результате отбора состояний с наименьшей частотой распада  $\Omega_\beta$ . Движущую силу такого отбора можно представить в виде

$$F_{qn} = -a_{qn}\Omega_\alpha(1 - \beta_{qn}/\alpha_{qn}), \quad (21)$$

В формулы (19)–(21) входят величины, которые можно определить в результате независимых экспериментов. В нее можно ввести изменение свободной энергии и энтропии системы в ходе процесса [24–28], но при этом придется сделать предположения, недоступные для независимой проверки.

### 6. Заключение

Если создание наноструктуры представить как движение коллектива наночастиц в пространстве свойств при сохранении числа молекул, то в рассмотрение можно ввести систему эволюционных уравнений, применимых на всех стадиях формирования наноструктуры. Эти уравнения содержат частотные функции, которые можно определить в результате независимых экспериментов. При известных частотных функциях появляется возможность представить «движущую силу» самоорганизации наносистемы через частоты событий, приводящих к отбору наиболее устойчивых структурных ее элементов.

Автор благодарит Э. Д. Козловскую и С. С. Бердоносова за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 08-03-00794-а и 10-03-90022–Бел\_а).

## Литература

- [1] Nalwa W.R. (Ed.). Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Acad. Press, Boston, (1-5), 2000, 456 p.
- [2] Третьяков Ю.Д. Проблемы развития нанотехнологий в России и за рубежом. Вестник РАН, 2007, 77(1), 3–10.
- [3] Nanoscale Materials in Chemistry. Ed.K.J. Klabunde. N.Y.: John Wiley and Sons, 2001. 375 p.
- [4] Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. Бином, М., 2006. 309 с.
- [5] Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. Под. ред. Ю.Д. Третьякова. Физматлит, М., 2010, 274 с.
- [6] Tirrell D.A. (Ed.). Hierarchical Structures in Biology as a Guide for New Materials Technology. Washington: National Academy Press, 1994, 210 p.
- [7] Melikhov I.V., Vukovic Z., Bacic S., Lazic S. Study of dispersed Solid-phase Ontogenesis hierartical Structure // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1985. 81(5). 1275–1282.
- [8] Мелихов И.В. Об основном законе спонтанной кристаллизации // Журн. физ. химии, 1989. 63(2), 476–482.
- [9] Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запрянов З.Д., Вязьмин Д.А., Казенин Д.А. Химическая гидродинамика. Бюро Квантум. М., 1996, 446.
- [10] Ajayah P.M., Schodler L.S., Braun P.V. Nanocomposite Science and Technology. Wienheim: Willey-VCH Verlag Gmb H, 2003, 240 p.
- [11] Melikhov I.V., Berliner L.B. Simulation of Batch Crystallization // Chem. Engng. Sci., 1981, 36(6), 1021-1034.
- [12] Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, Л., 1967, 389с
- [13] Ford I.J. Nucleation Theorems, The statistical mechanism of molecular cluster // Phys.Rev., E., 1997, 56(5), 5615-5629.
- [14] Melichov I.V., Vucovic Z., Bacic S., Lazic S. Some characteristics of chemical crystallization in water purification Process // Chem. Engng. Sci. 1984, 39(12) 1707-1713.
- [15] Мелихов И.В., Китова Е.Н., Каменская А.Н., Козловская Э.Д., Михеев Н.Б., Кулохин с.А. Монокристалломикррия в аэрозолях галогенидов аммония и цезия // Коллоидный журнал, 1997, 59(6), 780–785.
- [16] Melikhov I.V., Kelebeev A.S., Bacic S. Electron Microscopic Study of Nucleation and Growth of Highly Dispersid Solid Phase // J. Colloid Interface Science, 1986, 112 (1), 54–65.
- [17] Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Козел Ю.А. Морфология и онтогенез дисперсной твердой фазы // Коллоидный журнал. 1988, 50(4), 690–697.
- [18] Мелихов И.В., Михеева И.Е., Рудин В.Н. Направленная агрегация в высокодисперсных суспензиях // Коллоидный журнал. 1988, 50(5), 885–891.
- [19] Flimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation. Oxford: Butterworth-Heinemann. 1995, 275 p.
- [20] Мелихов И.В., Меркулова М.С. Сокристаллизация. Химия, М., 1975, 304 с.
- [21] Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. Наука, М., 2003, 147 с.
- [22] Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ Наука, Новосибирск, 1983, 263 с.
- [23] Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Наука, Новосибирск, 1986, 314 с.
- [24] Русанов А.И. К термодинамической теории прочности твердых тел. 1. Термодинамические характеристики трещин // Коллоидный журнал. 2008, 79(1), 93–100.
- [25] Русанов А.И. Нанотермодинамика: химический подход // Российский химический журнал. 2006, 34 (2), 145-151.
- [26] Гленсдорф П., Пригожин И.Р. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. УРСС, М., 2003, 403 с.
- [27] Мелихов И.В., Долгоносков Б.М. Кластерная модель конденсированного вещества // Журн. физ. химии. 1977, 51(12), 3021–3026.